

## 銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による逆光電子分光の信号増強

<sup>1</sup>千葉大院融合, <sup>2</sup>千葉大院工, <sup>3</sup>分子キラリティー研究センター  
薄井亮太<sup>1</sup>, ○吉田弘幸<sup>2,3</sup>

### Enhancement of signal intensity for inverse photoelectron spectroscopy by surface plasmon resonance of Ag nanoparticle

Ryota Usui<sup>1</sup>, ○Hiroyuki Yoshida<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Chiba University, Japan

<sup>3</sup> Molecular Chirality Research Center, Chiba University, Japan

#### 【Abstract】

Unoccupied states of semiconductors are relevant to the electron conduction. The most direct and thorough information about the unoccupied states can be obtained by inverse photoelectron spectroscopy (IPES), which can be regarded as the time-inversion process of photoelectron spectroscopy (PES). However, the cross section of the IPES process is 5 orders of magnitude smaller than that of PES, which impedes the wide use of IPES. In this study, we employ the surface plasmon resonance (SPR) of metal nanoparticle to enhance the signal intensity of IPES. This was, however, impossible because the photon energy involved in conventional IPES exceeds 9 eV and is much higher than the SPR energy of existing materials. In 2012, we developed low-energy IPES (LEIPS), in which the photon energy is less than 5 eV, which can be matched with the SPR energy. We demonstrate as much as 5-fold enhancement of the LEIPS signal from an organic semiconductor by SPR of Ag nanoparticles.

【序】 半導体の空準位のエネルギーや状態密度は、電子伝導や化学反応性などに関わる重要な情報である。逆光電子分光法(IPES)は、この空準位を調べる最も有力な実験手法である[1]。IPES では、エネルギーのそろった電子を試料表面に照射し、電子が空準位に緩和する際の発光を分析することで空準位の情報を得る。しばしば光電子分光法 (PES) の逆過程とみなされる。しかし、IPES 信号強度が非常に低く、IPES 過程の断面積が PES の  $10^{-5}$  しかないため[2]、IPES は十分に活用されていない。

そこで、我々は表面プラズモン共鳴(SPR)による信号増強に注目した。すでに、ラ

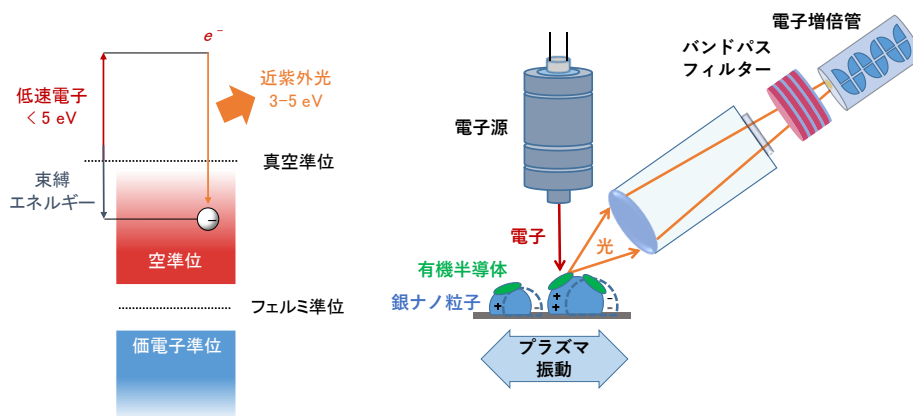


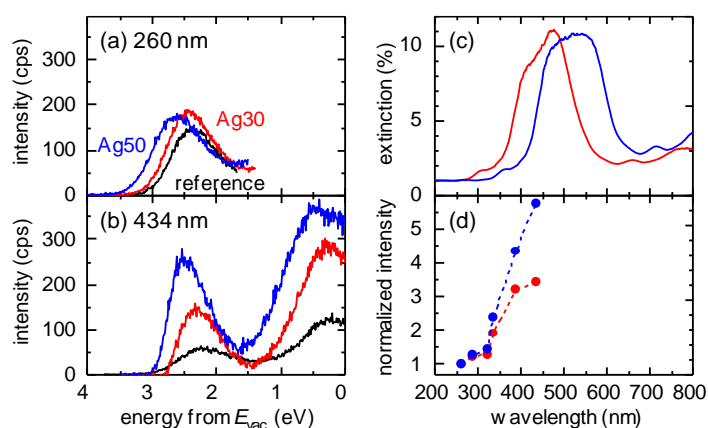
Fig. 1. Principle and experimental setup of low-energy inverse photoelectron spectroscopy (LEIPS).

マン分光や蛍光分光、光電子分光などの信号強度増強が報告されているが、これまで IPES の信号の増強には適用されていない。これは、従来の IPES では 130 nm 付近の真空紫外光を検出するため、SPR 波長と一致させられないためである。我々が開発した低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)[3]では、波長が 250 nm~500 nm の近紫外光を検出するため(図 1)、SPR と波長を一致させられる。本研究では、銀ナノ粒子の SPR を用いて、基本的な有機半導体である銅フタロシアニン(CuPc)薄膜からの LEIPS 信号の増強を試みた。

**【実験】** 銀ナノ粒子は、ITO 基板に真空蒸着法で作製した。平均膜厚を 30、50 nm と変化させることで平均粒径を 100~200 nm に変えた(これらの試料を Ag30、Ag50 と呼ぶ)。銀ナノ粒子の形状、粒形は原子間力顕微鏡(AFM)により観測した。その後、この銀ナノ粒子上に銅フタロシアニン(CuPc)を真空蒸着した。これらの試料を 260 nm ~434 nm の範囲で波長を変えて LEIPS 測定した。また、同じ試料について分光光度計により SPR による消光スペクトルから SPR 波長を評価した。標準試料には、Ag ナノ粒子のない ITO 基板上に製膜した CuPc を用いた。

**【結果・考察】** 図 2a, b に CuPc の LEIPS スペクトルを示す。260 nm で測定した LEIPS スペクトルでは、各試料の信号強度に違いが見られなかった。これに対し、検出波長 434 nm では CuPc / Ag 30、CuPc / Ag50 では標準試料(reference) と比べて、それぞれ 3、5 倍の信号増強が確認された。

そこで、LEIPS 信号強度の波長依存性を詳細に調べたところ、Ag ナノ粒子により両試料ともに 434 nm で信号強度が最も大きくなった(図 2d)。消光スペクトルは、Ag30 で 477 nm、Ag 50 では 522 nm と(図 2c)、LEIPS 信号強度の波長依存とよく一致している。このことから、CuPc の LEIPS 信号増強は、SPR によって生じたと考えられる。



**Fig. 2.** LEIPS spectra of 20-nm-thick CuPc on Ag nanoparticles measured at the detection wavelengths of (a) 260 nm and (b) 434 nm. Comparison of (c) extinction spectra of 40-nm-thick CuPc on Ag30 (red) and Ag50 (blue) and (d) wavelength-dependence of LEIPS intensity of 20-nm-thick CuPc on Ag30 (red) and Ag50 (blue).

### 【参考文献】

- [1] S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications" Springer, 2003.
- [2] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1356 (1980).
- [3] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).