

結晶中の電子の集団的な運動が原子を動かすプラズモン誘起原子変位を初めて発見

-見えない光学センサーなど新技術の実現に期待-

概要

赤外線という目に見えない領域の光は、サーモグラフィや生体認証センサーに代表されるように幅広く工業応用されています。京都大学大化学研究所 坂本雅典 准教授、筑波大学数理物質系物理工学域 羽田真毅 准教授、物質・材料研究機構 上杉 文彦 主幹エンジニア、京都大学福井謙一記念研究センター 佐藤徹教授、大田航 同博士後期課程学生(研究当時)の研究グループは、赤外線を当てることでナノ結晶と呼ばれる極めて小さな結晶の表面で生じる電子の集団的な運動(局在表面プラズモン共鳴, LSPR)を生じさせ、それが硫化銅(CuS)ナノ結晶の結晶中の原子が同じ方向に協同運動する現象を引き起こすということを発見しました。赤外線照射下での電子線回折測定、時間分解電子線回折測定、理論計算を用いて現象の解明を進めた結果、LSPRを誘起することにより協同的ヤーン-テラー効果が引き起こされ、準安定構造への原子変位が起こることを明らかにしました。さらに、この原子変位により、室温でのCuSナノ結晶の電気伝導の光スイッチングが引き起こされることを実証しました。この研究は、プラズモニクスを用いた結晶構造の操作という新概念を生み出し、透明な可変抵抗赤外線センサーなどの新技術へ応用できる可能性があります。

本成果は、現地時間2023年7月31日10:00に国際学術誌「Nature communications」にオンライン掲載されました。

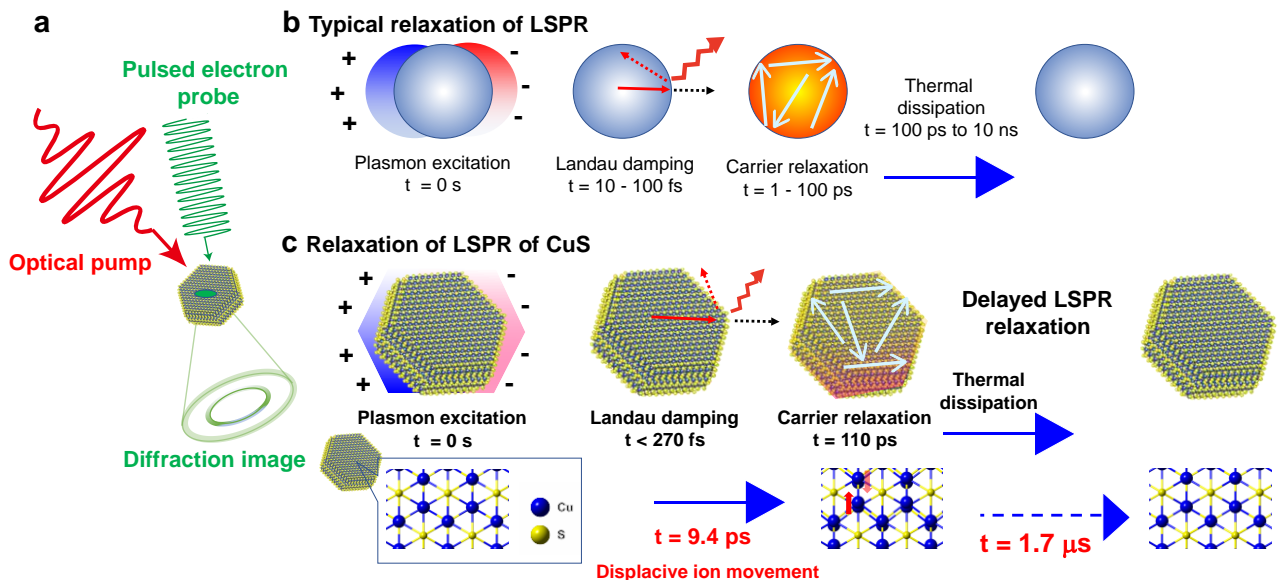


図 1. 超高速時間分解電子回折測定のイメージ図 a), 従来の LSPR 緩和過程 b), 新たに発見した硫化銅ナノ粒子の緩和過程 c)

1. 背景

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) はナノサイズの材料の表面の電子が集団的に運動するナノ材料に特異的な現象であり、デバイス、触媒、センシングなど様々な分野に応用されています。金属の LSPR 現象は、光励起後に瞬間的に緩和が進行します。これに対して、金属と半導体の両方の性質を併せ持つ物質である CuS は従来の LSPR 緩和に加えて 1000 分の一以上遅い LSPR 緩和が見られることが知られていました。この奇妙な緩和に関しては、現在までに様々な議論が行われてきましたが、原因の解明はされていませんでした。本研究では、光照射下での電子線回折測定および時間分解電子線回折を用いて LSPR によって引き起こされる原子変位が遅い LSPR 緩和の原因であることを突き止めました (図 1)。理論計算による解析の結果、結晶構造の変化は LSPR の励起に伴う協同的ヤーン-テラー効果によるものであることが示唆されました。

2. 研究手法・成果

硫化銅ナノ粒子は、当研究チームで開発した方法に基づいて合成しました。硫化銅は p 型の半導体であり、硫化銅ナノ粒子はホールの集団振動に由来する LSPR バンドを赤外域に示します(図 2)。

合成した硫化銅ナノ粒子の光照射による電子回折パターンシフトを光照射下での電子線回折測定により観測しました (図 3)。光照射がなければ、CuS ナノ粒子の回折スポット 1 3 0 と 2 3 0 は同程度の強度を示しましたが、光照射下では、1 3 0 の回折スポットは 2 3 0 の回折スポットよりも高い強度を示し、1 3 0 の回折スポットは 2 3 0 の回折スポットよりも低い強度を示しました。結晶構造のシミュレーションを行った結果、図 3c の赤い矢印で示されている銅原子の変位が電子回折スポットのシフトを引き起こすことがわかりました。この変化は、LSPR 励起に伴う振電相互作用の理論計算からも支持されました。

超高速時間分解電子回折測定を使用して、LSPR 励起後の CuS ナノ粒子の原子の移動の経時変化を CuS ナノ粒子膜の電子回折パターンのうち、1 1 0 の回折リングを使用して分析しました。光誘起バンドギャップ励起 (400 nm) と LSPR 励起 (800 nm) の光を照射した後の回折リング強度の時間変化を図 4b に示します。図 4b に示すように、800 nm レーザーを使用して LSPR バンドを励起すると、1 1 0 回折リングの強度が変化しました。110 回折リングの強度は、LSPR バンドの 9.4 ± 3.1 ps 励起で約 6% 減少しました。強度シフトのほぼ半分 (約 3%) は 45 ± 16 ps の時定数で回復しましたが、残りの半分は低いままであり、測定時間内に変化の回復は観察されませんでした。

この結果は、LSPR 励起直後に大きな格子膨張が起こり、その後準安定結晶構造に変化したことを示しており、上記の光照射下での回折スポットの変化と一致します。回折強度の減少は、バンドギャップ励起 (400 nm の波長の光の照射時) では観察されませんでした。LSPR 励起 (800 nm の波長の光の照射時) が長距離の構造周期性を変えることなく単位胞内のイオン変位を誘発し、Cu 周りの局所的な対称性が D_{3h} から C_{2v} へ低下したことを示しました (図 4c)。

発見した LSPR 誘起原子変位の応用の可能性を調査するために、CuS ナノ粒子膜の光伝導性を調査しました (図 5)。CuS ナノ粒子の薄膜 (厚さ: 50 nm) を楕型電極上に作成し、ヒートシンクとペルチェ素子を備えた温度コントローラー上に設置しました。このデバイスに赤外光を照射すると LSPR の励起により、膜の導電率が低下しました (図 5b)。さらに、照射した光の波長に対する導電性の変化をプロットすると、CuS の LSPR ピークが再現されました。したがって、光照射による導電率の低下は、LSPR によって引き起こされる結晶構造の変化に起因すると考えられます。CuS 透明膜は室温駆動の光 IR セン

サーに適用できると考えられます。CuS フィルムの透明性、光照射による導電性の変化といった特性は、不可視の光学センサーとして利用できる可能性があります。

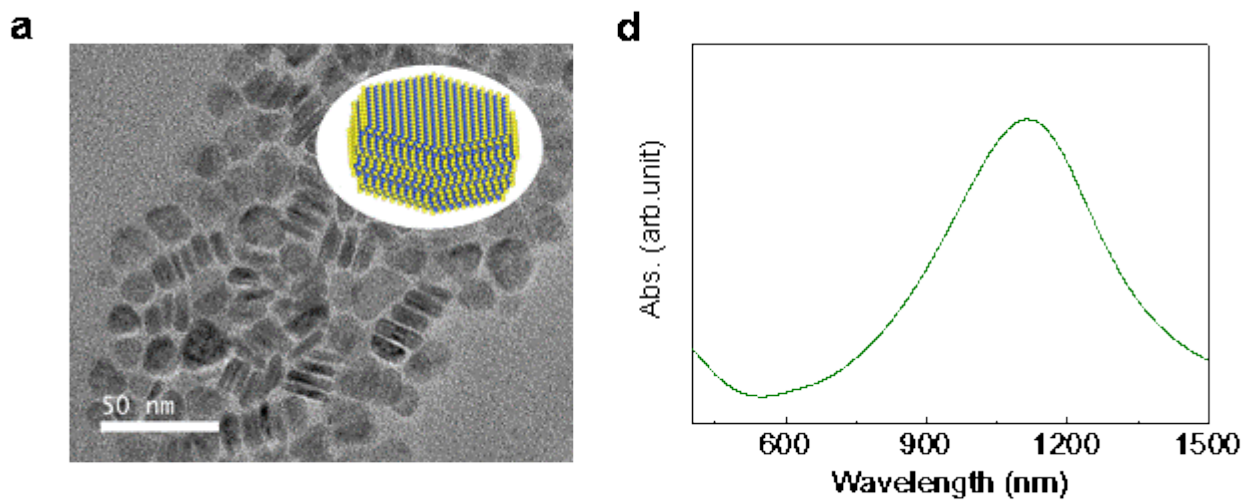


図2. 硫化銅ナノ粒子のTEM像 a)およびのLSPRバンド b)

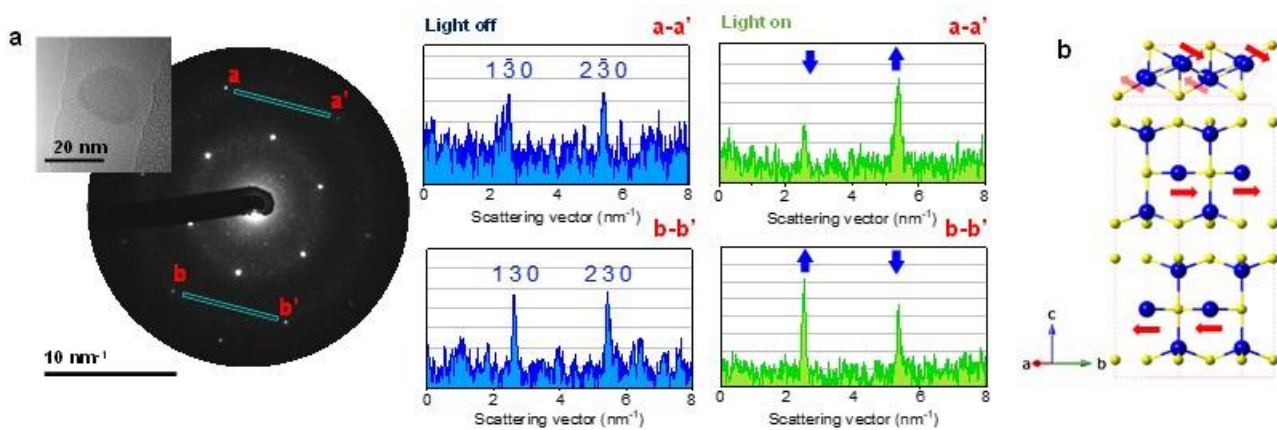


図3. 硫化銅ナノ粒子の電子線回折スポットの赤外光照射時の変化

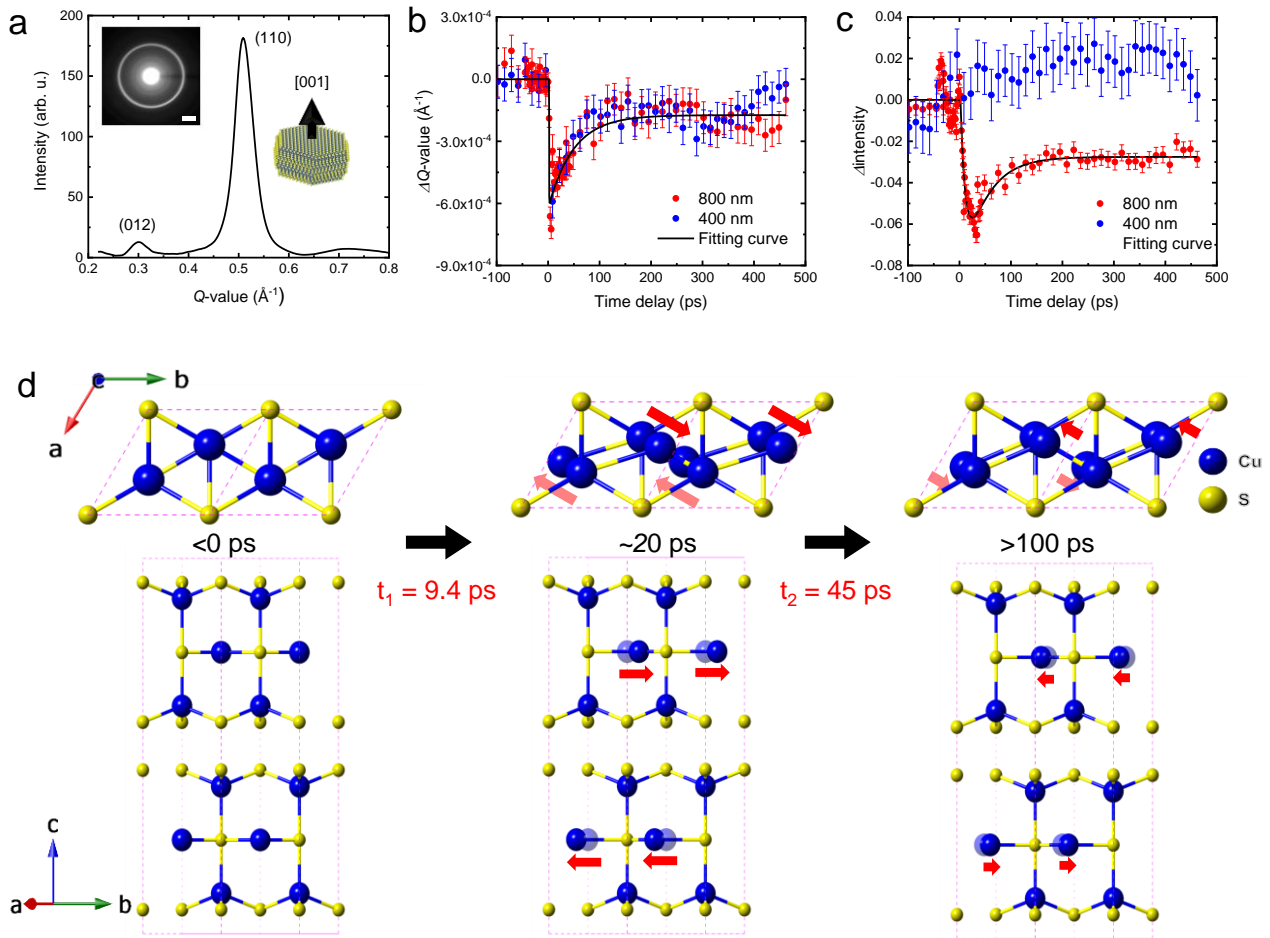


図4. CuS ナノ粒子 の時間分解電子回折測定結果。a) CuS ナノ粒子 膜の半径方向に積分された回折強度。挿入図: 電子回折パターン。白いスケール バーは 0.2 \AA^{-1} 。b) 400 (青丸) ~ 800 (赤丸) nm の波長範囲における fs レーザー励起下での (110) 面からの Q 値の時間変化。エラーバーは、各時間遅延における標準偏差。c) 400 (青丸) ~ 800 (赤丸) nm の波長範囲における fs レーザー励起下での (110) 面からの電子回折強度の時間変化。エラーバーは、各時間遅延における標準偏差。d) LSPR 誘起原子変位の模式図。

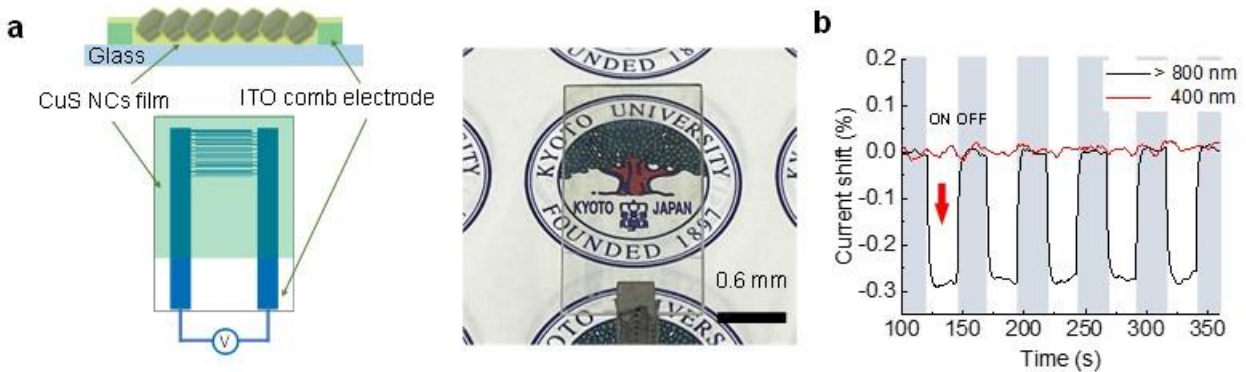


図5. プラズモン誘起原子変位を利用した透明な赤外光センサー。a. 赤外光センサーの構造と写真。b. 導電性の赤外光照射による変化

3. 波及効果

結晶中の原子配置は、物質の光学、磁性、など結晶の様々な性質を決める重要なパラメーターです。今回の研究では、CuS ナノ粒子は LSPR の励起により、原子変位を示すことが分かりました。新たに発見されたプラズモン誘起原子変位は、目に見えないセンサーなど次世代デバイスを駆動するための新しい動作原理の開発に資することが期待されます。

4. 今後の予定

今回の研究では、LSPR を示す CuS ナノ粒子を合成し、プラズモン誘起により原子変位が引き起こされることを電子回折測定、超高速時間分解電子回折解析、理論計算により明らかにしました。この結果、今までに報告されていないプラズモン誘起により引き起こされる現象を発見することに成功いたしました。今回発見された機構を応用することで、赤外域の光を用いた新たなセンシング材料、たとえば赤外光センサーなどの革新的な光学デバイスの開発につながることを期待されます。

<論文タイトルと著者>

Localised surface plasmon resonance inducing cooperative Jahn–Teller effect for crystal phase-change in a nanocrystal

Masanori Sakamoto*, Masaki Hada*, Wataru Ota, Fumihiko Uesugi, & Tohru Sato

DOI: 10.1038/s41467-023-40153-9

<用語解説>

注1) 局在表面プラズモン共鳴

入射光によって誘導される材料中の電子の集団振動を表面プラズモン共鳴とといいます。ナノメートルサイズの構造における表面プラズモン共鳴を局在表面プラズモン共鳴と呼びます。

注2) 時間分解電子線回折測定

光照射によって生じる瞬間的な原子・分子の周期構造の変化を直接的に観測することが可能な測定手法で、得られた構造変化を時系列順につないで、「分子動画」を撮影します。

注3) 協同的ヤーン-テラー効果

電子状態が縮退した高い対称性の幾何学的配置を持つ多原子分子は、分子を対称性の低い配置に変形させる自発的に対称性を破る力を受けます。これを、静的ヤーン-テラー効果とといいます。周期構造を持つ結晶で、電子状態遷移に伴う振電相互作用が構造変形を起こし、単位胞内の対称性が結晶全体で協同的に低下することがあります。これを協同的ヤーン-テラー効果とといいます。

<注意事項>

著作権(版権)は、坂本、羽田、佐藤にあります。

<謝辞>

本研究の一部は JST 創発的研究支援事業のサポートを受けて行いました。(坂本雅典、羽田真毅 Grant

Number JPMJFR201M, JPMJFR211V)