

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540325

研究課題名(和文)ゼオライト単一粉末結晶の赤外スペクトル解析の為に赤外近接場分光装置の開発

研究課題名(英文) Development of near-field optical microspectroscopy apparatus using an infrared synchrotron radiation source

研究代表者

池本 夕佳 (IKEMOTO YUKA)

財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：70344398

研究成果の概要(和文)：

ナノメートルオーダーの単一微少結晶のスペクトル測定を可能にするため、赤外放射光を利用した赤外近接場分光装置の開発を行った。装置は、走査型近接場光装置と、フーリエ変換分光光度計 (FTIR) とを組み合わせたものである。赤外放射光は、広い波数領域をカバーする高輝度光源である。本課題で開発した装置を用いて、回折限界よりも小さい空間分解能で赤外分光を行うことができるようになる。装置は散乱型のプローブを使用しており、プローブ先端以外の場所からの散乱光を除去しなくてはならない。我々は、変調分光で高次成分を取り出すことにより、近接場信号の抽出を行った。波長 10 μm の近傍で、空間分解能 300 nm を達成した。

研究成果の概要(英文)：

We report the status of a scattering near-field microspectroscopy apparatus developed at SPring-8 using an infrared synchrotron radiation (IR-SR) source. It consists of a scattering type scanning near-field optical microscope and a Fourier transform infrared spectrometer. The IR-SR is used as a highly brilliant and broad-band IR source. This apparatus has potential for application in near-field spectroscopy with high spatial resolution beyond the diffraction limit. In order to eliminate background scatterings from the probe shaft and/or sample surface, we used higher harmonic demodulation method. The near-field spectra were observed by 2nd harmonic components using the lock-in detection. The spatial resolution of about 300 nm was achieved at around 1000 cm^{-1} (10 μm wavelength).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、走査プローブ顕微鏡、赤外放射光

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは、主に触媒材料として多用

される多孔質物質で、結晶は 1 μm 以下の粉末である場合が多い。このように微小試

料しか得られない物質は数多く存在するが、単一微小試料の赤外スペクトルを測定できれば、試料ごとのばらつきを排除した議論を行うことが可能となり、物性や機能の評価に有用である。赤外分光は、分子振動や低エネルギーの電子状態を測定する重要な技術であるが、通常の顕微赤外分光では、回折限界のため数 μm の空間分解能しか達成できない。回折限界を打破する重要な技術の一つに、近接場光学顕微鏡がある。これまでは、レーザーを用いた単一波長における超高分解能イメージングの測定が主であった。試料評価を行うためには、広帯域の分光が必要である。

2. 研究の目的

回折限界を打破して、ナノメートルオーダーの空間分解能で赤外分光を行ううために、赤外近接場分光装置の開発を行う。

3. 研究の方法

実験装置の模式図を図1に示す。近接場顕微鏡は、UNISOKU社製AFMシステムを改良したものである。蓄積リングから放射された赤外放射光は、FTIRの干渉計を通った後に、AFM装置のプロブ先端に集光する。プロブからの散乱光は、二枚の放物面鏡を経てMCT検出器に集光する。AFMプロブは、試料とプロブ間の距離を一定に保つために、チューニングフォークに貼り付けて32 kHzで振動している。MCT検出器で検出した散乱光信号から、32 kHzの2次の高調波成分をロックインアンプで取り出し、FTIR制御コンピュータに入力する。これにより、プロブ振動の2倍の周期で振動する成分のみの赤外スペクトルが測定できる。

近接場光は、プロブ先端に局在しており、プロブ先端が試料に近接することにより、伝搬光に変換されて遠方で検出される。プロブと試料の距離が離れると、近接場信号は急激に弱くなり、距離がプロブ先端の直径程度で信号が消失する。一方、プロブ先端以外の部分からの散乱光は、プロブと試料の距離に比例して減少する成分が主である。我々は、Keilmann等の手法を参考に[1]、図

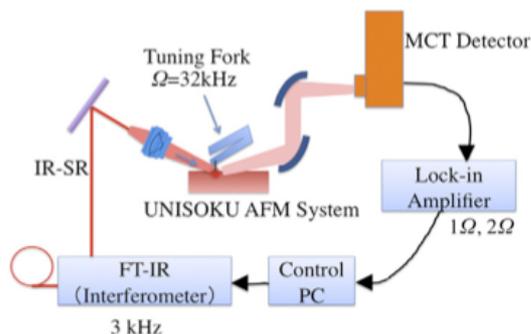


図1 近接場分光装置の模式図

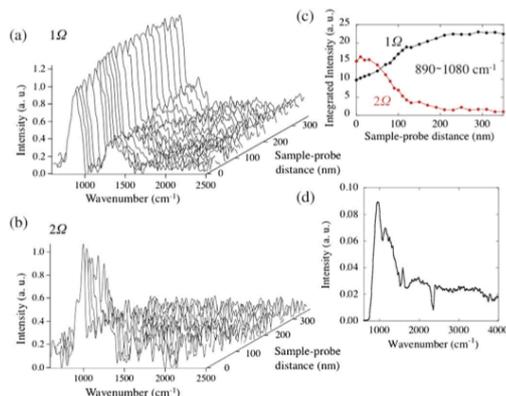


図2 (a) (b) 1次、2次の変調信号のスペクトルを、プローブと試料の間の距離を離しながら測定したもの。(c) 890から1080 cm^{-1} のスペクトル強度を距離に対してプロットしたもの。(d) ロックインアンプを使用せずに測定したスペクトル。

性の違いを利用して、近接場信号の抽出を行う1のように装置を配置し、散乱光の距離依存性を利用している。

4. 研究成果

試料として金のミラーを使用して測定したスペクトルを図2に示す。(a)はプローブ振動と同じ周波数で振動する成分のスペクトル、(b)は2次の高調波成分のスペクトルで、プローブと試料との距離を離しながら測定し、(a)、(b)の奥行き方向にプロットした。(c)は(a)、(b)のスペクトルで、890から1080 cm^{-1} の強度を積分した値を縦軸に、プローブと試料の距離を横軸にプロットした。(d)はロックインアンプを使わずに測定した散乱光のスペクトルである。(c)から明らかなように、2次の高調波成分は、プローブと試料の距離を離すと急激に減少し、100 nm程度でノイズレベルになっている。これは、プローブ先端の曲率半径と同程度の大きさで、高次成分では近接場光を主成分として含んでいることがわかる。一方、プローブ振動と同じ

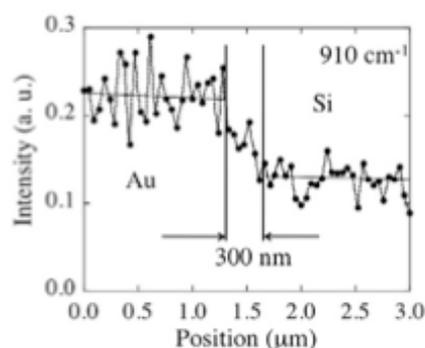


図3 金薄膜のエッジ部分で、プローブをスキャンさせながら2次の高調波スペクトルを測定し、910 cm^{-1} の強度をプロットした。

周波数で振動する1次の成分は、距離を離しても信号強度が減らず、バックグラウンド信号の除去が不十分であることがわかる。

装置の空間分解能を評価するために、シリコン基板上に作成した金薄膜を使用した。図3のスペクトルを赤で、Au上にプローブがある場合のスペクトルを黒で示した。(b)は、SiのスペクトルをAuのスペクトルで規格化したものである。Siのスペクトルは、特別な構造はないものの、強度がAuのスペクトルの約50%になっている。この値は、バルクの反射スペクトルの強度比(0.3~0.4)と近い値である。更に、プローブ先端を球と仮定して計算した理論値(0.6) [2]にも近い。我々の装置で、物質の違いを反映した近接場スペクトルを測定できているものと考えられる。

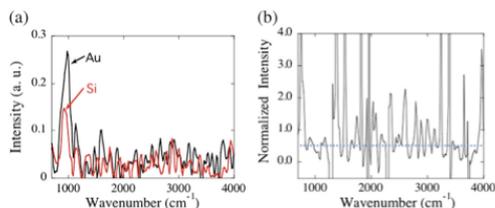


図4 (a) 2次の変調成分のスペクトル。赤がSi上、黒がAu上にプローブがある際のスペクトルである。(b)は、SiのスペクトルをAuのスペクトルで規格化したもの。

変調分光により、微弱な近接場光信号を抽出し、スペクトル測定を行うことができることがわかった。空間分解能は、回折限界を超えてナノメートルオーダーを達成している。ただし、現状では、スペクトル領域が、未変調スペクトル強度が強い1000 cm⁻¹近傍に限られており、また、スペクトルのSN比も改良の余地がある。市販のFTIR装置による分光は制限が大きいため、非対称FTIR装置を自前でくみ上げるなどして、更に装置改良を行い、スペクトル領域の拡大とSN比の改善を行って、ゼオライト単結晶のスペクトル測定につなげる予定である。

[1] F. Keilmann, R. Hillenbrand, in A. Zayats, D. Richards (Eds.), Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy, Artech House, 2008, p. 235.

[2] T. Taubner, R. Hillenbrand, F. Keilmann, Journal of Microscopy 210 (2003) 311.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- 1) “Development of scattering near-field optical microspectroscopy apparatus using an infrared synchrotron radiation source” Yuka Ikemoto, Michio Ishikawa, Satoru Nakashima, Hidekazu Okamura, Yuichi Haruyama, Shinji Matsui, Taro Moriwaki and T. Kinoshita, Optics Communications 285 (2012) 2212. 査読有り
- 2) “Broadband near-field mid-infrared spectroscopy and application to phonon resonances in quartz” M. Ishikawa, M. Katsura, S. Nakashima, Y. Ikemoto and H. Okamura, Optics Express 20 (2012) 11064. 査読有り
- 3) “Near-field spectroscopy with infrared synchrotron radiation source” Y. Ikemoto, T. Moriwaki, M. Ishikawa, S. Nakashima and H. Okamura, e-J. Surf. Sci. and Nanotech. **9**, 63-66 (2011). 査読有り
- 4) “Application of modulation technique to detect near-field signals for conventional IR spectrometer with a ceramic light source” M. Ishikawa, M. Katsura, S. Nakashima, K. Aizawa, T. Inoue, Y. Ikemoto and H. Okamura, e-J. Surf. Sci. and Nanotech. **9**, 40-45 (2011). 査読有り
- 5) “Modulated near-field spectral extraction of broadband mid-infrared signals with a ceramic light source” M. Ishikawa, M. Katsura, S. Nakashima, K. Aizawa, T. Inoue, H. Okamura and Y. Ikemoto, Optics Express, **19**, 12469-12479 (2011). 査読有り

[学会発表] (計6件)

- 1) “Scattering-type near-field microscopy by infrared synchrotron radiation source” Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H. Okamura T. Moriwaki and T. Kinoshita, 6th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources Sep. 7-10, 2011, Trieste, Italy
- 2) “赤外放射光を光源とした近接場分光” 池本夕佳, 石川迪雄, 中嶋悟, 岡

- 村英一，森脇太郎，木下豊彦，日本物理学会 2011 年秋季大会（9 月 22-25 日 富山大学）
- 3) “赤外放射光を光源とした近接場分光” 池本夕佳，石川迪雄，中嶋悟，岡村英一，森脇太郎，木下豊彦，日本物理学会 2010 年秋季大会（9 月 23-26 日 大阪府立大学）
- 4) “赤外放射光を光源とした近接場分光装置の開発” 池本夕佳，石川迪雄，中嶋悟，岡村英一，森脇太郎，木下豊彦，日本物理学会 2010 年第 66 回 年次大会（3 月 25-28 日 新潟大学）
<中止>
- 5) “Broadband infrared near-field spectroscopy using SPring-8” Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Okamura, H. Suto and T. Kinoshita, 5th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources
Sep. 13-17, 2009, Banff, Canada
- 6) “Broadband infrared near-field spectroscopy by synchrotron radiation source” Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H. Okamura, T. Moriwaki and T. Kinoshita, 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology
Oct. 25-29, 2009, Kobe, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池本 夕佳 (IKEMOTO YUKA)
財団法人高輝度光科学研究センター・利用
研究促進部門・副主幹研究員
研究者番号：70344398

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：