

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月17日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655007

研究課題名（和文）非弾性トンネル分光顕微鏡によるプラズモン波動関数の可視化

研究課題名（英文）Visualization of plasmon wave functions by a scanning tunneling electron microscope

研究代表者

井村 考平（IMURA KOHEI）

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：80342632

研究成果の概要（和文）：

近接場光学顕微鏡を基礎とするトンネル分光顕微鏡を開発し、これを用いて電子励起したプラズモンの波動関数の可視化に挑戦した。開発したトンネル分光顕微鏡において、表面形態像、光学像、トンネル電流像のすべてのイメージ測定において、数十 nm の空間分解能を実現した。金ナノ薄膜を用いた計測から、表面形態とは異なる特徴的な空間構造が可視化されることが明らかとなった。複数のナノ構造体においてプラズモン波動関数の空間構造を光学測定により可視化した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we proposed to excite plasmons by the electron injection and to visualize the plasmon wavefunctions by a scanning tunneling electron microscope. We developed the microscope based on the scanning near-field optical microscope. The microscope can achieve a spatial resolution less than a few tens nm in topography, optical, and tunnel electron images. We found that a characteristic spatial feature was visualized in the tunnel electron image for the gold thin film. Alternatively, we visualize plasmon wavefunctions excited in various nanostructures by using the scanning near-field optical microscope.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	0	1,400,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	150,000	2,050,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：プラズモン，走査トンネル電子顕微鏡，近接場光学顕微鏡，波動関数

1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ構造体において光励起される自由電子の集団電子運動は、プラズモンと呼ばれ、その特異性から、化学センサー、ナノ光学素子、温熱療法など幅広い分野での応用が期待されている。これらの応用において重

要な要素は、プラズモンによる光電場の増強効果であり、研究開始当時、光電場増強とその空間構造を理解することが重要であると考えられていた。しかし、プラズモンの空間構造は通常の光学顕微鏡の空間分解能よりも小さいため、理解が十分進んでいなかった

た。研究代表者は、研究開始当初、ナノメートルの空間分解能を実現する走査型近接場光学顕微鏡を用いて、金ロッドに励起されるプラズモン（波動関数）の空間構造を光学的に可視化することに成功していた。プラズモンは、電子でも励起が可能であることから、本研究では電子励起されるプラズモンの可視化に挑戦することを提案した。

2. 研究の目的

近年、プラズモンの光学特性に着目した研究が多く報告されている。プラズモンは、自由電子の集団電子運動である。電子線によってもプラズモンを励起することができる。申請者は、この点に注目し、プラズモンの波動構造を非弾性電子トンネル分光顕微鏡で可視化することを計画した。

電子励起されるプラズモンと光励起されるプラズモンには、共通する部分とそうでない部分がある。例えば、光学過程では励起に選択則がともなうのに対し、電子励起過程ではその制約が大きく緩和されると考えられる。また、光励起されるプラズモンは、集団電子運動と励起光の光電場が結合した連成モード（ポラリトン）であるため、電子励起されるプラズモン（純粋な集団電子振動）モードとは異なる分散特性を示すと考えられる。本研究では、電子励起されるプラズモン波動関数について新たに知見を得ること、またこれを光励起の結果と比較しプラズモンについての理解を深化させることを目的とした。

3. 研究の方法

プラズモンを電子励起し、その空間構造を可視化するために近接場顕微鏡を基礎とする非弾性トンネル分光顕微システムを構築することを計画した。平成22年度中に、トンネル分光顕微鏡装置を試作し、その動作確認を行うこととした。平成23年度は、この装置を用いて、導電性基板上に分散した試料において電子励起されたプラズモンの空間構造を可視化することとした。また、可視化されるプラズモンの空間形状を光励起されるプラズモンの空間構造と比較し、これにより、プラズモンの本質的理解を図ることとした。

近接場非弾性トンネル分光顕微鏡では、試料表面—プローブ先端の距離をシアフォース法により制御する。この方法では、概ね0.1 から1 nm程度の距離制御が可能であり、適当なバイアス印加によりトンネル電流計測が可能である。トンネル電流計測を行うためには、近接場プローブが電気伝導性である必要があるが、これはプローブ先端を金属コートすることで実現できる。トンネル電流を検出するためには、微小電

流計、前置アンプが必要であり、電気技術者の協力を得て製作を進めた。

平成23年度は、平成22年度に試作した顕微システムの最適化を行い、これを用いて、金ナノ粒子に電子励起されるプラズモン波動関数の可視化に取り組む計画としたが、試作機の測定安定性が低かったことから、これを改善する方法として、金属探針の作成を行なうこととした。また、さまざまなナノ構造体に励起されるプラズモンの理解のため、金薄膜や銀ナノ構造体に光励起されるプラズモン波動関数の可視化に取り組むこととした。

4. 研究成果

平成22年度は、近接場光学顕微鏡において、トンネル電流計測を実現するための要素技術の開発に取り組んだ。微小電流増幅器、またそれを用いて近接場トンネル分光顕微鏡を試作し、試料の表面形態像、トンネル電流像の同時測定が可能な装置を完成した。図1に開発した装置の概略図を示す。開発した装置は、近接場光学顕微鏡を基礎としており、光学測定が可能である。また、シアフォース法により金属探針先端と試料表面間の距離制御を行なうことができる。通常の走査型トンネル電流顕微鏡では、トンネル電流を距離制御用の信号としている。トンネル電流は、試料の電子状態密度を反映するため、試料表面と探針先端間の距離を一定に保った測定が困難である。

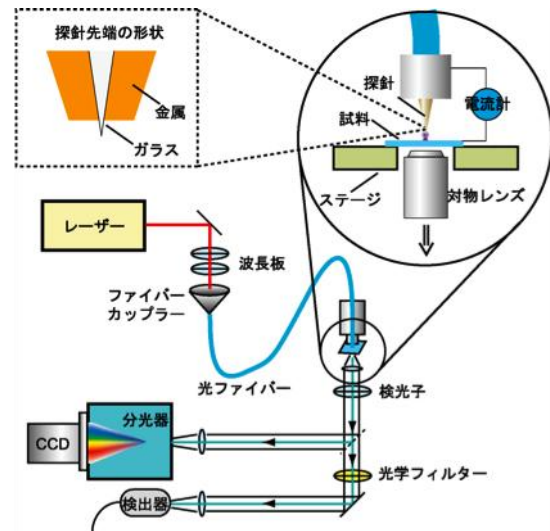


図1. 開発した近接場トンネル顕微鏡の模式図。探針先端のガラスの突起部分の直径は、数十 nm、長さは約10 nmである。

図1の装置では、距離制御が試料の表面形態像のみに依存するため、それが実現される。

開発した顕微鏡を用いて金ナノ微粒子の

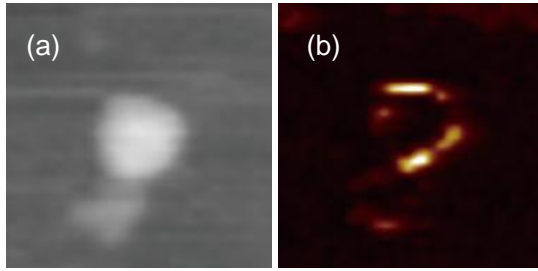


図 2. 近接場トンネル顕微鏡で測定した金微粒子の (a) 表面形態像と (b) トンネル電流像。走査範囲: 350 nm × 350 nm。

テスト計測を行なった結果を図 2 に示す。図から、金微粒子が存在する位置において、トンネル電流が観測されること、またその空間分解能が非常に高いことが分かる。図 2a と 2b の比較から、トンネル電流が微粒子の辺縁部においてのみ観測されることが分かる。この傾向は、微粒子の形状に依存せず共通して観測される。これらの測定では、開口型近接場プローブを利用した。観測される電流像は、プローブ先端の開口部の伝導性が低いいため、試料の辺縁部でのみ観測されると考えられる。以上の測定結果から、数十 nm 程度以下の高い空間分解能が実現されることが明らかとなったが、テスト計測で用いたプローブでは、微粒子内部の電流像が得られないこと、再現性が低く装置を長時間安定に動作させることが困難であることなどが問題点として浮上した。

これらの問題点は、用いたプローブの先端の材質、また形状と関係があると考えられる。この点を解決するために、あらたに金属探針の製作法の構築に取り組み、金属探針を再現性良く作成する方法を検討した。電解研磨法により作製した金属探針を図 3 に示す。図から、対称性が高く、先端の非常に鋭い金属探針が作成できることが分かる。金およびタングステンを用いた探針の作製に取り組み、先端径数十 nm の金属探針を比較的再現性高く作製する方法を構築した。

新たに作製した探針で測定した金薄膜の表面形態像とトンネル電流像を図 4 に示す。図 4b から、テスト計測での問題点が解決さ

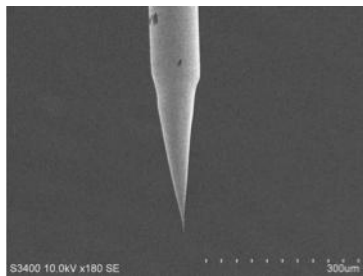


図 3. 作製した金属探針の SEM 像。

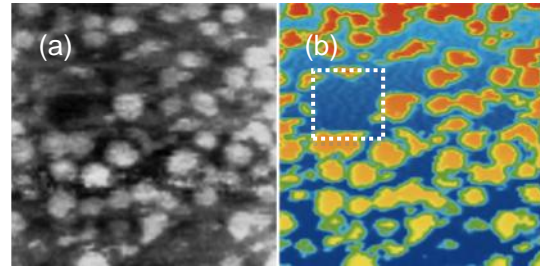


図 4. 近接場トンネル顕微鏡で測定した金薄膜の (a) 表面形態像と (b) トンネル電流像。走査範囲: 570 nm × 570 nm。

れ、形態像と電流像の対応関係が大幅に改善されていることが分かる。表面の突起部分において、電流信号が増大するが、その理由は不明であるが、表面吸着水などの影響で凹部では、凸部と比べてプローブ先端-試料表面間の電流が小さくなっている可能性がある。図 4b において特筆すべきは、破線部において特徴的な縞模様（波動構造）が観測される点である。この起源については不明である。金属薄膜において、プラズモン励起による波動構造が光学測定により可視化されることが明らかとなっている。図 4b 観測された波動構造は、それと類似の起源を持つ可能性がある。現在、トンネル電流像に波動構造が観測される起源を明らかにするために研究を継続している。

以上の通り、当初の研究計画からの多少の遅延はあるものの、当初の研究目標を実現するところまで研究が進展している。引き続き、探針形状、測定条件検討を進めるとともに、それにより、電子励起による波動関数の可視化を進める計画である。

一方、平行して進めた光学測定では、金属蒸着膜、電子線リソグラフィーで作成したナノ構造体、化学合成したナノ構造体を研究対象として、プラズモン波動関数に関する重要な知見を多数得ることに成功している。

上述の通り、現時点では研究目標を遂行するには至っていないが、それを実現する直前まで研究が進展している。開発した装置は、散乱型の近接場光学顕微鏡測定や、さらにトンネル発光測定にも適用が可能である。これらの測定法を併用することで、プラズモン波動関数について理解を深化させることが可能である。本萌芽研究を起点に、今後、研究の一層の発展が期待される。

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 3 件)

(1) A. Sakamoto, K. Mori, K. Imura, H.

Okamoto, "Nanoscale Two-Photon Induced Polymerization of Diacetylene LB Film by Near-Field Photoirradiation", *J. Phys. Chem. C* 115, 6190-6194 (2011).

(2) H. Okamoto, K. Imura, T. Shimada, M. Kitajima, "Spatial distribution of enhanced optical fields in monolayered assemblies of metal nanoparticles: Effects of interparticle coupling", *J. Photochem. Photobiol. A* 221, 154-159 (2011).

(3) K. Imura, K. Ueno, H. Misawa, H. Okamoto, "Anomalous Light Transmission from Plasmonic Capped Nano-Apertures", *Nano Lett.* 11, 960-965 (2011).

[学会発表] (計 5 件)

(1) 齊藤太郎, 井村考平, 近接場光学顕微鏡による銀ナノキューブの分光観察, 日本化学会春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 慶応大学日吉キャンパス。

(2) 今枝佳祐, 井村考平, 動的近接場分光法による表面増強ラマン散乱機構の検討, 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 18 日, 早稲田大学。

(3) 井村考平, 岡本裕巳, プラズモニクナノ構造における波動関数の可視化とその制御, 第 32 回 レーザ学会学術講演会, 2012 年 1 月 31 日, TKP 仙台カンファレンスセンター。

(4) 今枝佳祐, 井村考平, ナノスケール構造を持つ金薄膜の近接場顕微分光, 日本分光学会年次講演会, 2011 年 12 月 2 日, 理化学研究所横浜研究所。

(5) 今枝佳祐, 井村考平, 金ナノ薄膜の動的近接場分光研究, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 21 日, 札幌コンベンションセンター。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井村 考平 (IMURA KOHEI)

早稲田大学・大学院先進理工学研究科・准教授

研究者番号 : 80342632