

平成 2 2 年 3 月 1 5 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2005 年度 2008 年度

課題番号：1 7 2 0 1 0 2 3

研究課題名 (和文) 差周波励起ナノスペクトロスコピーの原理解明

研究課題名 (英文) Fundamentals of Different Frequency Generation Nanospectroscopy

研究代表者

前田康二 (MAEDA KOJI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：1 0 1 0 7 4 4 3

研究成果の概要：走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針直下に波長の異なるレーザー光を照射すると局所的に発生する差周波光に対する STM 電流の応答を用いてナノ空間分解能で赤外吸収分光を行う新しい顕微分光法として、フーリエ変換 (FT) 干渉計に通し多波長同時変調した広帯域・超短パルススーパーコンティニューム光を照射光に用いるシステムを構築し実験を行ったところ、差周波発生した赤外光が試料に吸収されたためと解釈できる FT スペクトルの観測に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	16,100,000	4,830,000	20,930,000
2006 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2007 年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2008 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
総計	39,000,000	11,700,000	50,700,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：走査トンネル顕微鏡、赤外吸収、非線形光学、ナノ分解能、光電場増強、金属探針、フーリエ分光、スーパーコンティニューム光

1. 研究開始当初の背景

単一分子デバイスの開発からバイオ分子の機能解明など極めて広い分野にわたって、ナノスケールで単一の分子を同定したり、その構造・形態や特定部位の結合・電子状態を調べる技術の必要性が高まっている。STM (Scanning Tunneling Microscopy) は、これらの要請を満たす技術として期待され、既に多くの研究が行われている。STM をベースに開発された代表的分光法は走査トンネル分光法 (STS) であるが、測定されるみかけの局所電子状態密度 (LDOS) は STM

探針の状態に大きく依存したり、LDOS スペクトルのエネルギー軸に大きなあいまいさがあるなど、それだけではスペクトルの信頼性に問題がある。物質同定に汎用される振動分光という意味では、その後開発された STM 非弾性トンネリング分光があるが、振動エネルギーの高い水素など軽元素に対象が限られ、原理上極低温でなければ測定できない。光を用いた分光法という点では、SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) が STM より進んでおり、単一分子からの発光やラマン散乱の観測例が報告されている。し

しかし、SNOMの空間分解能はせいぜい数10nmどまりと低いため、高密度に分布する分子を個別に測定・制御することはできない。

STMと光を組み合わせた研究はまだ非常に少ないが、我々は、STMトンネルギャップ付近に異なる2つの波長のレーザ光を同時照射することにより、トンネル電流 I_t とバイアス電圧 V_b との間の非線形性に起因する(と当初考え)赤外域差周波光を探針直下に発生させることを試み、 C_{60} 薄膜をモデル試料にしてマクロな測定で得られる赤外域光吸収スペクトルに対応する解釈可能なスペクトル信号を得た。STM-DFG (Difference Frequency Generation) と名づけたこの方法では、光源そのものが探針直下に局在しているため、トンネル電流の局在性とあいまって高い空間分解能も実現できると期待される。また、原理上測定温度に制限がない(室温でも高温でも可能)、広い波長範囲をカバー可能である、ことから、幅広い対象物質に対して顕微分光測定ができる可能性がある。さらに、可視~近赤外域の汎用高強度レーザーが利用可能、赤外用の特殊な光学系を使う必要がない、差周波発生における位相整合の問題がない、金属探針先端での光電場増強効果を有効に利用できる可能性、等々実験技術上の利点も数多い。

しかし、なぜこのような測定が可能なのかについて、その原理が解明されているわけではない。例えば、差周波発生はトンネルギャップの非線形 $I_t \cdot V_b$ 特性に依拠するものとは限らない。また、どのような条件下で信号が検出できるのか、それが差周波発生機構に関わる問題なのか、信号変換機構に関わる問題なのかもよく分かっていなかった。

2. 研究の目的

差周波赤外光を検出するには、光源 \Rightarrow STM 探針-試料系における非線形光学効果 \Rightarrow 差周波発生 \Rightarrow 試料による赤外光吸収 \Rightarrow トンネル電流変化 と、多数の過程が関与するので、全ての条件が揃わなければならない。そのためには、次に掲げる多くの技術的課題を解決する必要がある。

(1) 信号のロックイン検出のため断続的の照射をすると探針の熱膨張収縮が起こり、そのために生じる余分な信号が目的の信号を覆い隠してしまう。この光熱膨張信号をいかに抑えるか。

(2) 探針状態の時間変動による偽スペクトルをどう回避するか。

(3) 時間的にゆらぐ非線形光学効果をどう検知するか。

(4) いかにすれば効率的に非線形光学効果を誘起できるか。

本研究では、これら課題を解決しつつ、(5) STM探針直下における差周波赤外光発生の検証と、

(6) 赤外光吸収によって物質の同定を室温においてもナノスケールで解析できる新しい顕微分光手法=差周波励起ナノスペクトロスコピー=の実現性を明らかにする、ことを目的とした。

3. 研究の方法

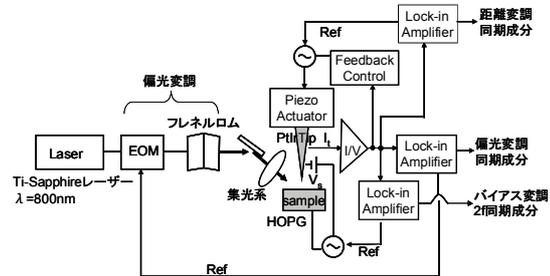


図1 偏光変調信号、距離変調信号、バイアス変調信号の同時測定

(1) 技術課題(1)に対しては、照射光を強度変調する代わりに図1に示すような構成で偏光変調方式を試みた。偏光変調信号の起源を調べるために、偏光変調信号と同時に、探針-試料間距離の変調に同期する信号と、トンネルギャップの非線形 $I_t \cdot V_b$ 特性を表す d^2I/dV_b^2 に比例する信号を測定記録した。

(2) 技術課題(2)に対しては、時間的に波長を掃引するロックイン検波方式の代わりに、同時多波長測定が可能なフーリエ変換(FT)分光方式を採用した。まず単純にフーリエ干渉計を通した多色光をSTM試料に照射し、インターフェログラムとしてSTMトンネル電流をフーリエ変換して試料の光吸収スペクトルを得る方法(STM-FT 光吸収分光法)を試みた。次に、図2のように2つの異なる光周波数の光を重ねてFT干渉計に通したのち非線形光学物質によって発生した差周波光を試料に照射し、光吸収信号をインターフェロ

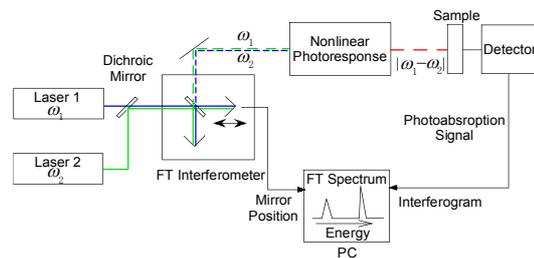


図2 FT 差周波分光システム

ログラムにして差周波光の吸収スペクトルをFT分光方式で測定するシステムを考案し試作した。

(3) 技術課題(3)に対しては、図1の装置を用いて、非線形光学効果が存在するとすれば差周波とともに発生するはずの光整流電流を検出することを試み、それとトンネルギャップの非線形 $I_t \cdot V_b$ 特性との比較を行うことに

よって、目的(5)に関する知見を得ようとした。(4) 技術課題(4)に対しては、カーボンナノチューブ探針による光電場増強効果の利用を試み、また超短パルス・広波長帯域を特徴とするスーパーコンティニューム光を光源とし FT 分光と組み合わせた新しい差周波赤外分光法を提案し、目的(5)(6)を念頭に、図3に示すようなSTM-FT-DFG赤外吸収分光システムを試作し実験を行った。

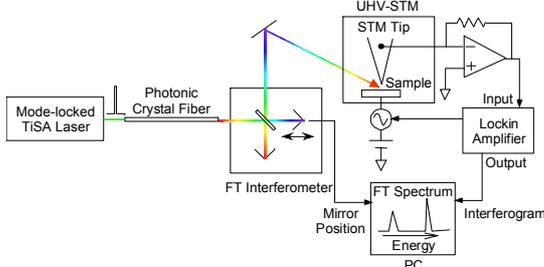


図3 STM-FT-DFG赤外吸収分光システム

4. 研究成果

(1) 偏光変調による光熱膨張信号の抑制

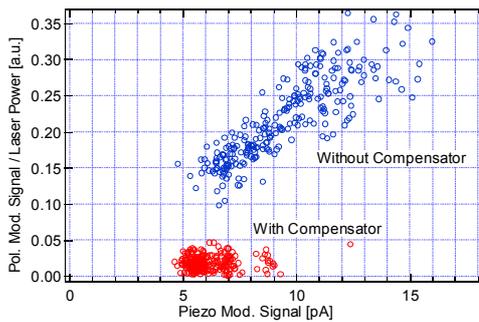


図4 偏光変調 + 補償板による光熱膨張信号の抑制

照射による信号のうち光熱膨張効果による余分の成分を、距離変調に同期する信号との時間的相関を調べることによって分離できることを示した。このようにして求めた光熱膨張信号は、先端が鈍角で熱の逃げが大きいPt-Ir探針のほうがW探針より小さく、強度変調の代わりに偏光変調方式を用いることによって、1/5に、さらにS/P偏光強度比を補償することによってノイズレベル以下まで低減することに成功した(図4)。

(2) FT分光方式によるSTM光吸収分光測定

FT干渉計を通過した多色光源を用いることにより、STM探針状態の時間変動によらない信頼性あるスペクトルを取得できることを実証した。図5(a)は、Si基板上に成長したGeSnナノドット1個1個のFTスペクトルで、図5(b)のように、ドットサイズの減少とともに吸収波長がブルーシフトする量子サイズ効果の観測に成功した。

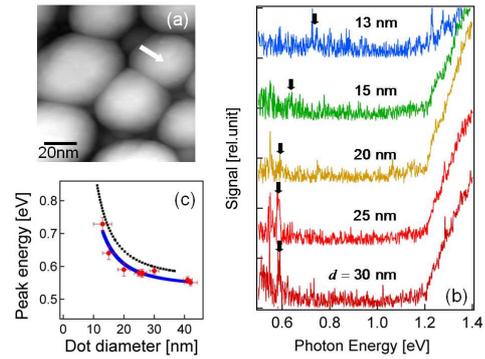


図5 FT方式による個別ナノドットのSTM光吸収分光測定

(3) 非熱膨張信号(光整流電流)とその起源
光熱膨張効果では説明できない偏光変調信号成分が数十秒にわたって暫時増大することが、Pt-Ir探針とHOPG試料の組み合わせで観測された。この非光熱膨張信号は、光整流電流に期待される特徴(P偏光位相で増大、トンネル電流が大きいときのみ観測される)を示した。しかし、同時に測定した d^2I/dV_s^2 に比例する信号の時間変動とは相関を示さず、非光熱膨張信号(光整流電流)がトンネルギャップの非線形 I_t-V_s 特性に由来するとその従来の仮説は支持されなかった。

非光熱膨張信号の増大に引き続いて光熱膨張信号が大きくなる傾向が観測された。Pt-Ir探針とW探針の比較でもそうであるように、探針が先鋭であると光熱膨張効果が大きくなることを考え合わせると、光整流電流と解釈できる非光熱膨張信号は、探針形状が鋭くなり光電場増強効果が大きくなる場合に強くなることを示唆する。

実際その先鋭性ゆえに大きな光電場増強効果が期待されるカーボンナノチューブ探針でも、同様の非光熱膨張信号が設定電流の大きいとき比較的安定に観測された。しかし、カーボンナノチューブはホットキャリアのトンネル注入によって欠陥が生成することを見出し、STM探針としては耐久性に問題があることが判明し、これ以降の実験にはPt-Ir探針をもっぱら用いた。

(4) FT差周波分光システムの試作

図2に示したシステムを、Laser1に800nm、130fs超短パルスレーザーを、Laser2に980nmCWレーザーを、非線形光学物質にGaP単結晶を、試料にポリスチレンおよびカーボンブラックを、光吸収検出器に光音響セルを用いて試作した。

(5) スーパーコンティニューム光を用いたSTM-FT光吸収分光測定

図3に示したシステムを組み、GaAs単結晶を試料にして実験を行って得たFTスペク

トルを図6に赤線で示す。1.5eV 付近の近赤外域に観測されるスペクトルは、青線で示したスーパーコンティニュウム光のスペクトル幅より狭く、その閾エネルギーはGaAsのバンド間直接遷移のエネルギーに一致する。従って、近赤外域のFTスペクトルは、試料のバンド間吸収でフォトキャリアが生成し、発生した表面光起電力がSTM電流によって検知されたものと解釈できる。

図6では約 2000cm^{-1} (0.25eV)以下の赤外域にもFT信号が観測されるが、これは、図7に示すように、信号増幅系の非線形性によって近赤外スペクトルからみかけ上生じたアーティファクト(黒)ではない。図8の青線は、なんらかの非線形光学効果によってスーパーコンティニュウム光から発生する差周波光の強度スペクトルである。これと比較すると、赤外域で観測されたFTスペクトル幅は狭い。FTスペクトルの閾エネルギーは、同じGaAs試料で測定した自由キャリアによ

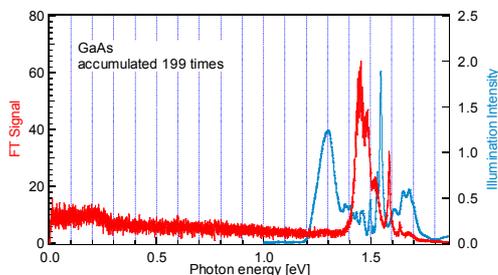


図6 スーパーコンティニュウム光を用いたSTM-FT光吸収スペクトル

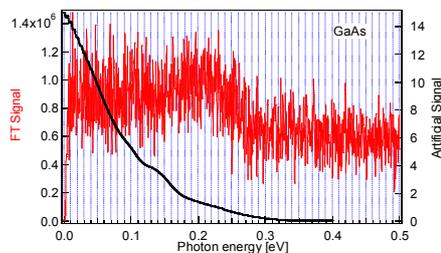


図7 赤外スペクトル(赤)と近赤外スペクトルから生じうるアーティファクト(黒)

ると考えられる光吸収スペクトル(図8の茶線)の閾エネルギーに近いことから、赤外域のFTスペクトルも、やはりGaAs試料の赤外吸収スペクトルを反映したものと考えられる。

上記の結果は、スーパーコンティニュウム光が照射されたSTM探針試料系から差周波赤外光が発生し、STM電流がそれを検知したことを意味する。差周波発生機構としては、GaAs単結晶の非線形光学応答が考えられる。また、表面光起電力を誘起するバンド間吸収でなくフォトキャリア生成を伴わ

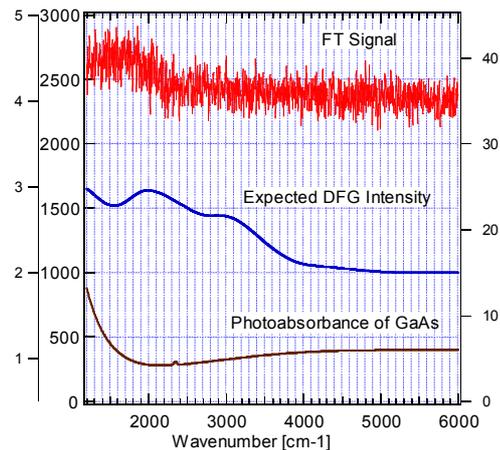


図8 赤外FTスペクトル(赤)とスーパーコンティニュウム光から期待される差周波赤外スペクトル(青)とGaAs試料の赤外吸光度スペクトル(茶)

ない赤外吸収がSTM電流によって検出される機構については、光熱膨張効果以外にありえるか現在のところ不明である。しかし、尖頭パワーの高い超短パルス光の使用が非線形光学効果の発現に有利に働いているはずであることはまちがいない。偽スペクトルの回避が可能である利点と合わせ、本研究で開発したスーパーコンティニュウム光を用いたSTM-FT-DFG法のセットアップは、差周波励起ナノスペクトロスコピーのプロトタイプとなるであろう。

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 8件)

N. Naruse, Y. Mera and K. Maeda, Response Analysis for Identifying the Origin of Photo-modulated Current Contrasts in Scanning Tunneling Microscopic Imaging Semiconductor Surfaces, *Ultramicroscopy*, 107 (2007) 568-574. (査読有)

N. Naruse, Y. Mera, K. Maeda, Y. Nakamura and M. Ichikawa, The Origin of Spectral Distortion in Electric Field Modulation Spectroscopy based on Scanning Tunneling Microscopy, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 5300-5303. (査読有)

N. Naruse, Y. Mera, Y. Fukuzawa, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda, Fourier transform photoabsorption spectroscopy based on scanning tunneling microscopy, *J. Appl. Phys.*,

102 (2007) 114301-1-6. (査読有)
N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda,
The enhanced signal of sub-gap centers in tip-probing photo-absorption spectroscopy with an assist of a subsidiary light, J. Appl. Phys., 103 (2008) 044303-1-4. (査読有)
N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda,
Electric field modulation nanospectroscopy for characterization of individual β -FeSi₂ nanodots, J. Appl. Phys., 104 (2008) 074321-1-6. (査読有)
S. Arima, S. Lee, Y. Mera, S. Ogura, K. Fukutani, Y. Sato, K. Tohji, and K. Maeda,
Electron-stimulated Defect Formation in Single-walled Carbon Nanotubes Studied by Hydrogen Thermal Desorption Spectroscopy, Appl. Surf. Sci., 256 (2009) 1196-1199. (査読有)
N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda,
Fourier-transform photoabsorption spectroscopy of quantum-confinement effects in individual GeSn nanodots, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 093104-1-3. (査読有)
K. Yamada, H. Sato, T. Komaguchi, Y. Mera, and K. Maeda,
Local opening of a large bandgap in metallic single-walled carbon nanotubes induced by tunnel injection of low-energy electrons, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 253103-1-3. (査読有)

[学会発表](計 13件)

成瀬延康、目良裕、中村芳明、市川昌和、前田康二
STM探針によるサブギャップ光吸収の検出
日本物理学会講演概要集 61(2)-4 (2006) 720.
目良裕、泉 達雄、藤原貴之、前田康二
STM ナノ分光法における偏光変調法による熱膨張の抑制
第 67 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, No.2 (2006)628.
成瀬延康、目良裕、前田康二
フーリエ変換分光方式による STM 光吸収分光
第 67 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, No.2 (2006)629.
成瀬延康、目良裕、前田康二
STM 変調分光法における異常スペクトル

日本物理学会講演概要集 61(1)-4 (2006) 904.
成瀬延康、目良裕、中村芳明、市川昌和、前田康二
GeSn ナノドット量子化準位間遷移の STM 光吸収分光
第 68 回応用物理学会学術講演会講演予稿集(2007) p.681.
成瀬延康、目良裕、中村芳明、市川昌和、前田康二
STM 光吸収分光法におけるサブギャップ光吸収信号の起源
日本物理学会講演概要集 62(2)-4 (2007) 916.
藤原貴之、目良裕、前田康二
光熱膨張効果によらない光変調 STM トンネル電流
第 55 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集, 2 (2007) p.677.
有馬智史、李相吉、目良裕、藤原貴之、小倉正平、福谷克之、佐藤義倫、田路和幸、前田康二
単層カーボンナノチューブの電子刺激誘起欠陥 水素熱脱離測定による高感度検出
日本物理学会講演概要集 63(2)(2008) 4-783.
前田康二、目良裕、吉村雅満
単一カーボンナノチューブの分光とトンネル電子による欠陥生成
中部地区ナノテク総合支援：ナノ材料創製加工と先端機器分析 平成 20 年度成果報告会 p.45.
山田憲太、佐藤弘紹、駒口哲也、目良裕、前田康二
走査トンネル顕微鏡探針による金属カーボンナノチューブへの欠陥導入
日本物理学会講演会概要集, 64(1-4) (2009) p.964.
佐藤弘紹、山田憲太、駒口哲也、目良裕、前田康二
金属カーボンナノチューブの STM 探針による局所構造変化 HOMO-LUMO ギャップの形成
第 56 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, No.1 (2009) p.737.
駒口哲也、成瀬延康、佐藤弘紹、目良裕、吉村雅満、前田康二
STM を用いたカーボンナノチューブの光吸収分光測定
第 70 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集(2009, 富山大学) p.445.
佐藤弘紹、山田賢太、駒口哲也、目良裕、前田康二
金属カーボンナノチューブの STM 探針による局所的 HOMO-LUMO ギャップ形成 (講演奨励賞受賞記念講演)

第 70 回応用物理学会学実講演会講演予稿
集(2009, 富山大学) p.647.

[図書] (計 1 件)

前田康二、目良裕: 走査プローブ顕微鏡、
第 2 章 重川秀実、吉村雅満、河津璋編
(共立出版, 2009) p.42-60.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

http://mott.t.u-tokyo.ac.jp/maeda-lab/eng/index_e.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田康二 (MAEDA KOJI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 10107443

(2) 研究分担者(H17-H19)

目良 裕 (MERA YUTAKA)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 40219960
福谷克之 (FUKUTANI KATUYUKI)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 10228900

(3) 連携研究者(H20)

目良 裕 (MERA YUTAKA)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 40219960
福谷克之 (FUKUTANI KATUYUKI)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 10228900