

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540373

研究課題名(和文) ナノキャビティにおけるプラズモン増強光局所電子励起に関する研究

研究課題名(英文) Study of Plasmon-enhanced Photoelectron-excitation in Nanoscale Cavity

研究代表者

西谷 龍介 (Nishitani, Ryusuke)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50167566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノスケール物質評価方法として期待される、局所光電子分光や局所光反射特性評価の実現のための基礎研究を行った。局所領域での検出感度を増強するためにトンネル顕微鏡(STM)における、基板貴金属とSTM探針の間のトンネルギャップをナノスケールキャビティとして用いた。ここにおける種々の電磁場の増強を利用して、第一にナノスケール局所領域からの光励起電子電流をSTM探針により検出し、その電流の特性を評価した。第二に局所光反射率変化の測定を行うために通常のSPR装置とSTM装置を結合した装置製作を行い、STM探針効果による反射率変化をシミュレーションし、ナノスケール測定が実現できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Basic research for nano scale material analysis has been carried out to establish local photoemission and optical reflection on a nanoscale. The electromagnetic field enhancement in a small cavity of STM has been utilized to detect the enhanced signal in a nano scale area. Firstly, the photo-excited current can be detected by STM, where the material in the STM tunnel junction is excited by laser beam. We have studied the photo-excitation in the electromagnetic cavity of STM surrounded by STM tip and noble metal sample using pulse laser with high photon density. We have measured the current as a function of the gap distance between STM tip and sample (~1-2nm) with various power of incident laser up to 30mW. We obtained the current change as a function of gap distance, which is different from the current change in ordinary STM tunneling current.

研究分野：表面科学

 キーワード：局所光電子放出 STM 空気中光電子分光 ナノスケール プラズモン プラズモン共鳴 ニアフィールド
SPR

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究代表者は、走査トンネル顕微鏡 (STM) における、ナノスケール局所発光の研究を 1994 年以降行ってきたが、2000 年ごろよりナノスケール微小空間におけるフォトン-電子相互作用について STM を用いて以下のような研究を行っていた。STM 発光における環境は、STM 金属探針と試料基板で囲まれる 1nm 程度のギャップ、すなわちナノサイズキャビティが構成できることであり、この場合、キャビティサイズが小さい方が電場強度が大きくなるので光電子相互作用が増強される。そこで以下のような研究を行ってきた。STM トンネル分子発光のスペクトル分解空間分布測定により、基板貴金属プラズモン強度空間分布と STM 分子発光空間分布の関係の研究。STM 貴金属探針プラズモン場あるいはナノキャビティによる分子フォトルミネッセンス増強度の測定。STM ナノキャビティにおけるフォトルミネッセンスと STM トンネル発光のその場測定によるフォトルミネッセンスとトンネル発光の量子効率の比較。トンネル発光のキャビティサイズ効果の理論的研究。分子からのトンネル発光強度における基板金属依存性の理論的研究。

(2) 本研究で着目している、STM を用いたナノスケール光電子測定については、1997 年頃に、STM 探針による光電子電流の測定に成功している (基盤研究 (B) 展開、平成 9、10 年度、「ナノスケール局所光電子スペクトル空間マッピング装置の試作」)。しかし、この段階では、現在着目しているキャビティ内のプラズモン増強の観点がなかったため、この効果を利用した研究を進展させることができなかった。

2. 研究の目的

貴金属表面の局所プラズモンによる近接場と電子、分子 (ポルフィリン) との相互作用について、局所プラズモン増強効果とナノスケールキャビティ効果の観点から研究を進める。ナノキャビティとしては、トンネル顕微鏡 (STM) の探針と基板金属で囲まれたナノメータ空間を用い、その空間に置かれた分子における、種々の光学過程 (STM 発光、フォトルミネッセンス、光電子励起) を真空 STM 装置内でのその場測定により比較し、ナノキャビティでのプラズモン近接場と電子との相互作用を解明する。

これらにより特に、ナノ空間におけるプラズモン増強を利用して、ナノスケール局所外部光電子放出あるいは内部光電子励起電流を測定し、その基礎過程を解明するとともに、ナノスケール光電子分光法を開発することを目的とする。

さらにこれを発展させ励起光源として、真空紫外光源を用いることにより、局所光電子放出および真空中での局所光電子測定をめざす。

3. 研究の方法

トンネル顕微鏡 (STM) の基板金属と STM 探針の間のトンネルギャップをナノキャビティとして用い、ここにおける貴金属表面上での有機分子と種々の電磁場 (プラズモン近接場、紫外レーザー光、真空紫外光) との相互作用による、STM トンネル発光 (STML)、フォトルミネッセンス (PL)、光励起電子電流 (PE) (内部光電子、外部光電子) の測定を行う。測定は、超高真空 STM 装置内で、STML と PL の同時測定、および STML と光電子励起電流の同時測定を行い、STML、PL、光電子励起の相対的相互作用強度の比較を行う。また、キャビティ内の電磁場として、プラズモン場強度に加えて外部から入射する光子数を変えることにより、STML、PL、PE へのプラズモン場と外部光子場の効果を明らかにする。

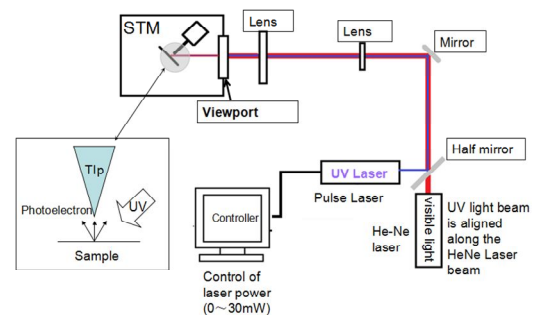


図1 光励起電流のSTM探針検出装置

(1) STM 発光と光励起電流の同時測定

図1に示したSTM装置を用い、内部光電子励起あるいは光電子励起が可能な光源 (紫外レーザー、真空紫外光源) に変えることにより、STM発光測定と光励起電流 (内部および外部光電子) 測定を組み合わせた測定を行う。光電子電流測定には、以下で述べる方法を用いて、STM探針で検出する。その場合 PL 測定も比較のために行う。

光励起電子トンネル電流の測定 (内部光電子検出の場合)

光励起確率の増強に、STMの1nmスケールナノキャビティサイズ効果による電場増強と基板プラズモン場増強を利用する。励起光源としてはナノ秒パルスレーザーおよび cw He-Cd レーザを用いる。

局所領域励起電流の測定：ギャップ障壁制御

光励起電子のトンネル現象を検出するには、通常のSTMのトンネル電流を減少させた状態で、光電子トンネル電流を選択的に検出する方法を用いる。これは、探針先端のナノスケール局所領域のみでショットキー・バリアを形成させることにより、励起光電子に

対するトンネルバリアを狭くする方法（局所トンネルバリア・ナロウイングと呼ぶ）により実現する。バイアス電圧を印加すれば三角状のショットキー・バリアーが形成され、フェルミ・レベルと真空レベルの間において真空レベルに近いところでは、三角ポテンシャルの頂点に近いので、バリアー障壁を通常のSTMトンネルバリア幅の数分の1に狭くすることができる。従って、この三角障壁の狭くなったエネルギー領域に励起された光電子はSTM探針にトンネル効果で流れ込み検出可能である。このような条件下で、探針試料間距離を通常のSTMトンネリングが起こらない程度(2nm：この場合通常の電子トンネリングは5桁程度減少)に設定すれば、光電子のみがトンネリングするようにできる。

4. 研究成果

(1) 紫外光レーザーによるSTM探針先端励起装置の製作

STM探針先端近傍の試料を紫外光励起し、紫外励起電流をSTM探針により検出するために、真空中STM探針先端にパルス紫外励起レーザーを集光できるように不可視である紫外レーザービーム軸調整装置製作、及びSTM

探針 試料間ギャップの調整しながら光励起電流を測定できるように装置を構成した。

(2) STM探針近傍試料の紫外光レーザー励起による励起電流のSTM探針検出

金薄膜試料に対してパルス紫外光励起電流のSTM探針による電流検出のトンネルギャップ依存性を測定した。測定での装置配置を図1に示す。図2(a)は試料バイアス電圧を-1V、図2(b)は試料バイアス電圧を-2Vとしたときの結果である。試料として金薄膜、STM探針としてPt-Ir合金を用いた。紫外光レーザーとして波長=355nm、パルスエネルギー=25 μ J、パルス幅=5nsを用いた。測定では、パルス周波数、パルスパワーを変えながら光励起電流を測定した。パルスレーザーのパワーとしては、0-30mWで行い、レーザービーム径は(0.1-0.05mm)程度である。試料STM探針間のバイアス電圧(± 1 , ± 1.5 , ± 2.0 , ± 2.5 , ± 3.0 V)も測定条件として変えながら測定した。

図2の結果は、STMギャップが約1nm-21nmの範囲で測定したものである。図2(a)は試料バイアス電圧が-1Vであり光励起電流は少ないが、試料バイアス電圧-2Vの図2(b)では、光励起電流が大きく増加している。また、レーザー光のパワーが増加するとともに、検出電流が増加していること、そのギャップ依存性の勾配が緩やかになっていることがわかる。

この測定結果を評価するために、STM光励起電流を含むトンネル電流の理論的な解析を行った。励起電流の測定結果のパワー依存性、バイアス依存性、ギャップ依存性について、上で述べた定性的実験結果を示すことができた。これにより、通常STMにより検出されるトンネル電流以外の電流（光励起電流）と考えられる測定を検出できていると考える。

(3) ナノポーラス金微粒子のプラズモン解析

金銀合金から銀を脱腐食により除去してできるナノポーラス金微粒子の構造とプラズモンの関係を調べた。金微粒子は試料作成条件に依存して、アスペクト比の異なる楕円体の集まりとして見る事ができる。ここでは、ナノポーラス金微粒子のSTM測定により、電圧特性による状態密度および非弾性トンネリングスペクトルを求めた。この非弾性トンネリングスペクトルは、試料のポーラス度つまり金微粒子の形状に依存していた。このスペクトルを局所プラズモンにより理解するために、微粒子を回転楕円形としてそのアスペクト比を変えて局所プラズモンのエネルギーを求めた。(図3)

(4) ナノスケール光学測定のためのSTM結合型SPR装置の製作とシミュレーション

通常のSPR分析をナノスケールで検出するために、SPR測定においてSTM探針を試

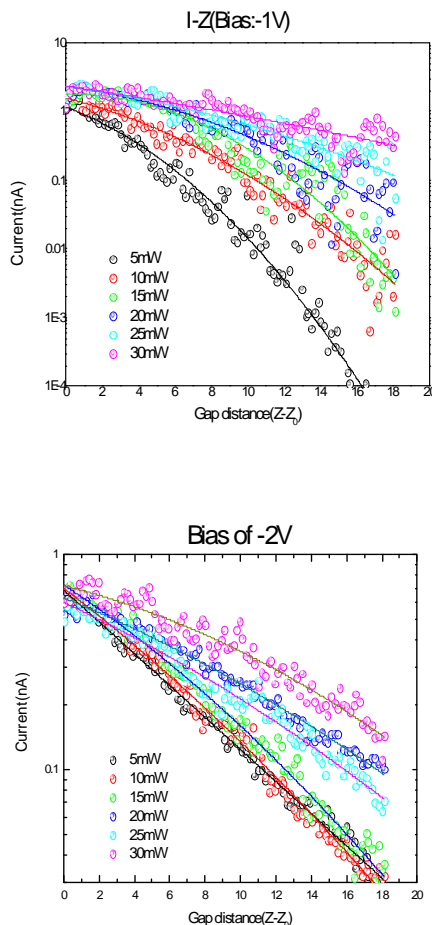


図2 光励起電流の光パワー依存性

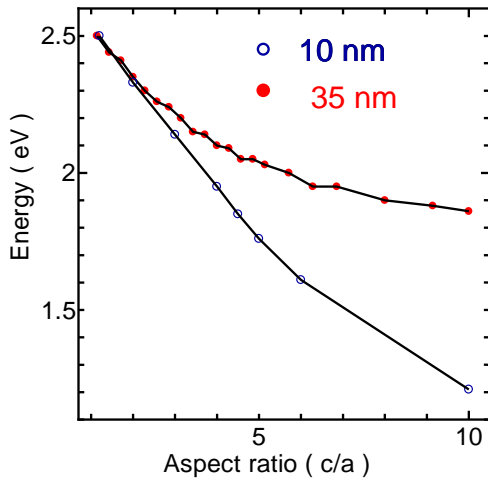


図3 楕円体金微粒の局所プラズモンエネルギー計算

料に近づけた状態で、STM 貴金属探針によるプラズモン場による SPR 反射特性変化を検出する装置を製作した。この STM 探針効果により、ナノスケール敏感な SPR 測定が可能であることを示すために、通常の SPR 測定構成に加えて STM 探針を追加したシステムでの SPR のシミュレーションを行った。このシミュレーションをするうえで、含まれている STM 探針は多層膜の有効媒質モデルで表現した。

図4は金膜の上に試料が無い場合の SPR 反射曲線に対する STM 探針効果を示すものであり、STM ギャップを 1nm-500nm の範囲で設定して反射率を計算した結果である。入射光としては He-Ne レーザー、レーザービーム径としては 25 μm の場合を示している。この結果より、STM 探針効果は、反射光変化としては入射光の約 0.2%程度になることがわかる。

図5は、試料(ポリフィリン分子膜)に対する STM 結合 SPR の結果である。試料の空間的不均一性あるいは同一場所での試料の変化が、STM 結合 SPR によりどの程度の感度で

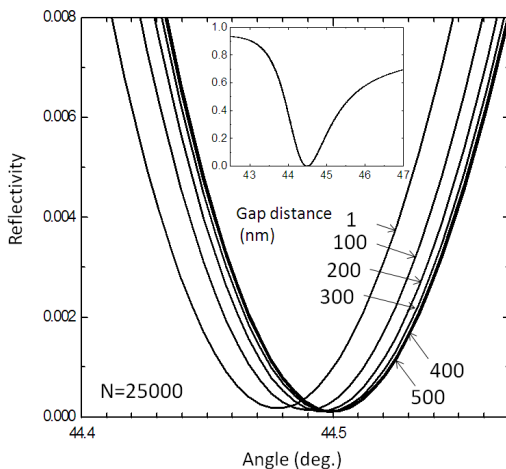


図4 SPR 反射曲線の STM ギャップ依存性

測定できるかをシミュレーションした結果

である。図は、探針効果の変化分を、異なるモデル試料に対して計算した結果である。この結果では、試料の 10% 程度の不均一は、SPR 曲線の STM 探針効果変化の約 1% 程度として測定できる結果となっている。

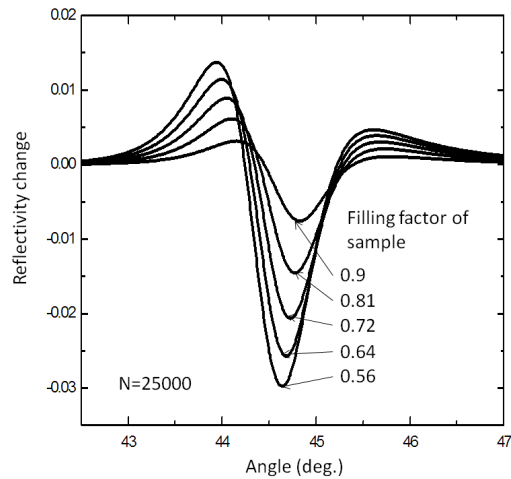


図5 試料不均一性の SPR 反射曲線に対する STM ギャップ依存性

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 2 件)

(1) R. Nishitani, H.W. Liu, and H. Iwasaki, "Comparison of scanning tunneling microscope-light emission and photoluminescence from porphyrin films using ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy", Appl. Phys. Lett. 100, 051102(4) (2012), 査読有, [doi:10.1063/1.3680597]

(2) H. W. Liu, R. Nishitani, T. Fujita, W. Li, L. Zhang, X. Y. Lang, P. Richard, K. S. Nakayama, X. Chen, M. W. Chen, and Q. K. Xue, "Inelastic electron-tunneling spectroscopy of nanoporous gold films" PHYSICAL REVIEW B 89, 035426 (2014), 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.89.035426

[学会発表](計 9 件)

(1) Hujun Yin, Ryusuke Nishitani, Study on Photo-induced Tunneling Current Detected by STM tip for the Photo-excitation Spectroscopy on a Nanometer scale; Symposium D-10, Innovative Imaging Technologies using X-ray Scattering and Atom Probe Microscopy: International Union of Materials Research

- Societies-The 15th IUMRS International Conference in Asia, August 28, 2014, Fukuoka University, Fukuoka
- (2) Hujun Yin, Ryusuke Nishitani, Local Detection of Surface Plasmon Resonance Combined with STM: Symposium D-10, Innovative Imaging Technologies using X-ray Scattering and Atom Probe Microscopy: International Union of Materials Research Societies-The 15th IUMRS International Conference in Asia, August 28, 2014, Fukuoka University, Fukuoka
- (3) Hujun Yin, Ryusuke Nishitani, Scanning Probe Microscopy and Instrumentation Poster Session: International Conference on Nanoscience + Technology 2014, July 23, 2014, Colorado, USA
- (4) Hujun Yin, Ryusuke Nishitani, Simulation for Local Detection of Surface Plasmon Resonance Combined with STM: International Conference on Nanoscience + Technology 2014, July 23, 2014, Colorado, USA
- (5) Ryusuke Nishitani, Hujun Yin, Study on Photoexcitation of Electrons at STM Cavity for the Detection of Photoelectron from Organic Molecules on a Nanometer Scale: KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, August 29, 2013, Busan Haeundae Grand Hotel(Korea),
- (6) 尹虎俊、西谷龍介, 紫外光励起 STM トンネル電流による局所光電子励起測定, 九州表面・真空研究会 2013: 新規な薄膜・表面現象とその応用の最前線, 2013年06月15日, 福岡大学、工学部
- (7) R. Nishitani, H. Liu, T. Fujita, R. Nishitani, W. Li, X. Lang, L. Zhang, Q. Xue and M. Chen, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of Nanoporous Gold Film: International Conference on Nanoscience + Technology; Scanning probe microscopies and related techniques, July 23, 2012, Paris Sorbonne, France
- (8) 尹虎俊、西谷龍介, STM を用いた変調分光法による貴金属粒子の局所状態密度測定, 九州表面・真空研究会 2012, 2012年06月09日, 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西谷 龍介 (Nishitani Ryusuke) 九州工業大学、大学院工学研究院、教授

研究者番号 : 50167566

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :