# 【助成38-06】

物質表面の局所構造を高空間分解能で計測可能にする新規和周波発生分光法の創出

研究者 総合研究大学院大学 物理科学研究科 助教 櫻井 敦教

### [研究の概要]

触媒や電極などの表面化学反応のメカニズムを理解するには、物質表面に吸着した分子の局所構造を、直接 観測できることが理想的である。和周波発生(SFG)分光法は、表面・界面の情報を選択的に検出できる測定法 のため、これまで表面吸着分子の観測に有用性を発揮してきた。しかし従来の遠視野による SFG 測定は、空間 分解能が数 100 nm に制限され、得られる信号は多数の分子(~106個)の情報を平均化したものであった。本研 究の目的は、走査トンネル顕微鏡(STM)の金属探針の先端に生じる近接場を利用して、1 nm 以下の空間分解 能をもつ新規 SFG 分光法を創出することである。極低温・超高真空環境下で動作する STM を立ち上げ、自作の 鋭利な先端をもつ探針を用いて物質表面の原子構造の観測を行うとともに、その探針先端に超短パルスレーザ 一を入射させ微弱光を検出できる光学系を構築したことで、近接場超高解像度 SFG 分光を行う準備が整った。

### 〔研究経過および成果〕

(1)極低温超高真空下における金属表面の原子観察 液体へリウム温度(5 K)、超高真空(4×10<sup>-8</sup> Pa)で 動作する STM を立ち上げ、金属表面の原子構造を 観測した。観測対象は金の単結晶の(111)面で、基板 表面に対してイオンスパッタリングと 700℃のアニーリ ングを繰り返し行い、原子レベルで平坦な清浄表面 を準備した。この表面に対して STM 測定を行うと、金 の原子が明瞭に観測できることを確認した(図 1)。

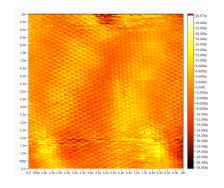


図 1 Au(111)面の STM 像 (10 nm×10 nm)。 原子構造が確認された。

# (2)鋭利な先端形状をもつ探針の開発

3端子電極法を利用した電気化学エッチング装置を 自作で準備して、鋭利な先端形状を持つ金の探針を 作製した。このエッチング装置で探針を作製すると、 先端直径 50 nm 程度のものが、再現性よくできること を走査電子顕微鏡(SEM)の観察から確認している。 さらにこの探針にイオンスパッタリングを施すと、先端 形状をより先鋭化できることも確認した(図 2)。図1の STM 像も、このように作成した金の探針を用いて観測 したものである。

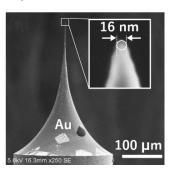


図 2 自作した金の探針の SEM 画像。イオンスパッタ を施すことで先端直径が 16 nm まで先鋭化された。

## (3)光学系の構築と微小信号の検出

STM に赤外光と可視光の超短パルスレーザー(時間幅35 fs)、および可視のCWレーザーを同軸に入射できる光学系を構築し、遠視野でのSFG、および蛍光、ラマン測定を行えることを確認した。ただし、当初使用していた2枚の球面レンズは収差のため集光効率が低いことが判明したので、収差を取り除いた非球面レンズを独自に設計した。国内のレンズ加工メーカーに製作を依頼し、出来上がったレンズをSTMに取り付け測定を行ったところ、従来に比べて信号光強度が20倍以上向上した(図3)。



図32枚の非球面レンズを取り付け、探針の先端にレーザー光を集光させたときの状況

# (4)STM 発光スペクトルの測定

Au 探針を用いてAu(111)基板のSTM 測定を行うと、トンネル電流によって表面プラズモンが誘起され、プラズモンの共鳴波長に応じた発光が生じる(STM 発光)。このSTM 発光のスペクトルを測定することに成功した(図4)。STM 発光は探針直下の局所的な領域から生じる光である。それを観測できたことは、外部からレーザー光を照射した際、探針先端に生じる近接場由来の信号を検出できる光学系を構築できたことを意味する。またSTM 発光のスペクトルから、探針先端と金属基板の間に生じるプラズモンの共鳴波長を知ることができる。探針の調整によってSTM 発光のス

ペクトルを変化させられることも確認している(図 4)。 そのため、探針の調整パラメータを制御することで、 入射させるレーザー光の波長に最適なプラズモン応答をもつよう、探針を調整できる可能性を示した。

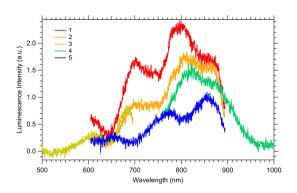


図 4 探針の調整条件を様々に変えた際に 観測された STM 発光のスペクトル

### (5)探針増強ラマン分光

Au(111)面に吸着した分子種のSTM像を観測できるようにした状態で、CWレーザー光を入射させると、探針先端の増強近接場に由来するラマン信号を測定することができた(探針増強ラマン分光)。当初、探針先端に光を集光すると、ラマン信号が検出されるべき周波数領域に大きなバックグラウンドが乗ってしまい、観測の障害になっていたが、これは探針の先端付近に存在する不均一な凹凸構造からの散乱が原因であることが分かった。(2)で述べた探針のイオンスパッタリングを施すと、この凹凸を取り除くことができ、信号を覆い隠していたバックグラウンドを著しく軽減させることができた。

以上の研究経過から、近接場超高解像度 SFG 分光を行うための準備は十分整ったと考えており、引き抜き本課題の達成のため、鋭意努力していきたい。

#### 〔発表論文〕

なし