

走査トンネル顕微鏡法による 個々のナノ粒子の物性評価

STM/STS for Evaluation of Physical Properties of Nanoparticles

重川 秀実*, 谷中 淳, 吉田 昭二 筑波大学大学院 数理物質科学研究科,
Hidemi SHIGEKAWA, Atsushi TANINAKA, Syouji YOSHIDA CREST-JST

岡田 有史, 寺田 康彦, 武内 修 " "
Yuji OKADA, Yasuhiko TERADA, Osamu TAKEUCHI

Abstract

走査トンネル顕微鏡・分光法 (Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy : STM/STS) を用いたナノ粒子の物性評価について、いくつかの代表的な材料を例として、試料の作製法や留意点を含め、STM/STS 及びその関連技術を適用する可能性、得られる情報について紹介する。

キーワード: STM, STS, フラーレン, ナノチューブ, 炭素系ナノ物質, ナノ粒子, 量子ドット, クーロン閉塞, STM 発光, プラズモン, 光 STM,

1 はじめに

近年、金属から半導体、セラミックスなど様々な材料を用いたナノスケールの構造が作製され、その応用の範囲は電子・発光デバイス、生体分子マーカー、ドラッグデリバリー、触媒、潤滑剤など非常に多岐に渡っている。直径が1~100nm程度になると構成原子や分子の多くが表面に存在することから、量子閉じ込めによる電子状態の変調に加え、原子の種類や数、わずかな構造の変化によって物性が大きく変化し特異な性質を示すことになる。特に表面の特性は、構造の安定性や溶媒への親和性、電気・磁気的性質などに大きく影響するため、多くの粒子の平均的な情報ではなく個々の粒子を対象として、さらにその中で局所的な情報を正しく解析・評価する手法の確立が、今後、更なる開発を推し進める上で必要不可欠である。

1982年にBinnigとRohrerらによって発明された走査トンネル顕微鏡・分光法 (Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy : STM/STS) は、原子レベルの空間分解能を持ち、超高真空中だけでなく大

気中や溶液中での観察も可能で、試料のフェルミ準位近傍の局所電子状態の情報を得られることから、上記課題を念頭に研究を進める上で非常に有力な手法の一つと言える。

本稿では、いくつかの代表的な材料を例として、試料の作製法や測定の際の留意点を含め、STM/STS 及びその関連技術をナノ粒子の解析に適用する可能性について紹介する。発明以来25年が経過するが、現在も多くの新しい装置・技術・手法が生み出されており、その全てを網羅することは本解説の域を超えるため、それぞれの詳細は専門書^{1),2)}や他の文献を参照されたい。

2 炭素系ナノ物質のSTM/STS

2.1 フラーレン

フルーレンは構成元素数が数個から数千個程度までのマイクロクラスターと千個以上の超微粒子に密接に関係した新規炭素物質である^{3),4)}。直径1nm程度で、かご状の構造を持ち構成元素が全て表面に存在するため、グラファイトやダイヤモンドなどの炭素同素体とは異なり、物性が構造や構成元素数で

* 〒 305-8573 つくば市天王台 1-1-1
tel & fax 0298-53-5276
URL/http://dora.bk.tsukuba.ac.jp

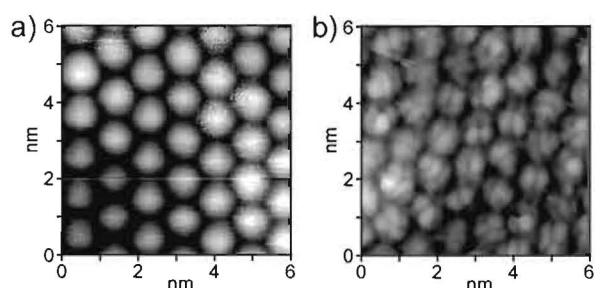


図1 Si(100)-2×1-H表面に吸着させた $\text{La}_2\text{@C}_{72}$ の (a) 100K, (b) 58KにおけるSTM像。

大きく変化する。フラーレンの内部には炭素の π 電子雲の広がりを考慮すると、例えば、 C_{60} と C_{240} でそれぞれ直径 4\AA と 10\AA の球状の空間がある。この炭素の電子雲で取り囲まれた空間に各種原子を取り込んだものを総じて内包フラーレンと呼ぶ。

STM観察において重要となるのは試料の作製法である。フラーレンはトルエンなどの有機溶媒に可溶、大気中で安定、極めて高純度の結晶として扱え、真空中 $400\text{ }^\circ\text{C}\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で昇華するといった、STM/STS測定に適した特長を持っており、精製した金属内包フラーレンから溶媒を除去し、粉末の状態であるつばに入れて超高真空中で加熱することで、基板表面に容易に蒸着することができる。その際、観察に用いる基板表面とナノ粒子の相互作用が重要で、何を測定したいかにより慎重に選択する必要がある。水素終端Si(100)2×1表面(Si(100)-2×1-H)に $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ や La@C_{82} を蒸着すると、まずHと未反応の未結合手(ダングリングボンド)に吸着した後、それを核として成長し薄膜を形成する、いわゆるVolmer-Weberタイプの吸着を示す^{5),6)}。これは、Si表面上のダングリングボンドが水素原子によって終端されているため、表面との相互作用が弱くなり、1層目から粒子間相互作用を反映した規則正しいパッキングが生じるためである。実際、Si(111)7×7清浄表面に $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ を蒸着すると、 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ はSi(111)7×7清浄表面のダングリングボンドに強固に吸着し、最初1~2層の単原子層ができてから核成長が起こるStransky-Krastanovタイプの吸着を示す⁵⁾。

図1は、Si(100)-2×1-H表面に蒸着した $\text{La}_2\text{@C}_{72}$ を100Kおよび58Kで観察したSTM像で、温度を徐々に下げていくと、炭素のかご状構造に即した微細構造が観察される。表面温度を低くしたた

め、 $\text{La}_2\text{@C}_{72}$ の回転が抑制され、微細構造を観察できたと考えられる⁶⁾。これらフラーレン薄膜に対してSTS測定を行うと、フラーレンの構造に応じてHOMO-LUMOギャップに違いが現れる(図2)。特に La@C_{82} はギャップが狭く、これは La@C_{82} が

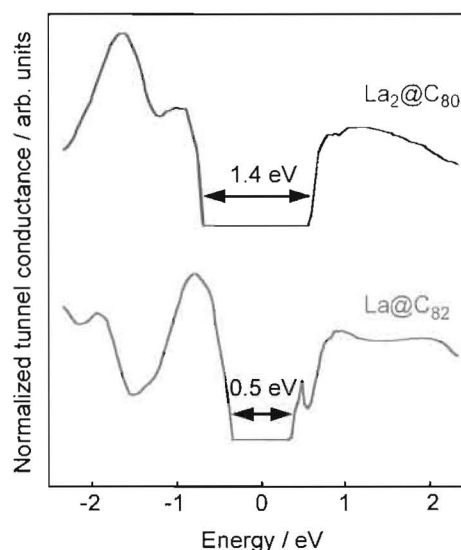


図2 Si(100)-2×1-H表面に吸着させた内包フラーレンのSTSスペクトル。

SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) を持っているためであり、他のフラーレンより化学反応性が高いことや電気伝導度等の実験結果をよく説明している。また、 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ のHOMO-LUMOギャップは La@C_{82} のHOMO-LUMOギャップより大きく、 C_{60} と同程度になる。これは、 $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ が電子閉殻構造であることから、 La@C_{82} に比べギャップが大きくなったためである⁵⁾。

このように、基板や温度などの条件を選択・調整しSTM/STSを用いることでナノ粒子の形状だけでなく、薄膜成長過程、粒子間及び基板表面との相互作用、微細構造など詳細な電子状態を直接観察し解析することができる。

2.2 カーボンナノチューブ

ナノ粒子が真空中で蒸着可能であったり溶媒に可溶であれば、基板上にナノ粒子を容易に堆積させSTM観察することができるが、多くのナノ粒子は反応性が高く熱による蒸着が無理であったり、可溶性粒径

◎特集

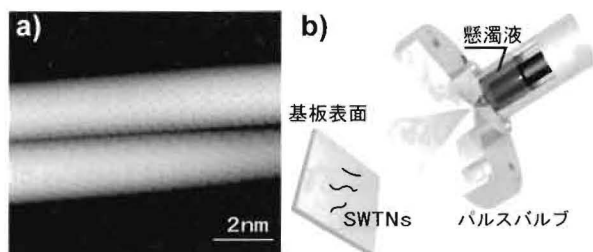


図3 パルスジェットによる吸着の概念図 (b) と Cu 基板上に吸着させたカーボンナノチューブの STM 像。

が溶液濃度に対し敏感であるため、試料の準備が困難な場合が多い。例えば、蒸着が難しく溶媒に不溶な試料の例としてカーボンナノチューブがある⁷⁾。

ナノチューブは純度が高くなるとバンドルするため、超音波を用いてそれを防ぐが、懸濁後のバンドル化を避けるため懸濁液を薄くする。また、溶媒として用いるのがジクロロエタンやクロロホルムなどのハロゲン溶媒であるため、光や熱で反応性が高くなる。こうした溶液を用いてナノチューブを基板に堆積させるときに問題となるのは、懸濁液を基板に塗布する際に、溶媒がチオール官能基を持つ自己組織化膜 (SAM) 基板などを侵すことである。従って、塗布する際には可能な限り溶媒の量を少なくすることが望ましい。そこで、超高真空チャンバーにパルスバルブを取り付け、パルスジェットで基板表面にナノチューブを堆積させる方法が用いられる⁸⁾。図3にパルスバルブ法の模式図と実際に Cu 基板上に堆積させた単層カーボンナノチューブの STM 像を示す。真空下でパルスバルブを用いることで、基板表面に吸着する溶媒の量を少なくすることが可能で、基板表面上の溶媒分子を除くため熱処理を施す必要がなくなる。また、バルブの開閉時間を制御することで、再現よくナノチューブの堆積量を制御できる。パルスバルブを用いる方法は、DNA のように反応性が高い分子を導入する場合にも使われており、ナノチューブを堆積する際に極めて有効である⁸⁾。

グラフェンシートを丸めた構造を持つカーボンナノチューブは、チューブ表面の構造が特性を決定している⁹⁾。エレクトロニクス分野へ応用することを考えた場合、重要な問題は、カーボンナノチューブ表面上の欠損や高純度化精製時に起こるバンドル化など

によって、得られる材料の特性が理論的に予想されるものと異なってしまっただけでなく、極めて特異な性質を引き起こすことである。カーボンナノチューブの表面欠損による電気特性の変化に着目すると、表面欠損はバリスティック伝導やカーボンナノチューブ中の電子の平均自由行程を変化させる要因であり、表面欠損によるカーボンナノチューブの局所的な電気特性の変化を STM で測定することは非常に有益な情報を与える。

一方、STM は原子・分子の観察だけにとどまらず、バイアス電圧を印加することにより、試料表面の原子を取り除いたり移動させることで、原子レベルで材料を加工制御することも可能である。図4にその模式図と実際に変化したカーボンナノチューブの像の例を示す。ナノチューブの表面は通常グラフェン

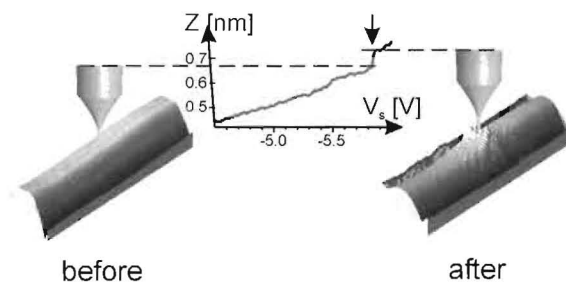


図4 STM 探針を用いたカーボンナノチューブへの欠陥導入。電流一定でバイアスを変化させていくと欠陥が生じた時点で距離 (Z) が変化する。

シート同様に 6 員環で構成されているが、バイアス電圧を印加することで結合が変化し欠陥が導入される。その構造は 5 員環と 7 員環で構成されており、この欠損箇所再度バイアス電圧を印加すると、5 員環と 7 員環が 6 員環へ再構成される¹⁰⁾。

そこで、こうした技術を組み合わせることにより、原子レベルの欠陥を導入・除去し伝導特性を解析することで、上記問題に対し重要な知見を得ることが可能になる。また、原子マニピュレーションは原子や分子を取り除いたり移動させたりすることだけではなく、探針直下にある材料を化学反応させることも可能で^{11), 12)}、こうした手法により新しい構造を作製し電子構造の変化を計測することで新しい機能材料・素子の開発が期待される。

近年、単層カーボンナノチューブの内部にフラーレンを入れた「ピーポット」という特殊なナノカー

ボンも生成されるようになった¹³⁾。ピーポットは両端の口が開いた単層カーボンナノチューブとフラーレンの粉末をガラスチューブに入れ、真空脱気して500~600℃に熱したまま2~3日間放置するという非常に簡単な方法で生成される。ピーポットの魅力はナノチューブやフラーレンにはない新しい特性を発揮することである。例えば、Gd@C₈₂を内包したピーポットをSTMで観察すると、Gd@C₈₂が内部に存在しているところが通常のナノチューブよりもバンドギャップが狭くなり、金属に近い特性が現れる¹³⁾。このピーポットを透過電子顕微鏡(TEM)を用いて観察すると、ナノチューブ内部の金属内包フラーレンの内部に黒い斑点を確認することができる。これは金属内包フラーレン内部に存在する金属原子であり、フラーレン内部での金属原子の方向や位置が観察される¹⁴⁾。こうした材料をSTM/STS測定を併せて解析することにより、局所的な構造とマクロな機能の関連を明らかにすることも今後の研究の方向として期待される。

3 半導体量子ドットのSTM/STS

量子ドットはゼロ次元の強い量子閉じ込め効果により、エネルギー準位は離散化し、その振る舞いが実際の原子に似ていることから人工原子とも呼ばれ、特異な電気・光学特性を応用したデバイスの開発が進められている。量子ドットの電子状態はその粒径や形状に強く依存して変化することから解析手法として高空間分解能で形状・電子状態を観測できるSTM/STSがよく用いられている。本章では最近の研究例として、半導体量子ドットを対象とした計測について紹介する。

3.1 量子ドットの電子状態

図5(a)にPbSe量子ドットのSTM像を示す¹⁵⁾。試料基板はAu(111)表面上にヘキサジチオール自己組織化単分子膜(SAM膜)を形成したものである。PbSe量子ドットはコロイド法により作製されたものであり、量子ドットを分散させた溶媒中に1分間基板を浸すことで基板上に量子ドットを堆積させる。量子ドット表面はヘキサミン分子により保護されているが、基板-量子ドット界面ではPbSe

とヘキサジチオールのS基が共有結合を形成することにより基板上に安定に固定されている。そのため、STMトンネル接合は図5(b)に示すように、真空ギャップと絶縁性の分子膜(J1とJ2)を介した2重トンネル接合を形成している。この2つの絶縁障壁により金属基板やSTM探針とのカップリングを抑制することで、量子ドット本来の電子状態を計測することが可能となる。

図5(c)にPbSe上で取得したコンダクタンススペクトルdI/dVを示す。探針またはAu(111)基板のフェルミレベル(ϵ_f^1 または ϵ_f^2)が量子ドットのエネルギー準位と等しくなるトンネル電圧において共鳴トンネルによりトンネル電流が増大するため、電流電圧(I-V)曲線は階段状に増大し、その微分値のdI/dVスペクトルにはドットの準位に対応する電圧においてピークが現れる。両矢印で示した部分は量子ドットのバンドギャップに相当するが、絶縁層の電圧降下があるため、計測値は実際のバンドギャップより大きく計測される。従って、定量的な取り扱いをするためにはトンネル接合のポテンシャル分布を計算し補正を行うことが必要である。図5(d)はSTM像の高さより導出したドットの粒径に対して、STS計測より得られた量子ドットのバンドギャップをプロットしたもので、光学吸収スペクトルより得られた値やTight-Binding計算により導出された値とよく一致している。こうした手法により、個々の量子ドットの特性を評価することが可能になる。

また、このような2重トンネル接合の場合、いくつかの条件が満たされるとクーロン閉塞と呼ばれる現象が観測される¹⁶⁾。クーロン閉塞とは、微粒子の静電エネルギーにより電子のトンネルが阻止される現象である。クーロン閉塞の観測には、障壁のトンネル抵抗が抵抗量子(量子コンダクタンスの逆数の2倍)よりも十分大きく、また、粒子に電子が1つ遷移するときの静電エネルギーの増加分が量子揺らぎや熱エネルギーよりも大きい必要がある。

クーロン閉塞が起ると0V付近では基本的に電流は流れず、ある特定電圧(クーロンギャップ)を超えると電流が流れ始める。その後は微粒子内の電子数の増加(静電エネルギーの増加)に伴い、再びクーロン閉塞により一定電流の状態が続くが、さらなる電圧増加によりクーロン閉塞が破られ電流が増加する。そして最終的には上記のサイクルを順次繰

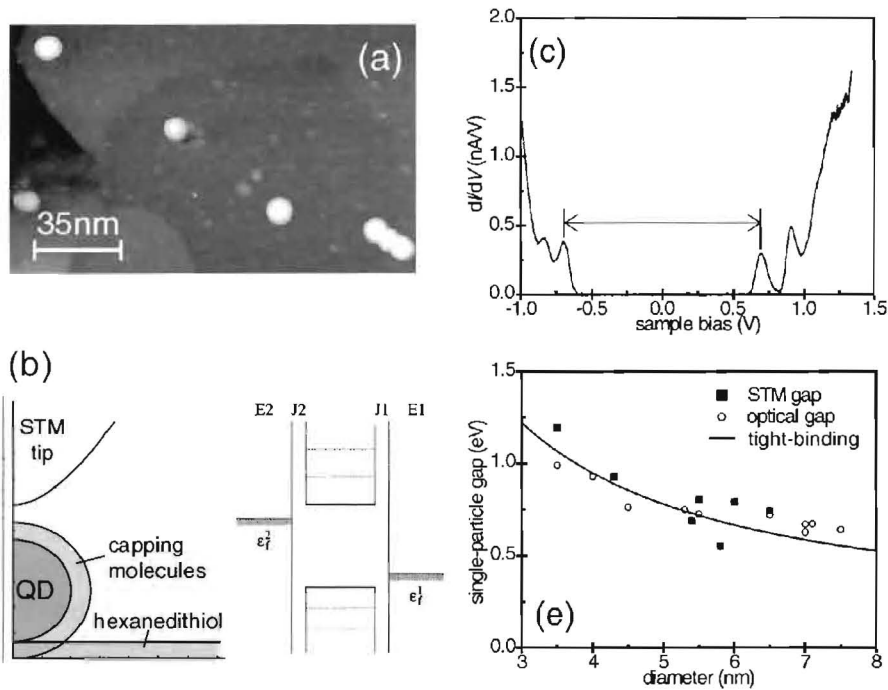


図5 PbSe量子ドット計測の (a) STM像, (b) トンネル接合部の模式図(左)とバンド図(右), (c) dI/dV スペクトル, (d) 粒子径とバンドギャップの関係。

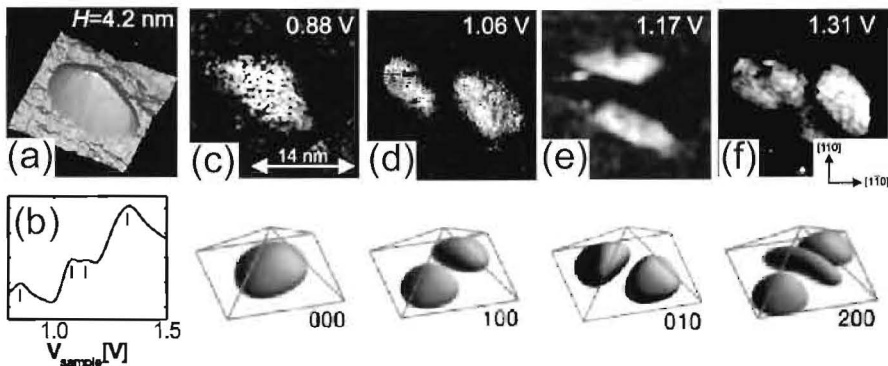


図6 量子ドット (a) STM像 (H はドットの高さ), (b) dI/dV スペクトル, (c)-(f) 異なるバイアス電圧での波動関数の空間マッピング (下段は計算による状態密度の分布)。

り返すことによって階段状の I-V 曲線が計測される。

3.2 波動関数マッピング

3.1の測定を量子ドット上の各点で行うことにより、量子ドット内の電子波動関数を実空間でマッピングすることも可能である¹⁷⁾。図6(a)にMBEにより作製したGaAs(001)上InAs量子ドットの計測例

を示す。(b)がドット全体で平均化された dI/dV 曲線、(c)~(f)が dI/dV のピークに対応する電圧で計測された dI/dV 像である。実験結果と対応する形で下段には計算により求めた量子ドットの局所状態密度分布を示す。 dI/dV 像は量子ドット形状の非対称性を強く反映しており、 $[1-10]$ 方向よりも $[110]$ 方向に短くこの方向に電子閉じ込めが強いため(010)状態の方がエネルギー的に高くなると考えられる。さ

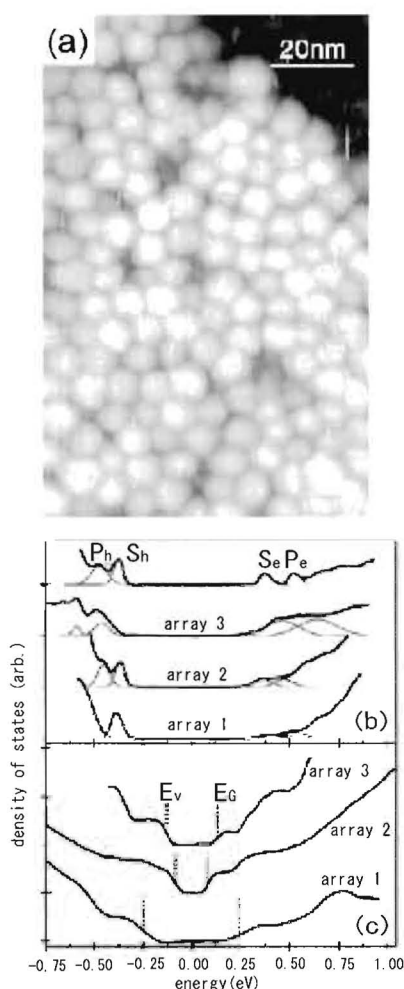


図7 2次元状に配列したPbSe量子ドットの(a) STM像と(b)(c)異なる状態の並びに対するSTSスペクトル。

らに高次の状態も観測されており、個々の量子ドットの形状や歪みが電子状態に強い影響を及ぼしている様子が分かる。

3.3 2次元量子ドットアレイ

図7(a)のSTM像は2次元PbSe量子ドットアレイで、隣接した量子ドット間で電子状態がカップリングしている様子が確認される¹⁸⁾。図7(b)(c)に異なる状態での量子ドットの局所状態密度に対応する規格化微分コンダクタンス dI/dV を示す。孤立したPbSeドット上(最上段のグラフ)では離散準位に対応するピークが観測されているが2次元アレ

イ上では場所や並びによりピークがブロード化し、図7(c) array1~3)ではスペクトルは階段形状へと変化している。階段形状の状態密度は系が2次元へと変化したことに対応し、隣接ドットとのカップリングの強い場合ドット間のエネルギー準位の混成によりバンドギャップが著しく低下し、量子ドットの波動関数が隣接したドットへ2次元的に広がっていることを示している。実際の応用においては、こうした隣接するドット間の相互作用が、構造の不均一さにより揺らぐ様子などを含めた解析が必要不可欠となる。

4 金属微粒子触媒のSTM/STS

酸化物表面上に担持した金属微粒子は、世の中で広く用いられている酸化物担持金属触媒のモデルとなる。金のような本来化学的に不活性な金属であっても微粒子化しTiO₂などの酸化物表面上に担持することによって、一酸化炭素(CO)の酸化反応などに非常に高い活性を示すことが最近明らかになってきた¹⁹⁾。

この反応の活性は、製法や担持方法に加え、特に粒径に強く依存することから、その要因を明らかにするため、ルチル型TiO₂(110)表面上にAu微粒子を作製し、STMを用いて計測された粒径とSTSスペクトル、さらに一酸化炭素の反応速度の関係が調べられた(図8)。STSの結果から(図8(b))金属微粒子は、サイズの大きいものはバンドギャップを持たずに金属的であるが、直径3.5nm以下のサイズになるとバンドギャップが現れ、サイズが小さくなるにつれてその値が大きくなる。バンドギャップが0.2~0.6eVの粒子の数を粒子径に対してプロットすると(図8(c))、活性の曲線と形状が一致することから、非金属的な性質とともに反応の活性が生じていることが分かる。このようにナノ微粒子触媒の活性は、形状や電子状態と深く関連しており、STMを用いたこれらの関係性を調べる研究が進められていくと考えられる。

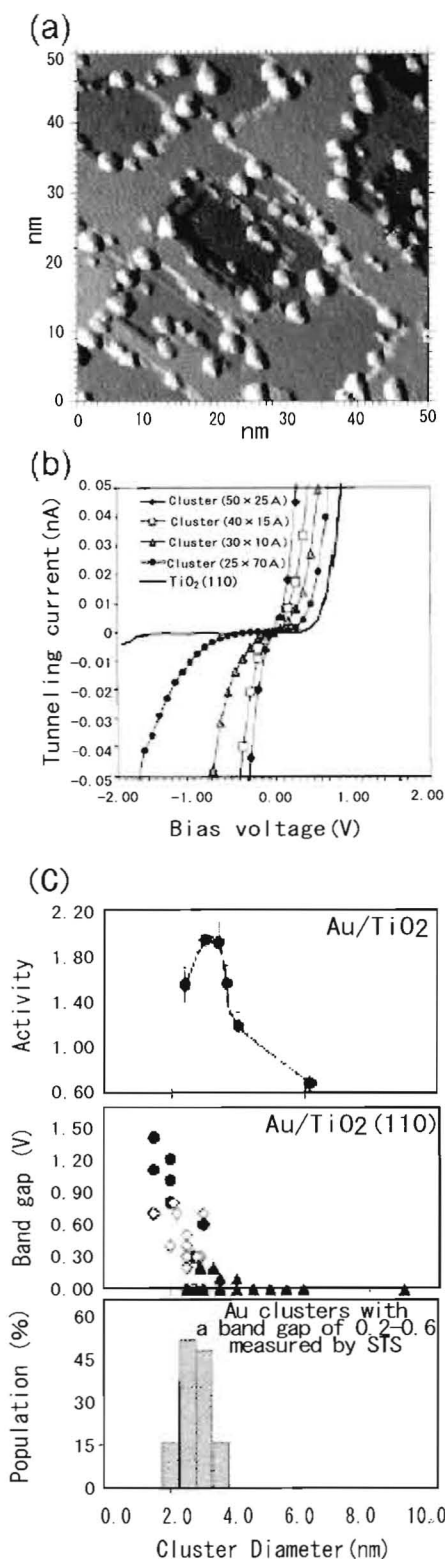


図8 TiO₂(110)表面上に作製したAu微粒子の(a)STM像,(b)異なる径を持つ粒子のI-V曲線,(c)触媒活性,バンドギャップと粒子径の関係。

5 ナノ構造のSTM発光測定

最近では発光特性を有するナノ粒子の開発が盛んに進められている²⁰⁾。そのような新規な物性が発現するサイズの粒子をデバイスとして用いるには、どの大きさの粒子が、どの程度の分散、あるいは凝集をしたときに、どのような物性を有するか(例えば、どのような電子励起-緩和の挙動を示すか、等)について詳細な知見を得る必要がある。これまで述べてきたように、STMは表面形状を観察するだけでなく、多様な系について局所的な物性を調べるための強力な手法となっている。本章では、STM発光を用いたナノ粒子計測の可能性について紹介する。

STMでは探針と試料の間にトンネル電流を流すが、その際、バイアス電圧や電流の大きさを適切に設定すると試料中で電子遷移を起こし、発光を観測することが可能になる。発光測定の光学系は図9に示すように、基本的にはSTMで探針が走査する箇所に焦点を合わせて、レンズや凹面鏡などを設置し、放出される光子を検出器に導くだけである。た

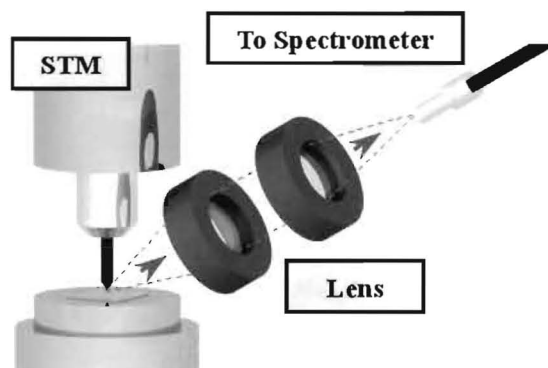


図9 STM発光の集光系の概略

だし検出される光子のシグナル強度は、高感度CCDを用いた場合に数分の露光で数千カウント程度の微弱なものであるため、光学系の周囲の遮光は入念に行う必要がある。このような集光系を組み込むことで、局所的な発光特性をSTM像と同時に取得することも可能になる。

これまでに、金属、半導体、および有機分子など、いくつかの系で発光の観測がなされている。金属ではプラズモン、分子では試料内部での電子励起によって光子が放出されるが、単分子でも発光が観測

された例²¹⁾がある。金属上に有機分子層が存在している系に探針が接近し、トンネル電流が流れる際の模式図を図10に示す(厳密には複雑な機構が存在する)。

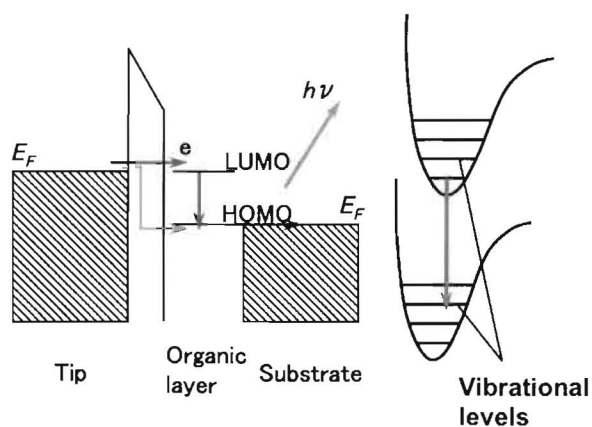


図10 STM 発光エネルギーダイアグラムの一例。探針からトンネルした電子によって、分子内で電子遷移が起こる。スペクトルに振動モードの情報も現れる。

STM 発光の研究は1990年代から盛んになり、金属²²⁾や半導体の単結晶表面²³⁾および薄膜^{24),25)}について発光が観測され、その励起-発光メカニズムについて議論が行われている。さらに、ナノ粒子や量子ドット、クラスターなどの微細な構造を対象とした研究もいくつかなされており、微細化に伴う新規物性の発現を研究する上で注目される。トンネル電流を流す電圧は、STM 観察を行う数V程度から、電界放出に近い10V以上の条件まで様々に試みられている。

金属ナノ粒子では、TiO₂に担持させたAuナノ粒子²⁶⁾や、NiAl酸化層上のAu-Ag合金クラスターにおける構造と発光特性の関連²⁷⁾が個々の粒子のレベルで調べられている。また、その他に、有機分子で覆われた様々な金属ナノ粒子からの発光が観測されている^{28),29)}。これらの研究で対象となっているナノ粒子のサイズは数nm~数十nm程度であり、発光は主にプラズモンによるものである。TiO₂上のAu粒子では、探針と粒子との相互作用のわずかな違いで検出されるプラズモンのモードが変化することや、粒子サイズに依存した発光の強度およびエネルギーの変化が示されている。NiAl酸化層上の

Au-Ag クラスターでは、AuとAgを同時蒸着すると両者が非常によく混合したクラスターが生成し、また、コア-シェル構造を有するクラスターにすると、Au、Agいずれをコア、シェルにするかで発光の挙動が変わり、構造と合金化挙動の関連が発光から解析できることが示されている。一方で、Au上のAgナノ粒子の例では、粒子はコロイド溶液から調製されたものであり、基板上に完全に固着していない。この系では、ナノ粒子が探針によって動き、それに伴って発光がオン/オフするといったことが観測されており、ナノ粒子の発光がスイッチングできる可能性を示唆している。このように、金属ナノ粒子のSTM発光だけを見ても、材料の新たな用途につながる様々な知見が得られることが理解される。

半導体量子ドットでは、種々のサイズのInAsドットについて発光特性に関する情報が得られている³⁰⁾。ドットはキャップ層で埋め込まれているためSTM像だけでは観察できないが、光の信号をSTM像と同時に取得すると、個々のドットからの発光を見ることができる。その他、Au上に消光を防ぐためにNaClを蒸着し、さらにフラーレンを蒸着した数十nmの大きさの島状構造からの発光³¹⁾なども観測されている。ここでは、フラーレンの蛍光および燐光が見られ、理論と良く一致した電子準位や振動モードの情報が分子分解能で得られている。

ナノ構造のSTM発光は、まだ応用された系が多くないのが現状であるが、近い将来、様々なナノ粒子を始めとする実用に即した系の光学特性を調べる上で重要な役割を担うものと期待される。

6 光STMとその応用

STMと光励起を組み合わせることにより、ナノ粒子系の分光学的な情報をSTMの空間分解能で得ることができる^{1),2),32)-35)}。5章で述べたSTM発光測定では、試料をトンネル電流により励起して発光スペクトルを測定するが、光STMでは、試料を光照射により励起して光誘起トンネル電流を測定する。光STMを用いて分光測定を行う場合、試料電圧あるいは励起光波長がエネルギー分解の手段を与える。前者は、温度によるフェルミ準位の幅がエネルギー分解能を制限するため、10meV以下の分解能を得るには、極低温の測定環境が必要になる。そこ

◎特集

で室温条件においても高いエネルギー分解能を実現するためには、後者の励起光波長を用いた分光を用いればよい。

光STMを用いる場合、暗状態のトンネル電流と区別するため、通常は光照射を周期的にオン・オフしながらトンネル電流-試料バイアス (I-V) 特性を計測することで、明状態・暗状態の I-V 特性を同時に取得する。これを用いて、光トンネル電流を試料バイアスの関数として求めることで局所的なポテンシャルやキャリア密度などの情報を得ることができる³⁶⁾⁻³⁸⁾。さらに、量子光学の技術との融合、つまり、フェムト秒程度の極短時間の幅をもつ光パルスをSTMと組み合わせることで、フェムト秒の時間スケールで生じるダイナミクスをSTMの空間分解能で測定可能な顕微鏡が開発されている³⁹⁾⁻⁴³⁾。こうした技術により、ナノ粒子系の超高速キャリアダイナミクスの解析が可能となりつつある。

半導体量子ドット系の光励起では、生成した電子や正孔、励起子が、狭い空間に閉じ込められる効果によって生じた量子化準位や強いクーロン相互作用などを介して応答特性が現れる。マクロな光学的手法では、励起光の強度、波長、偏光方向、パルス幅などを変化させて励起状態を作り、キャリアの運動量、スピン・位相のコヒーレンス状態、緩和、散乱過程、多体効果などが、波長や時間分解スペクトルに基づき評価される。この際、サイズや形状、環境のゆらぎに由来する不均一なスペクトル広がり問題となるが、光STMでは、原理的に単一ドットの分光を行うことができるため、これを回避することができる。

図11は、原子間力顕微鏡 (AFM) の導電性の探針を試料に接触させて測定した InGaAs 量子ドットを含む試料の光電流スペクトルである⁴⁴⁾。量子ドットは、n-i-p 構造をもつ GaAs の i 層に挿入されており、励起光源には波長可変のレーザを用い、測定温度は 4.2K である。量子ドット内で発生した励起状態の情報を光電流として取り出すため、一般的なフォトダイオードの構造になっている。n-i-p 構造の逆方向バイアス電圧 V_B を十分高くしておけば、ドット内で生成された電子と正孔は、放射性再結合するよりも早くドットの閉じ込めポテンシャルをトンネルし、それぞれ逆方向にドリフトするため、光電流として検出される。励起波長が量子ドット準位間エネ

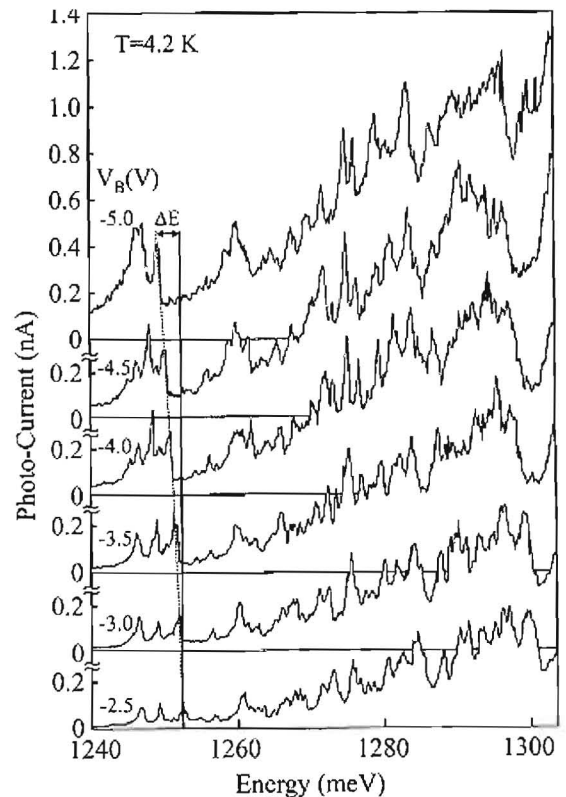


図11 導電性 AFM 探針を試料に接触させて測定した InGaAs 量子ドット周辺の光電流スペクトル。

ルギーに一致すると共鳴的に光電流が増大するため、その波長分光スペクトルからドットの準位に関する情報が得られる。図11では励起波長エネルギーが 1350meV 以下の領域にそのピークが現れている。図11から得られる別の面白い情報として、量子閉じ込めシュタルク効果がある。逆方向電圧の印加により、ドット内の伝導帯にある電子と価電子帯にある正孔の波動関数は、互い違いの方向にシフトする。それと同時に、伝導帯側の準位は相対的に低下し、価電子帯の準位は上昇する。つまり、逆方向電圧の増加により、量子準位の間隔が狭まっている様子が見取れる。

この例のように導電性探針を接触させる測定法では、試料に n-i-p 構造のようなフォトダイオードの構造を用意する必要がある。それゆえ、探針が接触している最表面から、量子ドットが 40nm ほど埋め込まれているため、空間分解能がやや低下している。実際、観測されるピークは、探針直下にあるドット単体ではなく、周囲の数個の信号が重畳されている

ことが指摘されている。一方、光STMを用いた場合、n-i-p構造以外の構造に対しても、十分高い逆バイアスを印加することで量子ドットを含む領域でバンドが湾曲し、量子ドット内で生じた電子・正孔を光電流として計測できる可能性がある。実際には表面準位を避けるためドットを被覆する必要があるが、被覆層を十分薄くすることで、高い空間分解能が期待される。

ナノ粒子系の光STMに関連する重要な効果として、電場増強効果が挙げられる。STM探針部分に入射するp偏光成分は、表面増強ラマン測定でよく知られているように、探針あるいは試料の形状効果により局所的に増強される。例えば、プラズモンが励起される条件で、探針直下の光電場強度が500倍増強された報告がある⁴⁵⁾。金属ナノ粒子系の測定の場合、さらに増強効果が大きくなる。STMが発明されてまもなく、探針増強電場効果を利用するラマン分光や第二次高調波発生測定が提唱された⁴⁶⁾。最近では、導電性AFM探針やSTM探針を用いた探針増強ラマン散乱により、孤立した単層カーボンナノチューブ、歪みシリコン、DNA2重螺旋からなるネットワーク構造、フラーレン薄膜、有機色素分子などを観察した例が報告されている^{47),48)}。金属ナノ探針によるラマン散乱光の増強度は数千倍から数万倍程度が、分子イメージングの空間分解能は15nm程度が実現されている。ナノ粒子系への応用は報告例がないが、興味深い展開が期待される。

さらに、ナノ粒子系では、粒子近傍に局在した表面プラズモンが励起される。ナノ粒子系の表面プラズモンを光STMで測定した例はないが、金属平板に対しては多くの報告例がある。STMを使うと、表面プラズモンは(i)トンネル接合の加熱、(ii)プラズマ場の整流効果によって、トンネル電流に付加的な成分として寄与する。特に後者は、トンネル接合の非線形I-V特性に基づいて計測できる。つまり、レーザー光によって励起された振動数が ω のプラズマ場によって、トンネルギャップにかかる電圧が振幅 ΔV で変調されるとき、 d^2I/dV^2 の項に ΔV^2 に比例する項の寄与が残る。これをロックイン検出すれば、プラズマ場が検出できる。特に、励起光の入射角度がプラズモンやポラリトンの共鳴条件を満たすとき、この効果は増大し、STMを用いて測定可能となる⁴⁹⁾。

7 まとめ

個々のナノ粒子の物性評価について、いくつかの代表的な材料を例とし、試料の作成法や留意点を含め、STM/STS及びその関連技術を適用する可能性、得られる情報について述べてきた。ナノ粒子を用いた新しい機能材料・素子開発の試みは、今後、益々盛んになるものと思われる。最初に述べたように、いくつかの粒子の、また、粒子内での平均的な情報では材料の正しい評価には限界があり、新しい機能創成を目指した構造設計を可能にし、ナノ粒子の活用をさらに押し進めるためには新しい技術導入が必要不可欠である。本稿で紹介した計測技術が今後の展開に役立てば幸いである。

[参考文献]

- 1) 実戦ナノテクノロジー・走査プローブ顕微鏡と局所分光, 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋 編, 裳華房, 2005.
- 2) 朝倉物性物理シリーズ・極限実験技術・走査プローブ顕微鏡, 重川秀実 朝倉出版, 2003.
- 3) フラーレンの化学と物理 篠原久典・齋藤弥八, 名古屋大学出版, 1997
- 4) H. Shinohara: *Rep. Prog. Phys.* **63** (2000) 843.
- 5) A. Taninaka, K. Shino, T. Sugai, S. Heike, Y. Terada, T. Hashizume, H. Shinohara *Nano Lett.* **3** (2003) 337.
- 6) A. Taninaka, H. Kato, K. Shino, T. Sugai, Y. Suwa, S. Heike, Y. Terada, T. Hashizume, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 3226.
- 7) S. Iijima, *Nature* **354** 56 (1991).
- 8) N. Fukui, A. Taninaka, T. Sugai, H. Yoshida, S. Heike, M. Fujimori, Y. Terada, T. Hashizume, H. Shinohara, *J. Nanosci. Nanotech.* **7** (2007) 4267.
- 9) カーボンナノチューブの基礎と応用, 齋藤 理一郎, 篠原久典, 培風館, 2004.
- 10) M. Berthe, S. Yoshida, Y. Ebine, K. Kanazawa, A. Okada, A. Taninaka, O. Takeuchi, N. Fukui, H. Shinohara, S. Suzuki, K. Sumitomo, Y. Kobayashi, B. Grandidier, D. Stievenard, H. Shigekawa, *Nano Lett.* **7** (2007) 3623.
- 11) Y. Konishi, Y. Sainoo, K. Kanazawa, S. Yoshida, A. Taninaka, O. Takeuchi, H. Shigekawa, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193410.
- 12) K. Kanazawa, S. Yoshida, A. Taninaka, K. Nakamura, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 7 (2008) in print.
- 13) Jhinwhan Lee et al., *Nature* **415** (2003) 1005.

- 14) K. Suenaga, T. Okazaki, K. Hirahara, S. Bandow, H. Kato, A. Taninaka, H. Shinohara, S. Iijima, *Appl. Phys. A* **76** (2003) 445.
- 15) P. Liljeroth, P. A. Zeijlmans van Emmichoven, S. G. Hickey, H. Weller, B. Grandidier, G. Allan, and D. Vanmaekelbergh. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 086801.
- 16) 単一電子トンネリング概論 春山純志, コロナ社 (2002)
- 17) T. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 196804.
- 18) P. Liljeroth, K. Overgaag, A. Urbieto, B. Grandidier, S. G. Hickey, and D. Vanmaekelbergh. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 096803.
- 19) M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science* **281** (1998) 1647.
- 20) S. Rao, K. Mantey, J. Therrien, A. Smith and M. Nayfeh, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 155316.
- 21) X. H. Qiu, G. V. Nazin and W. Ho, *Science* **299** (2002) 542.
- 22) R. Berndt, J. K. Gimzewski and P. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3796.
- 23) P. Schmidt, R. Berndt and M. I. Vexler, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 246103.
- 24) M. J. Romero, C. -S. Jiang, R. Noufi and M. Al-Jassim, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 143115.
- 25) Z. -C. Dong, X. -L. Guo, A. S. Trifonov, P. S. Dorozhkin, K. Miki, K. Kimura, S. Yokoyama and S. Mashiko, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 086801.
- 26) N. Nilus, N. Ernst and H. -J. Freund, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 115421.
- 27) W. Bente, N. Nilus, N. Ernst and H. -J. Freund, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 045403.
- 28) G. S. McCarty, J. C. Love, J. G. Kushmerick, L. F. Charles, C. D. Keating, B. J. Toleno, M. E. Lyn, A. W. Castleman Jr., M. J. Natan and P. S. Weiss, *J. Nanoparticle Res.* **1** (1999) 459.
- 29) F. Silly, A. O. Gusev, A. Taleb, F. Charra and M. -P. Pileni, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5840; *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4013; *Mater. Sci. Eng. C* **19** (2002) 193.
- 30) T. Tsuruoka, Y. Ohizumi and S. Ushioda, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 1064.
- 31) E. Čavar, M. -C. Blüm, M. Pivetta, F. Patthey, M. Chergui and W. -D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 196102.
- 32) S. Grafström, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1717.
- 33) 重川秀実, 表面科学 **20** (1999) 337.
- 34) 吉田昭二, 蟹谷裕也, 武内修, 重川秀実, 表面科学 **28**, 2 (2007) 111.
- 35) 重川秀実, 吉田昭二, 寺田康彦, 武内修, 大井川治宏, 固体物理, **42**, 501 (2007) 795.
- 36) O. Takeuchi, S. Yoshida, and H. Shigekawa, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3645.
- 37) S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, O. Takeuchi, Y. Okada, and H. Shigekawa, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 026802.
- 38) S. Yoshida, Y. Kanitani, O. Takeuchi and H. Shigekawa, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 102105.
- 39) M. Yamashita, H. Shigekawa and R. Morita, Femtosecond Nanometer Technology, Springer, (2004).
- 40) O. Takeuchi, M. Aoyama, R. Oshima, Y. Okada, H. Oigawa, N. Sano, H. Shigekawa, R. Morita and M. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3268.
- 41) Y. Terada, M. Aoyama, H. Kondo, A. Taninaka, O. Takeuchi and H. Shigekawa, *Nanotechnology* **18** (2007) 044028.
- 42) H. Shigekawa, S. Yoshida, O. Takeuchi, M. Aoyama, Y. Terada, H. Kondo and H. Oigawa, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 2348.
- 43) H. Shigekawa, O. Takeuchi and M. Aoyama, *Sci. & Technol. of Advanced Materials*, **6** (2005) 582.
- 44) E. Beham, A. Zrenner, G. Böhm, *Physica E* **7** (2000) 359.
- 45) W. Denk and D. W. Pohl, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, (1991) 510.
- 46) J. Wessel, *J. Opt. Soc. Am.* **B2** (1985) 1538.
- 47) 井上康志・市村垂生・渡辺裕幸・河田 聡, 表面科学 **26**, (2005) 667.
- 48) Surface-Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications; K. Kneipp, M. Moskovits and H. Kneipp eds., *Topics Appl. Phys.*, **103** (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006).
- 49) U. D. Keil, T. Ha, J. R. Jensen, and J. M. Hvam, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3074.