

3.3 超高速現象計測技術の開発とナノ物質・材料への応用

超高速現象計測グループ 北島 正弘

1. 研究背景

次世代の光・電子デバイスに要求される素子サイズ、周波数特性は、固体中の電子の典型的な散乱長および散乱時間である20 nm、10 fsに迫っており、これを実現するためには、ナノ構造の電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動に関する動的な超高速過程を実時間観測できる手法を確立することが急務である。すなわち、デバイスのサイズが電子の散乱長と同等かそれ以下のバリスティックな領域に入ると、(従来の拡散的な領域よりも高密度集積、高速動作が可能であるが)材料におけるコヒーレントな量子過程、特にキャリア輸送やスピンのデコヒーレンス等に強い影響を及ぼす電子とフォノンとの相互作用を理解することが要求される。光が固体に照射されると、固体中では電子・正孔の励起と同時に格子との強い相互作用が始まる。またプラズモンや励起子等多電子系の存在も考慮しなければならない。しかしながら、固体においてフェムト秒(fs)からピコ秒(ps)の時間スケールで起こる電子系と格子系との相互作用を直接観察するための有力な手段はこれまでに確立されていない。そこで、ナノ物質・材料系における超高速の量子現象を計測するためのコヒーレント分光技術の開発が重要となる。

本サブテーマにおける主たる研究手法はコヒーレントフォノン分光である。固体にフェムト秒($fs=10^{-15}$ s)の光パルス照射すると、上述したように電子の励起に伴い、位相のそろった格子振動(コヒーレント・フォノン)が励起される。その励起や緩和のダイナミックな過程には、固体の電子構造、フォノン・モードの対称性、励起光の強度、固体表面の状態などさまざまな要因が複雑に入り組んでいる。半導体、半金属・金属、絶縁体の結晶やナノ構造体を対象に、フェムト秒時間分解光学測定的手法を用いてコヒーレントフォノンやキャリア応答等を計測することにより、電子と格子が絡み合った光励起過程の超高速ダイナミクスを解明する。また金属ナノ構造体における局在プラズモン励起の研究にも取り組んでいる(研究対象の時間スケールを図1に示す)。

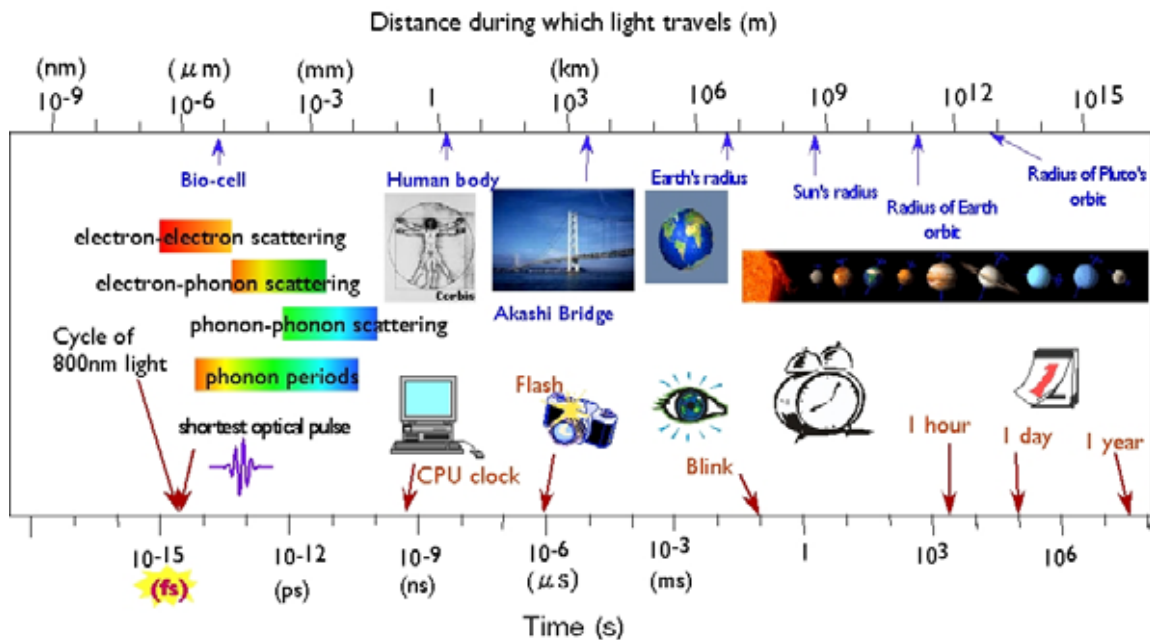


図1 さまざまな「超高速」現象の時間スケール(下軸)と、その時間の中に光が進む距離(上軸)。研究対象である固体中の電子やフォノンは、フェムト秒(fs)からピコ秒(ps)の間に生成し、「環境との」相互作用によりやがて消滅する。

2. 研究目的

サブ10 fsの超短パルスレーザーを光源とした時間分解ポンプ - プローブ分光測定装置 (図2) を構築し、ナノ物質・材料系におけるフェムト秒～ピコ秒の超高速の量子現象 (電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動に関する動的過程) を計測するための基盤技術を確立する。この技術を半導体・半金属材料、炭素系材料 (グラファイト、ダイヤモンドおよびカーボンナノチューブ (CNT等)) 及び金属ナノ構造体等の超高速光応答の解析・評価に応用する。超高速コヒーレント分光技術については、フェムト秒光パルスを用いた時間分解分光を用いてナノ構造の振動やキャリアの運動を時間領域で検出するに十分な時間分解能と検出感度を達成することをめざす。時間分解能を向上するために、サブ10 fsパルス光源を試作し10 fsの時間分解能および反射率 (透過率) 変化 $<10^{-7}$ の検出感度を達成する。

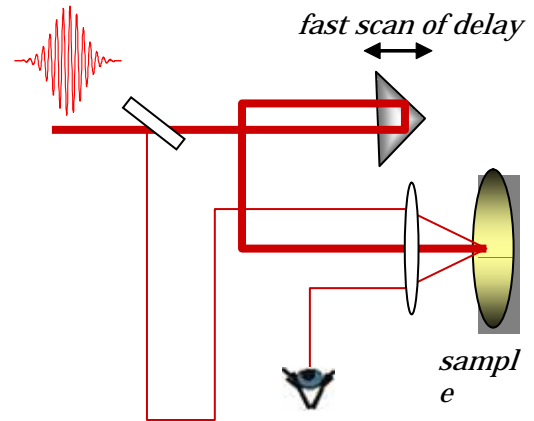


図2 時間分解ポンプ-プローブ分光測定系の概念図。コヒーレントフォノンやキャリアの高速応答を反射率変化として観測する。

3. 研究の計画

18年度は超高速時間分解ポンプ - プローブ反射率測定のために使用する超短パルスレーザー光源の製作を開始するとともに、以下のような実験を計画した:

- 既存のポンプ - プローブ反射率測定装置を用いて、金属・半導体におけるキャリア・フォノン間およびフォノン・フォノン間で起こる干渉のダイナミクスの観察を行う。
- 炭素系C-C振動のコヒーレントフォノンの検出を行う。結晶のコヒーレントフォノンの観測は振動数が10-15 THz ($300-500\text{ cm}^{-1}$) より低いモードに限られている。面内 E_{2g} 振動モードはグラファイト、CNTの研究に大変貴重なモードであるが、振動数が遙かに高く ($47\text{ THz}=1582\text{ cm}^{-1}$)、その観測には高い時間精度と同時に高い検出感度が要求されるため、これまでに時間分解測定は他グループでは行われていない。電気光学法により検出する方法の開発を開始する。
- 金属ナノ構造体の研究については、試料のプラズモン特性を理解するために金ナノ粒子超格子膜の光電場励起機構を調べる。そのため近接場顕微分光による局在プラズモン存在のイメージ化を行う。さらに色素分子などを用いて表面増強ラマン散乱を調べる。

4. 平成 18 年度の成果

1) 半金属におけるフォノンとキャリアの超高速ダイナミクス

フォノンのコヒーレント励起は超短パルスレーザーを結晶に照射したときに起こる一般的現象であり、それを実現するために必要な条件はラマン活性の振動モードをその振動周期より短いレーザーパルスで励起することである。格子ダイナミクスの時間分解測定については数多くの研究があるが、高パワーのレーザーパルスを用いた実験は僅かである。そのため、高密度光励起はフォノンの大振幅化を可能とするため、化学反応や相変態など物質の構造や性質をミクロレベルで制御する手法の開発に役立つと期待されるが、現象の理解は十分ではない。フォノンに関係する大抵の現象は古典的描像でも理解することができるが、極低温あるいは十分に短い時間スケールでは量子揺らぎの効果が重要となるであろう。通常、結晶を低いパワー (mJ/cm^2) で励起したとき、フォノン振幅は小さくまたパワーに対して線形に変化するのみである。この場合、コヒーレントフォノンの振動特性は単に結晶の性質を反映するだけであるが、高密度励起では ($\sim\text{mJ}/\text{cm}^2$) 大量のキャリアやフォノンの生成により様相は大きく変わる。即ち、フォノンフォノンカップリングや電子 - フォノンカップリングが強くなると予想される[1]。我々は高密度フェムト秒レーザーパルスにより、Peiers distortionを示すことで知られるビスマス[7]などの半金属のコヒーレント光学 A_{1g} フォノンおよび E_g フォノンの実験を行った。ここでは高密度fsレーザー照射で引き起こされる、コヒーレ

ントフォノンの量子性に関わると思われるいくつかの奇妙な挙動について報告する[2]。

用いたサンプルは(0001)面のBiおよびSbの単結晶であり、それらの結晶を7-300Kのサンプル温度で測定できるようクライオスタットに設置した。試料をクライオスタットの取り付け後、時間分解ポンプ-プローブ反射率測定を行った。測定に用いたレーザーは、中心波長800 nm、時間幅140 fsであった。反射率測定は2つの光学的な位置によりおこなった。等方的検出(isotropic)では、ポンプ光の偏光がbisectrix軸に対し平行であるのに対し、プローブ光の偏光配置になるようにした。プローブ光の反射は照射した光の偏光と同じ偏光で測定した。一方、非等方検出(電気光学的検出:EOサンプリング)では、プローブ光の偏光がbisectrix軸に対し、45度の角度で入射し、その反射光を2つの直交する(この場合binary軸とbisectrix軸に対して平行な)成分に分け、それらの差を検出した。等方的検出は A_{1g} のような等方的モードに、EOサンプリングでは E_g モードのような非等方的なモードの測定に適している。

図3は(室温で)励起光強度 0.02 mJ/cm^2 のポンプ光で励起されたBiとSbの等方的検出による反射率測定の結果である。反射率の時間変化($\Delta R/R_0$)はビートとして現れるフォノンの振動成分とそのバックグラウンドの成分である電子応答から成る。このようなポンプ光強度は低い条件ではBiならびにSbの時間分解反射率に観測される振動成分は全対称振動モードの A_{1g} フォノンのみ由来する。また振幅の減衰は指数関数に従う。得られた反射率測定の結果をフーリエ変換すると(図4)、Biでは2.93 THz、Sbでは4.54 THzにピークをもつシャープなローレンツ型をとる。

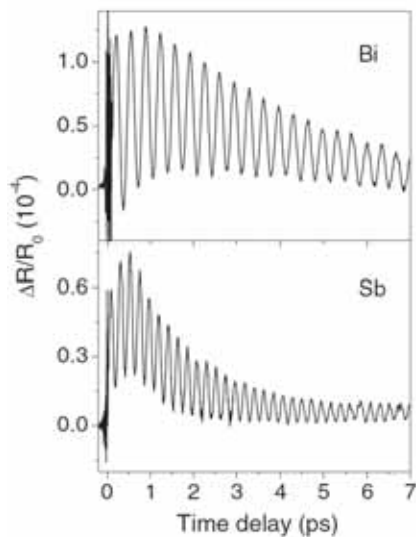


図3 低いポンプパワー ($F=20 \text{ mJ/cm}^2$) で励起されたBiおよびSbの時間分解反射率測定。

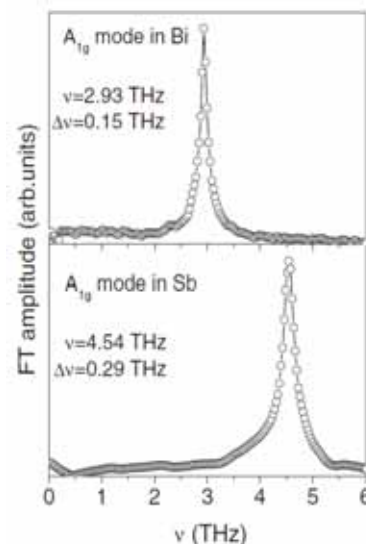


図4 時間分解反射率(図3)の振動部分のフーリエ変換(FT)スペクトル。 n :周波数($\text{THz}=10^{12} \text{ s}^{-1}$)。ポンプパワーは低く A_{1g} モードに対応するシャープなフォノンピークのみが生成される。

これらの試料を低温下(7 K)で高密度光励起(ポンプ光強度 $>1 \text{ mJ/cm}^2$)すると、様相は一変する。時間分解反射率に異なる振動数をもつモードに由来した複雑な振動成分が現れた(図5-7)。以下にその特徴を述べる:高励起になると、顕著なことは1) Bi、Sbともにフォノン振幅の減衰速度が大きくなる(=フォノンの寿命が短くなる)こと、2) 励起直後の振動数が低くなること、および3) 非等方的検出でも E_g モードが出現することである。2)のフォノンソフニングに関連して、 A_{1g} の振動を時間分解解析すると、時間に依存する周波数変動する現象(フォノンチャープ)が現れることが分かった。

さらに励起光強度を上げる($\sim 10 \text{ mJ/cm}^2$)と、(上記1に関連して)振幅が一旦減衰し復活する再帰現象(recurrence)が観測された。図8はBiの A_{1g} モードの再帰現象を示すが、同様の現象は E_g フォノンモードにも見られた。再帰現象の時間(t_c)は A_{1g} モードより E_g モードのほうが短く、また全対称モード A_{1g} の方が再帰現象はより明瞭に起きることが分かった(図9)。再帰現象に関連するスペクトルの1つの特徴は A_{1g}

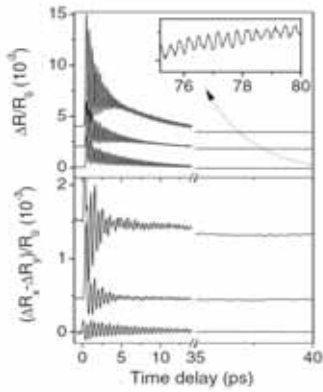


図5 高いポンプパワー(上から $F=5.9, 5.4, 1.9 \text{ mJ/cm}^2$)で励起されたBiおよびSbの時間分解反射率測定。a)等方的検出; b)非等方的検出(EO)。

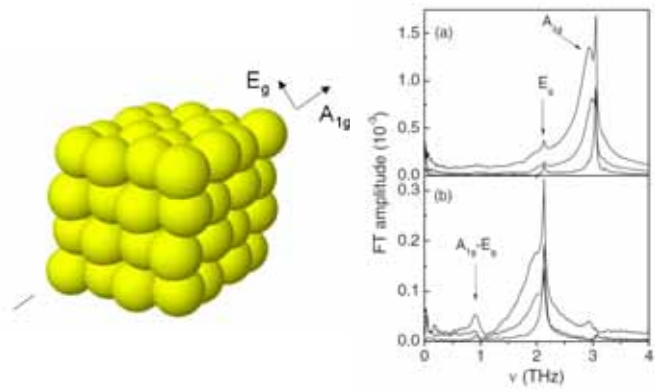


図6 Biの時間分解反射率(図5)の振動部分のフーリエ変換(FT)スペクトル。 n :周波数(THz= $10^{12}/s$)。高いポンプパワーで励起するとスペクトル形状は大きく変化する(図4を見よ)。モデル図:Biの構造とフォノンモード。

も E_g モードも共にFTスペクトルは非対称となり、それらの結合モード($A_{1g} \pm E_g$)が生成することである(図6,7)。これはこの領域では大振幅化によりフォノンが非調和振動していることを意味する。

実験結果をまとめると、高励起かつ低温の条件下では、 A_{1g} モードならびに E_g モードのフォノンの振動の同時励起が起き、それらの結合モードが観測される。ここで注意したいのは、励起光強度が十分強い場合にのみ2つのモードの結合モードが現れ、同時に再帰現象が起きるのである。結合モードの観測は、通常ではカップルしない2つのフォノンモードが相関を持つことを示している。

実験結果の意味について考察する。始めに、フォノン振幅の再帰現象について考える。見かけ上似たような再帰現象は理論的にも、実験的にも、既に多くの系で知られている;例えば、Rydberg原子、孤立系の分子振動、Jaynes-Cummingsモデルおよび物質波において見られるBEC等である[1]。このうち、ここで観測された対称性のモード A_{1g} の再帰現象はボーズ凝縮の場合に近いのではないかと推論される。これは対象が集団モード(フォノン)であり、Rydberg原子のように単一原子に関するものではないことによる。さて、我々はコヒーレントフォノンの消滅・復活現象が超短パルスレーザーで生成された結晶格子状態における非古典的特質に関係するのではないかと考えている。フォノン振幅の消滅は単にフォノンと環境(例えば励起キャリア)との相互作用による位相緩和によるものであるが、復活はフォノン場の量子的性質の現れであると示唆される。観測される消滅・復活は何であるか?単一の非調和性ポテンシャルの中の異なる振動準位(量子的振動子)間でおきるビーティングと見なすことができるのではないかと考えている[1]。 E_g の非調和性は E_g モードのチャープの小さいことから支持されない。よって E_g モードの再帰現象は違う原因によるものと考えられる。一方、2重縮退モード E_g モードの非調和性は大きくなく、観測された再帰現象は A_{1g} とは異なる。 E_g の再帰現象は単一のモード内での非調和性によるものではなく、2つのモードのカップリングによって支配されると考えられる。

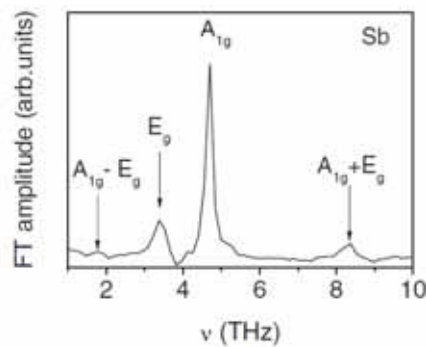


図7 Sbの時間分解反射率の振動部分のフーリエ変換(FT)スペクトル。 n :周波数(THz= $10^{12}/s$)。

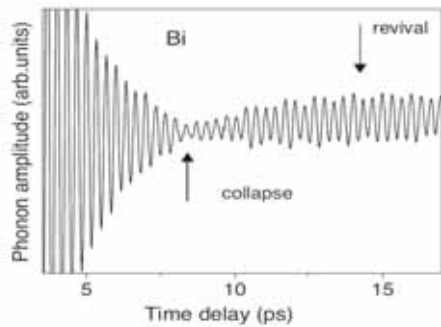


図8 Biのコヒーレントフォノンにおける再帰現象 (collapse-revival) ($F=9.5 \text{ mJ/cm}^2$)の観察。

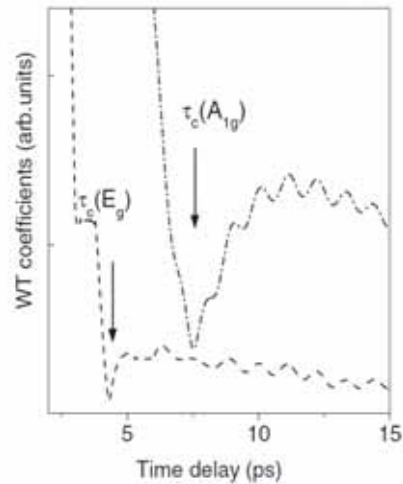


図9 ウェーブレット変換(WT)によるBiの A_{1g} および E_g モード振幅の時間変化。 E_g にも再帰現象が見られる。

最後に、結合モードとFTスペクトル上の非対称なピーク形状について考える。結合モードに関しては、3次並びに4次の非調和カップリングによる、異なる対称性を持つフォノン間でのカップリング、または電子励起による非間接なモード間のカップリングを考えればよい。非調和カップリングは、モードの広がりを引き起こすだけでなく、励起フォノン状態での縮退緩和による新たな周波数が出現を促し、量子ビートと呼ばれるうねりを生み出す。間接的なカップリングとしては、電子-フォノンカップリングが含まれる。このカップリングによりFTスペクトルは非対称なピーク形状を示す、ファノ型の量子干渉が示唆される。その形状は励起電子系(あるいはフォノン系)の連続状態の状態密度に依存して変化する[3]。ファノ形式による量子的カップリング現象の解析については現在もさらなる研究を行っている。

2) 炭素系材料のコヒーレントフォノンの検出

超短パルスレーザー光を用いてグラファイトなど炭素材料の過渡反射率測定を行うことにより、コヒーレントC-C振動の検出に成功した。図10は時間分解反射率測定の一例で、グラファイト(HOPG)の結果である。グラファイトには6つの光学フォノンモードがあり、そのうち、2つの E_{2g} モードがラマン活性である。 E_{2g1} はグラファイトの面間のずれ変位に関わる振動モードであり周波数は小さい($\sim 1.26 \text{ THz}$)。そのコヒーレントフォノンは時間分解反射率測定により既に観察されている。一方、 E_{2g2} は面内でのC-C(sp_2)伸縮振動モードであり(周波数 $\sim 47.5 \text{ THz}$)、ラマン分光ではG-ピーク(graphite peak)とも呼ばれ、グラファイトの結晶性の議論にしばしば利用されるモードであるが、コヒーレントフォノンの観測はこれまでは報告されていない。我々はこれを $<10 \text{ fs}$ パルスレーザーを用いてコヒーレント E_{2g2} 光学フォノンの観測を行った。試料は、主に高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を用いた。ポンプ-プローブ反射率測定は、反射率変化の異方的成分のみを検出するために、電気光学(E-O)サンプリング法により行った。用いた $<10 \text{ fs}$ 光源の中心波長は 395 nm であった。検出されたE-O信号の時間変化には、 $t=0$ 付近の電子的応答に引き続き、周期の異なる2つの振動成分が観測された。このうち、長周期(770 fs)の振動成分はグラファイトの面間振動 E_{2g1} に対応するコヒーレントフォノンである。図10で観察される一周期21 fsの振動(周波数 $=47 \text{ THz}$)が面内振動 E_{2g2} のコヒーレント光学フォノンに対応する。計測されたデータの時間変動解析によると、光励起初期における周波数変動(フォノンチャープ)などに通常のラマン測定では予測し得ない興味ある結果が得られている(これらについては現在論文執筆であり、ここでは詳しくは述べられない。次回報告ということでお許し願いたい)。

ダイヤモンド単結晶について、同様の手法でポンプ・プローブ測定を行い、 40 THz という高振動数(周期25 fs)のC-C(sp_3)振動に対応する光学フォノンの時間分解観測にも成功した。(詳細については石岡による「萌芽研究報告書」(本報告書内)を参考にされたい)[4]。

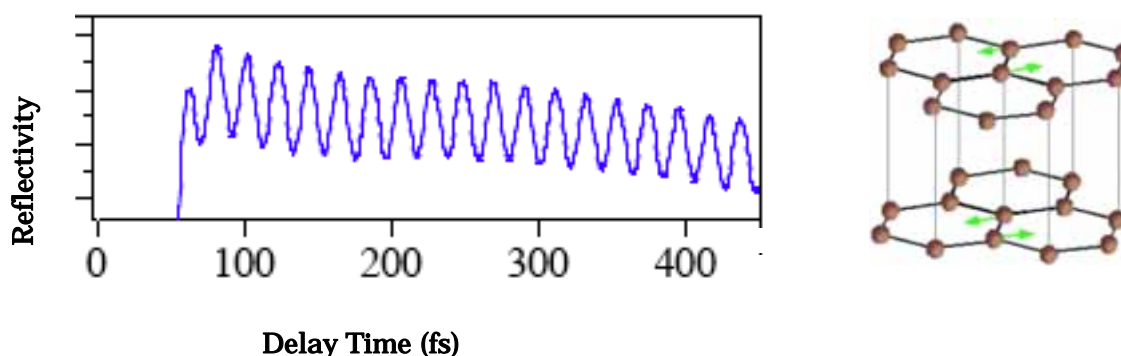


図10 グラファイトの時間分解反射率測定。振動成分は周期21fsであり、これはグラファイト面内におけるコヒーレントc-c伸縮振動 (E_{2g} 光学フォノン) に対応する (右モデル図)。

3) 金属ナノ構造体における局在プラズモン特性

AuやAgなどの貴金属の粗い表面、もしくはそれらの微粒子表面に吸着した分子からのラマン光散乱強度は、自由粒子の散乱断面積から予測されるよりも 10^{5-6} 倍高い値を示す。この現象は、表面増強ラマン散乱 (SERS) として知られている。

SERS現象を説明するメカニズムとして、貴金属ナノ粒子のプラズモンによる電場増強が重要な役割を果たすとする電磁 (EM) 増強と呼ばれている機構が有力である。SERS過程を理解しその制御を目指すには、プラズモンの空間分布とその他の性質についての知識が必要不可欠である。

単分子レベルでのSERSにおいて、hot spotと呼ばれる局在プラズモン共鳴がラマン増強の要因であると考えられてきた。したがって、hot spotの物理的性質の理解とその存在の可視化は重要である。貴金属球状ナノ粒子のダイマーに対する電磁気学に基づいた最近の計算は、放射場が粒子と粒子の間の空間で強く増強されることを明らかにした。このような構造はhot spotのモデルとして考えられるが、現時点において、顕微鏡によるダイマー構造の観察や放射場の分布の観察に関する報告例はない。

ここでは、金ナノ粒子ダイマーについての、近接場二光子誘導光ルミネッセンス (TPI-PL) 及びラマン像による金ナノ粒子のhot spot像を報告する。Hot spotのこのような高分解直接光学像は、hot spotの構造理解とSERS過程における粒子間の電磁場効果の理解に必要不可欠なものである。

金ダイマーは、trimethoxy[3-(methylamino)propyl]silane処理したカバーガラス上の金ナノ粒子集合体から用意した。金ナノ粒子の直径100 nmであった。試料はこのカバーガラスに、メタノール/水に溶かしたローダミン6G (R6G) 分子をスピンコートすることで作成した。R6G分子が基板に均一に分布しているとすると、分子密度は $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 当たり、15分子以下と見積もられる。試料の形態は、走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) と原子間力顕微鏡 (AFM) を使って観察を行った。SNOM観察はアパチャー (直径50-100 nm) のついた光学ファイバプローブを備え、測定は室温・大気圧下で行った。TPI-PLとラマン散乱の励起には、チタンサファイアレーザー ($\lambda = 780 \text{ nm}$, $< 100 \text{ fs}$) および、He-Neレーザー ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) をそれぞれ用いた。放射されたPL (およびラマン散乱光) は対物レンズで集光し、アバランチフォトダイオード (ポリクロメーターCCD) で検出した。近接場ラマンスペクトルについては走査領域の30 nmごとに測定した[5]。

図11aは試料表面のトポグラフ像である。孤立したナノ粒子だけでなく、ダイマー化したものも見られる。粒子間の距離が、電磁場増強に重要な役割を果たすことが知られている。トポグラフ像からは、粒子間距離が10 nm以下であることは確認できる。図11bと11cにTPI-PL像を示す。

ダイマー化したものは、孤立した単原子より強いTPI-PLを示している。また、励起確率の高いところが、粒子間に局在化している。これらの観察結果は、電磁場の分布の計算とよく一致している。このことから、電場増強の空間分布は、励起されたプラズモンモードによるものであると結論付けられる。ダイマーからのPL励起確率が、入射光の偏光方向に強く依存していることも注目すべき点である。この観察

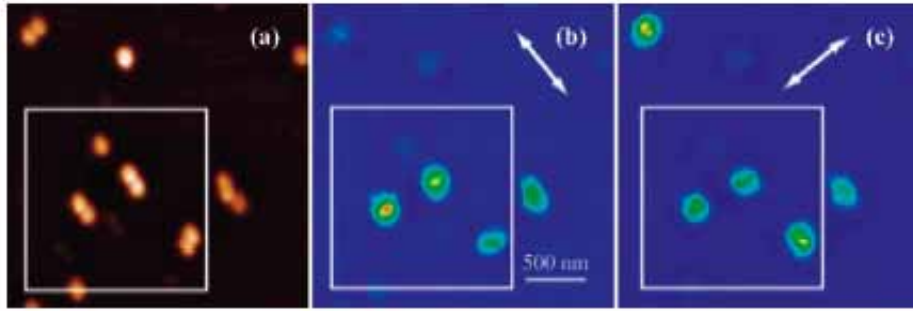


図11 (a) 金ナノ粒子ダイマーおよび孤立金ナノ粒子のトログラフ。白枠は図12のイメージに対応する領域を表す。(b,c) 異なる入射偏光 (矢印) でとられたTPI-PL イメージ。イメージサイズ: $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$

結果は次のように説明できる。ダイマー構造は孤立した原子と違い、2つの球のカップリングがあるため異方的である。このことから、電場増強が入射光の偏光方向に依存する。粒子間のサイトの電場増強が最大になるのは、入射光の偏光方向がダイマーの軸と平行になるときである。一方、最小となるのは、入射光の偏光方向がダイマーの軸と直角になったときである。この点も電磁気学に基づいた計算とよく一致し、粒子間のサイトが強い電場増強に寄与していることを証明している。

ダイマーのTPI-PLスペクトルには、約550と660 nmにピークが存在している。これらのバンド位置はナノロッドのものとはほぼ一致している。したがって、ダイマーのPLメカニズムは本質的にナノロッドと同じであると考えられる。

図12aはダイマーサイト (A) のR6Gに対する典型的なラマンスペクトルである。観測されたラマンシフトは、これまでに報告された値とよく一致している。1340および1580 cm^{-1} のラマンバンドでモニターした近接場像を、図12bと12cにそれぞれ示す。2つの像はほぼ同じ結果を与えている。粒子が無いところと、孤立原子だけのところはどちらも、ラマン信号を与えない。このことは、ナノ粒子のダイマー構造 (A-B) が、ラマン増強の本質であることを示している。ダイマー (A) に対するSERS信号を見ると、粒子間サイトで著しいことが分かる。このことは、TPI-PL (図11bと11c) と同じである。したがって、SERSにおいて粒子間のhot spotが重要であることを再び示している。

さらに、大きな面積の2次元アレイ構造膜では、面全体に渡って電場が増強することが近接場 (TPI-PL) 顕微鏡観察から明らかとなったこの結果は局在プラズモンのカップリングが起きていることを明瞭に表す。また、光透過スペクトルには長波長側 (600-900 nm) に幾つかのプラズモンの吸収ピークが観察された。これらのピークは金ナノロッドの長軸方向の励起に現れるものと同様に構造膜の長軸方向の励起に帰属され、プラズモンカップリングに関係することが示唆される。ホットスポットにおけるラマン散乱分光については、高感度化を行い、より高い空間分解能のラマンイメージングを得ている。[6]さらに、このようなSERSのイメージング測定を金ナノ粒子2次元構造体への応用を行っている。

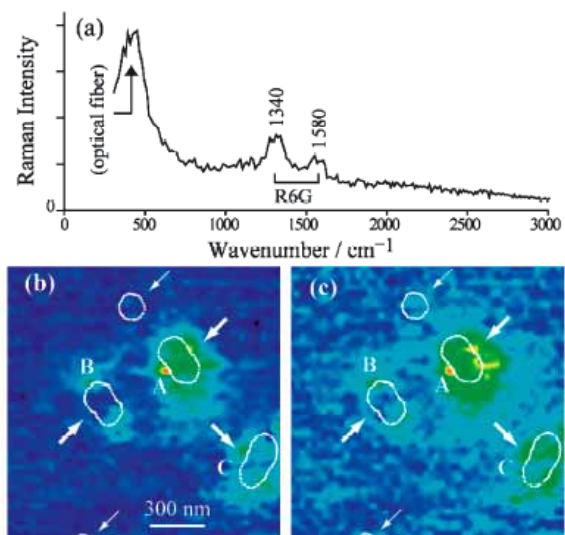


図12 (a) 金ナノ粒子ダイマー部でとられた色素分子R6GのSERS スペクトル (A). (b,c) それぞれ1330 and 1580 cm^{-1} とバンドの近接場ラマン像。白線は金ナノ粒子の輪郭を表す。太線および細線はそれぞれダイマーおよび孤立粒子を表す。イメージサイズ: $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$

5. 今後の方針

18年度で得られた技術と知見を基に、以下のような研究の展開を図る：

- 1) 炭素物質系における電子・フォノンダイナミクス測定については、ダイヤモンドおよびグラファイトではコヒーレントC-C振動の検出でたので、今後電子と格子間でのエネルギー移動など相互作用ダイナミクスに関する計測へと展開する。またCNTやグラフェンなどナノ物質への応用を図る。
- 2) 金属・半導体における時間分解反射率測定については、励起キャリア（電子・正孔プラズマ）間で起こる量子干渉のダイナミクスの計測と解析をさらに詳細に行う。異常な2次元的な電子特性を有するBi薄膜/Si系の電子・格子相互作用の研究に着手する。
- 3) 金属ナノ粒子構造の局在プラズモン励起イメージングについては、より実用性の高い金属ナノ粒子2次元構造体へと計測実験を拡張する。プラズモン・分子間結合に関する時間分解計測技術の検討を開始する。

並行して、超高速時間分解ポンプ・プローブ光学測定さらなる高時間分解能化・高感度化、計測エネルギー領域の拡張など、測定基盤の充実を図る。

謝 辞

本報告書のなかで紹介された成果の大半は共同研究によるものである。成果1)と2)は当グループ石岡邦江主幹研究員、加藤景子博士、筑波大長谷宗明助教授、ロシア固体物理研究所O.Misochko教授、ピッツバーグ大学H.Petek教授、および中国人民大R.Lu博士、また3)については当グループK.M.Hossain博士、島田透博士、分子研岡本裕巳教授、および井村考平博士等、多くの共同研究者との協力によって得られたものです。この場を借りて感謝に意を表します。

参考文献

- [1] Misochko O V, Hase M, Ishioka K and Kitajima M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92**, 197401
- [2] O.V. Misochko, K. Ishioka, M. Hase and M. Kitajima, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 156227 (**Selected for the IOP Select**)
- [3] O.V. Misochko, K. Ishioka, M. Hase and M. Kitajima, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) ,10571-10584 (**Selected for the JPC 2006 BEST PAPERS**)
- [4] Kunie Ishioka, Muneaki Hase, and Masahiro Kitajima and Hrvoje Petek, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **89** (2006) , 231916 (2006)
- [5] Kohei Imura, Hiromi Okamoto, Mohammad K. Hossain, Masahiro Kitajima, *Chem. Lett.* **35** (2006) , pp 78-79.
- [6] K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, and M. Kitajima, *Nano Letters* **6** (2006) , pp.2173-2176.
- [7] T. Dumitrica, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 1