

走査型トンネル顕微鏡探針増強ラマン分光法にむけた探針の開発

(東北大院理*,鹿児島県環境保健センター**)

○太田陽*, 吉留雅仁**, 堀本訓子*, 福村裕史*

【序】近年、ラマン分光を原子間力顕微鏡と組み合わせることで、十数 nm の空間分解能でラマンスペクトルを測定することが可能であることが報告されている¹。これは探針先端近傍でプラズモンが励起され表面増強が起こるためである。サブナノメートルの高い空間分解能を有する走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた場合、理想的にはSTMに近い空間分解能でラマン分光が可能になると期待される。本研究では、STM探針下においてラマン分光法を実現する為に、表面増強効果が期待される銀を素材としたSTM探針の開発を行った。またその探針を用い、カーボンナノチューブのラマンスペクトルの空間分布の測定を試みた。

【実験】銀を用いた探針を得る為に、純銀線及び銀-銅合金線(銀:95%, 92.5%)の電解研磨を行った。電解研磨に用いた溶液は0.48 M KOH、12 wt% NH₃、0.048 M HNO₃の混合溶液である。対向電極として金線を用い、両電極間にAC 25 Vを印加した。銀-銅合金線はその後、同溶液を用い探針先端にDC 3 V(正極: Au 負極: Ag)を印加した。STMで測定する試料は高配向熱分解グラファイト基板の上にカーボンナノチューブを分散させたものを使用した。カーボンナノチューブはDMFに分散させた後に、グラファイト基板上に展開した。Ar⁺レーザー(488 nm, 1 mW)を試料に照射しラマンスペクトルの測定を行った。ラマンシグナルの空間分布測定には光電子増倍管を用いた。

【結果と考察】Fig.1に純銀探針のSEM像を示す。純銀探針の先端形状は鋭利であったが、STM測定においては、測定中に突然電流値が乱れるなど、安定した測定が出来なかった。また原子分解能も得られなかった。これは素材として純銀が軟らかい為と考えられる。そこで、より硬い素材として知られる銀-銅合金線を用いた。AC 25 Vの電解研磨後の銀95%探針のSEM像をFig.2-a)に示す。AC 25 Vだけでは、先鋭化することは出来ず、STM測定も困難であった。そこで、AC 25 Vの電解研磨後に探針先端に対してDC 3 Vを印加することにより、探針先端の粗さを取り除き、鋭利にすることに成功した。Fig.2-b)にDC 3 V印

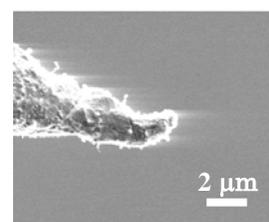


Fig.1 純銀探針のSEM像

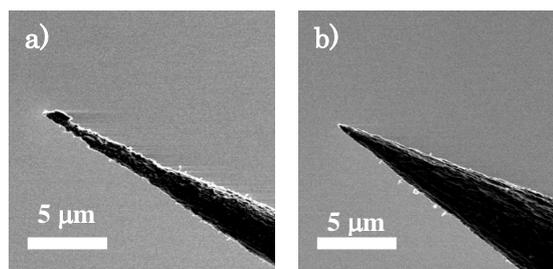


Fig.2 銀95%探針のSEM像

a)DC 3 V印加前 b)DC 3 V印加後

加後の銀：95%探針のSEM像を示す。この探針を用いてSTM測定を行ったところ、長時間安定して測定を行うことができ、グラファイトの原子像も観測出来たことから、十分に原子分解能のある探針であることが確認出来た。同様にして銀：92.5%線の電解研磨を行ったところ、銀：95%探針と同様に先鋭化することに成功した。また、STM測定を行ったところ、十分な原子分解能が得られた。しかし、銀：95%探針に比べて形状の再現性が悪かった。従って、STM探針下におけるラマンスペクトル測定においては、銀：95%探針を用いた。

Fig.3-a)にグラファイト及びカーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す。グラファイトは 2716 cm^{-1} 、カーボンナノチューブは 2673 cm^{-1} にそれぞれピークが観測された。 2673 cm^{-1} のピーク強度を、Fig.3-b)に示すSTM像と同時に測定し、画像化したものをFig.3-c)に示す。Fig.3-c)において白い部分は 2673 cm^{-1} のシグナル強度が強い、つまりカーボンナノチューブがより多く存在しているところを意味している。STM像とラマン像のミスマッチは、トンネル電流が流れる場所と電場増強が生じる場所とずれがあるためと考えられる。今後は、単一分散されたカーボンナノチューブや官能基修飾した数十ナノ程度の金ナノ微粒子を用いることで、より高い空間分解能でラマン測定を行う予定である。

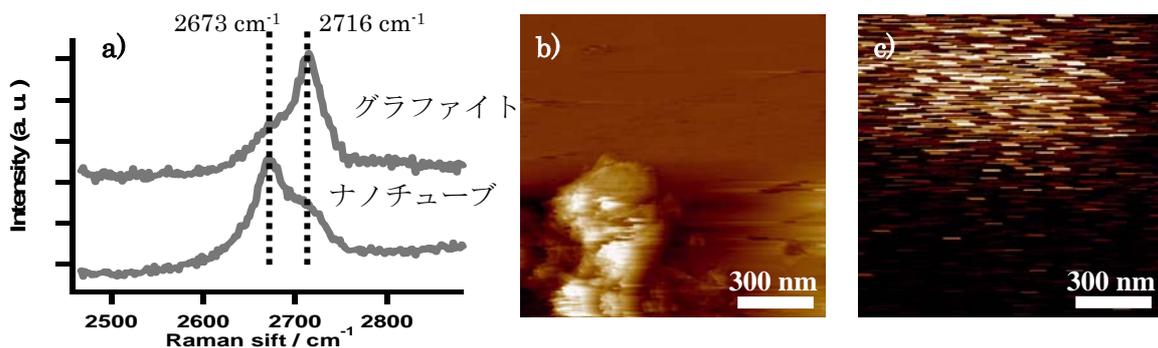


Fig.3 a) グラファイト及びカーボンナノチューブのラマンスペクトル b) 試料表面のSTM像
c) b)のSTM像に相関したラマン像(2673 cm^{-1} のピーク)

【参考文献】

- 1) N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin, L. Novotny, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2533 (2005)