

金ナノプレートの STM 誘起発光の観察

(東北大院理*, 東北大理学部**)

○堀本訓子*,大内孝雄**,吉田啓二*,太田辰巳*,太田陽*,福村裕史*

【序】金などの貴金属ナノ粒子は光と強く相互作用し、電子の集団的振動である表面プラズモンが励起される。貴金属ナノ粒子における表面プラズモンの共鳴波長はナノ粒子の材質、大きさ、形状や周囲の材質によって敏感に変化する。これを利用して貴金属ナノ粒子はバイオセンサーやナノサイズの各種素子などに応用されている。従来の方では個々の貴金属ナノ粒子の表面プラズモンを調べるには位置分解能が十分でないことが多い。一方走査型トンネル顕微鏡(STM)は原子レベルの分解能を有しており、STM 探針は非常に小さい領域から低エネルギーの電子を放出することができる。金属表面を STM で走査すると発光が起こることが知られている(STM 誘起発光)。金属表面からの STM 誘起発光は、STM 探針から表面への非弾性電子トンネル(IET)によって励起された表面プラズモンが輻射緩和して起こる。このため、STM を使用することにより、貴金属ナノ粒子の形状と表面プラズモンを同時に高い分解能で調べることができると期待される。金のナノプレートは特に光と強く相互作用することが報告されており[1]興味深い。このため、本研究では金ナノプレートの STM 誘起発光を調べた。

【実験】金ナノプレートは塩化金酸をクエン酸で還元して作製した。金ナノプレートを含む溶液を酸化インジウムスズ(ITO)基板とともに遠心分離機で回転させた後、超音波洗浄を行い金ナノプレートを ITO 基板上に固定化した[2]。この基板を 1,6-ヘキサジチオールに 16 時間浸漬した後に測定に用いた。測定には倒立顕微鏡(オリンパス社 IX70)、高感度 CCD(Roper 社 Cascade)、アバランシェフォトダイオード(PerkinElmer 社 SPCM-AQR-14)からなる光学系と組み合わせた STM(NT-MDT 社 SMENA)を用いた。STM 探針はタングステンのワイヤーを電解研磨することにより作製した。

【結果・考察】図 1 に ITO 上の金ナノプレートの STM 像を示す。バイアス電圧(V_t)は -0.870V (STM 探針が負)であり、トンネル電流(I_t)は 0.134nA である。金ナノプレートが明瞭に観察され、その表面は原子レベルで平坦である。図 2 にこのナノプレートの一部を STM で観測($V_t = -2.47\text{V}$, $I_t = 0.134\text{nA}$)するのと同時に測定した CCD 画像を示す。金ナノプレートの上を走査している時のみ STM 誘起発光が観察され、ITO の上を走査している時には観測されなかった。発光強度のバイアス電圧に対する依存性を図 3 に示す。 -2.0V よりバイアス電圧の絶対値が小さい時には発光はほとんど観測されず、 -2.0V より絶対値が大きい時に発光強度が徐々に増加した。Venkateswarenらは金の粒子状薄膜の STM 誘起発光強度のバイアス電圧依存性を測定し、発光強度

のピークとなるバイアス電圧が金の凝集具合により変化し、ピーク位置が金の表面プラズモンモードに対応すると報告している[3]。このことから図3の発光強度の増加は金ナノプレートの面に垂直な表面プラズモンモードに対応している可能性があると考えられる。今後発光スペクトルを観測し、STM 探針の位置による発光強度・スペクトル依存性やバイアス電圧を変化させたときの発光の変化等を調べることにより、STM 誘起発光の機構を詳細に調べ金ナノプレートのプラズモン共鳴について検討する予定である。

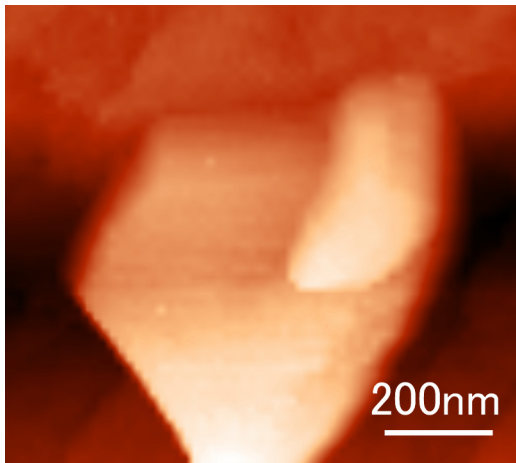


図1：ITO 表面上の金ナノ粒子のSTM 像($V_t = -0.870\text{V}$, $I_t = 0.134\text{nA}$)



図2：図1の金ナノプレート上をSTM で測定($V_t = -2.47\text{V}$, $I_t = 0.134\text{nA}$)しながら同時に測定した CCD 画像

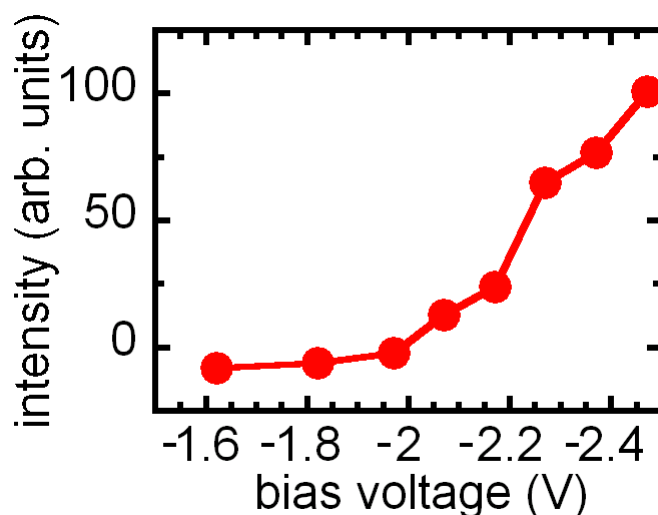


図3：STM 誘起発光強度のバイアス電圧依存性

[1] N. N. Horimoto, K. Imura, H. Okamoto, Chem. Phys. Lett. submitted (2008)

[2] D. H. Dahanayaka, J. X. Wang, S. Hossain, L. A. Bumm, J. Am. Chem. Soc. 128, 6053 (2006)

[3] N. Venkateswaren, K. Sattler, J. Xhie, M. Ge, Surf. Sci. 274, 199 (1992).