

3P092

ナノ構造を有する金基板を用いた走査型トンネル顕微鏡探針下における ラマン分光測定

(東北大院理*, 東北大理学部**) 太田陽*, 石田千緒**, 堀本訓子*, 福村裕史*

【序】走査型トンネル顕微鏡 (STM) はサブナノメートルの高い空間分解能を有し、固体表面や表面に吸着した分子の構造解明に広く用いられている。近年、走査型プローブ顕微鏡の金属探針先端やナノメートルオーダーの凹凸を有する基板表面に、プローブ光を集光することで励起される局所表面プラズモンを利用し、単一分子分光測定を試みが行われている^{1,2}。STM とラマン分光を組み合わせた場合、理想的には STM に近い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 探針下でのラマン分光法の実現の為に、ナノスケールの凹凸を持つ表面増強ラマン散乱 (SERS) 活性な金基板を作製し、試料としてメチレンブルーを吸着させた STM 探針を用いた。また、金基板上において STM 探針を走査し、表面構造の違いによる信号の増強を調べた。

【実験】天然マイカ (Nilaco) へ Au (Nilaco, 99.95 %) を真空蒸着させ、金基板とした。STM 探針として、電解研磨した W 線 (Nilaco, 99.95 %, ϕ 0.20 mm) を用いた。電解質溶液は 2.0 M NaOH 水溶液を用い、対向電極はステンレス板を用いた。W 線を正極、ステンレス板を負極とし、直流 2.0-2.5 V 印加した³。作製した W 探針を、 10^{-3} M メチレンブルー水溶液に 24 時間浸すことで試料とした。作製した STM 探針の評価は、高配向熱分解グラファイト (HOPG) (NT-MDT, ZYB) の STM 測定により行った。ラマンスペクトルの測定は、金基板表面上にアプローチさせた STM 探針先端に、He-Ne レーザー (632.8 nm, 1.0 mW) を照射し行った。

【結果と考察】作製した W 探針の SEM 像を Fig.1 に示す。この W 探針にメチレンブルーを修飾し、HOPG の STM 測定を測定したところ、グラファイトの原子像が観測出来た。従って、作製した STM 探針は十分に原子分解能を有する STM 探針であることが確認出来た。この探針の先端部の曲率半径は 20 nm 以下と求められ、プラズモン増強領域が十分に小さいことが予想される。

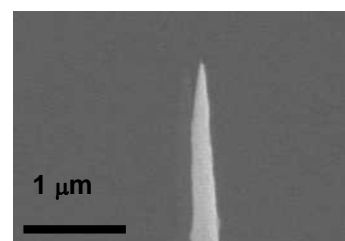


Fig.1 作製した W 探針

この STM 探針を用いて測定した、金基板表面の異なる構造 (領域 1、2) の STM 像を、それぞれ Fig.2 に示す。領域 1 は 5 nm 以下の凹凸が顕

著に観測された。領域 2 は 5 nm 以下の凹凸も観測されるが、領域 1 ではあまり観測されなかった 5-10 nm 程度の凹凸が顕著に観測された。また、領域 1、2 において STM 探針を走査しながら、Fig.3 に示すようにプローブ光を探針先端に集光し測定した、メチレンブルーのラマンスペクトルを Fig.4 に示す。1636 cm^{-1} の C-C の伸縮振動、1395 cm^{-1} に C-N の伸縮振動に対応するピークが観測された。それぞれ領域 1,2 において STM 探針を走査した場合、スペクトルに違いが見られた。領域 2 上で探針を走査した場合、領域 1 上の走査時には観測されなかった 1431 cm^{-1} の C-H 変角振動に対応するピークがより強く観測され、また 1636 cm^{-1} と 1395 cm^{-1} のピーク強度も増強した。これは領域 1 と領域 2 とでの、それぞれの表面構造に依存した、電場増強効果の違いによるものと考えられる。今後、電場増強効果の表面構造依存性を調べ、基板表面の凹凸を反映したラマンスペクトルの空間分布測定を行う予定である。

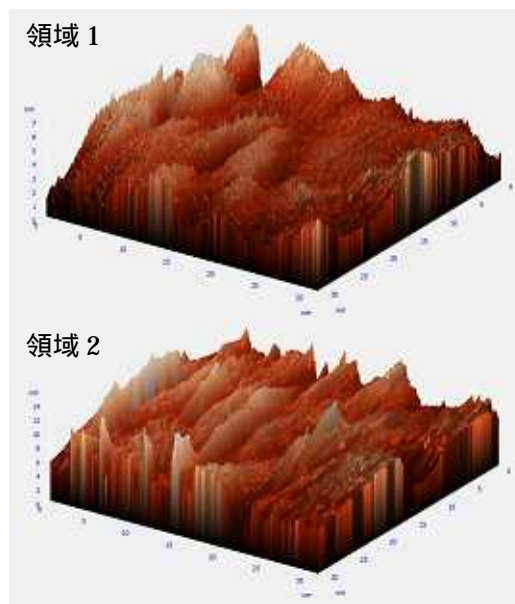


Fig.2 金基板表面(領域 1,2)の STM 像 (30 x 30 nm^2)

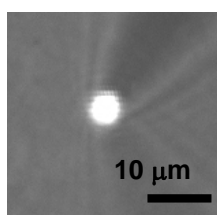


Fig.3 探針先端プローブ光を集光した時の CCD 像

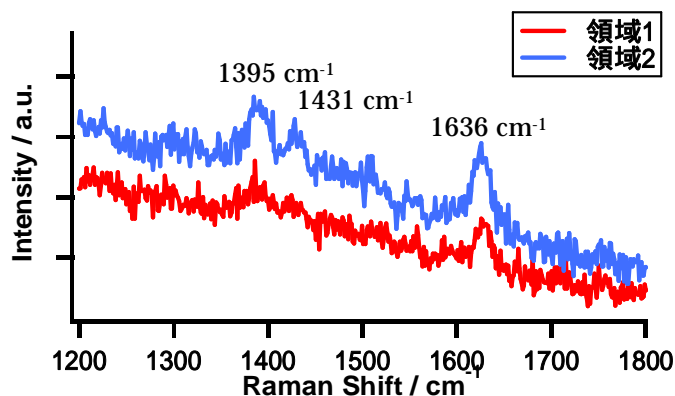


Fig.4 メチレンブルー修飾 W 探針先端からの表面増強ラマン散乱スペクトル

【参考文献】

- 1) L. Novotny, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2533 (2005)
- 2) R. Zenobi, et al, *Nano Lett.*, **7**, 1401 (2007)
- 3) F. Muller, et al, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3970 (1999)