

3P059

STM 探針増強下における Gap-mode 活性及び不活性混在基板を用いた カーボンナノホーンの発光及びラマン分光測定

(東北大理¹, 東北大院理²)

○千葉裕介¹, 藤田康彦², 佐藤宏一², 梶本真司², 堀本訓子², 福村裕史²

[緒言] 走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子分解能を持ち、固体表面や表面に吸着させた分子の常温・大気圧下でのナノスケールの観察が可能である。さらに、近年では貴金属を素材とした探針と基板間の gap に光を照射し、その gap-mode プラズモンを誘起させることにより生じる増強電場を利用し、探針直下の微小領域における分光情報を選択的に得る手法が開発されている。しかし、gap-mode プラズモンは探針の形状や基板により容易に変化してしまうため、探針や基板の効果を相対的に比較することは困難である。本研究では、一つの基板の中で gap-mode による増強の程度を実験的に見積もることを目的とし、高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上に金ナノプレート固定した gap-mode 活性及び不活性混在基板を作製し、その上にカーボンナノホーン (CNH) を分散させたものを試料とした。この試料を、STM で観測することで CNH の分散の程度を評価し、分光測定を行った。

[実験] STM 探針は、金線を電解研磨することで作製した¹。電解研磨には、エタノール : HCl = 1 : 1 の混合溶液を用いた。対向電極には金線を用い、両電極間に DC 2.4 V を印加して研磨した後、エタノールで洗浄し乾燥させた。得られた探針の曲率半径は、SEM 像から約 15nm ~ 30nm であった。金ナノ粒子水溶液中に HOPG を設置し、遠心分離 (1000 G, 10 min) 行った後に超音波洗浄を行うことにより、HOPG 上に金ナノプレートを圧着させ、基板とした²。その基板の上に CNH 水溶液をスピコートまたは、スプレーで吹き付け乾燥させ、試料とした。ラマンスペクトル測定は、He-Ne レーザー (632.8 nm, 5mW) を用いた。

[結果と考察] Fig.1-a) に CNH 水溶液及び HOPG のラマンスペクトルを示す。

1590 cm^{-1} と 1341 cm^{-1} に CNH に帰属されるラマンスペクトルが観測された。Fig.1-b) に、金ナノプレート上に金探針が存在する場合と存在しない場合の発光ス

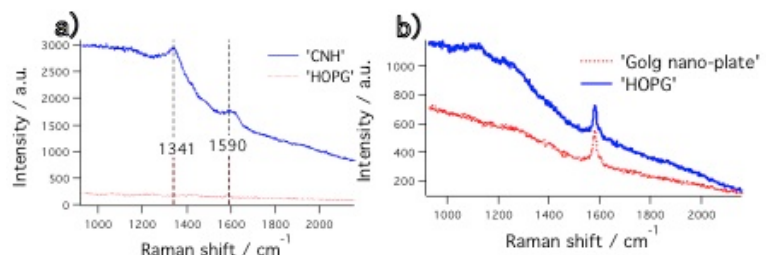
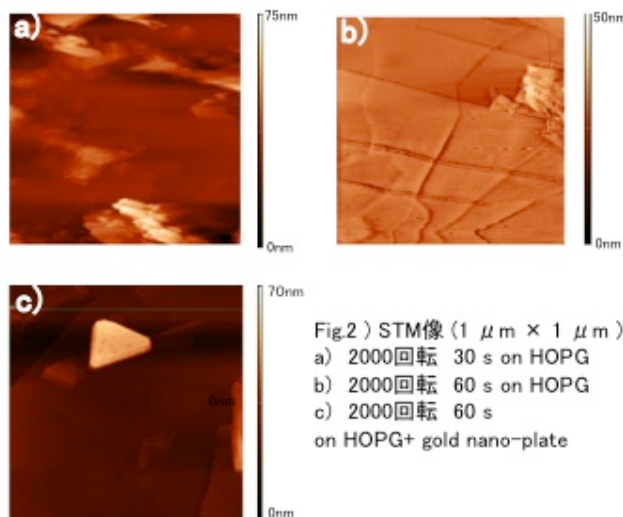


Fig.1) a) CNH水溶液およびHOPG b) STM探針直下におけるラマンスペクトル

ペクトルを示す。金探針が存在する場合のみ、ブロードな発光が観測された。これは金探針と金ナノプレート間に生じた **gap-mode** プラズモンに由来する発光であると考えられ、この領域内に分子が存在すれば、電場増強効果が期待できる。また、この発光を観測することにより、金探針先端に確実にレーザー光が照射されていることが確認できる。

Fig.2 a)~c)に CHN 溶液を HOPG 上に 2000 回転 30 秒、2000 回転 60 秒、金ナノプレートを圧着した HOPG 上に 2000 回転 60 秒の条件でスピコートした STM 像を示す。2000 回転 30 秒の条件では CNH が多量に付着してしまうが、さらに 30 秒スピコートを行うことで CNH が適度に分散された。この条件で金ナノプレートを固定した試料では金



ナノプレートは観測されたもののその上に CNH が付着しなかった。これは、HOPG よりも金の方が CNH との相互作用が弱く、スピコートにより CNH が金表面から容易に脱着してしまうためではないかと考えた。

Fig.3)は、金ナノプレート上に CNH 水溶液をスプレーで吹き付けた試料の STM 像と領域1及び領域2を走査中に観測したラマンスペクトルを示す。領域1は Fig.1-a) のラマンスペクトルと同様に 1590, 1341 cm^{-1} 付近に CNH に帰属されるピークが表れ、低波数側に発光が観測された。一方、領域2では HOPG のみにレーザー光を集光したものと同様のラマンスペクトルが得られた。しかし、STM 像から Fig.2-c) のような金ナノプレートの存在が確認できなかった。本発表では、スプレー法で金ナノプレート上に CNH を付着させて、分光測定を行った結果を報告する。

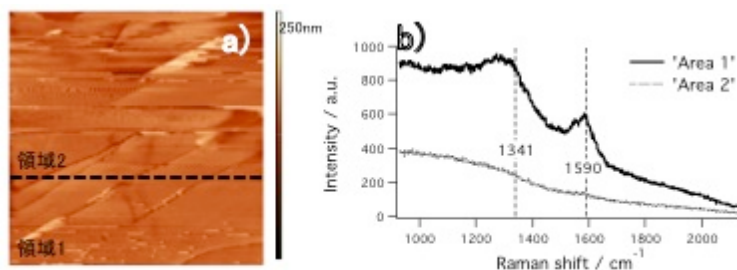


Fig.3) a) STM像 (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) b) ラマンスペクトル

【参考資料】

- 1) B. Pettinger, et al, *Rev. Sci. Instr.*, 75, 4 (2004)
- 2) L. A. Bumm, et al, *J. Am. Chem. Soc. Comm.*, 128, 6052 (2006)

