

分子修飾 STM 金探針を用いたプラズモン増強ラマン 散乱測定：基板形状の効果

(東北大院理) ○佐藤宏一、藤田康彦、梶本真司、堀本訓子、福村裕史

【序】近年、走査型プローブ顕微鏡と表面プラズモンを組み合わせることで試料表面のナノスケール分光が試みられている。このような研究では、複雑な形状を持った金属の基板やナノ構造体上に観測分子を分散させることが多い。この際、均一に分子を分散させることが難しいため、測定されたシグナルには基板の形状と分子の吸着量の両方が寄与している可能性が考えられる。このため、基板の表面プラズモン特性をより定量的に評価できる新しい手法が望まれている。本研究では探針側に分子を固定して励起光を探針先端に集光し、基板を近づけ、そこからの増強ラマン散乱光を観測した。このような手法を用いることで、測定中も光照射されている分子数を一定に保つことができるため、様々な形状の基板に生じる表面プラズモンの解析が可能になると期待される。具体的には、ベンゼンチオール(BT)を化学吸着させた金探針を作製し、平滑な基板と凹凸を有する基板に近づけることでラマンおよび発光スペクトルを得た。また、探針-基板間の間隙におけるギャップモードプラズモン励起下で、レーザーの偏光や強度を変化させ、スペクトルの定量的な評価を試みた。さらに、フォトンマッピング像を STM 像と同時に取得し、基板形状と増強ラマン散乱光強度の関係を調べた。

【実験】凹凸を有する基板は、マイカ上に金を真空蒸着させることにより作製した。平滑な基板は、作製した金蒸着基板を窒素雰囲気下でアニーリング処理することにより得た¹。探針は金線を電界研磨することにより作製した²。電界研磨後、piranha 溶液に浸漬して表面の有機物を除去した。その後、BT/エタノール溶液(10^{-2} M)に3日間浸漬し、エタノールと水で洗浄後、窒素ガスで乾燥させた。この BT 修飾金探針を用い、探針先端に He-Ne レーザー(632.8 nm)を照射しながら STM 測定を行った。測定は室温・大気圧下で行った。なお、探針の長軸に対して平行な偏光を p 偏光、それに垂直な偏光を s 偏光と定義した(Fig. 1(b) inset 参照)。また、用いた実験系では基板側をピエゾ素子で動かすことにより走査しており、STM 探針と光学系は固定されているため、その相対位置は不変である。

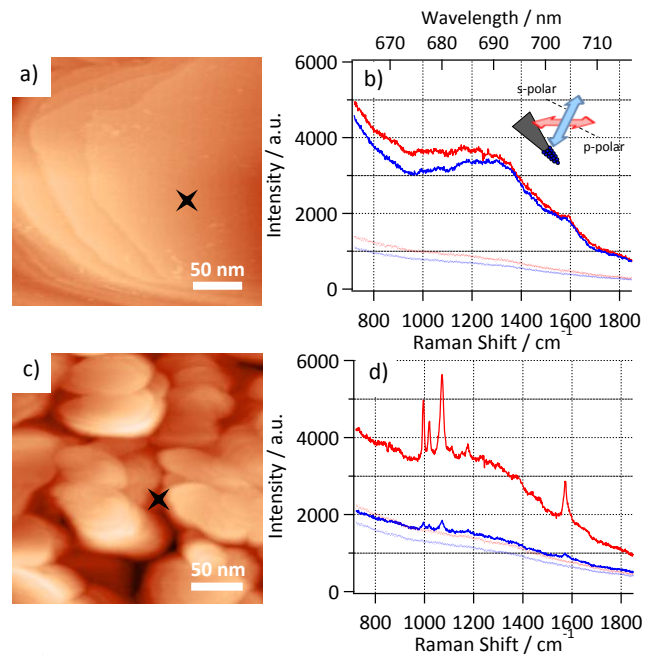


Fig. 1

a), c) STM images of Au(111) substrate and Au-evaporated film
 b), d) Raman spectra of BT adsorbed Au-Tip on Au(111) substrate and Au-evaporated film
 — Substrate approached (p-polarization)
 Substrate retracted (p-polarization)
 — Substrate approached (s-polarization)
 Substrate retracted (s-polarization)

【結果と考察】 Fig. 1(a), (c) に平滑な基板及び凹凸を有する基板の STM 像を示す。それぞれの基板を探針との距離が 1 nm 程度になるまで近づけた状態で p 偏光、s 偏光を照射して得たスペクトル、また基板を探針から数 μm 遠ざけた状態で取得したスペクトルを Fig. 1(b), (d) に示す。両基板共に、基板を探針に近づけた場合のみ、ブロードな発光が観測された。これは、金のバンド間遷移に由来すると考えられる。さらに凹凸を有する基板上では、この発光に加えて BT に帰属されるラマンシグナルが観測された。これは、基板の凹凸に由来する表面プラズモンがギャップモードプラズモンを強く誘起したためと考えられる。なお凹凸を有する基板上ではシグナル強度に強い偏光依存性が見られ、BT の C-S 伸縮振動に対応する 1072 cm^{-1} のラマンピークで比較したところ p 偏光照射時には s 偏光照射時の 15 倍の増強ラマンが観測された。

Fig. 2(a) に様々な強度のレーザー光を凹凸を有する基板の探針先端に照射したときのスペクトルを示す。また、Fig. 2(b) に、 1072 cm^{-1} のラマン強度と 690 nm の発光強度をレーザー強度に対してプロットしたグラフを示す。ラマン強度は、レーザー強度が 80 kW/cm^2 以下では線形的に増加するが、それ以上になると減衰し 300 kW/cm^2 の強度では観測できなくなった。この結果から、ギャップモードプラズモンの誘起に伴って生じる強い増強電場内では、分子の分極率が変化しにくくなるのではないかと考えられる。一方、発光強度は、 110 kW/cm^2 以下では急激に増え続けているが、それ以上になるとゆるやかに増加していった。

Fig. 3(a), (c) に p 偏光及び s 偏光を照射しながら得た凹凸を有する基板の STM 像を示す。また、これらの STM 測定と同時に取得したフォトンマッピング像を Fig. 3(b), (d) に示す。なお観測波長は、 679 nm (1072 cm^{-1}) である。ギャップモードプラズモンの誘起によって生じる増強電場分布は p 偏光と s 偏光で大きく異なっていることが確認できる。これは、基板表面に誘起される表面プラズモンの偏光依存性の差異を反映していると考えられる。

【参考文献】 ref.1 : C. Nogués et al., Surface Science., 573, 383,(2004)
ref.2 : B. Pettinger et al., Rev. Sci. Inst., 75, 4,(2004)

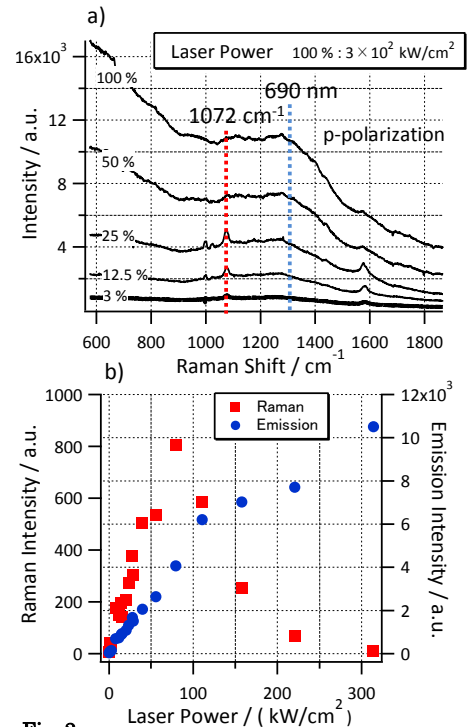


Fig. 2
a) Laser power dependence of Raman spectra of BT
【Set Point : 0.037 nA, Bias Voltage : 1.0 V, p-polarization】
b) Laser power dependence of Raman and emission intensity

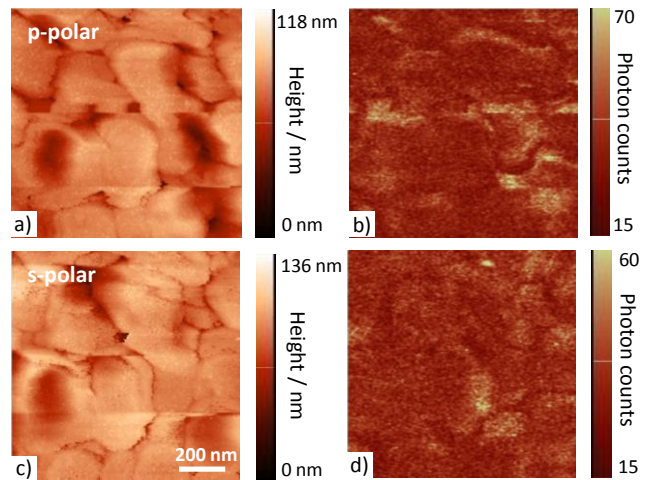


Fig. 3 STM(a, c) and photon mapping images(b, d) simultaneously obtained with p-polarized light (a, c), and s-polarized light (b, d), respectively.