

### 3P067

STM 探針増強ラマン分光法におけるトンネル電流及び電圧の効果  
：温度が発光に与える影響

(東北大院理) 藤田康彦、梶本真司、堀本訓子、福村裕史

Effects of tunnel current and bias voltage on STM-tip enhanced Raman spectroscopy: Influence of temperature on photoluminescence

(Tohoku Univ.) Yasuhiko Fujita, Shinji Kajimoto, Noriko Horimoto, Hiroshi Fukumura

[序] 探針増強ラマン分光法(TERS)は、プローブ顕微鏡の貴金属探針先端にレーザー光を集光することによって生じる表面プラズモン共鳴を利用し、探針直下のラマン分光情報を 15 nm の空間分解能で取得できる手法である<sup>1</sup>。我々は、STM と TERS を組み合わせた装置を開発し、金探針とベンゼンチオール修飾金ナノプレート間に生じるギャップモードプラズモン増強ラマン散乱( $1072\text{ cm}^{-1}$ )及びブロードな発光(655, 688 nm)を観測し、それらにはトンネル電流及びバイアス電圧依存性があることを見いだした(Fig.1)。より高い電流を印加した場合には、より低い電圧でブロードな発光が増強し始めることから、トンネルギャップ間に印加したエネルギーの総量、つまり温度上昇による影響が示唆された。このブロードな発光のメカニズムを解明するため、金探針のみを光照射し、発光の温度依存性を調べた。その結果、金探針周囲の温度上昇に伴って、発光強度が増大する現象が観測された。本発表では、発光スペクトルの温度依存性や繰り返し加熱による発光強度変化測定、活性化エネルギーを算出した結果を報告する。

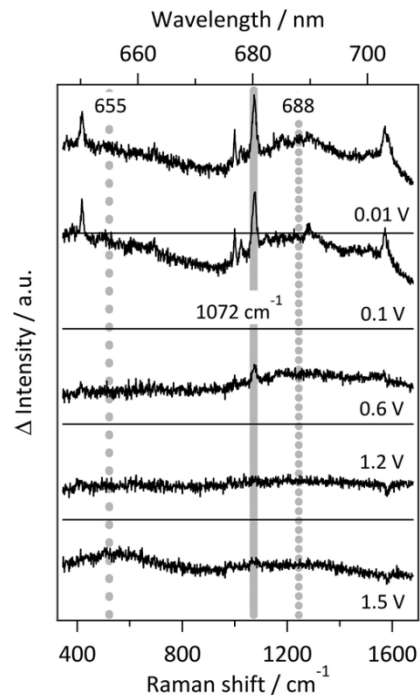


Fig.1 STM-TERS スペクトルの電圧依存性

[実験] 金探針は、金線( $\phi 0.25\text{ mm}$ )を塩酸 : エタノール = 1 : 1 の体積比で混合した溶液に 1~2 mm 程度浸漬し、対向電極との間に DC2.4 V を印加し作製した<sup>2</sup>。金探針は励起光に対しておよそ 45 度に取り付けた(Fig.2)。励起光は He-Ne レーザー(633 nm)を用い、10 倍の対物レンズ(作動距離 200 mm)を用いて探針先端に集光照射した。金探針の加熱は、先端が直径 3 mm に加工したリング状銅線( $\phi 0.5\text{ mm}$ )を半田ごての先端に取り付けることにより行った。このように遠隔に熱源を置くことにより、対物レンズに対する熱の影響を減らした。スペクトルの積算時間はすべて 30 s である。測定は大気圧下で行った。

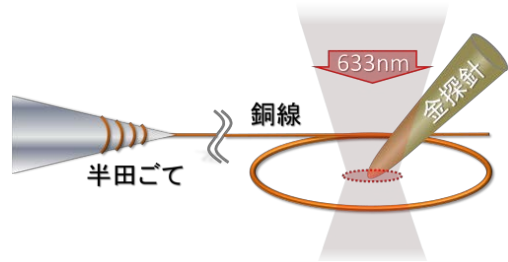


Fig.2 本研究の概念図

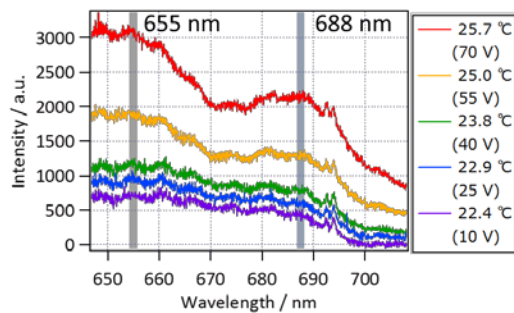


Fig.3 周辺温度に依存した金探針の  
発光スペクトル

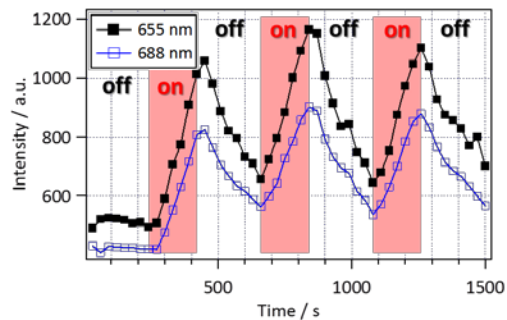


Fig.4 繰り返し加熱のオンオフを行った場合の  
発光強度プロット(赤色部分が加熱中)

[結果と考察] Fig.3 に交流電源の電圧を 10~70 V まで変化させたときの金探針の光励起発光スペクトルを示す。655 nm と 688 nm に発光に由来する二つのピークが観測された(692~693 nm の 2 本のピークはチップホルダーからの発光である)。なお、スペクトル中に表記した温度は、それぞれの電圧で加熱した際のリング状の銅線の温度を放射温度計で測定したものであり、探針先端の温度を示すものではない。また、すべてのスペクトルは、探針がない状態で測定したスペクトルをバックグラウンドとして差し引いて表示した。探針がない場合にはバックグラウンド強度は一定であった。3.6 °C の温度上昇で発光強度が最大 5.5 倍増大した。Fig.4 に加熱(70 V)のオンオフを繰り返した場合の 655 nm と 688 nm の発光強度の変化を示す。いずれの発光も可逆的に増減を繰り返したことから、温度上昇による探針先端の形態変化によるものではないと考えられる。Fig.5 に発光強度の対数を温度の逆数に対してプロットしたグラフを示す。直線でフィッティングした傾きから活性化エネルギーを求めると、655 nm と 688 nm のピークでそれぞれ約 3.06 eV と 3.44 eV であった。

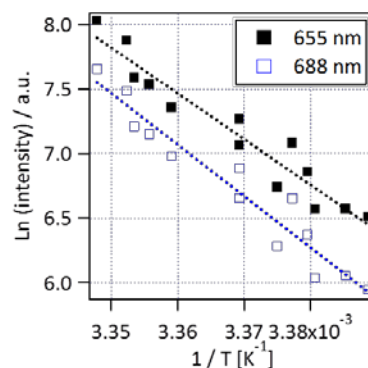


Fig.5 金探針の発光の周辺温度依存性  
(Ln(intensity) vs. 1/T プロット)

これらの結果から、金 20 量体などのナノクラスターが付着している探針を仮定し、発光強度の増大に関する仮説を立てた。励起光を照射すると金ナノクラスター中の電子が HOMO から 1.96 eV(633 nm)だけ高い準位(LUMO+n)へ電子励起される(Fig.6)<sup>3</sup>。さらに熱生成によりそこからさらに 3.44 eV 高い準位へと熱励起される。その後、電子緩和した後、正孔と電子の再結合により可視域へ発光する。しかし、温度上昇による探針の熱膨張により入射光の焦点が探針の先端から外れ、光の照射面積が増大し、あたかも発光が増加したように見えた可能性も考えられる。

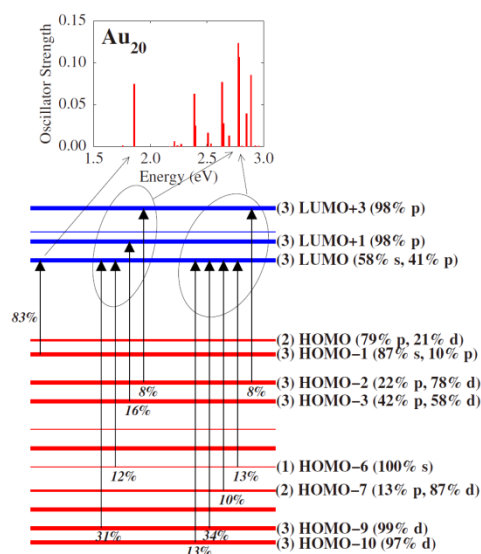


Fig.6 金 20 量体の準位図<sup>3</sup>

- [1] J. Steidtner, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100, 236101 (2008)
- [2] B. Ren, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 4 (2004)
- [3] J. C. Ibrodo, et al., *Phys. Rev. B*, 76, 205422 (2007)