

4D13

分子修飾 STM 金探針を用いたギャップモードプラズモン増強ラマン 散乱測定:STM-ラマン同時マッピングによるホットスポット形成条件の評価

(東北大院理) 佐藤宏一、堀本訓子、藤田康彦、梶本真司、福村裕史

Gap-mode TERS of molecules adsorbed on an STM tip: evaluation of hot spot formation condition by STM-Raman simultaneous mapping

(Graduated School of Science, Tohoku University) Koichi Sato, Noriko Horimoto, Yasuhiko Fujita, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】

貴金属の基板とSTM探針の間のギャップモードプラズモンを用いた探針増強ラマン散乱(Gap-mode STM-TERS)は、nmオーダーの空間分解能で試料の分光情報を得られる有効な手法である¹。Gap-mode TERSでナノ構造を持つ基板を用いた場合に、ラマン強度が基板上の各位置で大きく変化することが報告されている²。このようなラマン強度の変化が試料表面に存在する分子の数の違いに由来するか、あるいは基板のナノ構造に由来するかを明らかにすることは、この手法を用いて化学分析を行う際には非常に重要である。本研究では金探針に試料分子を吸着させて励起光下の分子数を一定に保ち、数10nmの凹凸を持つ金基板との間でのGap-mode STM-TERSを測定した。またモデル系についてFDTD法を用いて電場強度分布を計算し、実験結果との比較を行った。

【実験】

Gap-mode STM-TERSは、NT-MDT社製の走査型トンネル顕微鏡(STM)に光学系を組み合わせて測定した。凹凸を有する金基板は、マイカ上に金を真空蒸着させることにより作製した。分子修飾STM金探針は、金線を電界研磨することにより金探針を作製³した後に、ベンゼンチオール(BT)溶液に浸漬することで作製した。探針先端にHe-Neレーザー(632.8nm)を基板の法線方向から照射しSTMおよびTERS測定を行った。測定は室温・大きい、メッシュの大きさは0.2nmとした。

【結果と考察】

Fig.1(a)にBT修飾金探針を用いて測定した凹凸金基板のSTM像を示す。探針を×印の位置(Fig.1(a)参照)に固定して2種類の入射光の偏光を用いて測定したラマンスペクトルをFig.1(b)に示す(偏光方向はinset参照)。BTに帰属されるピーク(997, 1023, 1072, 1572 cm^{-1})が観測され、偏光方向によってラマン強度が異なっていた。STM像と同時に取得したラマンマッピング像をFig.1(c)(d)に示す(偏光方向はFig.1(b)と同様)。ラマンの観測波長は、679 nm (1072 cm^{-1})である。ラマン強度分布すなわちギャップモードプラズモンの誘起

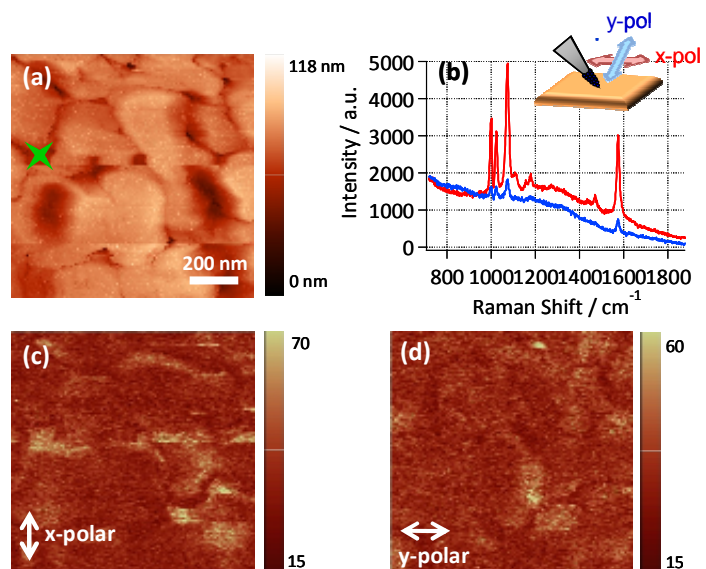


Fig. 1 (a): 凹凸金基板のSTM像 (b): 分子吸着探針上のベンゼンチオール分子のTERSスペクトル(探針は(a)の×印の位置)入射光の偏光方向はいずれも基板面内方向でありinsetに表示 (c)&(d): STM像と同時に取得したラマン(1072 cm^{-1})像 (c): x-polar, (d): y-polar.

によって生じる増強電場分布は偏光方向によって大きく異なっていた。いずれの偏光方向においても、凹凸基板の凹んだ位置で偏光方向が凹に対して基板面内で垂直であるときに大きなラマンシグナルが観測された(ホットスポットとなった)。

Fig.2(a)(b)に実験の2次元モデル系の電場強度分布をFDTD法を用いて計算した結果を示す。偏光方向は基板に対して平行な方向とした。モデル系では、探針は直径30nmの円であり、基板は直径30nmの円が近接(空隙1nm)して連なったものとした。また金探針と凹凸基板の間の距離は1nmとした。探針が基板の凹位置の直上にある(Fig.2(a))方が凸位置の直上にある(Fig.2(b))よりも探針-基板間の電場強度が大きくなった。基板として円が連結したモデルを用いた場合にも同様の結果が得られた。Fig.3に基板のモデルで用いる円の個数 n を1個、2個、3個…と増やしたときの探針-基板間隙(最近接位置)の中心点の電場強度の変化を示す。探針が基板の凹位置の直上にある場合は、 n の増加に伴って探針-基板間隙の電場強度が大きくなった。一方で探針が基板の凸位置の直上にある場合は、 n が偶奇いずれの場合においても凹位置よりも電場強度が小さかった。

【結論】

Gap-mode STM-TERS 実験の結果から、基板の凹凸によって探針-基板間の電場強度すなわちラマン強度が変化し、探針が基板の凹位置付近にあり入射光の偏光方向が凹に対して垂直なときに電場強度が大きくなることがわかった(偏光が基板面内方向の場合)。また計算の結果から、偏光方向が基板と平行な場合に基板のナノ構造が偏光方向に長くなると、探針-基板間隙の電場強度が大きくなることがわかった。

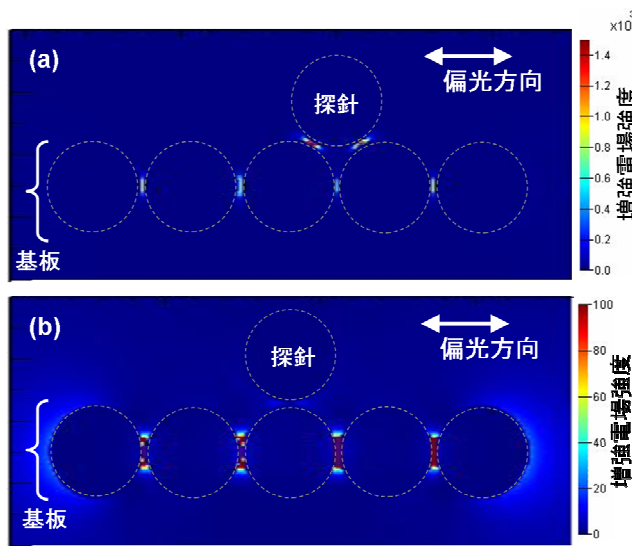


Fig.2 FDTD法で計算した実験のモデル系(2次元)の電場強度分布
(a): 探針が基板の凹の位置の直上 (b): 探針が基板の凸の位置の直上

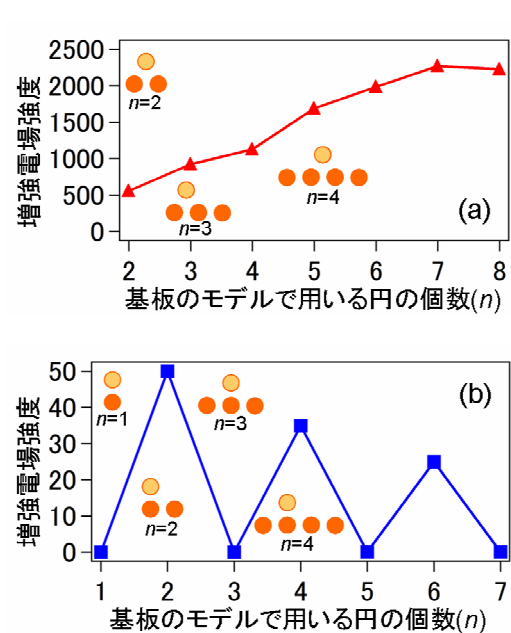


Fig.3 FDTD 計算において、基板のモデルで用いる円の個数 n に対する探針-基板間隙の電場強度の変化(a): 探針が基板の凹位置の直上 (b): 探針が基板の凸位置の直上

参考文献

- 1) J. Steidtner et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 236101.
- 2) W-Z. Cui et al., *Nano Lett.*, 7 (2007) 1401.
- 3) B. Ren et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 75 (2004) 837.