

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：22750004

研究課題名（和文） 光-STMハイブリッド超分子分解能分光法の開発

研究課題名（英文） Development of sub-molecular spatial resolution spectroscopy using STM combined with light

研究代表者

堀本 訓子 (HORIMOTO NORIKO)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：40322672

研究成果の概要（和文）：

STM-TERS ではスペクトルが様々な測定条件の影響を受ける。本研究では凹凸金基板内の位置やバイアス電圧等の条件を系統的に変化させ、スペクトル変化やその由来について検討した。光照射領域内分子数一定の条件下で、入射光偏光が基板の凹部分に対し垂直な場合にラマン信号が非常に大きくなる（即ち増強電場が大きくなる）ことがわかった。また大きいバイアス電圧では金由来の発光が増えラマン信号も減少するため、STM-TERS では小さいバイアス電圧が適していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In scanning tunneling spectroscopy-tip enhanced Raman spectroscopy (STM-TERS), the shape and intensity of the spectra depends on various experimental parameters. We studied the spectral dependence on the position inside the rough gold substrate, the polarization direction of the incident laser light, STM bias voltage and tunneling current. As a result, in the condition where the number of molecules illuminated by the laser light is constant, large Raman signal was obtained at the concave part of the rough gold substrate when the polarization direction of the laser was perpendicular to the concave. This means that the field enhancement becomes large when the tip is in the vicinity of the concave part of the rough substrate. In addition, it was revealed that small bias voltages are appropriate for TERS measurements since luminescence originating from gold increases and Raman signal decreases at high bias voltages.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2011 年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2012 年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子分光

1. 研究開始当初の背景

科学および技術の発達によって、高い空間

分解能で物質を観察する必要性が増している。物質の形状の観察はナノメートルスケ

ルの空間分解能で可能であり、現在は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型顕微鏡(TEM)、走査型トンネル顕微鏡(STM)をはじめとした走査型プローブ顕微鏡(SPM)が多く用いられている。一方で局所的な分光情報の取得については、通常光を照射した場合には分解能は光の波長程度であるために、現在も種々の手法が開発されている。探針増強ラマン分光(TERS)もその一つであり、金やガラスなどの基板上の分子の位置および分光情報の同時取得などが報告されている。TERSにおいては金基板の凹凸など種々の測定条件によってスペクトルが変化するため、様々な条件を詳細に検討しながら測定を行い、実際に分子の化学情報を定量的に得られる分光法として確立させることが重要である。研究開始当初は STM-TERS で STM 像の測定例は報告されていたが、測定条件についてはあまり検討されておらず、報告は特定の条件での代表的な分子の測定に限られていた。また、金基板の形状によるラマンスペクトルの変化を調べるには測定分子の量が一定であることが必要であるが、本研究のような分子吸着探針を用いた測定は報告されていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、STM と光を組み合わせた STM 探針増強ラマン分光法(STM-TERS)について様々な条件を詳細に検討しながら測定を行い、実際に分子の化学情報を定量的に得られる分光法として確立させることである。STM-TERS では、金や銀などの貴金属で作製した STM 探針に光を照射して、探針先端近傍でのみ表面プラズモン誘起による強い光電場を発生させることによって高空間分解能で固体試料表面のラマンスペクトルを試料のモルフォロジーと同時に測定することができる。しかし様々な実験条件によってスペクトルの形状および強度が変化する。このため、各測定条件で現れるスペクトル変化を系統的に比較し、条件変化により何が起きているかを検討した。

3. 研究の方法

分子修飾 STM 金探針は、金線の電解研磨により金の STM 探針を調製した後、ベンゼンチオールのエタノール溶液に探針を浸漬させる事によってベンゼンチオール分子を探針表面に自己組織化吸着させて作製した。これにより照射領域内に存在する分子数を一定に保って測定を行うことができた。

凹凸金基板はマイカに金を真空蒸着させて作製した。平坦金基板は凹凸金基板を窒素雰囲気下で加熱することにより調製した。

STM に光学系を組み合わせた自家製の装置(図 1)を用いて、常温常圧下で測定を行った。STM でトポ像を測定した領域内の定点

についてラマンスペクトルを測定する定点測定および、トポ像測定時に同時にラマンシグナル(特定のピーク)を測定するラマンマッピング(トポ像とともにトポ像のように各位置でのラマンシグナルの強度を画像化する)の測定を行った。

STM 探針は試料に対して 45 度傾いた配置で、ラマン測定用のレーザー光(波長 633nm のヘリウムネオンレーザー)は基板に対して垂直方向から入射させた。レーザーの偏光方向は基板の面内方向で、探針に対して平行あるいは直交した方向の 2 つの方向を用いた。

4. 研究成果

STM-TERS においては金基板の凹凸や基板内での位置、用いるレーザーの偏光方向や強度、STM のトンネル電流やバイアス電圧など様々な条件によってスペクトルの形状および強度が変化する。本研究ではこれらの条件を、STM 探針が試料に対して 45 度傾いた配置(入射光の偏光方向は基板に平行)において系統的に測定し、スペクトルの依存性やその由来について検討した。

(1) ベンゼンチオールを吸着させた同一の探針を用いて、照射領域内に存在する分子数が一定の条件下で凹凸金基板および平坦金基板を測定した。図 2 に従来の測定配置と本研究における測定配置を示す。その結果、凹凸金基板において偏光方向が基板の凹部分に対して垂直な場合にラマンシグナルが非常に大きくなった。分子数が一定であることから、これはすなわち STM-TERS において基板の凹部分付近に探針が存在するときに増強電場が大きくなることを意味している(図 3)。一方基板の凸部分では凹部分と比較して偏光の影響が小さかった。また最大のラマンシグナルが得られる上限の入射光強度が存在することがわかった。

(2) 同一の探針でベンゼンチオールを吸着させた金ナノプレートおよび平坦金基板をバイアス電圧を変えて測定した結果、ラマンおよび発光のシグナルが観測され、バイアス電圧を大きくするとラマンシグナルは減少し続けるが、発光は減少した後に再び増大した(図 4)。このためラマンシグナルの観測には小さいバイアス電圧が適していることがわかった。バイアス電圧によりラマンシグナルが減少する原因として、試料と探針の間に表面吸着水が存在しているために試料-探針間の距離がバイアス電圧の増加によって大きく離れることが示唆された。発光スペクトルは励起光の波長によらず同様に観測され、また試料の形状(金ナノ粒子および平滑金基板)あるいは表面の吸着分子種やその有無の影響もほとんど受けなかった。このことから観測された発光は金に由来することがわかった。発光が探針毎に異なることや、探針に

金クラスターを吸着させた実験結果などから、観測された発光は金探針作製時に探針表面に自然発生する金クラスター由来であることが示唆された。

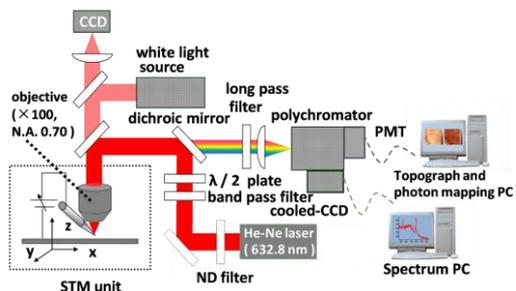


図1 STM-TERS 実験装置

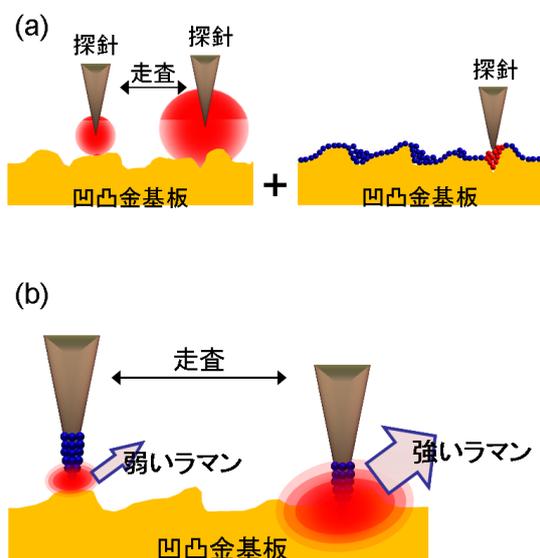


図2 凹凸金基板が TERS スペクトルに与える影響を調べるための実験配置。(a) 通常の実験配置。分子を凹凸金基板に吸着させると、ラマンシグナルの強弱は基板の凹凸および吸着した分子の量の両方の影響を受ける。(b) 本研究における実験配置。分子修飾探針を用いたことにより、光照射領域内に存在する分子数を一定に保って測定できる。このため基板の凹凸によるスペクトルへの影響を調べることができる。

入射光の偏光方向

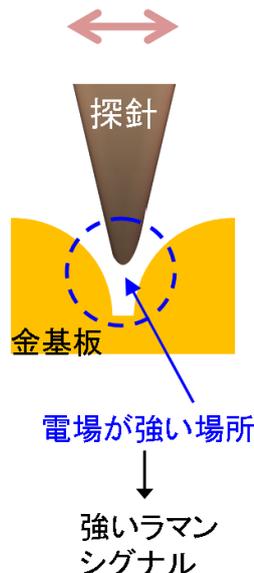


図3 凹凸金基板を用いた場合の TERS スペクトルへの影響。探針が基板凹部の近傍に存在するとき強いラマンシグナルが観測されることから、増強電場が強くなっていると考えられる。

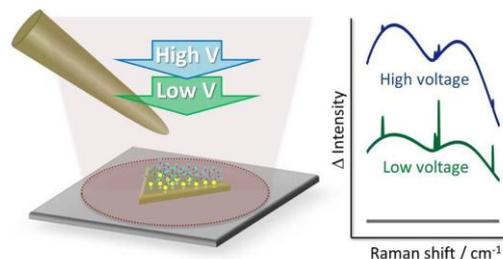


図4 STM-TERS 測定時の試料近傍の実験配置および STM バイアス電圧による TERS スペクトルの変化の概念図。低いバイアス電圧ではラマンシグナルが大きく発光が小さいスペクトルが得られた。それに対して高いバイアス電圧ではラマンシグナルが減少し発光が多くなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕（計 4 件）

- ① 堀本 訓子、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、第 6 回分子科学討論会 2012 東京、2012 年 09 月 21 日、東京大学
- ② 千葉 裕介、二色のレーザーを用い独立に色素及び表面プラズモンを励起した際の金ナノワイヤー近傍色素分子の蛍光寿命変化、第 6 回分子科学討論会 2012 東京、2012 年 09 月 20 日、東京大学
- ③ 藤田 康彦、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、第 6 回分子科学討論会 2012 東京、2012 年 09 月 20 日、東京大学
- ④ 富澤 繁、金(111)基板上に作製したベンジルメルカプタン-ベンゼンチオール二成分自己組織化膜の SERS および STM による評価、第 6 回分子科学討論会 2012 東京、2012 年 09 月 18 日、東京大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀本 訓子 (HORIMOTO NORIKO)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：40322672