チップ増強ラマン散乱用探針先端の暗視野分光測定

Dark-field spectroscopy of a tip top for tip-enhanced Raman scattering

産総研健工¹, ユニソク², 関学理工³ 北濱康孝¹, 鈴木利明², 尾崎幸洋³, 金子忠昭³,
久津間保徳³, °伊藤民武¹

AIST¹, UNISOKU Co.,Ltd.², Kwansai Univ.³ Yasutaka Kitahama¹, Toshiaki Suzuki¹, Yukihiro
Ozaki³, Tada-aki Kaneko³, Yasunori Kutsuma³, °Tamitake Itoh¹

E-mail: kitahama.yasutaka@aist.go.jp; tamitake-itou@aist.go.jp

【序】チップ増強ラマン分光(TERS)法は走査プローブ顕微鏡とプラズモン増強ラマン散乱の技術を組み合わせた測定法であり、ナノメートルレベルの分解能で分子構造の情報をイメージングできる技術として期待されている[1,2]。しかし、TERS 探針の性能(ラマン散乱増強度、空間分解能等)を探針作成時に評価する方法が確立されていないため探針ごとの性能が大きく違う。従って偶然良い探針が作製できることに頼るほか無くなり測定の再現性や安定性に問題が生じる。今回、暗視野分光を用い探針先端のプラズモン共鳴弾性散乱の評価を行ったので報告する。

【実験】発表者は、暗視野分光と表面増強ラマン散乱分光を組み合わせプラズモン共鳴と分子分極との相互作用を観測する手法を確立してきた[3,4]。本手法を応用し TERS 探針先端からの弾性散乱スペクトルを測定しプラズモン共鳴との関係を議論可能とした。弾性散乱スペクトルは弾性散乱強度を光源の発光強度で割ることで算出した。探針に対して平行あるいは垂直方向の偏光を入射し弾性散乱の偏光依存性を測定した。探針の形状評価は SEM をもちいて行い行った。

【結果と考察】FIG. 1 は探針先端からの弾性散乱スペクトルの散乱角依存性である。スペクトルに現れた微細な振動構造は干渉の結果である。探針長軸方向と偏光方向が一致するとき 700 nm 付近のピークが最大となるのが複数の探針で再現された。また、レーザー照射にともなう弾性散乱スペクトル形状の時間変化についても、700 nm 付近のピーク強度の減少として確認した。この結果は探針先端の曲率が大きくなったことが示唆している。弾性散乱とラマン増強度との関連等について当日 Finite-difference time-domain method; FDTD を用いた解析結果を報告する。

Fig. 1 scattering angle dependence of elastic scattering spectrum of the tip top. Inset is dark field image of the tip.

[1] R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Yang, J. G. Hou, *Nature* **498**, 82 (2013).

[2] Y. Okuno, Y. Saito, S. Kawata, P. Verma, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 216101 (2013).

[3] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, N. Murase, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B* **87**, 235408 (2013).

[4] T. Itoh, Y. S. Yamamoto, H. Tamaru, V. Biju, S. Wakida, Y. Ozaki, *Phys. Rev. B* **89**, 195436 (2014).