

# 音叉型水晶振動子 AFM プローブを用いた先端増強ラマン散乱顕微鏡

## Tip-enhanced Raman scattering microscope using quartz-tuning-fork AFM probe

阪大院工 ○(P) 齋藤 広大, 田口 敦清, 河田 聡

Osaka University, ○Kohta Saitoh, Atsushi Taguchi, Satoshi Kawata

E-mail: k-saitoh@ap.eng.osaka-u.ac.jp

先端増強ラマン散乱(TERS)顕微鏡は、金属探針先端に誘起された近接場光を用いることで回折限界を超えるラマン分光イメージングを可能にする装置であり、ナノスケールの分析手法の1つとして確立しつつある[1]。TERS 顕微鏡における重要な課題の1つは、光電場増強の再現性が良い金属探針を開発することであり、これまで我々は離散的な金属粒子の集合が高効率の光アンテナとして作用することを示してきた(金属マルチグレイン探針) [2]。一方、金属探針 - 試料間の距離の制御には多くの場合コンタクトモード原子間力顕微鏡(AFM)を用いてきたが、基板へ固定していない試料に対しては測定が困難であり、またラマン分光測定の際起波長によっては AFM の光で検出系との干渉が生じる等、実用化・商用化に向けて克服すべき課題が残されている。

今回我々は音叉形水晶振動子(QTF)を AFM プローブとする TERS 顕微鏡を開発した。QTF は周波数変調 AFM のプローブの1つであり、共振周波数の変化を用いて探針 - 試料間の距離制御を行う[3]。探針を振動させるダイナミックモードでの制御となるため無固定の試料に対しても測定が可能であり、また QTF の振動振幅は 0.1 nm オーダーであることからコンタクトモード時と同程度の電場増強効果が期待される。さらに圧電性を持つ QTF は振動の検出に光学系を必要とせず、電気的に行えるため、ラマン分光測定に影響を与えない。QTF 先端に銀マルチグレイン探針を搭載し (Fig.1)、単層カーボンナノチューブ(CNT)を試料として可視光 (波長 488nm) による TERS 実験を行った結果、単一 CNT に対して空間分解能 16nm 程度の TERS 画像の取得に成功した。使用した CNT は基板へ無固定であるが、これまでのコンタクトモード AFM を利用した TERS 顕微鏡と同程度の分解能を達成した。さらに CNT 上で探針 - 試料間距離を変化させながら QTF の共振周波数変化  $\Delta f$  とラマン強度を測定した結果、 $\Delta f$  が負から正の値に転じるに伴い、ラマン強度が急峻に増大する振る舞いを観測した。これは探針 - 試料間に斥力が働く領域まで近接しない限り電場増強効果を得ることができないことを示しており、また探針 - 試料間の距離を精密に制御することで電場増強度を制御できることを示唆している。

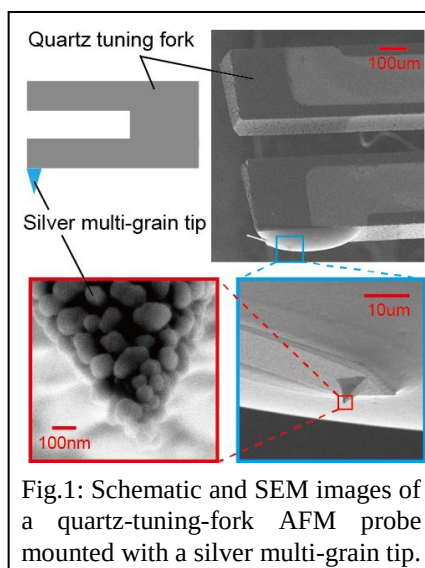


Fig.1: Schematic and SEM images of a quartz-tuning-fork AFM probe mounted with a silver multi-grain tip.

[1] S. Kawata and V. M. Shalaev, "Tip Enhancement", (Elsevier, Amsterdam, 2007).

[2] A. Taguchi, J. Yu, P. Verma, and S. Kawata, *Nanoscale* **7**, 17424-17433 (2015).

[3] Frantz J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949-983 (2003).