

プラズモン薄膜導波路プローブを用いた探針増強ラマン分光法に関する研究

Study on tip-enhanced Raman spectroscopy by plasmon thin-film waveguide probe

(株)日立製作所 / 京都大学 張 開鋒

Hitachi, Ltd. / Kyoto Univ. Kaifeng Zhang

E-mail: kaifeng.zhang.xg@hitachi.com

探針増強ラマン分光法 (tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS) は、計測対象となる材料の化学情報をナノメートルの空間分解能で取得できる走査型プローブ顕微鏡をベースとしたアプローチである^[1,2]。本手法は、機能性材料の物理・化学特性の分析、有機分子の相互作用や幾何配置の解明、生体システムの研究などに広く利用されている^[1-5]。これまで多く採用されている直接照射型 TERS においては、励起光のスポットを光学的回折限界以上には絞れないという制約により、探針 (先端直径: 数十 nm) よりも大きな領域 (数百 nm) に光を照射するため、探針先端以外の試料からの信号、つまり背景信号が重畳して検出される。この背景信号は、所望の TERS 信号を圧倒し、測定信号のコントラスト低下を引き起こす。TERS 信号のコントラストを向上するため、間接照射型の TERS の開発が進められているが^[6-8]、Au/Ag 基板上に置くことができない蛍光活性や強ラマン活性を持つバルク試料の TERS 測定はチャレンジングな課題となっている。

そこで私たちは、プラズモン薄膜導波路を用いた間接照射型探針増強ラマン分光法を開発することとした (Fig.1)^[9,10]。レーザ光 (励起光) を薄膜導波路の入射面に入射させることで、表面プラズモン共鳴を起こさせることで表面プラズモンポラリトン (surface plasmon polaritons: SPPs) が高効率に励起され、探針の先端に伝搬する。すなわち、励起光のエネルギーは SPPs を介して、探針先端に伝搬・蓄積することで局所電界集中が起き、励起光の入射箇所と空間的に離れた探針先端に近接場スポットを生成できる。この近接場スポットを照射エネルギー源として試料に照射すると、背景信号を低く抑えた TERS 測定が可能となる。本原理により、背景信号を極小に抑えながら、強ラマン活性のダイヤモンドブロック試料最表面の TERS 測定に成功した。更に、TERS 信号の優れた安定性、探針の長寿命性、良好な空間分解性能を示した。

開発した薄膜導波路プローブによる高安定性・低バックグラウンドの TERS は高コントラストかつ低熱損傷を必要とする *in-situ* TERS 測定への応用を期待でき、TERS 技術のさらなる普及と発展を推進できると考えられる。発表では、これまでの研究および更なる TERS の高感度化に向けた展望についても報告する。

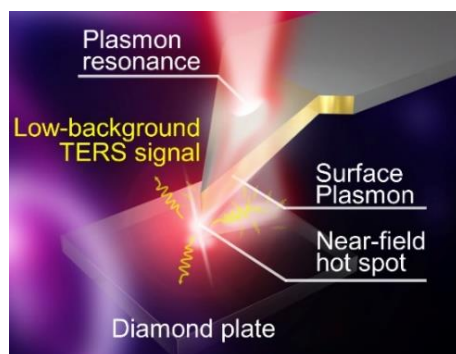


Figure 1. Low-background TERS by a plasmon thin-film waveguide probe^[10].

Reference:

- [1] P. Verma, *Chem. Rev.* **117**, 6447, (2017).
- [2] X. Wang, S. Huang, S. Hu, S. Yan, B. Ren, *Nat. Rev. Phys.* **2**, 253, (2020).
- [3] A. B. Zrimsek, N. Chiang, M. Mattei, S. Zaleski, M. McAnally, C. Chapman, A. Henry, G. Schatz, R. P. Van Duyne, *Chem. Rev.* **117**, 7583, (2017).
- [4] G. Kolhatkar, J. Plathier, A. Ruediger, *J. Mater. Chem. C* **6**, 1307, (2018).
- [5] P. Dombi, Z. Pápa, J. Vogelsang, S. Yalunin, M. Siviš, G. Herink, S. Schäfer, P. Groß, C. Ropers, C. Lienau, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 025003, (2020).
- [6] S. Berweger, J. Atkin, R. Olmon, M. Raschke, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3427, (2010).
- [7] G. Lu, H. De Keersmaecker, L. Su, B. Kenens, S. Rocha, E. Fron, C. Chen, P. Van Dorpe, H. Mizuno, J. Hofkens, J. A. Hutchison, H. Uji-i, *Adv. Mater.* **26**, 5124, (2014).
- [8] X. Ma, Y. Zhu, N. Yu, S. Kim, Q. Liu, L. Apontti, D. Xu, R. Yan, M. Liu, *Nano Lett.* **19**, 100, (2018).
- [9] K. Zhang, S. Taniguchi, T. Tachizaki, *Opt. Lett.* **43**, 5937, (2018).
- [10] K. Zhang, Y. Bao, M. Cao, S. Taniguchi, M. Watanabe, T. Kambayashi, T. Okamoto, M. Haraguchi, X. Wang, K. Kobayashi, H. Yamada, B. Ren, T. Tachizaki, *Anal. Chem.* **93**, 7699, (2021).