

プラズモン薄膜導波路プローブによる低バックグラウンド探針増強ラマン分光

Low-Background Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Enabled by a Plasmon Thin-Film Waveguide Probe

日立研開¹, (中国)厦門大化工², 徳島大 pLED³, 京大工⁴, 東海大工⁵

○張 開鋒^{1,4}, 包 一凡², 曹 茂豊², 谷口 伸一¹, 渡辺 正浩¹, 神林 琢也¹, 岡本 敏弘³,
原口 雅宣³, 王 翔², 小林 圭⁴, 山田 啓文⁴, 任 斌², 立崎 武弘⁵

Hitachi R&D¹, Xiamen Univ.², Tokushima Univ.³, Kyoto Univ.⁴, Tokai Univ.⁵,

○K. Zhang^{1,4}, Y. Bao², M. Cao², S. Taniguchi¹, M. Watanabe¹, T. Kambayashi¹, T. Okamoto³,
M. Haraguchi², X. Wang², K. Kobayashi⁴, H. Yamada⁴, B. Ren² and T. Tachizaki⁵

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ベースの分光法である^[1,2]。本手法は、機能性材料の物理・化学特性の分析、有機分子の構造や相互作用の解析、生体システムの解明など、その応用は急速に広がりつつある^[1-5]。これまで一般に用いられている TERS では、探針先端に直接照射する励起光の照射領域(数 100 nm)は探針先端部(先端直径: 数 10 nm)よりはるかに大きくなることから、探針直下以外からの蛍光やラマン散乱光などの背景雑音光が生じる。これらの背景雑音は局所 TERS 信号よりも強いため、測定感度・解像度低下の原因となる。そのため、TERS の応用拡張に向けて、この背景雑音の低減が求められていた。

我々は、プラズモン薄膜導波路を用いた探針増強ラマン分光法を新たに開発した(Fig.1)^[6-8]。レーザー光(励起光)を薄膜導波路に入射して表面プラズモン共鳴を引き起こす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、SPPs が探針先端に伝搬する。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・蓄積され、局所領域での電界集中が生じ、励起光の入射領域とは空間的に離れた探針先端に、近接場スポットが生じる。この近接場スポットを照射エネルギー源とすることで、背景雑音光を極限的に抑圧することに成功した。これにより、実際に蛍光及び強いラマン活性を示すバルクダイヤモンド試料の表面において、背景の蛍光とラマン雑音光が十分に抑制されたことで TERS 測定が行えることを示し、増強因子(Enhancement Factor: EF)が 10^4 に達することを確認できた。また、この測定において得られた TERS 信号は優れた安定性(30 min 連続測定の信号変動は $\pm 5\%$)、高空間分解能(< 8 nm)をもつこと、さらには使用した探針が長寿命(> 10 ヶ月)をもつことも示された。

開発された低バックグラウンド TERS は、試料の制約が少ないため、多様な環境下での TERS 測定への展開が期待でき、TERS 技術のさらなる普及と発展に寄与すると考える。

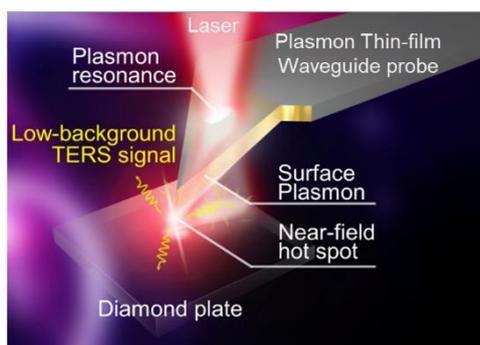


Figure 1. Low-background TERS by a plasmon thin-film waveguide probe^[7].

Reference:

- [1] P. Pienpinijtham, Y. Kitahama and Y. Ozaki, *Nanoscale*, **14**, 5265 (2022).
- [2] X. Wang, S. Huang, S. Hu, S. Yan and 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 and 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 and C. Lienau, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 025003, (2020).
- [6] K. Zhang, S. Taniguchi and T. Tachizaki, *Opt. Lett.* **43**, 5937, (2018).
- [7] K. Zhang, Y. Bao, M. Cao, S. Taniguchi, M. Watanabe, T. Kambayashi, T. Okamoto, M. Haraguchi, X. Wang, K. Kobayashi, H. Yamada, B. Ren and T. Tachizaki, *Anal. Chem.* **93**, 7699, (2021).
- [8] K. Zhang, S. Taniguchi, T. Tomonori, Y. Bao, M. Cao, M. Watanabe, X. Wang, K. Kobayashi, B. Ren and H. Yamada, *J Raman Spectrosc.* **53**, 2023, (2022).