

走査型近接場ラマン顕微鏡

酒 井 彰

Scanning Near-Field Raman Microscope

Akira SAKAI

In order to observe the Raman spectra in nano-scale region, a new type of scanning near-field Raman spectroscopic system has been developed by combining scanning atomic force microscopy with micro-Raman scattering spectroscopy. A silicon cantilever with an aperture of about 150 nm in diameter was used both as an illumination nano-source and a nano-detector of scattered light. Near-field Raman spectra of the internal modes in ferroelectric single crystals were observed at their cleavage surfaces without any enhance techniques.

Key words: near-field, Raman scattering, nano-scale, scanning microscopy

走査型近接場光学顕微鏡 (scanning near-field optical microscope; SNOM) は、光の回折限界を超えて“光の波長よりも小さな領域”を観測する手法として注目されている。SNOMでは、ナノスケールで発生する局在した非伝搬性の近接場光を利用し、検出光の強度変化から試料表面の凹凸を検知している。この手法をさらに発展させ、検出光の強度変化だけでなくスペクトル分析も行えば、分子構造内部の情報を入手できる。そのため、SNOMとラマン分光を組み合わせることで、SNOMの特徴である光の回折限界を超えた空間分解能と、ラマン分光法から得られる分子構造情報の2つをあわせもつシステムがいくつか提案されてきた。しかしながら、赤外吸収と比べると、ラマン効果は効率の悪い現象で、通常でも入射光強度に対し信号強度は 10^{-7} 程度である。後述するように、近接場スペクトルではさらに 10^{-4} も減少するので、結果として 10^{-11} もの微弱光を検出しなければならず、装置構成には工夫が必要となっている。

これまで報告されてきた方法は、大別して、光ファイバプローブ法¹⁻³⁾と全反射(ATR)法⁴⁾である。光ファイバプローブ法では、光ファイバの先端を先鋭化したプローブを用い、先端開口部で近接場光を発生あるいは集光する。この方法では、入射レーザー光や散乱光が光ファイバ中を透過するため、微弱な近接場ラマン光に、光ファ

イバ自身のラマン散乱光成分が重畳してしまう欠点がある。また、全反射法では、光が全反射する際に発生する近接場光を利用している。そのため、試料を全反射プリズム上に吸着させる必要があるため、単結晶試料などの測定には不向きである。さらに、光ファイバプローブ法、全反射法とも、微弱なラマンシグナル光を観測するために、表面増強ラマン効果を用いるかまたは長時間にわたる測定を行っており、増強効果が使えない誘電体などの単結晶試料において短時間でのスペクトル観測は難しかった。そこで、単結晶におけるナノ領域ラマンスペクトルを観測することを目指し、SNOMと顕微ラマン分光装置を組み合わせた新しいタイプの「走査型近接場ラマン分光顕微鏡」^{5,6)}を開発した。

1. 原理・装置構成

通常のSNOMの光学配置では、①コレクションモード(外部光学系で光を照射し、試料からの散乱光をプローブで受光)、②イルミネーションモード(プローブで光を照射し、外部集光系で散乱光を受光)、③イルミネーション・コレクションモード(プローブで光を照射し、同じプローブで散乱光を受光)の3種がある。本システムでは微弱ラマン分光測定を行うため、観測部位以外からの迷光をできる限り除去する必要があるため、③のイルミネーション・コレクションモードを採用している。

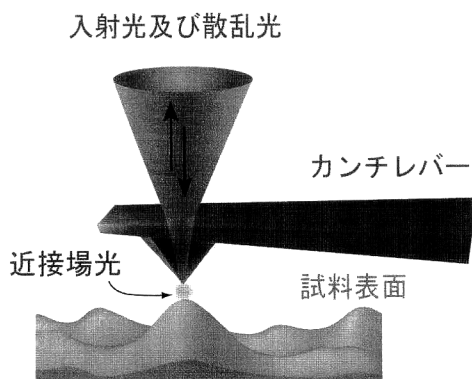


図1 微小開口カンチレバーによる照明・集光モードの概念図。

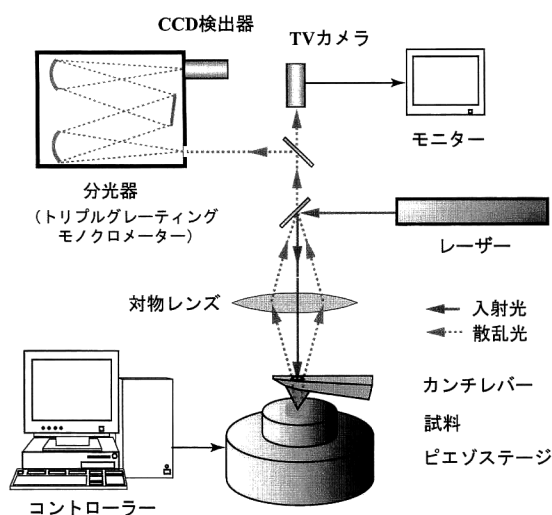


図2 システム概略。

本装置は、原子間力顕微鏡 (AFM) と顕微ラマン分光装置を組み合わせ構成されている。入射光源には、発振出力が安定している Ar イオンレーザー (波長 514.5 nm) を用い、自然放射線を除去するため、前置分光器を通過させている。分光器にはトリプルグレーティングモノクロメーターを、検出器には液体窒素冷却型高感度検出器 (charge coupled device) を使用している。

近接場光を発生させるために、シリコン製カンチレバーに微細加工を施して微小開口を開けたプローブを用いた。図1に、カンチレバーと光学系の概念図を示す。カンチレバーは、先端が鋭利な逆ピラミッドの形状をしており、先端部に約 150 nm ϕ の穴が貫通している。光学対物レンズを用いてカンチレバー上部に集光された入射光は、微小開口穴を通過後、カンチレバー先端部で近接場光となる (図2)。この近接場光と試料とが相互作用し、ラマン散乱光を発生する。ラマン散乱光は入射光と同じ経路をたどり、カンチレバー上部から外部光学系へ取り出される。この光を分光器で分光し検出することで、ナノスケールにおけるラマンスペクトルを得ることができる。空間分解能はプロー

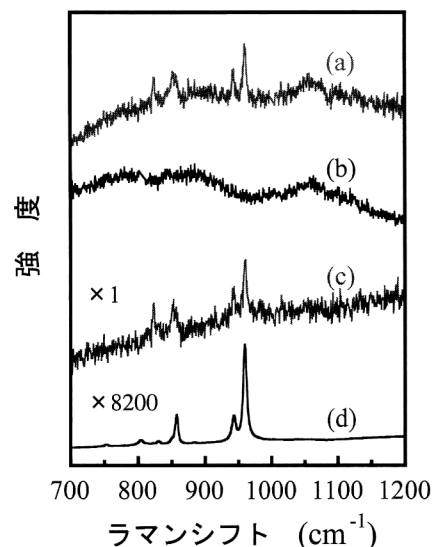


図3 強誘電体結晶 $Gd_2(MoO_4)_3$ の近接場ラマンシグナル。(a) 近接場ラマンスペクトル、(b) バックグラウンド、(c) 差スペクトル、(d) 顕微ラマンスペクトル。

ブ先端の開口径で決定され、本装置では約 150 nm ϕ である。さらに、試料とカンチレバーを相対的に動かす (走査する) ことで、試料表面形状に依存したスペクトル観察が行える。本装置では、AFM の手法を用いているため、カンチレバーではなく、測定される試料のほうがピエゾ駆動で xyz 方向に動くことになる。しかし、まだ装置として開発途上であり、カンチレバーと試料間の位置を制御する方法が確立しておらず、カンチレバー先端と試料表面の間隔を一定値に保持するまでには至っていない。

2. 強誘電体結晶の近接場ラマンスペクトル例

試料として、比較的強いラマンシグナルをもつ数種の強誘電体単結晶を用い測定を行っているが、ここでは $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) の例を紹介する。GMO 単結晶は透明であるため光ダメージを受けにくく、さらに劈開面を有しているので、容易に良好な観測表面をつくり出すことができる。

図3(a)に、観測時間 120 s で観測された近接場ラマンスペクトルを示す。大きなバックグラウンド成分の上に、950 cm^{-1} 付近に弱いピークが現れている。同じ観測条件で、試料をカンチレバー先端から遠ざけ観測視野からはずした場合のスペクトルを図3(b)に示す。図3(b)には950 cm^{-1} のピークは現れず、バックグラウンド成分のみが出現している。この主要な成分は、シリコン製カンチレバーからの二次ラマン成分である。観測された近接場ラマンスペクトル (a) から、バックグラウンド成分 (b) を差し引いた差スペクトルを (c) に示す。950 cm^{-1} 付近のみに弱いピークが現れている。この 950 cm^{-1} のピークが GMO 結晶からの

スペクトルであるか否かを確認するため、顕微ラマンスペクトル（空間分解能 $2\ \mu\text{m}\phi$ ）も測定し、両者の比較を行った。通常の顕微ラマンスペクトルである図 3(d) と比べると、同じ振動数のところにピークが現れており、近接場光においても単結晶のラマンスペクトルが観測されていることがわかる。ただし、スペクトルの光強度が約 10^{-4} と大変弱い。そのため、通常の顕微ラマン分光測定ではほとんど問題とならなかったバックグラウンドの影響が、近接場スペクトル観察で顕著に現れる。したがって、増強効果を用いない光ファイバー法では、バックグラウンドが大きすぎてスペクトルを観測することができず、本装置のようにバックグラウンドを極力低減した装置で、はじめてスペクトルが観測可能となった。

さらに、走査スペクトル観察では、試料を動かして 1 点 1 点スペクトルを観測することになる。走査を行ってスペクトル強度変化の場所依存性を求めたところ、空間分解能は 200 nm 程度と見積もられた。カンチレバー先端部の開口径が 150 nm であり、実験的にも、ほぼ期待通りの空間分解能を得ることができた。

3. 今後の発展

表面増強ラマン効果などの増強効果を使わずとも、本装置を用いて近接場ラマンスペクトルを観測することができたが、微弱なシグナル強度のため、得られたスペクトルの S/N 比はあまりよくない。その対策として、カンチレバーと試料間の位置制御、長時間測定時の安定性の向上、走査

測定の自動化に取り組んでいる。さらに、試料温度可変ステージを組み合わせるべく、装置の改造も進行中である。

本装置を用いた測定例として強誘電体結晶を紹介したが、ナノスケールで局所位置の分子振動スペクトルを観測できる特長を生かし、バイオ関連の研究にも応用できると考えている。局所部位での分子構造変化を“その場観察”することが可能であり、今後の将来性は高い。

文 献

- 1) M. Goetz, D. Drews, D. R. T. Zahn and R. Wannemacher: "Near-field Raman spectroscopy of semiconductor heterostructures and CVD-diamond layers," *J. Lumin.*, **76&77** (1998) 306-309.
- 2) S. Webster, D. A. Smith and D. N. Batchelder: "Raman microscopy using a scanning near-field optical probe," *Vib. Spectrosc.*, **18** (1998) 51-59.
- 3) D. Zeisel, V. Deckert, R. Zenobi and T. Vo-Dinh: "Near-field surface-enhanced Raman spectroscopy of dye molecules adsorbed on silver island films," *Chem. Phys. Lett.*, **283** (1998) 381-385.
- 4) N. Hayazawa, Y. Inoue, Z. Sekkat and S. Kawata: "Near-field Raman scattering enhanced by a metallized tip," *Chem. Phys. Lett.*, **335** (2001) 369-374.
- 5) A. Sakai, N. Sasaki and T. Ninomiya: "Scanning near-field Raman microscopy on ferroelectrics," *Ferroelectrics*, **284** (2003) 15-19.
- 6) 佐々木直人, 二宮隆徳, 酒井 彰: "微小開口カンチレバープローブを用いた走査型近接場ラマン分光装置の開発—ナノ領域におけるスペクトル観察—", *分光研究*, **53** (2004) 87-92.

(2004 年 7 月 7 日受理)