室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

近接場光を用いたナノ領域におけるラマン分光スペクトルの観察

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): near-field, raman scattering, nano-scale, scanning microscopy, internal mode 作成者: 二宮, 隆徳, 佐々木, 直人, 酒井, 彰 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/90

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

近接場光を用いたナノ領域におけるラマン分光スペクトルの観察

その他（別言語等）のタイトル	Observation of Near-field Raman Scattering Spectra in Nanometer Region
著者	二宮　隆徳, 佐々木　直人, 酒井　彰
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	53
ページ	99-105
発行年	2003-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/90

室工大紀要第 53 号 (2003) 99～105

近接場光を用いたナノ領域における ラマン分光スペクトルの観察

二宮　隆徳[*1]，佐々木　直人[*1]，酒井　彰[*1]

Observation of Near-field Raman Scattering Spectra in Nanometer Region

Takanori Ninomiya , Naoto Sasaki and Akira Sakai

（原稿受付日　平成 15 年 5 月 6 日　　論文受理日　平成 15 年 8 月 29 日）

Abstract

In order to observe the Raman scattering spectra in nanometer region, a new type of near-field scanning Raman spectroscopic system has been developed by combining scanning atomic force microscopy with micro-Raman scattering spectroscopy. Near-field Raman spectra of the internal modes in the ferroelectric single crystals were observed at their cleavage surfaces at room temperature. Observed spectra are compared with those obtained by a conventional micro-Raman scattering system. Because the intensity of the near-field Raman signal is about 1000 times smaller than that of micro-Raman scattering signal, the background components overlap the weak near-field signal. The sample crystal was scanned in nano-scale and near-field Raman spectra were observed as a function of position on the surface using the piezoelectric xyz stage.

Keywords : Near-field, Raman scattering, nano-scale, scanning microscopy, internal mode

1　はじめに

近年､走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope ： STM）や原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）をはじめとする走査型プローブ顕微鏡を用いて、原子・分子レベルでの表面形状観察が行われている。しかし、分子構造に由来する結合力などの情報を得ることは難しい。

一方、光を用いた測定手法では、顕微分光により局所構造を有する試料のマイクロアナリシスが可能であり、結合力や構造変化に関する有用な情報を得ることができる[(1)(2)(3)]。しかし、光の持つ回折効果により、光の波長以下の空間分解能を達成することはできなかった。例えば、波長 0.5μm で発振する緑色レーザー光では、光学レンズで集光した場合 1μm のスポット径になり、これ以上狭く集光することはできない。この光が持つ回折限界を克服するために、近接場光を用いた手法が提案されてきた[(4)]。この走査型近接場光学顕微鏡（Scanning Near-field Optical Microscope : SNOM）では、①光ファイバーを用いてその先端を極微小開口としたり[(5)]、②全反射面での光の局在効果を利用して[(6)]、非伝搬性の近接場光を作り出し、光

*1　電気電子工学科

の反射強度を測定している。しかしながら、光強度のみを測定しているため、原子・分子レベルでの凹凸しか観測することができず、得られる情報は不十分なものであった。そのため、近接場光に分光学的な手法を取り込んだシステムの開発が必要となってきた。

現在まで SNOM とラマン分光顕微鏡を組み合わせたシステムでは、光ファイバープローブ法[7][8]、全反射減衰法[9][10]などの、いくつかのタイプが報告されている。光ファイバープローブ法では、励起レーザー光と散乱シグナル光の両者が光ファイバー中を通過するため、光ファイバーそれ自身のラマン散乱光成分が微弱なシグナル成分に重畳してしまう。そのため、この方法では、光ファイバーからのバックグラウンド成分を打ち消すために、シグナル成分を増強させる共鳴効果が必要であった。また、全反射減衰法では、薄膜化した試料を全反射プリズム上に蒸着するため、単結晶試料の測定が原理的に難しい。これら困難を克服するため本研究では、AFM 用 Si カンチレバーに微細加工を施し、微小開口径を開けたプローブを用いた新しいタイプの「走査型近接場ラマン分光装置」を開発し[11][12]、誘電体単結晶におけるナノスケールでのスペクトル観察を行った。

2　近接場ラマン分光システム

2．1　カンチレバー

図 1 にカンチレバーの概念図を示す。カンチレバーは、先の尖ったレコード針状の形状をしており、その先端部に 150nm 径の穴が貫通している。カンチレバー上部に集光された入射レーザー光は、微細穴を通過後、カンチレバー先端部で近接場光となる。この近接場光と試料とが相互作用し、ラマン散乱光を生じる。ラマン散乱光は入射光と逆の光路をたどり、カンチレバー上部から取り出すことができる。このラマン散乱光を分光器で分光し検出すれば、ナノスケールにおけるラマンスペクトルが得られる。さらに、試料とカンチレバーを相対的に動かすことで（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。

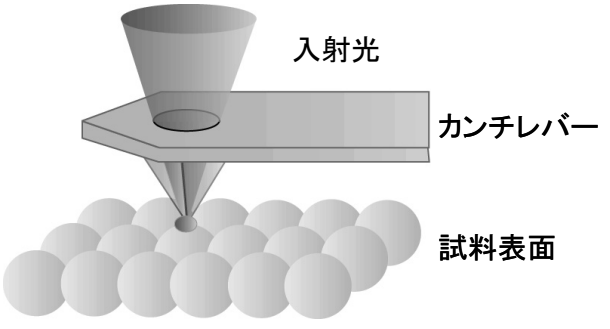


図 1　カンチレバー概念図

2．2　装置構成

図 2 に新しく開発した走査型近接場ラマン分光装置のシステム図を示す。本装置は大きく分けると AFM 部と分光部から構成される。AFM 部では、市販の AFM（セイコーインスツルメンツ製 SPA-300）に部分的改造を施した。この AFM には、試料位置を精度よく設定するため、xyz 制御圧電素子と z 方向制御ステッピングモーターが組み込まれている。さらに粗動機構として AFM 全体を xyz 手動ステージ上に設置した。移動量は圧電素子で x、y 方向に 65nm/V、z 方向に 4.6nm/V、ステッピングモーターでは 50nm/パルスである。カンチレバーも xy 微動機構により、任意の位置に設定可能である。

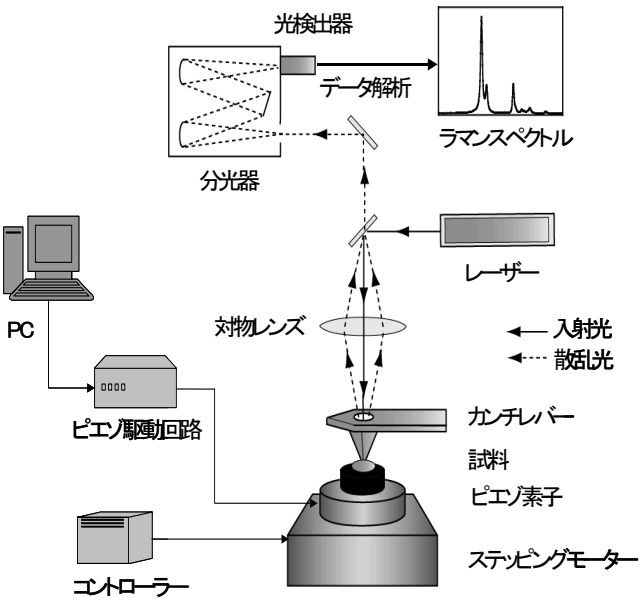


図 2　システム概略図

分光部は顕微ラマン分光測定装置（日本分光製 NR-1800）から構成されている。Ar イオンレーザーから出射した波長 514.5nm のレーザー光は、反射鏡と対物レンズを通過後カンチレバー上部に集光される。このときの集光スポット径は 2μm である。カンチレバーの微細口を通して出てきたラマン散乱光は、同じ対物レンズにより集光され、分光器（トリプルグレーティングモノクロメータ）で分光される。微弱光検出用の高感度検出器

（CCD：Charge Coupled Device）を用い、ノイズ軽減のため検出素子は液体窒素温度まで冷却した。

これら全ての装置は、外的振動を除去するため、エアクッションタイプの防振台上に設置されている。

3　実験条件・方法

微弱なラマン散乱光を測定する準備段階として、システム調整のため、試料としてルビー結晶を用いた。ルビーには強い蛍光ラインが 649.3nm と 692.9nm に存在するため、ナノスケールでの近接場光観測基準物質として適している。

ラマン分光観測試料としては、強誘電体単結晶である硫酸三グリシン（TGS）と $Gd_2(MoO_4)_3$（GMO）を用いた。ナノスケールの観察においては原子レベルで平滑な表面が要求されるが、これら単結晶は無色透明であり劈開面を有しているので、容易に清浄で平坦な観測表面を作り出すことができる。さらに、これら試料は比較的強いラマンシグナルを発するため[13][14]、近接場光で光強度が弱くなってもシグナルを観測できるものと期待される。

観測方法は以下のようになる。まず、試料を観測ステージ上にセットする。試料とカンチレバーの光学顕微鏡観察像を図 3 に示す。光学顕微鏡観察を行い、試料とカンチレバーの位置を確認した後、光路切り替え機構によりスポット径 2μm の入射レーザー光をカンチレバー上部の開穴部に照射し、出てきたラマンシグナル光を分光分析する。具体的には、①カンチレバーを光学観測視から移動して通常の顕微ラマンスペクトルを観測し、最良の観測部位を選び出す。②このとき用いた入射レーザースポットの位置に、カンチレバーの開口部が重なるようにカンチレバーを移動させる。③

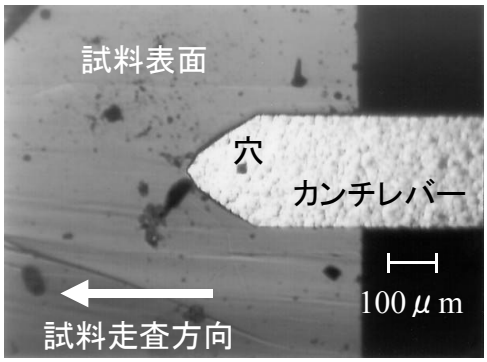


図 3　カンチレバーと試料の光学顕微鏡写真

ステッピングモーターによる微動機構を用いて試料を上昇させ、カンチレバーの先端から数ナノメートルの所まで近づける。④分光器にシグナル光を導入し、近接場ラマン散乱スペクトルを観測する。⑤場所依存性の測定では、圧電素子を用いて試料を走査し、スペクトル観測をする。

本研究での実験条件としては、開口上部でのレーザー光強度 5mW、分光器分解能 4 cm^{-1}、検出器露光時間 30s～120s、積算回数 1～6 回である。カンチレバー先端部の開口径が 150nm であるので、空間分解能はおおよそ 150nm と見積もられる。さらに、光学素子、Si カンチレバーに起因するバックグラウンドの影響を除去するため、試料のみを取り除いたときのスペクトルも観測し、差スペクトル法による波形処理を行った。

4　結果と考察

4．1　ルビー蛍光スペクトル観察

ラマンスペクトルを観測する前に、システムの検定としてルビー結晶の蛍光測定を行った。ルビーの蛍光ラインは 649.3nm の R_1 と 692.9nm の R_2 であり、514.5nm の Ar レーザーでルビーを励起すると、波数シフト 5000cm^{-1} 付近に 2 本のスペクトルが現れる。通常の顕微ラマン分光システムを用いて観測されたルビーのスペクトルを、図 4 に示す。空間分解能は照射レーザースポット径で決まり 2μm である。シグナル強度が強いため、観測露光時間は 1s で十分であった。

試料中域から試料端を超えて試料外部まで観測領域を走査し、観測されるスペクトルの強度変化を調べることで、装置の空間分解能を推定できる。図 4 中の 0nm～3800nm は基準点からの走査した距離を示す。同様な走査を行ったときの近接場スペクトルを図 5 に示す。スペクトル強度が顕微ラマン分光スペクトルに比べて、10^{-4} 程度まで減少したため、露光時間を 30s に設定した。図 5 中の走査距離は図 4 と同じ基準点から測っている。図 4 と図 5 を比べると、近接場ラマンスペクトルの強度が大きく変化している。図 4 と図 5 中での R_2 ラインの強度変化を図 6 に示す。図 6 での強度はバックグラウンド成分を差し引いたピーク強度であり、それぞれの最大強度を基準としてデータを規格化している。図 6 中の○印で示される顕微ラマンの結果では、空間分解能が走査距離に比べて比較的大きい 2μm であるため、なだらかな強

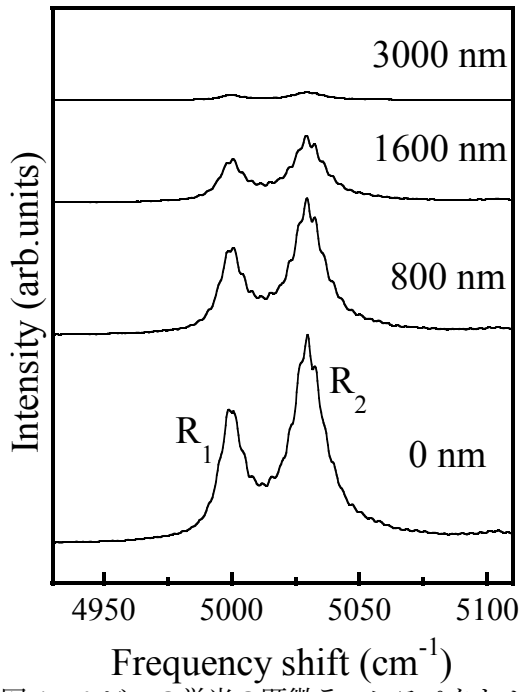


図 4　ルビーの蛍光の顕微ラマンスペクトル

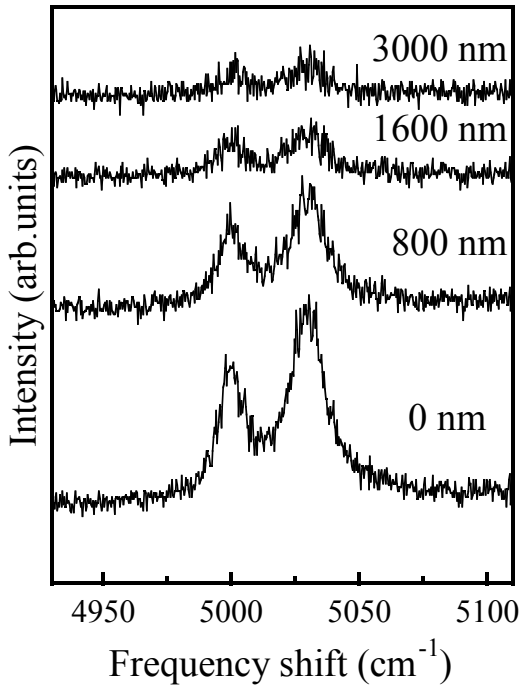


図 5　ルビーの蛍光の近接場ラマンスペクトル

度変化になっている。一方、近接場スペクトル（●印）の場合、振動などの外的要因による試料とカンチレバー間距離の変動のため、強度変化にはばらつきが大きい。しかし、800nm 付近で急激な強度変化を示し、800nm で試料端となっていることが分かる。試料外部である 800nm 以上の 3000nm においてもスペクトルが現れているが、これは、

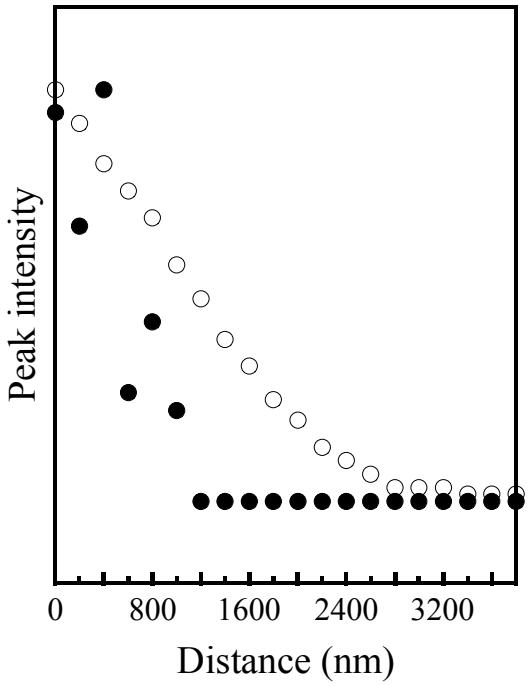


図 6　ルビー蛍光の強度変化図

入射レーザー光や散乱シグナル光が装置の壁面等で多数の反射を繰り返し、迷光となって分光器に導かれているためと考えられる。

図 6 からも分かるように、ルビーの蛍光測定から、本システムにおいて高い空間分解能で試料を走査することができ、スペクトル観察を行えることが確認できた。

４．２　TGS の近接場ラマン散乱スペクトル

次に近接場ラマン散乱スペクトルを観測するため、比較的ラマンスペクトル強度が強い強誘電体 TGS を選んだ[13]。劈開面を用いて、b 面試料を作製し、polarized condition の偏光配置でスペクトルを観測した。光学素子や Si カンチレバーからのバックグラウンドの影響をなるべく小さくするために、1000cm^{-1} 付近の分子内振動スペクトル（SO_4 分子の ν_4 振動）に着目した。図 7(a)に観測された TGS の近接場ラマンスペクトルを示す。このスペクトルは露光時間 120s、積算回数１回で観測された。

ルビーの蛍光測定の場合と比べると、顕微ラマンスペクトルにおいては、シグナル強度が約 3×10^{-4}（-70dB）と格段に弱くなったため、近接場ラマンスペクトルではバックグラウンドの影響が大きく現れた。そこで近接場ラマンスペクトルのみの情報を得るために、同じ条件下で試料を取り除

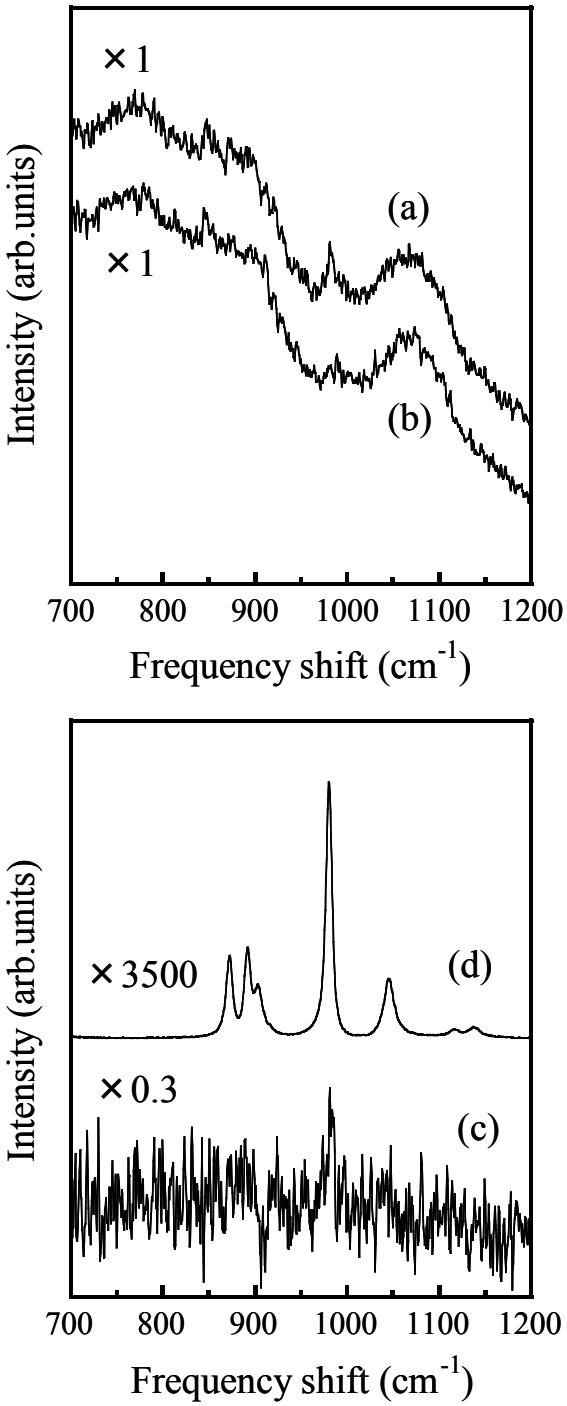


図 7　TGS の近接場ラマンスペクトル
(a) 近接場ラマンスペクトル
(b) バックグラウンド
(c) 差スペクトル
(d) 顕微ラマンスペクトル

いたときのスペクトルを観測し、差スペクトルを求めた。バックグラウンドである図 7(b)において、現れる主要な成分は Si 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から、バックグラウンドを差し引いた差スペクトルを図 7(c)に示す。980cm^{-1} 付近に弱いスペクトルピークが現れている。この 980cm^{-1} のピークが TGS 結晶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 7(d)と比べると、同じ所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分かった。単結晶の近接場ラマンスペクトル観察はこれまで報告例がなく、本研究が最初である。

図 7(c)と(d)を比較すると、強度は約 10^{-4}（-80dB）なっている。そのため、顕微ラマン分光測定では、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た。

４．３　GMO の近接場ラマン散乱スペクトル

他の単結晶試料でも近接場ラマンスペクトル観察を行えるかどうかを調べるため、GMO を用いて同様の観測を行った。GMO の劈開面を用いて、a 面試料を作成し、polarized condition の偏光配置でスペクトルを観測した。図 8(a)に観測された GMO 単結晶の近接場ラマンスペクトルを示す。この近接場ラマンスペクトルでも顕微ラマンスペクトル図 8(d)と比較すると約 10^{-4}（-80dB）となり強度が非常に弱くなってしまったため、TGS 結晶の時と同様にバックグラウンド（図 8(b)）を観測し、差スペクトル（図 8(c)）を求めた。図 7(b)でのバックグラウンドと図 8(b)でのバックグラウンドでは、両者の形状が変化している。この理由としては、Si カンチレバーを取り替えたためであると考えられる。図 8(c)の近接場ラマンスペクトルには、図 8(d)の顕微ラマンスペクトルと同じ位置に MoO_4 分子の ν_1 振動モードが現れている。以上のことにより、GMO 単結晶においても近接場ラマンスペクトル観察に成功した。

次に、GMO の場合は TGS の場合と比べてスペクトルの SN 比が良好なため、GMO を用いてスペクトルの試料場所依存性の測定を行った。測定対象として、GMO 単結晶表面で図 9 のような正三角形として現れる部分を選定した。この部分は、結晶成長時の欠陥と考えられ、大きさは 20μm 程である。境界壁で結晶構造がどう変化しているかは、格子欠陥の分野において重要な課題の一つである。図 9 中の矢印の方向に 200nm 間隔で 1800nm まで試料を走査し、ルビーの蛍光測定と同様に、

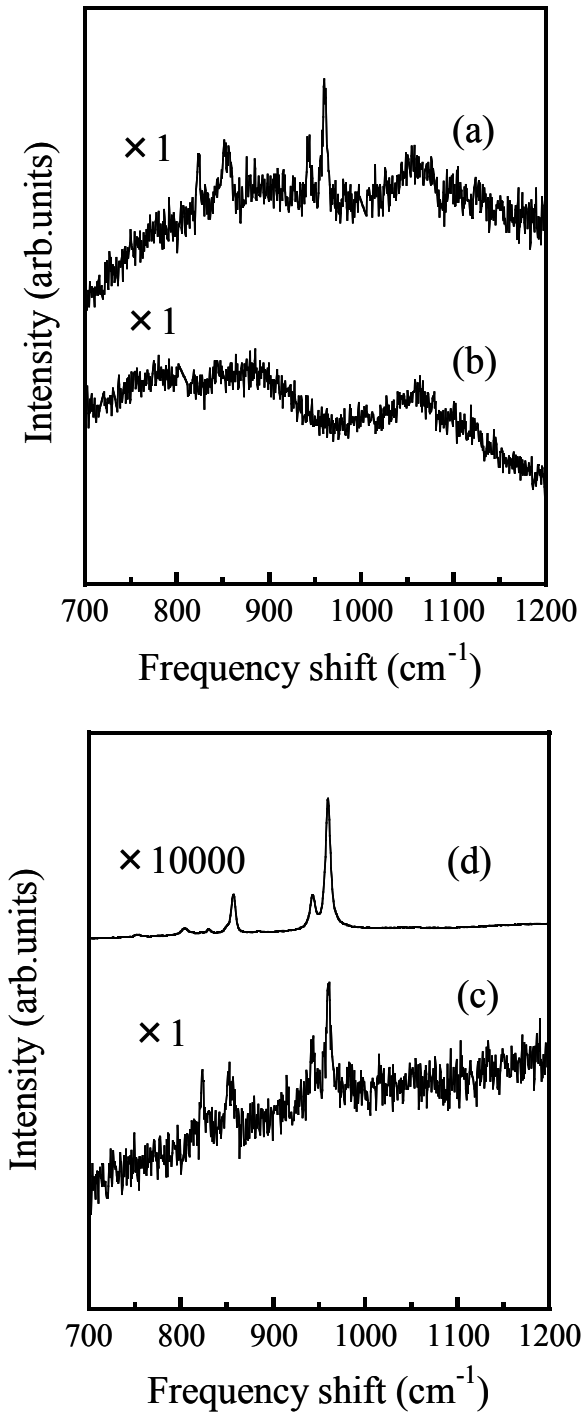


図 8　GMO の近接場ラマンスペクトル

(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

顕微ラマンスペクトルと近接場ラマンスペクトルの比較を行った。

図 10 にスペクトル強度の場所依存性の結果を示す。図中の○印は空間分解能 2μm の顕微ラマン散乱の結果であり、●印は空間分解能 150nm の近接場ラマン散乱の結果である。図 9 の 900nm 辺りが境界壁である。ピーク強度以外にスペクトル中心振動数やスペクトル幅にも変化が期待されたが、得られたスペクトルの SN 比が約 2 と非常に悪く、波形解析を行っても、はっきりしたデータは得られなかった。しかし、顕微ラマン散乱に比べて、近接場ラマン散乱の方が境界壁の様子をより正しく捉えている。詳しい解析のためには、本装置に改良を施しスペクトルの SN 比を向上させることが必要であり、今後の課題となっている。

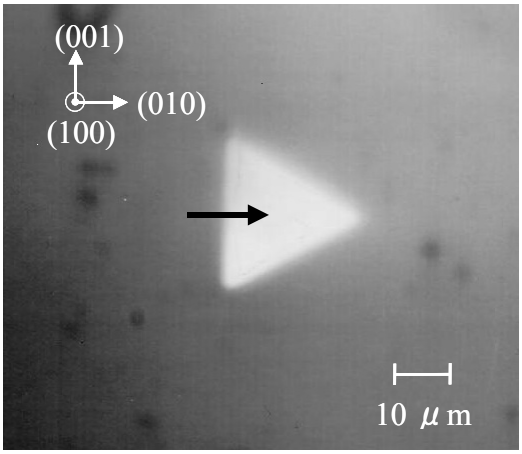


図 9　GMO 試料表面

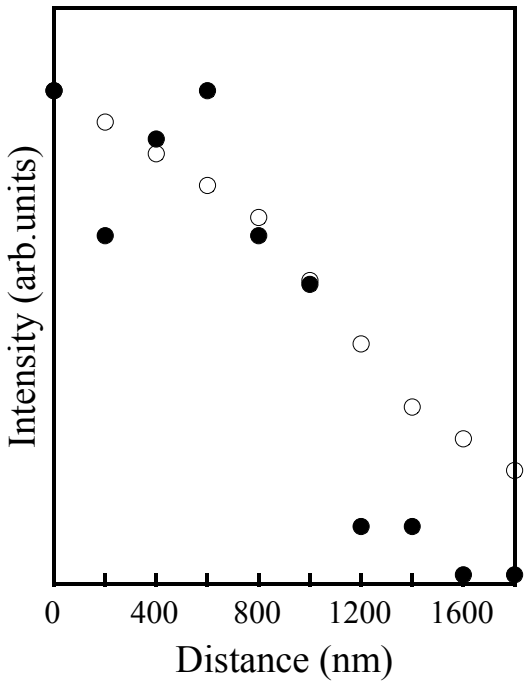


図 10　GMO 強度変化図

5　まとめ

新しいタイプの走査型近接場ラマン分光装置を開発し、共鳴効果を用いなくても、単結晶の近接場ラマンスペクトルを観測することができた。この際、近接場ラマンスペクトルの強度が通常の顕微マイクロラマンスペクトルの強度に比べて 10^{-4}（-80dB）となってしまったために、バックグラウンドの影響を差し引き解析した。さらに、ルビー蛍光測定と GMO 中の欠陥壁の場所依存測定より、試料の走査を行ってもスペクトルの観測が行えることを確かめた。

今後の課題として、良質な近接場スペクトルを得るために、シグナル強度の向上、カンチレバーと試料間の位置制御、長時間測定時における安定性の向上、場所依存性測定の自動化を行う必要がある。

謝辞

本研究の一部は、光科学技術研究振興財団の支援を受けて実施された。

文献

(1) A.Sakai, M.Negishi, E.Fujiwara, C.Moriyoshi and K.Itoh, Micro-Raman Spectra of Langbeinite-type $K_2Mn_2(SO_4)_3$ and $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ near the Phase Transition Temperature, J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001), p3452-3456.

(2) E.Islam, A.Sakai and A.Onodera, Li-Concentration Dependence of Micro-Raman Spectra in Ferroelectric-Semiconductor $Zn_{1-x}Li_xO$, J. Phys. Soc. Jpn., 71 (2002), p1594-1597.

(3) A.Sakai and T.Misawa, Micro-Raman Scattering Study of Ferroelectric-semiconductor and Hydrogen Storage Alloy, Recent Res. Devel. Phy. Chem. Solids, 1 (2002), p27-45.

(4) E.Betzig, J.K.Trautman, T.D.Harris, J.S.Weiner and R.L.Kostelak, Breaking the Diffraction Barrier : Optical Microscopy on a Nanometric Scale, Science 251 (1991), p1468-1470.

(5) T.Matsumoto, T.Ichimura, T.Yatsui, M.Kourogi, T.Saiki and M.Ohtsu, Fabrication of a Near-Field Optical Fiber Probe with a Nanometric Metallized Protrusion, Opt. Rev, 5 (1998), p369-373.

(6) Uma Maheswari Rajagopalan, S.Mononobe, J.Yoshida, M.Yoshimoto and M.Ohtsu, Nanometric Level Resolving Near Field Optical Microscope under Optical Feedback in the Observation of a Single-String Deoxyribo Nucleic Acid, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999), p6713-6720.

(7) 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), p306-309.

(8) S.Webster, D.A.Smith and D.N.Batchelder, Raman Microscopy Using a Scanning Near-field Optical Probe, Vibrational Spectrosc. 18 (1998), p51-59.

(9) 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), p381-385.

(10) N.Hayazawa, Y.Inoue, Z.Sekkat and S.Kawata, Near-field Raman Scattering Enhanced by a Metallized Tip, Chem. Phys. Lett., 335 (2001), p369-374.

(11) A.Sakai, N.Sasaki and T.Ninomiya, Scanning Near-field Raman Microscopy on Ferroelectrics, Ferroelectrics, 284 (2003), p15-19.

(12) A.Sakai, N.Sasaki and T.Ninomiya, Near-field Raman Spectra of GMO Single-Crystal, J. Korean Phys. Soc., 42 (2003), pS1076-S1079.

(13) V.Winterfeldt and G.Schaack, Temperature Behaviour of Optical Phonons Near Tc in Triglycine Sulphate and Triglicine Selenate, Ferroelectrics, 15 (1997), p21-34.

(14) F.G.Ulman, B.J.Holden, B.N.Ganguly and J.R.Hardy, Raman Spectrum of Gadolinium Molybdate above and below the Ferroelectric Transition, Phys. Rev. B, 8 (1973), p2991-2998.