

## グラフェンにおける電場傾斜誘起表面増強ラマン散乱

(北大院理<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) 池田 勝佳<sup>1,2</sup>・高瀬舞<sup>1</sup>・村越敬<sup>1</sup>

### Gradient field-induced SERS spectra of graphenes

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>・JST-PRESTO<sup>2</sup>) K. Ikeda<sup>1,2</sup>・M. Takase<sup>1</sup>・K. Murakoshi<sup>1</sup>

【はじめに】グラフェンやカーボンナノチューブなどのカーボンナノ材料は、そのユニークな物性により注目を集めている。カーボンナノ材料の構造評価では、共鳴ラマン散乱が有用であり、特に D バンドによる構造欠陥の定量評価は実用的によく用いられている。D バンドは K 点付近のフォノンが関係しており、 $\Gamma$  点のフォノンのように直接光励起されない。光励起電子が欠陥で弾性散乱される過程を含む 2 重共鳴によって強度を得ると考えられている。一方で、このような選択則は長波長近似の下で成立するものであり、仮に長波長近似が破綻する条件においては K 点付近のフォノンが直接励起される可能性も考えられる。近年、金属ナノ構造を用いた光局在化技術が注目を集めているが、光の回折限界を超えて局在化した光においては、長波長近似の破綻が十分に期待される。実際、金属ナノ構造における光局在化を利用する表面増強ラマン散乱において、このような電場傾斜の寄与する可能性がこれまでも議論されている。しかし、表面増強ラマン散乱においては金属と分子間の化学的な相互作用を伴うため、光局在化による選択則の変化との区別がつきにくく議論が難しかった。本研究では、構造制御された金属ナノギャップ構造を用いて光の局在度を制御し、グラフェンの表面増強ラマン散乱における D バンドの誘起について検討を行った。

【実験】金属ナノダイマー構造の作成は、ガラス基板上に並べたポリスチレン粒子膜をマスクとして、金蒸着を 2 回行うことで行った。蒸着角度を変えることでダイマー間隔を制御可能である。ポリスチレン粒子膜を除去することで、表面増強ラマン散乱の基板として利用可能である。スコッチテープ法によって得られるグラフェンシートは別のガラス基板上に固定し、顕微鏡観察下にて同じ場所をラマン測定しながら、金ダイマー基板を機械的に接触させてスペクトルの変化を比較した。なお、同様の実験は、探針増強ラマン散乱法 (TERS) によっても行った。

【結果と考察】金ナノダイマーのプラズモン共鳴は、図 1 のようなプラズモン相互作用によって理解される。ダイマー軸に平行な偏光で  $\sigma$  プラズモンが励起されたとき電場はギャップに局在し、垂直な偏光で  $\pi^*$  プラズモンが励起されたときはナノ構造と同程度の局在度となる。したがって、 $\sigma$  プラズモン励起において、光局在化の影響が強く出ると期待される。図 2 は作成した金ナノダイマー構造の吸収スペクトルを測定した結果である。蒸着角度を変えてギャップ間隔を狭めていくと、ナノ構造間の電磁気相互作用によって、 $\sigma$  プラズモンが長波長シフト、 $\pi^*$  プラズモンが短波

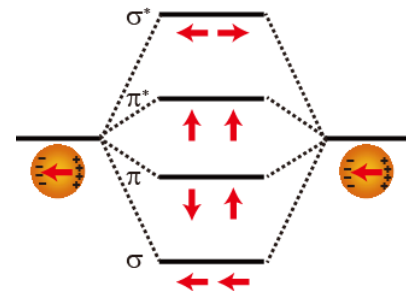


図 1: 金ナノダイマーにおけるプラズモン共鳴モデル

長シフトする。ギャップ間隔が 1 nm 程度まで近づいてくると、トンネル効果の寄与が無視できなくなり、シフト方向が逆向きになる。

図 3 はグラフェンの顕微ラマンスペクトルをナノ構造の有無および偏光依存性について比較したグラフである。スペクトル(a)はナノ構造を用いない通常のラマン測定の結果であり、G バンドのみが観察されたことから欠陥の少ないグラフェンであることが確認される。スペクトル(b)と(c)は測定場所を変えずにナノ構造基板を機械的に接触させて測定した結果である。ナノ構造基板としては、ギャップ間隔の最も狭い基板(e)を用いた。σ プラズモンを励起した時、ラマン信号強度が著しく増大し、表面増強効果が認められた。同時に、K 点近傍のフォノンが関与する D バンドと D'バンドがスペクトルに現れた。一方、局在度の低いπ\* プラズモンを使った際には増強度は小さく、D バンドの相対強度も小さめであった。

D バンド相対強度に偏光依存性が確認されたことから、これらのバンド発現が電磁気的な要因によるものであり、金ナノ構造とグラフェン間の化学的な相互作用の寄与によるものではないことが強く示唆される。実際、スペクトル(b)と(c)の測定後にダイマー基板を除去してラマン測定を行うと、スペクトル(a)と同一のスペクトルが得られた。また、ギャップ間隔の広い基板を用いた場合には、D バンドの相対強度が小さくなる様子も確認された。

以上のことから、光局在度の制御によって、ラマン散乱の選択則を制御し、本来禁制の K 点付近のフォノンモードの直接観察を行うことに成功した。この結果は、近接場光による光学遷移制御の新たな可能性を示唆するとともに、近接場光によるカーボンナノ材料の局所構造評価においては、D バンドの大きさを構造欠陥の定量評価を行うことはできないということも意味している。

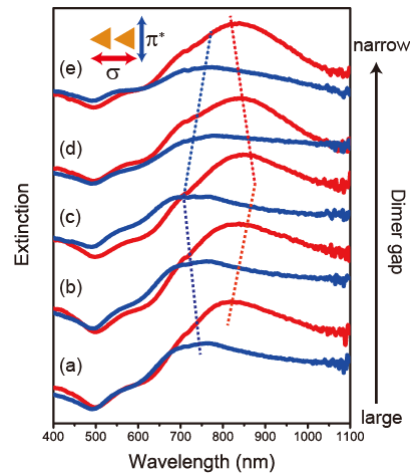


図 2: 金ダイマーの消光スペクトル (a)から(e)へとギャップが小さくなっている

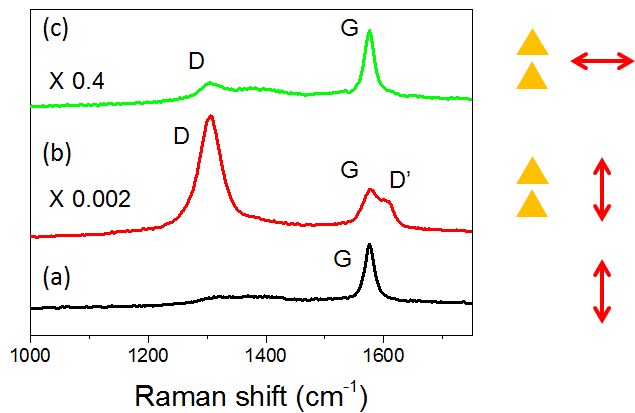


図 3: グラフェンシートのラマン測定 (a) 通常のラマン測定 (b) σ プラズモンによる表面増強ラマン測定 (c) π\* プラズモンによる表面増強ラマン測定。励起波長は 785 nm