

## 2015年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 和田 資子 (理工学研究科尾崎研究室)  
研究課題 超高真空・低温チップ増強ラマン分光イメージング装置の開発  
研究期間 2015年4月1日～2016年3月31日  
研究成果概要

### 【はじめに】

近年、分子中の部分構造の情報まで測定可能である唯一のナノイメージング手法であるチップ増強ラマン散乱 (tip-enhanced Raman scattering) イメージング (TERS イメージング) による分子研究が報告されるようになってきた。本研究課題は、国立研究開発法人科学技術振興機構の「研究成果発展事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同促進ステージ シーズ育成タイプ」に採択された課題であり、本課題では、TERS イメージングを安定に測定できる装置の開発を目標として、超高真空、低温 TERS イメージング装置、探針、標準サンプルの開発を行った。

従来の大気中 TERS 装置では、大気中の物質がサンプルへ吸着する、熱ドリフトが起こるといった要因のため、TERS 信号強度の安定性に向け、材料研究などの評価ツールとしては基礎研究レベルにとどまっていた。本研究課題で開発する装置では、測定環境と探針を最適化することにより、安定性・再現性の高い TERS 測定を実現し、単一分子スケールのラマン分光を目指した。

報告者は、本プロジェクトの中で装置の評価を行うための標準サンプルの開発を行った。本プロジェクトでは、標準サンプルとして SiC 熱分解法によって作成されたグラフェンの使用を計画していた。報告者は、SiC 熱分解法によって作成されたグラフェンとの比較対象となる、Cu<sub>2</sub>O ナノ微粒子を分散させた銅基板を触媒に用いた CVD 法によって作製した、表面に凹凸のあるグラフェンについて TERS による研究を行った。

### 【ラマンイメージング】

図 1 にグラフェンの典型的なラマン散乱スペクトルを示す。スペクトル中に印を付けたピークは低波数側から D バンド、G バンド、G' バンドとそれぞれ呼ばれている。D バンドは、グラフェンシートの面内の格子欠陥、G バンドは炭素原子の六員環の面内振動に由来するバンドである。G' バンドについては、そのピーク位置は表面の歪に依存しており、半値全幅はグラフェンの層数に依存している。ラマン散乱スペクトルを、ある範囲内において等間隔で測定し、着目しているバンドのラマン散乱強度、ピーク位置や半値全幅とサンプルの位置関係を図にすることで、ラマンイメージングを得ることが出来る。このラマンマッピングによって、サンプル全体にわたるラマン散乱の情報を得ることが出来る。

図 2 に Cu<sub>2</sub>O ナノ微粒子を分散させた銅基板を触媒に用いた CVD 法によって作製したグラフェンのラマンイメージングを示す。a) は G バンド、b) は D バンド、c) は G' バンドの半値全幅、d) は G' バンドのピーク位置のイメージングをそれぞれ表す。a) と b) を比較すると、

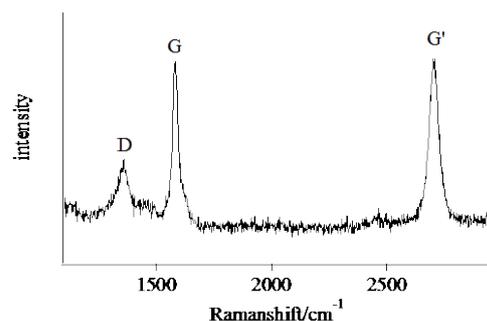


図 1. グラフェンのラマン散乱スペクトル。

GとDバンドが現れる領域が対応しており、グラフェン内に欠陥構造が存在することが分かる。図 2-c) より、グラフェンが存在している部分のG'バンドの半値全幅は $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ であり比較的均一であることがわかる。45-60  $\text{cm}^{-1}$ の半値全幅を持つ場合、グラフェンは2層であると考えられている[L. M. Malard et. al., Physics Reports, **473** (2009) 51]。図 2-d) より、G'バンドのピーク位置には $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ 程度のばらつきが存在することがわかる。これらの結果は、グラフェンの層数2層であり均一だがグラフェン表面に歪が存在することを示唆する。

**【AFM イメージング】**

図 3 にグラフェンサンプルの AFM イメージング画像を示す。図 3 のコントラストより、本グラフェンサンプルの表面に凹凸が存在することがわかる。この結果は、ラマンマッピングで得られた、表面に凹凸があるという結論を支持する結果である。

**【TERS スペクトル】**

図 3 中の青い矢印で印をつけた箇所に沿った 6 か所において TERS スペクトルを測定した。図 4 に代表的な TERS スペクトルを示した。得られた 6 枚の TERS スペクトルから、それぞれの G'バンドの半値全幅を求めたところ、平均値は  $31.7 \text{ cm}^{-1}$ であった。この半値全幅の値は、本グラフェンサンプルが1層であることを示唆する。

通常のラマン測定ではレーザー光が照射されたサンプル全体の平均値としてスペクトルが得られるのに対し、TERS スペクトルでは、より局所的なサンプルの構造を反映したスペクトルが得られるため、ラマンイメージングと異なる層数評価となったと考えられる。

本研究により、単層グラフェンの表面に凹凸が存在することによって、通常のラマンスペクトルの G'バンドの半値全幅が2層グラフェン相当になることが示唆された。

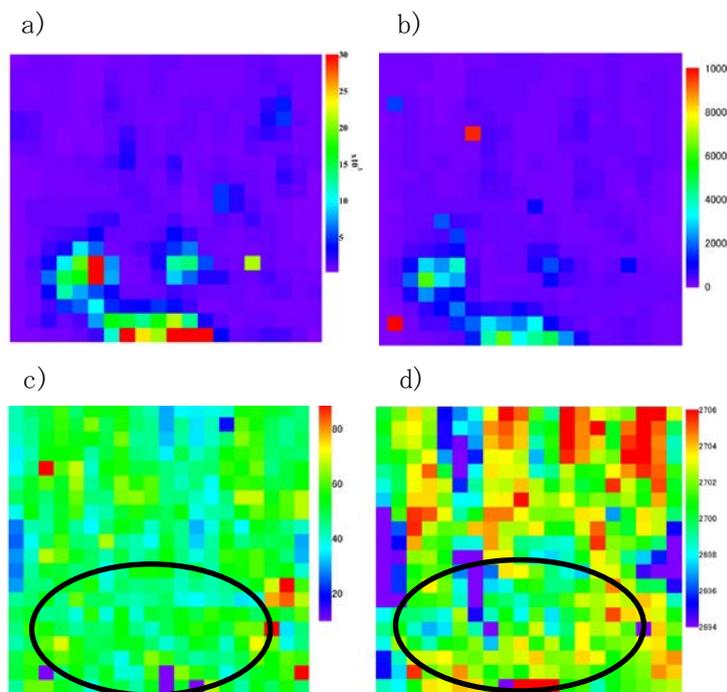


図 2. グラフェンのラマンイメージング. a)G バンド、b)D バンド、c)G' バンドの半値全幅、d)G' バンドのピーク位置のイメージングをそれぞれ表す。

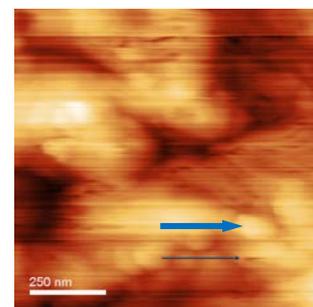


図 3. グラフェンの AFM イメージング.

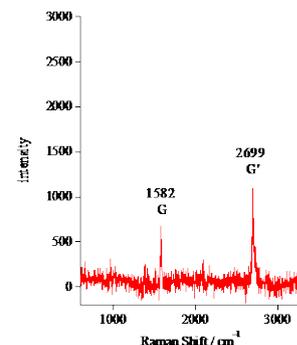


図 4. グラフェンの TERS スペクトル.

## 発表論文、学会発表等一覧

### 発表論文

1. 表面に凹凸のあるグラフェンのチップ増強ラマン散乱分光についての論文(発表予定、現在執筆中)

### 学会発表等

1. サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 「FT-IR・ラマン ユーザーズフォーラム 2015」における招待講演 (ポスター講演)

講演題目：グラフェンのラマン散乱

著者：和田資子、尾崎幸洋

講演者：和田資子

開催日：2015年5月19日

開催場所：千里ライフサイエンスセンター (大阪)

2. The 5th international conference on Tip Enhanced Raman Spectroscopy におけるポスター講演

講演題目：TERS spectra of concavo-convex surface graphene

著者：Y. Wada, S. Uemura, S. Vantasin, T. Itho, B. Jeyadevan, Y. Ozaki

講演者：Y. Wada

開催日：2015年10月29日

開催場所：大阪大学 (大阪)

3. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) におけるポスター講演 (ORGN 708)

講演題目：Far UV absorption spectroscopy of linear polyyne molecules in solutions

著者：Y. Wada, Y. Morisawa, T. Wakabayashi, Y. Ozaki

講演者：Y. Wada

開催日：2015年12月15-20日

開催場所：アメリカ合衆国ハワイ州

4. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015) におけるポスター講演 (PHYS 862)

講演題目：Development of concavo-convex graphene aimed at controlling phonon mobility and their property evaluation by TERS

著者：Y. Wada, S. Uemura, Y. Ozaki, S. Vantasin, B. Jeyadevan, T. Itho

講演者：Y. Wada

開催日：2015年12月15-20日

開催場所：アメリカ合衆国ハワイ州

5. 日本化学会第96回春季年会（2016）における口頭講演（予定）

講演題目：表面に凹凸構造を持つグラフェンのチップ増強ラマン分光

著者：和田 資子，上村 奨平，サンポン バンタシン，伊藤 民武，バラチャンドラン  
ジャヤデワン，森 大輔，尾崎 幸洋

講演者：和田資子

開催日：2016年3月24-27日

開催場所：同志社大学（京都）

以上