

単結晶グラフェンで保護したスパッタ銀薄膜の表面増強ラマン散乱

Surface-Enhanced Raman Scattering on Sputtered Silver Thin Film Covered with Single Crystal Graphene



豊田工大, ^{○(PC)}鈴木 誠也, 吉村 雅満

Toyota Tech. Inst., ^{○(PC)}Seiya Suzuki, Masamichi Yoshimura

E-mail: seiya09417@gmail.com

【はじめに】表面増強ラマン散乱(SERS)とは、金属の局在表面プラズモン共鳴を介して発生する非常に強いラマン散乱光のことである。金属の中でも銀は最も SERS 強度が高い[1]が、塩酸などの酸性溶液中で不安定であるため、SERS を測定できる環境は限定される。一方でグラフェン(Graphene)は化学的に安定で、水素分子や水などの小さな分子も透過しない[2]。そこで本研究では、銀をグラフェンで覆って保護し、様々な環境下で SERS を発生させることを目的とした。

【実験方法及び結果】SiO₂ (300 nm)/Si 上にスパッタリング法を用いて銀を約 6 nm 堆積させ、SERS 基板(Ag/SiO₂)を作製した。この SERS 基板上に化学気相成長法で合成した単結晶単層グラフェン(直径約 1 mm)[3]を転写し、Graphene/Ag/SiO₂構造を作製した。図 1 にグラフェン及び銀の有無による空気中でのラマンスペクトルの比較を示す。Ag/SiO₂(上段)では、汚染したアモルファスカーボン由来と考えられる強いラマン散乱ピークが確認され、SERS が生じていることが分かる。Graphene/Ag/SiO₂(下段)では D、G、G'ピークが観察され、銀のない Graphene/SiO₂(中段)と比べて非常にピーク強度が高いこと(約 20 倍)が分かる。

続いて、基板を純水に浸し、ラマン散乱光を測定しながら希塩酸を投入(1×10^{-5} M)し、Graphene/Ag/SiO₂構造の希塩酸に対する耐性の評価を行った。図 2 に希塩酸下での Ag/SiO₂ と Graphene/Ag/SiO₂ のラマン散乱スペクトルの時間変化を示す。Ag/SiO₂ は希塩酸投入後 60 s で一旦 SERS が消失し、120 s で復活したが、240 s で完全に SERS が消失した(図 2(a))。これは銀が塩酸と反応し塩化銀へと変化したためと考えられる。Graphene/Ag/SiO₂ の場合、希塩酸を投入しても G、G'ピークの変化はなく、銀の構造変化が起こらなかったために SERS が安定して得られたと考えられる(図 2(b))。

[1] G. M. Herrera et al., *Nanomaterials*, **3**, 158 (2013).

[2] S. C. O'Hern et al., *Nano Lett.*, **14**, 1234 (2014).

[3] S. Suzuki et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **13**, 404 (2015).

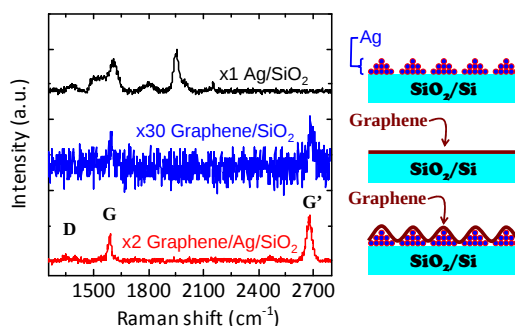


図 1. SERS 効果の比較 (Laser 波長: 532 nm)

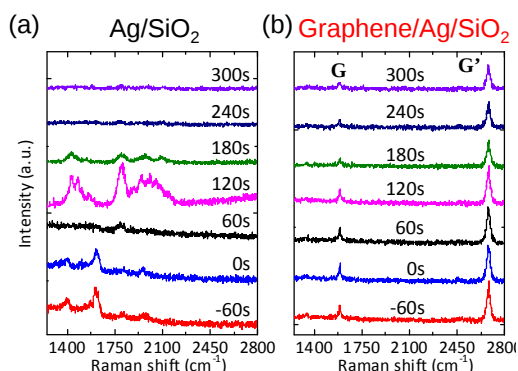


図 2. 希塩酸中でのラマンスペクトルの時間変化 (a)Ag/SiO₂ (b)Graphene/Ag/SiO₂ (露光時間: 1s、Laser 波長: 532 nm)