

## 先端増強ラマン顕微分光測定技術の進展とその応用

### Progress in Application of Tip Enhanced Raman Scattering Technique

株式会社堀場テクノサービス<sup>1</sup>, HORIBA FRANCE SAS<sup>2</sup> ◯沼田 朋子<sup>1</sup>, Marc Chaigneau<sup>2</sup>

HORIBA THECNO SERVICE Co., Ltd<sup>1</sup>, HORIBA FRANCE SAS<sup>2</sup>, ◯Tomoko Numata<sup>1</sup>, Marc Chaigneau<sup>2</sup>

E-mail: [tomoko.numata@horiba.com](mailto:tomoko.numata@horiba.com)

ラマン分光法は、光との相互作用によって物質の組成を明らかにする手法である。ここで発生するラマン散乱光は非常に弱く、増強手法の開発が求められている。金属被膜を施した原子間力顕微鏡に用いるプローブ先端部に光を照射することで、局在プラズモンが誘起される。この局在プラズモンは、局在的な強い電場源として機能し、ラマン散乱光を増強、かつ回折限界を超えたナノレベルでの光計測に応用できる。この原理を応用した顕微分光手法は、先端増強ラマン顕微分光法と呼ばれている。本発表では、酸化グラフェンに代表されるカーボン材料や、半導体材料、2次元材料に対してナノ光計測を用いた事例について報告する。

酸化グラフェンは、黒鉛を酸化させることで得られる2次元材料である。酸化グラフェンを還元することで簡便にグラフェンを得られる<sup>(1)</sup>。優れたバンド伝導性を持つグラフェン生成のためには、酸化グラフェン上に生じる欠陥の発生活起源を明らかにする必要がある。しかしその欠陥はナノレベルで分布し、特性やその他の物性との連関を同時に評価することは困難であった。先端増強ラマン顕微分光法は、ナノレベルで様々な物性を可視化することが可能である。図1に、酸化グラフェンがもつ欠陥性をナノレベルで取得した像を示した。図1(a)の赤、青、緑矢印の位置で得られたラマンスペクトルを(b)に示した。1350 cm<sup>-1</sup>に現れるDバンドは欠陥に由来

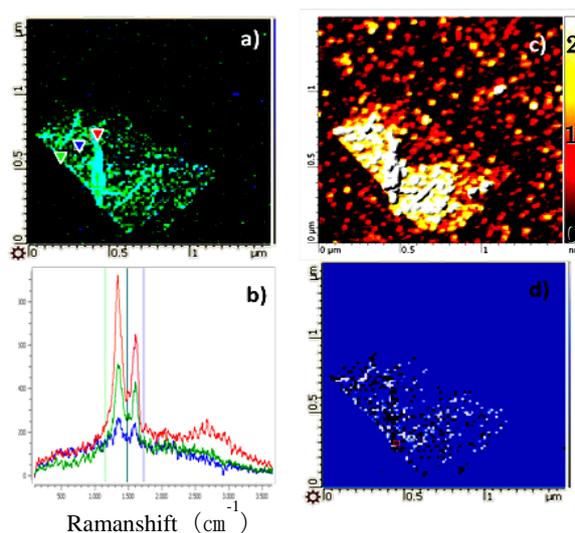


Figure1. TERS Chemical mapping of Graphene Oxide flakes. (a) 100 pixels per line TERS map of D-band intensity (1.5 x 1.5 μm<sup>2</sup>), (b) Typical TERS spectra from flat area of the GO flake, crease and fold, (c) Topography image of the same flake, (d) Distribution of the ratio of G to D band intensities.

し、1580cm<sup>-1</sup>のGバンドは結晶性を反映している<sup>(2)</sup>。(c)に、ラマンスペクトルと同時に得られた構造像を、Dバンドに対するGバンドの強度比を、酸化グラフェンの空間分布に対してプロットしたものを(d)に示した。(c)と(d)で得られた像を比較することにより、構造像で明るい色で示されている、グラフェンが折り重なった部位において欠陥性を示す信号が強く得られていることがわかった。この部位は、構造的負荷が大きく印加されており、六員環構造をゆがめる形で欠陥性を上げていると考察できる。

参考文献：(1) R. Negishi *et al.*, *Scientific Reports* **6**, (2016)28936

(2)R. H. Rickman *et al.*, *J. Raman Spectrosc.* **45**(2014) 15–21.