

単層グラフェンによる表面増強ラマン分光法 (SERS) の高性能化 Improved surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) sensitivity by graphene

東北工大¹, 東北大通研²

○志賀佳菜子¹, 今井健介¹, 草野光希¹, 吹留博一², 佐藤昭², 尾辻泰一², 内野俊¹

Tohoku Inst. Tech.¹, Tohoku Univ. RIEC²,

°K. Shiga, K. Imai, M. Kusano, H. Fukidome, A. Satou, T. Otsuji, T. Uchino

【はじめに】表面増強ラマン分光法 (SERS) は、単一の分子をラベルフリーで検出できるので、近年注目されている高感度分析技術である。従来、SERS 基板には金や銀のナノ粒子が使用されてきたが、近年グラフェンやh-BNなどの2次元材料がSERSの新しいプラットフォームとして検討されている [1]。本研究では、最初にナノホール構造を持つ単結晶銀薄膜を用い、表面プラズモンポラリトン (SPP) による SERS 効果を調べた。次に、単層グラフェンを単結晶銀薄膜上に積層することによって SERS 感度を向上させたハイブリッド SERS 基板について検討したので、その結果について報告する。

【実験方法】単結晶銀薄膜は高真空スパッタを用い、劈開したマイカ上に堆積温度 500 °C で形成した。銀ナノドット構造はマイカ上に室温で 14 nm の銀薄膜を堆積した後、400 °C で 20 分間アニールすることによって形成した。グラフェンは銅箔上に CVD 法で成長させた市販の単層グラフェンを用い、PMMA で銀薄膜基板上に転写した [2]。作製した SERS 基板は、ラマン分光装置 (Renishaw, レーザー出力 100 mW, 波長 532 nm) を用いて評価した。被験物質として、 10^{-6} M のロードミン 6G (R6G) 水溶液を用いた。

【結果と考察】図 1 に膜厚 60 nm の銀薄膜の SEM 像を示す。直径 100 nm 前後のナノホール構造が観察された。XRD と TEM 解析の結果から、マイカ上に 500 °C で堆積した銀薄膜は単結晶構造を持つことがわかった。図 2a に R6G で修飾したナノホール構造を持つ SERS 基板のラマンスペクトルを示す。ナノホール構造はナノドット構造より約 5% 高感度であり、その S/N 比は 25% だった。図 2b にナノホール構造上にグラフェンを積層した SERS 基板のラマンスペクトルを示す。グラフェンを積層した SERS 基板は、感度がさらに 5% 向上することがわかった。グラフェンを被覆した SERS 基板は高感度化のほか、優れた防食性が期待できる。

【参考文献】

[1] M. Xia, *Int. J. Spectroscopy*, **2018**, 4861472 (2018). [2] X. Li, *et al*, *Nano Lett*, **9**, 4359-4363 (2009).

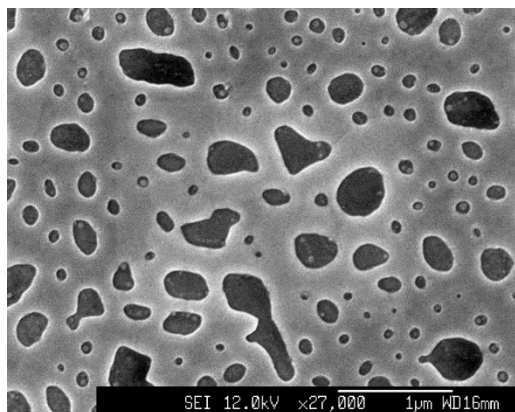


Fig. 1. An SEM image of Ag thin film on mica with a thickness of 60 nm.

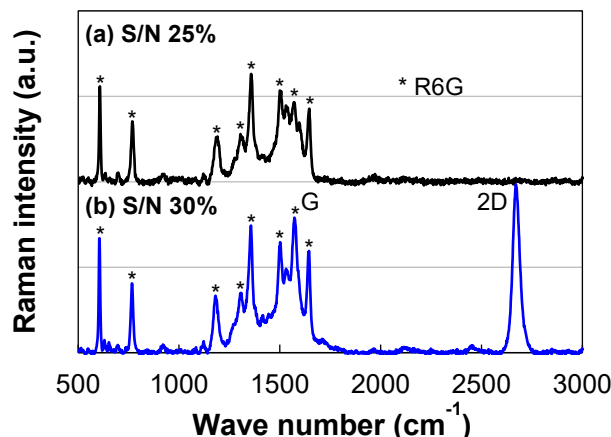


Fig. 2. Raman spectra of SERS substrates with R6G. (a) Ag nanovoids. (b) Graphene coated Ag nanovoids.