

グラフェンにおける表面増強ラマン散乱の水素アニール効果

Effect of Hydrogen Annealing on Surface-Enhanced Raman Scattering in Graphene

東北工業大工¹、東北大通研²

○(M2) 衡彦君¹, (B) 田川由悟¹, 唐超², 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

○Y. Heng¹, Y. Tagawa¹, C. Tang², H. Fukidome², A. Satou², T. Otsuji², T. Uchino¹

E-mail: t-uchino@tohtech.ac.jp

【はじめに】 先に我々は、表面増強ラマン散乱(SERS)を利用したバイオセンサーとして、グラフェン基板上に作製した ELISA の応用について報告した。その中で、グラフェンや h-BN などの二次元材料が従来から SERS 基板として使用されている金属ナノ粒子と比較して、酸化などの化学反応による劣化が少ないことや生体適応性に優れていることからバイオ応用に適していることを述べた。しかし、二次元材料はプラズモン共鳴による増強電場が弱いため、感度が低いという欠点がある。そこで、グラフェン SERS 基板を 350°C 以上の高温で水素アニールしたところ、金属ナノ構造の SERS 基板を凌駕する高感度が得られることがわかった。今回、グラフェンにおける表面増強ラマン散乱の水素アニール効果について詳細に調べたので、その結果について報告する。

【実験方法】 SERS 基板は、銅ホイル上に CVD 法で成長させた単層グラフェン (Graphenea 社製) を支持膜の PMMA を用いて SiO₂/Si 基板上に転写することにより作製した。PMMA は転写後に熱したアセトンを使用して除去した。SERS は、被験物質としてローダミン 6G (R6G) 水溶液を用い、ラマン分光装置 (Renishaw, レーザー出力 0.5 mW, 波長 532 nm) を用いて観測した。水素アニール処理 (H₂ 100 sccm/Ar 200 sccm) したグラフェンの表面状態は AFM、XPS、昇温離脱ガス分析を用いて解析した。

【実験結果】 図 1 に XPS により得られた水素アニール前後のグラフェンの C1s スペクトルを示す。水素アニールにより、PMMA の残渣とグラフェン表面上の酸素が減少することがわかった。Ar アニールを行った試料でも PMMA の残渣や表面上の酸素の減少が見られたが、その減少量は水素アニールした試料よりも小さかった。この結果は、SERS の増幅率が水素アニールした試料の方が Ar アニールした試料よりも 2 倍以上大きい結果と関連していると考えられる。また、SERS の増幅率の増加が水素アニールした剥離グラフェンや銅ホイル上のグラフェンでも観測されたことから、PMMA の残渣の除去よりもグラフェン表面からの酸素の離脱や水素の吸着が SERS の増幅率増加の原因であることが示唆された。

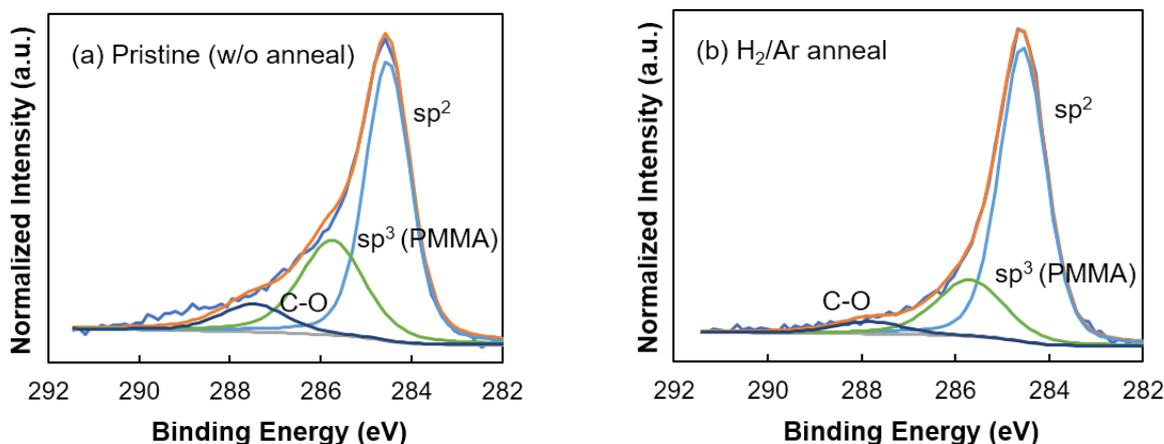


Fig. 1 XPS C1s spectra of (a) the pristine graphene and (b) the graphene after H₂/Ar annealing at 350 °C. The annealing effectively removes oxygen atoms and PMMA residues on the graphene surfaces. H₂/Ar annealing is more effective than Ar annealing.