

Newsletter

プラズモニク化学研究会

2014 年度 No.8

CONTENTS

【研究紹介】

局在プラズモンを用いた単一カーボンナノチューブの局所ラマン散乱分光
保田 諭、村越 敬 (北海道大学大学院理学研究院)

局在プラズモンを用いた単一カーボンナノチューブの 局所ラマン散乱分光

保田 諭、村越 敬 (北海道大学大学院理学研究院)

単層カーボンナノチューブ (Single walled carbon Nanotube : SWNT) は、炭素原子からなる一層のグラフェンシートを数 nm のサイズに円筒状に巻いた一次元構造物質で、その円筒構造の巻き方に起因した半導体および金属ナノチューブが存在すること、また、バリスティックな電子伝導性や高い機械的柔軟性といった特徴から、高性能な電界効果トランジスタや透明導電膜といった応用が期待されている。

近年、SWNT に様々な窒素もしくは酸素原子をドーピングすると酸素還元活性や発光中心として機能することから、触媒もしくは発光デバイスといった革新的機能材料としての応用展開が期待されている。このように、ドーピングによって発現する SWNT の特異的な物性は、その電子状態を支配するドーピング構造に起因する。このため、単一の SWNT を超えた、さらに微小な領域、つまり一本の SWNT 内に形成したドーピング構造やその電子状態を、単原子レベルで評価し理解することが必要不可欠となってきた。本研究では、金属ナノ微粒で誘起する局在プラズモンによる表面増強ラマン散乱 (Surface-enhanced Raman scattering : SERS) 効果を用いて、単一 SWNT の局所構造評価のための基礎的技術の確立を試みた。

AR-NSL (angle resolved nanosphere lithography : NSL) 法を用いてガラス基板上に SERS 活性な Au 二量体配列構造体を構築した(図 1(a))^{1,2}。可視吸収スペクトル測定から、二量体の長軸方位に対して水平な偏光を入射した場合には 780 nm 付近に、二量体ナノギャップ間の局在表面プラズモン場由来の共鳴吸収ピークが観察されることを確認している。図 1(c)は、測定励起光 785 nm の近赤外励起顕微ラマン分光装置を用いて測定した、二量体構造体がないガラス基板上に担持した SWNTs の典型的な共鳴ラマン散乱スペクトルである。SWNT の共鳴ラマン散乱スペクトルの特徴として、主に 3 つのラマンバンドが観察される。100 ~ 400 cm^{-1} 付近に観察される直径方位振動由来の Radial breathing mode (RBM) と、1250 ~ 1350 cm^{-1} 付近の不純物や欠陥構造により誘起される Disorder band (D-band), そして 1500 ~ 1600 cm^{-1} 付近のグラファイト構造由来の Graphite band (G-band) である³。複数の RBM が観察されることから、直径が異なる複数の SWNTs が観察されていることがわかる。一方、Au 二量体構造をもつ基板上に、ピロリドン溶液中に分散した希釈 SWNT 分散水溶液を滴下・乾燥させた系においては、高強度の SERS シグナルが観察される(図 1(d))。半値幅 5 cm^{-1} 程度の波数 239 cm^{-1} の単一 RBM ピークが観察

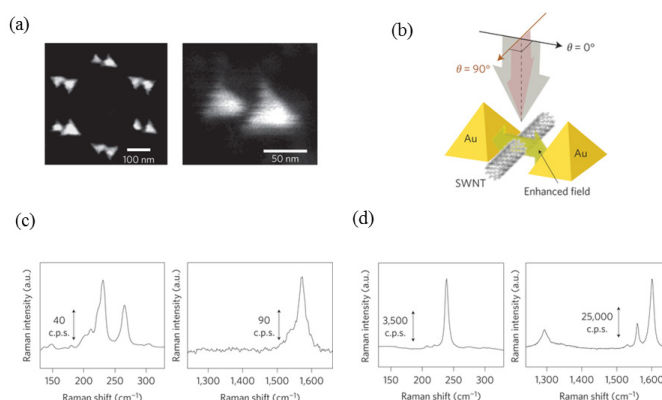


Fig. 1 (a) Au 二量体配列構造の SEM 像と (b) 単一 SWNT が Au 二量体構造ギャップ間に担持されている概念図. (b) バンドル SWNTs の共鳴ラマン散乱スペクトル. (c) Au 二量体構造ギャップ間に担持された単一 SWNT の SERS スペクトル. (c) および (d) は、励起光波長 785 nm により測定.

されたことから、測定 SWNT は単一 SWNT であり、図 1(b)に示すように Au 二量体に担持していることが示唆される。また、図 1(c)のバンドル SWNTs のラマンスペクトルは、露光時間 30 s で取得しているのに対し、この単一の SWNT の SERS スペクトルは、単一チューブであるにも関わらず、わずか 1 s の露光時間で、より高強度のラマンシグナルが得られ、典型的な増強強度は、およそ 100 ~ 1000 程度であった。これは、Au 二量体ギャップ間で誘起した局在増強電場によって SWNT の見かけの散乱強度が増強されたためと考えられる。さらに偏光応答異方性を有する G-band に着目し、光増強場特性についても検証を行った。G-band は、その一次元構造から非全対称振動モードの E_1^+ と E_1^- 、 E_2^+ と E_2^- 、全対称振動モードの A^+ と A^- モードの 6 個から構成される。また、チューブ軸に対する入射偏光方位により光学遷移に関与する準位が異なるため、各モードは表に示すような入射散乱偏光の関係を満たすときに観察される。図 1(d)に戻るが、局在増強電場下における単一の SWNT の G-band には、 1600 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 、 1535 cm^{-1} 付近に、それぞれ E_2^+ と $E_1^+A^+$ 、 E_2^- モードに対応すると考えられる明瞭な 3 つのラマンシグナルが観察される。 $E_1^+A^+$ モードが観察されていないのは、今後、詳細な検討が必要だが、これら G-band のサブバンドを、ナノスケールで高感度に検出できたのは本手法が初めてである。特筆すべき点として、 E_2^- モードは軸垂直偏光励起に起因しており、反電場効果によってラマン散乱強度が極めて小さくなるはずだが、局在増強電場下では、わずか数ナノメートルの領域のラマン散乱光を測定しているにも関わらず、非常に高強度なスペクトルが得られることである。この E_2^- モードに関しては、これまでの単一 SWNT の SERS 測定においても観察されていない。このように NSL 法のみで高強度のサブバンドが観察されるのは、従来法とくらべ、Au 二量体構造とそのギャップ間隔が精密に制御されているため、偏光方位が高度に規定された局在増強電場が生成していることに起因する。これらの結果は、グラフェン平面内の炭素-炭素原子振動に由来するこれら各サブバンドの詳細な解析を行うことで、SWNT の単一ドープ幾何構造を決定する重要な指針になるものと考えられる。以上、局在プラズモンによる単

E_2^+	XX: $E_{\mu, \mu \pm 1}$
A^+	ZZ: $E_{\mu\mu}$ XX: $E_{\mu, \mu \pm 1}$
E_1^-	ZX: $E_{\mu\mu}$ (incident) : $E_{\mu, \mu \pm 1}$ (scattering) XZ: $E_{\mu, \mu \pm 1}$ (incident) : $E_{\mu\mu}$ (scattering)

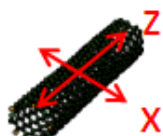


表. G-band のサブバンドの偏光選択則と共鳴条件

一 SWNT の局所分光評価に関する技術を開発し、その基礎的知見が得られた。現在、このように局在プラズモンをナノ分光手法としてだけでなく、SWNT の物性を積極的に制御する“場”として用いる研究も進めており、実際、局在プラズモンによって SWNT の光励起選択則の破れを実験的に初めて示すことに成功している⁴。このように、プラズモンと一次元物質であるナノチューブとを融合した新しい機能性製材料を創製する礎を築いていく。

参考文献

[1] Y. Sawai, B. Takimoto, H. Nabika, K. Ajito, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1658.
 [2] M. Takase, Y. Sawai, H. Nabika, K. Murakoshi, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **2007**, *32*, 409.
 [3] K. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035434.
 [4] M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara, K. Murakoshi, *Nat. Photon.*, **2013**, *7*, 550.