

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24655162

研究課題名（和文）ナノ領域の温度・歪み検出素子の創出

研究課題名（英文）Creation of strain and temperature detecting elements at nanometer scale

研究代表者

村越 敬 (MURAKOSHI KEI)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40241301

研究成果の概要（和文）：プラズモン増強電場と単層カーボンナノチューブ（SWNT）を組み合わせ、従来の微細加工技術では実現不可能なナノメートルサイズの温度・歪みセンサーとしての基礎的動作の検証を行った。その結果、プラズモン増強電場による SWNT の表面増強ラマンスペクトルを評価することで、SWNT の温度上昇および歪みを高感度で検出可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We demonstrated validation of fundamental performance as nano temperature and strain sensors using combination of single-walled carbon nanotube (SWNT) with plasmon enhanced field at metal nano gap. By analyzing surface-enhanced Raman spectra of SWNT, we found that detection of temperature raise and strain at nanometer scale become possible.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料化学

キーワード：フラーレン・ナノチューブ・グラフェン

1. 研究開始当初の背景

ナノマシンシステム（NEMS）やナノ電子デバイス実現のために、センシング素子のさらなる微小化と高機能化が望まれている。しかしながら、従来の微細加工技術によるダウンサイズ化では、加工過程での構造不均一性や、原料がシリコンに起因する強硬性、外部負荷である光や熱、曲げなどに起因する弱耐久性により、素子としての安定動作と再現性が課題となっている。このため、新しい原理に基づくナノセンシング素子を創製することが急務となっている。

金属微小構造体に光を照射すると、その金属近傍に局所的な表面プラズモン増強電場が形成されることが知られている。この、わず

か数 nm の領域に局在化した増強電場と、1nm の構造均一性と機械的柔軟性、光学異方性をもつ単一単層カーボンナノチューブ（SWNT）を組み合わせることで、SWNT に加わる歪みや温度変化などを表面増強ラマン（SERS）信号として検出し、超高感度なナノ変位・温度センサーへの応用が期待されている。

2. 研究の目的

単一の SWNT に金属ナノ構造体を担持し、入射光により誘起した金属のプラズモン増強電場による SERS スペクトルを検出する。単一の SWNT へ加わる歪みや温度変化などを、SERS スペクトルの変化として検出することを試み、従来にならない革新的なナノセンシ

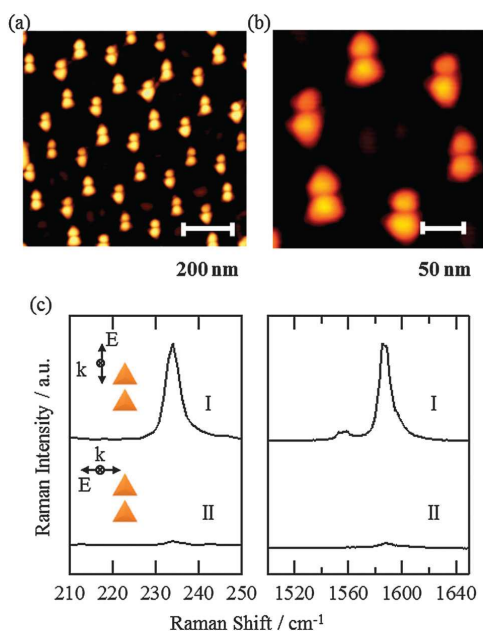


図 1. (a)Au ナノダイマー構造体の AFM 像と (b)その拡大像. (c)ダイマー間に担持した SWNT の入射偏光方位による SERS スペクトル.

ング素子の基礎的原理を実証する。

3. 研究の方法

ガラス上に自己集合配向させたポリスチレンビーズを作製し、その上から Au 金属を真空蒸着した。ポリアセチレンビーズを有機溶媒により除去することで、ビーズ間に蒸着された Au ナノダイマー構造体を作製した。実際に作製したナノダイマー構造の AFM 像を図 1(a)(b)に示す。ダイマー間距離は、およそ数ナノメートルオーダーで近接しているのが分かる。ナノダイマー構造体のサイズや形状は、プラズモン共鳴吸収バンドのピーク波長が評価手法である顕微ラマン分光法の励起レーザー波長である 785nm に一致するよう制御して作製した。このナノダイマー構造体が担持された基板上に SWNT 分散溶液を滴下、単一の SWNT をナノダイマー構造間に担持した。SWNT に加わる歪みや温度変化について評価するため、顕微ラマン分光法により SWNT の SERS スペクトル測定を行った。

4. 研究成果

図 1(c)は、Au ナノダイマー構造体間に担持された単一 SWNT の共鳴表面増強ラマンスペクトル(共鳴 SERS スペクトル)を示す。それぞれ入射偏光方位がダイマーの長軸に対して水平および垂直の時の結果である。入射偏光方位がダイマーの長軸に対して水平の時に、ダイマー間に生成する光増強電場が最大となり、観察される共鳴 SERS スペクトル強度も最も大きくなることが示された。得られた共鳴 SERS スペクトルは、SWNT 特有の

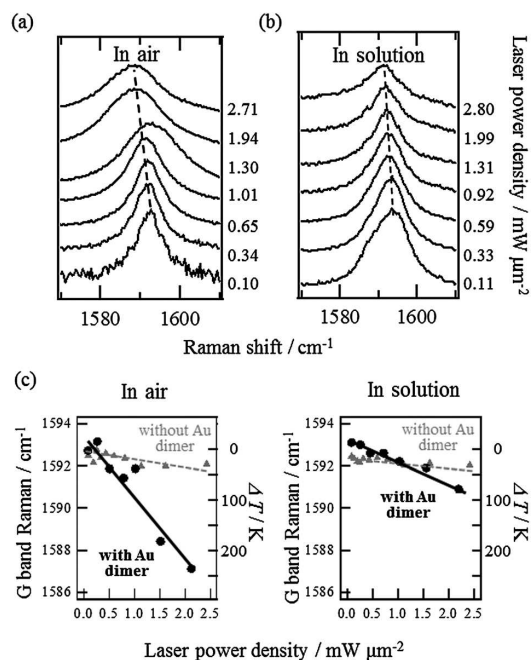


図 2. SWNT のラマンスペクトル. I は、ガラス上に担持した SWNT の共鳴ラマンスペクトル, II は Au ナノダイマー構造体間に担持した単一 SWNT の共鳴 SERS スペクトル.

直径方位振動 RBM (Radial Breathing Mode, $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)、炭素鎖間の欠陥構造により誘起される振動バンド D バンド (Disorder band, $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)、グラファイト特有の振動バンド G バンド (Graphite band, $\omega = 1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) に帰属される明瞭なラマンシグナルが観測され、その信号強度は、通常の共鳴ラマン散乱スペクトルよりも、100~1000 倍程度で大きく観察されることが明らかとなった。また、RBM ピーク数は、SWNT の直径分布に対応して観察されることが知られており、単一の RBM ピークは、Au ナノダイマー構造体に担持された SWNT が、単一 SWNT であることを示す。

光増強電場中における単一 SWNT の共鳴 SERS を詳細に評価することで、金属ナノダイマーの温度モニタリングの可能性について検証を行った。金属ナノダイマーの温度は、ラマン測定で用いる照射レーザー強度を変えることで制御をおこなった。

図 2(a)および(b)は、大気中および水溶液中における照射レーザー強度によるラマンスペクトルである。照射するレーザー強度が大きくなるにつれ G バンドのピーク値が低波数側にシフトしていく様子がともに観察された。このシフトは、金属ナノダイマーが加熱されることで熱が SWNT へ移行、SWNT の振動モードの非調和効果に影響を与えた結果によるものである。また、大気中で観察された低波数側へのシフト量は、水溶液中の

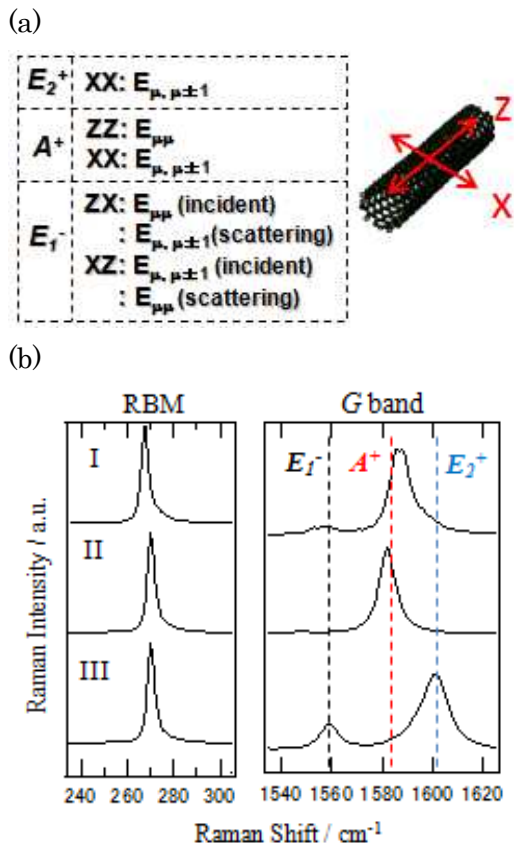


図 3. 電気化学制御下における、Au 二量体構造に担持された単層カーボンナノチューブの概念図。(b)各電気化学電位における表面増強ラマンスペクトル。

それと比べ大きいことが明らかとなった。この結果は、水溶液中では金属ナノダイマーに誘起した熱が溶媒中へ放熱されることにより、大気中と比べ金属ナノダイマーと担持されている SWNT の温度上昇が抑制されたものと考えられる。過去に、SWNT の温度上昇 $\Delta^\circ\text{C}$ に対する G バンドのピーク値変化量が見積もられており、この値から本研究における金属ナノダイマーの加熱温度を見積もることが可能である。図 2(c)は、大気中および水溶液中におけるレーザー強度に対する波数シフト量と換算した温度上昇 $\Delta^\circ\text{C}$ を示す。大気中および水溶液中における金属ナノダイマー構造が存在する場合、 $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ のレーザー照射により、それぞれ 200°C 、 100°C の温度上昇が見積もられた。一方、金属ナノダイマー構造が存在しない場合では、ともに 50°C 程度の温度上昇であった。以上、SWNT をプローブ分子とし、その SERS スペクトルを評価することで、大気中および水溶液中などといった様々な環境下で金属ナノダイマーの温度上昇を高精度に評価可能であり、ナノ温度センサーとして機能する基礎的知見が得られた。

さらに偏光応答異方性を有する G バンドに着目し、ナノ変位センサーの可能性についても検証を行った。ナノチューブのグラフェン骨格振動由来の G バンドは、その一次元構造から主に非全対称振動モードの E_2^-, E_2^+ 、全対称振動モードの A^+ モードから構成される。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、各モードは図 3(a) の Table に示すような入射偏光と散乱光の関係を満たすときに観察される。図 3(b) には、いくつかの異なる観察サイトにおいて、RBM の波数からそれぞれ直径 0.86nm の単一 SWNT からの SERS 信号であることを確認の上、観察を行った G バンドスペクトルを示す。同一直径の SWNT であるが、G バンドの E_2^+ ならびに A^+ モードが選択的に観測されていることがわかる。これは金属ナノギャップにおいて、偏光方位が高度に規定された光増強電場が単一の SWNT に印可されていることを示している。この結果は、単一 SWNT の変位に関する情報を G バンドスペクトルのモード解析を行うことで、高精度に得られることを示唆する結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Mai Takase, Hiroshi Ajiki, Yoshihiko Mizumoto, Keiichiro Komeda, Masanobu Nara, Hideki Nabika, Satoshi Yasuda, Hajime Ishihara, Kei Murakoshi “Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube” Nat. Photo. Accepted 査読有
- ② Mai Takase, Hideki Nabika, Shinji Hoshina, Masanobu Nara, Keiichiro Komeda, Ryukou Shito, Satoshi Yasuda, Kei Murakoshi “Local Thermal Elevation Probing of Metal Nanostructure during Laser Illumination Utilizing Surface-enhanced Raman Scattering from a Single-Walled Carbon Nanotube” Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (12), 4270 - 4274 (2013) 査読有
- ③ Tatsuya Konishi, Manabu Kiguchi, Mai Takase, Fumika Nagasawa, Hideki Nabika, Katsuyoshi Ikeda, Kohei Uosaki, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, Kei Murakoshi “Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature” J. Am. Chem. Soc., 135, 1009-1014 (2012) 査読有

[学会発表] (計 107 件)

- ① 村越敬, 少数分子のプラズモニク化学, 第 72 回分析化学討論会, 2012/5/19, 鹿児島大(鹿児島県群元)
- ② 村越敬, 局所光電場による固液界面での化学反応制御に向けて, 電気化学会第 79 回大会 2012/3/29, アクトシティ浜松 (浜松市)
- ③ Kei Murakoshi, Polarization Characteristics of SERS Photons from Molecules at Liquid/Plasmonic Metal Interface, 221st electrochemical society (ECS) Meeting, 2012/5/6, Washington State Convention Center and the Sheraton Seattle, Washington, USA, invited
- ④ Kei Murakoshi, Towards Control of Plasmon-Induced Photochemical Reactions at the Single Molecule Level, 2012/2/9, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan
- ⑤ Kei Murakoshi, Fumika Nagasawa, Mai Takase, Hideki Nabika, Polarized Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement on a Small Number of Molecules at a Gap of Metal Nanodimer, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011/9/15, Toki messe, Niigata, Japan
- ⑥ Kei Murakoshi, Fumika Nagasawa, Mai Takase, Hideki Nabika, Depolarization Behavior of Raman Scattering Photons from a Gap of Metal Nanodimer, XXV International Conference on Photochemistry ICP2011, 2011/8/7, Beijing University, Beijing, China, invited

[その他]

ホームページ等

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/pc/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村越 敬 (MURAKOSHI KEI)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：40241301

(2)研究分担者

保田 諭 (YASUDA SATOSHI)
北海道大学・大学院理学研究院・講師
研究者番号：90400639

(3)連携研究者
なし