# 法政大学学術機関リポジトリ

### HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-15

## ゲート電圧印加されたグラフェン上における 蛍光分子の分光

SHIIBA, Ren / 椎葉, 廉

(出版者 / Publisher) 法政大学大学院理工学研究科 (雑誌名 / Journal or Publication Title) 法政大学大学院紀要.理工学研究科編 (巻 / Volume) 65 (開始ページ / Start Page) 1 (終了ページ / End Page) 2 (発行年 / Year) 2024-03-24 (URL) https://doi.org/10.15002/00030655

## ゲート電圧印加されたグラフェン上における 蛍光分子の分光

#### SPECTROSCOPIC STUDY ON FLUORESCENT MOLECULES ON GRAPHENE WITH APPLIED GATE VOLTAGE

椎葉廉

Ren SHIIBA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻課程

Adsorption of fluorescent molecules on graphene, one of the two-dimensional materials, causes quenching and Raman enhancement of the fluorescent molecules. This is thought to be due to the interaction between graphene and fluorescent molecules. In this study, fluorescent molecules were adsorbed on mono-layer graphene and investigated by Raman spectroscopy and photoluminescence. In addition, mono-layer graphene field-effect transistors were fabricated and the effects of changing the Fermi energy (carrier density) of graphene were investigated.

Key Words : Graphene, Fluorescent molecules, Raman spectrometry, Photoluminescence spectroscopy

#### 1. 緒言

グラフェンは、炭素原子1個分の厚さの2次元物質であ り,炭素原子の sp<sup>2</sup>結合によって形成されたハチの巣状の 結晶格子で構成されている. グラフェンのバンド構造は価 電子帯と伝導帯が波数空間の1点(ディラック点)で接す るゼロギャップ構造となっており,外界との電荷移動がな い中性のグラフェンではフェルミエネルギーはディラッ ク点に位置している.このバンド構造に由来する特異な電 子物性のため、 グラフェンは材料として非常に注目を集め ている.特に表面のみで構成される2次元構造を持つため, 表面吸着分子との大きな相互作用が生じることが期待さ れており[1],吸着分子との相互作用は単層グラフェンにお いて最大となることが確認されている[2]. 一方, グラフェ ンをチャネル物質として用いて電界効果トランジスタ (FET) を作成しゲート電圧を印加することで、グラフェン のフェルミ準位が変調可能であることが確認されている [3]. これは分子が近接する物質のキャリア濃度に対応し Raman スペクトルが増大する表面増強 Raman 効果の観点 でグラフェンが興味深い物質であることを意味している. 本研究では、グラフェン上に有機蛍光分子であるローダ ミンB(RhB), ローダミン6G(R6G), クリスタルバイオ レット (Cv) を堆積させ、Raman 分光法、フォトルミネッ センス (PL) 法を用いて, グラフェンの相互作用による有 機蛍光分子への影響を評価した.また測定を行うに伴い, FET 構造中のグラフェンに対してゲート電圧を印加した

状態で Raman 測定を行った.

#### 2. 実験

#### 2.1 ゲート印加 Raman 測定システムの製作

Raman 分光用のレンズとの干渉を避けるための 3 次元 的な部品配置の設計を行い,ステージに設置可能なアルミ 合金プレートに穴をあけ, BNC コネクタ,ゲート電極を 設置し,配線を行った.グラフェン FET と製作したシステ ムとの接続には自作の電気伝導測定ホルダを用いた. Fig. 1 に装置の模式図を示す.



Fig. 1 Sketch of Raman spectroscopy system for gate voltage applying to the samples



Fig. 2 PL spectra of RhB on graphene and SiO<sub>2</sub> / Si substrate

#### 2.2 試料作製

グラフェンは SiO<sub>2</sub> (285 nm) / Si 基板上に機械的剥離法 を用いてグラファイトをへき開,転写して作製し,緑色波 長領域における光学顕微鏡像の基板に対するコントラト により単層試料を選び出した.ゲート電圧印加用のデバイ ス作製のために,単層グラフェンに対して電子ビームリソ グラフィプロセスを用いて微細電極を取り付け,FET を作 製した.

有機蛍光分子溶液は粉末固体を脱イオン水に溶かした 溶液を使用した.濃度は RhB と R6G は 1 g L<sup>-1</sup>, Cv は 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> のものを使用した.作製したグラフェ ン FET 上に,スピンコーティング法,浸漬法により堆積さ せ,蛍光分子薄膜を生成した.

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 グラフェン上の RhB の PL 測定

**Fig. 2** にグラフェン上に堆積させた RhB の PL 測定結果 を示す. RhB の蛍光は SiO<sub>2</sub> / Si 基板上では強い発光を示 し, グラフェン上では消光していることが確認できる. こ のことより, グラフェンと RhB の相互作用により RhB の 蛍光が消光していることがわかる.

#### 3.2 グラフェン上の Cv の PL 測定

Fig. 3 にグラフェン上に堆積させた Cv の PL 測定のマ



Fig. 3 PL spectra mapping of Cv on graphene and SiO<sub>2</sub> / Si substrate

ッピング結果を示す.右上の挿入図はグラフェンの OM 像 を示している。マッピング結果より,単層,多層問わず, グラフェン上では Cv の蛍光は消光していること, SiO<sub>2</sub>/Si 基板上では発光していることが確認できる.

3.3 グラフェン上の R6G の Raman 分光測定

**Fig. 3** にグラフェンを1gL<sup>-1</sup>(2.1×10<sup>3</sup> molL<sup>-1</sup>)の濃度の R6G 溶液に 30 min 浸漬させた試料の Raman 分光スペクト ルを示す. 測定結果より, グラフェン上では1360, 1500, 1540, 1650 cm<sup>-1</sup> 付近に R6G のピークが確認された. SiO<sub>2</sub> / Si 基板上では R6G のピークが確認できないことよ り, グラフェンには蛍光分子の Raman ピークの増強効果 があることがわかる.



Fig. 4 Raman spectra of R6G on graphene and SiO<sub>2</sub> / Si substrate

#### 4.結言

PL 測定より、グラフェン上に堆積させた有機蛍光分子 の RhB, Cv は消光され、わずかなピークしか観測されな かった.また、グラフェン上に堆積させた R6G の Raman 分光測定を行ったところ、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上では R6G のピー クは観測されなかったが、グラフェン上では R6G のピー クがいくつか観測された.電圧を印加した測定ではわずか ではあるが、グラフェンの G バンドの Raman ピーク位置 のシフトが見られた.一方、PL 測定ではグラフェン上では ピークが見られないため、電圧印加による変化は見られな かった.以上のことより、グラフェンと有機蛍光分子間で は相互作用が働き、グラフェンが有機蛍光分子の発光、電 子状態に影響を及ぼしていることが考えられる.より詳細 な原理の解明のため、電圧印加による Raman 測定が必要 であると考える.

#### 参考文献

- [1] A. Geim, et al., Physics Today, 60, 35 (2007).
- [2] Jin Zhang, et al., NANO Letters, 10, 553 (2010).
- [3] Jin Zhang, et al., ACS Nano, 5, 5338 (2011).