

SiC(000 $\bar{1}$)C 面上単層グラフェンアイランドのチップ増強ラマン分光解析

(関西学院大院 理工¹ 東京大学 生研²) 上村奨平¹, Sanpon Vantasin¹, 久津間保徳¹, 田中嘉人², 北濱康孝¹, 金子忠昭¹, 尾崎幸洋¹

Tip-enhanced Raman spectroscopy of monolayer graphene island grown on SiC (000 $\bar{1}$) C-face

(Kwansei Gakuin univ¹ Tokyo Univ²) Syohei Uemura¹, Sanpon Vantasin¹, Yasunori Kutuma¹, Yoshito Tanaka², Yasutaka Kitahama¹, Tadaaki Kaneko¹, Yukihiko Ozaki¹

【序】二次元結晶であるグラフェンは、電子・化学・機械的に高い特性を有する機能性材料であることから近年非常に注目を浴びている。その結晶性を評価するために、ラマン分光スペクトルの解析が広く用いられてきた。しかし、単層グラフェンとされてきたラマンスペクトルの形状やピーク位置は報告によって様々であり、ラマン測定した領域におけるグラフェンの層数や表面ナノ構造の評価は十分でなかった。本研究では、ナノメートルスケールでの高空間分解能を有するチップ増強ラマン散乱 (TERS) を含むラマン分光を用いて、SEM や AFM 観察等の方法により単層と評価されたエピタキシャルグラフェンアイランドの測定・解析を行い、ラマンスペクトルと構造との関係を明らかにした。

【実験】Si 蒸気圧エッチングした SiC(000 $\bar{1}$)C 面に対して、Si 分圧を閉じ込めグラフェン核形成及び成長をコントロールすることにより、SiC 表面上の欠陥を起点とした六角形型のエピタキシャルグラフェンアイランドを作製した (図 1)。ラマンマッピングは励起波長 514 nm、測定範囲 10 μm ×10 μm 、空間分解能 450nm で行った。TERS 測定には銀バルク探針を用い、励起波長 514 nm で行った。また、In-lens 検出器による SEM 観察及び AFM 観察によってアイランド表面を観察した。



図 1 In-lens 検出器による SEM 観察像

【結果・考察】ラマンマッピングの結果から、グラフェンアイランドのエッジ及び内部において面内の格子欠陥に起因する D バンド (1350cm^{-1}) が見られず、作製したグラフェンは極めて結晶性が高いことを明らかにした。また、グラフェンの層数に比例する G' バンドの FWHM (半値幅) の値はアイランド全体にわたって均一であった。今回測定したグラフェンの G' バンドの FWHM の値 (27cm^{-1}) は、過去の文献¹⁾で単層とされる値 ($\sim 24\text{cm}^{-1}$) と異なっていたが、SEM (In-lens) 像のコントラスト及び AFM 像の高さ情報から単層であると確認されている。

先行研究においてグラフェン表面上に存在する Ridge ナノ構造によって G'バンドのピーク位置がシフトするという事が報告されている²⁾。そのことから、本研究における G'バンドの FWHM 値のブロード化もグラフェン表面上に存在する Ridge ナノ構造の影響であると考え、AFM 像を観察した所多数の Ridge ナノ構造が見られた。そこで、Ridge ナノ構造がラマンスペクトルに及ぼす影響について明らかにする為に、ラマンの回折限界を超え高空間分解能を有する TERS スペクトルの測定・解析を行った (図 2)。

各 TERS スペクトルの G'バンドのピーク位置と FWHM の値を、Ridge ナノ構造上と平面上の場合に分けてプロットしたところ Ridge ナノ構造上においてのみ、G'バンドのピークシフト及び FWHM の値のブロード化が見られた (図 3)。Ridge ナノ構造上の各測定点において歪みの影響が大きい点と小さい点を比べた所、FWHM 値の違いが見られたことから歪み以外の影響があることが示唆された。先行研究における G'バンドのピーク位置シフトの理由は歪みによるものとされているが、Far-field のラマンマッピングにおける G バンド (1580cm^{-1}) 及び G'バンドのピーク位置の関係から歪みとドーピング双方の影響が示唆された³⁾。本研究における TERS の空間分解能 (50nm) 以下の領域内でも歪みの方向またはドーピングの影響が異なるため、Ridge ナノ構造上での G'バンドの FWHM 値の違いが見られたと考えられる。

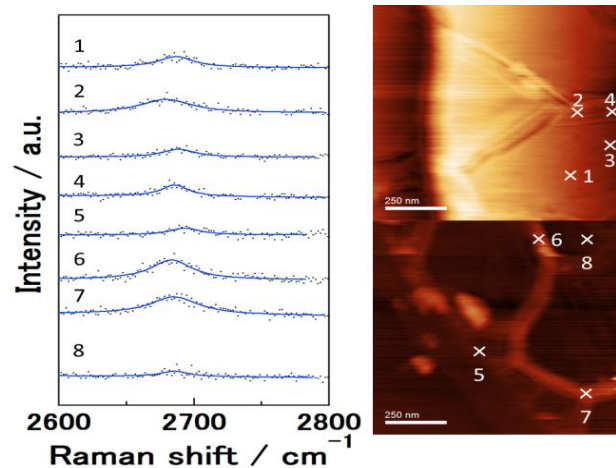


図 2 各測定点における TERS スペクトル (左) と AFM 像 (右)

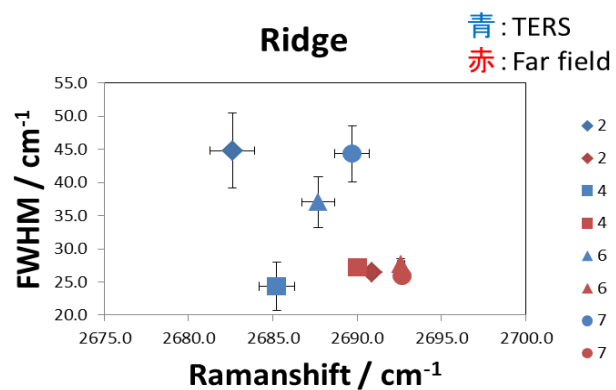


図 3 Ridge ナノ構造上における G'バンドのピーク位置と FWHM 値

本研究は科学技術振興機構 研究成果最適化支援プログラム ASTEP (AS2525017J) の成果である。

- 1) L.M.Malard *et al.*, *Physics Reports*, 473, (2009), 51-87
- 2) S. Vantasin *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 118, (2014), 25809
- 3) J. E. Lee *et al.*, *Nat. Commun.* 3, (2012), 1024