

SiC 上グラフェンのチップ増強ラマン分光による解析

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

Analysis of graphene grown on SiC by tip enhanced Raman spectroscopy (Kwansei Gakuin univ¹ Tokyo Univ²) Shohei Uemura¹, Yasunori Kutsuma¹, Sanpon Vantasin¹, Yoshito Tanaka², Yasutaka Kitahama¹, Hiroki Hibino¹, Tadaaki Kaneko¹, Yukihiro 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。グラフェン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。これまで我々は、高品質かつ大面積グラフェンウエハーの生成が期待されている SiC 熱分解法を用いた C 面上のグラフェンに対して、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、品質評価を行ってきた。その結果、グラフェン表面に存在するナノ構造が及ぼす影響、ナノ構造の形成過程や品質評価の基準などについて明らかにしてきた¹⁾。しかしながら、デバイス応用を考える上で C 面に比べて層数や形状の制御が容易な Si 面について、C 面と同様に TERS を含むラマン分光法を用いた測定・解析による評価を行う必要がある。しかしながら、通常 Si 面上に作成した場合、下地の基板と局所的に不安定な積層構造 (以後バッファ一層) が周期的に発現することが知られている (図 1)²⁾。そこで、本研究では TERS を含むラマン分光法を用いてバッファ一層を伴ったサンプル及び除去した後のサンプルの測定・解析を行い評価した。

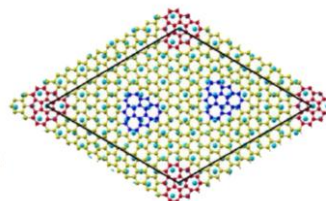


図 1 バッファ一層がある場合に形成する $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造

【実験】 Si 蒸気圧エッチングした SiC (0001) Si 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、バッファ一層を伴ったグラフェン及び水素インターカレーションを行うことによりバッファ一層を取り除いたリボン状のグラフェンを作製した。



図 2 In-lens 検出器によるグラフェンナノリボンの SEM 観察像

また、In-lens 検出器による SEM 観察及び AFM 観察によってグラフェン表面を観察

した (図 2)。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 (先端曲率半径 50nm 以下) を用い、励起波長 514 nm で行った。

【結果・考察】 通常のラマン測定の結果より、バッファ層を伴うグラフェンでは、グラフェンのピークは観測できなかつた。しかしながら、バッファ層を取り除いた後ではグラフェン特有のピークが観測された。この結果から、バッファ層がラマンスペクトルに影響を及ぼすことが示唆された。通常のラマン分光では空間分解能が 450 nm であるので、より空間分解能の小さい TERS 測定を行うことによりナノスケールでの測定及び解析を行った結果、

ラマン測定と同様にバッファ層を伴うとグラフェンのスペクトルは得られず、バッファ層を除去したものはグラフェンのピークが観測された (図 3)。これらラマン測定及び TERS 測定の結果から、バッファ層の影響は空間分解能に依存せず、ラマン測定による結晶性の評価には

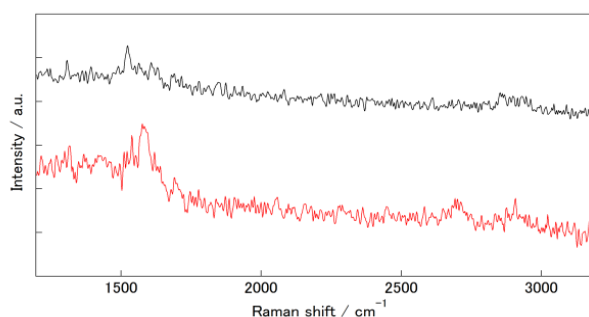


図 3 バッファ層あり (上) とバッファ層なし (下) でのグラフェンナノリボンの TERS スペクトル

バッファ層の除去によるフリースタンディングなグラフェンが必要であることを示唆した。また、我々がこれまで行ってきた C 面上のグラフェンと本研究の Si 面上グラフェンでの TERS 増強度を比較した結果、C 面上と同程度の増強度が得られていることを確認した。しかし、測定点によっては C 面よりも増強が大きいところも確認できたことから、TERS 測定による Si 面評価の有用性を示唆することができた。

また、グラフェンナノリボンの TERS 測定の結果から、グラフェンナノリボンのエッジ部分において強い D バンドが観測された。一方で、ナノリボンの内部においては顕著な D バンドが観測されなかつた。また、本サンプルに対するラマンマッピングの結果では、グラフェンの層数に比例する G' バンドの FWHM (半値幅) はリボン全体に渡って均一であったことから、内部は均一であり、エッジ部分が Armchair 型のナノリボンであることが示唆された³⁾。

1) S.Vantasin *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 43, (2015), 28993-28999

2) Y.Qi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 105, (2010), 085502

3) YuMeng You *et al.*, *Appl.Phys.Lett.*, 93, (2008), 163112