

## チップ増強ラマン散乱の最適条件検討とそれを用いた

### グラフェンナノ構造の研究

関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 尾崎研究室 上村 奨平

【序論】チップ増強ラマン散乱 (TERS) は、光の回折限界を超えた高空間分解能を有し、ナノスケールで物質の情報が得られる手法である。しかし、これまでの TERS 測定では、再現性が低く安定した測定が出来ていなかった。そこで本研究では、まず結晶性が高くラマンシグナルが強いため標準サンプルとして優れた Si を用いて、安定した増強が得られる条件を見出した。次に、得られた知見を基に、ナノデバイス応用に向けて期待されているグラフェン上に生じるナノスケールの Ridge ナノ構造とリボン状のグラフェンの TERS 測定を行った。こうしたグラフェンナノ構造では電子物性が変化し、バンドギャップを制御出来る可能性から近年注目されている。しかしながら、SPM によるナノスケールでの形状観察や電気特性の研究はなされているが、グラフェンナノ構造に対して分子レベルで結晶性を正しく評価した研究はない。結晶性の評価にはラマン測定が広く用いられているが、光の回折限界によってナノ構造の評価には適応できない。本発表では、ナノ構造の作製が容易な SiC 熱分解法により作製されるグラフェンに着目し、TERS を用いてグラフェンナノ構造の形成過程とナノ構造と物性の関係性について評価を行ったので報告する。

【実験】層間及び基板との相互作用の考慮が不要な 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) C 面上と、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 4H-SiC(0001) Si 面上に対して、六角形型グラフェンマイクロアイランド及びリボン状グラフェンを作製した (図 1)。

2つのグラフェンは、本学先進エネルギーナノ工学科の金子研究室で作製されたものである。

これらのグラフェンに対して、レーザー光(励起波長 514 nm)を 90x の対物レンズを用いてグラフェン表面に集光し、空間分解能 450 nm でラマン測定を行った(顕微ラマンイメージング)。また、TERS 測定を行うために先端曲率半径 $\sim$ 30 nm の銀バルク探針をスポット内に導入し、探針先端に生じる局在プラズモンを用いて空間分解能 25 nm でラマン測定を行った。

【結果・考察】C 面上グラフェンの顕微ラマンイメージングの

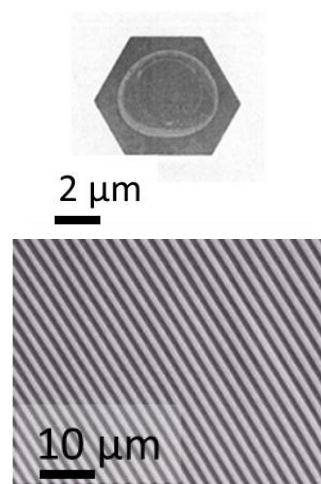


図 1 In-lens 検出器による C 面上 (上) と Si 面上 (下) の SEM 観察像

結果から、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 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) が見られず、極めて結晶性の高いグラフェンであることを明らかにした。また、グラフェン由来の G バンド ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ) 及び G' バンド ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) の各値から、マクロでは均一な単層であることを確認した。次に、AFM 測定からグラフェン表面上に多数の Ridge ナノ構造が存在することが観測された。図 2 は、Ridge ナノ構造上とその構造の無い平面上の TERS 測定結果である。Ridge ナノ構造上でのみ G' バンドのピーク位置と FWHM の値のブロード化が生じていた。一方、平面上では測定点におけるバラつきは見られなかった。FWHM のブロード化は、グラフェン表面に存在する歪みが不均一であることを示唆する結果である。Ridge ナノ構造上でのピークシフトは free-standing なグラフェンの値 ( $2674\text{ cm}^{-1}$ ) に近づいていることから、Ridge ナノ構造上では平面上に比べて歪みの緩和が生じていることが分かった。Ridge ナノ構造の形成過程について、アイランド全体的に Ridge ナノ構造が生じていることから、グラフェンと下地の SiC の熱膨張係数の違いから生じる圧縮の歪みに伴う形成過程であることを明らかにした<sup>1)</sup>。

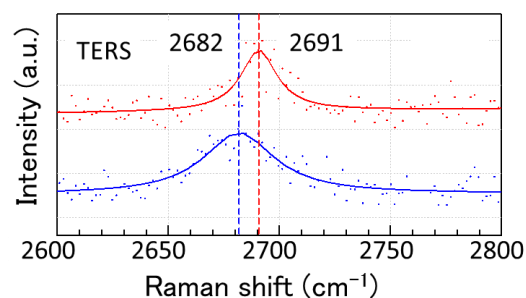


図 2 平面上 (上) と Ridge ナノ構造上 (下) での TERS スペクトル

Si 面上グラフェンの TERS 測定を行った結果、TERS 増強度は C 面上グラフェンと比べて Si 面上の方が高い増強が見られた。Si 面及び C 面上グラフェンのエッジ部分の TERS スペクトルを比較した所、Si 面上でのみエッジのキラリティーを反映した D バンドが観測された (図 3)。グラフェンのエッジには形成角度に応じてジグザグ型とアームチェア型が存在し、アームチェア型の際にのみ D バンドが観測される<sup>2)</sup>。また Si 面上では、エッジ部分を測定した時のみ D バンドが強く観測された。以上のことから、Si 面上グラフェンのエッジはアームチェア型であることが示唆された。SiC 上に成長するグラフェンはアームチェア型が支配的であることがこれまでに報告されてきた。しかし、C 面上グラフェンでは D バンドが観測されなかったことから C 面上グラフェンのエッジはジグザグ型である可能性、もしくはグラフェンのエッジ部分の炭素原子が SiC 基板と化学的に結合していることからエッジのキラリティーが失われるという特異性が存在する可能性が示唆された。

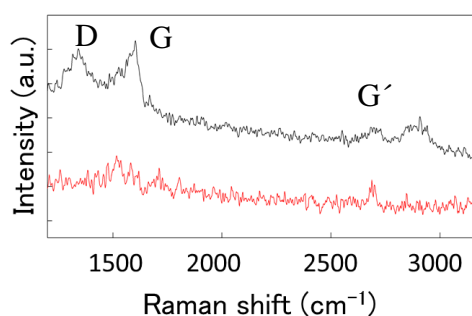


図 3 Si 面上 (上) と C 面上 (下) の各エッジ部分の TERS スペクトル

TERS 測定を用いることでグラフェンナノ構造に応じた特性を初めて示したことから、グラフェンナノ構造の評価手法としての TERS 測定の有用性を示した。

TERS 測定を用いることでグラフェンナノ構造に応じた特性を初めて示したことから、グラフェンナノ構造の評価手法としての TERS 測定の有用性を示した。

1) S. Vantasin, Y. Tanaka, S. Uemura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 2015, 28993

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