

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	MBE法によるバッファ層(SiC(0001) $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$)上へのグラフェン成長
Author(s)	前田 文彦、高村 真琴、日々野 浩樹
Citation	福岡工業大学総合研究機構研究所所報 第1巻 P7-P11
Issue Date	2018-12
URI	http://hdl.handle.net/11478/1214
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

MBE 法によるバッファ層(SiC(0001) $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$)上への グラフェン成長

前田 文彦 (工学部 電子情報工学科)

高村 真琴 (日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所)

日比野 浩樹 (関西学院大学 理工学部 先進エネルギーナノ工学科)

Graphene growth on the buffer layer of SiC(0001) by molecular beam epitaxy

Fumihiko MAEDA (Department of Information Electronics, Faculty of Engineering)

Makoto TAKAMURA (NTT Basic Research Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Corporation)

Hiroki HIBINO (Department of Nanotechnology for Sustainable Energy, School of Science and Technology, Kansai Gakuin University)

Abstract

To achieve the high quality graphene by molecular beam epitaxy (MBE), we previously obtained the suggestions that appropriate interaction between growth material and substrate is needed for the epitaxial growth of the graphene although inert surface is favorable for the substrates. Thus, we investigated MBE growth of graphene on the buffer layer (SiC(0001) $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$), whose atomic arrangement is the same as the graphene although its interaction is expected to be stronger than that of graphene because some carbon atoms of the buffer layer bond with underlying Si atoms and form electric dipoles by the charge inhomogeneity. Then, we achieved the epitaxial growth of graphene and the mobility value of $194\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ was obtained. This value is the highest value for the MBE-grown graphene.

Keywords : molecular beam epitaxy, Graphene, SiC(0001)

1. はじめに

グラフェンは、鉛筆の芯にも含まれるなど世の中にありふれたグラファイトを構成する基本単位の1原子層の結晶である。逆の見方をすると、グラフェンが非常に多く積層した層状の物質がグラファイトとなる。その結晶構造は、炭素原子が sp^2 共有結合によって形成した蜂の巣状のネットワークであり、正六角形を敷き詰めた形である。このグラフェンは2004年に“発見”¹⁾されて以降、室温における物質最高の移動度を示す²⁾など理論的に予測されていた優れた特性が次々に実証されてきた。そのため、エレクトロニクス分野をはじめとした多くの分野で、世の中を変革する材料として注目されている。

このグラフェンをはじめて作製したグループは、剥離法という方法を用いた。この剥離法は、グラファイトのバルク結晶を元に、粘着テープを使った劈開によって薄層化した微小片を作製してこれをSi基板に貼り付け、基板表面に残った多数の微小片の中から光学顕微鏡を用いて原子層厚のグラフェンを見つけ出す方法である。デバイスを作製す

る場合には、 $10\mu\text{m}$ 程度のフレークを見つけ出し、それをパターニングした後に電極をつける。グラフェンの特異な特性を調べる物性研究では、デバイスを1つだけ作製すれば良いので、現在もこの方法がよく用いられている。しかし、産業応用には桁の異なる数のデバイスを作製して集積化することが必須で、この方法では対応不可能である。そこで、触媒能を持つ金属基板を用いる化学気相成長法(CVD法)^{3, 4)}やIV属化合物半導体であるSiCの高温加熱によって形成するSiC熱分解法^{5, 6)}など、基板全面に大面積グラフェンを形成する方法によって“グラフェンウエハ”を作り、これから集積化デバイスを作製する研究が進められている。

一方グラフェンは置かれた環境に非常に敏感で、載せられている基板に電荷不純物が存在すると、それによるキャリア電荷の散乱が起り、移動度などの特性が容易に劣化してしまう。そのため、グラフェンと同様に平面層に垂直な方向への未結合手のない2次元物質である窒化硼素(BN)などを下地として、グラフェン本来の物性を調べる試みが進められている⁷⁾。また、上述のBNとグラフェンの

サンドイッチ構造を作製することによって特異な金属-絶縁体転移の現象が発見される⁸⁾など、新奇な物理的現象を研究する対象として取り組まれている。これらの構造はグラフェンと他の物質によるヘテロ構造と見なせるが、いずれも剥離法によって作製されたものである。しかし、前述の通り、剥離法では大規模集積化には対応できない。

そこで、CVD 法ならびに SiC 熱分解法に注目するが、このようなヘテロ構造を作製するには、外部から材料を供給して基板上にある物質の上にグラフェンを形成していく方法が必要である。しかしながら、両成長法では、2 層以上の成長が起こる場合に既存のグラフェン層の下に新たな成長層が形成されるように、基板がないとグラフェンが形成できない。そのため、原理的に直接ヘテロ構造を形成するのは困難で、ヘテロ構造を形成するには剥離法と同様に転写する工程が必要になる。そこで、外部から材料を供給して既存構造上へ堆積していく成長法で、典型的なヘテロ構造作製法である分子線エピタキシー (MBE) 法に注目し、グラフェンを成長する研究を開始した⁹⁾。

この MBE 法によるグラフェン成長の研究では、未だ高品質大面積のグラフェンを達成する道半ばであるが、これまでグラフェン上へのホモエピタキシャル成長⁹⁻¹²⁾や Si 基板やサファイヤ基板上へのヘテロ成長の研究¹⁰⁾によって下記のこと明らかになっている。

- (1) 未結合手があるなど、供給材料原子に対する相互作用が大きい基板を用いると、拡散が阻害されて層状に成長できない。(3 次元成長となる)
- (2) 未結合手のないグラフェン上では層状成長が可能。
- (3) グラフェン上では、基板との相互作用が小さすぎて成長したグラフェンの結晶方位が揃わない。(単結晶領域が表面拡散長で限定される。)
- (4) グラフェンの端は宙空では容易にロールしてしまう特性があり、基板との相互作用が弱い場合には、境界で融合せず、基板から離れて立ちあがったナノフィン^{11, 12)}を形成してしまう。

以上のことから、高品質大面積のグラフェンを形成するには特別な下地物質が必要で、表面に未結合手がないが、供給した材料原子に対してほどよい強さの相互作用を持つ物質が必要であるという指針が得られた。

ここで、SiC の高温熱分解でグラフェンを形成する際にグラフェンとして基板から分離する前の中間状態である、“バッファー層”に着目した。この層が真空中に露出した表面は SiC(0001) $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ と表記され、最表面に炭素原子がグラフェンと同じ配列に並ぶとともに、いくつかの炭素原子が下地の Si と結合している表面である¹³⁾。SiC 上に形成されたグラフェン層や SiO₂ 等の一般の基板上に転写されたグラフェンとは異なって下地との結合を持つため、表面には未結合手がないものの、バッファー層だけを見れば電荷的には中性ではなく、ある程度の相互作用が期待され、これ

までの研究から得られた指針と合致する下地基板と考えられる。そこで、これまでの研究から得られた指針の正当性を検証するため、この基板を下地としてグラフェンの MBE 成長を試みた。

2. 実験

(2-1) 実験条件 移動度を測定するには、基板に導電性があるとどちらの移動度を測定しているのかわからなくなってしまうため、半絶縁性の基板が必要である。また、光電子分光や電子線回折の測定には帯電の影響を極力避けるため、導電性のある試料が望ましい。そのため、実験には n タイプと半絶縁性の 2 種類の SiC(0001)基板を用いた。この基板を 25Torr の H₂ 雰囲気中で 1500°C に加熱後、600Torr の Ar 雰囲気中で 1570°C に加熱し、バッファー層が最表面に露出する成長用下地基板として準備した。この試料について MBE 成長前に真空中で加熱した後に反射型高速電子線回折 (RHEED) で観察した像を図 1 示す。 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ の超周期構造を示すパターンを示しており、ほぼバッファー層で覆われた清浄な表面が作製できていることを示している。

この表面へグラフェンを MBE 法により成長した。成長温度は 915°C であり、約 1950°C に加熱した W フィラメントを通すことによって解離させたエチレンガスをこの表面へ供給した。エチレンガスの流量は 0.6sccm で、MBE 装置の真空度は供給中には 1×10^{-4} Torr であった。この MBE 成長後に、MBE 装置と超高真空を介して接続されている X 線光電子分光 (XPS) 装置において、大気に曝すことなく“その場”で XPS によって表面の化学組成を調べるとともに、RHEED によって表面構造を観察した。さらに、この試料を超高真空から大気中へ取り出した後、ラマン分光によってグラフェンの生成を確認し、原子間力顕微鏡 (AFM) によって MBE 成長したグラフェン膜の表面形態を観察した。

また、半絶縁性の基板を用いて同様の条件で MBE 成長を行い、大気中に取り出し後、グラフェン層の移動度について Van der Pauw 法を用いて評価した。なお、半絶縁性基板は赤外線に対して透明なため、赤外線によって加熱する MBE 装置では必要な高温加熱ができない。そのため、半絶縁性基板では、バッファー層形成した後に表面側を Al フォイルで覆った状態で裏面に膜厚約 300nm の Ti 薄膜を形成し、1000°C 近くまでの加熱を可能とした。この場合も n 型

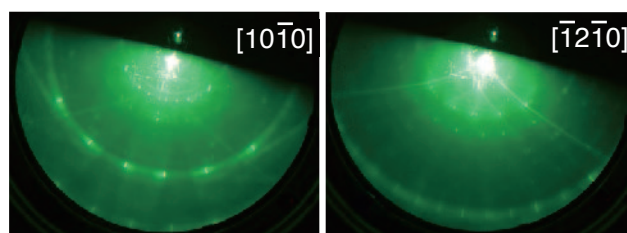


図1 MBE 成長前の SiC バッファー層表面から得られた RHEED 像。

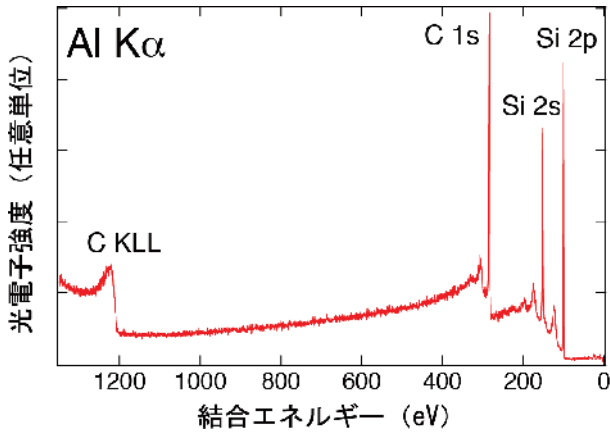


図2 成長後表面の広範囲の光電子分光スペクトル。

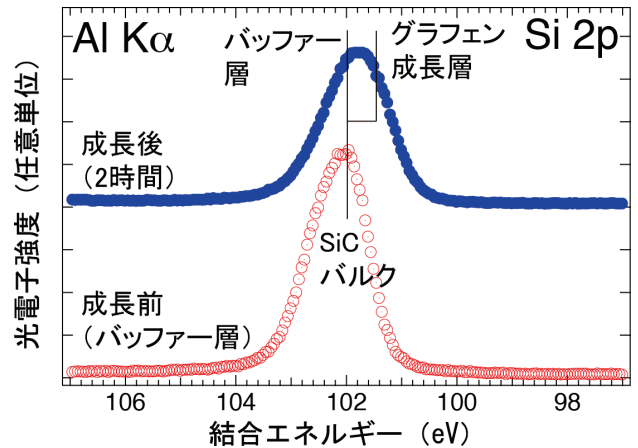


図4 MBE 成長前後の Si2p 内殻光電子分光スペクトル。

基板と同様に RHEED による $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ の超周期構造と XPS による表面の確認後成長を行い、成長後も同様の評価を行った。

3. 結果と考察

(3-1) その場観察結果 MBE 成長後に観察した試料表面から得られた広いエネルギー範囲での XPS スペクトルを図2に示す。炭素とシリコンに関する内殻準位と Auger 電子によるピークしか観察されず、仮に存在するとしても他の元素は表面に検出限界以下しかないことがわかった

図3は、成長前後の C1s の内殻光電子分光スペクトルである。成長前は、284.6eV 付近の SiC バルクのピークとバッファー層由来のピークが重なって、286.0eV 付近に肩構造として現れている。表面敏感さとエネルギー分解能が異なるので同じスペクトル形状ではないが、過去のバッファー層から得られた内殻光電子分光スペクトル¹⁴⁾と同様な約 1.5eV 離れた2つのピークからなる特徴を示している。この表面上へ MBE 成長を行った後、図3上に示すスペクトルが得られた。Fermi 準位がピン留めされている準位のエネルギー位置が異なるためバルクのピークがシフトしているが、バルクのピークから 1eV ほど高結合エネルギー側に新しいピークが現れてそれが支配的になっている。この特徴は、過去の実験で SiC

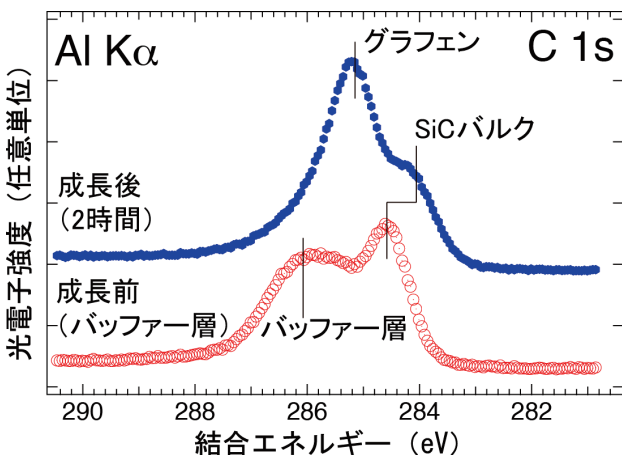


図3 MBE 成長前後の C1s 内殻光電子分光スペクトル。

の高温熱分解によりグラフェンを形成した表面から測定したスペクトル^{11,14)}と同じであり、新たに現れたピークがグラフェンに由来するものとわかる。このピークに比べて相対的にバルクピークの強度が小さくなっており、同じ測定条件で測定した 1.3ML のグラフェンがバッファー層上に形成されている C1s スペクトル¹¹⁾ とほぼ同じ強度比であることから、1層前後のグラフェンが MBE 成長によって形成されたことがわかる。

一方、Si2p の内殻光電子分光スペクトルは、成長前後で図4に示すとおり変化した。成長前は、スピン軌道相互作用による非対称な形状のバルク由来の単一ピークが観測された。成長後に測定したスペクトルは、その上に示してあり、非対称さが緩和されて半値幅が広がっている。C1s から評価されたバンドバンドの変化量を図中に示すと明らかに Si2p のピーク位置とずれているのがわかる。この線を引いた位置にピークがあると解釈できるので、上述したスペクトル形状はグラフェンが成長した領域とまだバッファー層のままのドメインが混在しているためと説明できる。また、成長前後の Si2p の強度を使って成長したグラフェンの膜厚を評価したところ 2.52Å (約 3/4 層) に相当し、上述の解釈で矛盾は無いことがわかったとともに、一部を除いてほぼ全面グラフェンで覆われていることがわかった。

さらに、RHEED 像を図5に示す。エピタキシャルグラフェンから得られるストリークに比べるとブロードではあるが、グラフェン由来のストリークが観測できた。この RHEED 像では、エピタキシャルグラフェン上にグラフェンをホモエピタキシャル成長した場合に観測されるリングや他の結

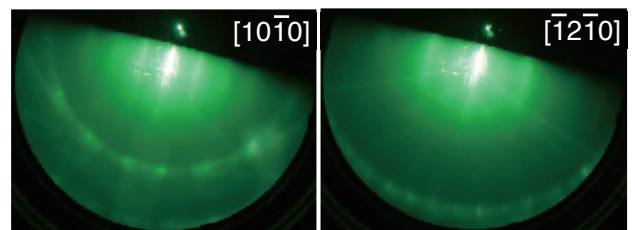


図5 成長後の表面から得られた RHEED 像。

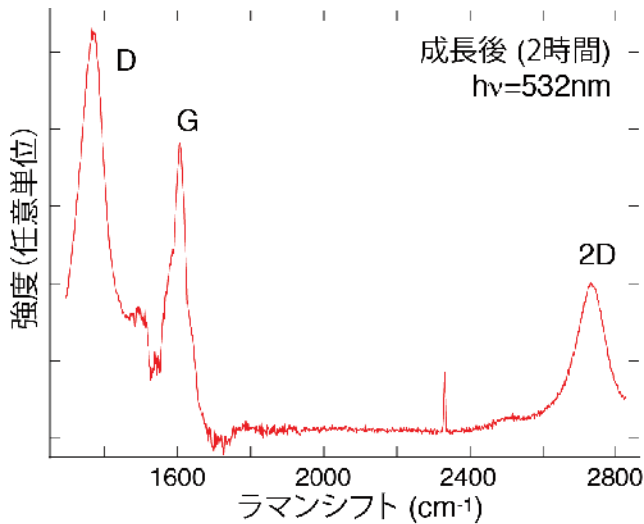


図6 成長後の表面から得られたラマンスペクトル。測定した結果からSiC基板のスペクトルを差し引いている。

晶方位へのストリークの混在¹⁰⁾がなかった。これは成長したグラフェンについて結晶方位が回転した領域が存在しないことを示している。また、リングパターンは伴わず、ストリークだけが観察された結果は、グラフェンの表面がある程度平坦であるとともに、グラフェン表面上に方位の揃っていない構造物もないことを示している。以上、XPSとRHEEDによるその場観察の結果より、面内方向の結晶方位もそろって表面に異物等がない清浄なグラフェンが成長できたことが判明した。

〈3・2〉 *ex situ* 観察結果と移動度測定 上述のバッファ一層上へグラフェンを成長した試料について大気中に取り出し、ラマン分光法とAFMによって成長したグラフェンについて評価した。

図6に成長後の表面から測定したラマンスペクトルを示す。特徴的なG、D、2Dバンドを観測することができ、グラフェンの形成が確認できる。バッファ一層からは2Dバンドが観察されないため、MBE成長によってグラフェンが形成されたことを裏付けとなる結果である。このときのGバンドピークとDバンドピークの強度比である I_D/I_G 比からドメインサイズを見積もることができる。

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{102}{L_D^2}$$

図6から求められる I_D/I_G 比は、1.39であるので、この値を参考文献¹⁵⁾に述べられている上記の式を用いてドメインサイズ(欠陥間隔距離) L_D を計算すると、8.57nmが得られる。

次に同じ表面についてAFMを用いて観察した結果を図7に示す。上の図は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の領域から得られた凹凸(トポグラフ)像で、その下にトポグラフ像中の白線に沿ったラインプロファイルを示した。 $2\mu\text{m}$ を256点の設定で測定

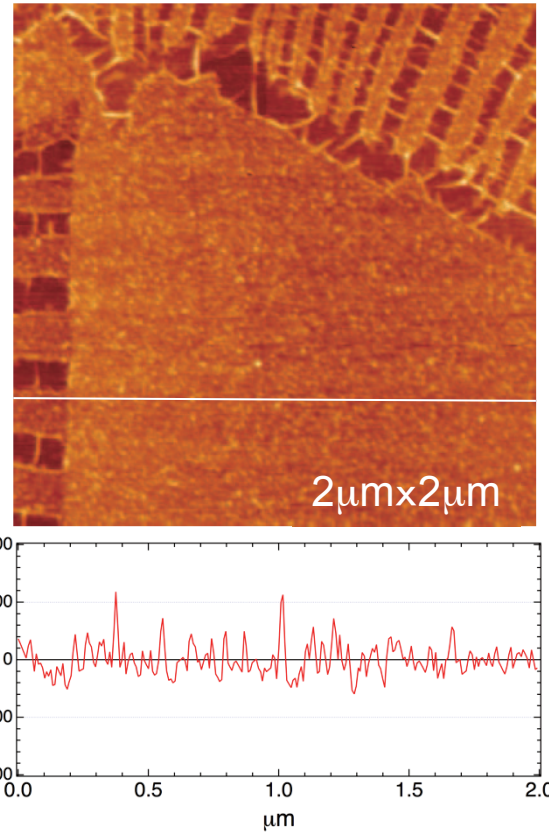


図7 成長後の表面から得られたAFMによるトポグラフ像(上)とトポグラフ像中の白線に沿ったラインプロファイル(下)。

しており、1点が上述のドメインサイズと同じスケールなので、それを分解して観察することはできないが、平均して約30nmの間隔で高さ $2\sim 6\text{\AA}$ (多くは $2\sim 3\text{\AA}$)の点状の物質が覆っていることがわかった。上述の通り、その場観察ではこのような物質に相当するような構造物は観察されなかったので、この物質は大気に曝すことによって形成されたものと考えられる。この画像の平面方向の分解能では、これ以上の議論はできないが、この高さは分子の大きさの程度のもので有り、多数ある欠陥に大気由来のガス分子(例えば水分子)等が単独またはクラスター状に吸着していると解釈すれば説明できる。これらの点状の物質を除けばグラフェンの1層に相当する 3.3\AA 以上の凹凸もなく、一様にグラフェンが形成できていると考えられる。また、このような大気由来の吸着物質が構造物としてAFMで観察されることは通常のグラフェンではないため、MBE成長したグラフェンの表面は欠陥が多いがゆえに局所的に活性な部分が存在して、このような結果が得られたと推察する。ただし、これはあくまで推察であり、より高分解能の顕微鏡観察により詳細が解明できると考えられる。今後の研究が必要である。

上述の解析を行った試料と同じ成長条件で、半絶縁性のSiC基板上へグラフェンを成長し、その移動度の測定を行った。その結果、 $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のキャリア密度で電子移動度

194 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値が得られた。この値は、サファイヤ上に MBE 成長したグラフェンの移動度である 140 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ¹⁶⁾ を上回るもので、MBE 法で成長したグラフェンとしては、我々の知る限りでは世界最高の値を示した。

以上の結果は、MBE 法によって高品質大面積のグラフェンを形成するために、SiC 上に形成されたバッファ層が現状では最善であることを示す。このことは、表面に未結合手がないものの供給した材料原子に対してほどよい強さの相互作用を持つという条件が、下地基板を選択する上で指針として正しいことを示している。

4. まとめ

大規模集積化に適合するという条件の下で、グラフェンをベースとしたヘテロ構造を形成するには、外部から材料を供給してグラフェンを既存基板上へ堆積して成長する方法の実現が不可欠である。この条件を備えた方法として MBE 成長法に着目し、高品質大面積のグラフェン成長を目指している。そしてこれまで、(1)表面に未結合手がない、(2)供給した材料原子に対してほどよい強さの相互作用を持つ、という2つの条件を備えた下地が必要であると提案してきた。今回この指針の妥当性を示すため、グラフェンと同じ結晶構造でありながら、基板との化学的な結合が有るためグラフェン層自体は電気的に中性でなくなり、ある程度の強い相互作用が期待される SiC(0001)に形成したバッファ層上への MBE によるグラフェン成長を試みた。その結果、これまでの MBE 成長したグラフェンと異なり、方位がそろって平坦なグラフェンを成長することに成功し、MBE 法によるグラフェン成長では過去最高の移動度を得ることができた。欠陥密度や移動度の観点でエピタキシャルグラフェンや CVD 成長によって得られたグラフェンと比較して、現状では遠くおおよそ、それらを上回ることは考えられないが、成長条件の最適化によって移動度を1桁上げて数 1000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度を実現する可能性が見えてきた。これが実現できれば、ある程度の品質のグラフェンを含む大面積ヘテロ構造の形成に発展可能で、従来の大面積形成法で対応できないヘテロ構造形成などの分野で用いられる、特定の用途に使用するグラフェン形成法として、MBE

法が有望であることを示している。

謝辞

本研究の実験については、主に前田が NTT 物性科学基礎研究所在職時に同研究所に於いて行った。研究の一部について、本学エレクトロニクス研究所の2016年度若手・新任スタートアップ支援研究費により実施した。

(平成30年 8月28日受付)

文 献

- (1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306 (2004) 666.
- (2) K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Communications*, 146 (2008) 351.
- (3) C. Oshima and A. Nagashima, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9** (1997) 1.
- (4) L.C. Isett and J.M. Blakely, *Surf. Sci.*, **58** (1976) 397.
- (5) A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, and A. van Tooren, *Surf. Sci.*, **48** (1975) 463.
- (6) K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D.Waldmann, H.B.Weber, and T. Seyller, *Nature Materials*, **8** (2009) 203.
- (7) C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard and J. Hone, *Nature Nanotechnology*, **5** (2010) 722.
- (8) L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, A.A. Zhukov, R. Jalil, S.V. Morozov, K.S. Novoselov, I.V. Grigorieva, E.H. Hill, V.V. Cheianov, V.I. Fal'ko, K.Watanabe, T. Taniguchi and R.V. Gorbachev, *Nature Physics*, **7** (2011) 958.
- (9) F. Maeda and H. Hibino, *Phys. Status Solidi B*, 247 (2010) 916.
- (10) F. Maeda and H. Hibino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 04DH13.
- (11) F. Maeda and H. Hibino, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 435305.
- (12) F. Maeda and H. Hibino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 06FD16.
- (13) L.H. de Lima, A. de Siervo, R. Landers, G.A. Viana, A.M.B. Goncalves, R.G. Lacerda, and P. Häberle, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 081403(R).
- (14) L. I. Johansson, Fredrik Owman, and Per Martinsson, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 13793.
- (15) M.M. Luschese, F. Stavale, F.E.H. Martins, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, and A. Jorio, *Carbon* **48** (2010) 1592.
- (16) M.H. Oliveira Jr., T. Schumann, R. Gargallo-Caballero, F. Fromm, T. Seyller, M. Ramsteiner, A.Trampert, L. Geelhaar, M.J. Lopes, and H. Riechert, *Carbon* **56** (2013) 339.