

2013年3月

## グラフェン/SiC(000 $\bar{1}$ ) 界面構造の研究

物質系専攻 47-116028 角田 潤一

指導教員：高橋 敏男（教授）

キーワード：グラフェン、シリコンカーバイド、X線 CTR 散乱法、LEED

### 1. 研究背景

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状に配列した、グラファイトの1層分に相当する2次元薄膜物質である。各炭素原子の最外殻電子4個のうち1個は、グラフェン面上を自由に移動する $\pi$ 電子となる。この $\pi$ 電子が波数空間上のK点、K'点周辺において、ディラックコーンと呼ばれる直線的なバンド分散をつくる。ゆえに、電子は質量を持たない相対論的粒子として振る舞い、その速度は光速のおよそ1/300、シリコンウェハ内を移動する電子の100倍以上であると報告されている。この高い電子移動度から、グラフェンはシリコンに代わる電子デバイス材料としての実用化が期待されている。

グラフェンの作製法の中で近年注目されているのが、超高真空(UHV)中でシリコンカーバイド(SiC)基板を加熱することで表面のSi原子だけを昇華させ、残ったC原子によりエピタキシャルなグラフェンを形成させる方法である。簡便なプロセスによって、大面積かつ高品質なグラフェンを絶縁性基板上に形成できる点でデバイス応用に適している。Si終端されたSiC(0001)(Si面)とC終端されたSiC(000 $\bar{1}$ )(C面)の両面方位にグラフェンは成長し、各々の形成過程、構造、電子物性は異なる。

Si面をUHV中で熱分解すると、 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 周期を持つ界面層の上にグラフェンの六方格子がSiC表面の六方格子に対して面内に $30^\circ$ 回転して形成する。界面の $6\sqrt{3}$ 層を構成するC原子のうちの3分の1はSiC基板のSi原子と共有結合すると指摘されており、電子移動度はグラフェン本来の持つ値に比べ低下する。ただし、水素をインターカレーションすることにより $6\sqrt{3}$ 層を基板から切り離し、第1層のグラフェンへと変化させることができる<sup>[1]</sup>。

一方、C面をUHV中で熱分解すると、約 $700^\circ\text{C}$ で $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 、約 $1050^\circ\text{C}$ で $3\times 3$ 、約 $1075^\circ\text{C}$ で $2\times 2$ 、約 $1200^\circ\text{C}$ でグラフェンが形成する。ただし、 $2\times 2$ は作製が困難であり、 $3\times 3$ の上にグラフェンが形成する場合が多い。C面グラフェンは不規則に面内回転した乱層構造をとり、グラフェン層間の相互作用が弱く、多層グラフェンであっても単層グラフェンと同等な電子特性を示す<sup>[2]</sup>。これは層数の制御が難しいグラフェン作製において、大きな利点である。グラフェンの下には上記の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ 、 $3\times 3$ 、 $2\times 2$ が存在する。

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ は理論計算による構造モデルが提唱されているが<sup>[3]</sup>、実験的に確認されていない。 $3\times 3$ はSTM像から予測された構造モデルが複数あるが、どれも原子間距離などの具体的な数値や実験的根拠がない。また、表面X線回折法(surface x-ray diffraction,

SXRD) を用いて表面垂直方向の原子層の変位、原子占有率を fitting により求めた先行研究があるが、三次元構造は明らかにされていない<sup>[4]</sup>。

界面はグラフェンの物性に大きく影響するため、原子レベルの界面構造を知ることが非常に重要である。本研究はデバイス応用に適した C 面グラフェンの  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  ,  $3\times 3$  界面構造を求めることを目的とした。実験手法には SXRD 法、低速電子回折法 (low-energy electron diffraction, LEED) を用いた。

## 2. 実験

SXRD 実験は SPring-8, BL13XU にて行った。 $4\text{H-SiC}(000\bar{1})$  ウエハを基板として用いた。1400°C、30 分間の水素エッチングにより基板表面の清浄化を行った後、1300°C、60 分間の通電加熱により  $3\times 3$  周期構造と数層のグラフェンを形成した。この試料を大気開放した後に UHV 中で 630°C、10 分間の通電加熱により  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  構造を作製した。この試料の計 15 本の CTR に沿った X 線散乱強度を in-situ で測定した。X 線のエネルギーは 10keV であった。その後、同試料を 900°C、8 分間で通電加熱して  $3\times 3$  を作製し、同様に X 線 CTR 散乱強度分布を測定した。

LEED 実験では  $6\text{H-SiC}(000\bar{1})$  ウエハを用いた。Ar 雰囲気中で 1650°C、15 分間加熱して表面処理した後、UHV 中で 1100°C、5 分間加熱して  $3\times 3$  構造を作製した (グラフェンは形成していない)。これを一度大気開放して、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  構造を形成させ、LEED I-V 曲線と AES (Auger Electron Spectroscopy) スペクトルを測定した。LEED I-V 測定における電子線エネルギーは 40~450eV であった。 $3\times 3$  構造は Ar 雰囲気中での表面処理後に、UHV チャンバーで 1000°C、5 分間加熱して作製し、LEED I-V 測定と AES 測定を行った。

## 3. 結果と考察

SXRD 実験の結果、(0 0) ロッドには  $3\times 3$  構造と  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  構造に明確な違いが見られた。図 1 に (0 0) ロッドの X 線散乱プロファイルを示す。縦軸は構造因子の絶対値、横軸は散乱ベクトルの z 成分であり、 $4\text{H-SiC}$  の逆格子単位 ( $2\pi/10.053 \text{ \AA}^{-1}$ ) によって規格化してある。他の CTR の散乱プロファイルはほぼ同じであった。また、LEED により分数次スポットを確認したが、分数次ロッドの散乱シグナルは観測できず、GIXD 法やロッドに沿った強度測定を行うことができなかった。そこで、解析には (0 0) の測定結果のみを用い、表面垂直方向の基板からの原子層の距離、各層の原子の占有率をパラメータとして最小二乗法による構造解析を行った。まず、[3] の先行研究より与えられた値を用いても計算を行ったが、実験結果と大きく異なるプロファイルとなったため、新しい構造モデルを探索した。 $3\times 3$  と  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  が近い構造であることを仮定し、まず  $3\times 3$  の測定結果に対して解析を行い、得られた構造を参照構造に用いて  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  の構造解析を行った。両構造共に実験データを良く再現した構造モデルは 3 種類あった。図 1 にそのうちの 1 つの計算結果を示す。他の 2 つのモデルも同様のプロファイルであり、R-factor はどれも 0.2

以下であった。表 1 に各パラメータの最適値の 3 モデルの平均値を示す。 $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  は各原子層における SiC-1×1 の面積当たりの電子数に変換した。3 モデルの 3×3 の各パラメータは非常に近い値に収束したが、 $\sqrt{3}$  の各パラメータには大きなばらつきがあり、最適なモデルを見出すことができなかった。3×3 の $\rho_3$ の値はグラフェンの電子密度  $\rho_G = 18.78$  に近く、最上層にグラフェンが 1 層形成していると推測される。しかし、第 2 層と最上層の間隔 $D_3$ が非常に短く、強く相互作用していると考えられる。 $D_1$ はバルク SiC の SiC-bilayer の Si 層 (1.88 Å) と C 層 (2.51 Å) の中間的な距離であり、 $\rho_1$ が $\rho_G$ よりわずかに大きいことから、グラフェンに似た構造に高さが少しずれた Si 原子が含まれた構造が推測される。

SXRD 実験で分数次ロッドを観測できなかったため、3 次元的な構造解析は LEED I-V データを用いて行った。I-V 測定の結果、作製した $\sqrt{3}$ は Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層と呼ばれる、異なる $\sqrt{3}$ であることがわかった。3×3 の I-V 曲線からは構造が 3 回対称性とミラー面 1 つを持つことがわかった。構造解析は初期構造モデルに STM 像から予測したモデルを採用したが、実験結果と大きく異なった。AES スペクトルからは Si の強いシグナルが観測されたため、第 2 層を構成するのは主に Si 原子であると推測される。

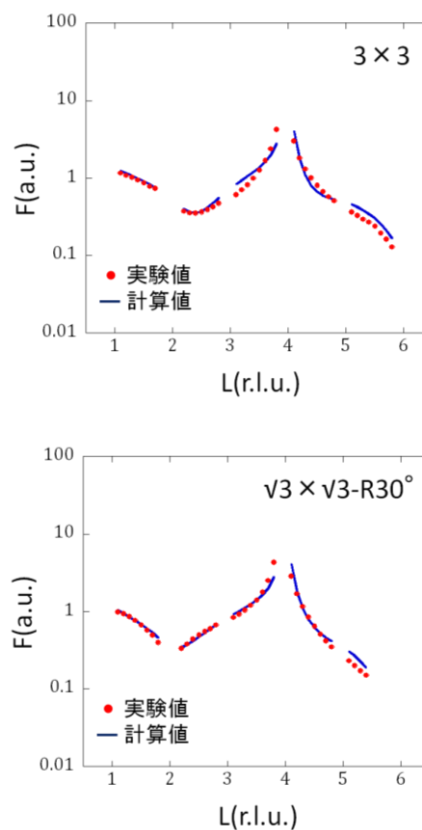


図 2 (0 0)の測定結果と fitting 結果

	3×3	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°
$D_1$ [Å]	$2.14 \pm 0.01$	$2.06 \pm 0.02$
$\rho_1$ [個]	$22.2 \pm 0.4$	$21.7 \pm 0.7$
$D_2$ [Å]	$1.46 \pm 0.09$	$1.1 \pm 0.1$
$\rho_2$ [個]	$4.8 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.2$
$D_3$ [Å]	$1.11 \pm 0.08$	$1.50 \pm 0.09$
$\rho_3$ [個]	$19.9 \pm 0.4$	$18 \pm 3$

表 1 各パラメータの fitting 結果. パラメータは左図に対応

### 参考文献

- [1] C. Riedl et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).
- [2] F Hiebel et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 154003 (2012).
- [3] X. Peng et al., Nano Lett. **8**, 4464 (2008).
- [4] J. Hass et al., Phys. Rev. B **75**, 214109 (2007).