

エピタキシャルグラフェン/SiC 基板・界面水素化カイネティクスのリアルタイム SR-XPS 評価

In-situ SR-XPS Observation of Hydrogen Intercalation at the Interface of Epitaxial Graphene/SiC substrate

末光眞希¹⁾ 吹留博一¹⁾ Jiao Sai¹⁾ 三本菅正太¹⁾ 原本直樹¹⁾

Maki SUEMITSU Hirokazu FUKIDOME

Shota SAMBONSUGE Naoki HARAMOTO

須藤亮太¹⁾ 長谷川美佳¹⁾ 寺岡有殿²⁾ 吉越章隆²⁾

Ryota SUTO Mika HASEGAWA Yuden TERAOKA Akitaka YOSHIGOE

¹⁾東北大学 ²⁾原子力機構

(概要) 4H-SiC(0001)Si 面上に形成したエピタキシャルグラフェンに対し、原子状重水素を用いたインターカレーション過程を「その場」放射光光電子分光並びに低速電子線回折 (LEED) にて観察した。水素インターカレーションを行うことにより、グラフェン層数は1層増え、界面層がグラフェンに転化したことが分かる。また Si 基板上に形成した 3C-SiC 薄膜の上のエピタキシャルグラフェン (グラフェン・オン・シリコン : GOS) に対して同様の水素インターカレーション処理を行い、バルク SiC 結晶と同様のインターカレーションが GOS に対しても起こることを初めて見出した。

キーワード：

グラフェン、3C-SiC、水素、LEED、放射光光電子分光法

1. 目的

カーボン原子層の2次元結晶であるグラフェンは、 $200,000 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ という高移動度を示すため、次世代デバイス材料として大きな注目を集めている。グラフェンの実用化に関しては、Si 基板上 SiC 薄膜の熱改質によりシリコン基板上にエピタキシャルグラフェン (EG) を形成するグラフェン・オン・シリコン (GOS) 技術が一つの有力な解である。我々は Spring-8 におけるこれまでの実験で、グラフェン化アニール雰囲気への微量酸素の添加により、約 1000°C という低温でグラフェンが形成可能であることを明らかにしてきた。

GOS 技術の特徴の一つに、種々の基板面方位と SiC 薄膜の組合せによって種々のグラフェン物性を制御できることが挙げられる。このうち 3C-SiC(111)/Si(111)上 EG は 6H-SiC(0001)上 EG と同様のグラフェン形成過程とグラフェン構造を示すことを我々はすでに明らかにしてきた。3C-SiC(111)/Si(111)上 EG には、6H-SiC(0001)や 4H-SiC(0001)などの Si 終端六方晶 SiC 上 EG と同様、SiC とグラフェン層の間に界面層が存在する。界面層はグラフェンと良く似た構造を有するが、層中の炭素原子の三分之一が下地の SiC と共有結合している点においてグラフェンと異なっている。六方晶 SiC 上 EG においては、この共有結合が EG 中のキャリア移動度を低下させる要因の1つであると推論されており、その解決策として、界面層の共有結合を水素を用いて開裂させる水素インターカレーション (hydrogen intercalation) 法が提案されている[1-3]。同様の効果は GOS においても期待されるため、今回は 4H-SiC(0001)上 EG を用いた水素インターカレーション過程の「その場」観察手段の確立、並びにその GOS への初めての適用を目的として実験を行った。

2. 方法

1.0×10^{-3} Pa の重水素雰囲気下に置かれた 1400°C 加熱のホットタングステンフィラメントにより原子状重水素を発生させ、4H-SiC(0001)基板上 EG および Si(111)基板上膜厚 (1 μm) 3C-SiC(111)エピ膜上 EG (GOS 基板) に重水素インターカレーション処理を行った。基板温度は 600°C 、重水素照射時間は 180 分間である。そして同過程における表面反応を低速電子回折法(LEED)および C1s 内殻光電子スペクトルのリアルタイム測定を用いて評価した。

3. 結果及び考察

SiC 基板上 EG について、原子状重水素照射前の LEED パターンを図 1(a)に、照射後の LEED パターンを図 1(b)にそれぞれ示す。水素照射後の LEED パターン (図 1(b)) では、界面層に起因するスポットが弱くなっていることから、共有結合の開裂が進んだことが分かる。原子状重水素照射前後のグラフェン/SiC 界面の化学構造は、C1s 内殻光電子スペクトルによって「その場」測定を行った (図 2)。図 2(a)は照射前、図 2(b)は照射後の測定結果である。図 2(a)、(b)の sp² のピークの面積と、SiC のピークの面積を用いてグラフェンの層数を計算すると、照射前 (図 2(a)) の層数は約 2.4 層、照射後 (図 2(b)) の層数は約 3.4 層とわかり、重水素照射によりグラフェンの層数が約 1 層増加したことが分かる。これは、重水素によって界面層が開裂してグラフェン化したことにより、グラフェンの層数が 1 層増加したことを意味している。

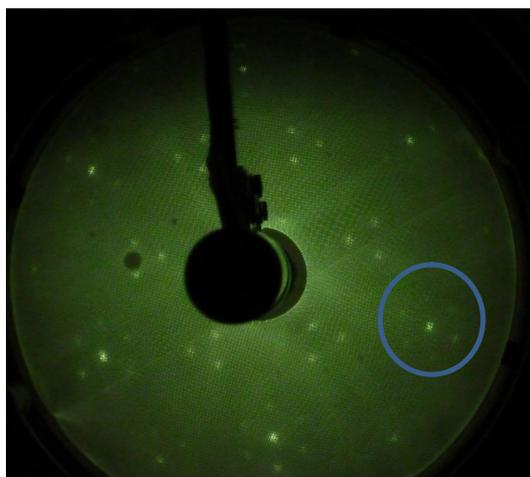


図 1(a)

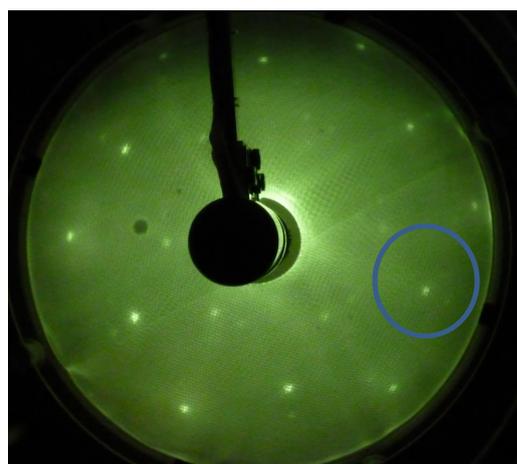


図 1(b)

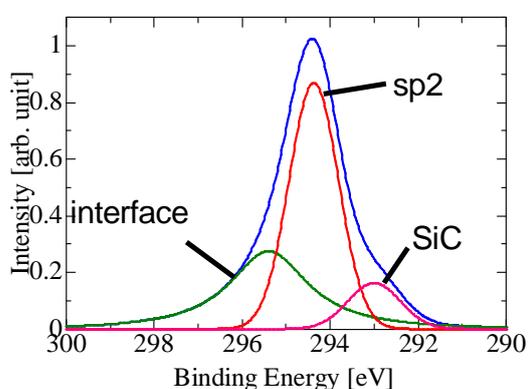


図 2(a)

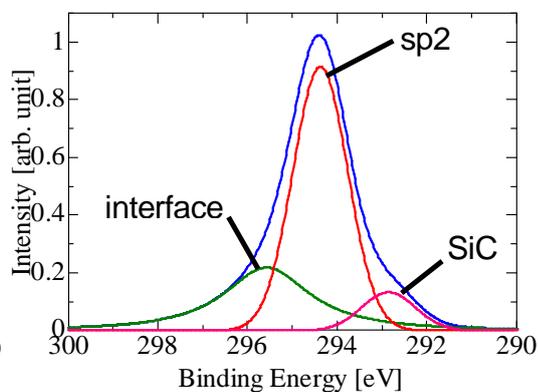


図 2(b)

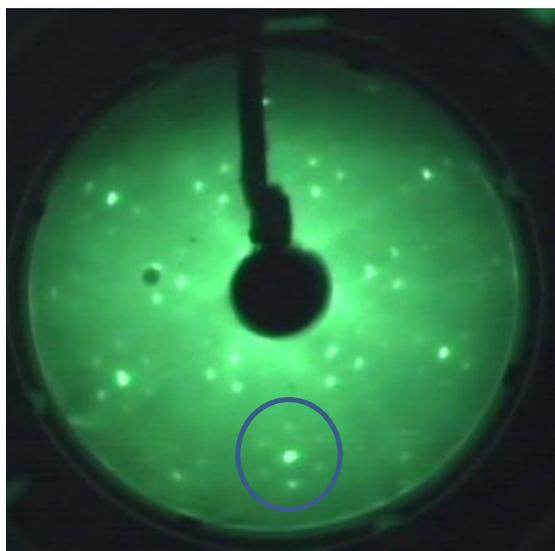


図 3(a)

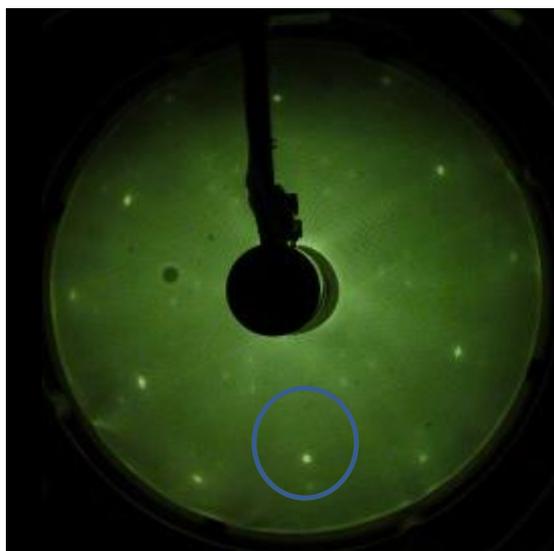


図 3(b)

次に GOS 基板について、水素照射前の LEED パターンを図 3(a)に、照射後の LEED パターンを図 3(b)に示す。GOS 基板も SiC 基板 EG と同様、水素照射後の LEED パターン（図 3(b)）では、界面層に起因するスポットが弱くなっていることから、共有結合の開裂が進んだことが分かる。このことより、GOS に対しても水素インターカレーション処理が可能であることが示唆される。ただし、今回の結果は、グラフェンに起因するスポットが薄いことから、界面の結合が完全には解消されていないことも示しており、今後、原子状重水素の照射時間をさらに増やして実験を行う必要があると考えられる。

以上、BL23 の施設を用いて SiC 基板上 EG および GOS 基板に水素インターカレーションを行い、界面層の共有結合の開裂とその光電子分光観察に成功した。今後は、界面層の共有結合の完全な開裂のための最適な条件出し、及び、共有結合開裂前後の移動度の評価を行い、他の面方位の GOS への適用を行う予定である。

4. 引用(参照)文献等

- [1] C. Riedl, C.Coletti, T.Iwasaki, A.A.Zakharov, U.Starke: Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 246804.
- [2] S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, H. Hibino, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 02BN02.
- [3] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J.R. Osiecki, A.A. Zakharov, R. Yakimova, R.I.G. Uhrberg, L.I. Johansson: Surface Science 605 (2011) 166261668.