

一般セッション(口頭講演) | 17 ナノカーボン・二次元材料：17.2 グラフェン

■ 2023年9月21日(木) 9:00 ~ 11:30 | 会 A306 (熊本城ホール)

■ [21a-A306-1~9] 17.2 グラフェン

永瀬 雅夫(徳島大)

9:00 ~ 9:15

[21a-A306-1] グラフェン/WC/SiCヘテロ構造の作製とその評価

○(M2)大塚 康平¹、伊藤 孝寛²、遠藤 彰³、乗松 航⁴ (1.名大院工、2.名大SRセ、3.東大物性研、4.早大)

9:15 ~ 9:30

[21a-A306-2] 転写グラフェン/SiCの界面構造

○(M1)光平 知民¹、今村 均¹、アントン ビシコフスキー¹、田中 悟¹ (1.九大院工)

9:30 ~ 9:45

[21a-A306-3] 4H-SiC-m面上の周期リップルグラフェン

○(D)今村 均¹、ビシコフスキー アントン¹、碓 智徳²、藤澤 唯太³、小畑 由紀子³、岡田 佳憲³、田中 悟¹ (1.九大院工、2.宇部高専、3.沖縄科技大)

9:45 ~ 10:00

[21a-A306-4] SiC上CVDグラフェンバッファ層の水素インターカレーション

○(M1)田中 夏帆¹、今村 均¹、ビシコフスキー アントン¹、田中 悟¹ (1.九州院工)

◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[21a-A306-5] グラフェン/SiC (0001)におけるFeインターカレーションとその界面構造

○(D)榎原 涼太郎¹、寺澤 知潮^{2,3}、乗松 航⁴ (1.名大院工、2.原子力機構、3.東大生研、4.早大理工)

10:30 ~ 10:45

[21a-A306-6] h-BN上へのグラフェンのヘテロエピタキシャル成長の制御

小濱 路生¹、米窪 和輝¹、杉野 秀明¹、諏訪 健斗¹、菅原 健太¹、唐 超¹、大河内 拓雄²、渡邊 一世³、尾辻 泰一¹、○吹留 博一¹ (1.東北大通研、2.高輝度光科学研究センター、3.情報通信研究機構)

◆ 奨励賞エントリー

10:45 ~ 11:00

[21a-A306-7] m面サファイア基板上グラフェンCVD成長における面内配向性

○柳瀬 優太¹、長村 皓平¹、丸山 隆浩¹、成塚 重弥¹ (1.名城大理工)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[21a-A306-8] 光電子制御プラズマによるグラフェン改質 (I) ~ ラマン分光解析 ~

○福田 旺土¹、鷹林 将¹、内藤 陽大¹、田中 修斗¹、山口 尚登²、小川 修一³、高桑 雄二⁴、津田 泰孝⁵、吉越 章隆⁵ (1.有明高専、2.ロスアラモス国立研究所、3.日本大学 生産工、4.東北大学 マイクロ研究開発センター、5.日本原子力研究開発機構)

11:15 ~ 11:30

[21a-A306-9] 光電子制御プラズマによるグラフェン改質 (II) ~ 光電子分光解析 ~

○鷹林 将¹、福田 旺土¹、内藤 陽大¹、田中 修斗¹、山口 尚登²、小川 修一³、高桑 雄二⁴、津田 泰孝⁵、吉越 章隆⁵ (1.有明高専、2.ロスアラモス国立研究所、3.日本大学 生産工、4.東北大学 マイクロ研究開発センター、5.日本原子力研究開発機構)

グラフェン/WC/SiC ヘテロ構造の作製とその評価

Fabrication and evaluation of graphene/WC/SiC heterostructure

名大院工¹, 名大 SR セ², 東大物性研³, 早大基幹理工⁴, ○(M2)大塚 康平¹, 伊藤 孝寛²,
遠藤 彰³, 乗松 航⁴

Nagoya Univ.¹, NUSR², Univ. of Tokyo³, Waseda Univ.⁴ Kohei Otsuka¹, Takahiro Ito²,
Akira Endo³, Wataru Norimatsu⁴

E-mail: otsuka.kohei.y2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】SiC をはじめとする炭化物の熱分解により、グラフェンの成長が可能である[1]。本研究では、トポロジカル半金属の一種である炭化タングステン(WC)に注目した。グラフェン/トポロジカル半金属ヘテロ構造では、スピン偏極したキャリアに由来する非局所抵抗が観測されており、スピントロニクスなどへの応用が期待されている[2]。したがって、グラフェン/WC ヘテロ構造の作製により、新たな電子状態および電子物性の出現が期待できる。本研究では、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて 4H-SiC 基板上に高結晶性 WC 薄膜を形成し、その熱分解によるグラフェン作製を行った。また、得られたグラフェン/WC/SiC 試料の結晶構造、電子状態および電気伝導特性について評価を行った。

【実験手順】WC 薄膜作製用基板として、CREE 社製 on-axis 4H-SiC(000 $\bar{1}$)単結晶を 5×5 mm² に切り出した基板を用いた。SiC 基板をフッ化水素酸中に 15 分間浸漬して表面自然酸化膜を除去した後、大気圧 Ar/H₂ 雰囲気中 1350℃で 15 分間加熱することで表面の平坦化および不純物の除去を行った。WC 薄膜作製は、PLD 法により行った。成膜条件は、基板温度 1100℃、蒸着時間 10 分、レーザー出力 1.23 kV、およびレーザー周波数 10 Hz とした。得られた WC 薄膜を、真空中 1750℃で 10 分間加熱し、グラフェン作製を行った。作製した試料に対し、反射高速電子回折(RHEED)、原子間力顕微鏡(AFM)観察、ラマン分光測定、X 線光電子分光(XPS)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、角度分解光電子分光(ARPES)測定および低温電気伝導測定を行った。

【結果】Figure 1 に、得られたグラフェン/WC/SiC 試料の TEM 観察の結果を示す。図から、SiC 基板上に厚さ約 7 nm の WC 薄膜が堆積していることがわかる。挿入した電子回折図形より、SiC の回折斑点に加え、六方晶 WC に由来する回折斑点が観察された。解析の結果、六方晶 WC と SiC 基板の方位関係は、(0001)_{WC}//(000 $\bar{1}$)_{SiC}および[11 $\bar{2}$ 0]_{WC}//[11 $\bar{2}$ 0]_{SiC}であることがわかった。また、薄膜上に 6 層程度のグラフェンが存在していることがわかる。Figure 2 に、グラフェン/WC/SiC 試料の ARPES 測定の結果を示す。バルク WC 由来のバンド分散に加えて、グラフェン由来の線形バンド分散が観測された。さらに、 Γ 点付近の矢印で示す位置において、バルク WC およびグラフェンからは説明の付かないバンドが観測された。

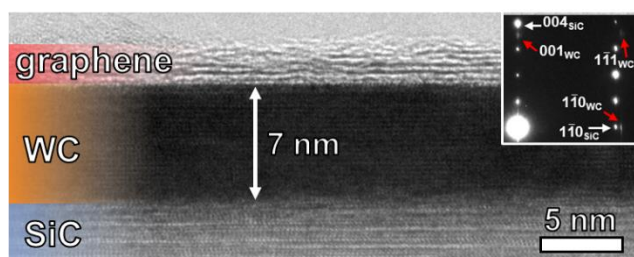


Fig. 1 TEM image and electron diffraction pattern of the graphene/WC/SiC heterostructure.

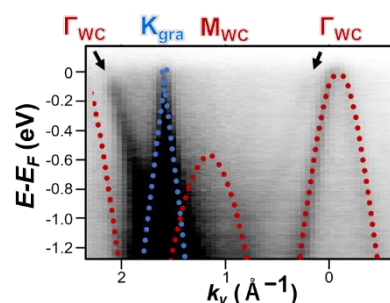


Fig. 2 ARPES E - k image of the graphene/WC/SiC heterostructure.

[1] W. Norimatsu, *et al.*, *Nanotechnology* **31**, 145711 (2020)

[2] Y. Wu, *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, 34 (2018).

転写グラフェン/SiC(0001)の界面構造

The interface structures of transferred graphene SiC(0001)

九大院工

○(M1)光平 知民, 今村 均, アントン ビシコフスキー, 田中 悟

Kyushu Univ.

○Mitsuhira Kazuhito, Hitoshi Imamura, Anton Visikovskiy, Satoru Tanaka

E-mail: mitsuhira.kazuhito.611@s.kyushu-u.ac.jp

近年、グラフェンに格子歪みを加えることで擬似的な磁場（擬磁場）が発現することで電子状態が変調することが報告されており、グラフェンの歪み状態の制御は重要な課題である。2層ツイストグラフェン(TBG)では、モアレ構造に起因した局所構造緩和（歪み）により電子状態が変化することが知られている^[1]。このような TBG のアナロジーとして、我々は 格子不整合を加味した系-即ち SiC(0001)上の単層グラフェン-を考えている。SiC(0001)基板へ単層グラフェンを直接転写することにより、SiC とグラフェンの格子不整合+転写回転角度（モアレ）を取り入れることにより、新たな電子状態の創製を目指している。

本研究では、まず、4H-SiC(0001)面に高温水素エッチング処理を行うことにより原子レベルの表面平坦化を行った。その後、SiC(0001)面上にエピタキシャル成長した単層グラフェンを Cu 蒸着膜と一緒に剥離し、この表面に面内回転角度約 1° で転写した。その後銅を溶解し、UHV 中において $700\sim 990^\circ\text{C}$ でアニールした。アニール後の LEED 像を図 1 に示す。 700°C では SiC(1×1)、グラフェン、シリケート層由来の $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造の回折スポットが見られ、 990°C では、 (2×2) 、 (3×3) の回折スポットが現れた。このことから、シリケートの分解により酸素が脱離し、グラフェン/SiC 界面において Si が (2×2) 、 (3×3) 構造を形成したと思われる。顕微ラマン分光分析による 2D ピーク($@2680\text{ cm}^{-1}$)のマッピング結果を図 2 (a)に、またマッピングで観られた 2つの領域のスペクトルを図 2 (b)に示す。低波数側($@2660\text{ cm}^{-1}$)にピークを有する領域（緑）には引っ張り歪みがかかっていると考えられ、上述の界面構造と関係があると思われる。当日は界面構造のモデルおよび異なる回転角度の結果を含めて報告する。

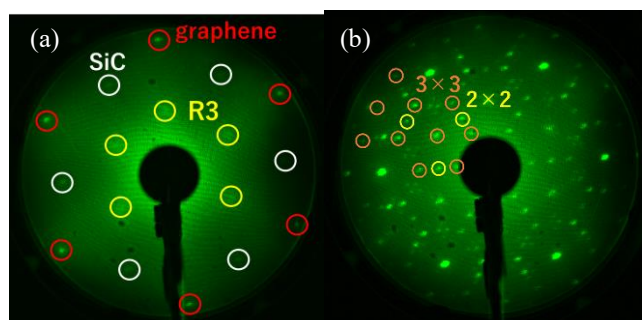


図 1 (a) 700°C (b) 990°C アニール後の LEED 像 (60eV)

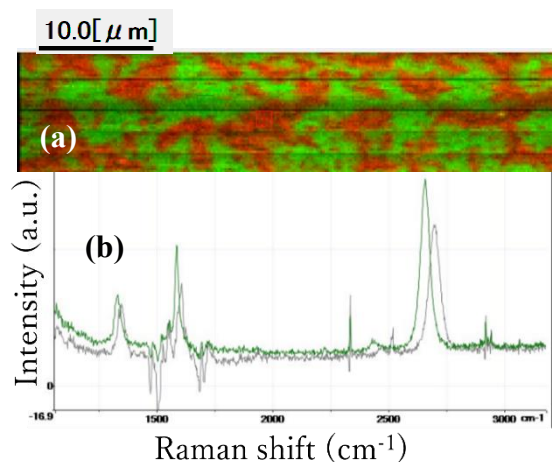


図 2(a)ラマンマッピング像 $@2680\text{ cm}^{-1}$
(b)各領域のラマンスペクトル

[1] Nguyen N. T. Nam and Mikito Koshino., Phys. Rev. B. **96**, 075311 (2017).

4H-SiC-m面上の周期リップルグラフェン

Periodic ripple graphene on 4H-SiC m-surfaces

九大院工¹, 宇部高専², 沖縄科技大³

○(D2) 今村 均¹, ビシコフスキー アントン¹, 碓 智徳²,

藤澤 唯太³, 小畑 由紀子³, 岡田 佳憲³, 田中 悟¹

Kyushu Univ.¹, NIT-UC², OIST³

○Hitoshi Imamura¹, Anton Visikovskiy¹, Tomonori Ikari², Yuita Fujisawa³,

Yukiko Obata³, Yoshinori Okada³, Satoru Tanaka¹

E-mail: imamura.hitoshi.286@s.kyushu-u.ac.jp

グラフェンに格子歪みを加えるとベクトルポテンシャルが導入され、電子状態が変調される。この時導入される場は擬磁場(Pseudo-Magnetic Field)と呼ばれ、近年注目を集めている。擬磁場を導入する格子歪みの一つにグラフェンのリップル化が挙げられ、理論的にはリップルグラフェンには周期的に符号が反転する擬磁場が形成されると予測されている[1]。しかしながら、均一で周期の揃ったサンプルを作製することは困難であり、このことがリップルグラフェンの構造・電子状態の実験的観察を妨げている。そこで、我々は SiC-m 面に着目した。SiC-m 面は周期的な凹凸構造を有しており、これをテンプレートとしてグラフェンを転写することにより均一なリップルグラフェンの形成を図った[今村、田中、本講演会]。

まず、4H-SiC(1-100)面 (m 面) を 1370℃で水素エッチングすることにより表面を原子レベルで平坦化し、m 面を周期化させるため水素 1atm 中で 1000℃でアニールした。その後、SiC(0001)面上にエピタキシャル成長した単層グラフェンを Cu 蒸着膜と一緒に剥離し、この表面に転写した。超高真空(UHV)中で圧着後、銅を溶解し、更に UHV 中で 1100℃でアニールした。サンプルの LEED パターンと STM 像を図 1 (a)(b)に示す。赤矢印はグラフェン、青矢印は SiC-m 面の基本回折スポットを示している。これらの基本回折スポットに加えて、多数の超格子反射点が現れている。この超格子反射点は SiC-m 面とグラフェンとの格子定数の違いから現れるモアレ超格子に由来する可能性がある。さらに、STM 測定から、1nm 周期の凹凸構造が観察された (図 1(b))。以上の結果は、グラフェンが SiC-m 面と密着し図 2 のような周期リップル構造が形成されたことを示唆している。当日は LEED, RHEED による逆空間解析をもとにグラフェンに導入された歪みを議論する。また、Tight-binding 計算によって得られた状態密度と STS によって得られた dI/dV 曲線を比較し、電子状態についても議論する。

[1] C.-C. Hsu *et al.*, Science Adv. 6, eaat9488 (2020)

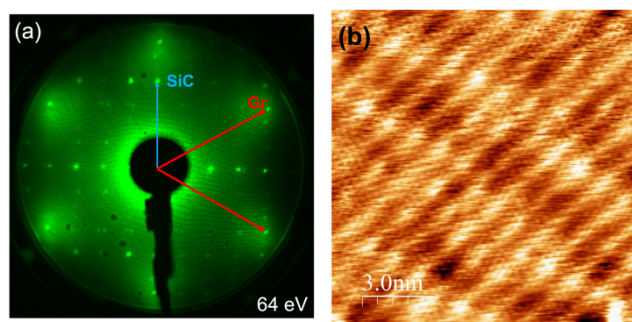


図 1 サンプルの(a) LEED パターン (b) STM 像

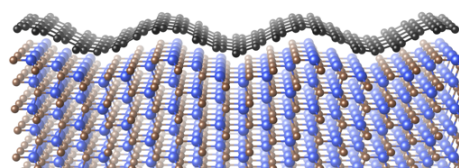


図 2 4H-SiC m 面と周期リップルグラフェン

SiC 上 CVD グラフェンバッファ層の水素インターカレーション

Hydrogen intercalation of CVD graphene buffer layer grown on SiC

九大院工

○(M1)田中 夏帆, (D3)今村 均, ビシコフスキー アントン, 田中 悟

Kyushu Univ.

○(M1) Kaho Tanaka, Hitoshi Imamura, Anton Visikovskiy, Satoru Tanaka

E-mail: tanaka.kaho.342@s.kyushu-u.ac.jp

グラフェンの成長には SiC 表面熱分解法や金属基板上的 CVD 法が用いられている。SiC 熱分解法では、大面積で高品質なエピタキシャルグラフェンが成長できるが、層厚制御が困難であるという問題がある。空間的に均一な層数のグラフェンは、転写グラフェンに必須である。そこで我々は C_2H_4 ガスを原料とする CVD 法で均一なエピタキシャルバッファ層（以下 6R3 層）を成長し、更に水素インターカレーションを施すことによって、単層のフリースタンディング (FS) グラフェンを得ている。しかしながら、完全に剥離させることが難しいことから、水素インターカレーションに問題があると考え、そのメカニズムを明らかにすることを本研究の目的とした。

まず、4H-SiC(0001)面 (Si 面) を高温水素エッチングすることによりステップ・テラス構造を形成した。その後、 1400°C 、 1 atm で C_2H_4 (26.8 ppm) を供給し、SiC(0001)面上に 6R3 層を成長した。更に、 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 、 1 atm において水素(1 slm)でインターカレーションを行った。インターカレーション時間と温度をパラメータとして、顕微ラマン分光および AFM 等により評価を行った。

$800^\circ\text{C}/60$ 分後のラマンマッピング、ラマンスペクトル、AFM 像をそれぞれ図 1(a) (b) (c) に示す。波数 2687 cm^{-1} のラマンマッピング (a) において、AFM 像(c)のテラス・ステップ構造と類似の 2つの領域 (赤・水色) が観察された。赤・水色領域の 2D ピーク付近のラマンスペクトルを (b) に示す。赤色領域の 2D ピーク位置は 2687 cm^{-1} であることから FS に近い状態 (G/2D プロットで約 0.1%の圧縮歪み) であるが、水色領域は 2664 cm^{-1} であり、約 0.3%の引っ張り歪みがかかっていることがわかった。このことから 60 分では、水素インターカレーションの中間状態であると考えられる。また、(a)において観られるように赤色部分には 2つの異なる領域 (テラス上の部分 A((c)にも対応)と筋状の部分 B (矢印)) があり、異なるステップ形状に起因していることがわかった。以上から、水素はステップ端から侵入・界面拡散し、ある程度全体の水素終端が進行し (このとき中間状態となる)、その後ステップ端から徐々に FS 化するのではないかと考えている。当日は、時間と温度をパラメータにした結果を用いながら、水素インターカレーションのメカニズムを詳細に議論する。

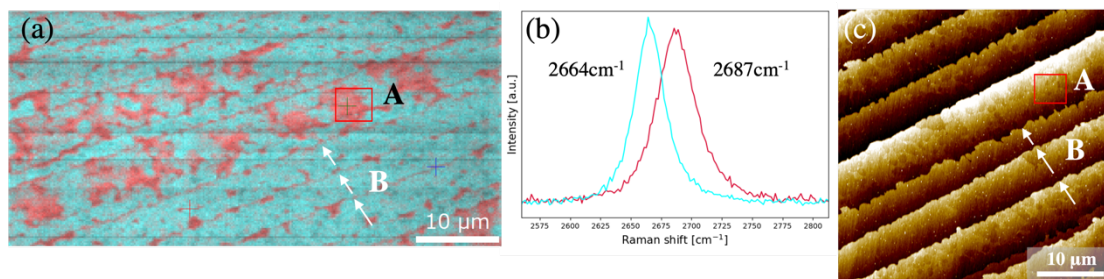


図1 水素インターカレーション 60 min 後の(a)ラマンマッピング (b)2D 位置のラマンスペクトル (c) AFM 像. 図中 A, B はラマンマッピングの A, B 領域と類似な領域を示す。

グラフェン/SiC (0001)における Fe インターカレーションとその界面構造

Fe intercalation in graphene/SiC (0001) and its interface structure

名大院工¹, 原子力機構², 東大生研³, 早大理工⁴ ^{O(D)}榊原 涼太郎¹, 寺澤 知潮^{2,3}, 乗松 航⁴

Nagoya Univ.¹, JAEA², Univ. of Tokyo³, Waseda Univ.⁴ ^{O(D)}Ryotaro Sakakibara¹, Tomo-o Terasawa^{2,3},
and Wataru Norimastu⁴

E-mail: sakakibara.ryotaro.v4@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. 緒言

SiC (0001)基板の表面分解により、バッファ層(BL)と呼ばれる表面再構成炭素原子層が形成する。この BL は、他元素のインターカレーションによってグラフェン化することができる[1]。この手法では、他元素が BL/SiC 界面に侵入して界面 Si を終端し、BL は基板から切断される。このため、インターカレートされた原子はグラフェン/SiC 界面で二次元的に配列する。ここで、強磁性金属 Fe のインターカレーションにより、垂直磁気異方性やグラフェンへのスピン注入といった興味深い物性が期待できる。これまで、グラフェン/SiC への Fe インターカレーションに関して数件の報告があるが[2]、界面における二次元鉄の直接観察は行われていない。そこで本研究では、均質な Fe インターカレーションを行い、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてその界面構造を調べた。

2. 実験方法

4H-SiC(0001)単結晶基板を Ar 雰囲気中にて 1500°Cで加熱し、均質な BL 試料を作製した。BL 試料に対して室温で約 10 nm の厚さの Fe を真空蒸着し、その後約 660~710°Cで加熱することで Fe インターカレーションを行った。得られた試料をラマン分光、X 線光電子分光(XPS)、および透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した。TEM 観察には、日本電子製 JEM-ARM200F を用いた。

3. 結果と考察

ラマンスペクトルから、インターカレーションによって試料全面で BL がグラフェン化したことを確認した。XPS による Fe 2p 内殻スペクトルからは、大気暴露後も試料表面近傍に金属 Fe あるいは Fe シリサイドが存在することが示唆された。この試料について TEM 観察を行った結果、**Figure 1(a)**に示す高分解能(HRTEM)像では、基板表面にグラフェンの層状コントラストが観察された。さらに、**Figure 1(b)**に示すように、高角度環状暗視野走査型 TEM (HAADF-STEM)観察によって、グラフェン/SiC 界面において3層の輝点が周期的に配列していることから、Si および C とは異なる原子が二次元的に配列していることがわかった。エネルギー分散型 X 線分光(EDX)分析の結果、この界面層において Fe が検出された。この Fe 原子層は SiC と類似した積層構造をしており、層数は2~4層であった。また、輝点の1層目と2層目の層間距離は~2.4 Åであり、これは SiC の(0004)面の面間隔とほぼ一致する。このような構造は、バルクの Fe、酸化 Fe、および Fe シリサイドでは報告されていない。

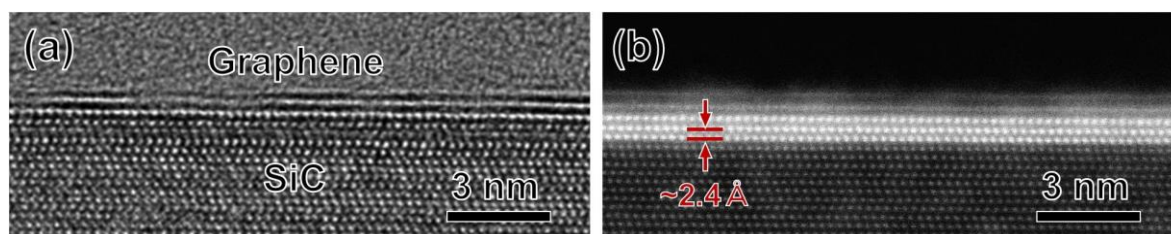


Figure 1 (a) HRTEM and (b) HAADF-STEM images of the Fe intercalated graphene/SiC(0001).

- [1] C. Riedl, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009), N. Briggs, *et al.*, Nat. Mater. **19**, 637 (2020).
- [2] S. J. Sung, *et al.*, Nanoscale **6**, 3824 (2014), Z. Wang, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 181604 (2014), M. V. Gomoyunova, *et al.*, Phys. Solid State **60**, 1439 (2018), K. Shen, *et al.*, J. Phys. Chem. C **122**, 21484 (2018).

h-BN 上へのグラフェンのヘテロエピタキシャル成長の制御

Controlling the hetero-epitaxial growth of graphene on h-BN

東北大通研¹, 高輝度光科学研究センター², 情報通信研究機構³ 小濱 路生¹, 米窪 和輝¹,
杉野 秀明¹, 諏訪 健斗¹, 菅原 健太¹, 唐 超¹, 大河内 拓雄², 渡邊 一世³, 尾辻 泰一¹,
○吹留 博一¹

RIEC, Tohoku Univ.¹, JASRI³, NICT³ Roki Kohama¹, Kazuki Yonekubo¹, Hideaki Sugino¹, Kento
Suwa², Kenta Sugawara¹, Chao Tang¹, Takuo Ohkochi², Issei Watanabe³,
Taiichi Otsuji¹, Hirokazu Fukidome¹ E-mail: hirokazu.fukidome.e7@tohoku.ac.jp

六方晶窒化ホウ素(h-BN)上への堆積により, グラフェンをはじめとする二次元原子薄膜は優れた物性およびデバイス特性を発現する[1]。ここで問題となるのは, 二次元原子薄膜を堆積させる際には, 転写法が用いられることが多く, スループットが非常に低い点である。

そこで, 我々は, SiC 表面における熱改質法を活用することで, h-BN 上のグラフェンの成長法 (Fig. 1) の確立および構造・物性の制御を目指した。

h-BN 上にヘテロエピ成長させたグラフェンを顕微 Raman 分光, 透過型電子顕微鏡(TEM), および低速電子顕微鏡により調べた。h-BN が厚い (>100 nm) とグラフェンが成長しないが, h-BN が薄い (<100 nm) とグラフェンが成長することを顕微 Raman 分光法により明らかにした(Fig. 2)。断面 TEM 観察(Fig. 2)および低速電子顕微鏡を用いた電子反射率測定により, 薄い h-BN 上に数層グラフェンが形成されていることが確かめられた。顕微電子回折により, h-BN 上にグラフェンはエピ成長していることが明らかとなった。さらに, グラフェンの配向は h-BN に対し, 15 度ねじれていることが明らかとなった。以上, 我々は, h-BN 上へのグラフェンのヘテロエピ成長を制御できることを示した。

本研究の一部は Beyond 5G 研究開発促進事業や CREST により助成された。また, 本実験の一部は東北大学電気通信研究所ナノスピン実験施設において実施された。

【参考文献】 [1] I. Meric et al. Proc. IEEE 101 (2013) 1609.

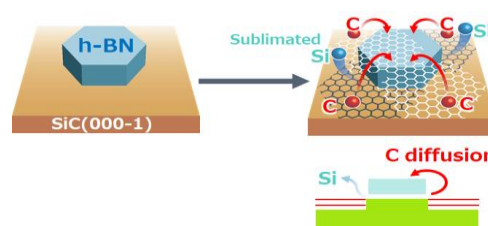


Fig. 1 Heterogrowth of graphene on h-BN

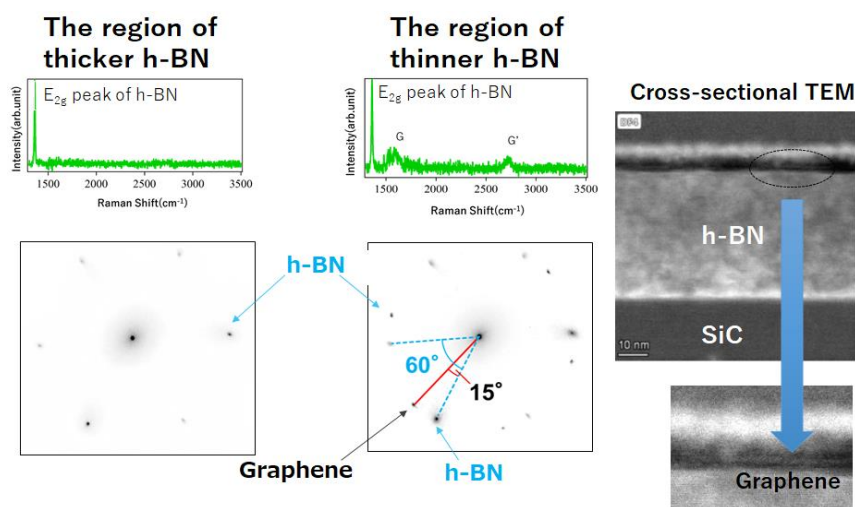


Fig. 2 Characterization of graphene on h-BN

m 面サファイア基板上グラフェン CVD 成長における面内配向性

In-plane orientation of graphene CVD on m-plane sapphire substrate

名城大理工¹ ○柳瀬 優太¹, 長村皓平¹, 丸山隆浩¹, 成塚 重弥¹

Meijo Univ.¹, °Yuta Yanase¹, Kohei Osamura¹, Takahiro Maruyama¹, and Shigeya Naritsuka¹

E-mail: 223428027@ccmalumni.meijo-u.ac.jp

【はじめに】グラフェンは、その優れた諸特性により、次世代の 2 次元材料として注目されている。高品質なグラフェン実現のためには、配向性のそろったグラフェン核を生成し、スムーズに結合させることが重要である。本研究では、m 面サファイア基板上へ面内配向のそろったグラフェン核の生成を試みたので報告する。

【実験】炭素材料として 3 ヘキシシン(3-Hexyne)を用い、m 面サファイア基板上に減圧 CVD により 1000°C でグラフェンを直接成長させた[1]。直径 1 μm 程度の大きさのグラフェン島が形成した時点で成長を止め、RHEED を用いて配向性を評価した。

【結果と考察】Fig.1 に RHEED パターンを示す。図中の強度プロファイルからグラフェンの {21} ストリークが観察されたことがわかる。基板を回転し、パターン強度の半値幅(FWHM)を測定した結果、Fig.2 に示す様に 0.36° 程度であることがわかった。平坦なグラフェンではなく、島状のグラフェンの配向性を評価したのは、グラフェンをつなげた後では、成長後の降温過程でグラフェンとサファイア基板間での熱膨張係数差によりグラフェンにシワが発生し、面内配向性が正しく評価できないからである。以上の様に m 面サファイア基板上に直接成長したグラフェン島は優れた配向性を示すことが分かった。AFM 観察によると、グラフェン核はサファイア基板に形成されたピット内に生成しており[2]、このことがグラフェンの配向性を高度に制御したことが予測される。

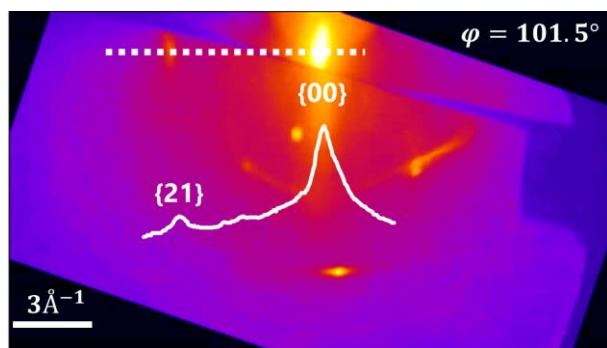


Fig.1 RHEED pattern

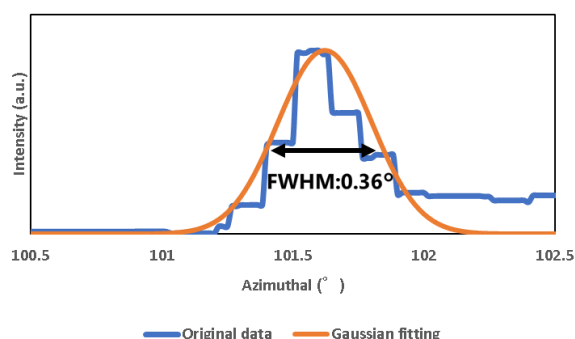


Fig.2 Azimuthal Scan Profile

【参考文献】

[1] Y. Ueda et al., Appl. Phys. Lett., 115, 013103 (2019).

[2] 柳瀬優太 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-P12-19.

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 No.25000011, No.26105002, No.2660089, No15H03559 の補助によって行われた。

光電子制御プラズマによるグラフェン修飾 (I) ～ ラマン分光解析 ～

Modification of Graphene by the Photoemission-assisted Plasma (I)

～ Raman Analysis ～

有明高専¹, ロスアラモス国立研究所², 日本大学 生産工³, 東北大学 マイクロ研究開発センター⁴,
日本原子力研究開発機構⁵

○(B)福田 旺土¹, 鷹林 将¹, (B)内藤 陽大¹, (B)田中 修斗¹, 山口 尚登², 小川 修一³,
高桑 雄二⁴, 津田 泰孝⁵, 吉越 章隆⁵

National Institute of Technology, Ariake College¹, Los Alamos National Laboratory²,

CIT, Nihon Univ.³, μ SIC, Tohoku Univ.⁴, Japan Atomic Energy Agency⁵

○(B) Akito Fukuda¹, (B) Susumu Takabayashi¹, (B) Haruhiro Naito¹, (B) Shuto Tanaka¹,
Hisato Yamaguchi², Shuichi Ogawa³, Yuji Takakuwa⁴, Yasutaka Tsuda⁵, Akitaka Yoshigoe⁵

E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

グラフェンの可能性をより引き出すために、その化学修飾が広く挑まれている。しかしながら二次元層状物質であるグラフェンは、既存の手法では致命的なダメージが入りやすい。本発表で我々は、独自の光電子制御プラズマを用いたグラフェンの修飾制御を報告する。光電子制御プラズマは、放電トリガーの初期電子に光電子を用いていることが特長である。基板に深紫外光(172 nm = 7.2 eV)を照射することにより得られた光電子による放電は再現性良く、その領域は紫外光照射部位に限定されるため、電圧と電流密度を精密に評価できる。特にイオンダメージを防ぐことができるタウンゼント放電領域(光電子制御タウンゼント放電 (PATD))領域では従来の約 10,000 倍の電流を得られるため、これを穏やかな反応処理に利用できる。

Figure 1 に、Ar 100 sccm で 800 Pa の雰囲気中 300 V の電圧印加下で PATD 処理したグラフェンのラマンスペクトルを示す。(a)の未処理のスペクトルに対して、(b) 0.1 mC、(c) 1 mC と電気量を制御することで、欠陥に基因する D バンドの成長度合いが制御できているのが分かる。このように、PATD を用いた精密なプラズマ制御により、グラフェンの選択的修飾が期待できる。

参考文献: S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

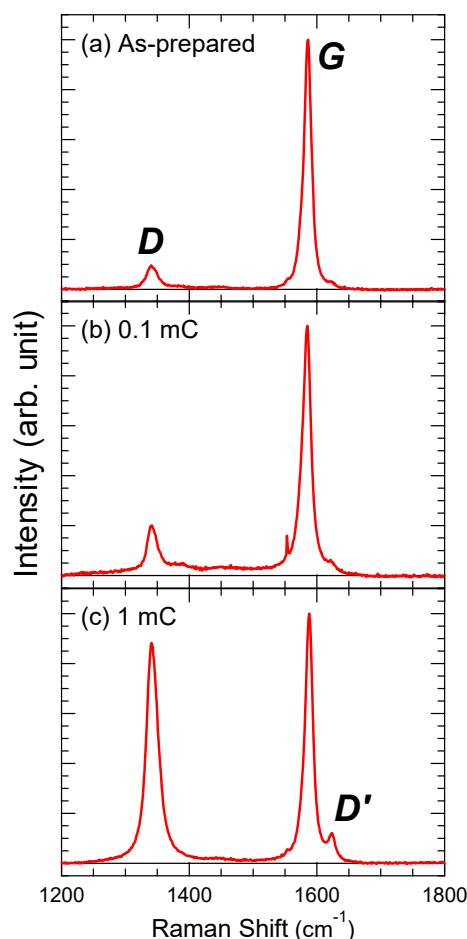


Figure 1. Raman spectra of graphene: (a) as-prepared, after PATD treatments with (b) 0.1 mC and (c) 1 mC at 300 V and 800 Pa in a 100-sccm Ar flow.

光電子制御プラズマによるグラフェン修飾 (II) ～ 光電子分光解析 ～

Modification of Graphene by the Photoemission-assisted Plasma (II)

～ Photoelectron Analysis ～

有明高専¹, ロスアラモス国立研究所², 日本大学 生産工³, 東北大学 マイクロ研究開発センター⁴,
日本原子力研究開発機構⁵

○鷹林 将¹, (B)福田 旺土¹, (B)内藤 陽大¹, (B)田中 修斗¹, 山口 尚登², 小川 修一³,
高桑 雄二⁴, 津田 泰孝⁵, 吉越 章隆⁵

National Institute of Technology, Ariake College¹, Los Alamos National Laboratory²,

CIT, Nihon Univ.³, μ SIC, Tohoku Univ.⁴, Japan Atomic Energy Agency⁵

○Susumu Takabayashi¹, (B) Akito Fukuda¹, (B) Haruhiro Naito¹, (B) Shuto Tanaka¹,

Hisato Yamaguchi², Shuichi Ogawa³, Yuji Takakuwa⁴, Yasutaka Tsuda⁵, Akitaka Yoshigoe⁵

E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

グラフェンの可能性をより引き出すために、その化学修飾が広く挑まれている。しかしながら二次元層状物質であるグラフェンは、既存の手法では致命的なダメージが入りやすい。本発表で我々は、独自の光電子制御プラズマを用いたグラフェンの修飾制御を報告する。光電子制御プラズマは、放電トリガーの初期電子に光電子を用いていることが特長である。基板に深紫外光(172 nm = 7.2 eV)を照射することにより得られた光電子による放電は再現性良く、その領域は紫外光照射部位に限定されるため、電圧と電流密度を精密に評価できる。特にイオンダメージを防ぐことができる光電子制御タウンゼント放電(PATD)領域では従来の約 10,000 倍の電流を得られるため、これを穏やかな反応処理に利用できる。

Figure に、流量 100 sccm、圧力 800 Pa、電圧 300 V の Ar 雰囲気 PATD で 1 mC/cm² 分だけ処理したグラフェン/Cu 基板の C 1s 光電子スペクトルを示す。スペクトル測定は SPring-8 BL23SU で行った。放射光エネルギーは 720 eV とした。PATD 処理後(a)では、グラフェンの基幹構造である sp^2 炭素由来のピーク(sp^2 C-C、 sp^2 C-H)の他に sp^3 炭素由来のピーク(sp^3 C-H)も観測された[2]。これは PATD 処理によりグラフェンの六員環構造が開裂し、そこに水素が付加したものと考えられる。続いて 5×10^{-4} Pa の H₂ 還元雰囲気下 700°C で 20 分間アニール処理をしたところ、(b)に示すようにスペクトルから sp^3 C-H ならびに sp^2 C-H ピークが消え、代わりに sp^3 C-C ピークが出現した。アニール処理により、水素が脱離したものと考えられる。

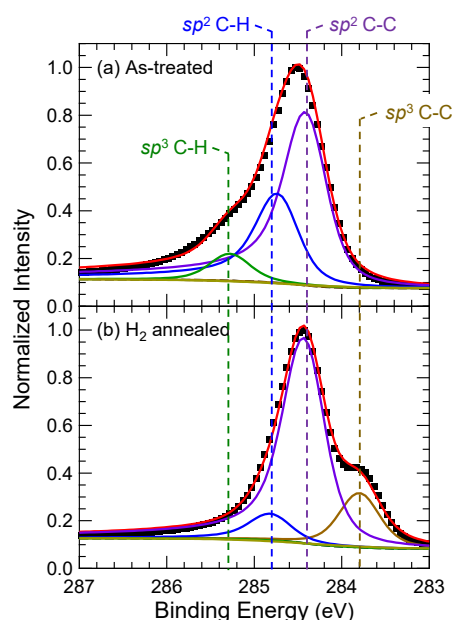


Figure. C 1s photoelectron spectra of graphene/Cu substrates after (a) PATD treatment in Ar and (b) following H₂ annealing at 700°C.

参考文献: S. Takabayashi et al., Diamond Relat. Mater. **22**, 118 (2012); S. Takabayashi, T. Takahagi, J. Surf. Anal. **20**, 25 (2013).