

## 重点産業利用課題報告書

1. 実験課題番号: 2007A1919
2. 実験課題名: SPELEEM による SiC 上グラファイト薄膜物性の層数依存性の評価
3. 実験責任者所属機関及び氏名: NTT 物性科学基礎研究所 日比野浩樹
4. 共同研究者: 前田文彦(NTT 物性基礎研)、郭方准(JASRI)、渡辺義夫(JASRI)、小嗣真人(JASRI)
5. 使用ビームライン: BL17SU
6. 実験結果:

1～数層の極薄グラファイト膜であるグラフェン層が、新規エレクトロニクス材料として注目を集めている[1]。グラフェン層の作製には、バルクグラファイトから剥離する方法[2]と、SiC 基板上に成長する方法[3]がある。後者の成長法は剥離法に比べ、大面積のグラフェン層を作製可能で、デバイス集積に有利である。しかしながら、デバイス応用には、均一な膜を成長する手法が不可欠であり、これを確立するための基盤として層数同定法が求められていた。これまでに我々は、低エネルギー電子顕微鏡(LEEM)を用い、電子の反射率のエネルギー依存性に現れる周期的な振動からグラフェン層数が求まることを示してきた。本課題では、SiC 上に成長したグラファイト薄膜を分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡(SPELEEM)により観察し、X 線光電子顕微鏡(XPEEM)像および局所軟 X 線光電子分光(PES)スペクトルから、グラフェン層数の絶対値を求め、LEEM による層数同定法を確証することを第一の目的とした。さらに、グラフェン物性が層数に強く依存するため[4]、エレクトロニクス材料としてのポテンシャルを検証する上で、層数依存性の理解が不可欠である。そこで、異なる層数の領域での軟 X 線励起二次電子(SE)放出角度分布を測定し、グラファイト薄膜の電子状態が層数にどう依存するかを調べることを目指した。

N ドープの 6H-SiC(0001)基板を、NTT に設置された LEEM 装置で約 1500°C に加熱し、Si を選択的に昇華させることにより、グラファイト薄膜を成長した。この基板を UHV から取り出し、大気中を搬送して、SPring-8 の SPELEEM 装置に導入した。試料は、大気暴露による吸着物を取り除くため、一旦 500°C に加熱し、その後、室温から 200°C に冷却して観察した。

図1は、400eV の放射光を入射したときに放出される C1s 光電子による XPEEM 像で、その視野径は約 12 $\mu\text{m}$  である。図中の数字は、同じ領域で測定した LEEM 強度のエネルギー依存性から求めたグラフェン層数である。XPEEM 強度は、グラフェン層が厚くなるにつれて増しており、LEEM と XPEEM の結果には定性的な一致が見られる。しかしながら、光電子強度は、グラフェン層数の異なる領域において、その運動エネルギー依存性が異なる。このため、グラフェン層数の絶対値測定には、層数の異なる領域で得た PES スペクトルの精密な解析が不可欠で、今後の課題である。

図2は、ほぼグラフェン三層で覆われた領域から得られた二次元的な SE 放出パターンである。SE パターンが顕著なエネルギー依存性を示すことがわかる。これまで、バルクのグラファイトにおいて、二次電子の放出角度分布が求められ、伝導帯電子状態のバンド構造の解析に用いられてき

た。しかしながら、これまでの測定結果は、検出器を回転することにより得られたもので、対称性の高い方位に限られていた。SPELEEM の回折モードを用いることにより、局所領域からの放出角度分布を二次元的に測定できるため、バンド構造の詳細な解析が可能となる。

今回の結果は、SPELEEM が、グラフェン層数の絶対値測定や、グラフェン物性の層数依存性の解明に大いに貢献できることを示している。しかしながら、定量的な解析には、より信頼性の高いデータが不可欠であり、試料と装置、両面での改善が必要である。試料面では、C1s 光電子や二次電子強度が比較的弱いため、局所的な PES スペクトルや SE 放出パターンの信頼性向上には、層数の等しい領域をより大面積に作製することが求められる。装置面では、加熱や測定中に、試料の汚染が見られたため、真空度の改善が不可欠である。試料面、装置面での改善後に得られる信頼性の高いデータを、理論との比較を含め詳細に解析にすることにより、グラフェン物性の層数依存性が定量的に明らかになると期待される。

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Mater. **6**, 183 (2007).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [3] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, Phys. Rev. B **58**, 16396 (1998).
- [4] T. Ohta, A. Bostwick, Th. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, Science **313**, 951 (2006).

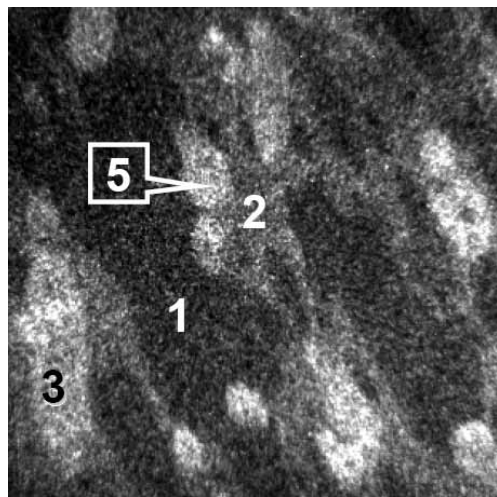


図1: グラファイトを形成した SiC(0001)表面の C1s 光電子による XPEEM 像。入射光エネルギー 400eV。図中の数字は、LEEM から求めたグラフェン層数。

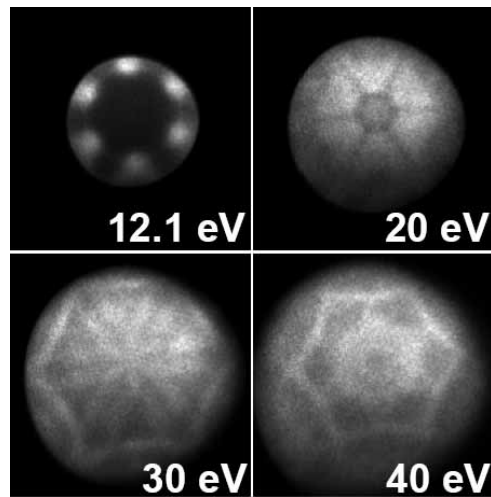


図2: グラファイトを形成した SiC(0001)表面からの二次電子放出パターン。入射光エネルギー 400eV。パターン形成に用いた二次電子のエネルギーを図中に示した。