

絶縁膜/グラフェン/SiC 積層構造の X 線 CTR 散乱を用いた構造解析 Structural analysis of insulator/graphene/SiC heterostructures using X-ray CTR scattering

日比野浩樹^a, 前田文彦^a, 廣沢一郎^b, 渡辺義夫^b
Hiroki Hibino^a, Fumihiko Maeda^a, Ichiro Hirose^b, Yoshio Watanabe^b

^aNTT 物性科学基礎研究所, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aNTT Basic Research Laboratories, ^bJASRI/SPring-8

SiC 基板上にエピタキシャル成長した数層グラフェンと基板の界面構造を解析する目的から、X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱測定を行った。2~3 層の非常に薄いグラフェン層に対して測定した CTR 散乱スペクトルにおいても、グラフェン由来のピークが明瞭に観察され、CTR 散乱が、グラフェン/SiC 界面構造やグラフェン層間隔を、原子オーダーで解析する手法として有効であることが判明した。

キーワード： グラフェン、SiC、CTR 散乱

背景と研究目的：

1~10 層程度の極薄グラファイト膜である数層グラフェン (few-layer graphene; FLG) が、その新規な電気伝導特性から、次世代エレクトロニクス材料として関心を集めている[1]。FLG の作製法には、大別して、バルクグラファイトから剥離する方法[2]と、SiC 基板を真空中で加熱しエピタキシャル成長する方法[3]がある。成長グラフェンは大面積化が容易で、剥離グラフェンに比べ、デバイス集積に有利であるが、未だ剥離グラフェンに匹敵する電気伝導特性が得られていない。成長グラフェンのデバイス応用には、電気伝導特性を制限している要因を解明し、それを解決することが不可欠である。特に、SiC (0001) 基板に成長したエピタキシャル FLG では、グラフェンと SiC 基板の界面に存在する $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ 構造が、FLG の物性に影響を及ぼすことが示されているが、その詳細な原子構造は未解明である。本課題では、表面/界面の原子構造解析に実績がある X 線 CTR 散乱法を用い、グラフェン/SiC 界面構造を解明することを第一目標とした。

実験：

N ドープの 4H-SiC (0001) 基板を、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) 装置内で約 1400°C に加熱し、Si を選択的に昇華させることにより、表面に 2 層から 3 層のグラフェンを形成し、同時に、LEEM 像からグラフェン層数分布を測定した[4]。CTR 散乱測定には、BL46XU の多軸回折計を用いた。サンプルにはカプトン製のドームを被せ、He 雰囲気中で、10keV の X 線により、CTR 散乱測定スペクトルを取得した。表面への X 線入射角を Θ 、検出器の散乱角を 2Θ に固定した状態で、試料を $\omega = \pm 0.05^\circ$ だけロックすることにより、鏡面反射ビームのプロファイルを測定し、プロファイルから各 Θ に対応する逆格子ロッド上の位置 (00 l) での散乱強度を求めた。

2008A 期の課題では、試料を超高真空中から取り出した後、前処理無く CTR 散乱測定を行ったが、グラフェン層が表面に露出した状態にあったため、X 線照射による試料劣化が発生し、グラフェン由来の CTR 散乱強度が時間とともに低下することが問題となった。今回、より精度の高い構造解析に向け、測定の半自動化による測定効率の向上とともに、X 線照射ダメージを軽減するための保護膜を試料に塗布した。保護膜としては、グラフェン電界効果トランジスタ (FET) のゲート絶縁膜として実績のある PMMA および HSQ を用いた。今回は、これにより、グラフェン/SiC 界面構造とともに、FET 構造中の埋もれたグラフェン層構造を解明することを目指した。

結果および考察：

図1に、2~3層のFLGを成長したSiC基板からのCTR散乱スペクトルを示す。 $l=2, 4$ の位置に見られる鋭いピークは、バルクSiCに起因するものである。一方、 $l=1.5, 3, 4.5$ 近傍のブロードなピークはグラフェン層からのもので、2~3層の非常に薄いグラフェン層であっても、明瞭なピークを与えることがわかる。また、二種類のスペクトルは、保護膜の効果調べたもので、保護膜が無い場合、試料劣化により、グラフェン由来のピーク強度が低下していることが確認できる。図2は、保護膜付きの試料からのCTR散乱スペクトルを、モデル計算によりシミュレートした結果である。モデル構造では、三層からなる界面構造を考慮し、SiC基板の最外SiC層、三層の界面構造およびグラフェン三層の縦方向位置、位置の揺らぎ、密度をパラメータとしてCTR散乱スペクトルを計算した。モデル計算結果は、パラメータとともに大きく変化し、CTR散乱法が、モデル計算によるシミュレーションを通じて、グラフェン/SiC界面構造やグラフェン層間隔を、原子オーダーで解析する手法として有効であることが示された。

今後の課題：

モデル計算は実験結果をよく再現しているが、非常に多くのパラメータを含んでいるため、パラメータの更なる最適化と、他の構造解析や第一原理計算による結果との整合性の確認を行う必要がある。また、層数を変化させた試料を解析することにより、界面構造決定の信頼性を高める必要がある。

参考文献：

- [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] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, Phys. Rev. B **77**, 075413 (2008).

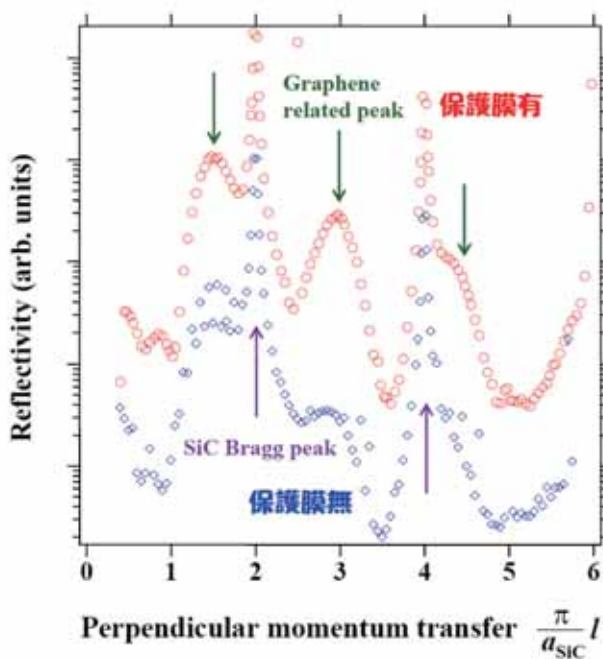


図1. FLG/SiCからのCTR散乱スペクトル。PMMAありの場合(○)と、PMMA無し(◇)の場合を比較した。

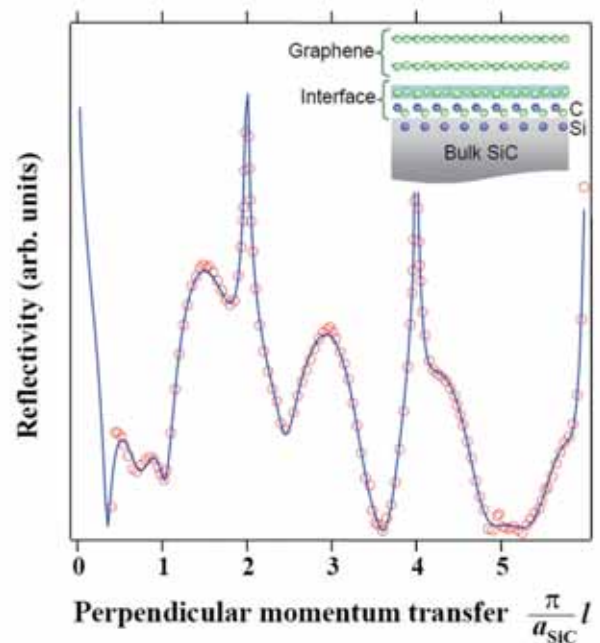


図2. PMMA/FLG/SiCからのCTR散乱スペクトル(円)とモデル計算結果(実線)。