

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246014

研究課題名(和文) グラフェンナノ構造形成と構造-電子物性相関

研究課題名(英文) Fabrication of graphene nanostructures and correlation to electronic properties

研究代表者

田中 悟 (Tanaka, Satoru)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80281640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,400,000円、(間接経費) 11,520,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは究極の2次元構造を有しており電子物性を始めとする物性に大きな興味を持たれている。しかしながらスイッチングデバイス応用に当たり必須なバンドギャップがゼロであることから、バンドギャップの形成は重要な研究課題である。様々な手法が提案されているが、中でもナノリボン化により大きなバンドギャップを形成することが指摘されており、グラフェンナノリボン(GNR)の形成は有意義な課題である。我々はSiC表面に自己形成される周期的ナノ表面をテンプレートとした結晶成長法(MBE, CVD)によりエピタキシャルGNRを形成し、角度分解光電子分光によりK点においてバンドギャップが形成されていることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Graphene is an ultimate 2D form of material and thus has been noticed in terms of its unique nano properties. However, it has no band-gap and thus is unable to apply for switching devices. Therefore, band-gap opening is a significant issue for this purpose. Many methods have been reported to open band-gap and among them nanoribbons are recognized to be especially important because of relatively large gap formation. We here tried to selectively grow graphene on SiC nano-surfaces, including periodic step/terrace structures, and succeeded in graphene nano ribbon formation. Electronic structures at K-points were examined and found clear band-gap opening.

研究分野：薄膜・表面界面物性

科研費の分科・細目：カーボン系薄膜

キーワード：グラフェン ナノ構造 ナノリボン バンドギャップ エピタキシー

1. 研究開始当初の背景

グラファイトの単層構造体であるグラフェンは、電子構造や種々の物性に関して理論的研究が数多くなされてきた。2004年 Novoselov らはグラフェンをグラファイトからテープによって剥離させることに成功し、異常量子ホール効果や室温バリスティック伝導などディラック電子系特有の物性を実験的に観測した。テープ剥離によるグラフェン形成法は驚くべき発見であったが、応用に関しては例えば以下のような問題を有している。

- ・ 作製に多くのノウハウを必要とし、再現性や品質の安定性が悪い。
- ・ 大面積が得られない。現状では高々数 10 μm 角程度である。
- ・ 品質が出発原料であるグラファイトの品質に大きく依存し、制御ができない。

一方、真空加熱によるSiC 基板上的エピタキシャルグラフェン形成が報告され、大口径高品質SiC基板の商品化やプロセスが簡便であることから、上述の問題点を解決できる方法として注目されている。しかし、現状では必ずしも高品質なグラフェンが得られていない。それは成長機構がよくわかっていないことが主因である。特に基板表面構造と形成グラフェン構造に関する相関があまり議論されていない。これはSiC 表面構造が不確定パラメータとして機能するためである。世界中のほとんどのグループはSiC(0001)ジャスト面を使用しているが、完全ジャスト面は製造上必ず傾斜角度・方向に誤差を有する。これが成長機構の理解を阻む大きな要因であると考えられる。SiC 基板はMOSFET の実用化に相まって、現状では6インチの高品質基板が市販されている。特筆すべきはデバイスにおいてはオフ基板が標準仕様であるため、基板の品質は非常に高く、オフ角度や方位の加工精度も非常によい。これによりグラフェン形成におけるジャスト基板が本質的に有する表面構造不確定性を回避できる。

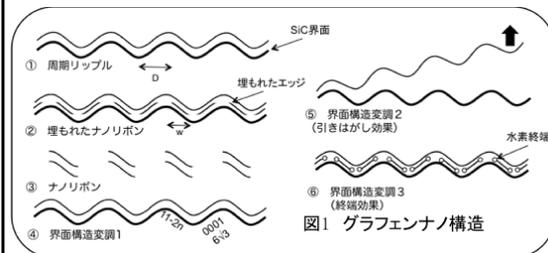
そこで本研究ではSiC オフ基板に焦点を当て、表面構造とグラフェン形成過程に関する知見を得ることによって成長機構を解明し、構造制御による高品質化およびSiC 表面構造をテンプレートとしたナノ構造化を達成しようとするものである。

2. 研究の目的

SiC 基板表面の熱分解によるエピタキシャルグラフェン成長は、大面積化・高品質化が可能であるということから基礎物性探索や次世代デバイス応用という観点から注目されている。既に分数・整数量子ホール効果や高い移動度など優れた特性が報告されており、重要性は明らかであるが、構

造制御(層数,モフォロジー,ドメイン,積層,界面構造,エッジ)が十分ではないために、各種物性研究やデバイス応用に関して問題が多い。従って、構造・物性相関という観点からの研究アプローチは有意義である。そこで本研究では、傾斜SiC 基板表面にユニークに発現する周期化ナノファセット構造(SiCナノ表面)をテンプレートとし、グラフェンナノ構造の自己形成を行い、物性相関を明らかにすることを目的とする。特に「周期的リップル構造」および「ナノリボン構造」を主な対象として、それらナノ構造制御を行い、各種物性(特に電子物性)との相関を明らかにし、最終的には新奇デバイスへの礎とする。

3. 研究の方法



まず目標とするグラフェンナノ構造について説明する。図1に示すようにSiC ナノ表面にはさまざまな形態を有するグラフェンナノ構造が形成可能である。基本的な特徴としては、ナノメートル周期のモフォロジーを有することとそれに対応した曲面構造、層数、界面構造、末端効果に起因するポテンシャルの付与である。本申請の大きな特徴はこのような構造変調による周期ポテンシャルの付与による(電子)物性の変調を観察することである。この中で特に 周期的リップル構造、埋もれたナノリボン構造に焦点を当て、それらの構造を制御し、電子状態との相関を調べる。

周期的リップル構造

周期的な1次元ポテンシャルをグラフェンに付与することによりその電子状態が変調されることが理論的に予測されている。K点のフェルミ面に大きな異方性を付与することができ、その結果ある方向のフェルミ速度を大幅に小さくすることが可能となり、キャリアの動きを制御できる。既に完全ではないがリップル構造による変調効果を LEED/ARPES で確認しており、今後より完全な周期リップル構造の形成、更に周期性の制御(5-40nm)および

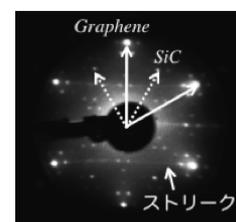


図2 周期的リップル構造のLEED像

テラス/ファセット比を変化させること等による効果について実験的に検証する。図2にLEED像を示すが、オフ方向に平行な方向にストリークが観察されている。これはグラフェン逆格子が(ロッドではなく)2次元化していることを示しており、実空間で擬1次元構造を形成していると考えられる。恐らくカーペット状の曲面構造がステップに平行に擬1次元構造になっていると考えられるが、このような構造の物性(輸送・電子状態)への寄与についても研究対象(構造-物性相関)とする。

埋もれたナノリボン構造

リボン幅・長さ

1層の周期リップル形成後に2層目のグラフェンがグラフェン/SiC界面に核形成する。その後非常に強い成長方向の異方性を生じることがわかっており、これを図1、図3の断面モデル図で示すような「埋もれたナノリボン構造」と見なすことができる。この構造は「埋もれた構造」であることから環境(酸化、水分、汚れ)に影響されないという大きな特徴を有する。図3にAFMフェーズモードで観察した結果を示す。(フェーズモードではグラフェンの層数に応じたコントラストが得られる。)白い部分がリボン状の2層目であり、幅~20nm、長さ~5mm程度のリボンが形成されていることがわかる。また、ARPESにより電子状態に何らかの変調があることがわかっており、詳細は明らかではない。更に、リボン幅はSiCナノ表面周期によって変化させることが可能であることとグラフェン形成温度、時間によって長さや幅を変化させることが可能であるため、リボン幅、長さをパラメータとした電子状態の変化を系統的に調べることが目的である。特にバンドギャップの変化に注目している。また、この埋もれた状態のリボン構造は詳細には不明であるため、STM、TEM、LEED等を用いた構造解析(特にエッジ状態)を明らかにする。

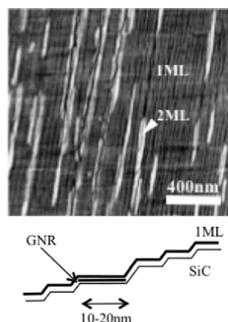


図3 埋もれたナノリボンのAFMフェーズ像と断面モデル図

「埋もれた構造」と見なすことができる。この構造は「埋もれた構造」であることから環境(酸化、水分、汚れ)に影響されないという大きな特徴を有する。図3にAFMフェーズモードで観察した結果を示す。(フェーズモードではグラフェンの層数に応じたコントラストが得られる。)白い部分がリボン状の2層目であり、幅~20nm、長さ~5mm程度のリボンが形成されていることがわかる。また、ARPESにより電子状態に何らかの変調があることがわかっており、詳細は明らかではない。更に、リボン幅はSiCナノ表面周期によって変化させることが可能であることとグラフェン形成温度、時間によって長さや幅を変化させることが可能であるため、リボン幅、長さをパラメータとした電子状態の変化を系統的に調べることが目的である。特にバンドギャップの変化に注目している。また、この埋もれた状態のリボン構造は詳細には不明であるため、STM、TEM、LEED等を用いた構造解析(特にエッジ状態)を明らかにする。

リボンエッジ構造

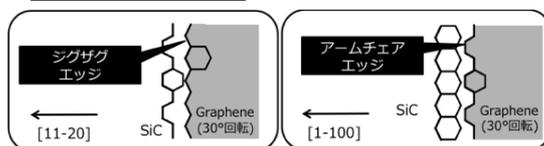


図4 グラフェンエッジ構造とSiC基板オフ方向との関係

ナノリボンの電子状態はエッジの種類(ジグザグ、アームチェア)によって変化することが理論的に指摘されており、局在状態やバンドギャップが観察される可能性がある。既

に実験的にも検証されつつあるが、理想的なリボンの形成(特にエッジ構造)が難しいため、外因的なパラメータによる不確定要素が大きく、解析が難しい。我々の埋もれたナノリボンは、図4に示すように異なる基板オフ方向を用いることによりエッジ構造を制御することが可能である。また、「埋もれた」特性を利用することにより、エッジ終端の影響を排除することができるという利点を有し、実験的な検証に有効である。これまでに顕微ラマン分光による2種類のエッジ構造を有するサンプルのDバンドの解析により、2つのエッジ状態に異なる散乱ベクトルが関与していることを報告した。ここではSTM・AFMおよび定量LEEDを用いたナノリボン構造解析とラマン分光、ARPES、STS等による物性測定結果との相関を明らかにする。また、第一原理計算によるエッジ安定構造や形成過程のカイネティクスを解析する。

ナノリボン

SiCナノ表面上に外部からCを供給することにより熱分解時における表面構造の乱れを抑制することができる。分子線エピタキシー(MBE)やCVD法を用いることによりこれが可能となる。

4. 研究成果

グラフェンは究極の2次元構造を有しており電子物性を始めとする物性に大きな興味を持たれている。しかしながらスイッチングデバイス応用に当たり必須なバンドギャップがゼロであることから、バンドギャップの形成は重要な研究課題である。上述の様々なナノ構造のうちでもナノリボン化により大きなバンドギャップを形成することが指摘されており、グラフェンナノリボン(GNR)の形成は有意義な課題である。我々はSiC表面に自己形成される周期的ナノ表面をテンプレートとした結晶成長法(MBE, CVD)によりエピタキシャルGNRを形成し、角度分解光電子分光によりK点においてバンドギャップが形成されていることを確認した。3, 10, 15nm幅の高密度GNRアレイの作製にも成功し、バンドギャップの幅依存性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)(すべて査読有り)

T. Kajiwara et al., "Graphene nanoribbons on vicinal SiC surfaces by molecular beam epitaxy", Phys. Rev. B 87, 121407, 2013.

Y. Hagihara et al., "Graphene nanoribbons grown on epitaxial SixCuOz layer on vicinal SiC(0001) surfaces by chemical vapor deposition", Appl. Phys. Express 6, 55102, 2013.

Md. Sherajul et al., "Numerical analysis on vacancy induced vibrational properties of graphene nanoribbons", Computational Mater. Sci.79, 356, 2013.

Md. Sherajul et al., "Numerical experiments on phonon properties of isotope and vacancy-type disordered graphene", Diamond & Related Materials 40, 115, 2013.

H. Kuramochi et al., "Role of atomic terraces and steps in the electron transport properties of epitaxial graphene grown on SiC", AIP Adv. 2, 012115, 2012.

K. Nakatsuji et al., Uniaxial deformation of graphene Dirac cone on a vicinal SiC substrate, Phys. Rev. B 85,195416, 2012.

S. Kamoi et al., "A Raman imaging study of growth process of few-layer epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC", Diamond & Related Materials 25, 80, 2012.

田中 悟 他,「エピタキシャルグラフェンの成長と電子物性」, 触媒 Vol.54, 386, 2012.

〔学会発表〕(計6件)

T. Kajiwara et al., "Bandgap Opening on Graphene Nanoribbons Grown on Vicinal 6H- and 4H-SiC Surfaces by Molecular Beam Epitaxy", ICSCRM2013, Sept. 29-Oct. 4, 2013, Miyazaki, Japan.

S. Kimoto et al., "Silicon Intercalation at the SiC-Graphene Interface", ICSCRM2013, Sept. 29-Oct. 4, 2013, Miyazaki, Japan.

S. Hayashi et al., "Intermediate C-Rich (R3xR3) R30 Structure Preceding Graphene Buffer Layer Formation on SiC (0001)", ICSCRM2013, Sept. 29-Oct. 4, 2013, Miyazaki, Japan.

S. Tanaka, "Growth of graphene nanoribbon arrays on vicinal SiC surfaces by molecular beam epitaxy", Physical Sciences Symposia-2013-Boston, U.S.A., Sept. 4-5,2013.

S. Tanaka, "Graphene nanoribbons grown by molecular beam epitaxy", IUMRS-IECM2012, Sept. 23-28, 2012, Yokohama.

S. Tanaka, "Formation of graphene nanostructures on vicinal SiC surfaces", SSDM2011, Sept. 28-30, 2011, Nagoya.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 悟 (TANAKA, Satoru)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80281640

(2)研究分担者

橋本 明弘 (HASHIMOTO, Akihiro)
福井大学・工学系研究科・教授
研究者番号：10251985

(3)研究分担者

小森 文夫 (KOMORI, Fumio)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：60170388

(4)研究分担者

水野 清義 (MIZUNO, Seigi)
九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：60229705

(5)研究分担者

Anton Visikovskiy (VISIKOVSKIY, Anton)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：70449487

(6)研究分担者

寒川 義裕 (KANGAWA, Yoshihiro)
九州大学・応用力学研究所・准教授
研究者番号：90327320

(7)研究分担者

稲垣 祐次 (INAGAKI, Yuji)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：10335458