

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870782

研究課題名(和文) Pd誘起グラフェンを用いたpn接合の開発

研究課題名(英文) Development of the pn junction using Pd induced graphene

研究代表者

柳生 数馬 (Yagyu, Kazuma)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：90609471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：SiC(0001)基板の上に成長させたゼロ層グラフェンと基板間にパラジウム(Pd)原子をインターカレート(挿入)させてその構造と電子状態を調べた。ゼロ層の上にPd原子を蒸着した後で試料を摂氏700度以上で加熱すると、テラス上でPd原子がインターカレートした。さらにPd原子がインターカレートするとK bar点周りでディラックコーンが新たに現れたことから、Pd原子のインターカレートによってゼロ層が電氣的に理想的なグラフェンになったことを確認できた。そしてディラック点の位置はフェルミエネルギーと一致していることから得られたグラフェンは中性である。さらにPd原子と基板間で電荷移動が起きたことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Palladium atoms were intercalated between the zero layer graphene grown on the SiC(0001) surface and the substrate. Then its structure and electron states were studied. After the deposition of Pd atoms on the zero layer, Pd atoms were intercalated during the annealing above 700 degrees Celsius. A Dirac cone appeared at the K bar point after the intercalation of Pd atoms. In other words, the zero layer became electrically an ideal graphene because of the intercalation of Pd atoms. The Dirac point is located at the Fermi energy, which indicates that the graphene on the intercalated Pd atoms is electrically neutral. However, it was turned out that a charge transfer occurred between the Pd atoms and the SiC substrate.

研究分野：表面物理

キーワード：グラフェン SiC パラジウム インターカレーション

### 1. 研究開始当初の背景

パソコンや携帯電話の機能向上を支える半導体技術は常に発展してきたが、従来のシリコンを材料に用いる技術には限界が見えてきた。そこで次世代の電子素子の材料としてグラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素材料が注目されている。グラフェンは従来の半導体に比べて電子が高速に流れることから、グラフェンを材料に使えばより省電力で高速に動作する素子ができると期待されている。

### 2. 研究の目的

半導体で作られる基本的な電子素子の一つに n 型半導体と p 型半導体を接触させて作る pn 接合がある。グラフェンを使ってこの pn 接合を作製することが最終的な目的である。過去の研究から n 型グラフェンができることは知られているため、本研究ではまず n 型もしくは中性のグラフェンを作製することを目指す。

### 3. 研究の方法

グラフェンの作製方法にはいくつかの方法が提案されているが、本研究では SiC(0001) 基板を熱分解する方法でグラフェンを作製する。なぜならばこの方法は均一で欠陥が少ないグラフェンを得やすく、従来の半導体技術にも置き換えやすいからである。

クリー社の SiC(0001) ウェハ(リサーチグレード)を 2 mm × 7 mm の短冊状に切り出す。この基板をアセトン、エタノール、超純水を使って超音波洗浄した後に超高真空チャンバーに導入する。真空中では最初に基板を 500°C に加熱して 10 時間脱ガスする。次に基板にシリコン(Si)原子を蒸着させながら基板を 800°C に加熱する。さらに基板を 1100°C、1200°C で加熱する。低速電子線回折法で回折パターンを観察すると、この 3 段階の加熱温度によって回折パターンが  $3 \times 3, (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ, (6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  と変化する様子が観察できる。1200°C の加熱を終えた後で表面を走査トンネル顕微鏡(STM)で観察してゼロ層ができていることを確認したら Pd 原子を表面に蒸着する。次に Pd 原子をインターカレートさせるために再び基板を加熱して表面の構造を STM で調べる。Pd 原子がインターカレートしていれば、最表面にはグラフェンの格子が確認できるはずである。

価電子帯のエネルギー分散関係と、内殻電子の電子状態は佐賀県立九州シンクロtron 光研究センター BL-13 に設置してある角度分解光電子分光装置で測定する。

### 4. 研究成果

ゼロ層の上に蒸着した Pd 原子は 700°C 以上でゼロ層と SiC 基板間にインターカレートした。しばしばインターカレートするとき原子が通る経路が問題になることがある。この問題を解決するために Pd の蒸着量を少なく

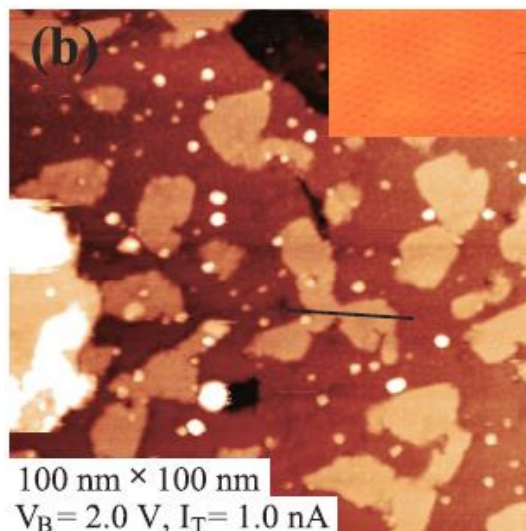


図 1: 少量の Pd 原子がインターカレートした表面の STM 画像。画像のサイズは 100nm 四方。右上の挿入図はインターカレートした領域で観察できたグラフェン格子である。

すると表面のテラス内に Pd がインターカレートした領域が点在する様子が観察できた(図 1)。このことからインターカレートはテラスで起こることが明らかになった。インターカレートした領域の最表面を原子分解能で観察するとグラフェン格子以外にはっきりとしたモアレパターンは観察されなかった。このことからインターカレートした Pd 原子は結晶化していないと考えられる。

ARPES で  $\bar{K}$  点周りの分散関係を測定した結果を図 2 に示す。(a) は Pd 原子を蒸着させる前の様子である。この試料では部分的に 1 層グラフェンが形成されているため、その 1 層グラフェン由来のディラックコーンが観察されている(白い点線で示す)。Pd がインターカレートすると(b)に白い実線で示すように新たな分散が現れた。これは Pd 原子がインターカレートしたことで下地からはがれたゼ

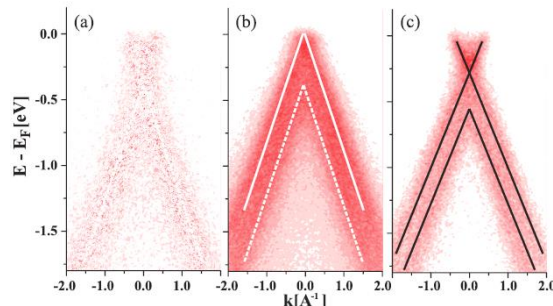


図 2: ARPES で測定した  $\bar{K}$  点周りの分散関係。(a) Pd を蒸着する前の試料。(b) Pd 原子がインターカレートした後の試料。(c) 1100°C で加熱した後の試料。

ロ層グラフェン由来のディラックコーンである。ディラックコーンが現れたことでインターカレートによって生じたグラフェンは電気的にも理想的なグラフェンであることが確認できた。このディラックコーンのディラック点はフェルミエネルギーに一致している。これは Pd 原子とグラフェン間に電荷移動がなくグラフェンは電気的に中性なためであると考えられる。金属原子をインターカレートして中性なグラフェンを得たのは本研究が初めてである。基板を 1100°C で加熱すると分散関係は(c)に示しているように変化した。(c)では(b)で観察できたディラックコーンを観察できない。これはインターカレートした Pd 原子が脱離して、グラフェンがもう 1 層成長して 2 層グラフェンの分散関係に変化したためである。

X 線光電子分光で C1s, Si2p, Pd3d 内殻電子を測定した。この時の試料は図 2 と同じ資料である。図 3 に各状態における C1s スペクトルを示す。ゼロ層グラフェンのスペクトルはゼロ層の成分(S1, S2)以外に 1 層グラフェンの成分(Graphene)もある。これは図 2(a)で 1 層グラフェン由来のディラックコーン現れ

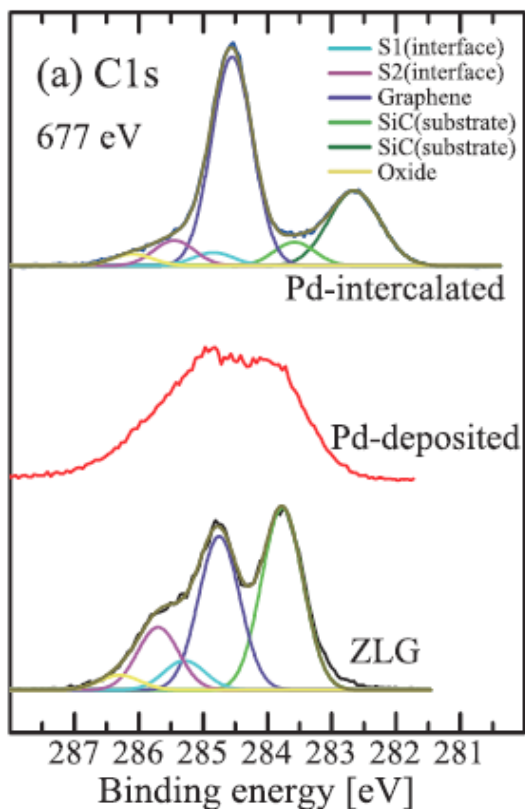


図 3: C1s 内殻準位の XPS スペクトル。上から下に、Pd 原子がインターカレートした後、Pd 原子を蒸着した後、ゼロ層のスペクトルである。インターカレート後とゼロ層のスペクトルは右上に示した成分に波形分離している。

ていることと対応する。Pd がインターカレートした後ではゼロ層の成分が減り、1 層グラフェンの成分が増えることから、Pd 原子のインターカレートによって確かにゼロ層グラフェンが基板からはがされて 1 層グラフェンとして観測されていると考えられる。ゼロ層グラフェンのスペクトルと Pd 原子がインターカレートした後のスペクトルを比べると、インターカレート後では基板成分(SiC)が低 Binding energy 側にシフトしている。この基板成分のシフトは Si2p スペクトルと Pd3d スペクトルでも観測された。ただし Pd3d スペクトルではシフトの方向は C1s や Si2p とは高 Binding energy であった。これはインターカレートした Pd 原子と SiC 基板間で電荷移動が起こっていることを示している。

## 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 1 件)

- ① Kazuma Yagyu, Kazutoshi Takahashi, Hiroshi Tochiyara, Hajime Tomokage, Takayuki Suzuki, "Neutralization of an epitaxial graphene grown on a SiC(0001) by means of palladium intercalation", Applied Physics Letters, 110, 131602-1~5, 2017 年 3 月, (査読有)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4979083>

[学会発表] (計 7 件)

- ① 柳生数馬, 高橋和敏, 柝原 浩, 友景 肇, 鈴木孝将, "Pd のインターカレーションによる電気的に中性なグラフェンの生成", 東京大学・物性研究所, 物性研短期研究会, 2016 年 11 月
- ② K. Yagyu, K. Takahashi, H. Tochiyara, H. Tomokage, T. Suzuki, "Neutralization of a graphene grown on the SiC(0001) by means of the Pd intercalation", ACSIN 2016, Rome(Italy), 2016 年 10 月
- ③ K. Yagyu, K. Takahashi, H. Tochiyara, H. Tomokage, T. Suzuki, "Neutralization of a graphene grown on the SiC(0001) by means of the Pd intercalation", ANM 2016, Aveiro(Portugal), 2016 年 7 月
- ④ 柳生数馬, 高橋和敏, 柝原浩, 友景肇, 鈴木孝将, "SiC(0001)表面上に成長したグラフェン膜への Pd インターカレーション", 日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月
- ⑤ 柳生数馬, 柝原浩, 友景肇, 鈴木孝将, "SiC(0001)表面上に成長したゼロ層グラフェンへのパラジウムインターカレーション", 九

州表面・真空研究会 2015, 九州工業大学, 2015  
年 6 月

研究者番号：

⑥ 柳生数馬, “SiC(0001)表面上に成長した  
グラフェンへのパラジウムインターカレシ  
ョン”, 九州大学量子ナノスピン物性研究セ  
ンター研究会, 九州大学伊都キャンパス, 2015  
年 2 月

(4) 研究協力者  
( )

⑦ 柳生数馬, 栃原浩, 友景肇, 鈴木孝将,  
“SiC(0001)表面上に成長したグラフェンへ  
のパラジウムのインターカレシオン”, 日  
本物理学会 秋季大会, 中部大学春日井キ  
ャンパス, 2014 年 9 月

[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

[http://www.tl.fukuoka-  
u.ac.jp/~yagyu/research.html](http://www.tl.fukuoka-u.ac.jp/~yagyu/research.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柳生数馬 (YAGYU, Kazuma )  
福岡大学・工学部・助教  
研究者番号：90609471

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )