

ダイヤモンド C(001) 単結晶表面構造制御によるグラフェン形成

過程の光電子分光による「その場」観察

小川修一¹、山田貴壽²、石塚眞治³、吉越章隆⁴、長谷川雅孝²、寺岡有殿⁴、高桑雄二¹

¹東北大学、²産総研、³秋田高専、⁴原子力機構

ダイヤモンド C(111)面は、①格子不整合が小さい、②C 原子のみで構成されている、③ダイヤモンドのバンドギャップが大きいという理由から、グラフェン成長の基板として利用が検討されている。しかしながら、グラフェン・オン・ダイヤモンド (GOD) 構造はラマン分光法ならびに電子回折法など従来のグラフェン評価方法ではその評価が難しい。そこで、本研究では放射光を用いたリアルタイム光電子分光によってダイヤモンド(111)表面のグラファイト化を観察した。C 1s 光電子スペクトルとそのエネルギー損失スペクトルを用いた GOD 構造の評価方法を開発し、ダイヤモンド C(111)表面におけるグラフェン形成過程を解明した[1, 2]。

実験は SPring-8 の BL23SU に設置されている表面反応解析装置を用いて行った。ウェット洗浄したダイヤモンド C(111)表面を真空中で加熱し、C 1s 光電子スペクトルとそのエネルギー損失スペクトル、ならびに価電子帯スペクトルの温度依存を測定した。放射光のエネルギーは 710 eV で、表面敏感条件で測定を行った。

410°Cと 1120°Cにおける C 1s 光電子スペクトルのピーク分離解析結果を Fig. 1 に示す。バンドベンディングのため、温度が増加するにつれて C 1s 光電子スペクトルが低結合状態エネルギー側にシフトしている。また、 sp^3 結合によるピークの 0.6 eV 低結合エネルギー側に sp^2 結合によるピークが現れるが、ダイヤモンド C(111)表面の 2×1 構造に起因する表面成分と重なっており sp^2 結合が形成される温度を特定することは難しい。また、1000 K 以上では sp^3 バルク成分の高結合エネルギー側に、界面バッファ層に起因するピーク (HBC) が現れることが分かった。このことから、グラフェン/ダイヤモンド界面にはバッファ層が存在することが明らかとなった。一方で、C 1s 光電子のエネルギー損失スペクトルのピーク分離解析では、グラファイトプラズモンピークを考慮しない場合、1120 K 上においてエネルギー損失スペクトルのシフト量がバンドベンディングに一致しないことが明らかとなった。このバンドベンディングのズレはグラファイト由来のピークを加えることで解消するため、ダイヤモンド C(111)表面では 1120 K でグラフェンが形成されると結論される。これは SiC(0001) 表面でのグラフェン形成温度 (1400 K) よりも低く、真空アニールによる GOD 構造作製はグラフェン作製プロセスの低温化にも繋がることを期待される。

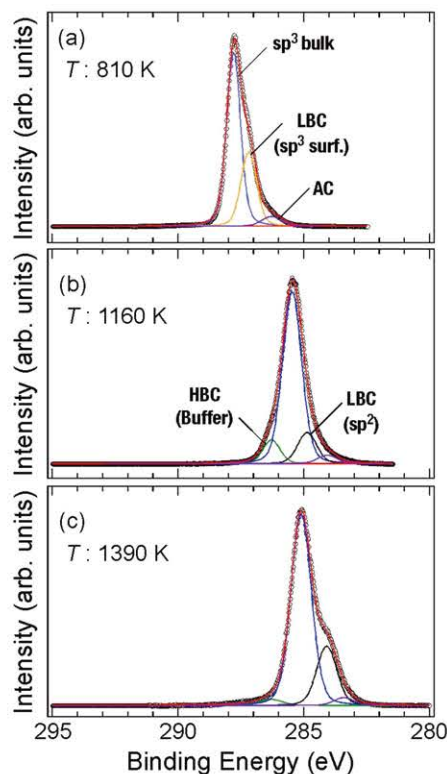


Fig. 1. (a) 810 K, (b) 1160 K, (c) 1390 K における C 1s 光電子スペクトルのピーク分離解析。

[1] 小川修一 他: 表面科学 33 (2012) 印刷中

[2] S. Ogawa *et al.*: Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

ダイヤモンドC(001)単結晶表面構造制御によるグラフェン形成過程の光電子分光による「その場」観察

¹東北大学多元物質科学研究所, ²産業技術総合研究所, ³秋田工業高等専門学校, ⁴日本原子力研究開発機構
 小川 修一¹, 山田 貴壽², 石塚 眞治³, 吉越 章隆⁴, 渡辺 大輝¹, 長谷川 雅孝², 寺岡 有殿⁴, 高桑 雄二¹

1. はじめに

グラフェン: 高い電子移動度
 一次世代高速通信デバイスへの応用

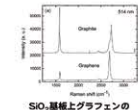
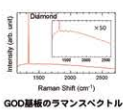
グラフェン形成方法

- 金属触媒を用いたCVD
- SiC基板のアニール
- **ダイヤモンド基板のアニール**

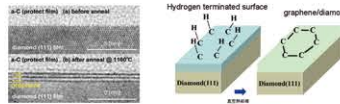
グラフェン・オン・ダイヤモンド(GOD)構造の利点

- 小さな格子不整合 (SiC: 8%, C: 2%)
- 下地基板の大きなバンドギャップ (SiC: 3.3 eV, C: 5.5 eV)
- 炭素同位体のみで構成

ダイヤモンドC(111)表面はグラフェン成長基板として有力な候補である。しかし、ダイヤモンド表面におけるグラフェン形成過程は未だ明らかになっていない



A. C. Ferrari et al., PR 97 (2008) 187401



グラフェン・オン・ダイヤモンド(111)層の断面TEM像

(福井 真他, 第72回応用物理学学会学術講演会(2011), 30a-P-9)

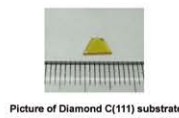
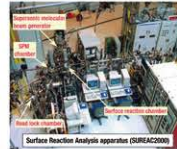
グラフェン評価方法

- ラマン分光法
 SiO₂/Si上グラフェンに敏感、ダイヤモンド上では鈍感
- 電子回折法 (LEED, RHEED)
 sp² (0.148 nm)とsp³ (0.153 nm)の結合長差が小さい
- 光電子分光法
 sp²成分とダイヤモンド表面成分の結合エネルギーがほぼ等しい

→ GOD形成過程の解明には評価手法の複合化が必要

研究目的: ダイヤモンドC(111)表面におけるグラフェン形成過程を明らかにするために、リアルタイム紫外線光電子分光 (UPS) と高輝度放射光を用いた光電子分光 (XPS) でダイヤモンドアニール過程を観察した。C 1s光電子スペクトルのピーク分離と価電子帯スペクトルから、グラフェン・オンダイヤモンド構造形成モデルを提案する。

2. 実験



Picture of Diamond C(111) substrate

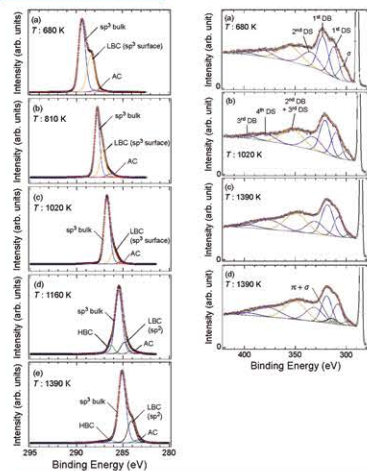
加熱しながらのXPS測定
 測定装置: SUREAC2000(BL23SU, Spring-8)
 加熱方法: Taリボンヒーターを用いた傍熱加熱
 試料: ND-トップダイヤモンドC(111)基板
 (高温高圧合成c Ib型diamond)
 エネルギー: $h\nu = 710$ eV
 光電子取出角: $\theta = 70^\circ$ (表面敏感)

ダイヤモンド洗浄プロセス

- 1) 熱水処理 (80°C, 20 min.)
- 2) 熱硫酸処理 (H₂SO₄ : HNO₃ = 3 : 1, 220°C, 60 min.)
- 3) 純水による煮沸処理 (100°C, 10 min.)
- 4) H₂プラズマ照射 (850°C, 5 min.)

[T. Yamada et al., Phys. Stat. Sol. (a) 204 (2007) 2957]

3. 実験結果と考察



光電子スペクトル解析方法

C 1s項電子スペクトル

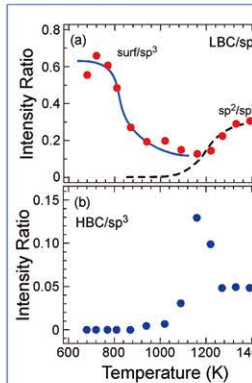
- シャーリー型のバックグラウンドを除去後、ピーク分離解析を行う。
- 必要なピークは最低で4つ。
- 表面の2×1再構成のため、sp²結合は表面成分とバルク成分に分かれる [J. F. Morar et al., Phys. Rev. B 33 (1986) 1340]
- sp²表面成分とsp²結合成分は同一成分(LBC)として扱う。
- ピーク分離解析は各成分の相対値のみを固定し、ピーク全体は自由に動かせるようにした。(加熱によるバンドベンディングの影響を考慮するため)

エネルギー損失スペクトル

- シャーリー型のバックグラウンドを除去。
- ダイヤモンド表面では3つの成分(バルクプラズモン、表面プラズモン、σ-σ* 遷移ピーク)を配置。
- 3つのピークの相対位置は固定し、ピーク全体はバンドベンディングに対応して自由に動かせるようにした。
- 高温では3つのピークに加え、グラファイト由来のピーク(σ+π)も加えた。

C1s光電子スペクトルとエネルギー損失スペクトルのフィッティングパラメータ

Spectra	Components	Shif [eV]	Width (Gaussian) [eV]	Width (Lorentzian) [eV]
C 1s	sp ³ bulk	-	0.64	0.18
	HBC	0.82	0.71	
	LBC	-0.60	0.80	
C 1s Energy loss	Diamond bulk plasmon	33.8	10.3	0
	Diamond surface plasmon	23.0	9.3	
	σ-σ* transition	12.8	11.9	
	Graphite surface plasmon	27.0	9.8	



LBC成分の温度依存

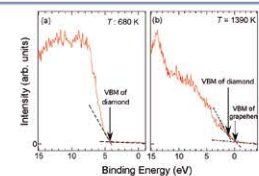
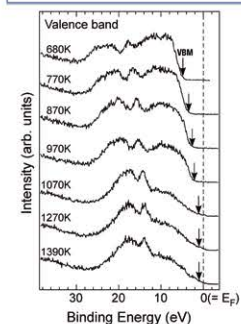
800 Kにおける減少:
 →2×1 構造の消失
 1200 K以上における増加:
 →グラフェン形成によるsp²の増加
 しかし、ダイヤモンド表面におけるグラフェン形成温度をLBCから同定することは困難

HBC成分の温度依存

850K以上で出現
 その後急激に強度を増し、1150 Kで極大
 1250 K以上ではほぼ一定

HBC成分の由来

- グラフェン/ダイヤモンド界面のパuffa層 [K. V. Emstev et al., Phys. Rev. B 77 (2008) 155303.]

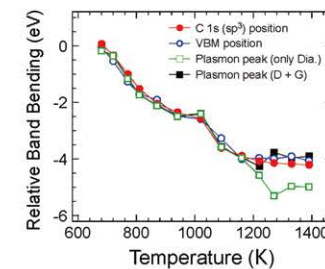


二直線法を用いた価電子帯上端決定方法

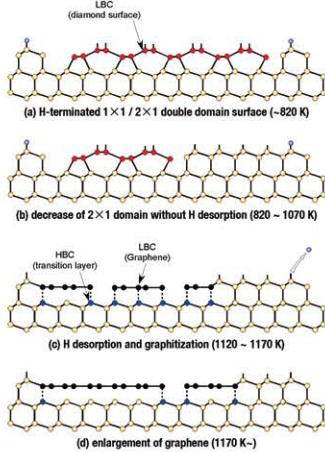
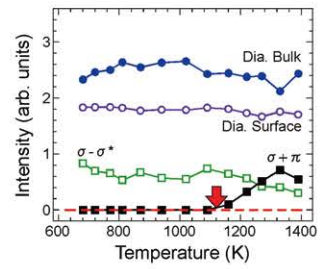
C 1s光電子スペクトルのシフト原因

- 1) 化学シフト
- 2) バンドベンディング

C 1sスペクトルのシフト量: VBMのシフト量と一致
 → バンドベンディングが原因



スペクトルシフト量(バンドベンディング)およびエネルギー損失スペクトル成分の温度依存



ダイヤモンドC(111)表面におけるグラフェン形成モデル

4. 結論

真空中アニールによるダイヤモンドC(111)表へのグラフェン形成機構の解明を目的として、放射光を用いたリアルタイム光電子分光でC 1sとそのエネルギー損失スペクトル、価電子帯スペクトルを測定した。
 • C 1sスペクトルはsp²バルク成分、sp²表面成分、sp²成分、界面パuffa層成分に分離した。sp²表面成分とsp²成分のピーク位置はお互い重なりあっているため、両者をLBCピークとして一括で取り扱った。
 • LBCの800 Kでの減少は2×1構造から1×1構造への遷移が、1200 Kでの増加はダイヤモンド表面のグラフェン化によるsp²成分の増加が原因である。
 • ダイヤモンド表面のグラフェン化にともない、パuffa層由来のHBCが出現し、ダイヤモンド/グラフェン界面にもSi面SiC(0001)表面のグラフェンと同様
 • C 1s光電子のエネルギー損失スペクトルは、ダイヤモンド由来のピークのみでフィッティングを行うと、1120 K以上の高温領域においてダイヤモンドバルクプラズモンのピーク位置の温度依存性がC 1s光電子ピーク位置およびVBMの温度依存性と異なることが見いだされた。これは黒鉛由来のピークを追加することで解決され、このことから1120 KでダイヤモンドC(111)表面が黒鉛化することが分かった。