九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

SiC表面上のグラフェンナノ構造形成に関する研究

萩原，好人

https://doi.org/10.15017/1441224

出版情報：九州大学，2013，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

（別紙様式２）

氏　　名　：　萩原　好人

論文題名　：　SiC 表面上のグラフェンナノ構造形成に関する研究

区　　分　：　甲

論　文　内　容　の　要　旨

グラフェンは理想的な二次元物質であり，キャリアの運動は相対論的な粒子が従うディラック方程式により記述される．また K 点の電子状態がゼロギャップの線型分散を示すことから有効質量ゼロのディラックフェルミオンとしての物性に興味が持たれている．また，非常に大きなキャリア移動度は次世代電子デバイス応用への期待が高い．グラフェンは当初グラファイトのテープ剥離法により実現されたが，デバイス応用や結晶品質という観点から炭化シリコン(SiC)の表面熱分解によるエピタキシャルグラフェン成長法が有望である．この手法の利点は大面積化や成長プロセスの簡便性の他にナノ構造の形成が可能な点である．グラフェンのナノ構造化による新奇な物性に関しては理論的な予測が先行しており実験的な検証が不可欠である．特にグラフェンナノリボン(GNR)にはバンドギャップ形成が指摘されており，スイッチングデバイス応用においても重要なナノ構造である．また，グラフェンにナノメートルの１次元周期ポテンシャルを付与することにより，K 点のエネルギー分散が異方性(フェルミ速度の異方性)をもつという理論的な予測もあり，ナノ構造への注目が高まっている．しかしながら，現在グラフェンナノ構造を安定して形成する手法は確立されていない．そこで本論文では，微傾斜 SiC 表面に自己形成されるナノ構造（ナノメートル周期を有するテラス／ナノファセット構造．以下 SiC ナノ表面と呼ぶ.）に着目し，その表面上でのグラフェン成長制御によりナノ構造化を試み，ナノ構造物性の評価を行うことを目的とした．

本論文の構成は以下の通りである．

第一章では，基板となる SiC の基礎物性および本研究の重要なポイントである表面状態，特にナノ表面構造について述べた．更に，グラフェンおよびグラフェンナノ構造の物性と形成方法，デバイス応用を概説し，現状におけるグラフェンナノ構造形成にかかる問題の分析を行うことにより，本研究の目的及び位置づけを示した．

第二章では，実験手法および評価装置に関する説明を行った．SiC ナノ表面構造作製およびグラフェン成長に使用した赤外線加熱装置および自作した化学気相蒸着(CVD)装置と評価に使用した電子線回折（RHEED/LEED)，顕微ラマン分光，原子間力顕微鏡（AFM)，X 線光電子分光(XPS)に関する説明を行った．

第三章では，Ar ガス雰囲気下における SiC 表面熱分解法によるエピタキシャルグラフェン成長に関する検討を行った．表面熱分解後に SiC ナノ表面モフォロジーを維持させることにより，成長したグラフェンにナノメートルオーダーの１次元周期ポテンシャルを付与する試みである．SiC 表面ステップ端を起点とし，ステップフロー的に熱分解しグラフェンが形成される

が，実験ではステップ端の原子レベル構造不均一性や不純物元素によるダングリングボンドの終端状態により熱分解の時空間的な不安定化を招き，その結果ステップバンチングやステップワンダリングが誘起されることがわかった．結論としてグラフェンナノ構造の実現のためにはステップ端の原子レベルの構造制御が重要であることを示した．

第四章では，エチレンガス供給による 6H-SiC ナノ表面上へのグラフェンの CVD 成長に関する検討を行った．SiC ナノ表面の熱分解が生じない温度領域において，(0001)テラス上への選択グラフェン成長を行うことにより，GNR 形成を試みた．SiC ナノ表面の *in situ* 水素処理，および成長様式の成長温度・エチレン分圧依存性等を検討した結果，テラス上へのグラフェン単層の選択成長を実現した．形成されたナノ構造は，高密度（50 本／ミクロン）GNR 配列を有しており，GNR は幅が約 10nm，長さ数 mm 以上であることがわかった．更に基板として 4H-SiC を用いることにより 5nm 幅の GNR を実現した．しかしながら，LEED 解析により GNR は粒界を含む多結晶であり，成長初期のエピタキシャル成長を経て後に多結晶へと構造転移することが明らかになった．この原因としてはテラス上に不純物として残留した酸化物の影響が考えられた．

第五章では，第四章で作製した GNR の物性を LEED，XPS，顕微ラマン分光，四探針法による電気伝導測定などにより解析した結果を示した．LEED および XPS 測定ではグラフェン／SiC 界面に$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造の $Si_xC_yO_z$ 層が形成されていることがわかった．これは残留したシリケート(SiO)層とエチレンとの反応により形成され，グラフェンを多結晶化した一因と考えられた．シリケート層の排除は高品質化の条件となる．顕微ラマン分光においては D-band 強度の入射レーザー偏光角度依存性が強く現れ，これは GNR のエッジがアームチェア(AC)構造を有していることが示唆された．この AC エッジ構造はバンドギャップ形成に寄与するため応用上重要である．更に，この GNR は長手方向のみに伝導性を有することが 4 探針法による電気伝導測定により明らかになった．このことは各 GNR が電気的に完全に孤立していることを示し，GNR の電子デバイス応用に際し有益な結果を得た．

第六章では，総括として本研究の結論と今後の展望を述べた．