

R1371

多層グラフェンの XAFS による結晶配向性評価

Characterization of multilayer graphene studied by XAFS

松本 貴士

Takashi Matsumoto超低電圧デバイス技術研究組合
Low Power Electronics Association & Project

低コストで大面積グラフェン膜の作製が可能な化学蒸着法を用いて、多結晶 Ni 基板上に作製した多層グラフェンの結晶配向性を評価するために、入射角依存性 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。ラマン分光による欠陥量の評価では、欠陥量に大きな差が見られたが、XAFS スペクトルには大きな変化が見られず、結晶配向性は同程度であることが分かった。一方、ラマン分光による欠陥量が同程度に少なくても、XAFS スペクトルには変化が見られ、結晶配向性に違いがあることが分かった。この違いは、グラフェン膜の「しわ」の形成に関係していると考えられる。

We have performed the incident angle dependent x-ray absorption fine structure (XAFS) measurements of multilayer graphene films on poly Ni substrate grown by chemical vapor deposition, in order to characterize the crystalline orientation of the graphene. We have found that the crystalline orientations are similar independent of the amount of defects and even for the similar amount of defects the crystalline orientations become different maybe due to the wrinkle formation.

Keywords: multilayer graphene, CVD, C K-edge XAFS, crystalline orientation

背景と研究目的: グラフェンは、高い移動度や強度の硬さのため、フレキシブルな薄膜トランジスタやタッチパネルや太陽電池などの電子機器への応用が期待されている。グラフェンの作製方法として、機械的剥離法、SiC 基板の熱分解法などがある。機械的剥離法は、簡便ではあるが、グラフェン膜の大きさは小さいものしか得られないという問題点がある。SiC 基板の熱分解法では、デバイス動作可能な SiC 上にグラフェン膜を作製できるが、超高真空 (10^{-8} Pa 程度) 下で高温 (約 1400°C) にする必要であり、コストが高くなるという問題点がある。一方、化学蒸着法 (CVD 法) は、比較的低い真空 (10^{-1} Pa 程度) 下でかつ低温 (1000°C 以下) の条件で大面積のグラフェン膜が作製可能であり、低コストでグラフェンを基にしたデバイス作製の可能性がある。

しかしながら、CVD 法で遷移金属触媒上へ低温成長した多層グラフェン試料の結晶性についてはよく分かっていない。そこで、CVD 法で遷移金属触媒上へ低温成長した多層グラフェン試料の結晶配向性を評価するために、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による入射角度依存性について調べることで、多層グラ

フェンの成長条件と結晶配向性の相関関係について議論をする。

実験: 測定試料は、多結晶 Ni 基板上に CVD 法や物理蒸着法で作製した多層グラフェンである。 650°C の Ni 基板上に C_2H_2 を堆積させて多層グラフェンを作製した。膜厚は約 100 nm であった。

作製した多層グラフェンは、まずラマン分光で評価した。グラファイト構造の六角形構造の形成を示す G バンドのピークと欠陥の形成を示す D バンドのピークとの比 (G/D) は、作製条件や試料により異なり、欠陥の多い G/D ~ 1 から欠陥の少ない G/D > 20 であった。

XAFS 測定は、立命館大学 SR センター BL-8 で行った [1]。C K 吸収端スペクトルは、阻止電位グリッド付き MCP 検出器を用いて、部分電子収量法で得た。阻止電位は -150 V とした。直線偏光した放射光の入射角を変化させた偏光依存性 XAFS 測定により、結晶配向性を評価した。

結果、および、考察: Figure 1-3 に CVD 法などで作製した種々の多層グラフェンの C K 吸収端 XAFS スペクトルの結果を示す。これらのピークは C 1s から π^* への遷移である。垂

直入射 ($\theta=90^\circ$) より斜入射の方が強度は強く、グラフェン面が表面に平行な成分が多いことを示している。

しかしながら、その強度変化の割合が試料ごとに異なっている。これは、グラフェンの結晶配向性の差異を反映していると考えられる。

G/D ~ 6 で欠陥がある程度存在する多層グラフェンの偏光依存性 XAFS 測定の結果 (Fig. 1) と G/D > 20 で欠陥の少ない多層グラフェンの偏光依存性 XAFS 測定の結果 (Fig. 2) とを比較すると、欠陥の少ない多層グラフェン (Fig. 2) の方がわずかに強度変化の割合が大きい。このことは、欠陥の少ない多層グラフェンでは、グラフェン面がより表面平行に配向していることを示している。しかしながら、G/D の変化 (約 6 と 20 以上) に比べて、結晶配向性の変化はわずかであった。

一方、異なる試料だが、G/D > 20 で欠陥の少なさが同程度の多層グラフェンの偏光依存性 XAFS 測定の結果 (Fig. 2 と Fig. 3) を比較すると、強度変化の割合に違いが見られる。このことは、欠陥の量は同程度に少ないが、グラフェン面の配向性が異なることを示している。CVD 法で多結晶 Ni 上に作製したグラフェンでは、その作製条件により、「しわ」が形成されることが報告されている[2]。この「しわ」の形成により、平均的なグラフェン面の角度が変化し、偏光依存性 XAFS スペクトルの強度変化に違いが見られたと考えられる。

今後、多層グラフェンの作製条件を変化させた偏光依存性 X 線吸収微細構造測定を行うことにより、ラマン分光による G/D だけでは評価が困難な配向性の良い多層グラフェンの作製条件が見出されると考えられる。

謝 辞： 本研究開発は、経済産業省および NEDO の委託事業「低炭素社会を実現する超低電圧デバイスプロジェクト」にて実施した。

文 献

[1] Hidetoshi Namba, Makoto Obara, Daisuke Kawakami, Tomoaki Nishimura, Yonglian Yan, Akira Yagishita and Yoshiaki Kido, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 557 (1998).

[2] Seung Jin Chae, Fethullah Günes, Ki Kang Kim, Eun Sung Kim, Gang Hee Han, Soo Min Kim, Hyeon-Jin Shin, Seon-Mi Yoon, Jae-Young Choi, Min Ho Park, Cheol Woong Yang, Didier Pribat, and Young Hee Lee, *Adv. Mater.* **21**, 2328 (2009).

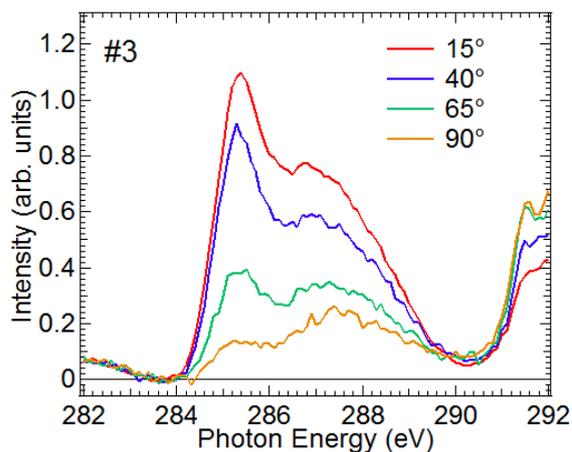


Fig. 1. Incident angle dependent C K-edge XAFS spectra of the multilayer graphene on poly Ni with G/D ~ 6.

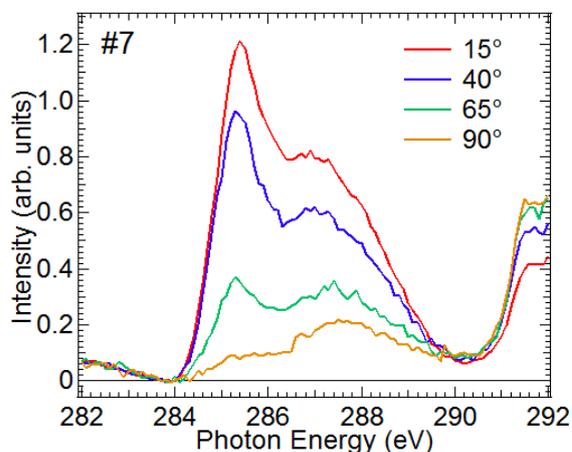


Fig. 2. Incident angle dependent C K-edge XAFS spectra of the multilayer graphene on poly Ni with G/D > 20.

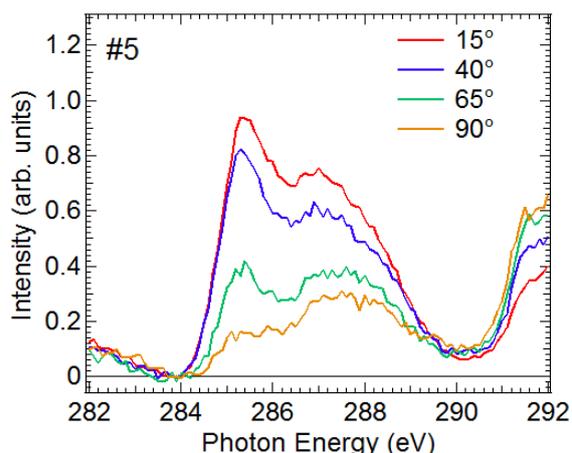


Fig. 3. Incident angle dependent C K-edge XAFS spectra of the multilayer graphene on poly Ni with G/D > 20 but different sample from that shown in Fig. 2.