

グラフェン/六方晶窒化ホウ素ヘテロ接合の XAFS による解析

XAFS study of graphene/*h*-BN hetero-interface

圓谷 志郎^a, 境 誠司^a, 滝沢 優^b
Shiro Entani^a, Seiji Sakai^a, Masaru Takizawa^b

^a 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター, ^b 立命館大学理工学部

^aAdvanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency,

^b College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

グラフェンのスピン輸送特性を向上させるためには、グラフェンを原子スケールで平坦な不活性基板上に作製する必要がある。本研究では、化学気相蒸着 (CVD) 法により作製した六方晶窒化ホウ素 (*h*-BN) 単層膜上に同様に CVD 法によりグラフェンを成長させ、B, C, N の K 吸収端 NEXAFS 測定を行い、グラフェン及び *h*-BN の局所構造解析を行った。グラフェンの成長によって *h*-BN に欠陥が生成する一方で *h*-BN 上に直接成長したグラフェンは高い配向性を示すことがわかった。

Growth of graphene on atomically flat inert substrates is one of the key issues for improvement of spin-transport properties of graphene-based spin devices. In this study, graphene/*h*-BN hetero-junction was synthesized by direct chemical vapor deposition and its local structure was inspected by B, C and N K-edge NEXAFS. It is found that defects arise in *h*-BN after the graphene growth and that the graphene sheet with highly flatness is formed by the direct growth on *h*-BN.

Keywords: graphene, *h*-BN, hetero-interface, B, C, N K-edge NEXAFS

背景と研究目的: グラフェンはスピン-軌道相互作用が小さいためスピン緩和長、時間ともに長い。このことから、スピン素子を実現できる優れた材料として注目を集めており、室温でのスピン依存伝導が報告されるなど活発に研究が進められている。われわれは化学気相蒸着 (CVD) 法により種々基板上へのグラフェンの成長に取り組んでおり [1,2], 成長したグラフェンを用いてスピン素子の作製・スピン輸送特性の探索を行っている [3]。

最近になり、グラフェンのスピン輸送特性の向上には、原子スケールで平坦な不活性基板を用いる必要があることが指摘されており [4], このためわれわれは、これまで蓄積したグラフェンの成長技術を用いて、グラフェン/六方晶窒化ホウ素 (*h*-BN) /絶縁体基板構造の CVD 法による作製に取り組んでいる。同接合構造を利用した素子を設計・作製する際には、グラフェンの平坦性、結晶性や層数制御性の高度化に加えてスピン輸送層となるグラフェンのドーピング状態を明らかにする必要がある。グラフェンに加えて下地である *h*-BN の構造・電子状態を明らかにすることによりグラフェン/*h*-BN 界面の構造や相互作用に関する詳細な知見を得ることができると考えた。

本研究では、グラフェン/*h*-BN の成長機構を探索するとともに、グラフェン/*h*-BN/絶縁体基板界面の構造・電子状態を評価することを目的とする。

実験: グラフェン/*h*-BN は 300 nm の酸化膜付き Si(100) 基板上に CVD 法により成長した。*h*-BN はアンモニアボランを真空中で加熱・分解して得られる気体分子を前駆体として成長した。グラフェンの成長にはメタノールを用いた。*h*-BN およびグラフェン成長時には基板は 1000°C まで昇温し、成長後速やかに降温させた。

グラフェン/*h*-BN 接合の局所構造解析は、立命館大学 SR センター BL-8 にて、グラフェン、*h*-BN の構成原子である B, C, N の K 吸収端 NEXAFS 測定により行った。測定モードは部分電子収量 (PEY) にて行った。

結果, および, 考察: Fig.1 に *h*-BN 表面上にグラフェンを成長した試料の C K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。285.6 eV および 287.3 eV 付近のピークはそれぞれ C 1s → π*(C=C), σ*(C-H) に由来する。π* のピーク強度が X 線の入射角を大きくすることにより

著しく減少することから、グラフェンシートは基板に対して平行に成長していることが分かった。*h*-BN 表面上にグラフェンを CVD 法によって直接成長させることができた。

次に、B および N K 吸収端 NEXAFS 測定により、*h*-BN の結晶性を調査した。Fig.2(a), (b) はそれぞれ *h*-BN 上へのグラフェン成長前後の B K 吸収端 NEXAFS スペクトルである。192.0 eV のピークは B 1s → π^* に由来する。グラフェンと同様にピーク強度が X 線の入射角に対する依存性を示すことから、*h*-BN シートが基板に平行に成長していることが分かった。同入射角依存性はグラフェン成長の前後で変化しており、グラフェン成長によって配向性が向上することが示唆された。また、Fig.2 に矢印で示した構造 (192.5, 193.3, 194.0 eV) は、*h*-BN 格子中の窒素が酸素で置き換わる酸化に起因している ($\text{BN}_{3-x}\text{O}_x$, $x=1,2,3$) [5]。通常の金属表面上へのグラフェン成長ではメタン等の炭化水素を前駆体に用いることが一般的であるが、本研究では *h*-BN 上に直接グラフェンを成長させるためメタノールを用いており、高温で酸素を含む気体分子を導入したことが *h*-BN の酸化を生じさせたものと示唆される。

今後、グラフェンおよび *h*-BN の成長条件を最適化し結晶性や配向性を向上させるとともに、今回成長したグラフェン/*h*-BN/SiO₂ ヘテロ接合の電気伝導特性等の基礎物性を明らかにする必要があると考えられる。

文献

- [1] S. Entani, L.Y. Antipina, P.V. Avramov, M. Ohtomo, Y. Matsumoto, H. Hirao, I. Shimoyama, H. Naramoto, Y. Baba, P.B. Sorokin, S. Sakai, Nano Res. 8 (2015) 1535.
- [2] S. Entani, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, P.V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, J. Appl. Phys. 111 (2012) 064324.
- [3] S. Entani, H. Naramoto, S. Sakai, J. Appl. Phys. 117 (2015) 17A334.
- [4] T. Yamaguchi, Y. Inoue, S. Masubuchi, S. Morikawa, M. Onuki, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Moriya, T. Machida, Appl. Phys. Exp. 6 (2013) 073001.
- [5] K.A. Simonov, N.A. Vinogradov, M.L. Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, Sur. Sci. 606 (2012) 564.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 圓谷志郎, 本田充紀, 滝沢優, 下山巖, 榎本洋, 境誠司, 社本真一, 応用物理学会 2015 年秋

- [2] Shiro Entani, Mitsunori Honda, Yukihiro Ota, Masaru Takizawa, Iwao Shimoyama, Yoshihiro Okamoto, Msahiko Machida, Tsuyoshi Yaita, Shin-ichi Shamoto, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai, *to be submitted*.

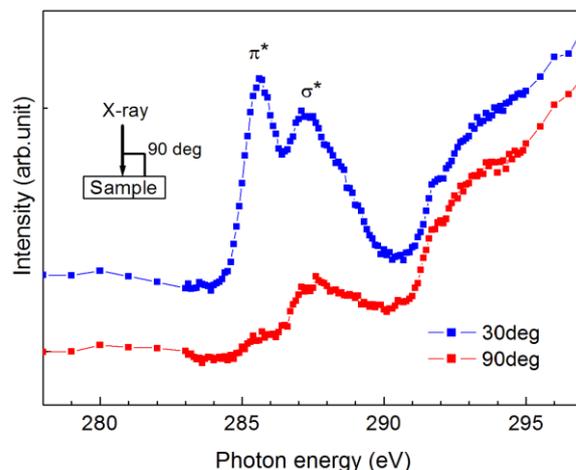


Fig. 1. Polarization dependent C K-edge NEXAFS of graphene grown on *h*-BN/SiO₂.

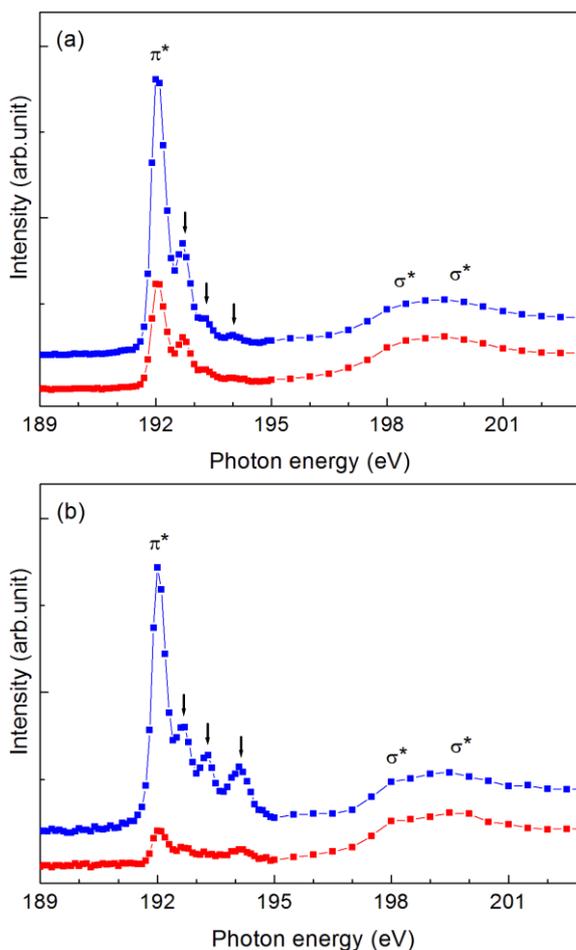


Fig. 2. Polarization dependent B K-edge NEXAFS spectra of (a) *h*-BN/SiO₂ and (b) Graphene/*h*-BN/SiO₂.