

6. エピタキシャルグラフェンのリンクル構造と磁性との相関

青木 涼真*、勝俣 瞬*、石黒 康志*、高井 和之***

1. はじめに

グラフェンは炭素原子を蜂の巣状に配置した2次元物質であり、環境低負荷な材料として注目されている。特に、電子スピンの緩和されにくいという特性があるため、スピントロニクス素子の材料として有望である。実験的なグラフェンの製造法である剥離法は、高品質なグラフェンが得られるが、少量しか得られないため実用的ではなく、剥離法に代わる大面積グラフェン製造技術が不可欠である。このため容易にスケールアップが可能なグラフェン製造法として、シリコンカーバイド (SiC) を真空または不活性化ガス下で高温で加熱する事で熱分解してエピタキシャルグラフェン (EG) を成長させる手法 (熱分解法) が注目されている。これは、SiC基板を1000°C以上の高温に加熱すると、Si原子が選択的に脱離し、表面に残ったC原子が自発的にグラフェンを形成する過程を利用するものである。一方、EGは大面積かつ高品質なグラフェン試料が得られる点で優れているものの、基板との界面相互作用が複雑であり、層数や欠陥の数を制御しにくいという課題が残る。

本研究ではEGの表面モルフォロジーに起因するスピン磁性について電子スピン共鳴 (ESR) を用いて調べる。また、ESR測定においては試料の誘電損失が致命的であるため、伝導性がないSemi-InsulatorのSiC基板から成長させたEGを用いる必要があるが、これまでEGの研究は主にN-dopeされたSiC基板から成長させた試料を用いて行われてきているため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて両者でEGの表面モルフォロジーに違いがあるかについても同時に評価を行った。

2. 実験

2.1 試料の合成

SiC基板はN-dopeとSemi-Insulatorの4H-SiC (Si面、窒素ドーパント) を用いた。基板の前処理とし

てアセトン、エタノール、超純水溶液中で各々10分間ずつ、超音波処理を行った。EG合成は黒鉛炉 (倉田技研社製, SCC-U-80/150) を用いて1.8 MPaのAr雰囲気下で黒鉛炉のつぼに入れたN-dopeあるいはSemi-Insulator SiC基板を2150°C、あるいは1750°Cで5分間熱処理することで合成した。今後それぞれ、NEG2150, NEG1750, SIEG2150, SIEG1750などと表記する。

またSIEG1750に対して酸素プラズマエッチングに処理を、ICPプラズマエッチング装置 (RIE-400, サムコ社製, ICP200 W, Bias150 W, 10 Pa) を用いて施した (EtchedEG)。

2.2 表面構造評価

AFMはセイコーインスツルメンツ社製SPA400 - DFMを用いて、大気中・室温で測定を行った。画像は解析ソフトを用いてCross sectionについて解析した。

2.3 磁性評価

電子スピン共鳴 (ESR) の測定を、X-band ESR分光計 (JEOL社製, FA300) を用いてマイクロ波出力0.16, 0.36, 1.0 mWの条件下で室温にて測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 EG表面構造およびリンクル構造

Fig. 1にSemi-InsulatorのSiC基板から作成したSIEG2150におけるステップ-テラス構造 (a), 穴構造 (b), 鱗構造 (c) のAFM像を示す。EGはもとの基板であるSiC表面研磨のスクラッチの方向にかかわらず、SiC基板表面の結晶方位に依存して形成されるステップ-テラス構造に従うようにステップが形成されることがわかっている¹⁾。EG表面の主な形態は基板構造を反映したステップ-テラス構造であるが、マイナー構造として、高温熱処理時の酸化によって生成した穴構造 (b), またその近傍に形

*法政大学大学院理工学研究科、**法政大学イオンビーム工学研究所

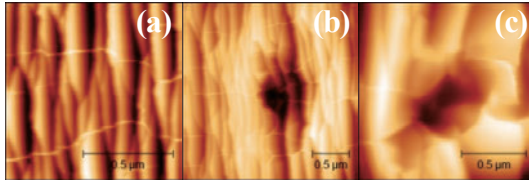


Fig. 1 AFM images for EG with various morphology. Step-terrace (a), Pit (b), Scale (c)

成される鱗のような構造 (c) が観察される。さらに、グラフェンとSiCの間の熱膨張係数の不一致のために冷却時に起こる基板の伸縮に伴うEGのしわ (リンクル) 構造も AFM 像から確認出来る。リンクル構造はステップ端の方向に対して垂直な方向に選択的伸びているが、穴構造や鱗構造の周辺においては乱れが生じることがわかる。

Fig. 2 (I) に N-dope SiC 由来の NEG2150 (a), Semi-Insulator の SiC 由来の SIEG2150 (b), N-dope の SiC 由来の NEG1750 (c), non-dope の SiC 由来の SIEG1750° (d) のステップ-テラス横断面図を、

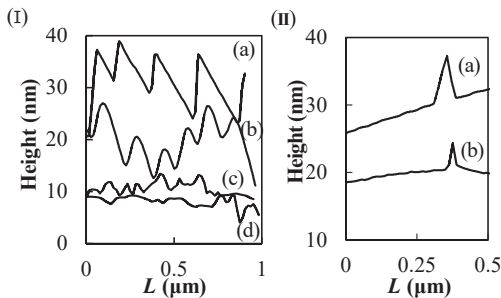


Fig. 2 Cross Section Profiles (I) for Step-terrace, NEG2150 (a), SIEG2150 (b), NEG1750 (c), SIEG1750 (d), (II) for Wrinkle, NEG2150 (a), SIEG2150 (b)

Table 1 Size of Step-terrace and Wrinkle for EG synthesized from different SiC substrates.

	Step-terrace		Wrinkle	
	Height (nm)	Width (μm)	Height (nm)	Width (μm)
NEG2150	8 - 18	0.15 - 0.25	7 - 12	0.09 - 0.15
SIEG2150	4 - 9	0.07 - 0.18	3 - 5	0.03 - 0.06
NEG1750	2 - 4	0.05 - 0.15	-	-
SIEG1750	1 - 2	0.10 - 0.15	-	-

Fig. 2 (II) に N-dope の SiC 由来の NEG2150 (a), Semi-Insulator の SiC 由来の EG 2150 (b) のしわ横断面図を示す。また Fig. 2 を元にご得られたステップ-テラス構造およびしわの高さと幅をあらわしたものを Table 1 に示す。

Table 1 より、ステップ-テラス構造において、N-dope SiC 基板から合成された EG は Semi-Insulator SiC 基板から合成された EG に比べステップ高さ、テラス幅ともに約 2 倍ほど大きいことがわかる。これは N-dope SiC 基板から合成された EG は、基板表面に存在するドーパントによるピニング効果から、パンチングが起きているためだと考えられる。しわ構造においては、1750°C で合成された EG に関してしわ (リンクル) は確認出来なかった。また、ステップ-テラス構造の影響から、リンクルの高さも幅も N-dope SiC 基板から合成された EG ではともに約 2 倍大きくなることがわかる。

これらの結果から N-dope, Semi-Insulator それぞれの SiC 基板から成長させた EG の表面形態はそれぞれの構造の特徴的なサイズには違いがあるものの、基本的な表面形態に大きな差が無いことがわかった。

Fig. 3 に NEG2150 におけるリンクル構造 (a), 広域 (23.4 μm 四方) (b), 狭域 (4 μm 四方) の AFM 像を示す。Fig. 4 に N-dope の SiC 由来の NEG 2150 の狭域におけるリンクル断面図の一つを例として示す。AFM 像に見られる多数のリンクルについて Fig. 4 に示すように Cross Section からリンクルの高さ h と幅 L を求めてプロットしたものを Fig. 5 に示す。狭域 (●) では h と L の比例関係が見られたのに対し、×で示された広域のデータは高さの増加に伴い幅が飽和する傾向が見られた。これはスキャン速度が速い広域像では AFM の探針径とフィードバックの時定数から生じる系統誤差が Cross Section に

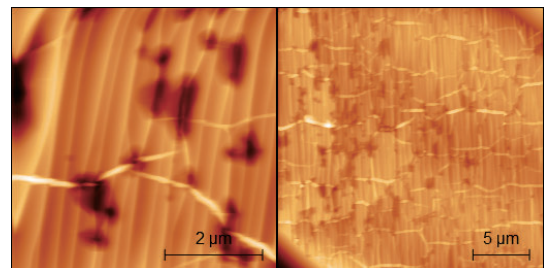


Fig. 3 AFM images for NEG2150 with wrinkles (a) Narrow area (b) Wide area.

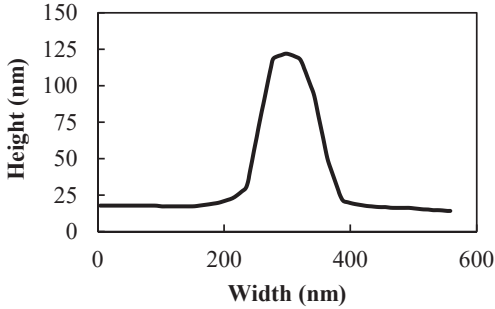


Fig. 4 Cross Section Profile of the wrinkle along the strip shape.

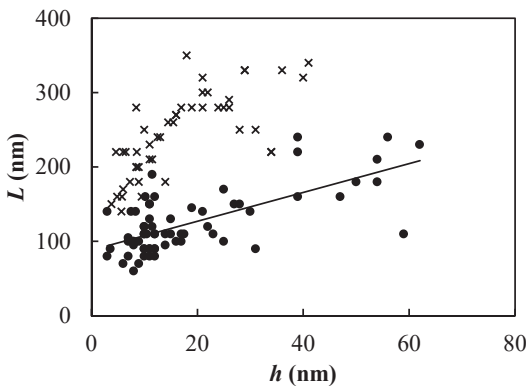


Fig. 5 Correlation between width and height of wrinkles by AFM Narrow area ● and Wide area × .

は含まれるため L が過大評価されるためであることが分かった。よって、より精度が高い狭域(●)のデータに着目するとFig. 5より、EGのリンクル構造においては、高さ h と幅 L の間には比例関係があることが読み取れる。一般に柔軟な膜におけるリンクルに関しては、古典的な薄膜弾性理論に基づき以下のような関係が知られている²⁾。

$$L^2 = \frac{\pi^2 h^2}{\gamma} \quad (1)$$

式(1)における γ はEGの膜のひずみを表す定数であるため、このモデルによりリンクルの高さ h と幅 L の比例関係が説明できる。しかし、リンクルの高さ h と幅 L を決定づける因子としては基板とEGとの相互作用も考えられる。この場合、基板との相互作用を優先して幅 L を小さくしすぎるとリンクル部分の歪みでのエネルギー損失が生じる。したがってリンクルの高さ h と幅 L には上限と下限が存在し、そのな

かで最もエネルギー利得が良い形状を取ることが予想され、その特性を解明するには今後さらなる検証が必要である。

3.2 EGのスピンの磁性観測

ESR測定では誘電損失が致命的であるため伝導性のないSemi-Insulator SiC基板由来のEGに注目してスピン磁性の観測を試みた。Fig. 6に外部磁場をSiC基板面内に対して垂直(\perp)な方向に印加した条件下での未加熱SiC基板(a)、外部磁場を平行($//$)な方向に印加した条件下での未加熱SiC基板(b)、同様にSIEG1750 \perp (c)、SIEG1750 $//$ (d)、EtchedEG \perp (e)、EtchedEG $//$ (f)のESRスペクトルを示す。この測定における照射マイクロ波の出力はいずれも1 mWである。EG成長前の未加熱SiC基板においてはどちらの印加方向であっても $g = 2$ 付近に線幅 $\Delta H_{pp} = 0.8$ mT程度の常磁性スピンの信号が現れており(Fig. 4(a), (b))、磁場の印加方向での異方性を示さなかった。このピークはSiC基板内の炭素空孔に由来するものとされている³⁾。SIEG2150では基板由来の信号も含めてESR信号は消失して観測することができなかった。しかし、酸素プラズマエッチングによりSiC基板表面上のEGを取り除くと再びSiC基板由来のESR信号が現れた。これは、2150°Cで合成したEGではグラフェン層が厚く電気伝導性が高いため、誘電損失によるESR信号の消失が生じたと考えられる。一方、グラフェン層数の少ないSIEG1750 \perp では誘電損失が十分に抑制されEG存在下でも強度は減少したものの基板由来のESR信号が検出された(Fig. 6(c))。この信号減

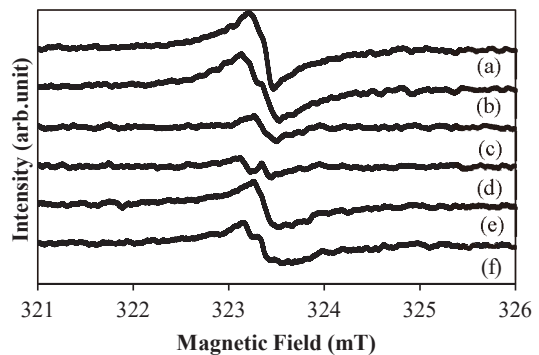


Fig. 6 ESR spectra (1 mW) for SiC \perp (a), SiC $//$ (b), EG1750 \perp (c), EG1750 $//$ (d), EtchedEG \perp (e), EtchedEG $//$ (f) (\perp : out-of-plane field, $//$: in-plane field)

少は、SiC基板表面に生成したEGの優れた電気伝導性によって生じた誘電損失によるESR信号の消失であると考えられる。一方、**SIEG1750//**では基板由来の信号減少に加えて $H = 323.4$ mT付近に線幅の狭い ($\Delta H_{pp} \sim 0.06$ mT), 新たなピークが出現した (**Fig. 6 (d)**)。このピークはSiC基板面内に磁場を印加すると消失し、SiC基板由来のピークのみ確認される。また、酸素プラズマエッチング後の**SIEG1750//**、**SIEG1750**上ではこのピークは消失し、再びSiC基板由来のESR信号がほぼ元の信号強度で現れた (**Fig. 4 (e), (f)**)。これは酸素プラズマエッチングによってSiC基板のEGが取り除かれ、誘電損失が抑制されたためであると考えられる。また、すべてのESR信号の強度を比較すると未加熱のSiC基板の強度が最も高いことからエッチング後においてもEGは完全には除去されず残留し、わずかに誘電損失が生じていると考えられる。

EG1750//において観測されたピークはSiC基板に重畳する形で現れ強い異方性を示すことからEGの電子状態に由来する常磁性共鳴が観測されたと考えられるが、異方性から予想される大きなスピン-軌道相互作用の起源などについて検証するため、ESR信号の励起マイクロ波強度依存性の測定を行った。**Fig. 7**に**SIEG1750**に磁場を基板面内平行に印加した (**SIEG1750//**)、低マイクロ波照射における規格化されたESRスペクトルを示す。EG由来のESRシグナルを見るために同じ条件で測定したSiC基板のESRスペクトルを差し引いてある。0.16 mWのデータにおいてフィッティングにより、EG由来のESRシグナルは g 値が $g = 2.00326$ 、線幅が $\Delta H_{pp} = 0.0662$ mTと得られた。マイクロ波出力に増加に伴いEG由来と思われるESRスペクトルは相対的に強度が急速に減少してスペクトル形状もひずみが生じるようになることから、観測されているEG由来のスピンは

スピン-格子緩和が極めて抑制された環境にあることがわかった。これは強い異方性の起源として大きなスピン軌道-相互作用があるとする都合わないため、今後温度変化の測定などを行いさらなる検証を行っていく予定である。

4. 結論

2種類のSiC基板から異なる温度でEGを合成した。両者の表面モルフォロジーはほぼ共通しているが、構造の特徴的な長さはN-dope SiC基板由来のEGはSemi-Insulator SiC基板由来のEGより約2倍大きいことがわかった。2150°Cで加熱したN-dope SiC基板上のEGでは古典的弾性体モデルで予想されるリンクルの高さとの比例関係が実験でも明らかになった。また、グラフェンの表面形状に起因する磁性についてESRで調べたところ、1750°Cで加熱したSemi-Insulator SiC基板上のEGにおいて異方性を持つEG起源と思われる常磁性スピンのピークが確認されたが、その異方性の起源などについては今後検証が必要である。

参考文献

- 1) 日向野敬太, 法政大学卒業論文(2017).
- 2) W. Bao, et al. *Nature Nanotechnology* **4**, (9) 562 (2009).
- 3) V. Ya.Bratus, et al., *Physica B* **308**, 621 (2001).

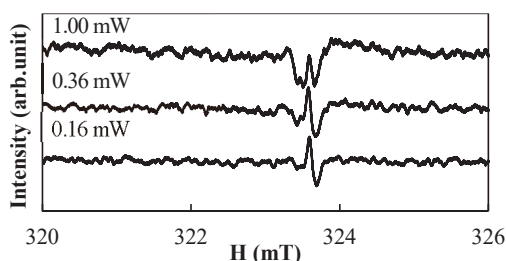


Fig. 7 Normalized ESR spectra for EG (1750°C) // with MW power of 0.16, 0.36, 1.00 mW.