

〈一般研究課題〉 高感度グラフェンセンサーの量産を目指す  
自立グラフェン膜の新規作製手法  
助成研究者 名城大学 成塚 重弥



## 高輝度X線源を用いたグラフェン析出成長の その場X線回折観察

成塚 重弥  
(名城大学)

## In situ X-ray diffraction measurement of graphene precipitation using high-intensity X-ray radiation

Shigeya Naritsuka  
(Meijo University)

### Abstract :

In situ X-ray diffraction was measured in a synchrotron radiation facility to study the mechanism of direct precipitation of graphene using nanodiamond as carbon source. Every process of the precipitation was successfully monitored by the method. In the experiment, the sample temperature was increased and kept at each step. Finally, it decreased to room temperature. The graphite (multilayer graphene) (002) diffraction peak was used to study the graphene precipitation. The intensity change of the peak gives the information about the growth speed of the graphene. It showed the temperature dependence with the activation energy of 1.9 eV. The energy possibly comes from the reaction barrier of the transformation of  $sp^3$  bonds of nanodiamond to  $sp^2$  ones of graphene. The in situ X-ray diffraction measurement is quite useful to monitor the graphene precipitation. The finding of the experiment will contribute to the progress of the applications of graphene in the variety fields.

### 1. はじめに

グラフェンはその優れた特性により、幅広い分野への応用が期待される2次元材料である[1,2]。我々は、グラフェンを直接サファイア基板上に析出成長する手法について研究している[3,4]。直接成長することにより、転写プロセスという、生産性が悪くグラフェンにダメージを与える問題の多

いプロセスを経ることなしに、デバイス作製のために必要なグラフェンが絶縁基板上に直接存在する構造を得ることが出来る。したがって、直接析出成長が実現されれば、高感度グラフェンセンサーを初めとするデバイスの生産性が大きく向上する。我々はナノダイヤモンドを炭素源として用いることで、低温でのグラフェンの直接析出成長にすでに成功している[5,6]。この結果は、生産時間・コストの低減のみならず使用できる基板材料の種類を広げる上でも有効である。しかしながら析出成長によるグラフェンを用いて優れたデバイスを実用化するためには、グラフェン品質のさらなる向上が避けて通れない課題である。グラフェンの成長メカニズムには不明な点も多く、成長メカニズムを解明することで成長を詳細に制御することが可能となる。直接析出成長では、グラフェンは触媒金属と基板表面との界面に析出するので、そのことが成長過程でのグラフェンの観察を難しくしており、成長メカニズムの解明は容易な課題ではない。本研究ではX線回折測定を用いグラフェン成長の様子をその場で観察し、メカニズムを解明することを目的とした。原子層1層と厚さが極限的に薄いグラフェンは、そのX線回折信号強度も弱く、通常の実験室レベルの測定装置では検出が困難である。そこで、放射光施設(SPring8)の発生する高輝度X線を用いたX線回折測定にてグラフェン成長過程のその場観察をおこなったので報告する。析出成長メカニズムの解明が進めば、成長パラメータが具体的にどのようにグラフェンの成長に効いているかが解り、効果的にグラフェンの品質向上をおこなうことが可能となる。

## 2. 試料および実験方法

SPring8のビームライン11XUに設置された分子線エピタキシー装置を用い、超高真空中でサンプルを加熱することで、グラフェンの直接析出成長をおこなった[7]。サンプル温度は545℃まで連続的に加熱し、60 min間保持した。その後、基板温度を575、610、620、660、700℃とステップ状に上昇させ、各温度で30 min保持しながら熱処理をおこなった。熱処理後はヒーターを切ることで、サンプルを自然冷却させた。以上の熱処理過程において、グラフェンが析出成長する様子をグラファイトの(002)回折点付近のX線回折パターンを観察することでモニターした。

図1に実験に用いたX線回折測定系の概略図を示す。ゴニオメータに固定された基板にX線を入射し、回折したX線を後方に備えた2次元X線検出器(PILATUS)で検出した。基板は、実験時には分子線結晶成長装置中に超高真空中で保持され、昇温中の酸化・汚染等から保護された。

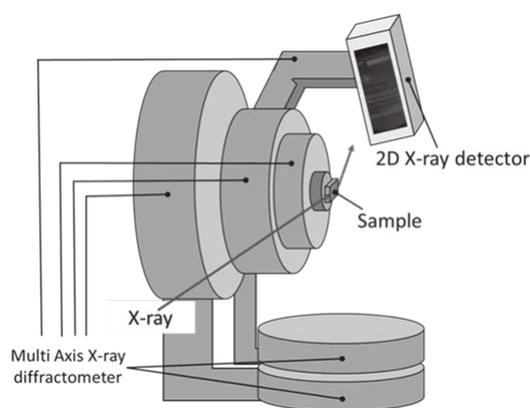


図1. 実験に用いたX線回折測定系

### 3. 実験結果

成長中の各温度で取得した2次元X線回折パターンを図2に示す。図の横軸が回折角に対応し、図の左側に向かって回折角が増加する。図の縦軸は基板面内方向の偏角に対応する。2次元回折パターンでは、バルク構造に対してはスポットが、2次元構造に対しては図の左右に伸びる直線的な回折があらわれる。図より、サンプルの温度を上げていくにつれ、図中の点線枠内に現れるスポット状のグラファイトの回折ピーク強度が強くなっていくことが分かる。この点線部分のピークの回折角はブラッグの式から算出したグラファイト(002)ピークに一致していることから、グラファイト(多層グラフェン)が昇温中に生成した過程をとらえたものと考えられる。図2(a)はサンプル温度545℃の時の回折パターンを示す。この段階では、点線枠内に回折ピークが観察されず、グラフェンがまだ成長していないことがわかる。一方、図2(b)はサンプル温度660℃時点の回折パターンであり、点線枠内に(002)回折ピークが観察される。同図(c)のサンプル温度700℃ではさらにその強度が強くなっていることがわかる。また、図2(d)は冷却後の回折パターンを示す。この場合、回折ピーク位置が他の温度の場合に比べ少しシフトしている。これは、熱膨張の影響により、基板ホルダーの位置が相対的に動いたためと考えられる。一方、同図(b)、(c)、(d)には(002)回折スポットの右側にライン状の回折ピークも観察される。これは、先に述べたように2次元状に形成したグラフェンに対応するピークと考えられるが、本報告書では、主に左側にあらわれたスポット状に観察されたグラファイトの(002)回折ピーク強度に関する検討をおこなう。このスポット状の回折ピークとグラファイトの(002)ピークとの回折角の良好一致は、成長したグラフェン層中に応力がほとんど存在しないことを意味しており、観察された多層グラフェンはNi触媒表面上に析出成長したものであることが解る。以下に示すように、本ピークの強度解析により、ナノダイヤモンドからグラフェンに変わる過程を詳細に観察・考察することが可能となり、析出成長を理解する上で、非常に有用なデータとなる。

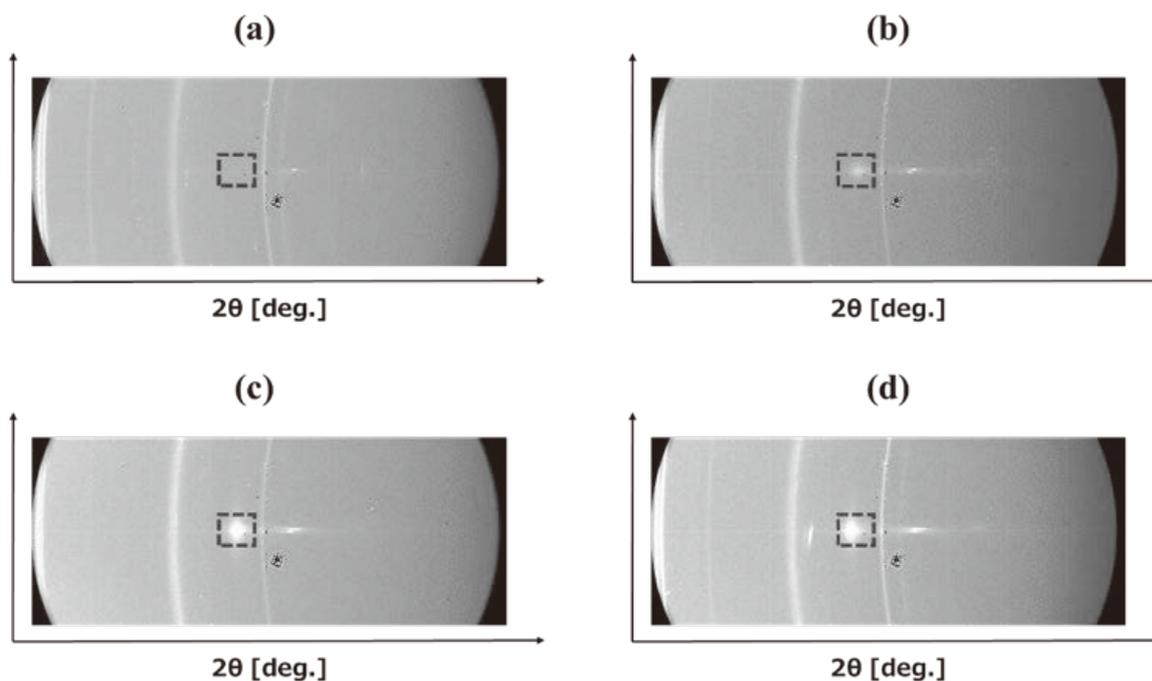


図2. 析出成長中のグラファイト(002)回折ピーク付近のX線回折パターン (a) 545℃、(b) 660℃、(c) 700℃、(d) 冷却後

グラファイト(002)回折ピーク強度の変化を図3にまとめる。横軸は時間、縦軸はグラファイト(002)の回折ピーク強度の変化を示す。図中の(i)~(vi)の領域は各熱処理温度545、575、610、620、660、700℃で保持した期間に対応する。例えば、(vi)の領域はサンプル温度を700℃で30 min保持した期間に対応している。このグラフから、加熱時間とともに回折ピーク強度が増加し、成長途中にグラフェンの膜厚が徐々に増加している様子が読み取れる。また、各温度領域で図3のグ

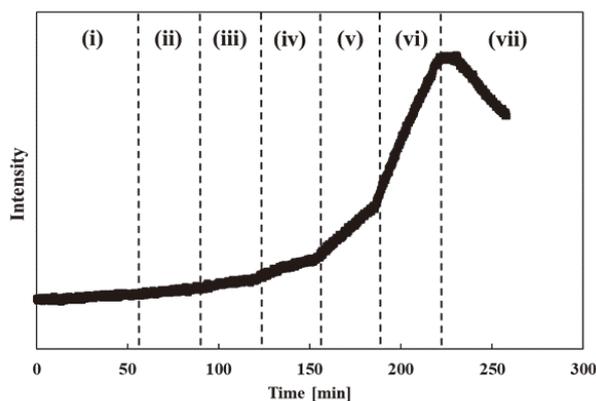


図3. グラファイト(002)ピーク強度の時間依存性

ラフは直線的であり、グラフの傾きすなわちグラファイト(002)の回折ピーク強度の増加率が一定であることが分かる。このことは、ピーク強度の増加率すなわちグラフェンの成長速度が成長温度によって決定されていることを示す。一方、図3(vii)の領域は冷却期間に対応する。析出法では、冷却時に触媒金属中に固溶した炭素が析出しグラフェンが成長するため、回折ピーク強度は増加するはずである。しかしながら、本実験では回折ピーク強度がむしろ減少している。このことは、冷却期間にNi層が大きく熱収縮し、その結果、グラフェン-Ni触媒層界面に応力が加わり、グラフェン層が歪みX線回折強度が減少してしまったことを意味する。

図4に回折ピーク強度の増加量すなわちグラフェンの成長速度をアレニウスプロットした関係を示す。図の各点は図3の(iii)~(vi)の4つの領域に対応している。図より、これらの4点はほぼ直線上に存在することが分かる。このことは、成長速度の温度依存性がある活性化エネルギーを持つことを示す。直線の傾きよりグラフェン成長の活性化エネルギーは約1.9 eVと見積もられた。

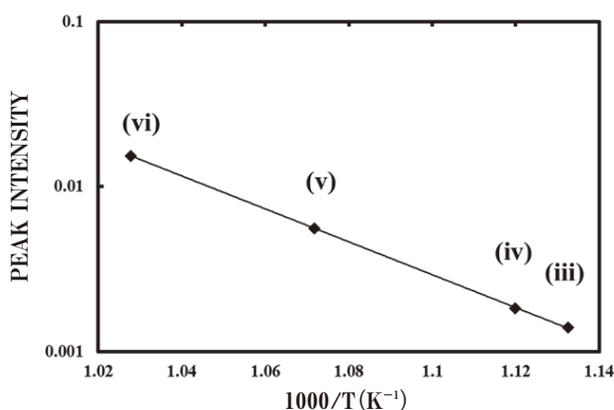


図4. グラファイト(002)ピーク強度の変化率のアレニウスプロット

本実験でのグラフェンの成長速度は主に炭素原料であるところのナノダイヤモンド

ンド( $sp^3$ 結合)がグラフェン( $sp^2$ 結合)に変わる速度で決まる。よって、それが持っている活性化エネルギーを持っていることを意味する。図5にグラフェンの成長のモデル図を示す。図の上側がナノダイヤモンド層であり炭素の供給源である。この部分のナノダイヤモンドがNi界面でグラフェンを生成させる。ナノダイヤモンドは炭素の $sp^3$ 結合を持っており、この結合はグラフェン中の炭素が持つ $sp^2$

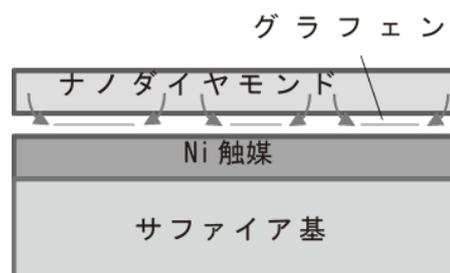


図5. グラフェン析出成長のモデル

結合より不安定であり、昇温中にNi層の触媒効果の助けもあり、 $sp^3$ から $sp^2$ へと炭素の結合形態が

変化したものと考えられる。この反応のバリアーがグラフェンの生成における律速過程となっており、実験で得られた活性化エネルギーを決めたものと予想される。

#### 4. まとめ

高輝度X線を用いたその場X線回折測定により、サファイア基板上でのグラフェンの直接析出成長過程をその場で観察した。その結果、グラフェンの成長速度は、成長温度依存性を持ち、その活性化エネルギーは1.9eVであることが解った。この活性化エネルギーは、ナノダイヤモンド(sp<sup>3</sup>結合)構造が分解し、グラフェン(sp<sup>2</sup>結合)が形成される反応の障壁に対応し、グラフェンの析出成長は主にこの過程により成長速度が律速されていることが考えられる。今回の実験により、グラフェンの析出成長速度が温度の関数であることを初めて実験的に明らかにした。以上の様に、成長その場観察は成長メカニズムの解明のために有効であり、グラフェンの生成過程を理解してゆく上で重要な手段といえる。

#### 謝辞

本研究の一部はJSPS科研費No.25000011, 26105002, 15H03559、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業(No. A-18-QS-0008, A-18-QS-0028, A-19-QS-0009, A-19-QS-0028, A-20-QS-0028, A-21-QS-0006, A-21-QS-0028)の補助によっておこなわれたものである。また、本放射光実験はSpring8、ビームラインBL11XUにて、実験課題(Nos.2016A1003, 2017B3584, 2018A3588, 2018B3588, 2019A3589, 2019B3587, 2020A3587, 2021A3587, 2021B3587)として実施されました。その場X線回折測定に際しては、量子科学技術研究開発機構の高橋正光氏、佐々木拓生氏、藤川誠司氏に大変お世話になりました。感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [2] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005) 10451.
- [3] Jumpei Yamada, Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 100302-1-4.
- [4] Jumpei Yamada, Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, Seiji Fujikawa, Takuo Sasaki, and Masamitsu Takahashi, and Shigeya Naritsuka, *J. Cryst. Growth*, 555 (2021) 125969.
- [5] 檜尾 達也、中島 諒人、山田 純平、上田 悠貴、丸山 隆浩、成塚 重弥、第67回応用物理学会春季学術講演会、上智大学四谷キャンパス、東京、3月12日-15日、(2020) 14p-A403-12.
- [6] 山本 大地、山田 純平、上田 悠貴、藤原 亨介、丸山 隆浩、成塚 重弥、第10回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、名古屋大学、名古屋、7月12-13日(2018) Th-P28.
- [7] Shigeya Naritsuka, Jumpei Yamada, Yuki Ueda, Asato Nakashima, Tatsuya Kashio, Takahiro Maruyama, Seiji Fujikawa, Takuo Sasaki, and Masamitsu Takahashi, *J. Cryst. Growth*, 549 (2020) 125861.