

アモルファス SiC 薄膜から形成されたエピグラフェンの
バンド構造および化学状態の評価
**The Energy Band Structure and The Chemical State Analysis
for The Epitaxial Graphene Made from The Amorphous SiC Film**

舘野 泰範^{a)}, 米村 卓巳^{a)}, 三橋 史典^{a)}, 河内 剛志^{a)}, 岡田 政也^{a)}, 吹留 博一^{b)}
Yasunori Tateno^{a)}, Takumi Yonemura^{a)}, Fuminori Mitsuhashi^{a)}, Tsuyoshi Kochi^{a)},
Masaya Okada^{a)}, and Hirokazu Fukidome^{b)}

^{a)}住友電気工業株式会社, ^{b)}国立大学法人東北大学
^{a)}Sumitomo Electric Industries, Ltd., ^{b)}Tohoku University

SiC 単結晶基板上にスパッタ法によりアモルファス SiC 薄膜を形成し, そのアモルファス SiC 薄膜のみ, 熱昇華法によりグラフェン化させて形成したエピグラフェンについて, グラフェンと基板間の化学状態, および SiC 基板のエネルギーバンドの変化に関して, 硬 X 線光電子分光 (HAXPES) による分析を行った. 分析試料は, SiC 単結晶基板の Si 面, C 面それぞれにグラフェンを形成したものを用意し, またエピグラフェン層上部にはチャージアップ防止とエネルギー校正のための Au を約 5 nm 蒸着によって形成している.

それぞれのサンプルの C1s スペクトルを取得したところ, C 面上グラフェンでは, グラフェンを形成する sp² 結合(σ 結合)と, 基板の Si-C 結合が明瞭に確認された. また, 光電子取り出し角(TOA)を変えた Si1s スペクトルデータから, C 面上グラフェンと, Si 面上グラフェンとでは, SiC 基板最表面のバンド曲がり逆になっていることが分かった.

キーワード: グラフェン, グラフェン/基板界面, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的:

グラフェンをチャネル層に用いたグラフェントランジスタ(GFET)は, 非常に高いキャリア移動度をもつため, テラヘルツ帯, サブミリ波帯などの通信用途・電波天文用途などに使用されるキーデバイスとしての研究が盛んである.

しかし, 現状のグラフェンデバイス開発では, グラフェン材料に関し大きな課題が二つある. 一つは, 基板上での面内均一性改善である. グラフェンは, 膜質(とくに結晶欠陥)や層数が異なると移動度やバンドギャップなどの物性値が大きく変化するため, できるだけ高い面内均一性を実現する必要がある. 二つ目は, グラフェンの単結晶ドメインのサイズ拡大である. 結晶ドメインの境界をまたいでキャリアが輸送されると, その境界でキャリア散乱により移動度が著しく悪化する. 従って, 上記のテラヘルツ帯動作を目指す場合, トランジスタの真性部分は単結晶ドメインであることが必須であり, ドメインサイズは数十 μm~100 μm 以上を実現せねばならない.

これらの課題を解決するため, 我々はスパッタ SiC 薄膜をグラフェン化する技術を開発中である[1]. 具体的には, まず SiC 単結晶基板上にスパッタによってアモルファス SiC 薄膜を形成し, そのスパッタ SiC 薄膜のみをグラフェン化させるというものである. これは, 単結晶に比べアモルファスの方がグラフェン形成の起点が多いことに着目した手法である. スパッタ膜 SiC 層の Si 組成と膜厚を制御することで, 層数分布については非常に均一なグラフェンが得られることを確認できている.

さて, このスパッタ膜 SiC グラフェンについて, 膜質や均一性, またキャリア移動度を改善するためには, グラフェンの状態やグラフェンと SiC 基板の界面状態についての理解が必須である.

そこで, BL46XU の HAXPES 評価を利用して, スパッタ膜グラフェン/SiC 基板の界面状態, SiC 表面のポテンシャル変化, グラフェン表面から SiC 基板表面近傍にいたるエネルギーバンド構造を解析した.

実験：

図 1 にグラフェン試料形成の模式図を示す。まず、半絶縁性 6H-SiC 基板上にスパッタ法によりアモルファス SiC 薄膜を形成する。つぎに熱昇華法により SiC スパッタ膜をグラフェン化し、最後にグラフェン上に HAXPES 測定時のエネルギー校正のための Au を約 5 nm 蒸着している。

今回は SiC 単結晶基板の C 面上にグラフェンを形成したもの(サンプル#1), Si 面上にグラフェンを形成したもの(サンプル#2)の 2 種類のサンプルを用意した。

HAXPES 測定時には、試料表面の Au の一部にカーボンテープを貼り付け、サンプルホルダーのグラウンド面との間に導通を設けることで、チャージアップを抑制している。

HAXPES 測定は、SPring-8 の BL46XU にて実施した。励起 X 線エネルギーは 7.94 keV, 光電子取り出し角(TOA)は 80°, 30°の 2 水準とした。光電子検出には半球型電子アナライザを用いている。



図 1. 評価サンプルの形成手順模式図

結果および考察：

図 2(a)にサンプル#1 (C 面上グラフェン)の, TOA = 80°, 30°の場合の C1s スペクトルを示す。

束縛エネルギー 284.8 eV のピークはグラフェンの sp^2 結合(σ 結合)によるものであり, 282.8 eV には SiC のピークが観測された。なお, 上記の束縛エネルギーの値は, いずれも文献などの報告例よりも約 0.3 eV 高くなっているが, これは, 反跳効果(Recoil Effect)によるものと考えられる[2]。すなわち, HAXPES では入射 X 線のエネルギーが高いため, 炭素原子のような軽元素は入射光によりはじき飛ばされ, その運動エネルギー分が見かけ上, 束縛エネルギーのずれとして観測されたものと考えられる。今回の評価サンプルとは異なるが, 我々は, 同一のグラフェンを, 入射 X 線のエネルギーを変えて評価する実験を行い, $h\nu = 7940$ eV と $h\nu = 350$ eV のものでは sp^2 の束縛エネルギーに 0.33 eV のズレがあることを確認している[3]。

図 2(a)において, sp^2 結合スペクトルの半値幅は, SiC 単結晶基板の最表面をグラフェン化した通常のエピグラフェンと同程度であることが確認できた。これは, スパッタ SiC 薄膜(アモルファス SiC 膜)からも結晶性の良好なグラフェンが形成できていることを示している。

また, TOA=80°と 30°の結果を比較すると, TOA が大きいほど sp^2 に対する SiC のスペクトル面積比が増えていき, sp^2 結合は間違いなく SiC 表面側に存在することも確認できた。また, sp^2 と SiC のピーク間の 284 eV 付近の光電子強度が, TOA が小さくなるほど増えていることが分かる。これは, グラフェン表面に存在するものと考えられる。このピークの帰属については現在, 解析・考察を進めている。

図 2(b)はサンプル#2 (Si 面上グラフェン)の C1s である。

サンプル#2 では, 明瞭なスペクトルピークは 284 eV に観測される一つのみであった。我々はこのピークは SiC であると考え。本来, SiC の束縛エネルギーは図 2(a)のように 282.8 eV に観測されるはずであるが, 今回の実験ではチャージアップによって 1 eV 程度, エネルギーがずれてしまったと解釈している。図 3(a), (b)に同時に取得したサンプル#1, #2 の Si1s スペクトルを示すが, やはり#2 では SiC のスペクトルが 1 eV 程度高い方にずれていることが分かる。今回, サンプル最表面にチャージアップ防止用に Au を蒸着しているが, サンプル#2 の場合はその効果が十分ではなかったと考えられる。

さて、図 2(b)では TOA=30°の場合、285 eV 近傍にスペクトルの盛り上がりが観測される。これは Si 面グラフェンで形成されるバッファ層であると考えられる。Si 面グラフェンの場合、グラフェンと SiC 基板の間に、C(炭素)がグラフェンのように 2 次元状に結合しているが、その一部の C が、基板の Si との間に共有結合をもつ層が形成される。すなわち、スパッタ膜グラフェンの場合でも、通常のエピグラフェンと同様に Si 面の場合、バッファ層が形成されることか確認できた。

図 2(b)では、 sp^2 結合によるスペクトルは明瞭には観測されなかった。今回のサンプルは、バッファ層が形成された後に、グラフェン層がまだ形成されていない可能性があるものと思われる。この点については、継続して検討、解析を進めたい。

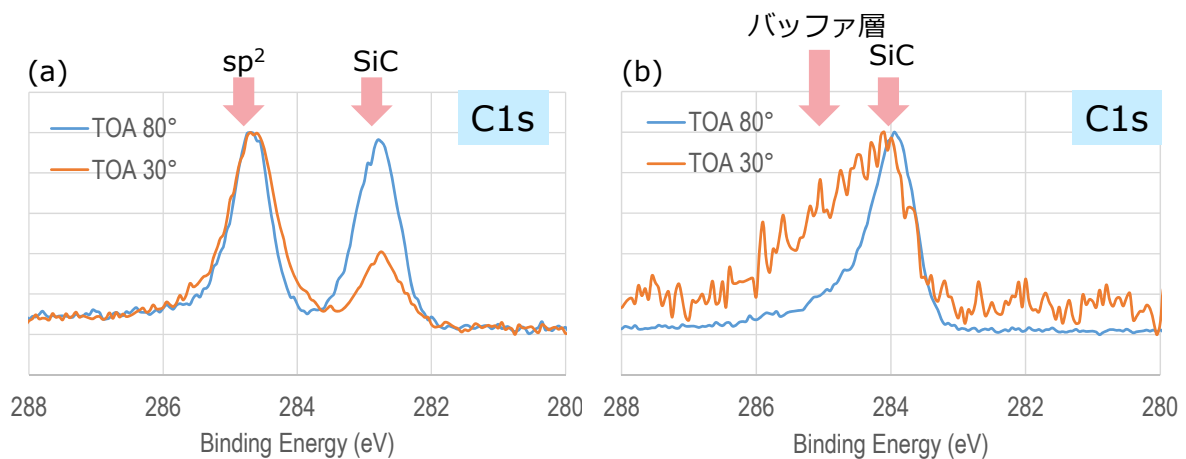


図 2. (a)サンプル#1, (b)サンプル#2 の C1s スペクトル. TOA=80°, 30°の場合を示す。

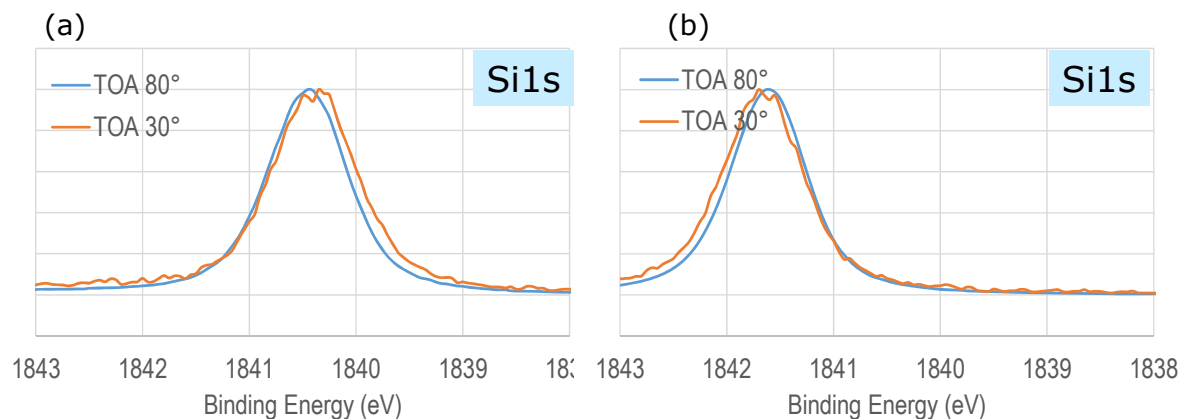


図 3. (a)サンプル#1, (b)サンプル#2 の Si1s スペクトル. TOA=80°, 30°の場合を示す。

次に、図 3(a), (b)の Si1s について、光電子取り出し角(TOA)依存について考察する。図 3 の単一のスペクトルは SiC によるものと考えられ、まだ前述のように(b)ではチャージアップによって 1 eV 程度高いエネルギー側にずれているものと解釈される。さて、サンプル#1(a)では、TOA=30°のスペクトルが低い束縛エネルギー側にシフトしているのに対し、サンプル#2(b)では逆に高束縛エネルギー側にずれていることが分かる。

この結果は、図 4 に示すとおり、サンプル#1(C 面, 図 4(a))では、SiC 基板のエネルギーバンドが表面側で低ポテンシャル側に曲がっていると解釈される。対して、サンプル#2(Si 面, 図 4(b))では逆に表面側で下側に曲がっていると考えられる。

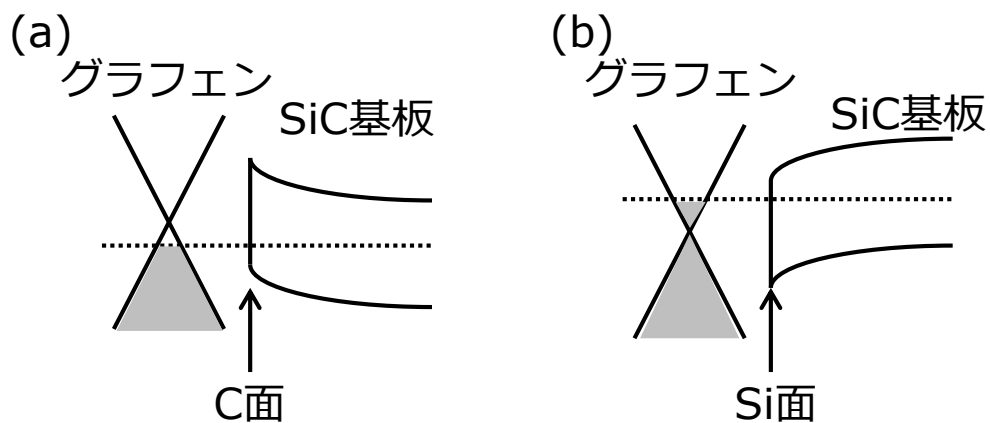


図 4. (1)サンプル#1(C 面), (b)サンプル#2 (Si 面)のエネルギーバンドの概念図

まとめと今後の課題：

今回、スパッタ膜グラフェンについて、グラフェンの化学状態について解析した。その結果、スパッタ膜グラフェンは、通常のエピグラフェンと同じ化学状態であることが確認できた。また、C 面, Si 面それぞれの SiC 基板の表面側のエネルギーバンド曲がりについての知見も得られた。

今後、スパッタ膜グラフェンについて、さらに他の物性や電気的特性についての実験、評価をすすめたい。

参考文献：

- [1] F. Mitsuhashi, et al., *MRS Advances*, **635**, pp.1 (2016)
- [2] Y. Tanaka, et. al., *Phys. Rev. B* **75**, 233404 (2007)
- [3] 館野, SPring-8 産業利用課題実施報告書 2015A1974