

Cu-Ni 薄膜を用いた二層グラフェンの選択成長とそのメカニズム

Selective growth and mechanism of bilayer graphene on Cu-Ni binary catalysts

九大院総理工¹, 九大先導研², JST さきがけ³ ○竹崎 悠一郎¹, 辻 正治^{1,2}, 吾郷 浩樹^{1,2,3}¹Grad. Schl. Eng. Sci., Kyushu Univ., ²Inst. Mater. Chem. Eng., Kyushu Univ., ³PRESTO-JST○Yuichiro Takesaki¹, Masaharu Tsuji^{1,2}, Hiroki Ago^{1,2,3}

E-mail: ago@cm.kyushu-u.ac.jp

【背景】グラフェンはその優れた特性からタッチパネルの透明電極やトランジスタとしての応用が期待されている。しかし、単層グラフェンはバンドギャップをもたず、またシート抵抗を十分に低くできないため、それらの解決策が必要とされている。二層グラフェンへの垂直電場印加によるバンドギャップ形成[1]や、三、四層グラフェンによるシート抵抗の低減というように、二層以上での厳密な層数制御によってデバイス応用へつながると考えられている。特に、他のバンドギャップ形成法と比較して、二層グラフェンへの垂直電場印加は大面積で均一なデバイス作製に非常に有効である。大面積に低コストでグラフェンを合成する方法である化学気相蒸着(CVD)法では、Cu が触媒として広く利用されるが、Cu は炭素固溶度が低いため、二層以上のグラフェンを均一に成長させることが困難である。そこで、近年では Cu に炭素固溶度の高い Ni を組み合わせることで、二層から四層程度までグラフェンの層数制御が試みられている[2-4]。しかし、二層グラフェンの層数均一性に関する解析は十分とはいえず、さらにはグラフェンの積層様式についても詳細はよく分かっていない。そこで我々はサファイア c 面基板を用い、fcc(111)の結晶面を持つ Cu-Ni 合金薄膜を作ることで、グラフェンの層数制御と積層様式について検討を行ったので報告する。

【結果と考察】サファイア c 面基板上に Ni と Cu を RF スパッタにより堆積させ、H₂ アニールした後、CH₄/H₂/Ar 混合ガスで大気圧下での CVD を行った。グラフェンの層数と積層様式は、シリコン基板 (SiO₂/Si) に転写したサンプルを用い、光学顕微鏡とラマン分光を中心に評価を行った。

我々のこれまでの研究から、Ni 濃度を 9~33%と変化させることで、グラフェンの層数が増えることを確認している[5]。今回は均一な二層グラフェンを選択的に成長させるため、Ni 濃度 20%の積層触媒を用いて成長条件の影響を検討した。その結果、CH₄・H₂ 濃度に加え、冷却時の温度プロファイルが二層目の成長に大きな影響を与えることを見出した。これは一層目のグラフェンが表面反応で成長するのに対し、二層目以降が析出反応で生成することに起因していると解釈している。図 1 は徐冷中に一定温度に保持することによって得られた結果であり、ほぼ全面を二層グラフェンが覆っている。この結果は、冷却速度を遅くすることで触媒内部に固溶していた炭素原子が、触媒の準表面を拡散しながら析出するためではないかと推測している。当日は、AB 積層の割合についても議論を行う予定である。今後、Ni 濃度の高い触媒において、同様の冷却操作を行うことで三層以上の均一な層数制御も期待される。

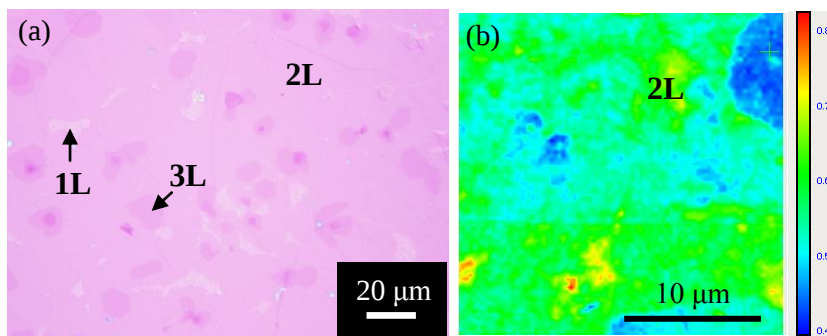


Fig. 1 (a) Optical micrograph of transferred CVD graphene mainly consisting of bilayer graphene. (b) Raman mapping image of I_{2D}/I_{1G} intensity ratio.

- 【参考文献】 [1] Y. Zhang *et al.*, *Nature*, **459**, 820 (2009). [2] Y. Wu *et al.*, *ACS Nano*, **6**, 7731 (2012). [3] Z. Sun *et al.*, *ACS Nano*, **6**, 9790 (2012). [4] W. Liu *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 907 (2014). [5] 竹崎他, 第 74 回応物秋季講演会, 17p-B13.