19a-B3-6

銅表面におけるグラフェン成長のダイナミックス

Dynamics of graphene growth on Cu surface

九大院総理工 [1]，NTT 基礎研 [2]，九大先導研 [3]，JST さきがけ [4]
○太田 勇二郎 [1]，水野 清義 [1]，日比野 浩樹 [2]，辻 正治 [1,3]，吾郷 浩樹 [1,3,4]
([1]Grad. Schl. Eng. Sci., Kyushu Univ., [2]NTT Basic Res. Lab., [3]Inst. Mater. Chem. Eng., Kyushu Univ., [4]PRESTO-JST) ○Yujiro Ohta[1], Seigi Mizuno[1], Hiroki Hibino,[2] Masaharu Tsuji[1,3], Hiroki Ago[1,3,4]
E-mail: ago@cm.kyushu-u.ac.jp

【背景】Cu を触媒として用いる CVD 法は、大面積の単層グラフェンを合成する有望な方法として活発に検討されている [1]。我々は、これまでサファイアや MgO 単結晶上に堆積させた Cu(111) と Cu(100)薄膜を用い、結晶面がグラフェンのドメイン構造に与える影響等について検討してきた [2-5]。そして、Cu(111)の上では、図 1 に示すように、単層グラフェンが方位を揃えて成長することを明らかにしている。一方、近年では、グラフェンの大ドメイン化の促進のため、Cu の融点（1083 °C）に近い温度（例えば 1075 °C [5]）での CVD が行われる傾向にある。このような融点に近い Cu 触媒の表面でグラフェンがどのように形成されていくかという点は基礎的にも興味深く、また大ドメイン化を進めていくためにも重要な知見となることが期待される。そこで、Cu(111)薄膜を用いて、様々な CVD 温度で合成したグラフェンの方位を検討することにより、Cu 表面のダイナミックスに関する知見を得ることを試みたので報告する。

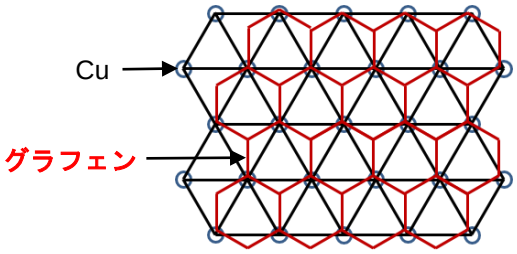

Fig. 1　Atomic model of graphene grown on Cu(111) surface

【実験方法】スピネル（$MgAl_2O_4$(111)）単結晶基板を用い、高温 RF スパッタリングにより 500 nm 厚の Cu(111)薄膜を作製した。それを管状炉にセットし、H_2/Ar 中で還元した後、900-1070 °C で CH_4/H_2/Ar を用いた大気圧 CVD によって単層グラフェンを合成した。合成後に、SEM、低エネルギー電子回折(LEED)、及び低エネルギー電子顕微鏡(LEEM)を用い、グラフェンのドメインサイズや方位に関して評価を行った。

【結果と考察】SEM による観察では、CVD 温度を上げるにつれて核生成密度が減少し、かつドメインサイズが大きくなることが分かった。この結果は、高温での触媒反応によりメタン分解が促進されるとともに、Cu 表面での炭素拡散が促進されることを反映していると考えられる。次に、異なる CVD 温度で Cu(111)全面を覆う単層グラフェン膜を合成し、その LEED 測定を行った（図２）。900-1020 °C で成長させた場合には、既報と同様[2-4]、図 2a に示すシャープな六個の回折スポットが得られ、グラフェンの方位がほぼ完全に制御されていることが確認された。しかし、1050, 1070 °C と温度を上げていった場合には、図 2b, c に示すように、グラフェンの方位が回転しやすくなることが明らかとなった。これは、CVD の温度が Cu の融点に近づくことにより、Cu(111)の格子の熱的なゆらぎが起こり、それがグラフェンの方位に反映されたものと考えている。この結果は、Cu 表面でのグラフェン成長が非常にダイナミックな状態で起こっていることを示唆しているものと考えられる。

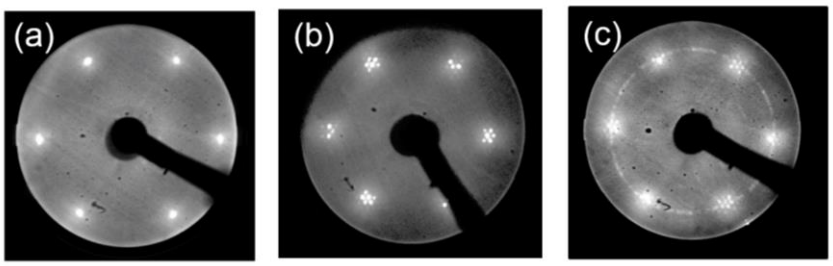

Fig. 2　LEED patterns of single-layer graphene grown on Cu(111) at 1000 ºC (a), 1050 ºC (b), and 1070 C º(c).　Electron energy is 100 eV.

【参考文献】

[1] X. Li *et al.*, *Science*, **324**, 1312 (2009). [2] H. Hu *et al.*, *Carbon*, **50**, 57 (2012). [3] C. M. Orofeo *et al.*, *Carbon* **50**, 2189 (2012). [4] Y. Ogawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2228 (2012). [5] H. Ago *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **6**, 75101 (2013).

© 2014 年　応用物理学会