

紫外可視光を用いたグラフェン CVD 成長のリアルタイム観察

Real-time monitoring of graphene CVD growth using UV-visible light

NTT 物性科学基礎研¹, NTT NPC² ○小川 友以¹, 俵 毅彦^{1,2}, 谷保 芳孝¹NTT BRL¹, NTT NPC² ○Yui Ogawa¹, Takehiko Tawara^{1,2}, Yoshitaka Taniyasu¹

E-mail: yui.ogawa.er@hco.ntt.co.jp

グラフェンをはじめとした原子層二次元物質 (2D 物質) の成長には、大面積基板上への合成が可能な化学気相成長 (CVD) 法が広く用いられている。2D 物質の成長メカニズムの解明、層数や被覆率の制御性向上には、成長過程のリアルタイム観察が有効である。グラフェン成長のリアルタイム観察では、電子線や基板からの熱輻射 (赤外線) などが利用されている^[1, 2]。しかし、電子線は高真空の条件下でしか用いることができず、大気圧から低真空の成長条件で行われる CVD の観察には不向きである。また、2D 物質の CVD に広く利用されているホットウォール炉では、加熱ヒーターからの熱輻射が観察像に重畳しやすく、基板からの熱輻射を用いる手法も困難である。本研究では、紫外/可視光を用いてグラフェンの CVD 成長をリアルタイム観察した結果を報告する。

グラフェンの CVD 成長には、石英管を電気炉で囲んだホットウォール型の反応炉を用いた。グラフェンは、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ 単結晶上にスパッタリングにより堆積した Cu 上に成長した。原料ガスには CH_4 、キャリアガスは Ar および H_2 を用いた。成長温度は $1000\text{--}1060^\circ\text{C}$ 、成長圧力は $9.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とした。リアルタイム観察のため CVD 装置に反射型顕微光学系を構築した。電気炉の一部に穴を開け、グラフェン成長表面に紫外/可視光を照射し、その反射光を CCD カメラに結像した。

まず、Cu 上グラフェンのリアルタイム観察に適した波長域を検討するため、グラフェンと Cu の複素屈折率、フレネルの式を用いて、光学反射率を計算した。図 1 に、単層グラフェンが Cu 上に積層した構造の反射率 $R_{\text{G-Cu}}$ と Cu 表面の反射率 R_{Cu} の比 $R_{\text{G-Cu}}/R_{\text{Cu}}$ を示す。近赤外域から可視・近紫外域へと波長が短くなるにつれて、反射率比は減少する。波長 270nm 近傍の遠紫外域においては、グラフェンの M 点近傍の光学遷移に由来して反射率比は大きく増加する。グラフェンが Cu 上を部分的に被覆している表面を観察した場合、 $R_{\text{G-Cu}}/R_{\text{Cu}} < 1$ の波長域においてグラフェンは Cu 表面に対して暗く、一方、 $R_{\text{G-Cu}}/R_{\text{Cu}} > 1$ の波長域においては明るく観察される。なお、グラフェンの成長温度付近の 1050°C における熱輻射エネルギーの波長依存性 (図 1、水色破線) から、波長 600 nm 付近から長波長側の赤外域にかけて熱輻射エネルギーが増加し、この迷光によりリアルタイム観察が困難になる。

これより本研究では、波長 600 nm 以下の紫外・可視域の光源を用いてグラフェン CVD 成長のリアルタイム観察を行ったところ、成長時間の経過に伴って、Cu 上にグラフェンが核形成し、そのドメインサイズが拡大していく様子を明瞭に観察することができた。図 2 は (a) 波長 265 nm および (b) 365 nm の光源を用いて観察したグラフェン CVD 成長中 (1060°C) の表面観察像である。一例として、グラフェンが形成している領域を点線で囲って示す。グラフェンの形成は、CVD 成長後のラマン分光測定からも確認している。図 2 において、グラフェンは Cu 表面に対して、波長 265 nm では明るく、波長 365 nm では暗く観察されており、これは計算結果 (図 1) と良く一致している。CVD 成長条件 (成長温度やガス比) によってグラフェンの成長速度が変化する様子も観察されており、本手法はグラフェン CVD 成長のメカニズム解明やリアルタイム制御の手法として期待できる。

[参考文献]

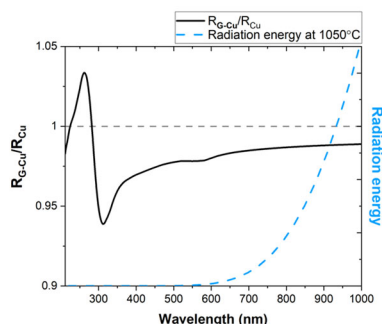
1. Z. Wang *et al.*, *ACS Nano* **9** 1560 (2015). 2. T. Terasawa *et al.*, *Nat. Commun.* **6** 6834 (2015).

Fig. 1. Calculated optical reflectance ratio of single-layered graphene on Cu to bare Cu, and a radiation energy at 1050°C as a function of wavelength.

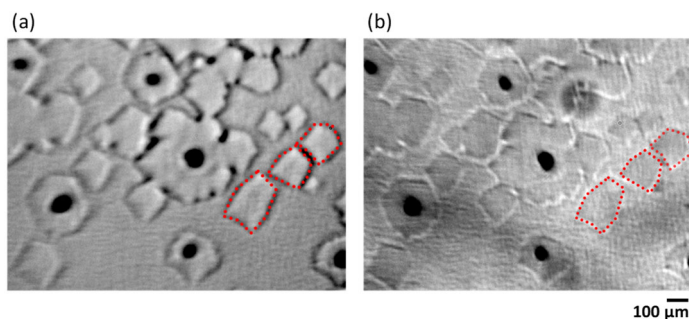


Fig. 2. Reflective optical micrographs of graphene on Cu at 1060°C with illumination light having a peak wavelength of (a) 265 nm and (b) 365 nm .