

グラファイト表面上に気相成長したグラフェンの STM 構造解析

層間相互作用の弱い乱層構造をもつ多層グラフェンは、多層でありながら単層の電子構造を有するため優れた電子移動度と、多層化による高い伝導度の両立が可能な新しい材料として注目されています。多層グラフェンの一般的な合成法として、ニッケル金属触媒を用いた化学気相成長 (CVD) 法が挙げられます。このような従来の手法では、液相－固相反応プロセスにより多層グラフェンを形成するため、最安定構造である周期的な積層構造 (AB 積層) が形成されます。すなわち、準安定構造である“乱層積層”を自在に形成・制御できる成長技術の確立は未開拓でした。私たちは、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) をテンプレートとした気相－固相反応プロセスにより多層グラフェンの形成を可能とし、ラマン分光解析から乱層構造を有していることを見出してきました。今回の設定全圧は 1×10^3 Pa, 加熱温度は 1100 °C です。キャリアガスとしてアルゴンを用い、マスフローコントローラーで流量を制御しながら、反応ガスであるエタノールおよび水をそれぞれ 1 sccm および 0.4 sccm にて導入しました。ここで、エタノールは炭素供給源、水はエッチング材として機能します。本課題では、上の条件で成長したグラフェン層の STM 観察から、結晶性や成長機構の解明を検討しました。

大気雰囲気中の観察で得られた STM 像を Fig. 1 に示します。成長前の HOPG 表面では観察されなかったらせん転位をもつ渦巻き成長が見られます。さらに、ステップの形状が六回対称であることから、アームチェア、あるいはジグザクエッジで成長速度が律速されていることが明らかになりました。高分解能の STM 像 (Fig. 2) では、ハニカム構造を形成した炭素原子サイトがドット状のコントラストとして観察されており、空乏や sp^2 と sp^3 の混在などの欠陥に帰属されるコントラストが見られないため、高結晶性のグラフェン層が形成していることが分かります。これは、マクロスケールの情報を与えるラマン分光観察の結果と良い一致を示しています。以上のように、HOPG をテンプレートとしたグラフェンの結晶成長法は、乱層積層した多層グラフェン構造の形成に大変有効であることが明らかとなりました。

今後は、核形成頻度の制御や沿面成長の促進により、数百 nm スケールのドメインサイズをもつ高結晶性グラフェン層の形成技術を確認し、多層グラフェンのキャリア伝導メカニズムにおける乱層積層効果の解明を進めます。

なお、本研究は大阪大学大学院工学研究科の小林慶裕先生と根岸良太先生との共同で進められています。

(高城大輔, 根岸良太, 小林慶裕)

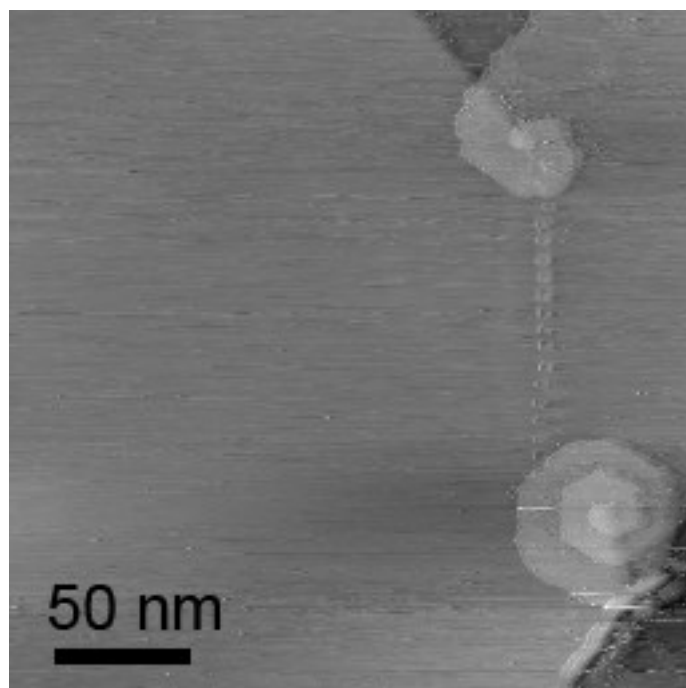


Fig. 1. STM image of the graphene grown on the graphite template. The spiral growth with the screw dislocation is observed.

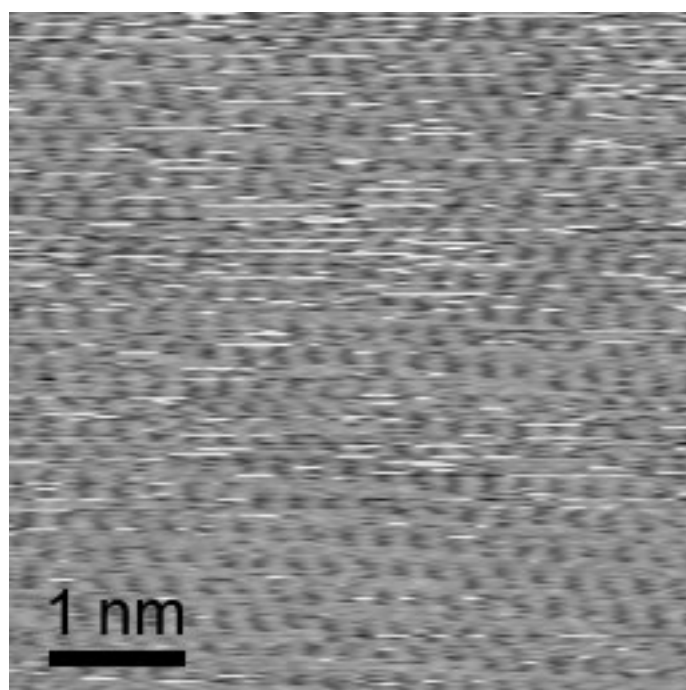


Fig. 2. High-resolution STM image of the grown graphene layer. The threefold symmetric pattern of the carbon atom sites is shown without the depletion and the amorphous region such as a coexistence of sp^2 and sp^3 orbitals.