

博士学位論文

グラフェン/炭化ケイ素ヘテロ構造における
表面・界面構造制御に関する研究

(Structural control of surface and interface
in graphene/SiC heterostructure)

2024年1月

名古屋大学 大学院工学研究科
化学システム工学専攻

榊原 涼太郎
Ryotaro Sakakibara

—目次—

第1章 緒言.....	1
1.1. はじめに.....	1
1.2. グラフェンの構造と物性.....	1
1.3. SiC の結晶構造と基板表面形態.....	3
1.4. SiC 熱分解法によるグラフェン成長.....	7
1.4.1. Si 面上グラフェンの特徴.....	9
1.4.2. C 面上グラフェンの特徴.....	13
1.5. 本研究の目的.....	16
参考文献.....	18
第2章 実験方法.....	21
2.1. 試料作製方法.....	21
2.1.1. SiC 基板の前処理.....	21
2.1.2. 水素エッチング処理.....	21
2.1.3. SiC 熱分解法によるバッファー層およびグラフェン成長.....	21
2.2. 試料評価方法.....	22
2.2.1. 原子間力顕微鏡.....	22
2.2.2. 角度分解光電子分光.....	22
2.2.3. 低エネルギー電子顕微鏡.....	22
2.2.4. Raman 分光.....	23
2.2.5. 透過型電子顕微鏡.....	23
2.2.6. X 線光電子分光.....	24
参考文献.....	25
第3章 4H-SiC 基板表面におけるステップアンバンチング現象.....	26
3.1. SiC 基板表面におけるステップアンバンチング現象.....	26
3.2. 実験方法.....	27
3.3. 実験結果.....	28
3.4. ステップアンバンチング現象のメカニズム考察.....	33
3.5. まとめと展望.....	35

参考文献	37
第 4 章 C 面上多層グラフェンの回転角制御	39
4.1. C 面上グラフェンにおける回転積層	39
4.2. 実験方法	40
4.3. 実験結果	40
4.3.1. On-axis 基板上多層グラフェンの回転角	40
4.3.2. オフ方向 $[1\bar{1}20]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上多層グラフェンの回転角	45
4.3.3. オフ方向 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上多層グラフェンの回転角	50
4.4. C 面上グラフェンの回転角制御性に関する考察	51
4.5. まとめ	55
参考文献	56
第 5 章 水素インターカレーションの微視的メカニズム	58
5.1. 水素インターカレーションによる Si 面上グラフェンの界面改質	58
5.2. 実験方法	59
5.3. 実験結果	60
5.3.1. 高圧水素ガス雰囲気の効果	60
5.3.2. 水素インターカレーションの初期過程の観察	61
5.3.3. 水素インターカレーションの進行におけるステップの影響	65
5.4. 水素インターカレーションの微視的メカニズムに関する考察	68
5.5. まとめ	71
参考文献	72
第 6 章 グラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造の作製とその界面構造	74
6.1. グラフェン/SiC 界面への鉄インターカレーションの実現可能性	74
6.2. 実験方法	75
6.3. 実験結果	75
6.3.1. <i>In situ</i> および <i>ex situ</i> 加熱による試料作製	75
6.3.2. <i>Ex situ</i> 加熱により作製した試料の界面構造	80
6.4. 考察	83
6.5. まとめ	85

参考文献.....	86
第7章 総括.....	88
研究業績一覧.....	91
謝辞.....	95

第1章 緒言

1.1. はじめに

グラフェンは炭素 (C) 原子のみから構成される二次元物質であり、優れた電気伝導特性や特異な電子構造を有する。2004 年にグラフェンの単離と物性が報告されて以降、この約 20 年間で、グラフェンに関して非常に多岐にわたる研究がおこなわれてきた。グラフェン作製手法の一つに、炭化ケイ素 (SiC) 熱分解法がある。この手法では、半絶縁性の SiC 単結晶基板上にグラフェンを直接成長可能である。SiC 基板上グラフェンは、例えば既存の 5G 通信を上回る高速動作が可能な高周波アナログトランジスタに代表される、次世代エレクトロニクスへの応用が検討されている。また、グラフェン/SiC 基板界面に他元素をインターカレートすることで、バルクでは存在し得ないような新規二次元物質を作製することも可能である。

これらの研究において、グラフェン/SiC ヘテロ構造の表面および界面の構造制御が課題である。例えば、グラフェン/SiC 基板を用いた高周波アナログトランジスタでは、グラフェンのキャリア移動度とその動作性能を左右する。実際、キャリア移動度は SiC 基板の表面形態やグラフェン/SiC 界面の構造に大きく影響を受けるため、それらの原子スケールでの制御が必要である。

そこで本博士論文では、グラフェン/SiC ヘテロ構造の表面・界面構造の制御を主題とし、その手法の開拓およびメカニズムの理解を目的とする。具体的には、SiC 基板の表面形態、グラフェンの成長方位、およびグラフェン/SiC 界面構造に着目し、これらの制御性について検討する。

1.2. グラフェンの構造と物性

グラフェンおよびグラファイトの結晶構造を Figure 1-1 に示す。(a)に示すように、グラフェンは C 原子が蜂の巣格子点に配列した二次元物質である。このグラフェンを積層したものが、(b)に示すグラファイトである。Geim と Novoselov は 2004 年にグラファイトからのグラフェンの単離およびその電気伝導特性を報告し[1]、その発見の重要性から、2010 年にノーベル物理学賞を受賞した。グラフェンは単原子層の物質でありながら高い機械的強度や化学的安定性を持ち、欠陥のないグラフ

エン格子は室温ではほとんど酸素分子を透過しない[2]。加えて、グラフェンは特異な電子構造に起因する高いキャリア移動度に代表される興味深い物性を示す。

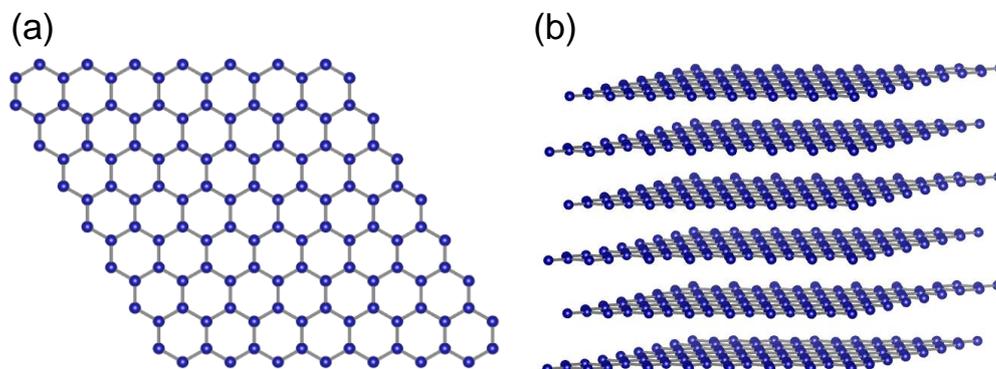


Figure 1-1. Crystal structures of (a) graphene and (b) graphite. Each blue ball represents C atom.

グラフェンのバンド構造を Figure 1-2 に示す。グラフェンは逆空間の Brillouin ゾーンの K 点において、Dirac コーンと呼ばれる線形な分散関係を持つ。この Dirac コーンの頂点は、Dirac 点あるいは電荷中性点と呼ばれる。ここで、相対論的量子力学における Dirac 方程式を解くことで得られる、運動量 $p = \hbar k$ で運動する静止質量 m の粒子のエネルギーは、光速度を c とすると、 $\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$ で与えられる。この式において、質量 m をゼロとしたときのエネルギーは、 $\varepsilon = c|p|$ で表される。グラフェンにおける K 点近傍のバンドは $\varepsilon \propto k$ の線形分散を持つことから、グラフェン中の電子は、質量ゼロの Dirac 粒子と呼ばれる。線形分散の特徴である大きな Fermi 速度は実際、光速の 1/300 程度であることが実験的に報告されている[4-6]。グラフェンの $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える極めて高いキャリア移動度[7]は、この大きな Fermi 速度に起因している。

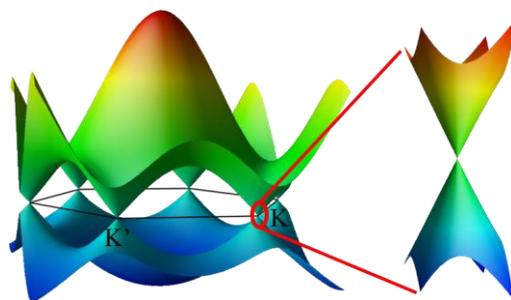


Figure 1-2. Band structure of graphene [3].

1.3. SiC の結晶構造と基板表面形態

炭化ケイ素 (SiC) は、Si に比べてバンドギャップ、熱伝導率、および絶縁破壊電界が大きい物質であり、Si に次ぐ半導体材料として注目されている。具体的には、Si のバンドギャップは 1.12 eV であるのに対して 4H-SiC は 3.26 eV であり、また、SiC の絶縁破壊電界は Si の 10 倍程度である[8,9]。このため近年、SiC はパワーエレクトロニクスの基盤材料として広く用いられるようになってきた。一例として、SiC を用いた電力変換素子によって、従来の Si ベースの素子に比べ大幅な小型化・省電力化が実現可能となった。

SiC パワーデバイスの製造工程は、前工程と後工程に分けられる[8,9]。前工程では、まず SiC 粉末を原料として結晶成長を行い、SiC インゴットを得る。その後、SiC インゴットをスライスしてウェハとし、機械研磨および化学機械研磨 (CMP) 処理によりウェハ表面を平坦化する。このようにして平坦化したウェハ表面に対してさらに SiC 薄膜のエピタキシャル成長を行い、ゲート酸化膜形成やイオン注入を経て、ウェハ上に多数の電子回路を作製する。後工程では、この SiC ウェハをダイシングによってチップへと分離し、ワイヤーボンディングやモールディングと呼ばれる処理を経て、チップをパッケージへ封入する。ここで、デバイス動作の信頼性を確保するため、前工程における SiC ウェハの研磨では加工変質層が少なく、かつ平滑な表面を得る必要がある。このため、SiC のナノメートルスケールでの表面形態制御が重要となる。

SiC は 250 種類以上の結晶多型を持つことが知られている[8,9]。そのうち代表的なものとしては、立方晶の 3C-SiC、六方晶の 4H-および 6H-SiC が挙げられる。Figure 1-3 にこれらの結晶構造を示す。なお、本論文中の結晶構造の描画には、三次元可視化システム VESTA を使用した[10]。これらの構造は、図中に四角で囲んで示した Si-C バイレイヤーが積層したものとなっている。また、これらの多型の違いは、Si-C バイレイヤーの積層順序にある。3C-SiC の場合、Si-C バイレイヤーは[111]方向に ABC 型の積層順序を持つ。4H-および 6H-SiC の場合は、[0001]方向にそれぞれ ABCB および ABCACB の順序で積層する。これらの六方晶 SiC は c 軸方向に極性を持ち、(0001)面は Si 原子、(000 $\bar{1}$)面は C 原子により終端されたものとして定義される。そのため、これらの結晶面は、それぞれ Si 面および C 面とも呼

ばれる。SiC のパワーエレクトロニクス応用においては、他の結晶多型に比べてバンドギャップおよびキャリア移動度が大きく、表面形態制御の容易な 4H-SiC(0001) 単結晶ウェハが用いられることが多い。本博士論文ではすべての実験において、4H-SiC 単結晶ウェハを切断して得た小片を基板として使用した。

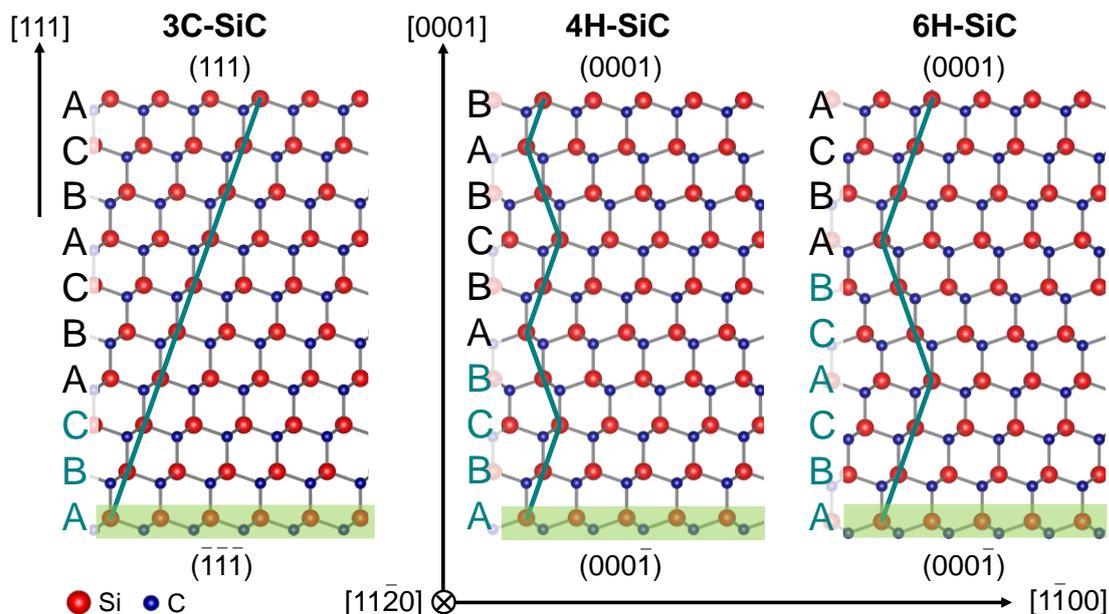


Figure 1-3. Crystal structures of 3C-, 4H-, and 6H-SiC. The red and blue balls represent Si and C atoms, respectively. The Si-C bilayers (highlighted) are stacked in a specific order for each polytype.

以下では、4H-SiC 基板の表面形態について詳述する。一般に、清浄な結晶表面は、Figure 1-4 に示すように、ステップとテラスから構成される。SiC の場合は Si-C バイレイヤーがその構成単位であり、最小のステップ高さは約 0.25 nm である。

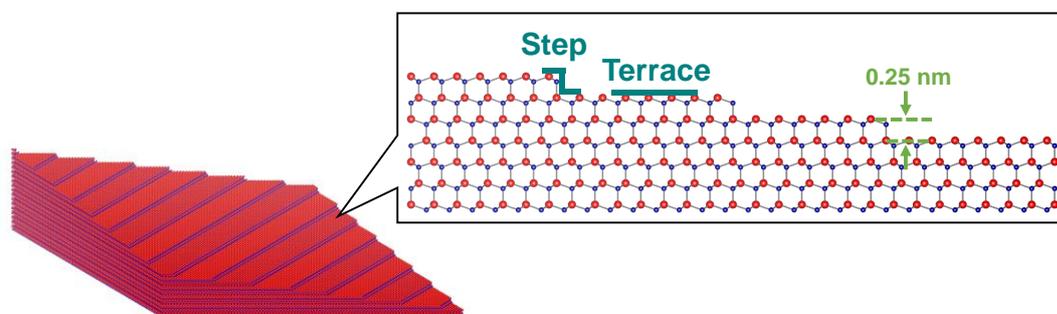


Figure 1-4. Schematic illustration of the step-terrace structure on the 4H-SiC substrate surface. The Si-C bilayer with a height of about 0.25 nm is the structural unit.

結晶が加熱されたとき、表面原子の移動に伴い、ステップの運動が発生する。隣り合うステップの運動速度が何らかの理由で異なった場合、ステップ同士が集まることで、より高いステップが形成される。この現象はステップバンチングと呼ばれる[11,12]。ステップバンチングには、様々な要因が存在する。速度論的な要因としては、基板表面での不純物の堆積や、Ehrlich-Schwoebel 障壁と呼ばれる、ステップの上下でのポテンシャルの非対称性に由来する効果が挙げられる。熱力学的な要因としては表面エネルギーの違いが挙げられ、表面エネルギーを最小化するために、ステップ運動速度に差が生じる[11,12]。

SiC(0001)表面では、1200°C以上の温度で結晶成長や表面のエッチングを行う際に、ステップバンチングが発生することが知られている[13–15]。以下では、SiCにおける熱力学的な要因によるステップバンチングについて紹介する。Figure 1-5に、4H-SiCのステップ-テラス構造の断面図を模式的に示す。

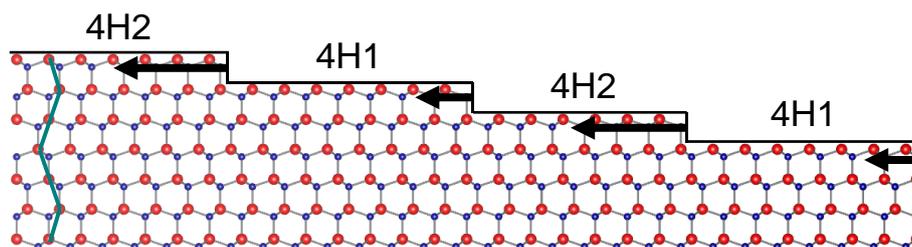


Figure 1-5. Schematic illustration of the step bunching phenomenon on 4H-SiC induced by the difference of surface energy.

(0001)表面に新たに Si-C バイレイヤーを加える際のエネルギー変化 ΔU を考慮すると、4H-SiC(0001)表面には2種類の表面エネルギーを持つテラスが存在し、それらは 4H1 および 4H2 テラスと呼ばれる[13,16]。Si-C バイレイヤー同士の相互作用がないときのエネルギーを E_0 とすると、4H1 テラスでは $\Delta U = E_0 + 2.34 \text{ meV}$ 、4H2 テラスでは $\Delta U = E_0 - 6.56 \text{ meV}$ である。このような表面エネルギーの違いのために、加熱の際に、隣接するこれらの Si-C バイレイヤーのステップ間の運動速度に差が生じる。その結果として、2つの高さ 0.25 nm のステップが集まって、高さ 0.5 nm (half unit cell height: half-UCH) のステップへと変化する。Half-UCH ステップを構成する Si-C バイレイヤーは、AB または CB 積層を持つ。AB および CB 積層ではステップエッジにおけるダングリングボンドの数が異なるために、half-UCH ステップ間の

運動速度に差が生じる。そのため、これらの half-UCH ステップは、さらに 1.0 nm の高さ (unit cell height: UCH) を持つステップへとバンチングする[13]。

Figure 1-6 は、ステップバンチングの発生前後における、SiC 基板表面の典型的な原子間力顕微鏡 (AFM) 像である[17]。左の AFM 像は CMP 処理後の SiC 基板表面で取得したものであり、表面には高さ 0.25 nm のステップのみが見られる。右に示すステップバンチング発生後の AFM 像では、表面に UCH ステップのみが見られる。また、ステップ高さが高くなることに伴って、ステップ密度は低下している。後述するように、これらのステップの存在やその高さは、SiC パワーデバイスの作製やグラフェンの物性に大きな影響を及ぼす。

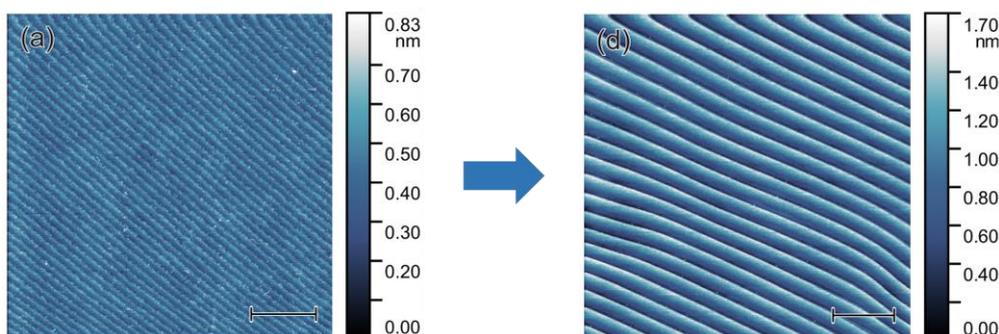


Figure 1-6. AFM images of the initial SiC surface after CMP (left) and the surface after step bunching (right). The scale bar is 2 μm [17].

続いて、on-axis および off-axis の SiC ウェハについて述べる。Figure1-7 に模式的に示すように、SiC ウェハは SiC インゴットを薄くスライスすることで得られる。

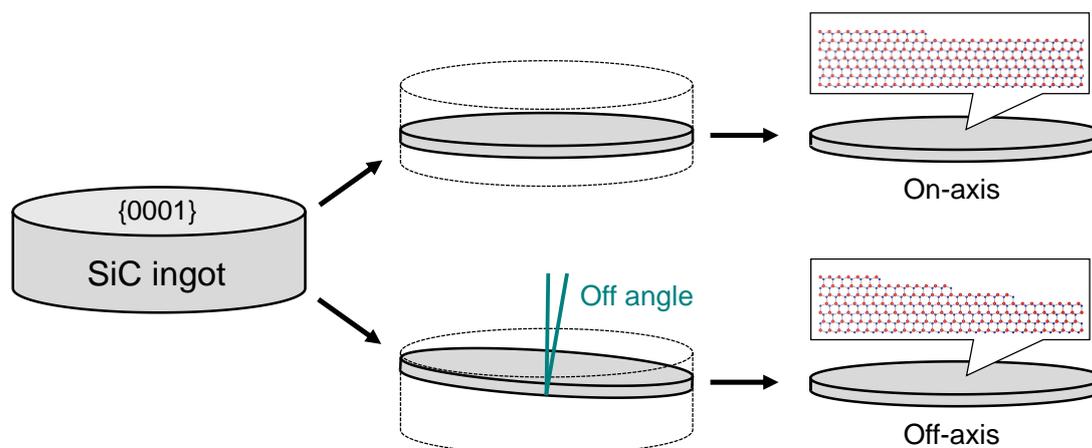


Figure 1-7. Schematic illustration of the manufacturing process of on-axis and off-axis wafers.

表面と{0001}面が平行となるようにスライスして得られるウェハは、**on-axis** ウェハと呼ばれる。これに対し、特定の方向に表面を僅かに傾斜させてスライスすることで得られるウェハは **off-axis** ウェハと呼ばれ、その傾斜方向と傾斜角度は、それぞれオフ方向およびオフ角度と呼ばれる。なお、現実には **on-axis** ウェハにおいても 0.2° 程度の微小な傾斜角度が存在し、その角度はミスカット角と呼ばれる。一般に、**on-axis** ウェハでは、**off-axis** ウェハに比べて表面でのステップ密度が低い。

1.4.1.節にて詳述するように、SiC 基板上グラフェンにおいては、グラフェンの電気抵抗が基板表面のステップの高さに比例する。このため、SiC 熱分解法によるグラフェン成長においては、ステップ密度の小さい **on-axis** ウェハから切り出した基板が用いられることが多い。一方で、パワーデバイス製造工程における SiC 薄膜のエピタキシャル成長では、結晶多型を引き継いだステップフロー成長を行うため、ステップ密度の大きい **off-axis** ウェハを用いることが多い。近年の一般的なパワーデバイス用途には、オフ方向 $[11\bar{2}0]$ 方向、オフ角度 4° の 4H-SiC(0001)ウェハが用いられている[18]。このように、**on-axis** ウェハと **off-axis** ウェハは、用途に応じて使い分けられる。

1.4. SiC 熱分解法によるグラフェン成長

グラフェンの主な作製手法には、グラファイト結晶からの機械的剥離法、触媒金属箔上への化学気相成長法、および SiC 熱分解法がある。Figure 1-8 には、SiC 熱分解法によるグラフェン成長の概略図を示す。

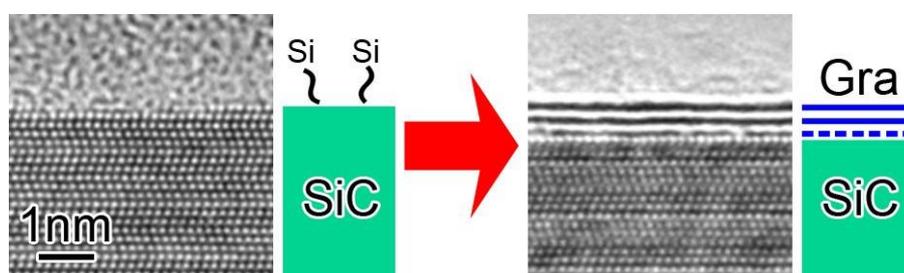


Figure 1-8. Basics of graphene growth by thermal decomposition of SiC [3].

SiC 基板を真空中あるいは Ar などの不活性ガス雰囲気中において $1300\text{--}2000^\circ\text{C}$ の高温で加熱することで、Si 原子が基板表面から優先的に脱離し、残存した C 原子

が表面でグラフェンを形成する[3,19–22]。これにより、SiC 基板上に直接グラフェンが成長する。本博士論文では、グラフェン、SiC、および両者の界面層を含む系を、グラフェン/SiC ヘテロ構造と定義する。

3 eV 程度のバンドギャップを持つ SiC は、グラフェンの電気伝導にとっては十分に絶縁性とみなせる。従って、市販の半絶縁性 SiC ウェハを用いることで SiC 上グラフェンによるデバイスを作製できるため、SiC 熱分解法はエレクトロニクス応用に適している。

一般に、キャリアドーピングのないグラフェンでは Dirac 点が Fermi エネルギーに位置し、かつバンドギャップが存在しない。そのため、グラフェンをオン・オフ動作を必要とするデジタルスイッチング素子に応用するためには、グラフェンにバンドギャップを導入する必要がある。一方で、電波の送受信に用いられるアナログ高周波トランジスタでは、高いオン・オフ比は必ずしも必要でない。また、その動作速度に対応する遮断周波数 f_c はキャリア移動度 μ と比例関係を持ち、ドレイン電圧 V_d 、チャンネル長 L とすると、 $f_c = \mu V_d / 2\pi L^2$ で表される。グラフェンは本質的に高いキャリア移動度を有するため、アナログ高周波トランジスタは SiC 上グラフェンの応用先の好例である[3,19–22]。

また、グラフェンに強い磁場を印加した際に、量子 Hall 効果が観測される[1]。SiC 上グラフェンでは、磁場に対して Hall 抵抗が一定の値をとる量子 Hall プラトーと呼ばれる領域が極端に広いことが報告されている[23]。このため、SiC 上グラフェンは、電気抵抗の単位 Ω を定義するための量子抵抗標準としても用いられる[24]。このほか、グラフェン表面への気体分子の吸着による電気抵抗の変化を利用した、高感度ガスセンサーへの応用も期待される[25]。

ここで、1.3.節に記載した通り、六方晶 SiC 基板には Si 面と C 面の 2 種類の極性面が存在する。Figure 1-9 に模式的に示すように、それぞれの表面で成長するグラフェンの特徴は大きく異なることが知られている。以下に、Si 面上および C 面上グラフェンについてそれぞれ紹介する。

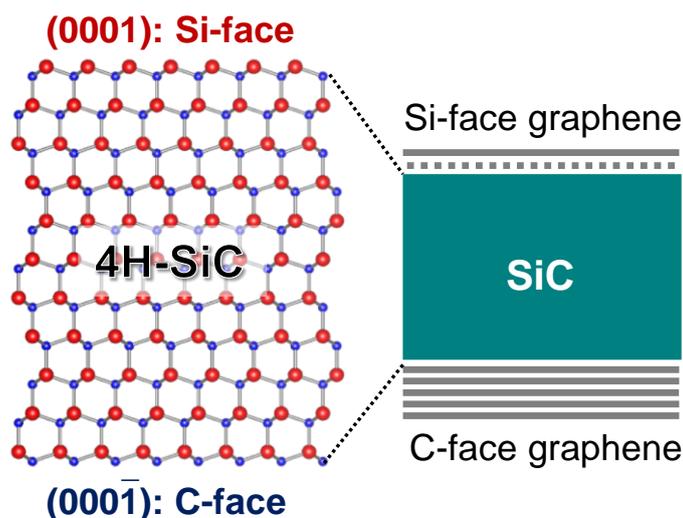


Figure 1-9. Schematic representation of graphene grown on the Si-face and the C-face of SiC substrate.

1.4.1. Si 面上グラフェンの特徴

Si 面上に成長するグラフェンは、SiC の(0001)面に対してエピタキシャル成長すると言われている。Si 面上グラフェンは、SiC 基板表面のステップを起点とした layer-by-layer 方式で成長するため、ウェハスケールでの層数制御が可能である [3,19–22]。そのため、大面積に渡って均一な単一方位グラフェンを成長することが可能であり、エレクトロニクス応用に適している。実際例えば、Si 面上グラフェンを用いたアナログ高周波トランジスタにおいて、遮断周波数 300 GHz 程度での動作が報告されている [26]。現在用いられている Si ベースのトランジスタにおける最高遮断周波数は 40 GHz 程度であり、過熱を回避するため、通常は数 GHz で動作されている。よって、Si 面上グラフェンを用いることで、既存の 5G 通信を 2 桁上回る次世代の高速通信の実現が期待できる。

Si 面上グラフェンの構造を Figure 1-10 に示す。その特徴は、グラフェン/SiC 界面に、バッファ層と呼ばれる層が存在することである [3,19–22]。(a)に示す透過型電子顕微鏡像では、SiC 基板上にグラフェン由来の層状のコントラストが見られる。ここで、右側の模式図において矢印で示したように、グラフェン/SiC 界面には C 原子により構成される層が存在し、これは一般的にバッファ層と呼ばれる。バッファ層は SiC(0001)表面の再構成層であり、(b)に示すように、SiC の単位胞を $6\sqrt{3}$

倍して 30° 回転させた超格子を持つ。SiC の格子定数は 3.08 \AA であるため、バッファ層の格子定数は $6\sqrt{3} \times 3.08 = 32.01 \text{ \AA}$ である。これは、グラフェンの格子定数 2.46 \AA を 13 倍した値 31.98 \AA とよく合う。バッファ層中の一部の C 原子は SiC 最表面の Si 原子と共有結合を持つため、その電子構造および物性は、本質的にグラフェンのそれらとは異なる。実際、バッファ層は Figure 1-2 に示した線形分散を持たない[27,28]。熱分解が進行すると、新たなバッファ層がもとのバッファ層と SiC の間に形成され、もとのバッファ層はグラフェンとなる。そのため Si 面上グラフェンは、SiC に対して常に 30° 回転した方位を持つ。

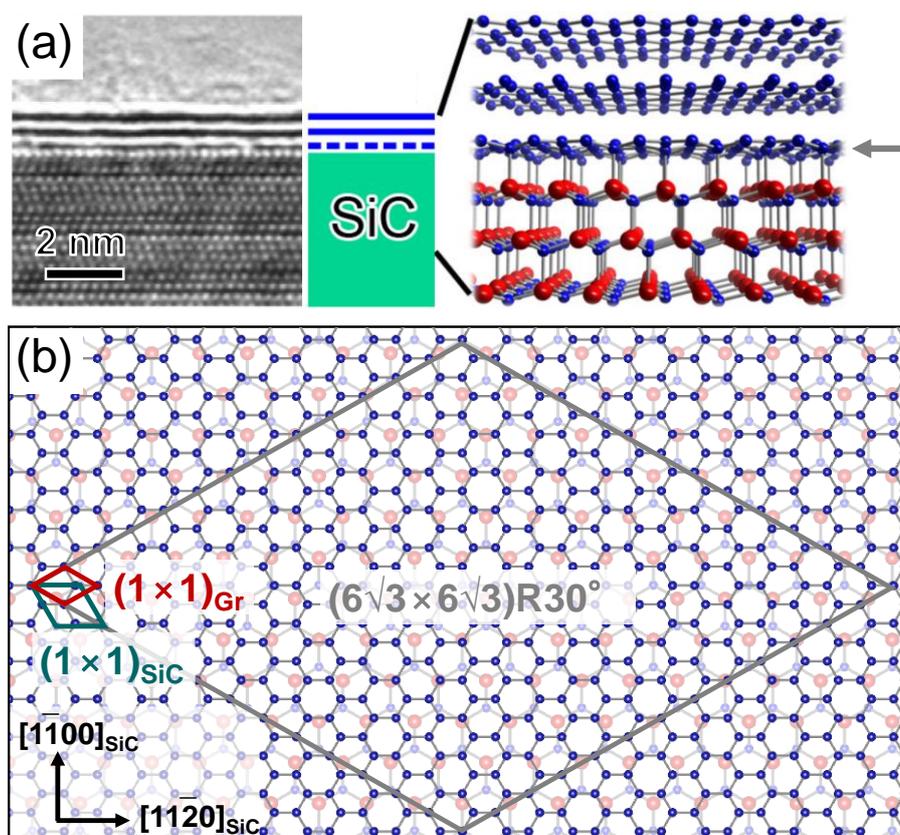


Figure 1-10. (a) A cross-sectional transmission electron microscopy image and the corresponding schematic structure of Si-face graphene [3]. (b) In-plane structure of the buffer layer on SiC(0001). The unit cell of graphene and SiC is shown with the red and green parallelograms, respectively. The orientation of SiC is indicated at the bottom left corner. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

Figure 1-11 に、グラフェンおよびバッファ層の Raman スペクトルを示す[22]。赤色のスペクトルは、Si 面上グラフェン試料の表面で取得した典型的なスペクトルである。青色のスペクトルは、赤色のスペクトルから SiC 基板の寄与を差し引いたものであり、1580 cm^{-1} 付近に G バンド、2680 cm^{-1} 付近に 2D バンドと呼ばれる、グラフェン特有のピークが見られる。また、グラフェン中に欠陥が存在する場合は、1350 cm^{-1} 付近に D バンドが出現する[29,30]。ここで、1200–1700 cm^{-1} 付近においては複数のピーク成分からなるブロードな特徴が見られ、これはバッファ層に由来する[31]。なお、SiC 基板上にバッファ層のみが形成した試料の場合では、緑色のスペクトルのようにグラフェン由来のピークは見られず、1200–1700 cm^{-1} 付近のブロードな特徴のみが観察される。

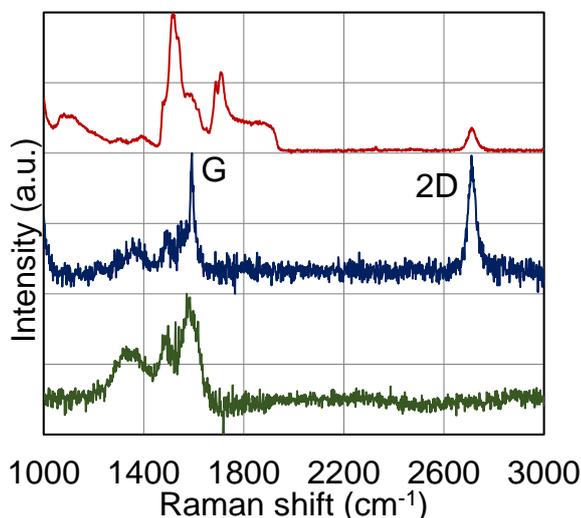


Figure 1-11. Typical Raman spectra of graphene (red and blue) and the buffer layer (green) grown on the Si-face of SiC. The blue spectrum is the result after subtracting SiC component from the red spectrum [22].

バッファ層は、その上を被覆するグラフェンの電気伝導特性および電子状態に影響を及ぼす。電気伝導特性に関していえば、バッファ層のリモートフォノン散乱によって、グラフェンのキャリア移動度は顕著な温度依存性を示す[21,32]。具体的には、Figure 1-12(a)に示すように、界面にバッファ層を持つ SiC 上グラフェンの電子移動度は 20 K では 1800 cm^2/Vs 程度であるのに対し、室温 300 K では 900 cm^2/Vs 程度まで低下する[21]。これは SiC 上グラフェンの電子デバイス応用に際して深刻な影響をもたらす。電子状態に関していえば、バッファ層はグラフェンに

対して 10^{13} cm^{-2} 程度の電子ドーピングを引き起こす[6]。Figure 1-12(b)は、角度分解光電子分光 (ARPES) 測定によって取得した、Si 面上単層グラフェン試料の典型的なバンド構造である[22]。Figure 1-2 に示したグラフェン特有の線形分散が、明瞭に観察されている。グラフェンの Dirac 点は Fermi エネルギーに対して約 -0.4 eV の位置に存在し、グラフェンが電子ドーピングされていることがわかる。これらの実験結果は、バッファ層の存在に代表される界面構造を変化させることで、グラフェンの電子状態を制御できることを示唆している。

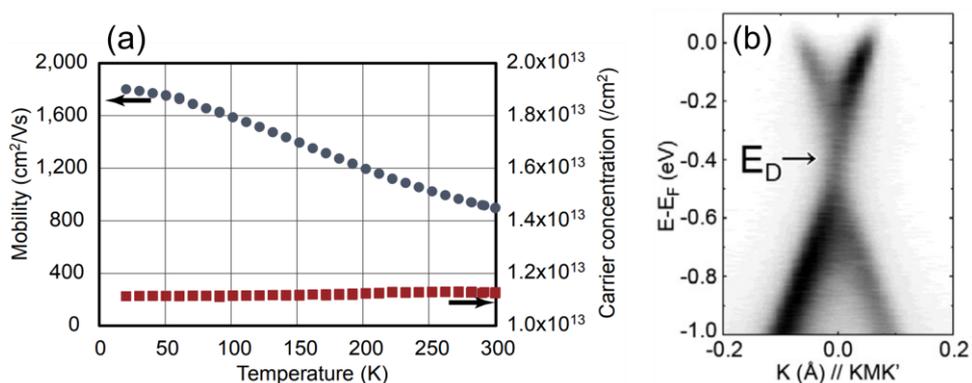


Figure 1-12. (a) Temperature dependence of the mobility and the carrier concentration of a Si-face graphene sample [21]. (b) Typical ARPES spectra around the K point of Si-face graphene [22].

実際、温度上昇に伴うキャリア移動度低下を抑制するための手法の一つとして、界面構造の改質が有効である。2009年に Riedl らは、水素インターカレーションと呼ばれる界面改質手法を提案した[27]。Figure 1-13 に、この手法の概略図を示す。これは、バッファ層を有する試料を水素ガス雰囲気中において 700°C 程度で加熱することで、バッファ層/SiC 界面の Si 原子を H 原子が終端し、バッファ層を SiC 基板表面から切断してグラフェン化する手法である。

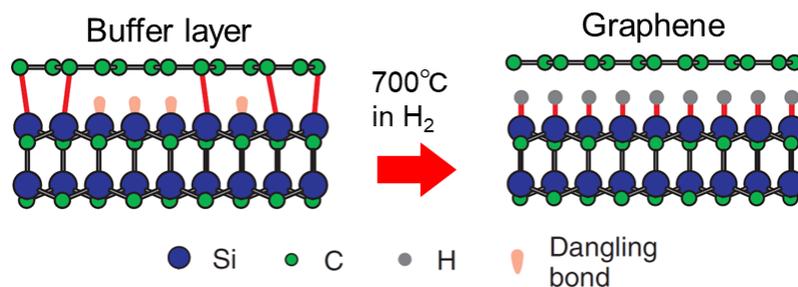


Figure 1-13. Schematic diagram of hydrogen intercalation [27].

水素インターカレーションを行った試料ではグラフェン/SiC 界面にバッファ層が存在しないため、グラフェンのキャリア移動度は温度上昇に伴ってほとんど低下しない[33]。従って、水素インターカレーションは、デバイス応用を目的としたグラフェン/SiC ヘテロ構造作製にあたって極めて強力な手法である。

また、水素以外の様々な元素でもインターカレーションは可能である。これにより、グラフェン/SiC ヘテロ構造の界面において、バルクでは存在し得ないような新規二次元物質が作製できる可能性がある。インターカレーションによって界面で二次元的に配列した他元素は、閉じ込め効果によってバルクとは異なる物性を示すことがあり、また、近接効果によってグラフェンの物性も変調する場合がある[34,35]。

なお、Si 面上グラフェンの電気伝導特性は、バッファ層以外の要因によっても影響を受ける。その代表例は、SiC 基板表面のステップである。Figure 1-14 に示すように、ステップによりグラフェン中を伝導する電子が散乱され、ステップが高いほど、グラフェンの電気抵抗も大きくなることが知られている[36–38]。従って、Si 面上グラフェンの移動度を向上させるためには、グラフェン/SiC ヘテロ構造において、SiC 基板表面のステップをできるだけ少なく、かつその高さをできるだけ低くすることが重要である。

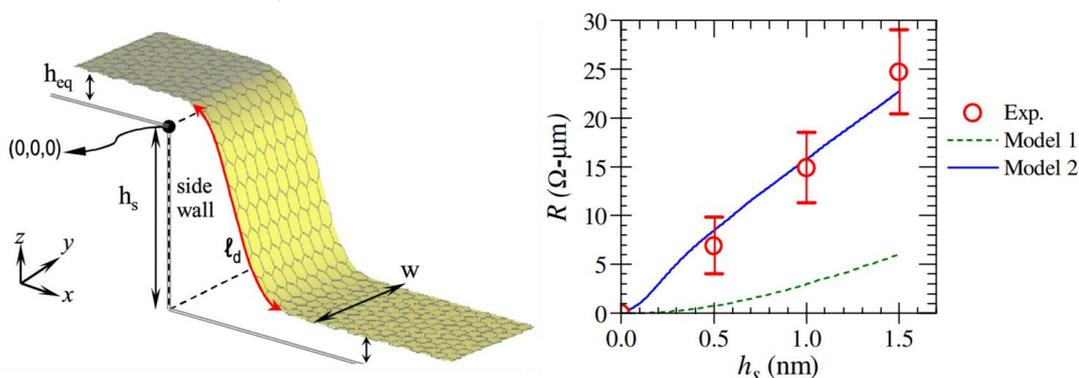


Figure 1-14. Effect of substrate steps on the electric transport of the overlying graphene [38].

1.4.2. C 面上グラフェンの特徴

SiC の C 面上で成長するグラフェンは、Si 面上グラフェンとは対照的に、ステップだけではなくテラス内でも核形成し、多層かつ比較的小さいグレインサイズで成長する[3,19–22]。Figure 1-15 に、低エネルギー電子顕微鏡による典型的な C 面上グラフェン試料の表面の観察結果を示す[39]。(a)の像では、直径 $20 \mu\text{m}$ の視野におい

て、数 μm の大きさを持つグレインが多数見られる。(b)に示す電子反射率のエネルギー依存性では、5 eV 以下のエネルギーにおけるディップの数がグラフェンの層数に対応する。すなわち、(a)の像中の領域 A では1層、領域 B および C では3層のグラフェンが被覆している。このように、C 面上グラフェンの層数は不均一であることがわかる。

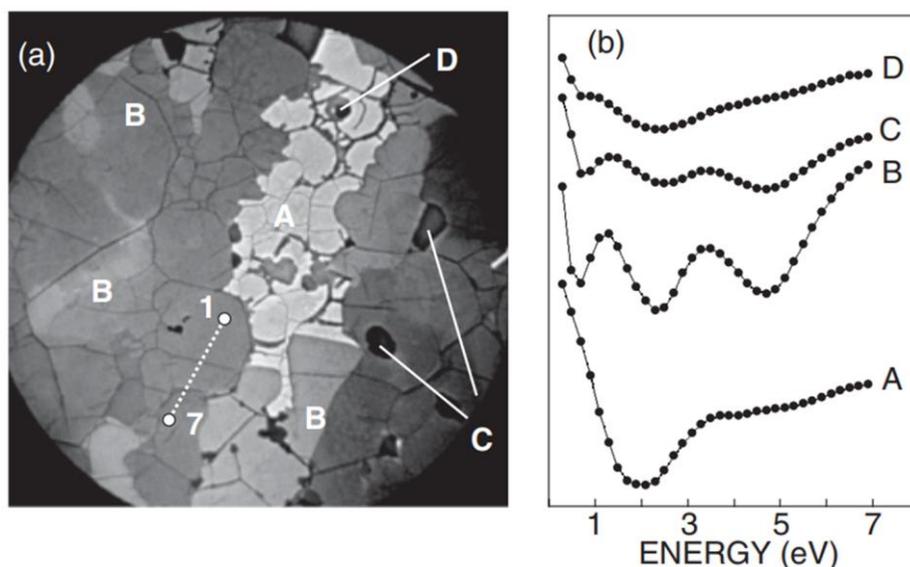


Figure 1-15. (a) Low-energy electron microscopy image with a field of view of $20\ \mu\text{m}$ obtained on a C-face graphene sample. (b) Electron reflectivity curves extracted from the areas A–D in (a) [39].

加えて、C 面上グラフェンと SiC 基板の方位関係は、一つに定まらないことが知られている。言い換えると、C 面上グラフェンは様々な面内回転角を持つ。Figure 1-16 に、C 面上グラフェン試料の ARPES 測定結果を示す[40]。(a)および(b)に示す等エネルギー k_x - k_y 面では、円環方向に散漫な強度の分布が見られる。これは、グラフェンが様々な回転角を持つために、逆空間において6回対称のバンドの組が複数存在することに由来する。実際、(c)の E - k 分散関係においても、複数の Dirac コーンが観察されている。

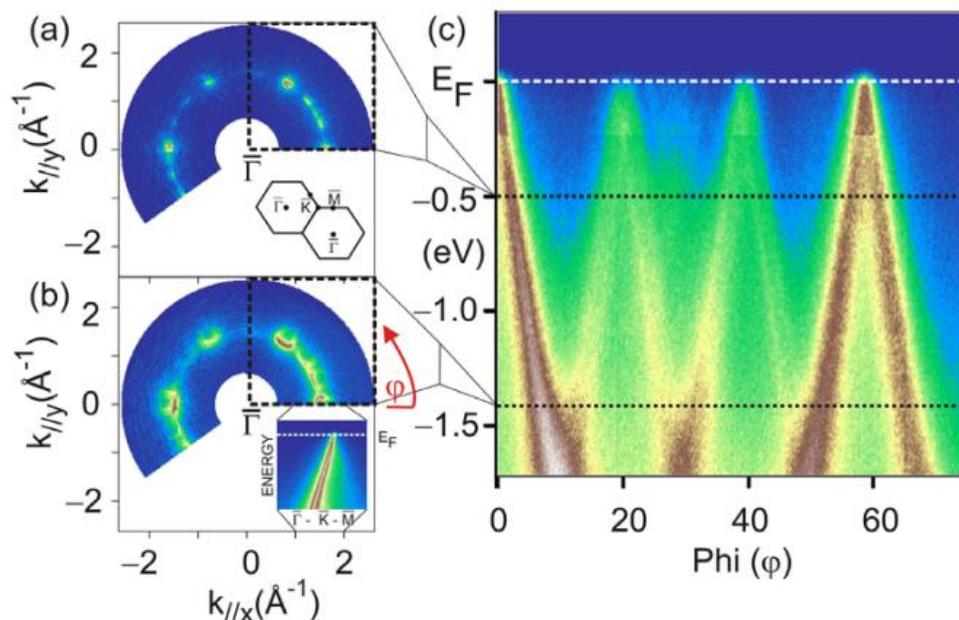


Figure 1-16. ARPES constant energy maps at (a) 0.5 eV and (b) 1.4 eV below the Fermi energy. (c) A circular cut through the two dominant K points, showing the E - k dispersion [40].

ここで、C 面上の多層グラフェンではグラフェン層間の相互作用が弱いために、それぞれの層が単層グラフェンと同様に振る舞うとの報告がある[41,42]。実際、(c) に示したいずれの Dirac コーンも、2 層以上のグラフェン特有の放物線的な分散[21] というよりむしろ、単層グラフェン特有の線形分散に近い特徴を持つ。さらに、Dirac 点が Fermi エネルギー近傍に位置していることから、Si 面上グラフェンで見られるような電子ドーピングがほとんどないことがわかる。これは、グラフェンと SiC 基板の相互作用が比較的弱いことを示唆している。これらの結果は、C 面上グラフェンが、Si 面上グラフェンにおけるバッファ層のように、明確に定義される界面構造を持たないことと関係があるとされている。

このような特徴を持つ C 面上グラフェンは、 $150,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に迫る非常に高いキャリア移動度を示すことがある[43]一方、極めて低い移動度を示すこともあり、電気伝導特性の再現性が低い。また、グレインサイズの大きいグラフェンを成長する手法や面内回転角を制御する手法が確立されていないために、C 面上グラフェンのエレクトロニクスなどへの応用は困難とされている。

1.5. 本研究の目的

以上述べたように、SiC 基板上グラフェンは、基礎科学と応用技術の双方の観点から有用である。その一方で、このグラフェン/SiC ヘテロ構造における構造制御に関して、いくつかの課題が残っている。Si 面上グラフェンでは、バッファー層のリモートフォノン散乱によってグラフェンのキャリア移動度が温度上昇に伴って低下するため、デバイス応用にあたっては界面構造を改質する必要がある。加えて、SiC 基板表面のステップが高いとその上を被覆するグラフェンの電気抵抗が増加するため、グラフェン本来の高い移動度を活かすためには、基板表面の平滑化が望まれる。また、他元素のインターカレーションによってグラフェン/SiC 界面に様々な新規二次元物質を作製できるが、インターカレーションの条件やメカニズムは元素ごとに異なることが考えられるため、その手法に開拓の余地がある。C 面上グラフェンの場合は、グレインサイズや面内回転角を制御する手法が確立されていないことがその応用を妨げている。

このように、グラフェン/SiC ヘテロ構造において、表面および界面の原子スケールでの構造制御が重要な課題といえる。そこで本博士論文では、Figure 1-17 に示す概念図に基づき、グラフェン/SiC ヘテロ構造における表面および界面の構造制御を主題とする。

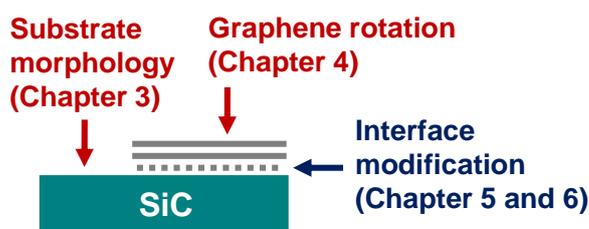


Figure 1-17. General outline of this thesis.

本博士論文では、まず出発物質である SiC 基板の表面形態について、その新たな制御手法を提案する (第 3 章)。次に、異なる表面形態を持つ SiC 基板の C 面上にグラフェンを成長し、これまで困難と考えられてきた C 面上グラフェンの回転角の制御を試みる (第 4 章)。さらに、Si 面上グラフェンの界面改質手法の代表例である水素インターカレーションについて、その微視的メカニズムの理解を目指す (第 5 章)。また、より発展的に、他元素のインターカレーションによる新規界面構造の

探索も行う（第6章）。これらを総合して、本研究の目的を、グラフェン/SiC ヘテロ構造における表面・界面構造制御手法の開拓およびそのメカニズムの理解とする。

本博士論文の構成は以下の通りである。

「第1章 緒言」では、まずグラフェンおよび SiC について構造や物性を紹介したうえで、SiC 熱分解法により得られるグラフェン/SiC ヘテロ構造の特徴および課題を整理した。それに基づき、本研究の目的を記した。

「第2章 実験方法」では、本研究における主要な試料作製方法と評価方法について詳述する。

「第3章 4H-SiC 基板表面におけるステップアンバンチング現象」では、SiC 基板表面で発生するステップバンチングの逆現象であるステップアンバンチング現象について紹介し、SiC 表面形態の新たな制御手法を提案する。

「第4章 C 面上多層グラフェンの回転角制御」では、C 面上グラフェンの回転角制御を目指し、様々なオフ方向とオフ角度を持つ off-axis 基板の C 面上にグラフェン成長を行い、それらの回転角分布の変化を調べる。

「第5章 水素インターカレーションの微視的メカニズム」では、Si 面上グラフェンにおける界面構造改質手法の一つである水素インターカレーションに着目し、その微視的メカニズムの理解に向けた実験と解析を行う。

「第6章 グラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造の作製とその界面構造」では、グラフェン/SiC 界面における鉄 (Fe) のインターカレーションを試み、バルクでは存在し得ない、新たな構造を持った二次元物質の探索を行う。

「第7章 総括」では各章をまとめ、本博士論文を総括する。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] S. Ogawa, H. Yamaguchi, E. F. Holby, T. Yamada, A. Yoshigoe, and Yuji Takakuwa, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 9159 (2020).
- [3] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3501 (2014).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [5] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *Science* **312**, 1191 (2006).
- [6] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nat. Phys.* **3**, 36 (2007).
- [7] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [8] C. Langpoklakpam, A.-C. Liu, K.-H. Chu, L.-H. Hsu, W.-C. Lee, S.-C. Chen, C.-W. Sun, M.-H. Shih, K.-Y. Lee, and H.-C. Kuo, *Crystals* **12**, 245 (2022).
- [9] C.-H. Hsieh, C.-Y. Chang, Y.-K. Hsiao, C.-C.A. Chen, C.-C. Tu, and H.-C. Kuo, *Micromachines* **13**, 1752 (2022).
- [10] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [11] P. Pimpinelli and J. Villain, “Physics of Crystal Growth” (Cambridge University Press, 1988).
- [12] H.-C. Jeong and E. D. Williams, *Surf. Sci. Rep.* **34**, 171 (1999).
- [13] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, and T. Okano, *J. Appl. Phys.* **81**, 3494 (1997).
- [14] S. Nie, C. D. Lee, R. M. Feenstra, Y. Ke, R. P. Devarty, W. J. Choyke, C. K. Inoki, T. S. Kuan, and G. Gu, *Surf. Sci.* **602**, 2936 (2008).
- [15] V. Borovikov and A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **79**, 245413 (2009).
- [16] F. R. Chien, S. R. Nutt, W. S. Yoo, T. Kimoto, and H. Matsunami, *J. Mater. Res.* **9**, 940 (1994).
- [17] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, and M. Kusunoki, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 081602 (2016).

- [18] H. Tsuchida, I. Kamata, T. Miyazawa, M. Ito, X. Zhang, and M. Nagano, *Mater. Sci. Semicond. Process* **78**, 2 (2018).
- [19] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 094017 (2014).
- [20] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 064009 (2014).
- [21] M. Kusunoki, W. Norimatsu, J. Bao, K. Morita, and U. Starke, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 121014 (2015).
- [22] 乗松航、日本結晶学会誌 **61**, 35 (2019).
- [23] A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, A. Kalaboukhov, S. Paolillo, M. Syväjärvi, R. Yakimova, O. Kazakova, T. J. B. M. Janssen, V. Fal'ko, and S. Kubatkin, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 186 (2010).
- [24] T. J. B. M. Janssen, S. Rozhko, I. Antonov, A. Tzalenchuk, J. M. Williams, Z. Melhem, H. He, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, and R. Yakimova, *2D Mater.* **2**, 035015 (2015).
- [25] C. Melios, V. Panchal, K. Edmonds, A. Lartsev, R. Yakimova, and O. Kazakova, *ACS Sens.* **3**, 1666 (2018).
- [26] P. Avouris and F. Xia, *MRS Bull.* **37**, 1225 (2012).
- [27] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [28] J. Bao, W. Norimatsu, H. Iwata, K. Matsuda, T. Ito, and M. Kusunoki, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 205501 (2016).
- [29] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [30] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **473**, 51 (2009).
- [31] F. Fromm, M. H. Oliveira Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, and T Seyller, *New J. Phys.* **15**, 043031 (2013).
- [32] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. K. Maude, T. Seyller, and H. B. Weber, *Phys. Rev. B* **81**, 195434 (2010).
- [33] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber,

- and T. Seyller, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122106 (2011).
- [34] L. Daukiya, M. N. Nair, M. Cranney, F. Vonau, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, and L. Simon, *Prog. Surf. Sci.* **94**, 1 (2019).
- [35] N. Briggs, B. Bersch, Y. Wang, J. Jiang, R. J Koch, N. Nayir, K. Wang, M. Kolmer, W. Ko, A. De La F. Duran, S. Subramanian, C. Dong, J. Shallenberger, M. Fu, Q. Zou, Y.-W. Chuang, Z. Gai, A.-P. Li, A. Bostwick, C. Jozwiak, C.-Z. Chang, E. Rotenberg, J. Zhu, A. C T van Duin, V. Crespi, and J. A Robinson, *Nat. Mater.* **19**, 637 (2020).
- [36] Y.-M. Lin, D. B. Farmer, K. A. Jenkins, Y. Wu, J. L. Tedesco, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, Jr., D. K. Gaskill, C. Dimitrakopoulos, and P. Avouris, *IEEE Electron. Device Lett.* **32**, 1343 (2011).
- [37] S.-H. Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff, and F. M. Ross, *Nat. Mater.* **11**, 114 (2012).
- [38] T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 096601 (2012).
- [39] L. I. Johansson, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, T. Iakimov, R. Yakimova, and C. Virojanadara, *Phys. Rev. B* **84**, 125405 (2011).
- [40] L. I. Johansson, R. Armiento, J. Avila, C. Xia, S. Lorcy, I. A. Abrikosov, M. C. Asensio, and C. Virojanadara, *Sci. Rep.* **4**, 4157 (2014).
- [41] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 323202 (2008).
- [42] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, H. Tinkey, M. C. Clark, P. Soukiassian, D. Martinotti, J. Hass, and E. H. Conrad, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374006 (2010).
- [43] J. L. Tedesco, B. L. VanMil, R. L. Myers-Ward, J. M. McCrate, S. A. Kitt, P. M. Cambell, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, C. R. Eddy Jr, and D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 122102 (2009).

第2章 実験方法

2.1. 試料作製方法

2.1.1. SiC 基板の前処理

本研究における実験には、N ドープの 4H-SiC(0001)あるいは(000 $\bar{1}$)単結晶ウェハ表面に CMP 処理を施した上で 5×5 mm²に切り出したものを基板として使用した。第3章、第5章、および第6章の実験では Si 終端の(0001)面を、第4章の実験では C 終端の(000 $\bar{1}$)面を用いた。基板表面に付着した有機物を除去するため、エタノールおよびアセトン中で超音波洗浄を行った。その後、表面の自然酸化膜を除去するため、20 vol%のフッ化水素酸水溶液に 15 分間程度浸漬した。

2.1.2. 水素エッチング処理

第3章および第4章の実験では、SiC 基板表面の清浄化および平滑化のため、グラフェン成長前に水素エッチング処理を行った。まず、2.1.1.節に記した手順で前処理を行った SiC 基板を、サーモ理工社製の赤外線集光加熱炉 SR1800-D1 に導入した。次に、炉内をターボ分子ポンプ (TMP) によって 1×10^{-4} Pa 以下まで真空引きし、4 vol%の H₂ を含む Ar/H₂ 混合ガスを大気圧まで充填する操作を 2 回行った。その後、大気圧の Ar/H₂ ガスを流量 0.1 slm で流しながら基板を 1100–1650°Cで 10–60 分間加熱することで、水素エッチング処理を行った。加熱終了後は自然冷却により試料を冷却した。

2.1.3. SiC 熱分解法によるバッファー層およびグラフェン成長

第4章、第5章、および第6章の実験では、SiC 熱分解法によってバッファー層およびグラフェン試料を作製した。水素エッチング処理と同様に、SiC 基板を赤外線集光加熱炉に導入した後、炉内を TMP で 1×10^{-4} Pa 以下まで真空引きし、炉内のガスを純度 99.9999%の Ar ガスで置換する操作を 2 回行った。その後、大気圧の Ar ガスを流量 0.1 slm で流しながら基板を加熱した。典型的な加熱温度および加熱時間は、バッファー層作製では 1500°Cと 3 分、単層グラフェン作製では 1700°Cと 3 分である。ここで、均一なバッファー層あるいはグラフェン試料を得るための条件

は、赤外線ランプの消耗度合いなどによって 50°C程度変化する。そこで例えば第5章および第6章では、均一なバッファ層試料を得るため、原子間力顕微鏡観察および Raman 分光測定によりバッファ層およびグラフェン層の被覆率を調べ、バッファ層の被覆率が概ね 90%以上となるように加熱温度および時間を調整し、試料作製条件の最適化を適宜行った。加熱終了後は自然冷却により試料を冷却した。

2.2. 試料評価方法

2.2.1. 原子間力顕微鏡

試料の表面形態とバッファ層およびグラフェン層の空間分布を調べるため、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った。観察には日立ハイテック社製 S-image 型走査プローブ顕微鏡を用いた。測定はダイナミックフォースモードで行い、形状像および位相像を同時に取得した。位相像では、試料表面における粘弾性の差が位相差として現れるため、バッファ層とグラフェンが異なるコントラストで観察される[1]。

2.2.2. 角度分解光電子分光

グラフェンのバンド構造を調べるため、角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行った。測定には、あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL7U を利用した。入射光のエネルギーは 70 eV および 120 eV であり、スポットサイズは $150 \times 70 \mu\text{m}^2$ 程度である。測定は、 10^{-8} Pa 程度の真空度において室温で行った。

2.2.3. 低エネルギー電子顕微鏡

第4章の実験では、試料表面におけるグラフェンの空間分布を調べるため、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) による観察を行った。観察前に試料を真空中で 500°C 程度で加熱し、表面の清浄化を行った。加熱は、チャンバー内の真空度が 10^{-8} Pa 程度になるまで継続した。入射電子エネルギーを 0–25 eV の範囲で変えながら反射率を測定することで、グラフェンの層数とその空間分布を得た[2]。グラフェンの回転角分布を調べるため、40–58 eV の範囲でも観察を行った。また、40 eV において低速電子線回折 (LEED) パターンも取得した。

2.2.4. Raman 分光

バッファ層やグラフェンの形成および結晶性を調べるため、Raman 分光測定を行った。測定には Renishaw 社製 InVia Reflex を使用した。励起光として波長 532 nm のレーザーを用い、レーザー出力 5%、露光時間 20 秒、積算回数 5 回の条件でスペクトルを取得した。第 5 章では、試料表面の $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ の範囲を $0.3 \mu\text{m}$ の幅でスキャンすることでマッピング像を取得した。各測定点において、レーザー出力 5%、露光時間 3 秒、積算回数 5 回の条件でスペクトルを取得した。なお、本論文中に示す Raman スペクトルはすべて、SiC 基板の寄与を差し引いてある。

2.2.5. 透過型電子顕微鏡

得られたグラフェン/SiC 系試料の構造を原子スケールで明らかにするため、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。観察には、日本電子社製の JEM-2010F 型および球面収差補正装置を搭載した JEM-ARM200F 型の透過型電子顕微鏡を使用した。加速電圧はいずれも 200 kV であり、試料に対する電子線の入射方向は、 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{SiC}}$ または $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ と平行な方向である。

第 6 章の実験では、JEM-ARM200F を使用して高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察も行った。HAADF-STEM 像では原子番号 Z のべき乗 Z^n に比例する強度が得られるため、原子番号の異なる物質の空間分布を観察することに適している。観察におけるプローブ径は 70 pm 程度であり、検出角範囲は 68–280 mrad とした。また、高分解能電子顕微鏡シミュレーションプログラム xHREM を使用して、HAADF-STEM 像のシミュレーションも行った。シミュレーションにおいては、加速電圧 200 kV、検出角範囲 68–280 mrad、球面収差係数 0.001 mm、デフォーカス値 0 nm とした。加えて、グラフェン/SiC 界面近傍の元素分析を行うため、電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定も行った。

観察用の薄片試料の作製には、一般的な Ar イオンシニング法を用いた[3]。具体的にはまず $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の試料表面に、同じ面積のダミー SiC 基板をエポキシ樹脂により圧着し、これを $1 \times 2 \text{ mm}^2$ へと切り出した。その後、 $1 \times 2 \text{ mm}^2$ のダミー SiC 基板を 2 枚外側から圧着し、合計 4 枚の SiC 基板で 1 個のブロックを作製した。このブロックの側面に対して機械研磨および鏡面研磨処理を施し、Mo 製の補強リングを貼

り付けた。補強リングの反対側からさらに機械研磨を行い、試料の厚さを 50 μm 程度にした。その後、Gatan 社製ディンプルグラインダー Model 656 により中心部をさらに 15 μm 程度まで機械研磨し、最後に、Gatan 社製精密イオンポリシングシステム PIPS Model 691 を用いた Ar イオンシニングにより、中心部に細孔を開けた。TEM 観察は、この細孔付近の薄片化された領域に対して行った。

2.2.6. X 線光電子分光

第6章の実験では、試料表面近傍の化学組成を調べるため、X線光電子分光(XPS)測定を行った。測定には Thermo Fisher Scientific 社製 ESCALAB-250Xi を使用し、X線源には $\text{Al } K_{\alpha}$ ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$) を用いた。X線プローブ径 500 μm 程度、エネルギーステップ 0.05 eV、パスエネルギー 50 eV、取り込み時間 50 ms、積算回数 5 回の条件で、各元素の内殻準位スペクトルを取得した。スペクトルの解析にあたっては、一般的な Shirley 法によってバックグラウンド処理を行い、Gauss-Lorentz 混合関数によってピークフィッティングを行った。

参考文献

- [1] F. Lavini, F. Cellini, M. Rejhon, J. Kunc, C. Berger, W. de Heer, and E. Riedo, *J. Phys. Mater.* **3**, 024005 (2020).
- [2] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **77**, 075413 (2008).
- [3] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Chem. Phys. Lett.* **468**, 52 (2009).

第3章 4H-SiC 基板表面におけるステップアンバンチング現象

3.1. SiC 基板表面におけるステップバンチング現象

SiC 基板表面のステップ-テラス構造は、グラフェン成長や酸化膜形成にとって重要な役割を果たす。具体的には、Si 面上グラフェンの成長および表面酸化膜の形成は、ダングリングボンドが多くエネルギー的に不安定なステップエッジ部分から開始する[1]。このため、グラフェンや酸化膜が基板表面をすべて被覆した後でも、ステップ近傍におけるグラフェン層数や酸化膜の膜厚が、テラス部分のそれと異なる場合がある[2-5]。また、1.4.1.節に記したように、SiC 基板表面のステップが高いほど、その上を被覆するグラフェンの電気抵抗も高いことが知られている[6-8]。表面酸化膜に関していえば、高いステップの近傍では酸化膜が顕著に厚くなることが報告されている[2]。このような酸化膜厚の不均一性は、SiC を用いたパワーデバイスにおけるゲート絶縁膜の信頼性に影響する。これらの理由で、SiC 基板表面におけるステップ高さの制御は重要である。

SiC(0001)表面では、1200°C以上の温度で結晶成長や表面のエッチングを行う際に、ステップバンチング現象が発生する[1,9,10]。本章では、4H-SiC(0001)表面の水素エッチング処理における表面形態の変化を扱う。4H-SiC(0001)表面のステップバンチングは、Figure 3-1 に示すように、ミニマムステップバンチング (MSB) とラージステップバンチング (LSB) の2種類に大別できる[11-13]。

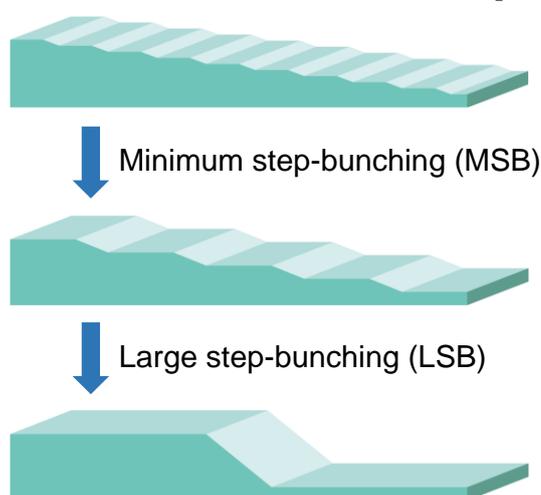


Figure 3-1. Schematic diagram of step bunching phenomenon on SiC(0001) [13].

1.3.節で述べたような熱力学的な要因によるバンチングの方式を、本章では MSB と呼ぶ。MSB では、高さ 0.25 nm の Si-C バイレイヤーのステップが高さ 0.5 nm の half-UCH ステップへとバンチングし、さらに高さ 1.0 nm の UCH ステップへとバンチングする。MSB は SiC 結晶表面のエネルギー論によって理解され、六方晶 SiC 特有の現象であると考えられている。実際、表面エネルギーがすべての Si-C バイレイヤーで同じである立方晶 SiC では、MSB が起こりにくいことが報告されている[14]。

4H-SiC を MSB 発生温度よりも高温で加熱すると、UCH ステップがさらに数 nm の高さ (several unit cell height: SUCH) のステップへとバンチングする LSB が発生する。LSB の発生は単純な表面のエネルギー論だけでは説明できず、ステップエッジにおけるポテンシャル障壁や表面拡散など、外因的・速度論的效果が関与するとされている[11,12]。

一般に、MSB の発生後に LSB が発生し、SUCH ステップを持つ基板表面は、UCH または half-UCH ステップを持つ表面に戻ることはないと考えられている[13]。言い換えれば、SiC のステップバンチングは不可逆の現象としてのみ報告されている。本章では、4H-SiC(0001)基板を 4%の H₂ を含む Ar ガス雰囲気中でエッチングした場合に、基板表面の SUCH ステップが UCH または half-UCH ステップへと変化する現象について述べる。本研究ではこの現象を、ステップアンバンチング現象と定義する。

3.2. 実験方法

第2章に記載した手順で、SiC 基板の前処理および水素エッチング処理を行った。以下に、本章の実験に固有の実験方法を記す。基板としては、CREE 社製の on-axis の 4H-SiC(0001)基板を使用した。基板の実際のカット角は $0.19 \pm 0.03^\circ$ であった。これまでの研究により、Ar/H₂ (H₂ 濃度 4 vol%、流量 0.1 slm) 雰囲気中では、加熱温度 1300°C で half-UCH ステップが、1500°C で UCH ステップが形成されることがわかっている[13,15]。さらに高温で加熱した場合は LSB が発生し、表面に SUCH ステップが形成される。そこで本研究では、大気圧 Ar/H₂ (4%, 0.1 slm) 雰囲気中において 1600°C で 10 分間加熱して LSB を発生させた試料を出発物質とした。続い

て、1600°Cで10分間加熱した試料を、MSBが発生するような1400°C以下まで降温して保持した。加熱終了後は、試料を室温まで自然冷却した。1600°Cから1000°Cまでの自然冷却にかかった時間は15秒程度である。これらの加熱処理に伴う試料表面形態の変化を、AFMにより調べた。

また、比較のため、水素を含まないArガス雰囲気中でも同様の実験を行った。ここで、Ar雰囲気中の場合は1600°Cで加熱することで、Siの昇華によるバッファ一層やグラフェンの形成が起こる可能性がある。そのためこの実験では、表面分解を起こさずLSBのみを発生させることを目的として、1500°Cで10分間加熱した試料を出発物質とした。

3.3. 実験結果

はじめに、LSBを発生させた試料と、LSB発生後に低温で保持した試料の表面形態の特徴を示す。Figure 3-2(a)にはAr/H₂雰囲気中での加熱処理時の温度プロファイルを、(b)–(e)には、それぞれの加熱条件で得られた試料表面のAFM形状像および対応する高さプロファイルを示している。(b)は、1600°Cで10分間加熱した試料の結果である。形状像より、試料表面は、比較的高いステップと広いテラスで構成されるステップ-テラス構造を有していることがわかる。高さプロファイルから、ステップ高さは5–10 nm、テラス幅は2–3 μmであった。これは、LSBによってSUCHステップが形成したことを示している。

次に、この条件で加熱を行った後、継続して1400°Cまで1分間で降温し、この温度で数十分間保持する実験を行った。(c)、(d)、および(e)は、それぞれ10分間、20分間、および60分間保持した試料の結果である。(c)ではいくつかのSUCHステップが見られるものの、それらの間に、多くの直線的なステップが細かく均一に並んでいる。これらの細かいステップの高さは1.0–1.5 nmであり、UCHステップが形成されたことがわかる。(d)では、SUCHステップが低くなり、より多くのUCHステップが出現した。(e)では、SUCHステップは見られず、UCHステップのみが見られた。これらの結果は、1600°Cで一度形成したSUCHステップがUCHステップの集団へと変化するアンバンチング現象が生じたことを示している。

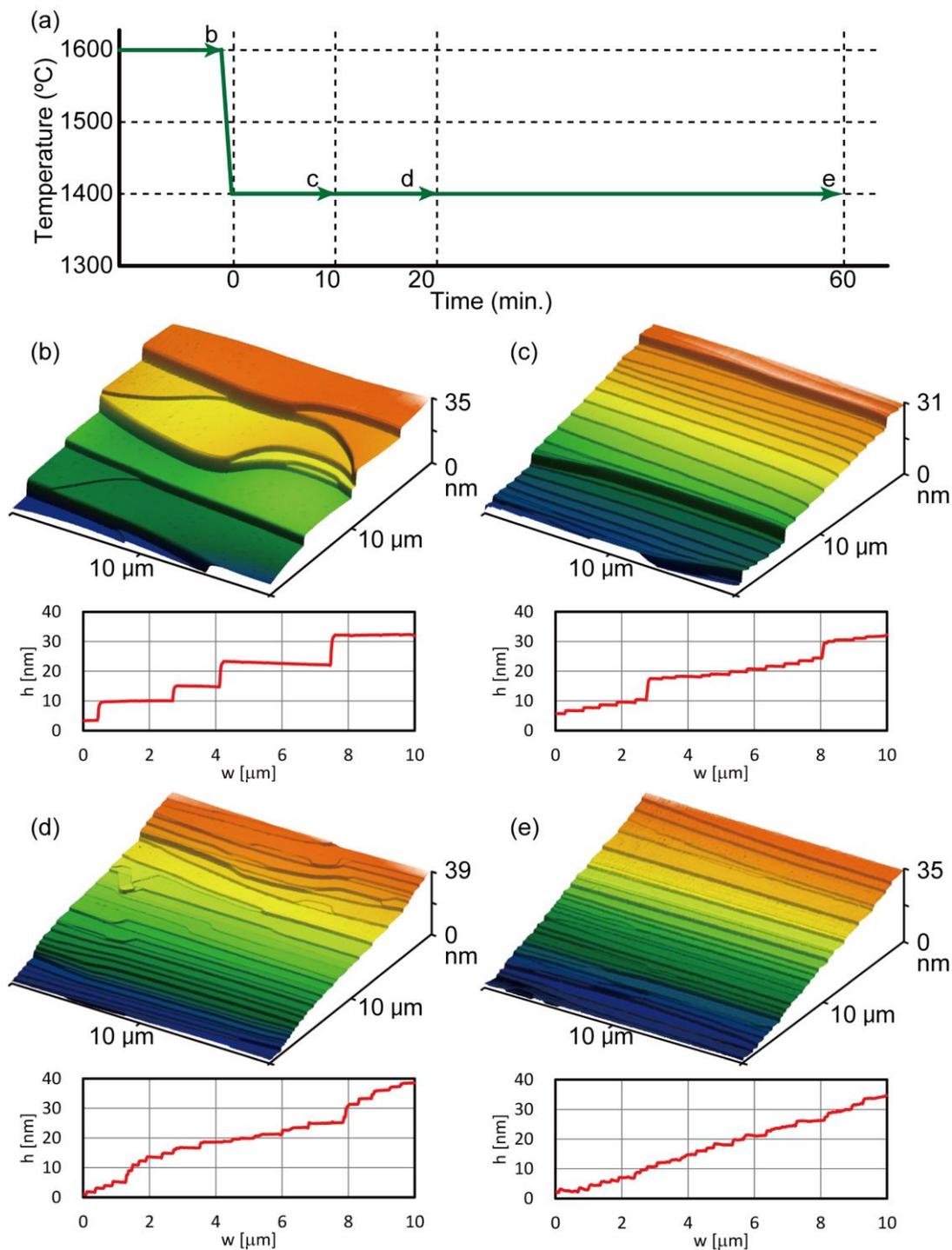


Figure 3-2. (a) Temperature profile of the annealing in an Ar/H₂ (4%) atmosphere. (b) AFM topography image and the corresponding height profile of the sample annealed at 1600°C for 10 min. (c), (d), and (e) AFM results of the samples annealed at 1600°C for 10 min, subsequently cooled to 1400°C in 1 min and kept for 10, 20, and 60 min, respectively. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **123**, 031603 (2023), with the permission of AIP Publishing.

次に、同様の実験を Ar 雰囲気中で行った。すなわち、ステップアンバンチング現象における水素の必要性について検証した。Figure 3-3 にその結果を示す。(a)は実験の温度プロファイルである。(b)は、Ar 雰囲気中において 1500°Cで 10 分間加熱した試料の AFM 形状像である。表面に SUCH ステップのみが存在することから、LSB が発生したことがわかる。また、Raman スペクトルによって、この試料の表面にはバッファ層が形成していないことを確認した。(c)は、この条件で加熱した後 1410°Cまで 1 分間で降温し、そのまま 10 分間保持した試料の結果であり、(b)と同様に SUCH ステップのみが見られた。なお、Ar 雰囲気中で室温から直接 1410°Cまで昇温して加熱した際には、MSB が発生することを事前に確認している。これらの結果から、Ar 雰囲気中ではステップアンバンチング現象は起こらないことがわかった。このことは、ステップアンバンチング現象の駆動力が、表面原子の移動だけではなく、水素エッチングに深く関係していることを示唆している。

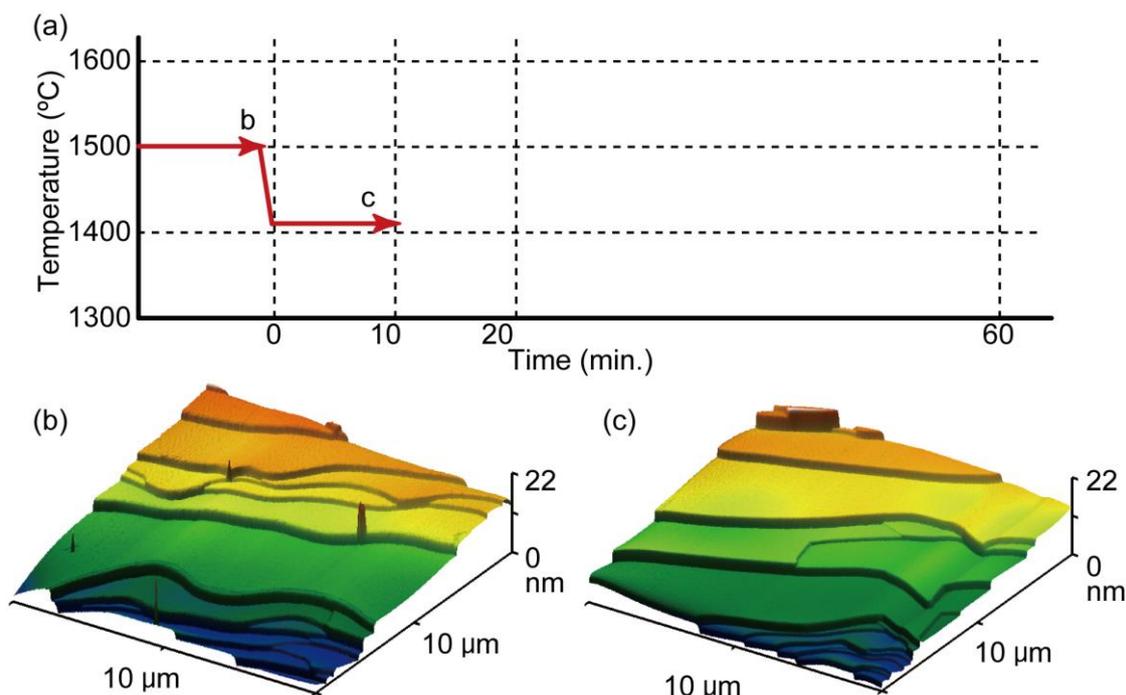


Figure 3-3. (a) Temperature profile of the annealing in a pure Ar atmosphere. (b) AFM topography image of the sample annealed at 1500°C for 10 min. (c) AFM results of the sample subsequently cooled to 1410°C in 1 min and kept for 10 min. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 031603 (2023), with the permission of AIP Publishing.

続いて、ステップアンバンチング現象の初期過程を観察するため、Ar/H₂ 雰囲気中において 1600°C で 10 分間加熱した後、比較的緩やかに降温する実験を行った。Figure 3-4 に、1600°C での加熱後に 1400°C、1300°C、および 1100°C まで 10 分間で降温した試料の結果を示す。

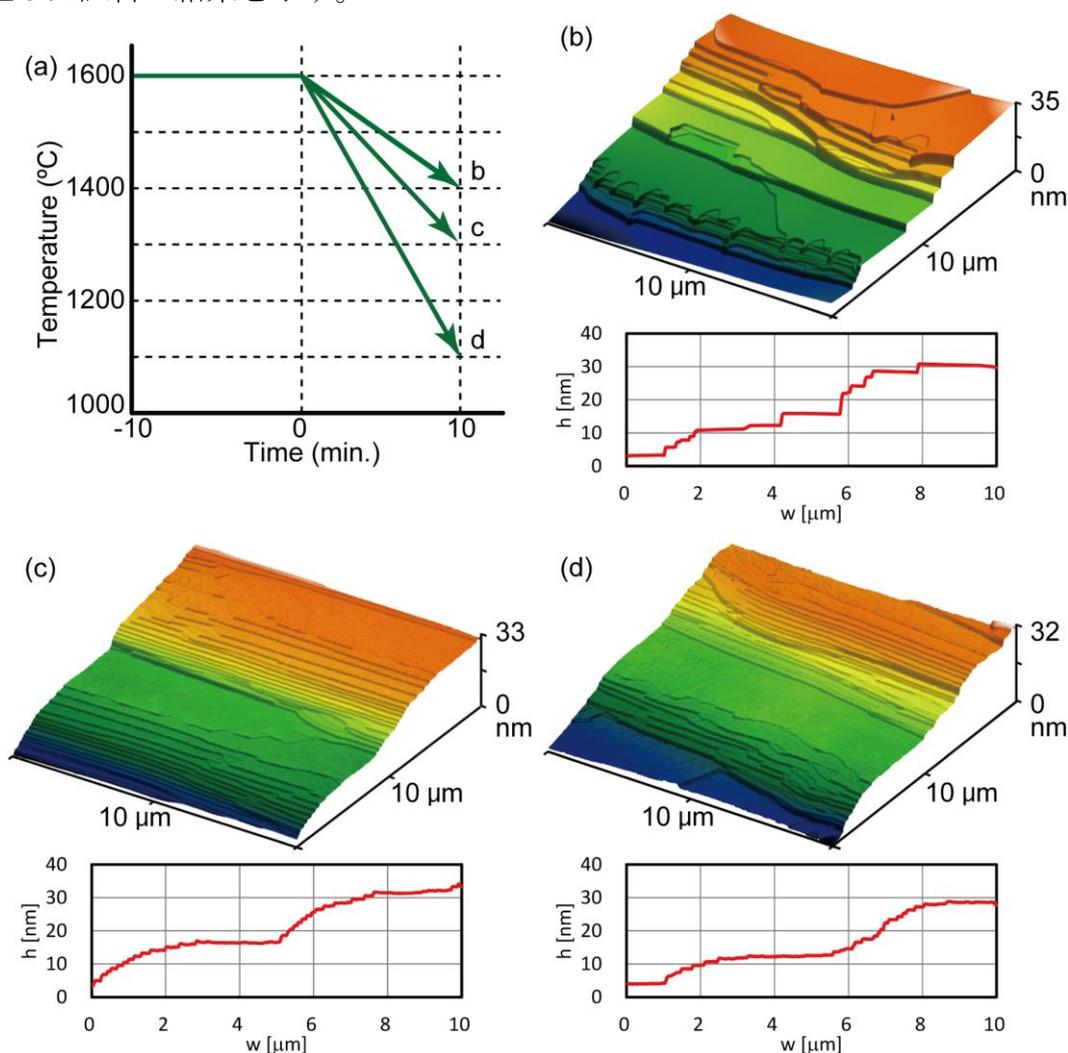


Figure 3-4. (a) Temperature profile of the annealing in an Ar/H₂ (4%) atmosphere. (b), (c), and (d) AFM results of the samples annealed at 1600°C for 10 min, subsequently cooled to 1400, 1300, and 1100°C in 10 min, respectively. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 031603 (2023), with the permission of AIP Publishing.

図から、いずれの試料でも UCH ステップが観察され、アンバンチング現象が開始したことがわかる。しかしながら、(b)ではアンバンチング現象は確認されたものの、その表面形態は、1 分間で降温した Figure 3-2 のものとは異なっている。具体的に

は、多くの SUCH ステップが見られ、いくつかの領域では UCH ステップの集団が密に配列している。また、(c)および(d)にそれぞれ示すように、1300°Cおよび 1100°C まで降温した場合には、SUCH ステップは明瞭に見られないものの、広いテラスが残っている。高さプロファイルでは、元々 SUCH ステップがあったと考えられる部分が丸みを帯びており、この部分は複数の UCH ステップで構成されている。これらの結果より、SUCH ステップのエッジ部分から UCH ステップが次々と後退することで、アンバンチング現象が進行するものと考えられる。

以上の実験結果に基づき、ステップアンバンチング現象が生じる過程の模式図を Figure 3-5 に示す。

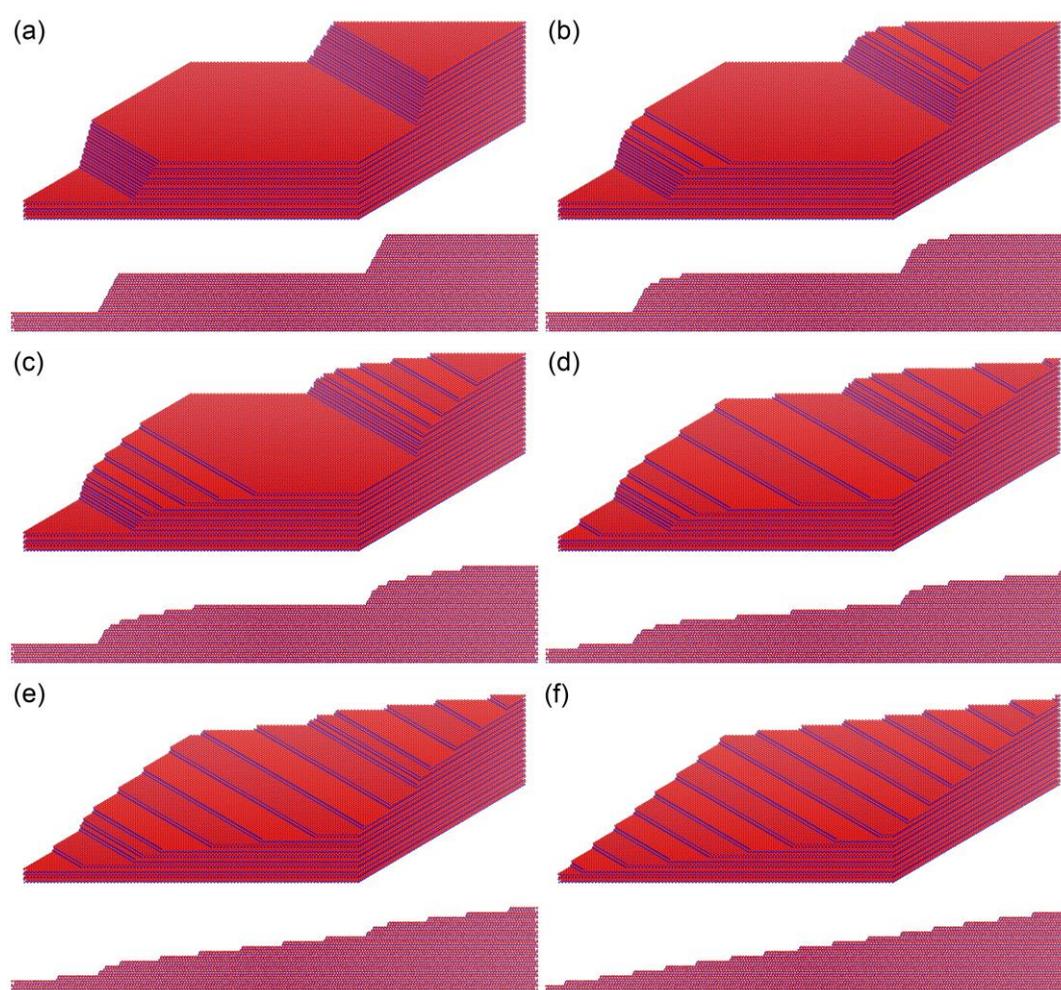


Figure 3-5. Schematic diagram of the process of the step unbunching phenomenon. The SUCH steps formed by LSB unbunch into the UCH steps upon the subsequent annealing at lower temperatures, shown in the alphabetical order. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **123**, 031603 (2023), with the permission of AIP Publishing.

(a)は、SUCH ステップのみで構成された SiC 基板表面を表している。Figure 3-4 の結果から、ステップアンバンチングの初期過程において、SUCH ステップのエッジ部分から徐々に UCH ステップのエッチングが始まり、基板表面形態は(b)および(c)のように変遷することが示唆される。その後、(d)に示すように、いくつかの UCH ステップが隣接する SUCH ステップまで後退する。この状態が、Figure 3-2(c)で観察されたものと考えられる。その後も UCH ステップはさらに後退を続け、基板表面は(e)のような形態を経て、最終的に、(f)に示すような UCH ステップのみからなる表面へと変化すると考えられる。

3.4. ステップアンバンチング現象のメカニズム考察

ステップアンバンチング現象のメカニズムについて、より詳細に議論する。まず、Ar 雰囲気中での対照実験の結果から、この現象は水素エッチング中の UCH ステップの後退の際に発生すると考えられる。3.1.節で述べた通り、水素エッチング処理により MSB と LSB が発生するが、これらの起源は異なる。すなわち、MSB は SiC 結晶表面におけるエネルギー論によって説明される。一方で LSB は、そのような単純なエネルギー論では説明できず、何らかの外因的効果によって UCH ステップの後退速度に差が生じた結果発生すると考えられている。UCH ステップが温度を 1600°C から 1100–1400°C まで下げたことで出現した事実は、降温に伴って LSB の原因が消失したことを示唆する。しかしながら、単に LSB の原因が消失しただけでは UCH ステップは出現し得ない。なぜなら、すべての UCH ステップが一様な速度で後退した場合、LSB 後の表面形態が保たれるはずだからである。

ここで、ステップアンバンチングによって出現した UCH ステップは、直線的かつ比較的均等に配列する傾向があった。このことは、ステップ間の斥力相互作用 [16–19] が寄与していることを示唆する。この斥力相互作用の起源としては、原子間相互作用、クーロン相互作用、および弾性歪みなどが考えられている。特に弾性歪みは長距離力として働き、間隔 l 離れたステップ間には $1/l^2$ に比例する斥力が生じることが弾性論から導かれる [16,17]。以上より、UCH ステップ出現の起源は、降温によって LSB の駆動力が消失し、ステップ間斥力相互作用が支配的となったことに帰すると考えられる。

そこで次に、降温に際して LSB の原因が消失したことについて考察する。LSB の起源について Ishida と Yoshida は、8°オフの 4H-SiC(0001)基板の水素エッチングにおいて温度と H₂ 濃度を系統的に変化させることで、MSB と LSB の発生条件およびそれらのメカニズムを整理した[12]。彼らの報告によると、高温かつ低 H₂ 濃度の条件下では、Figure 3-6 に模式的に示すように、基板表面に滞留層 (stagnant layer) が形成される。

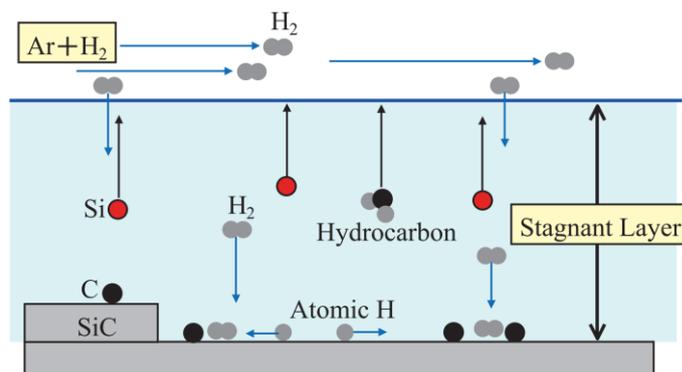


Figure 3-6. Schematic illustration of the chemical reaction model for SiC etching by H₂ at the mass transfer limit in the Ar-H₂ gas system [12].

このときの SiC のエッチング速度は、気相中の H₂ 分子の、滞留層を介した基板表面への物質移動 (mass transfer) によって律速される。その際、cluster effect と呼ばれる外因的な効果が SiC 表面に発生するために、隣り合う UCH ステップの後退速度に差が生じ、LSB が発生するとされている。一方で、低温かつ高 H₂ 濃度の条件下では、滞留層が極めて薄いため基板表面のエッチング反応が律速過程となり、LSB は発生しない。彼らの報告に基づくと、本研究で扱った Ar/H₂ (4%) ガスフロー雰囲気においては、1600°C では LSB が発生し、1500°C 以下では LSB が発生しない。従って、1600°C で一度 LSB を経た試料が 1500°C 以下まで降温された際に基板表面から cluster effect が消失し、後退する UCH ステップ間の斥力相互作用が支配的となった結果として、アンバンチング現象が生じたと考えられる。このことは、エッチング反応が起こらない Ar ガス雰囲気中ではアンバンチング現象が確認されなかったことと矛盾しない。

本章では、4H-SiC(0001)表面におけるステップアンバンチング現象について述べた。ここで、Si(111)表面においても、アンバンチング現象に類似する現象が報告さ

れている[20,21]。当該研究では、Si(111)表面上に直流 (DC) 加熱によって形成した高いステップが、その後温度を下げた際により低いステップの集団へと変化し、テラス幅が均等化されたことが示されている。この現象は、印加電流の方向が、ステップの下る方向と平行なときに発現することがわかっている。このことは、異方的な DC 加熱による表面 Si 原子のエレクトロマイグレーションが、現象の発現にかかわっている可能性を示唆している。しかしながら、本研究ではすべての実験で赤外線集光加熱炉によって等方的に試料を加熱していることから、エレクトロマイグレーションのような異方性を持つ外因的効果は関与していないと考えられる。

3.5. まとめと展望

本章では、4H-SiC(0001)基板表面の水素エッチング中に発生するステップアンバンチング現象について調べた結果を述べた。Ar/H₂ (4%)ガス雰囲気中において、高温で保持した後に低温で保持することで、SUCH ステップが UCH ステップへと「ほどける」ことが観察された。この可逆的な現象は、水素エッチングによるステップの後退時に生じたと考えられる。具体的には、LSB 発生時に存在した外因的効果の消失と、ステップ間斥力相互作用の台頭によって理解できる。

1.3.節に述べたように、一般的な SiC パワーデバイス製造工程において、インゴットからウェハをスライスした後、ウェハ表面に CMP 処理が施される。その際に、ウェハ表面近傍には加工変質層が残ると言われている。この加工変質層は、水素エッチング処理や犠牲酸化処理によって除去できる。水素エッチング処理の場合、MSB が発生するような低温ではエッチング速度が遅いため、加工変質層の除去に非常に時間がかかる。一方で、高温で処理する場合、加工変質層は短時間で除去できるものの、同時に LSB が発生してしまう。

LSB の実用上の問題点は、3.1.節に述べた通り、高いステップを被覆するグラフェンの抵抗が高くなることや、表面酸化膜の膜厚が不均一となるためにパワーデバイスの信頼性が損なわれることである。これらの問題に対処するためには、まず LSB が発生するような高温で SiC をエッチングすることで加工変質層を十分に除去し、その後 SUCH ステップの高さを減らすことが有効と考えられる。

ここで、ステップアンバンチング現象を利用すれば、LSBが発生した後でも、基板表面の平滑化が可能となる。言い換えると、ステップアンバンチング現象は、加工変質層の効率的な除去と表面の平滑化の両者を実現可能である。Ishida と Yoshida の結果に基づくと、Ar/H₂ (4%) 雰囲気中において、1400°C および 1600°C でのエッチングレートはそれぞれ ~0.2 μm/h および ~1 μm/h である[12]。すなわち、低温での水素エッチングのプロセス時間は、高温での場合に比べて数倍長くなる。そのため、上述のアンバンチング現象を利用したアプローチを用いれば、プロセス時間の短縮にも繋がり得る。これにより、CMP 処理を含む製造工程の効率化や、製造コストの大幅な低下が期待される。

なお、本研究ではミスカット角が $0.19 \pm 0.03^\circ$ の on-axis 4H-SiC 基板を使用しており、基板表面の傾斜方向はランダムである。よって、少なくともミスカット角 0.19° 程度では、傾斜方向に関わらずステップアンバンチング現象が起こるといえる。一方で、SiC エピタキシャル膜を必要とするパワーデバイス用途では、 $[11\bar{2}0]$ 方向に 4° のオフ角度を持つ off-axis 基板が用いられることが多い[22]。このように高い傾斜角度を持つ基板では、表面のステップ密度が極端に大きいため、ステップアンバンチング現象の生じる温度や水素濃度が、オフ方向・オフ角度に依存して変化する可能性がある。この点を明らかにするためには、基板の傾斜方向や角度をパラメータとする実験を行う必要がある。

参考文献

- [1] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, and T. Okano, *J. Appl. Phys.* **81**, 3494 (1997).
- [2] H. Watanabe and T. Hosoi, “Physics and Technology of Silicon Carbide Devices” (InTech, 2012).
- [3] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Phys. E* **42**, 691 (2010).
- [4] M. Morita, W. Norimatsu, H.-J. Qian, S. Irle, and M. Kusunoki, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 141602 (2013).
- [5] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 064009 (2014).
- [6] Y.-M. Lin, D. B. Farmer, K. A. Jenkins, Y. Wu, J. L. Tedesco, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, Jr., D. K. Gaskill, C. Dimitrakopoulos, and P. Avouris, *IEEE Electron. Device Lett.* **32**, 1343 (2011).
- [7] S.-H. Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff, and F. M. Ross, *Nat. Mater.* **11**, 114 (2012).
- [8] T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 096601 (2012).
- [9] S. Nie, C. D. Lee, R. M. Feenstra, Y. Ke, R. P. Devarty, W. J. Choyke, C. K. Inoki, T. S. Kuan, and G. Gu, *Surf. Sci.* **602**, 2936 (2008).
- [10] V. Borovikov and A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **79**, 245413 (2009).
- [11] Y. Ishida and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 061301 (2015).
- [12] Y. Ishida and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 095501 (2016).
- [13] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, and M. Kusunoki, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 081602 (2016).
- [14] G. R. Yazdi, R. Vasiliauskas, T. Iakimov, A. Zakharov, M. Syvajarvi, and R. Yakimova, *Carbon* **57**, 477 (2013).
- [15] M. Kusunoki, W. Norimatsu, J. Bao, K. Morita, and U. Starke, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 121014 (2015).
- [16] V. I. Marchenko and A. Y. Parshin, *Sov. Phys. JETP* **52**, 129 (1980).
- [17] P. Pimpinelli and J. Villain, “Physics of Crystal Growth” (Cambridge University Press, 1988).
- [18] M. Uwaha, *Phys. Rev. B* **46**, 4364 (1992).

- [19] H.-C. Jeong and E. D. Williams, Surf. Sci. Rep. **34**, 171 (1999).
- [20] H. Hibino and T. Ogino, Phys. Rev. Lett. **72**, 657 (1994).
- [21] E. S. Fu, M. D. Johnson, D.-J. Liu, J. D. Weeks, and E. D. Williams, Phys. Rev. Lett. **77**, 1091 (1996).
- [22] H. Tsuchida, I. Kamata, T. Miyazawa, M. Ito, X. Zhang, and M. Nagano, Mater. Sci. Semicond. Process **78**, 2 (2018).

第4章 C面上多層グラフェンの回転角制御

4.1. C面上グラフェンにおける回転積層

近年、グラフェンをはじめとする二次元物質を特定の角度だけ回転させて積層させた van der Waals ヘテロ構造と呼ばれる系が注目を集めている[1]。このような系では、積層した二次元物質間での電子状態の干渉やモアレ超周期ポテンシャルによる電子状態変調を実現できるため、単層のみの場合とは異なる物性が発現し得る。その最も顕著な例として、ツイスト2層グラフェン (TBG) が挙げられる。2層のグラフェンを回転積層させた TBG では、特定の回転角において、隣接する Dirac コーンの干渉によって van Hove 特異点のような興味深い電子状態が発現する[2-4]。特に、マジックアングルと呼ばれる 1.1° の回転角では、TBG は低温で超伝導を示す[5,6]。また、多層グラフェンにおけるグラフェン層同士の回転角は、系の光学的特性[7,8]、キャリア移動度[9]、および分子の層間挿入の度合い[10]などに影響する。このように、グラフェンを含む二次元物質の回転角制御は、その基礎物理や応用展開において重要な意味を持つ。

本章では、SiC(000 $\bar{1}$)面すなわち C 面上に成長する多層グラフェンの面内回転角の制御に着目する。1.4.1.節に記したように、Si 面上では、グラフェンはバッファ一層を伴いながら layer-by-layer 方式で1層ずつエピタキシャル成長する。バッファ一層は SiC(0001)表面に対して 30° 回転しているため、Si 面上に成長するグラフェンは常に、SiC 基板に対して $\varphi=30^\circ$ の面内回転角を持つ。一方で、1.4.2.節に記したように、C 面上ではグラフェンは多層かつ数 μm のグレインサイズで成長する傾向があり、グラフェンと SiC 基板の方位関係は一つに定まらない[11-16]。言い換えると、C 面上グラフェンは様々な面内回転角で成長する。成長機構に関しては、Si 面上グラフェンは主にステップエッジで核形成し、テラスを被覆するように横方向へ成長する[13,17]。一方で C 面上グラフェンは、ステップのみならずテラス内からも核形成することが知られている[13,18,19]。これらの事実は、SiC 基板表面のステップやテラスが、成長するグラフェンの構造に影響を与えることを示唆している。

C 面上多層グラフェンの回転特性については、2 種類の対立する報告がある。Georgia 工科大学のグループは、積層したグラフェン層同士が回転していると主張

している[14,15,20,21]。一方で Linköping 大学のグループは、隣接するグレイン同士が回転しており、積層したグラフェン層同士は回転を持たないと主張している[22,23]。これらの相反する報告は、グラフェン試料の作製条件の違いなどに由来する可能性があるものの、依然として C 面上グラフェンの回転角については統一的な見解が得られていない。そのため、回転角の制御も困難であると考えられてきた。

ここで、これらの先行研究ではいずれも on-axis の SiC 基板を使用している。これに対し、本章で述べる実験では、基板表面のステップの高さや密度および配列する方向が C 面上多層グラフェンの構造に与える影響を調べることを目的として、様々なオフ方向およびオフ角度を持つ off-axis 基板の C 面上にグラフェン成長を行った。これにより、C 面上多層グラフェンの面内回転角の制御を目指した。

4.2. 実験方法

実験には、4H-SiC(000 $\bar{1}$)基板を用いた。on-axis 基板に加え、2種類の結晶学的方位に様々な角度で傾斜させた off-axis 基板を使用した。具体的なオフ角度は、オフ方向[11 $\bar{2}$ 0]_{SiC}については1°、2°、4°、および8°であり、オフ方向[1 $\bar{1}$ 00]_{SiC}については1°および2°である。第2章に記載した手順で、基板の前処理および水素エッチング処理を行った。その後、炉内を Ar ガス雰囲気置換し、1500°C、1600°C、および1775°Cで5分間加熱することでグラフェン成長を行った。得られた試料は、ARPES 測定、LEEM 観察、および AFM 観察によって評価した。

4.3. 実験結果

4.3.1. On-axis 基板上多層グラフェンの回転角

まず、on-axis 基板上に様々な加熱温度で多層グラフェンを成長し、それらの回転角とその分布を調べた。Figure 4-1 に、(a) 1500°C、(b) 1625°C、および(c) 1775°Cで成長した多層グラフェン試料の ARPES 像を示す。本章で示す ARPES 像は、いずれも Fermi 準位から-0.1 eV における等エネルギー面である。

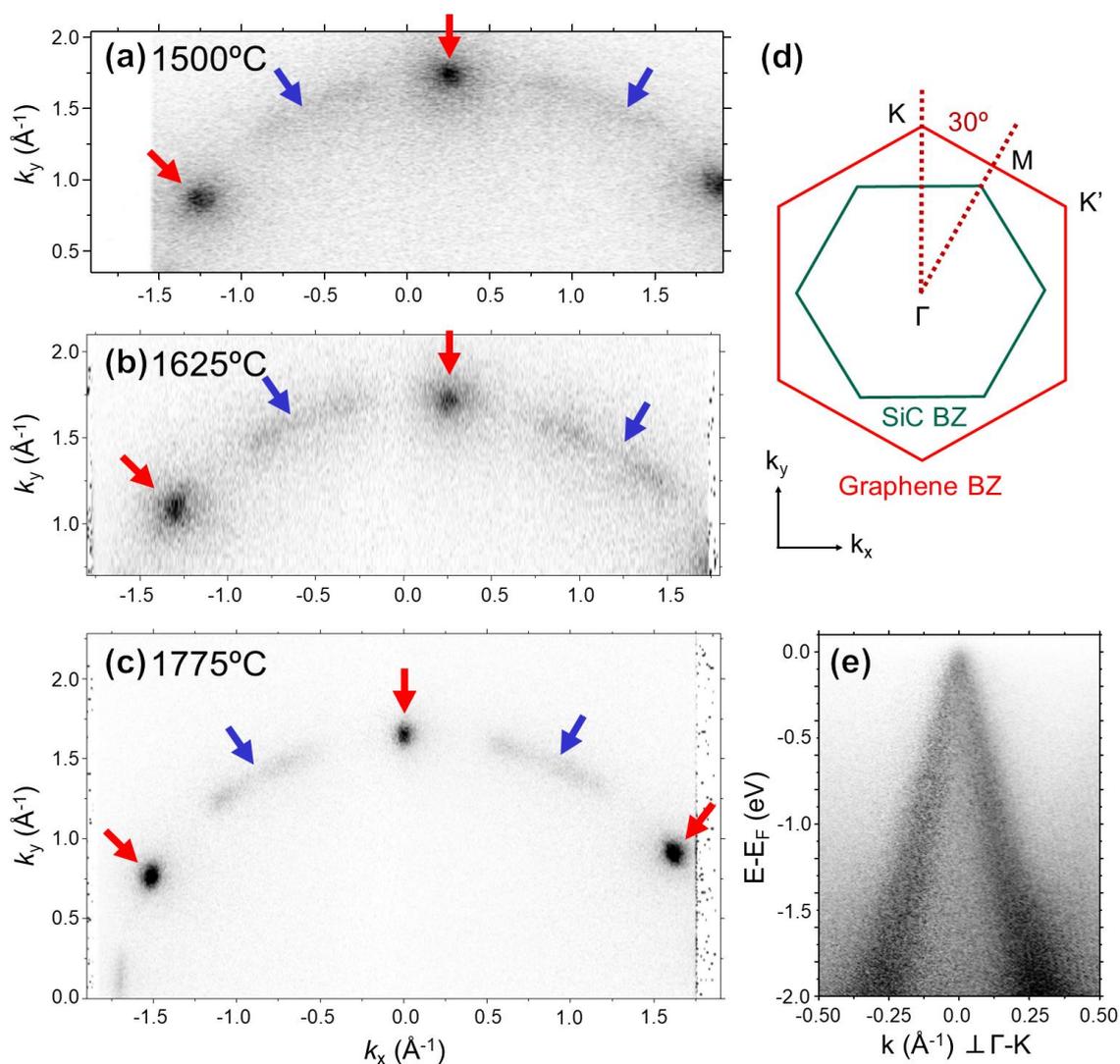


Figure 4-1. Constant energy maps of ARPES spectra at $E = E_F - 0.1$ eV for the graphene samples grown on on-axis substrates. The samples were annealed at different temperatures of (a) 1500°C, (b) 1625°C, and (c) 1775°C. The red and blue arrows indicate the position of the Dirac points of graphene rotated by 30° and 0° with respect to the SiC lattice, respectively. (d) Schematic representation in the reciprocal space, showing a graphene Brillouin zone (BZ) rotated by 30° with respect to an SiC BZ. (e) An E - k dispersion perpendicular to the Γ - K direction of the graphene BZ obtained on a $\varphi = 30^\circ$ spot in (c). © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

図中に赤色の矢印で示したスポットは、SiC 基板の(000 $\bar{1}$)面に対して回転角 $\varphi=30^\circ$ で回転したグラフェンの Dirac 点であり、いずれの試料でも最も強度の大きいスポットとして観察された。(d)には、逆空間におけるグラフェンおよび SiC の Brillouin ゾーンの間隔を模式図に示してある。ここで、 $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが成長温度によらず支配的であったことは、on-axis 基板上ではグラフェン層数が増加しても、表面の数層のグラフェンの回転角とその分布は定性的に変わらないことを意味する。なお、(c)の 1775°Cで成長したグラフェン試料では、他の試料に比べて明瞭な ARPES 像を示した。このことは、比較的高温での加熱によって、グラフェンの結晶性が向上したことを示唆している。(e)に、(c)の ARPES 像の $\varphi=30^\circ$ のスポットにおいて取得した E - k 分散関係を示す。単層グラフェンに特徴的な線形分散が明瞭に観察された。このことは、 $\varphi=30^\circ$ の多層グラフェンは Bernal 積層秩序を持たず、グラフェン層同士の層間相互作用が弱いことを意味する[14,15,20]。また、いずれの試料でも、青色の矢印で示すように、 $\varphi=30^\circ$ のスポットの間に散漫な Dirac 点の分布が見られた。これは、 $\varphi=30^\circ$ 以外にも、様々な回転角を持つグラフェンが試料表面に存在することを意味する。これらの結果に類似したグラフェンの回転角分布は、1.4.2.に示した先行研究における ARPES 像においても確認される[23]。

次に、on-axis 基板上グラフェンの空間分布を LEEM によって調べた。Figure 4-2(a)は、1775°Cで成長したグラフェン試料の明視野像である。像中には明るい領域と暗い領域が見られるが、このコントラストは、グラフェン層数の違いにより生じる[24]。また、C面上多層グラフェンに特徴的なしわが、暗い線状のコントラストとして観察された[13,14]。これらのしわの起源は、グラフェンと SiC の熱膨張係数の違いにあり、試料の冷却時に形成されることが知られている[25]。なお、Si 面上に成長する数層グラフェンの場合は、グラフェンと SiC(0001)面との相互作用が強いためこのしわは発生せず、代わりにグラフェン層は 0.1–0.8%の圧縮応力を受ける[26]。(b)–(e)は、(a)の LEEM 像中に示した位置における LEED パターンであり、グラフェン格子に由来する 6 回対称の回折スポットの組が複数観察された。一方、SiC に由来する回折スポットは、いずれの LEED パターンでも観察されなかった。40 eV における電子の脱出深さは約 0.5 nm 程度であることから、この試料の表面が 3 層程度以上のグラフェンで全面的に被覆されていることが示唆される。(b)および

(c)では、赤色の矢印で示した回折スポットの強度が最も大きく、このスポットは(d)および(e)でも見られた。Figure 4-1 の ARPES 測定の結果を考慮すると、これらは $\varphi=30^\circ$ のグラフェンに由来するスポットと考えられる。また、これらのスポットに加え、青色の矢印で示すように、他の回転角のグラフェンに由来するスポットも観察された。なお、図中に記載した回転角 φ の符号は時計回りを正とした。

(b)の LEED パターンでは、紫色の矢印で示すように、グラフェンのスポットの内側にもいくつかのスポットが見られた。これらはすべて、積層した多層グラフェンにおける多重回折によって説明される。また、(a)の LEEM 像とは別の領域のグレインでは、(f)に示すようなモアレ超格子に由来する衛星反射も観察された。衛星反射の周期から求めたモアレ超格子の格子定数は 2.9 nm であったことから、この領域の最表面には 4.8° の TBG が存在することが示唆される[27]。

これらの結果から、グラフェン層は互いに様々な回転角を持ち、回転はグレイン内の層間およびグレイン間の両方に存在しているといえる。なお、ARPES のスポットサイズは $150 \times 70 \mu\text{m}^2$ 程度であるため、Figure 4-1 の ARPES 像で見られた $\varphi=30^\circ$ のスポット間の弧状の特徴は、これらの多様な回転角を積算した結果を反映していると考えられる。4.1節に述べた通り、C面上グラフェンの回転がグレイン内とグレイン間のどちらにあるのかについては対立する報告が存在していたが、Figure 4-2 の LEEM 観察の結果は、両者が共存していることを示している。

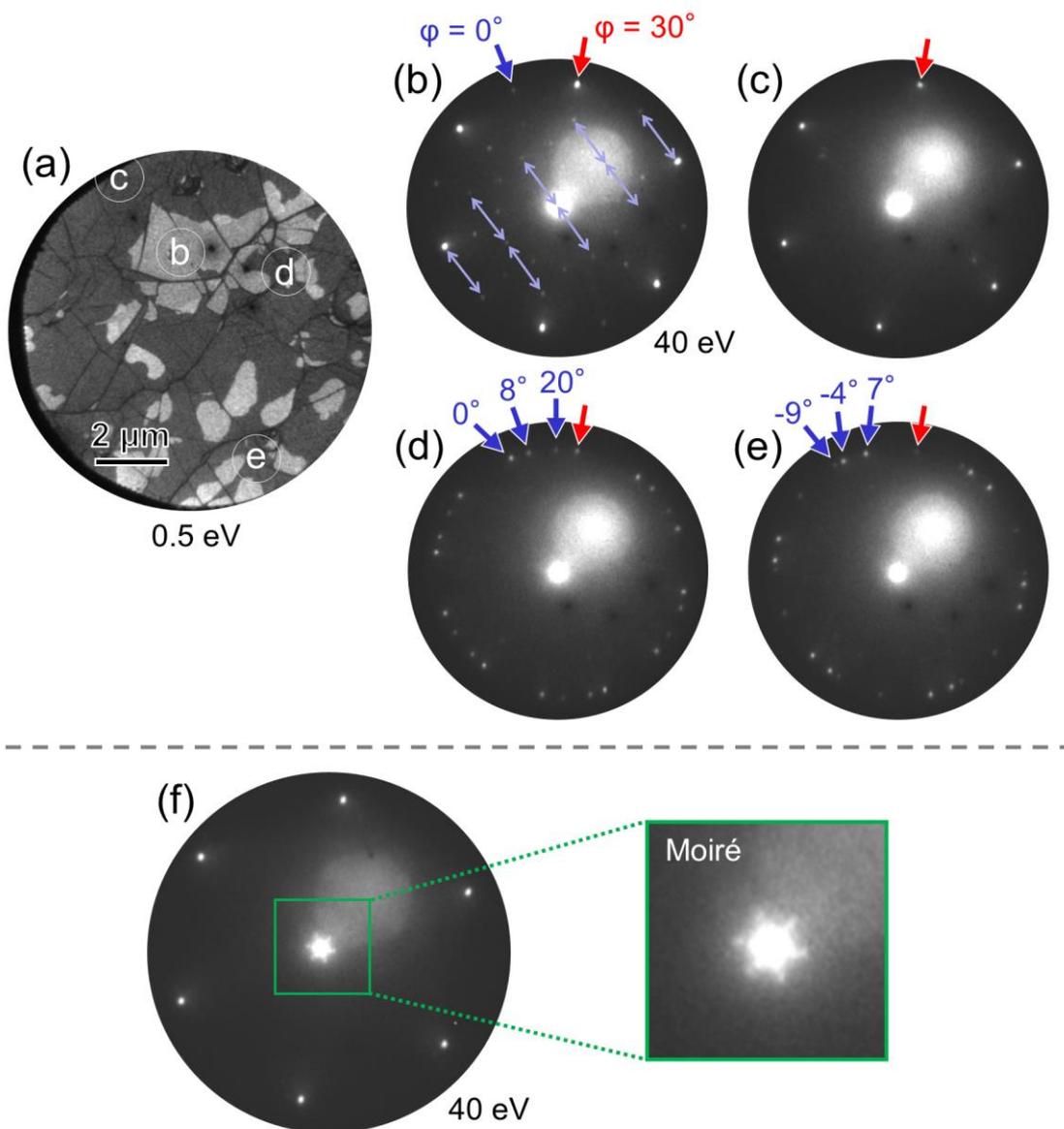


Figure 4-2. (a) Bright-field (BF)-LEEM image and (b)–(e) LEED patterns of the on-axis sample annealed at 1775°C. The acquisition position of each LEED pattern is indicated by a letter in (a). (f) LEED pattern acquired on another region outside (a), which shows satellite spots from a moiré superlattice around the center, as emphasized by the green square. The BF-LEEM image was taken at 0.5 eV and the field of view was 10 μm. The LEED patterns were taken at 40 eV. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

4.3.2. オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上多層グラフェンの回転角

次に、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板の C 面上に多層グラフェンを成長し、それらの回転角分布について調べた。まず Figure 4-3(a)は、比較のために 1775°Cで作製した on-axis 基板上グラフェン試料の AFM 形状像である。Figure 4-2(a)の LEEM 像と同様に、グラフェンのしわが確認された。この on-axis 試料におけるテラス幅は 2 μm 以上であった。次に、(b)、(c)、(d)、および(e)に、オフ角度 1°、2°、4°、および 8°の off-axis 基板上に成長したグラフェン試料の形状像をそれぞれ示す。グラフェン成長温度はいずれも 1500°Cである。いずれの像でも、グラフェンのしわに加えて、SiC 基板表面のステップ-テラス構造が明瞭に観察された。また、オフ角度が増加するにつれ、ステップ密度が増加し、テラス幅が減少する傾向が見られた [28]。各試料における実際のオフ角度 θ を、平均ステップ高さ h と平均テラス幅 w を用いて $\tan\theta=h/w$ の関係式から算出した結果、1°、2°、4°、および 8°オフ試料の θ は、それぞれ 1.00°、2.05°、3.75°、および 7.27°であった。これらの off-axis 基板試料の特徴として、グラフェンのしわの多くが、ステップに対してほぼ垂直となっていることがわかった。ここで、Cu 表面上に化学気相成長法により成長したグラフェンでも、表面のステップに対して垂直にしわが発生することが報告されている [29]。このようなしわは、試料冷却時にグラフェン中に生じた異方的な歪みを緩和するために生じたとされている。従って、off-axis 基板上のグラフェンの場合でも、成長時にそのような異方的な歪みの緩和が発生した可能性がある。

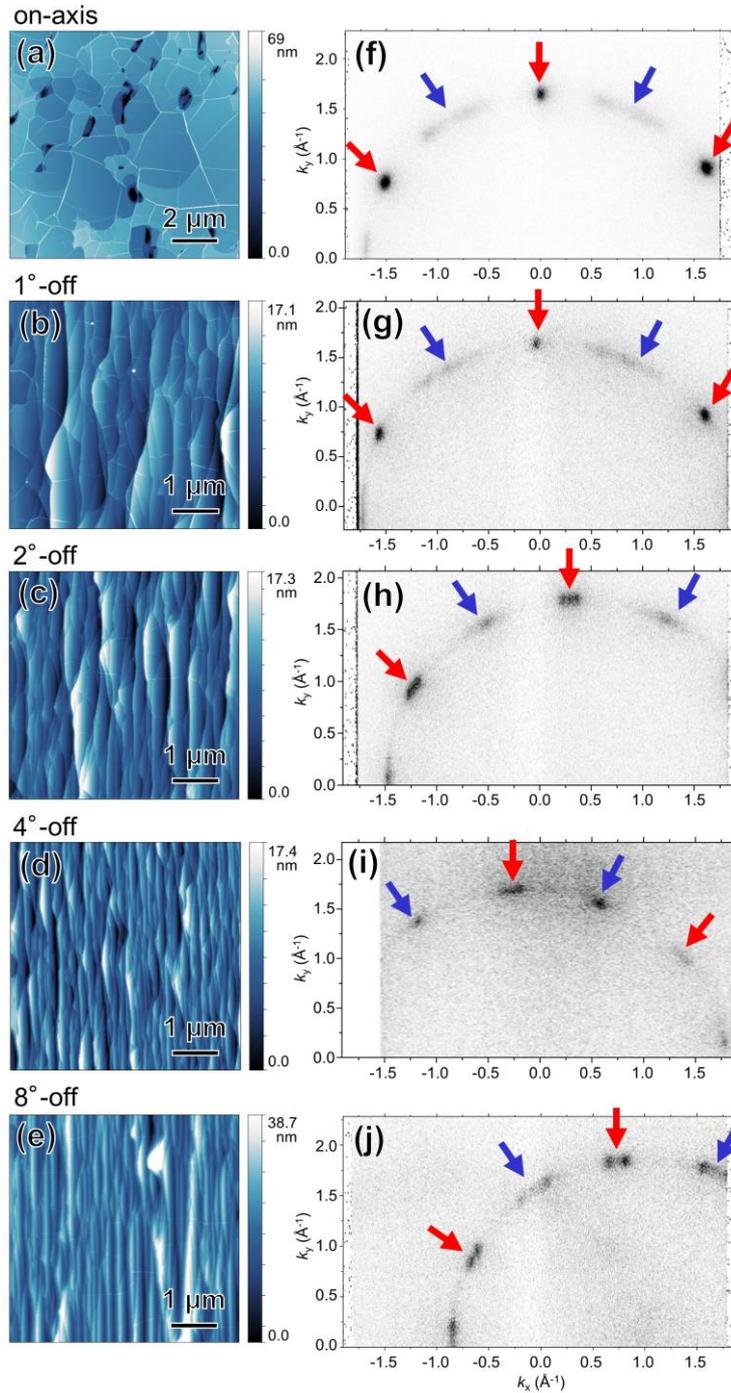


Figure 4-3. AFM topography images of the graphene samples grown on (a) on-axis and off-axis substrates inclined at (b) 1°, (c) 2°, (d) 4°, and (e) 8° toward the $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ direction. (f)–(j) ARPES constant energy maps at $E=E_{\text{F}}-0.1$ eV for these samples. The red and blue arrows indicate the Dirac points of graphene at $\varphi=30^\circ$ and 0° , respectively. Graphene growth was carried out at 1775°C for the on-axis substrate and at 1500°C for the off-axis substrates. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

次に、これらの試料に対して ARPES 測定を行った。(f)–(j)に、各試料で得られた等エネルギー面を示す。オフ角度の増加に伴って、赤色の矢印で示した $\varphi=30^\circ$ のスポットが2つに分裂する傾向が見られた。On-axis 試料および 1° オフ試料では $\varphi=30^\circ$ のスポットが1つであるのに対し、 8° オフ試料ではそれが明瞭に2つに分かれている。 8° オフ試料の ARPES 像の強度プロファイルから、これらのスポットの分裂幅は約 5° であった。言い換えると、 8° オフ試料においては、回転角 $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンが表面に存在している。 2° および 4° オフ試料では、赤色の矢印で示した部分の強度分布はブロードになっている。これは、 $\varphi=30^\circ$ と $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンが共存しているためと解釈できる。AFM 観察の結果から、オフ角度を増加させると、ステップ密度が増加することがわかっている。従って、ARPES 像における $\varphi=30^\circ$ のスポットの分裂は、この SiC 基板の表面形態の変化に関連していると考えられる。なお、青色の矢印で示した $\varphi=0^\circ$ 近傍の回転角分布に関しては、オフ角度の増加に伴う系統的な変化は見られなかった。

ARPES 像における $\varphi=30^\circ$ のスポットの分裂についてさらに検証するため、オフ角度を 2° に固定し、基板表面のステップ密度を変化させる実験を行った。Figure 4-4 は、異なる条件で水素エッチング処理を行った後に 1500°C でグラフェン成長を行った試料の、AFM 形状像および ARPES 像である。(a) および (b) は、グラフェン成長前に 1100°C で 10 分間水素エッチングを行った試料の結果であり、それぞれ Figure 4-3(c) および (h) と同一である。AFM 像から、平均のステップ高さおよびテラス幅は、それぞれ 6.5 nm および 180 nm であった。ARPES 像では、前述の通り $\varphi=30^\circ$ のスポットの分裂が確認できる。(c) および (d) は、グラフェン成長前に 1650°C で 60 分間水素エッチングを行った試料の結果である。この試料では、平均のステップ高さおよびテラス幅はそれぞれ 11.8 nm および 342 nm であった。これは、水素エッチング処理を高温かつ長時間行った結果、グラフェン成長前に予めステップバンチングが比較的進行していたことを示唆している[30]。この試料の ARPES 像では、 $\varphi=30^\circ$ のスポットの分裂はほとんど見られなかった。従って、テラス幅が数百 nm の広さである場合は $\varphi=30^\circ$ のスポットは分裂せず、それよりも狭い場合に $30\pm 2.5^\circ$ へと分裂するものと理解される。これは Figure 4-3 で見られた傾向と矛盾しない。

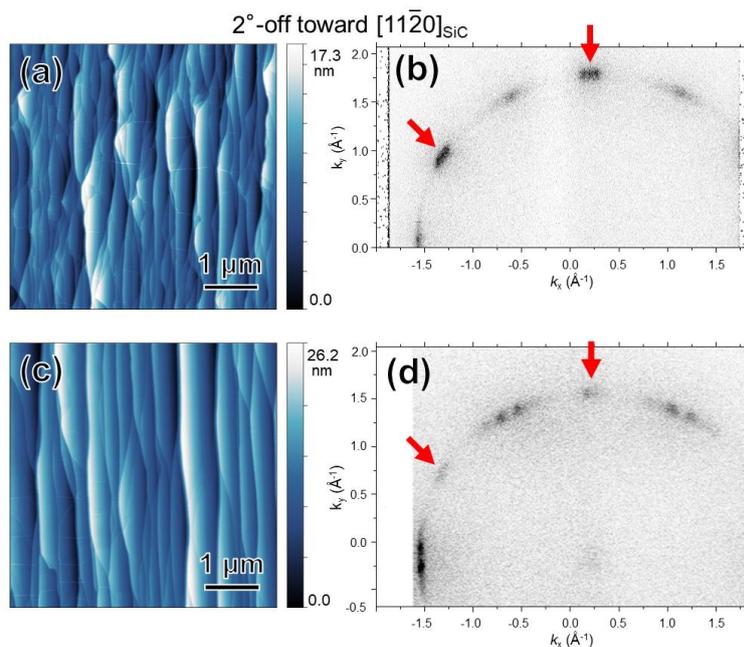


Figure 4-4. AFM and ARPES results for the graphene samples grown at 1500°C on the 2°-off substrates inclined toward the $[1\bar{1}20]_{\text{SiC}}$ direction. (a) AFM topography image and (b) constant energy map at $E=E_F-0.1$ eV of the sample for which prior hydrogen etching was carried out at 1100°C for 10 min. (c) and (d) Shows those of the sample with the hydrogen etching condition of 1650°C and 60 min. The red arrows in (b) and (d) indicate the Dirac points of graphene at $\varphi=30^\circ$. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

次に、試料表面におけるグラフェンの空間分布を LEEM により調べた。Figure 4-5(a)–(c)に、on-axis、2°オフ、および 8°オフ試料について取得した LEEM 像を示す。各 LEEM 像の右側には、LEEM 像から取得したグラフェンの回転角のヒストグラムを示してある。横軸は SiC の回折スポットに対するグラフェン回折スポットの回転角であり、ヒストグラム中で色付けした点の角度と、LEEM 像中に色付けした領域は対応する。(a)の on-axis 試料では、試料表面の 80%以上が $\varphi=30^\circ$ のグラフェンで被覆されており、他の回転角のグラフェンも、数 μm^2 の比較的小さいグレインサイズでランダムに分布していた。(b)の 2°オフ試料では、 $\varphi=30^\circ$ のグラフェンの寄与が減少し、代わりに $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンが試料表面に出現した。また、 $\varphi=0^\circ$ 近傍の回転角の寄与が顕著に増大した。(c)の 8°オフ試料では、 $\varphi=30^\circ$ のグラフェンはほとんど見られず、 $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ および $\varphi=0^\circ$ 近傍のグラフェンが複数のテラスを被覆

していた。(d)–(f)は、それぞれの試料のARPES像 (Figure 4-3(f)、(h)、および(j))から環状に取得した強度プロファイルである。LEEM像から取得したヒストグラムと比較すると、ピーク位置は定性的によく一致している。

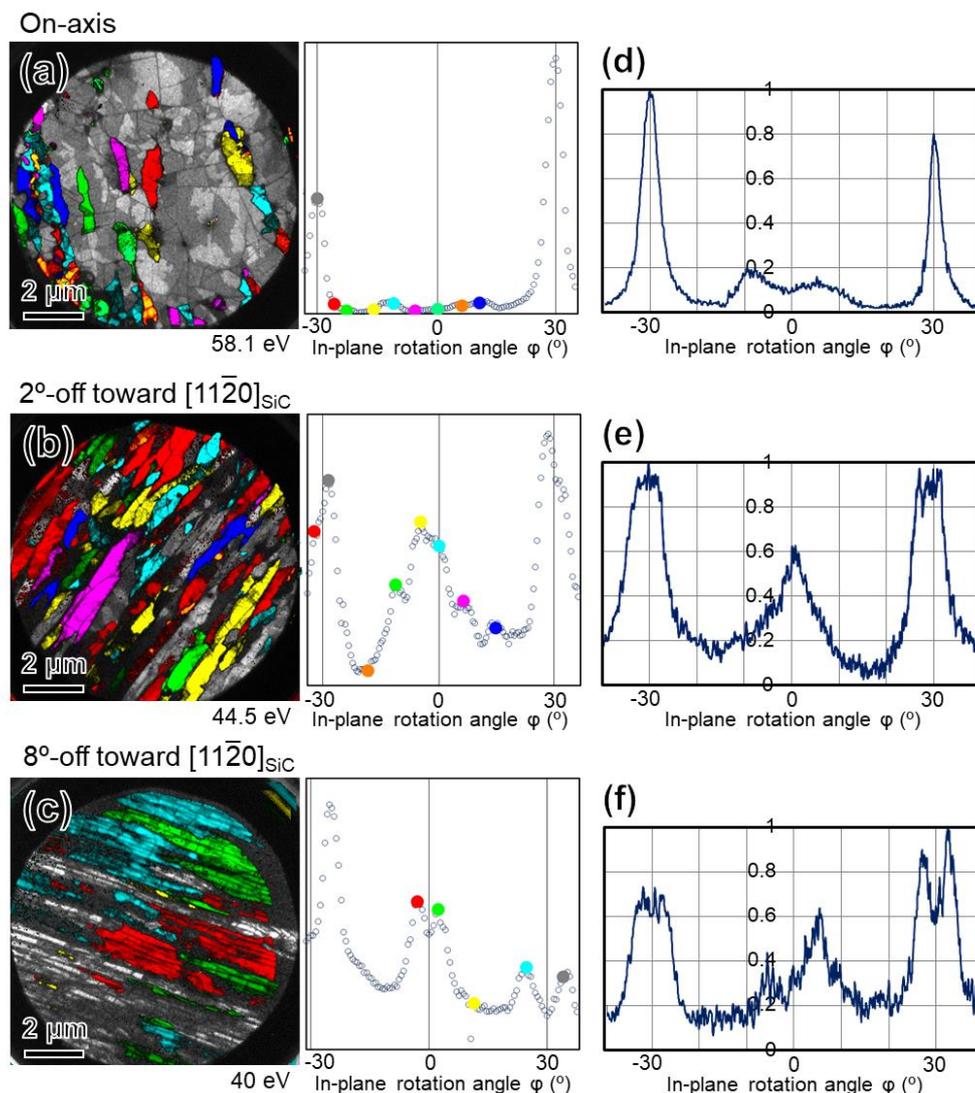


Figure 4-5. BF-LEEM images of the graphene samples grown on (a) on-axis and off-axis substrates inclined at (b) 2°, (c) 8° toward the $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ direction. The field of view was 10 μm and a histogram of the graphene rotation angle is shown on the right side of each image, where the orientation along the SiC lattice was defined as 0°. Each rotation angle is colored in the LEEM images. (d)–(f) Photoemission intensity profiles of these samples. The profiles are obtained along the circular direction in the ARPES images in Figure 4-3. The photoemission intensity was normalized to the intensity maxima. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

4.3.3. オフ方向 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上多層グラフェンの回転角

続いて、オフ方向 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ 、オフ角度 1° および 2° の off-axis 基板の C 面上に多層グラフェンを成長し、それらの回転角分布を調べた。Figure 4-6(a)および(b)に、 1° オフ基板上に成長したグラフェン試料の AFM 像および ARPES 像をそれぞれ示す。(c)および(d)は 2° オフ基板の場合の結果である。いずれも、グラフェン成長温度は 1500°C とした。

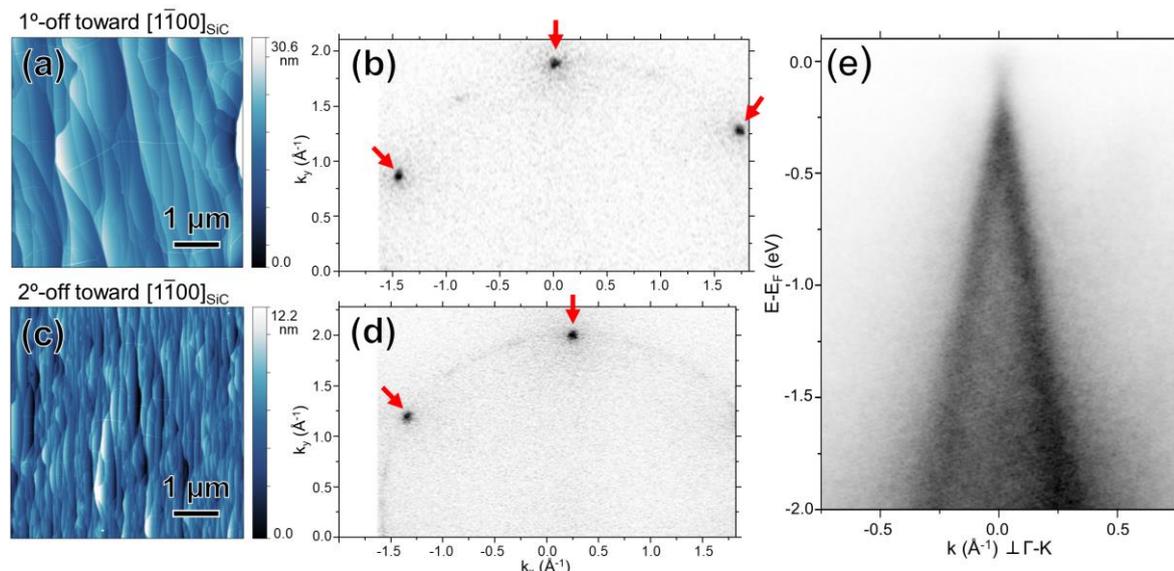


Figure 4-6. (a) AFM and (b) ARPES results for the graphene sample grown at 1500°C on the 1° -off substrate inclined toward the $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ direction. (c) and (d) are those for the 2° -off sample. ARPES images were taken at $E=E_F-0.1$ eV and the red arrows indicate the Dirac points of graphene at $\varphi=30^\circ$. (e) An E-k dispersion for the 1° -off sample obtained on a $\varphi=30^\circ$ spot in (b). © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

いずれの AFM 像でもグラフェンのしわが確認でき、オフ方向 $[1\bar{1}20]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板における結果と同様、多くのしわが SiC のステップに対してほぼ垂直に形成している。ARPES 像から、いずれの試料表面でも $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが支配的であり、オフ方向 $[1\bar{1}20]_{\text{SiC}}$ の場合とは異なって、 $\varphi=30^\circ$ のスポットが分裂する傾向は見られなかった。加えて、これらの試料では、on-axis およびオフ方向 $[1\bar{1}20]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板の場合と比べて、グラフェンの回転角の均一性が比較的高いことがわかる。特に、(b)の 1° オフ試料の ARPES 像では、 $\varphi=30^\circ$ 以外の回転角の寄与はほとんど見ら

れなかった。従って、基板のオフ角度に加え、オフ方向もグラフェンの回転角分布に影響するものと考えられる。(e)は、1°オフ試料の $\varphi=30^\circ$ のスポットで取得した $E-k$ 分散関係であり、Figure 4-1(e)に示した on-axis 試料での結果と同様に、明瞭な線形分散が見られた。

4.4. C 面上グラフェンの回転角制御性に関する考察

以上の実験結果に基づき、C 面上グラフェンの回転角の制御性について議論する。まず、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ の基板において、ステップ密度増加に伴って $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンへと置き換わったことについて考える。4.1.節で既に述べたように、Si 面上に成長するグラフェンは $\varphi=30^\circ$ の回転角のみを持つ。SiC(0001)面上グラフェンの構造を $[0001]$ 方向から見たときの模式図を Figure 4-7(a)に示す。(a)からもわかるように、グラフェンの (13×13) 超格子の格子定数は $13\times 2.46=31.98 \text{ \AA}$ であり、SiCの $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 超格子のそれ $6\sqrt{3}\times 3.08=32.01 \text{ \AA}$ とよく合う。C 面上で見られた $\varphi=30^\circ$ のグラフェンもまた、界面にバッファ層を持たないものの、SiC 基板とこのような関係を持つ確率が高いと考えられている[14,15]。

一方で、(b)に示すように、 $\varphi=30+2.5^\circ$ のグラフェンはSiCの (9×9) 超格子とよく合うことがわかる[14,15]。すなわち、SiCの (9×9) 超格子の格子定数は $9\times 3.08=27.72 \text{ \AA}$ であり、図中に丸で囲んだグラフェンのC原子同士の距離は 27.77 \AA である。この関係性は、 $\varphi=30-2.5^\circ$ の場合も同様である。従って言い換えると、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ のSiC基板のC面においては、ステップ密度の増加に伴って、 $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 超格子と合うグラフェンが (9×9) 超格子に合うグラフェンへと置き換わる現象が生じたと考えられる。

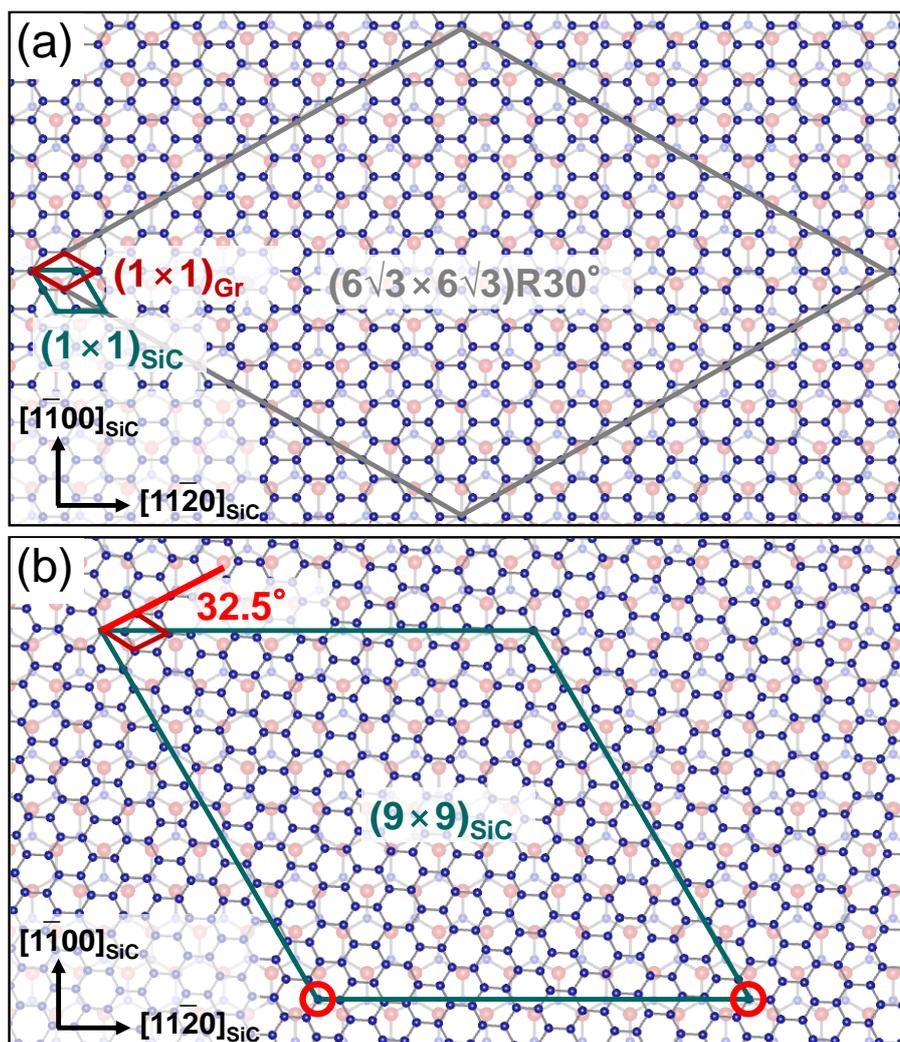


Figure 4-7. Schematic representation of the relation between the rotated graphene and the SiC lattice (shaded). Graphene matches with (a) the $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ cell at $\varphi=30^\circ$ and (b) the 9×9 cell at $\varphi=30+2.5^\circ$ (the same applies for $\varphi=30-2.5^\circ$). The orientation of SiC is indicated at the bottom left corner. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

この現象の起源について、いくつかの可能性が考えられる。まず、ARPES 像において $\varphi=30^\circ$ のスポットが分裂する傾向は、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{SiC}$ の基板ではオフ角度 2° 以上において見られたが、オフ方向 $[1\bar{1}00]_{SiC}$ の基板では、少なくとも 2° のオフ角度まで見られなかった。よって、 $\varphi=30 \pm 2.5^\circ$ のグラフェンは、基板表面に $(11\bar{2}n)$ ファセットが多数存在する場合に形成し、 $(1\bar{1}0n)$ ファセットが多数存在する場合には形成しない可能性がある。ここで、 n の値はテラスに対するファセット角を決める。

Figure 4-8 には、各試料の AFM 形状像とその高さプロファイルを示す。図から、オフ角度の増加に伴ってファセット角も大きくなる傾向はあるものの、ファセット角のばらつきも大きいことがわかる。このことから、 $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンは、ある特定の n の値を持つ $(11\bar{2}n)$ ファセットから成長するわけではないといえる。 $(11\bar{2}n)$ ファセットにおいて n の値が異なれば、ファセットの面内の原子配列も異なる。従って、ファセットにおける原子配列のみが、成長するグラフェンの回転角を規定しているわけではないと考えられる。

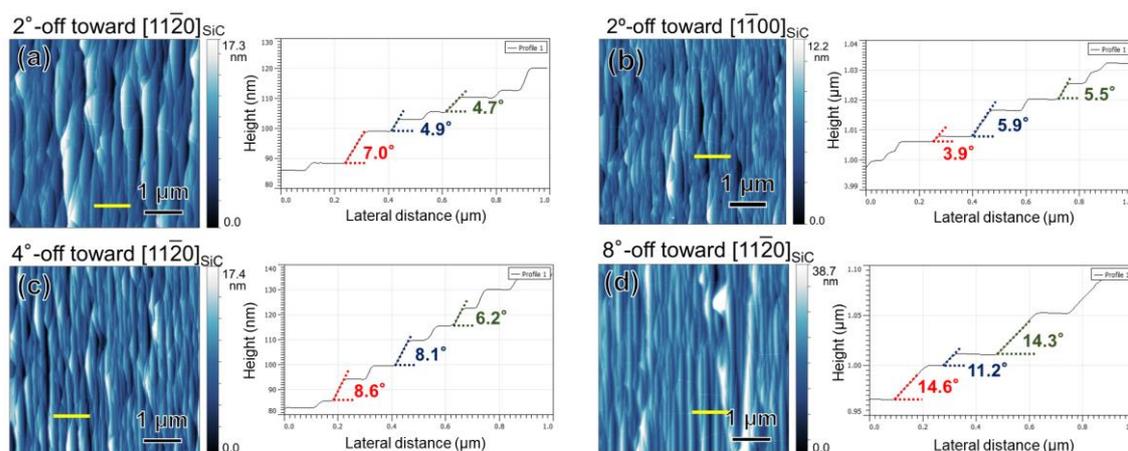


Figure 4-8. AFM topography images and height profiles acquired on the yellow lines for the off-axis samples. (a) 2°-off toward $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$. (b) 2°-off toward $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$. (c) 4°-off toward $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$. (d) 8°-off toward $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$. Some actual facet angles are indicated. © IOP Publishing. Reproduced from R. Sakakibara, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **35**, 385001 (2023), with permission. All rights reserved.

この他に、以下の二つの可能性が考えられる。一つは、グラフェンにおける異方的な歪みが回転角に影響した可能性である。AFM 観察より、off-axis 基板上においては、グラフェンのしわの多くがステップにほぼ垂直な方向に形成していた。前述した通り、このような試料ではグラフェンの成長中に異方的な歪みの緩和が発生した可能性があり、それがグラフェンの SiC 基板への配向に影響した可能性がある。もう一つの可能性としては、ステップ密度が増加することでグラフェンのステップ部分での曲率が増大し、グラフェン層と $\text{SiC}(000\bar{1})$ 面との相互作用が弱まった結果として、グラフェンの配向が変わったことが考えられる。しかしながら、どちらの場合も、オフ方向 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上で $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンが見られな

ったことを説明できないため、やはり基板の傾斜方向と結晶学的方位の関係が、C面上グラフェンの回転において重要な役割を果たしていると考えられる。

$\varphi=0^\circ$ 近傍のグラフェンの回転角分布に関しては、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ の基板上において、ステップ密度増加に対応した系統的变化は見られなかった。ここで、Sprinkleらは、on-axis 基板のC面上に成長した多層グラフェンの回転角分布を表面X線回折によって調べ報告している[15]。Figure 4-9における□および○印によるプロットは、当該報告における2種類の多層グラフェン試料の $\varphi=0^\circ$ 近傍の回転角分布を示している。

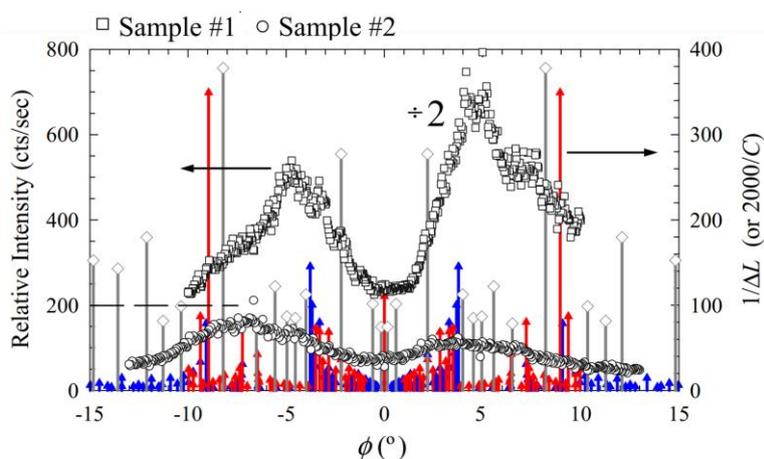


Figure 4-9. X-ray angular distribution of graphene rotations near $\varphi=0^\circ$ for two different C-face samples. Drop lines show the position of graphene–SiC near commensurate structures [15].

この結果から彼らは、 $\varphi=0^\circ$ 近傍の回転角分布は試料ごとに異なっていたと結論づけた。言い換えると、 $\varphi=0^\circ$ 近傍の回転角分布には再現性がなかった。彼らの議論によると、 $\varphi=0^\circ$ 近傍ではグラフェンは様々な配向でSiC超格子とよく合うために、多様な回転角が存在し得る。この理由のために、 $\varphi=0^\circ$ 近傍の回転角の分布は、ステップ密度の増加に対して系統的变化を示さなかったと考えられる。一方で、Figure 4-5のLEEM像で見たように、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ 、オフ角度 2° および 8° のoff-axis基板上では、 $\varphi=0^\circ$ 近傍のグラフェンの占める面積が、on-axis基板上に比べ顕著に増大していた。これに関しても、上述した $(11\bar{2}n)$ ファセットの存在や、グラフェンとSiCの相互作用の変化によって $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが不安定化したことと関係していると考えられる。

4.5. まとめ

本章では、SiCのC面上に成長する多層グラフェンの回転角の制御性を調べた結果について述べた。On-axis 基板上では $\varphi=30^\circ$ の回転角のグラフェンが支配的であり、グラフェン層数が増加しても、表面の数層のグラフェンの回転角分布は変化しなかった。また、LEEM 観察の結果から、グラフェン層はグレイン内部とグレイン間の両方で回転を持つことが確認された。Off-axis 基板に関しては、オフ方向 $[\bar{1}1\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ の基板では、ステップ密度の増加に伴って $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンへと置き換わる傾向が見られた。これらの方位関係を持つグラフェン超格子の格子定数は、それぞれ $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ および (9×9) のSiC超格子の格子定数とよく合う。また、オフ方向 $[\bar{1}\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ の基板上では、グラフェンの回転角の均一性が比較的高いことがわかった。これらの結果から、基板のオフ方向とオフ角度によって規定されるステップ-テラス構造が、C面上グラフェンの回転角とその均一性を制御するうえで重要な役割を持つことが理解される。

参考文献

- [1] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [2] A. Nimbalkar and H. Kim, *Nano-Micro Lett.* **12**, 126 (2020).
- [3] G. Li, A. Luican, J. M. B. Lopes Dos Santos, A. H. Castro Neto, A. Rina, J. Kong, and E. Y. Andrei, *Nat. Phys.* **6**, 109 (2009).
- [4] I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. T. De Laissardière, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, and J. Y. Veillen, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 196802 (2012).
- [5] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Nature* **556**, 43 (2018).
- [6] K. Sato, N. Hayashi, T. Ito, N. Masago, M. Takamura, M. Morimoto, T. Maekawa, D. Lee, K. Qiao, J. Kim, K. Nakagahara, K. Wakabayashi, H. Hibino, and W. Norimatsu, *Commun. Mater.* **2**, 117 (2021).
- [7] R. W. Havener, H. Zhuang, L. Brown, R. G. Henning, and J. Park, *Nano Lett.* **12**, 3162 (2012).
- [8] K. Yu, N. V. Luan, T. Kim, J. Jeon, J. Kim, P. Moon, Y. H. Lee, and E. J. Choi, *Phys. Rev. B* **99**, 241405 (2019).
- [9] W. Xiangyu, Y. Chuang, A. Contino, B. Sorée, S. Brems, Z. Tokei, M. Heyns, C. Huyghebaert, and I. Asselberghs, *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1800454 (2018).
- [10] Y. Araki, P. Solís-Fernández, Y.-C. Lin, A. Motoyama, K. Kawahara, M. Maruyama, Y. Gao, R. Matsumoto, K. Suenaga, S. Okada, and H. Ago, *ACS Nano* **16**, 14075 (2022).
- [11] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, and L. Ley, *Phys. Rev. B* **77**, 155303 (2008).
- [12] U. Starke and C. Riedl, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 134016 (2009).
- [13] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 094017 (2014).
- [14] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 323202 (2008).
- [15] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, H. Tinkey, M. C. Clark, P. Soukiassian, D. Martinotti, J. Hass, and E. H. Conrad, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374006 (2010).

- [16] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, *Surf. Sci.* **442**, 9 (1999).
- [17] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Phys. E* **42**, 691 (2010).
- [18] W. Norimatsu, J. Takada, and M. Kusunoki, *Phys. Rev. B* **84**, 035424 (2011).
- [19] F. J. Ferrer, E. Moreau, D. Vignaud, D. Deresmes, S. Godey, and X. Wallart, *J. Appl. Phys.* **109**, 054307 (2011).
- [20] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125504 (2008).
- [21] C. Mathieu, N. Barrett, J. Rault, Y. Y. Mi, B. Zhang, W. A. de Heer, C. Berger, E. H. Conrad, and O. Renault, *Phys. Rev. B* **83**, 235436 (2011).
- [22] L. J. Johansson, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, T. Iakimov, R. Yakimova, and C. Virojanadara, *Phys. Rev. B* **84**, 125405 (2011).
- [23] L. I. Johansson, R. Armiento, J. Avila, C. Xia, S. Lorcy, I. A. Abrikosov, M. C. Asensio, and C. Virojanadara, *Sci. Rep.* **4**, 4157 (2014).
- [24] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **77**, 075413 (2008).
- [25] Z. G. Cambaz, G. Yushin, S. Osswald, V. Mochalin, and Y. Gogotsi, *Carbon* **46**, 841 (2008).
- [26] N. Ferralis, R. Maboudian, and C. Carraro, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 156801 (2008).
- [27] Z. Y. Rong and P. Kuiper, *Phys. Rev. B* **48**, 17427 (1993).
- [28] C. Dimitrakopoulos, A. Grill, T. J. McArdle, Z. Liu, R. Wisnieff, and D. A. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 222105 (2011).
- [29] B. Deng, J. Wu, S. Zhang, Y. Qi, L. Zheng, H. Yang, J. Tang, L. Tong, J. Zhang, Z. Liu, and H. Peng, *Small* **14**, 1800725 (2008).
- [30] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, and M. Kusunoki, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 081602 (2016).

第5章 水素インターカレーションの微視的メカニズム

5.1. 水素インターカレーションによる Si 面上グラフェンの界面改質

1.4.1.節で述べたように、Si 終端の SiC(0001)面の熱分解によりグラフェン成長を行う際、グラフェン/SiC 基板界面にはバッファ層が形成する[1,2]。バッファ層の存在によって、その上を被覆するグラフェンのキャリア移動度は温度上昇に伴い低下する[3]。この事実は、Si 面上グラフェンの電子状態を制御するにあたって、バッファ層の除去を含む界面構造の改質が効果的であることを示している。

水素インターカレーション[4]は、界面改質のための代表的な手法である。実際、この手法によってバッファ層を準自立単層グラフェン (QFMLG) 化した場合、グラフェンのキャリア移動度は温度上昇に伴いほとんど低下しなくなる[5]。また、この QFMLG は大面積に渡って極めて平滑かつ均質であり、基板との相互作用をほとんど持たないことが示されている[6]。加えて、水素は最も原子半径の小さい元素であるため、他の元素のインターカレーションの場合よりもグラフェンに導入される欠陥の量が少ないと考えられる。従って、水素インターカレーションは Si 面上グラフェンの界面構造改質のための最も有力なアプローチとされている。

一方で現状として、水素インターカレーションによってすべての界面 Si を水素終端することは困難である[7-9]。グラフェン/SiC 界面に水素欠損が存在すると、それらはキャリア散乱源として働くため、QFMLG のキャリア移動度は低下する[8,9]。実際、SiC 上に担持させた単層グラフェンの室温での移動度は理論的には $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度と予測される[10]が、これまで実験的に報告された QFMLG の移動度の値はいずれも $2,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度に留まっている[5,11,12]。

すべての界面 Si を水素終端し完全なインターカレーションを達成するうえでは、インターカレーション現象のメカニズムの理解が重要である。しかしながら、水素インターカレーションの微視的メカニズムに関しては統一的な見解が得られていない。具体的には例えば、バッファ層/SiC 界面への水素の侵入に関して、試料表面のどの部分から水素が界面へ侵入するのかが明らかでない。一方、水素のデインターカレーション、すなわち QFMLG/SiC 界面からの水素の脱離に関しては複数の実験的報告があり、テラスおよびステップエッジの両者から水素が脱離し得ること

が示されている[7,13,14]。水素インターカレーションの微視的メカニズムが明らかでない理由は、大気圧水素ガス雰囲気中で 600–700°C程度の温度で行われる水素インターカレーションの初期過程を、十分な時間分解能で直接実験的に捉えるのが困難なことにある。

理論的には、インターカレーションが行われる温度域では、バッファー層/SiC 界面への水素の侵入はエネルギー的に困難であることが指摘されている[15–17]。具体的には、 H_2 分子がバッファー層の蜂の巣格子を透過するために必要なエネルギーは 6.5 eV、 H_2 分子の解離エネルギーは 4.52 eV であり、これらが 600°C程度の温度で起こる確率は非常に低い[15]。

そこで本章における実験では、水素ガス雰囲気中で試料を急速に加熱・冷却できるような装置を作製し、水素インターカレーションの初期過程の観察を試みた。また、このアプローチをより効果的なものとするため、特に 5.5 atm の高圧水素ガス雰囲気中でインターカレーションを行った。

5.2. 実験方法

試料作製用の基板には、CREE 社製の on-axis の 4H-SiC(0001)基板を用いた。第2章に記載した手順で SiC 基板を Ar ガス雰囲気中において 1500°Cで3分間加熱することで、均質なバッファー層試料を作製した。水素インターカレーションに際しては、高圧水素ガスを封入して急速な加熱と冷却ができるような実験装置を作製した。Figure 5-1 に、この装置の模式図および写真を示す。

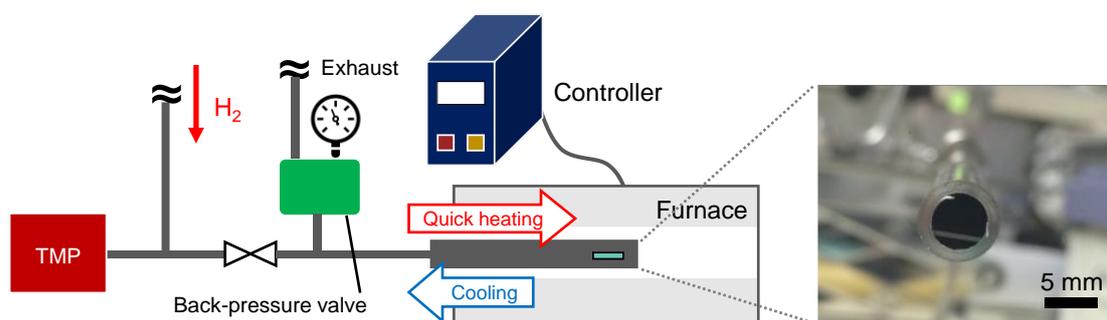


Figure 5-1. Schematic illustration of the experimental setup implemented in this study. The photograph shows the cut plane of the SUS316L tube with a sample substrate inside. Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, Phys. Rev. B **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

実験手順としては、まず内径 6 mm の SUS316L ステンレス管の内部に $5 \times 5 \text{ mm}^2$ のバッファ層試料基板を入れ、管内を TMP により $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度まで真空引きした。その後、純度 99.9999% の H_2 ガスを Applied Energy Systems 社製の高純度ガス精製フィルター125C-S04-H2/Ar-FP を通して精製し、管内の圧力が 5.5 atm になるまで導入した。加熱中も管内の圧力を一定に保つため、排気バルブには KOFLOC 社製のバックプレッシャーバルブ model 6800B を使用した。以上の手順でバッファ層試料と水素ガスを封入したステンレス管を、予め 600°C まで昇温しておいた管状炉内に挿入し、60–2400 秒間保持した後に引き抜くことで、急速な加熱と冷却を行った。この実験により、高圧水素ガス雰囲気中において数秒単位でバッファ層試料を加熱し、水素インターカレーションの初期過程を調べた。得られた試料は、Raman 分光測定、AFM 観察、および TEM 観察によって評価した。

5.3. 実験結果

5.3.1. 高圧水素ガス雰囲気の効果

はじめに、高圧水素ガス雰囲気がインターカレーションに及ぼす効果について述べる。Figure 5-2 に、1–5.5 atm の水素ガス圧力下において 600°C で 40 分間加熱した試料の Raman スペクトルを示す。スペクトルは G バンド強度によって規格化した。

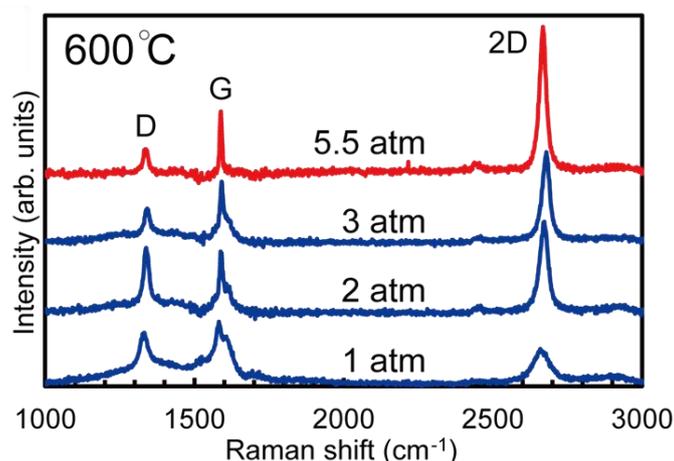


Figure 5-2. Raman spectra of the samples annealed under different pressures of hydrogen gas at 600°C for 40 min. Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, *Phys. Rev. B* **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

1 atm で加熱した試料のスペクトルでは、1200–1700 cm^{-1} 付近にバッファ層特有のブロードな特徴が見られ、グラフェンの *D*、*G*、および *2D* バンドも確認された。よって、この試料では、バッファ層の領域と水素インターカレーションによりバッファ層がグラフェン化した領域が混在していることが理解される。圧力の増加に伴ってバッファ層に由来するピーク強度は減衰し、5.5 atm においてはグラフェン由来のピークのみが見られた。このスペクトルにおける *2D* バンドの中心位置は 2677 cm^{-1} であり、半値幅は 27 cm^{-1} であったことから、インターカレーションによって QFMLG が形成したといえる[5]。さらに、グラフェン中の欠陥量を反映する *D* バンド強度が、圧力増加に伴い減少する傾向が見られた。これらの結果は、水素ガス圧力の増加によってインターカレーションを促進できることを示している。Sun らもまた、比較的低い圧力範囲 (10^{-2} – 10^2 mbar) において同様の傾向を報告している[18]。

一般に、600°Cよりも高温での処理によって、水素インターカレーションがより進行する[11,12]。よって、これらの結果は、高い水素ガス圧力を用いることで低温での効果的なインターカレーションが可能であることを示唆している。800°C以上の処理ではデインターカレーションも生じる[4]ため、効果的なインターカレーションを行うには、低温かつ高圧の条件が望ましいと考えられる。

5.3.2. 水素インターカレーションの初期過程の観察

次に、加熱時間を系統的に変化させることで、水素インターカレーションの初期過程の観察を試みた。5.3.1.節で述べた結果に基づき、これ以降の実験では、温度を 600°C、水素ガス圧力を 5.5 atm に固定してインターカレーション処理を行った。Figure 5-3(a)は、異なる加熱時間で作製した試料ごとの Raman スペクトルである。

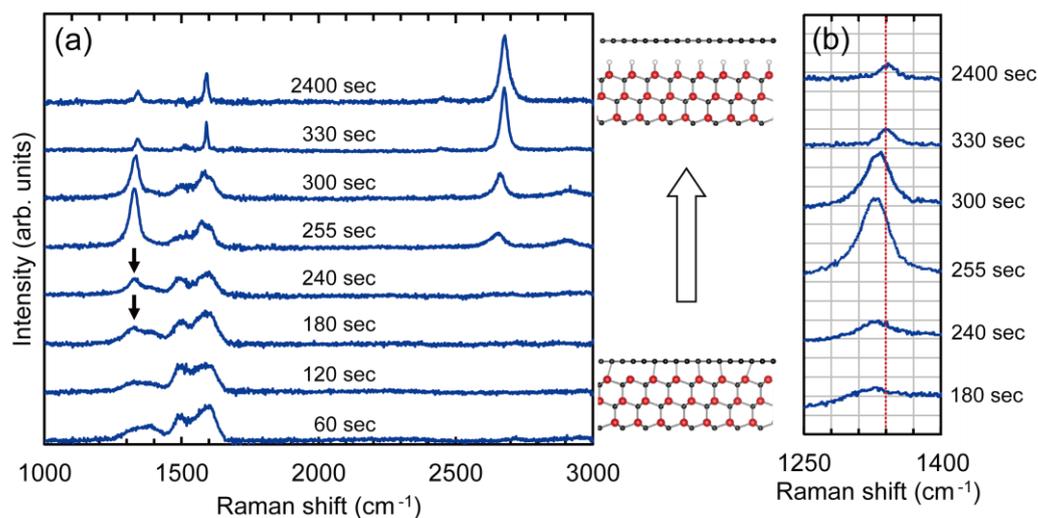


Figure 5-3. (a) Raman spectra of the samples annealed for different durations at 600°C in hydrogen gas at 5.5 atm. (b) Spectra around 1250–1400 cm^{-1} extracted for visibility. Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, *Phys. Rev. B* **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

60–240 秒間加熱した試料では、バッファー層の特徴のみが見られた。ただし、180 秒間および 240 秒間加熱した試料においては、矢印で示すように D バンドが僅かに確認された。加熱開始後 255 秒の時点では D バンド強度がさらに増大するとともに、 $2D$ バンドが出現した。その後、300 秒の時点ではわずかに D バンド強度が減少し、 $2D$ バンド強度は増大した。330 秒後にはバッファー層の特徴は見られなくなり、 G および $2D$ バンドが明瞭に観察された一方、 D バンド強度は著しく減少した。これ以降、2400 秒後までスペクトルの概形には変化が見られなかった。これらの結果をまとめると、600°Cでの加熱開始から約 200 秒後まではバッファー層に変化が見られなかったが、その後の約 100 秒間の間に急速に水素インターカレーションが進行した。そして加熱開始から 330 秒が経過した時点で、インターカレーションがほとんど完了したことがわかった。

ここで特徴的なことは、インターカレーションが進行する過程においてグラフェン中に欠陥が多く存在し、それがインターカレーション完了とともに大幅に減少したことである。 D バンドの起源となるグラフェン中の欠陥の種類としては、炭素欠損による点欠陥およびグラフェンのエッジが挙げられる[19]。しかしながら、600°Cで炭素欠損の修復が全面的に起こったとは考えにくい[20]ため、初期過程において

見られた強い D バンドの起源は、グラフェンのエッジ、具体的にはバッファー層と QFMLG の境界部分であると推察される。言い換えると、水素インターカレーションの初期過程では、試料表面にバッファー層-QFMLG 境界が多数存在すると考えられる。

なお、Figure 5-3(b)に示すように、180–300 秒間の加熱後における D バンドの位置は、330 秒以降におけるそれとわずかに異なっていた。このことは、インターカレーション進行中と完了後におけるグラフェン中の欠陥の種類が異なることを示唆している。インターカレーション完了後の欠陥としては、Si が水素終端されていない領域が残存したことによる、グラフェン中の点欠陥が考えられる[9]。

次に、これらの水素インターカレーションに伴う表面・界面の構造の変化を調べるため、AFM および高分解能 TEM (HRTEM) による観察を行った。HRTEM 観察では、 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ と平行な方向に電子線を入射した。Figure 5-4 に、バッファー層試料と 300 秒間および 330 秒間加熱した試料についての観察結果を示す。

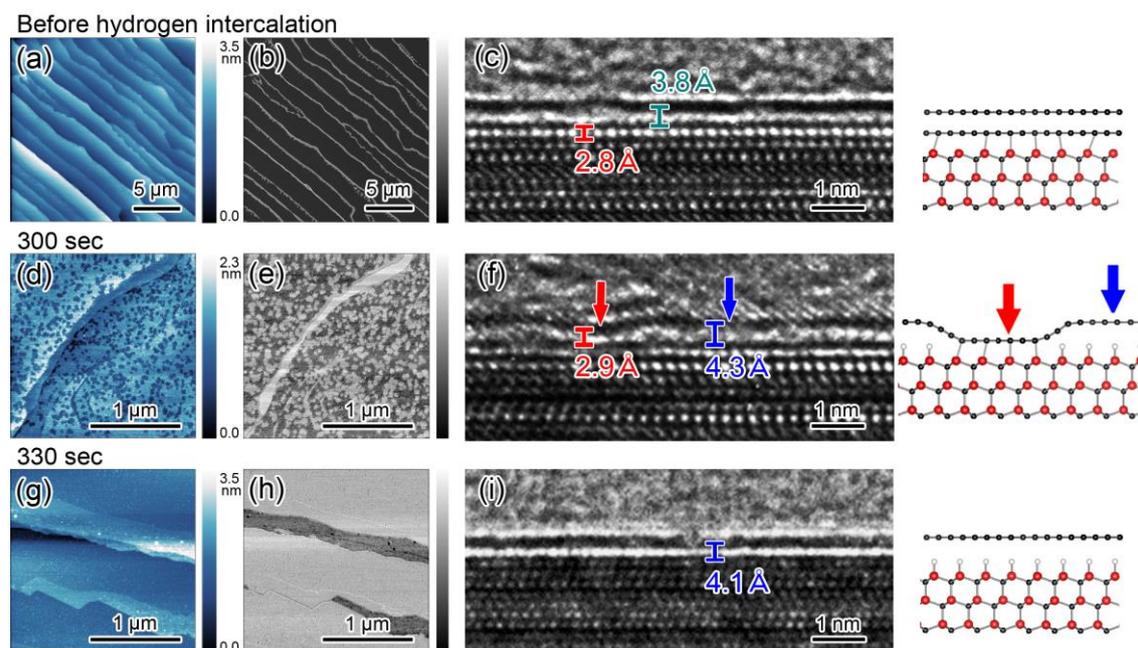


Figure 5-4. AFM topography bluescale and phase grayscale images and HRTEM images of (a)–(c) the buffer layer sample before hydrogen intercalation, (d)–(f) the sample annealed at 600°C for 300 s, and (g)–(i) the sample annealed at 600°C for 330 s. A schematic representation of the cross-sectional structure is shown on the right side of each HRTEM image. Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, *Phys. Rev. B* **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

(a)および(b)はそれぞれ、水素インターカレーション前のバッファ層試料の形状像および位相像である。形状像では SiC 基板表面のステップ-テラス構造が、位相像では 2 種類の位相コントラストが観察された。Raman 分光測定の結果と対応させると、(b)の位相像における暗い領域はバッファ層であり、ステップ近傍の明るい領域は、部分的に形成した単層グラフェンと考えられる。この観察結果は、Si 面上グラフェンがステップから優先的に核形成するという先行研究の報告[21]と矛盾しない。なお、図には示さないものの、180 秒間のインターカレーション処理を行った試料でも同様の AFM 像が得られた。(c)に示す HRTEM 像では、SiC 表面に層状のコントラストが観察された。解析の結果、表面から 1 層目と 2 層目の間隔は 3.8 \AA であり、2 層目とその下の層の間隔は 2.8 \AA であった。これらの値は、先行研究で報告された SiC 上グラフェンにおけるグラフェン-バッファ層間の距離 (3.5 \AA) とバッファ層-最表面 Si 間の距離 (2.9 \AA) にそれぞれよく一致する[22,23]。従ってこの HRTEM 像は、(c)の右側に模式的に示すように、単層グラフェン/バッファ層/SiC として解釈できる。なお、この HRTEM 像はステップエッジの近傍で取得したものであるため表面に単層グラフェンが被覆しているが、AFM 観察からも明らかなように、試料表面の大部分ではバッファ層のみが被覆している。

次に、水素インターカレーションを行った試料の結果に着目する。Figure 5-3 の Raman スペクトルで見たように、加熱開始後 300 秒の時点では試料表面にバッファ層と QFMLG が共存している一方で、330 秒以降は QFMLG のみが存在していた。Figure 5-4(d)および(e)に、300 秒間加熱した試料の AFM 像を示す。形状像では、テラス内に高低差 1 nm 未満の微細な凹凸が確認され、位相像では、これに対応した位相差が見られた。ここで、水素インターカレーションを行うと界面に水素原子が挿入されるため、QFMLG の SiC 最表面からの距離は、バッファ層の SiC 最表面からの距離よりも大きくなる[6,8,24,25]。従って、形状像の凸部は、水素インターカレーションが発生し QFMLG 化した領域と考えられる。(f)に示す HRTEM 像では、SiC 表面の層状のコントラストに局所的な高低差が確認された。具体的には、赤色と青色の矢印でそれぞれ示すように、層状のコントラストの SiC 最表面からの距離は 2.9 \AA および 4.3 \AA であった。前者の値は、バッファ層-最表面 Si 間の距離 (2.9 \AA) に一致する[22,23]。後者の値は、X 線回折測定により決定された SiC 最

表面からの QFMLG の距離 (4.2 \AA) とよく一致する[6,25]。従って、赤矢印で示した領域は局所的にバッファ層が残った領域を示しており、青矢印で示した層はインターカレーションにより形成した QFMLG であると考えられる。(f)の右側には、この界面構造の模式図を示してある。AFM および HRTEM 観察から、300 秒の時点ではテラス上にバッファ層と QFMLG の境界が多数存在することがわかった。これは、Raman スペクトルにおいて D バンドが極端に強く観察された事実に対応すると考えられる。

続いて、(g)および(h)に示すように、330 秒間加熱した試料の AFM 像ではテラス領域は平滑であり、位相差は確認されなかった。Raman スペクトルとの対応から、この試料の表面では QFMLG が均一に被覆していると考えられる。(i)に示す HRTEM 像では SiC 表面に層状のコントラストが確認され、広い観察範囲で、SiC 最表面からの距離は 4.1 \AA であった。このことから、右側に示す模式図のような均一な QFMLG の形成が示唆される。これらの実験結果から、水素インターカレーションは初期過程においてテラス内で局所的かつ多核的に発生すると考えられる。

5.3.3. 水素インターカレーションの進行におけるステップの影響

以下では、水素インターカレーションの進行に基板表面のステップが及ぼす影響について調べた結果を述べる。5.3.2.節で述べた実験結果から、水素インターカレーションは加熱開始後 330 秒の時点でほとんど完了していた。そこで次の実験では、インターカレーション完了直前の表面形態を調べるため、加熱温度 600°C 、水素ガス圧力 5.5 atm の条件下で、315 秒間の加熱を行った。Figure 5-5 に、この条件で作製した試料の AFM 像を示す。(a)の形状像中に青および赤矢印でそれぞれ示すように、平滑なテラスと凹凸のあるテラスが同時に観察された。(b)の位相像では、前者のテラス内にはほとんど位相差が見られないのに対し、後者のテラス内では位相差が確認された。このことは、(c)に模式的に示すように、水素インターカレーションが完了したテラスと完了していないテラスが、試料表面に共存していることを示唆する。言い換えると、この試料において、水素インターカレーションはテラスごとに進行したと考えられる。

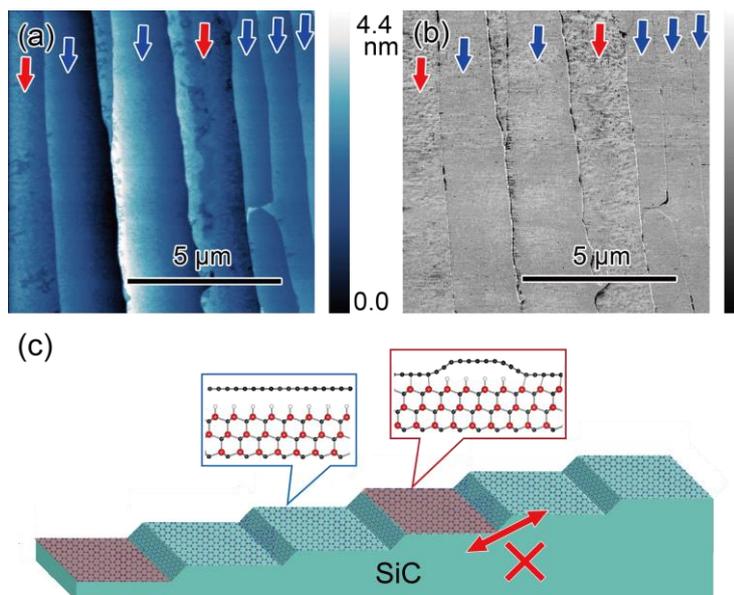


Figure 5-5. AFM topography (a) and phase (b) images of the sample annealed for 315 s, with a schematic illustration of these AFM images (c). Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, *Phys. Rev. B* **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

次に、十分な加熱時間が経過してインターカレーションがほとんど完了した試料について、グラフェンの品質と基板表面形態との関連を詳細に調べた。Figure 5-6に、加熱温度 600°C、水素ガス圧力 5.5 atm の条件下で 2400 秒間加熱した試料の Raman マッピング像および AFM 形状像を示す。Raman マッピング像は、 $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ の範囲を $0.3 \mu\text{m}$ の幅でスキャンすることで取得した。

(a)は 2D バンド半値幅によるマッピング像であり、半値幅の小さい領域と大きい領域が帯状に分布していることがわかる。それぞれの領域における半値幅は、 $25\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ および $30\text{--}45 \text{ cm}^{-1}$ であった。一般に、単層グラフェンの 2D バンド半値幅は 30 cm^{-1} 程度であり、グラフェン層数が増加すると半値幅は増加する傾向がある[26]。また、Si 面上グラフェンはステップで優先的に核形成する[21]ことから、ステップ近傍ではグラフェン層数が多くなることが多い。従って(a)のマッピング像は、大部分のテラスを覆っていたバッファー層とステップ近傍に形成していた単層グラフェンが、水素インターカレーションによって、それぞれ QFMLG と準自立 2 層グラフェンに変化したことを示唆している。(b)は、(a)と同じ領域で取得した、D バンド強度のマッピング像である。(b)の図中に示した 2 本の緑色の実線は、(a)のマッピ

ング像で同定されたステップの位置に対応する。言い換えると、これら2本の実線で挟まれた領域が1つのテラスに対応する。ここで、図中に赤矢印で示すように、テラス内において D バンド強度分布に差が見られ、明瞭な境界が確認された。(c)に、この境界の左右に位置する領域で得た Raman スペクトルを示す。スペクトルの形状にはほとんど差が見られず、境界の左右で D バンド強度のみが僅かに異なることがわかる。

(d)に、この試料の表面で取得した AFM 形状像を示す。右側には、像中の赤い実線に沿って取得した高さプロファイルを示す。高さプロファイルにおいて、テラス内に約 0.3 nm の高低差が観察された。なお、このような特徴はインターカレーション前のバッファ層試料の表面でも確認された。よって、この特徴はグラフェン層数の違いに由来するものではなく、図中に模式的に示すような、Si-C バイレイヤー1層分の高さ 0.25 nm のステップによるものと考えられる。従って(b)のマッピング像は、この高さ 0.25 nm のステップの両側で、グラフェン中の欠陥密度がわずかに異なることを示唆している。

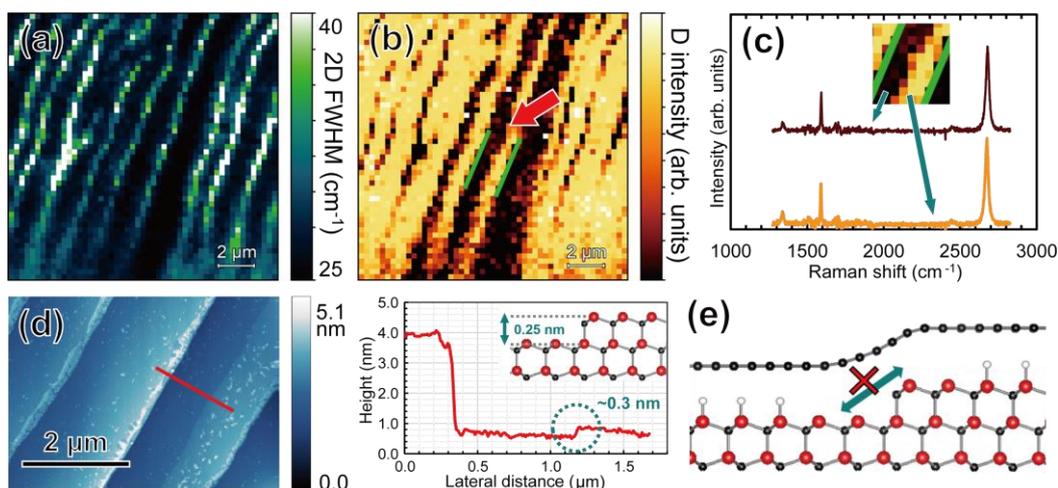


Figure 5-6. Raman mapping images of (a) FWHM of the $2D$ band and (b) the D -band intensity of the sample annealed for 2400 s. (c) Raman spectra extracted from the left and right sides of the boundary indicated by the arrow in (b). (d) The AFM topography image of this sample with the height profile acquired on the red line. (e) Schematic representation of hydrogen diffusion across the step of one SiC bilayer, indicating that it is difficult for hydrogen at the interface to diffuse beyond this atomic step. Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, Phys. Rev. B **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

5.4. 水素インターカレーションの微視的メカニズムに関する考察

以下では、水素インターカレーションの微視的メカニズムについて半定量的に考察する。5.3.2.節では、加熱温度 600°C、水素ガス圧力 5.5 atm として加熱時間を系統的に変化させることで、水素インターカレーションの初期過程を調べた。Figure 5-7 は、各試料の AFM 像から見積もった QFMLG 被覆率を、加熱時間に対して点でプロットした結果である。各試料の QFMLG 被覆率は、AFM 位相像における 2 種類のコントラストの面積比から算出した。また、前述の通り、加熱開始後 180 秒の時点ではバッファ層のみが、330 秒の時点では QFMLG のみが試料表面に存在していたため、これらの時間における被覆率はそれぞれ 0% および 100% とした。その結果、QFMLG 被覆率は、インターカレーション開始直後では比較的緩やかな増加を示した。その後、被覆率は急速に増大し、全面的なグラフェン化が完了した。

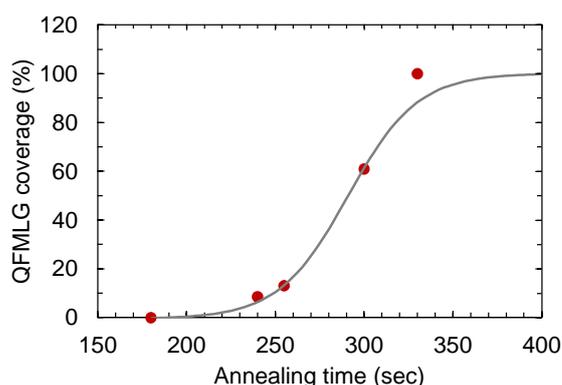


Figure 5-7. Time evolution of the QFMLG coverage during hydrogen intercalation at 600°C in a pressure of 5.5 atm. Each dot represents the QFMLG coverage determined from the AFM phase images at that annealing time. The solid line is the theoretical curve based on Ref. [27]. Reproduced from R. Sakakibara and W. Norimatsu, *Phys. Rev. B* **105**, 235442 (2022), with the permission of American Physical Society.

5.3.2.節で述べた実験結果に基づくと、水素インターカレーションの進行には、以下の2種類のメカニズムが想定される。一つは、試料表面で局所的なインターカレーションが発生し続けることで全面的な QFMLG 化が完了するという、気体分子の表面へのランダム吸着機構である。もう一つには、局所的かつ多核的に形成した QFMLG 島がその領域を拡大することでインターカレーションが進行するという、二次元島状成長機構が考えられる。

ここで、Suemitsu らによる、Si 基板表面の熱酸化に関する報告に着目する[27]。彼らは Si(100)表面での熱酸化の初期過程を記述する反応速度式を導出し、その解析解が Si 表面酸化膜の被覆率の経時変化をよく説明することを示した。Si 表面での酸化の進行は、酸化膜の被覆率 θ 、時間 t 、パラメータ θ_0 および τ_0 を用いて、以下の式で記述される。

$$\theta(t) = \theta_0 \frac{1 - \exp(-\kappa t / \tau_0)}{\theta_0 + \exp(-\kappa t / \tau_0)} \quad (5-1)$$

ここで、 $\kappa = (\theta_0 + 1) / \theta_0$ である。(5-1)式は、 $\theta_0 \gg 1$ のときは低温条件下での酸化の進行を記述し、 $\theta(t)$ はランダム吸着による Langmuir-Hinshelwood 型の経時変化を示す。この場合は、 θ は酸化開始直後から著しく増大する。一方で、 $\theta_0 \ll 1$ のときは高温条件下での酸化の進行を記述し、 $\theta(t)$ はシグモイド関数型の経時変化を示す。このときの酸化の進行は、二次元島状成長によって説明される。

Figure 5-7 におけるプロットは、初期段階で緩やかな増加を示していることから、後者のシグモイド型の経時変化に類似すると考えられる。実際、図中の実線は式(5-1)に基づき描画した理論曲線であり、QFMLG 被覆率は、定性的にはこの曲線と同様の経時変化を示すことがわかる。このときの θ_0 の値はおよそ 0.001 であった。このシグモイド型の曲線において、初期のゆるやかな被覆率の増加は表面における多核的な核形成に対応し、その後の急速な上昇は、二次元島の拡大とそれらの合体に対応する[27]。従って水素インターカレーションは、初期過程で局所的かつ多核的に形成した QFMLG の二次元島が拡大し合体することで進行するものと推察される。このようなメカニズムは、第一原理的な速度論モデルを用いた水素インターカレーションのシミュレーション結果からも支持される[28]。

ここで、330 秒におけるプロットに着目すると、理論曲線から予想されるよりも早い段階で、全面的なインターカレーションが完了していた。Suemitsu らの議論に基づくと、この理論曲線の最終段階における挙動は、初期段階で形成した二次元島の分布と関係している[27]。具体的には、初期段階で形成した二次元島の分布の均一性が比較的高い場合は、最終段階での被覆率の増加は急峻になる。従って、330 秒付近でインターカレーションが急速に完了したことは、QFMLG の二次元島が、ごく初期段階において比較的均質に発生したことを示唆している。ただし、QFMLG

被覆率の経時変化を解析する上では、今回の実験で得られたデータ点数は十分とはいえない。さらに詳細な理解のためには、熱放射顕微鏡を用いたその場観察[29]のような、被覆率の変化を連続的に記録するような実験が望ましい。

すでに述べたように、水素がバッファー層の蜂の巣格子を透過することはエネルギー的に困難であることが、第一原理計算を用いた複数の報告で示されている[15–17]。ここで、いずれの報告も、水素のバッファー層透過には空孔のような欠陥が必要であることを指摘している。一方で、バッファー層やグラフェンは SiC 表面のステップで核形成し、テラス上へ成長し、隣接するステップで合体することで形成されることがわかっている[21]。これは、ステップ近傍ではバッファー層やグラフェンに欠陥が比較的多く存在することを示唆している。これらの事実から本研究開始当初は、水素はステップ近傍から界面に侵入し、テラスへと拡散することを予想していた。それに対して得られた実験結果は、水素がステップ近傍から優先的に界面に侵入したのではなく、テラス上のバッファー層を透過して界面へ侵入したことを示唆している。よって、バッファー層格子中に存在する欠陥[30]が水素透過の経路となり、局所的かつ多核的なインターカレーションが開始した可能性がある。

次に、5.3.3.節で述べた実験結果に基づき、水素インターカレーションの進行と基板表面のステップの関連について考察する。前述の通り、水素インターカレーションは、初期過程で局所的かつ多核的に形成した QFMLG の二次元島が拡大・合体することで進行すると考えられる。また、水素のバッファー層透過は、バッファー層中に存在する何らかの欠陥を介して行われると考えられる。よって、QFMLG 領域拡大の微視的描像としては、既存の QFMLG 領域内のある侵入サイトからさらに水素が界面に侵入し、QFMLG のエッジ部分まで移動した後に Si を終端するといったメカニズムが想定される。

ここで、Figure 5-5 で示したように、インターカレーションの進行の度合いはテラスごとに異なっていた。このことは、Figure 5-5(c)の図中に×印で示したように、QFMLG 領域の拡大が高さ 2 nm 程度のステップによって妨げられたことを示唆している。さらに、Figure 5-6 で見たように、高さ 0.25 nm のステップの左右において、グラフェン中の欠陥密度が僅かに異なっていた。これらの実験結果は、界面での水素の移動がステップによって阻害されたためにもたらされたと解釈できる

(Figure 5-6(e))。

一般に、結晶表面で原子がステップを超えて移動する際のポテンシャル障壁は、Ehrlich-Schwoebel (ES) 障壁と呼ばれている。Wundrack らは Ga のインターカレーションにおいて、SiC 基板表面のステップにおける ES 障壁によって、Ga 原子の界面での移動が阻害されることを指摘している[31]。本研究で得られた結果は、高さ 0.25 nm のステップが水素の移動に対して ES 障壁として働くことを示唆している。

5.5. まとめ

本章では、水素インターカレーションの微視的メカニズム解明を目的として実験を行った結果について述べた。水素インターカレーションは、バッファ層試料表面で局所的かつ多核的に開始する。その後、局所的に形成した QFMLG 領域が二次元島状成長機構により拡大・合体することで、SiC 基板表面での全面的なグラフェン化が達成されることが考えられる。この結果は、水素がバッファ層中の欠陥を介して界面に侵入したことを示唆している。また、水素インターカレーションの進行が基板表面に存在するステップによって阻害され得ることも示唆された。これらの結果は、これまで統一的理解の得られていなかった水素インターカレーションの微視的メカニズムの理解にとって重要な知見となるだけでなく、炭素系材料における水素の貯蔵・放出特性の理解にも資するものと考えられる。

参考文献

- [1] W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Chem. Phys. Lett.* **468**, 52 (2009).
- [2] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* **76**, 245406 (2007).
- [3] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. K. Maude, T. Seyller, and H. B. Weber, *Phys. Rev. B* **81**, 195434 (2010).
- [4] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [5] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber, and T. Seyller, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122106 (2011).
- [6] J. Sforzini, L. Nemeč, T. Denig, B. Stadtmüller, T.-L. Lee, C. Kumpf, S. Soubatch, U. Starke, P. Rinke, V. Blum, F. C. Bocquet, and F. S. Tautz, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 106804 (2015).
- [7] S. Forti, K. V. Emtsev, C. Coletti, A. A. Zakharov, C. Riedl, and U. Starke, *Phys. Rev. B* **84**, 125449 (2011).
- [8] K. Yamasue, H. Fukidome, K. Funakubo, M. Suemitsu, and Y. Cho, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 226103 (2015).
- [9] Y. Murata, T. Cavallucci, V. Tozzini, N. Pavliček, L. Gross, G. Meyer, M. Takamura, H. Hibino, F. Beltram, and S. Heun, *Nano Res.* **11**, 864 (2018).
- [10] M. Mahdouani, *Phys. E* **87**, 192 (2017).
- [11] J. A. Robinson, M. Hollander, M. Labella, K. A. Trumbull, R. Cavalero, and D. W. Snyder, *Nano Lett.* **11**, 3875 (2011).
- [12] S. Tanabe, M. Takamura, Y. Harada, H. Kageshima, and H. Hibino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 04EN01 (2014).
- [13] Y. Murata, M. Takamura, H. Kageshima, and H. Hibino, *Phys. Rev. B* **87**, 165408 (2013).
- [14] T. A. de Jong, E. E. Krasovskii, C. Ott, R. M. Tromp, S. J. van der Molen, and J. Jobst, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 104005 (2018).
- [15] A. Markevich, R. Jones, S. Öberg, M. J. Rayson, J. P. Goss, and P. R. Briddon, *Phys.*

- Rev. B **86**, 045453 (2012).
- [16] J. Soltys, J. Piechota, M. Lopuszynski, and S. Krukowski, arXiv 1002.4717v2 (2010).
- [17] B. Lee, S. Han, and Y.-S. Kim, Phys. Rev. B **81**, 075432 (2010).
- [18] C. Sun, W. Cai, R. Hong, J. Wu, X. Chen, J. Cai, F. Zhang, and Z. Wu, J. Phys. Chem. Solids **137**, 109224 (2020).
- [19] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, Nano. Lett. **12**, 3925 (2012).
- [20] T. Botari, R. Paupitz, P. A. da Silva Autreto, and D. S. Galvao, Carbon **99**, 302 (2016).
- [21] W. Norimatsu and M. Kusunoki, Phys. E **42**, 691 (2010).
- [22] W. Norimatsu and M. Kusunoki, Chem. Phys. Lett. **468**, 52 (2009).
- [23] M. N. Nair, I. Palacio, A. Celis, A. Zobelli, A. Gloter, S. Kubsky, J.-P. Turmaud, M. Conrad, C. Berger, W. de Heer, E. H. Conrad, A. Taleb-Ibrahimi, and A. Tejeda, Nano Lett. **17**, 2681 (2017).
- [24] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. R. Osiecki, A. A. Zakharov, R. Yakimova, R. I. G. Uhrberg, and L. I. Johansson, Surf. Sci. **605**, 1662 (2011).
- [25] J. D. Emery, V. H. Wheeler, J. E. Johns, M. E. McBriarty, B. Detlefs, M. C. Hersam, D. Kurt Gaskill, and M. J. Bedzyk, Appl. Phys. Lett. **105**, 161602 (2014).
- [26] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [27] M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Miyanishi, and N. Miyamoto, Phys. Rev. Lett. **82**, 2334 (1999).
- [28] I. Deretzis and A. La Magna, Nanoscale **5**, 671 (2013).
- [29] T. Terasawa and K. Saiki, Nat. Commun. **6**, 6834 (2015).
- [30] Y. Qi, S. H. Rhim, G. F. Sun, M. Weinert, and L. Li, Phys. Rev. Lett. **105**, 085502 (2010).
- [31] S. Wundrack, D. Momeni, W. Dempwolf, N. Schmidt, K. Pierz, L. Michaliszyn, H. Spende, A. Schmidt, H. W. Schumacher, R. Stosch, and A. Bakin, Phys. Rev. Mater. **5**, 024006 (2021).

第6章 グラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造の作製とその界面構造

6.1. グラフェン/SiC 界面への鉄インターカレーションの実現可能性

インターカレーションによる界面構造の改質は、水素以外にも、Li [1]、O [2]、Ga [3]、Au [4]など、様々な他元素によっても可能である。グラフェン/SiC 界面に二次元的に配列した他元素は、三次元のバルク結晶の状態とは異なる構造や物性を示すことがある[5]。その一例として、グラフェン/SiC 界面にインターカレートされた Au は、金属ではなく半導体として振る舞う[4]。また、界面の元素は、その上を被覆するグラフェンの物性も変調する場合がある。例えば Yb インターカレーションの場合には、グラフェンに対して $5.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度の高濃度の電子ドーピングがもたらされる[6]。他にも Ca の場合では、グラフェンに超伝導が発現することが知られている[7]。このような背景の中で、強磁性金属元素 Fe のインターカレーションによってグラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造を作製できれば、絶縁性基板上での大気安定な二次元磁性体の作製や、磁気近接効果によるグラフェンへのスピン注入などが期待できるため、特に SiC 上グラフェンのスピントロニクス応用の観点から興味深い。

一方で、Fe は C の固溶度が比較的高いため、試料の加熱・冷却に伴って、インターカレーション以外に C の固溶・析出現象が起こる可能性がある[8]。また、Fe は Si とともに容易に反応し、ケイ化鉄を形成する[9]。このため、水素の場合のような鉄インターカレーションの実現は困難であると考えられる。その中でも、これまでに複数のグループによる鉄インターカレーションの実験的報告がある[10–13]。しかしながら、いずれも光電子分光や Raman 分光によってバッファ層のグラフェン化を主張している。これらの実験結果からは、Fe の C 固溶・析出によるグラフェン形成の可能性を排除できない。また、グラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造の原子レベルでの直接観察も行われていない。そこで本研究では、鉄インターカレーションのための条件検討を行うとともに、得られた試料の界面構造を HRTEM および HAADF-STEM 観察により詳細に調べた。

6.2. 実験方法

第5章における実験と同様に、on-axis の 4H-SiC(0001)基板を Ar ガス雰囲気中において 1500–1600°C で加熱することで、均質なバッファ層試料を作製した。このバッファ層試料をベース圧力 10^{-8} Pa 程度の超高真空チャンバー内に導入し、超高真空中において 700°C 程度で 20 分間加熱した。これにより、試料表面に吸着した気体分子を脱離させ、表面の清浄化を行った。続いて、室温まで冷却したバッファ層試料の表面に対して、分子線エピタキシー法によって Fe を真空蒸着した。この際、Fe の蒸着膜厚が数 nm となるように Knudsen セルの温度と蒸着時間を最適化した。

本研究では、以下の2種類の鉄インターカレーション方法を検討した。一つは、バッファ層試料に対して Fe を室温で蒸着した後、そのまま超高真空中で加熱する方法である。この手順を、以下では *in situ* 加熱と呼ぶ。*In situ* 加熱は、鉄インターカレーションに関する先行研究[10–13]における試料作製方法と同様の方法である。もう一つは、Fe を蒸着したバッファ層試料を、一度チャンバー内から取り出して一晩大気暴露した後に再びチャンバー内へ導入し、超高真空中で加熱するという方法である。この手順を、以下では *ex situ* 加熱と呼ぶ。いずれの場合も、加熱温度は 660°C 程度、加熱時間は 20 分間、加熱中の真空度は 10^{-6} Pa 程度である。

得られた試料は、Raman 分光、XPS、TEM、および ARPES によって評価した。Raman 分光、XPS、および ARPES の測定に際しては、試料を大気中で輸送した。TEM 観察には日本電子社製の JEM-ARM200F 型透過型電子顕微鏡を使用し、HAADF-STEM 観察および EELS 測定も行った。

6.3. 実験結果

6.3.1. *In situ* および *ex situ* 加熱による試料作製

まず、鉄インターカレーションにおける試料作製方法を検討した結果について述べる。Figure 6-1 に、バッファ層試料と *in situ* および *ex situ* 加熱を行った試料で取得した、Raman および XPS スペクトルを示す。

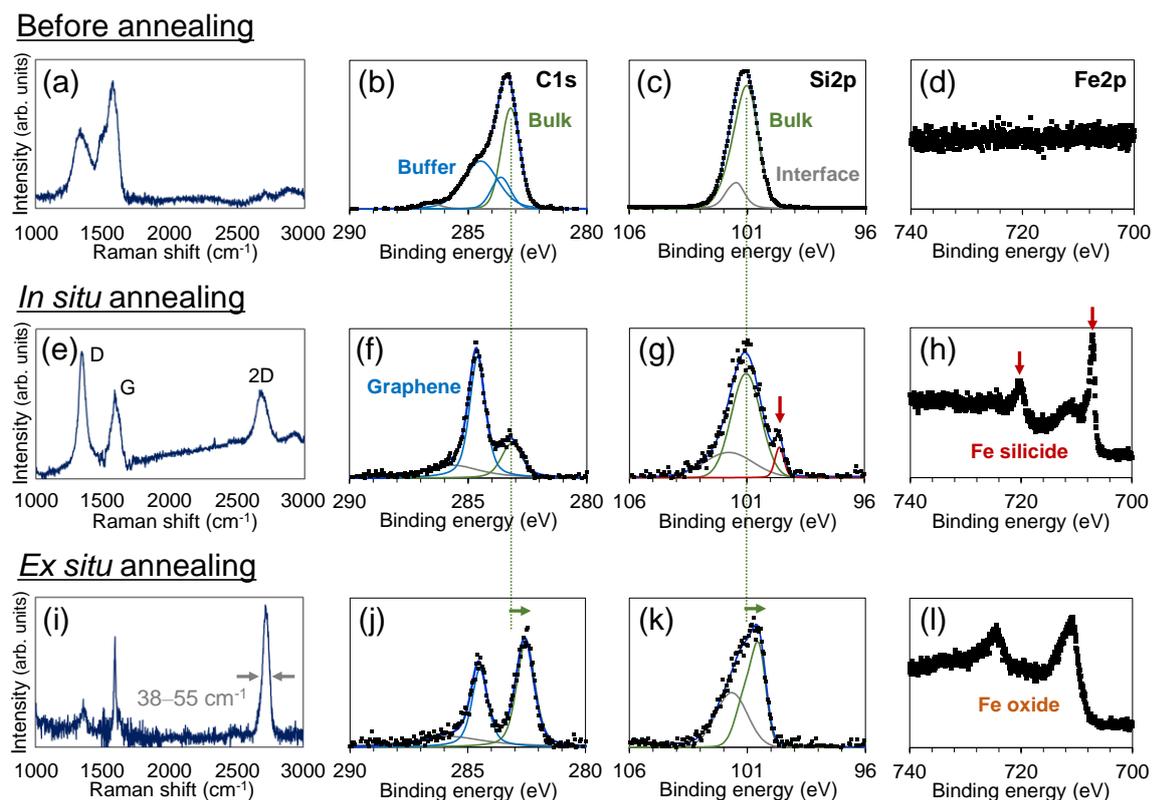


Figure 6-1. Raman and XPS spectra of the samples (a)–(d) before annealing, (e)–(h) after the *in situ* annealing, and (i)–(l) after the *ex situ* annealing.

(a)に示すバッファ層試料の Raman スペクトルでは、バッファ層特有のブロードな特徴が $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に確認された[14]。(b)および(c)には、この試料で取得した XPS の C 1s および Si 2p 内殻準位スペクトルをそれぞれ示す。(b)の C 1s 内殻準位スペクトルはバッファ層およびバルク SiC に由来するピークによって、(c)の Si 2p 内殻準位スペクトルは界面 Si およびバルク SiC に由来するピークによって、それぞれ矛盾なく説明される[15,16]。従って、この試料の表面にはバッファ層が均一に被覆しているといえる。

(e)に示す *in situ* 加熱を行った試料の Raman スペクトルでは、グラフェン特有の D、G、および 2D バンドが明瞭に観察された。ただし、D バンド強度が大きく、G および 2D バンドがブロードであることから、形成したグラフェンは欠陥を多く含み、かつ多層であると考えられる。実際、(f)に示す C 1s 内殻準位スペクトルでは、グラフェンに由来するピーク成分の強度がバルク SiC のそれに対して非常に大きかった。また、(g)の Si 2p 内殻準位スペクトルでは、界面 Si およびバルク SiC 由来

の成分に加えて、矢印で示すように 99.5 eV 付近にもピークが見られた。このピークは、Si-Fe 結合に由来するものとして説明できる[17]。(h)の Fe 2*p* 内殻準位スペクトルでは、矢印で示すように、707 eV および 720 eV 付近においてスピン軌道相互作用により分裂したシャープなピークが観察された。これらのピークの結合エネルギーは、ケイ化鉄における値とほぼ一致する[18]。よってこの試料では、主に欠陥の多い多層グラフェンとケイ化鉄が、表面に形成したと考えられる。なお、711 eV 付近には、酸化鉄 (III) に由来するブロードなピークも見られた[19]。

次に、(i)に示すように、*ex situ* 加熱を行った試料の Raman スペクトルでは、シャープな *G* および *2D* バンドが確認され、*D* バンド強度は比較的小さかった。*2D* バンドの半値幅が 38–55 cm⁻¹であったことから、この試料の表面には 1–2 層のグラフェンが形成していると考えられる[20]。実際、(j)に示す C 1*s* 内殻準位スペクトルでは、バルク SiC に対するグラフェンのピーク成分の強度が、(f)に示した *in situ* 加熱の場合と比べて顕著に抑制された。(k)に示す Si 2*p* 内殻準位スペクトルでは、ケイ化鉄由来の成分は見られなかった。また、これらの C 1*s* および Si 2*p* 内殻準位スペクトルにおいて緑色の矢印で示したように、バルク SiC の成分が 0.4 eV 程度低結合エネルギー側にシフトしていた。これはインターカレーションにおいて特徴的な化学シフトであり、SiC 最表面の Si が他元素で終端されたことによるバンドベンディングに由来すると考えられている[15,16]。(l)に示す Fe 2*p* 内殻準位スペクトルでは、酸化鉄 (III) に由来するブロードなピークのみが見られた。

次に、これらの試料について TEM 観察を行うことで、界面構造を原子スケールで調べた。Figure 6-2 に、*in situ* および *ex situ* 加熱により作製した試料の TEM および HAADF-STEM 観察結果を示す。観察時における電子線の入射方向は、いずれも [11 $\bar{2}$ 0]_{SiC} に平行な方向である。

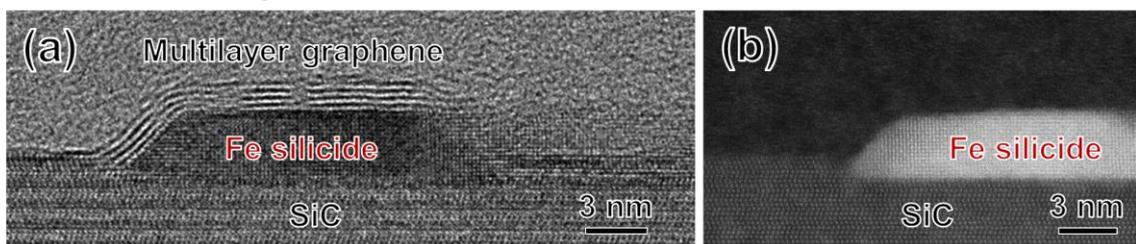
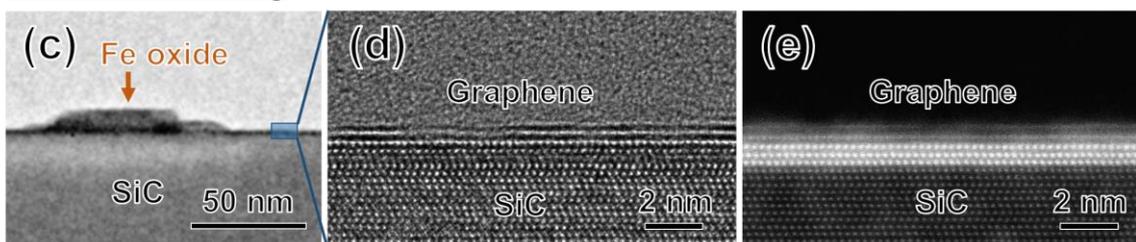
In situ annealingEx situ annealing

Figure 6-2. (a) HRTEM and (b) HAADF-STEM images of the sample prepared by the *in situ* annealing. (c) Low-magnification, (d) HRTEM, and (e) HAADF-STEM images of the sample prepared by the *ex situ* annealing.

(a)は、*in situ* 加熱で作製した試料の HRTEM 像である。試料表面に多層グラフェンに由来する複数の層状コントラストが見られ、その下にはアイランド状の構造が見られた。(b)の HAADF-STEM 像より、このアイランドは、Si および C よりも原子番号の大きい元素を含むことがわかった。また、このアイランドは SiC 基板の最表面より深い位置まで観察された。このような構造は観察範囲における複数の領域で見られ、グラフェン層数およびアイランドの形状はいずれも不均一であった。試料表面で多層グラフェンが観察されたことは、Figure 6-1(e)の Raman スペクトルおよび(f)の C 1s 内殻準位スペクトルの結果と矛盾しない。また、Figure 6-1(g)および(h)にそれぞれ示した Si 2p および Fe 2p 内殻準位スペクトルより、このアイランドはケイ化鉄により構成されると考えられる。

以上のことから、*in situ* 加熱では、Fe が SiC 中の C を固溶し、冷却時に析出したために、多層グラフェンが表面に形成されたことが示唆される。同時に、Fe は SiC 中の Si と結合して、ケイ化鉄を形成したと考えられる。このような現象は、バッファ層のない SiC(0001)基板表面に Fe 薄膜を蒸着後、継続して超高真空中で加熱を行った場合でも報告されており[21,22]、インターカレーションとは異なる現象で

ある。また、Figure 6-1(h)の Fe 2*p* 内殻準位スペクトルでは、ケイ化鉄に加えて、酸化鉄 (III) に由来するピークも見られた。この酸化鉄 (III) は、ケイ化鉄を形成せずに試料表面に残存した Fe が自然酸化したことで形成されたと考えられる。

Figure 6-2(c)–(e)に、*ex situ* 加熱により作製した試料についての結果を示す。(c)は比較的低倍率で取得した TEM 像であり、SiC 基板表面に複数のアイランドが見られた。Figure 6-1(l)に示した Fe 2*p* 内殻準位スペクトルより、これらのアイランドは酸化鉄 (III) であり、Fe 蒸着後に試料を大気暴露した際に形成されたものと考えられる。Figure 6-2(d)は、(c)の四角で囲んだ領域で取得した HRTEM 像である。SiC 表面にグラフェンに由来する層状コントラストが2層見られた。同じ領域で取得した(e)の HAADF-STEM 像においては、グラフェン/SiC 界面に、Si および C よりも原子番号の大きい物質の存在を示す3層の輝点が二次元的に配列していた。他の視野でも観察したところ、グラフェンの層数は1–2層程度であり、界面における輝点の層数は2–4層であった。また、このようなグラフェン/輝点/SiC 構造は、(c)で見られた酸化鉄アイランドの下部でも同様に観察された。

以上の結果から、鉄インターカレーションに関する先行研究[10–13]と同様の手順である *in situ* 加熱では、水素インターカレーションにおけるようなバッファ層のグラフェン化は起こらないと結論付けた。一方で、*ex situ* 加熱を行った場合は比較的均一にグラフェンが形成し、グラフェン/SiC 界面には原子番号の大きい元素に由来する輝点が二次元的に配列した。

Figure 6-3 に、*ex situ* 加熱で作製した試料の ARPES 測定結果を示す。(a)の等エネルギー面の観察結果では6回対称のバンドが見られたことから、*ex situ* 加熱により形成したグラフェンは、大面積かつ単一方位であることがわかった。(b)の *E*-*k* 分散関係からは、単層グラフェンに特徴的な線形分散が明瞭に見られた。図中の2本のバンドを外挿することで見積もった Dirac 点の位置は、Fermi エネルギーに対して +0.26 eV 程度であった。これは、グラフェンがホールドーピングされていることを示している。1.4.1.節で述べたように、グラフェン/SiC 界面にバッファ層が存在すると、グラフェンは電子ドーピングされ、Dirac 点の位置は -0.4 eV 程度に位置する。また、バッファ層自体は Fermi 準位近傍にはバンドを持たない[23]。これらのことから、*ex situ* 加熱によって他元素のインターカレーションが起これ、バッファ層がグラ

フェン化したことが示唆される。ここからは、この *ex situ* 加熱により作製した試料の界面構造について詳述する。

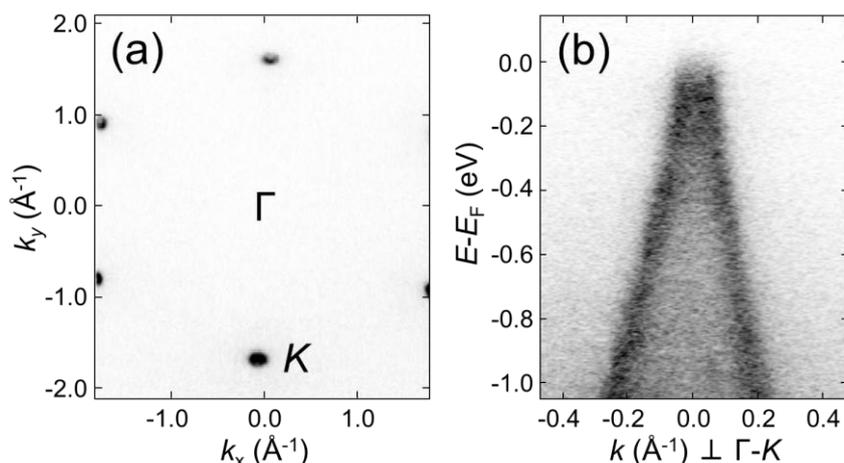


Figure 6-3. ARPES spectra of the sample prepared by the *ex situ* annealing. (a) Constant energy map at the Fermi energy. (b) E - k dispersion around the K point.

6.3.2. *Ex situ* 加熱により作製した試料の界面構造

Figure 6-4 に、*ex situ* 加熱により作製した試料の HAADF-STEM 像および強度プロファイルを示す。(a)は、Figure 6-2(e)に示した HAADF-STEM 像の一部である。像中に四角で囲んだ部分で取得した強度プロファイルを右に示す。グラフェン/SiC 界面の輝点は、 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ 方向に約 0.26 nm の周期で配列していた。図中に模式的に示すように、この間隔は、SiC における同方向への Si 原子の間隔と一致する。

(b)は $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ と平行な方向に電子線を入射させて取得した HAADF-STEM 像であり、グラフェン/SiC 界面に 2 層の輝点が見られた。この像についても、四角で囲んだ部分で強度プロファイルを取得した。その結果、 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ 方向への輝点の間隔もまた、SiC における同方向への Si 原子の間隔と一致する約 0.15 nm であった。なお、(a)および(b)の強度プロファイルでは SiC 基板側から数えて 1 層目の輝点の間隔を示してあるが、2 層目および 3 層目についても同様の結果であった。従って、グラフェン/SiC 界面に存在する輝点の面内の間隔は、4H-SiC(0001)表面における Si 原子のそれと同一であると考えられる。

(c)は、同様にして表面に垂直な方向の輝点間隔を調べた結果である。SiC 基板側から数えて 1 層目と 2 層目の間隔は約 0.24 nm であり、2 層目と 3 層目の間隔は約

0.29 nm であった。図の右下に模式的に示すように、Si-C バイレイヤー同士の間隔が約 0.25 nm であるため、界面の輝点は、表面に垂直な方向についても 4H-SiC と同様の間隔を持つと考えられる。

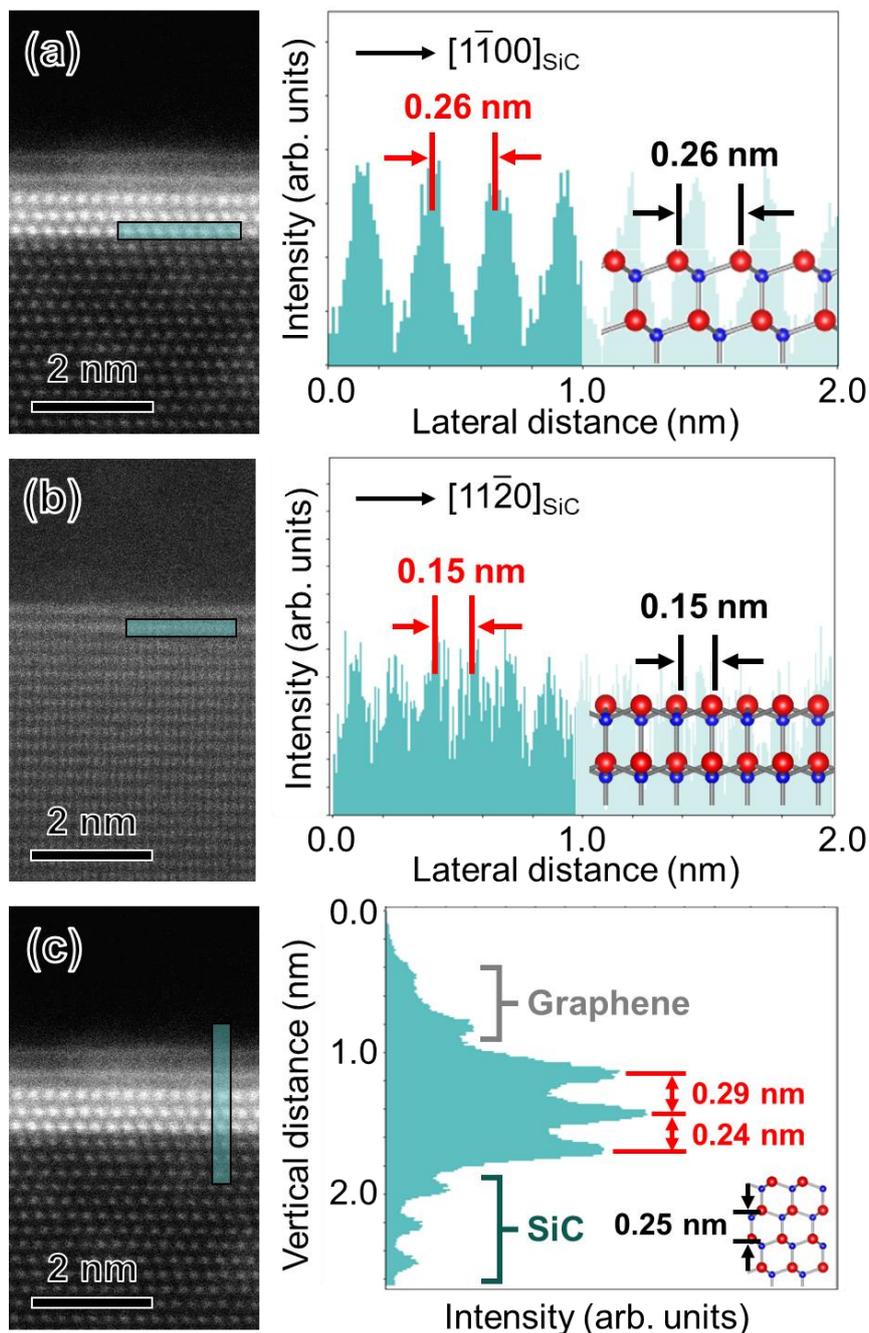


Figure 6-4. HAADF-STEM images of the sample prepared by the *ex situ* annealing. The corresponding intensity profile along the highlighted region in each image is shown on the right side.

次に、グラフェン/SiC 界面近傍における EELS 測定の結果を Figure 6-5 に示す。(a)の HAADF-STEM 像中に四角で囲んだように、グラフェン/SiC 界面の輝点を含む領域とその下の SiC 基板の領域について、選択的に EELS スペクトルを取得した。(b)および(c)に、それぞれの領域で取得したスペクトルを示す。(b)に示すように、輝点を含む領域では Fe の L_3 吸収端および O の K 吸収端におけるピークが見られた一方、Si の L 吸収端にピークはほとんど検出されなかった。一方で(c)に示すように、界面近傍の SiC の領域では Fe および O のピークは見られず、Si のピークのみが見られた。このことから、グラフェン/SiC 界面の輝点は Fe と O を含み、かつ SiC 基板と急峻な界面を形成していると考えられる。以上の結果から、*ex situ* 加熱の結果、グラフェン/SiC 界面において Fe および O のインターカレーションが起こったと考えられる。

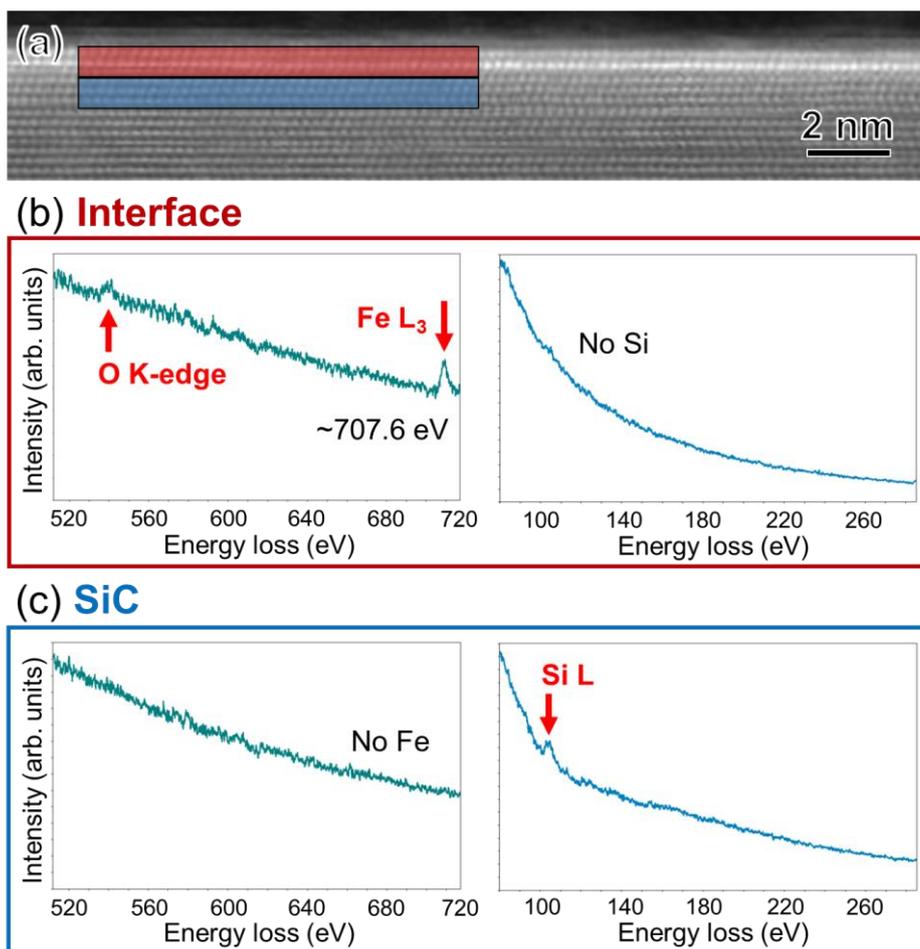


Figure 6-5. (a) A HAADF-STEM image of the sample prepared by the *ex situ* annealing. (b) and (c) show the EELS spectra acquired from the regions highlighted in (a).

Fe と O を含み、4H-SiC と同様の積層秩序を持つ構造としては、Figure 6-6(a)に示すような構造が考えられる。なお、この Fe-O 層の構造は、過去に報告のある酸化鉄の結晶構造のいずれとも異なる[24,25]。(b)の HAADF-STEM 像中には、この構造に基づき像シミュレーションを行った結果を挿入しており、観察結果と定性的に一致することがわかる。

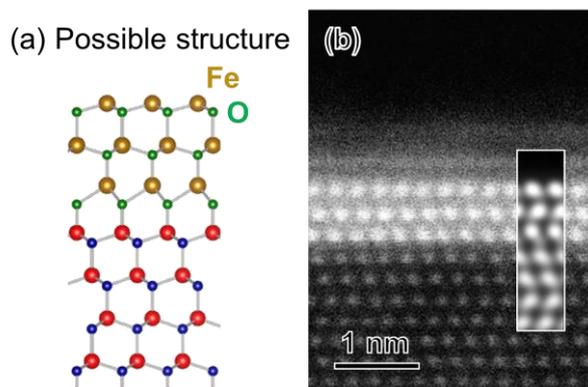


Figure 6-6. A possible structural model for the sample obtained by the *ex situ* annealing. (b) A HAADF-STEM image of the sample. The inset in the white rectangle shows the simulated image based on the structure of (a).

6.4. 考察

実験の結果、*ex situ* 加熱を行うことで、Fe および O のインターカレーションが起こることが示唆された。これは、バッファ層表面に Fe を蒸着した後に試料を大気暴露させた際に、Fe が酸化されたことに由来すると考えられる。ここで、XPS における Fe 2*p* および O 1*s* 内殻準位スペクトルを定量的に評価し、界面の酸化鉄の化学結合状態や組成比に関する知見を得られれば、界面構造決定の一助となる。しかしながら、今回の実験で得られた試料では、Figure 6-2(c)の TEM 像において示したように、表面において多数の酸化鉄アイランドが見られた。これらのアイランドは、グラフェン/SiC 界面にインターカレートしなかった酸化鉄がそのまま試料表面に残存したために見られたと考えられる。このため、Figure 6-1(l)の Fe 2*p* 内殻準位スペクトルでは、主にこれらの残存した酸化鉄が検出されたものと考えられる。上述の定量的な評価を行うためには、表面に酸化鉄が残存しないように Fe 蒸着量をなるべく少なくした試料で XPS 測定を行う必要がある。これにより、内殻準位スペクトルにおいて界面の酸化鉄に由来する成分が区別できる可能性がある。

前述したように、*ex situ* 加熱試料の HAADF-STEM 観察において、グラフェン/SiC 界面の輝点の層数は2-4層であった。このことは、グラフェン/SiC 界面で形成する Fe-O 層の層数には上限があることを示唆している。これに関連して Briggs らは、Ga インターカレーションについて行った第一原理計算の結果から、グラフェン/SiC 界面で安定的に存在できる Ga 原子の層数が1-3層であることを指摘している[26]。

また、Figure 6-4(c)で見たように、界面の輝点の間隔は、SiC 基板側から数えて1層目と2層目が約 0.24 nm、2層目と3層目が約 0.29 nm であった。Briggs らもまた、Ga のインターカレーションにおいて、このような層間距離の違いを報告している[26]。Figure 6-7 は彼らの報告における HAADF-STEM 像であり、グラフェン/SiC 界面にインターカレートした3層の Ga 原子層が輝点として観察される。この像において、SiC 基板側から1層目と2層目の Ga 層の層間距離は 0.219 nm であるのに対し、2層目と3層目のそれは 0.236 nm であった[26]。このような層間距離の違いについて彼らは、SiC 最表面上の Ga 層では Ga 原子が Si 原子と共有結合を持つ一方で、その上の層では Ga 原子同士が金属的な結合状態を持つことが原因であるとされている。

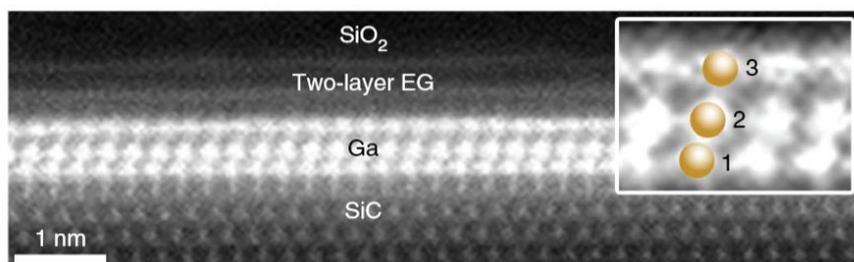


Figure 6-7. Cross-sectional STEM showing three layers of Ga between graphene and SiC. The inset shows the different interlayer spacings of the Ga layers [26].

最後に、Figure 6-3 の ARPES 測定の結果では単層グラフェンのバンドのみが観察され、Fe に由来すると考えられるバンドは Fermi 準位近傍には観察されなかった。従って、グラフェン/SiC 界面の二次元酸化鉄は、Fermi 準位近傍にはバンドを持たない可能性がある。その一方で、グラフェンの Dirac 点の位置が +0.26 eV 程度であったことから、界面の酸化鉄によってグラフェンがホールドーピングされた可能性がある。

6.5. まとめ

本章では、グラフェン/SiC 界面への鉄インターカレーションが生じる条件の探索を行った結果と、得られた試料の界面構造を TEM 観察により調べた結果を述べた。*In situ* および *ex situ* 加熱の2種類の方法で試料を作製した結果、*in situ* 加熱では Fe が SiC 基板表面近傍の C を固溶・析出することで多層グラフェンが形成され、同時に、Fe が Si と結合してケイ化鉄を形成することがわかった。一方で、*ex situ* 加熱を行った場合は、基板表面に比較的均一にグラフェン層が形成され、グラフェン/SiC 界面において Fe と O で構成される原子層が観察された。このことは、*ex situ* 加熱によって Fe および O のインターカレーションが起こったことを示唆している。この界面の Fe-O 層は 4H-SiC と類似した積層秩序を持ち、SiC 基板と急峻な界面を形成していた。このような構造はバルク酸化鉄の結晶構造とは異なる。本章に示した結果は、グラフェン/SiC ヘテロ構造の界面において、バルクでは存在し得ない二次元遷移金属酸化物の作製が可能であることを示唆している。

参考文献

- [1] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, and L. I. Johansson, *Phys. Rev. B* **82**, 205402 (2010).
- [2] S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer, and J. Yurkas, *Phys. Rev. B* **82**, 041411 (2010).
- [3] S. Wundrack, D. Momeni, W. Dempwolf, N. Schmidt, K. Pierz, L. Michaliszyn, H. Spende, A. Schmidt, H. W. Schumacher, R. Stosch, and A. Bakin, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 024006 (2021).
- [4] S. Forti, S. Link, A. Stöhr, Y. Niu, A. A. Zakharov, C. Coletti, and U. Starke, *Nat. Commun.* **11**, 2236 (2020).
- [5] L. Daukiya, M. N. Nair, M. Cranney, F. Vonau, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, and L. Simon, *Prog. Surf. Sci.* **94**, 1 (2019).
- [6] P. Rosenzweig, H. Karakachian, D. Marchenko, K. Küster, and U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 176403 (2020).
- [7] K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, and T. Takahashi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 19610 (2012).
- [8] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocovski, J. Ruzs, K. A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, and A. B. Preobrajenski, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026101 (2012).
- [9] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, “Binary Alloy Phase Diagrams” (ASM International, 1990).
- [10] Z. Wang, A. Dong, M. Wei, Q. Fu, and X. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 181604 (2014).
- [11] S. J. Sung, J. W. Yang, P. R. Lee, J. G. Kim, M. T. Ryu, H. M. Park, G. Lee, C. C. Hwang, Kwang. S. Kim, J. S. Kim, and J. W. Chung, *Nanoscale* **6**, 3824 (2014).
- [12] K. Shen, H. Sun, J. Hu, J. Hu, Z. Liang, H. Li, Z. Zhu, Y. Huang, L. Kong, Y. Wang, Z. Jiang, H. Huang, J. W. Wells, and F. Song, *J. Phys. Chem. C* **122**, 21484 (2018).
- [13] G. S. Grebenyuk, E. Yu Lobanova, D. A. Smirnov, and I. I. Pronin, *Phys. Solid State* **60**, 1439 (2018).
- [14] F. Fromm, M. H. Oliveira Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H.

- Riechert, L. Wirtz, and T Seyller, *New J. Phys.* **15**, 043031 (2013).
- [15] P. Rosenzweig, H. Karakachian, D. Marchenko, and U. Starke, *Phys. Rev. B* **105**, 235428 (2022).
- [16] B. Matta, P. Rosenzweig, O. Bolkenbaas, K. Küster, and U. Starke, *Phys. Rev. Research* **4**, 023250 (2022).
- [17] M. V. Gomoyunova and I. I. Pronin, *Tech. Phys.* **55**, 588 (2010).
- [18] K. Rührschopf, D. Borgmann, and G. Wedler, *Thin Solid Films* **280**, 171 (1996).
- [19] P. C. J. Graat and M. A. J. Somers, *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 36 (1996).
- [20] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [21] S. P. Cooil, F. Song, G. T. Williams, O. R. Roberts, D. P. Langstaff, B. Jørgensen, K. Høydalsvik, D. W. Breiby, E. Wahlström, D. A. Evans, and J. W. Wells, *Carbon* **50**, 5099 (2012).
- [22] H. I. Røst, R. K. Chellappan, F. S. Strand, A. Grubišić-Čabo, B. P. Reed, M. J. Prieto, L. C. Tănase, L. de Souza Caldas, T. Wongpinij, C. Euaruksakul, T. Schmidt, A. Tadich, B. C. C. Cowie, Z. Li, S. P. Cooil, and J. W. Wells, *J. Phys. Chem. C* **125**, 4243 (2021).
- [23] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [24] P. R. S. Baabu, H. K. Kumar, M. B. Gumpu, J. Babu K, A. J. Kulandaisamy, and J. B. B. Rayappan, *Materials* **16**, 59 (2023).
- [25] E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S. V. Ovsyannikov, H. -P. Liermann, I. Kuppenko, A. I. Chumakov, R. Ruffer, M. Hanfland, and V. Prakapenka, *Nat. Commun.* **7**, 10661 (2016).
- [26] N. Briggs, B. Bersch, Y. Wang, J. Jiang, R. J Koch, N. Nayir, K. Wang, M. Kolmer, W. Ko, A. De La F. Duran, S. Subramanian, C. Dong, J. Shallenberger, M. Fu, Q. Zou, Y.-W. Chuang, Z. Gai, A.-P. Li, A. Bostwick, C. Jozwiak, C.-Z. Chang, E. Rotenberg, J. Zhu, A. C T van Duin, V. Crespi, and J. A Robinson, *Nat. Mater.* **19**, 637 (2020).

第7章 総括

本博士論文では、Figure 7-1 に示す概念図に基づき、グラフェン/SiC ヘテロ構造における表面・界面構造制御手法の開拓およびそのメカニズムの理解を目的として行った実験の結果を述べた。具体的にはまず、出発物質である SiC 基板の新たな表面形態制御手法となるステップアンバンチング現象について説明した（第3章）。また、SiC の C 面上に成長するグラフェンの回転角制御に向けた取り組みとして、off-axis 基板上にグラフェン成長を行い、オフ方向とオフ角度の違いが回転角分布に及ぼす影響について調べた（第4章）。さらに、Si 面上グラフェンにおけるグラフェン/SiC 界面構造の改質のために他元素のインターカレーションを行い、その微視的メカニズムの理解（第5章）や新たな界面構造の作製（第6章）を試みた。以下に各章の成果をまとめ、本博士論文を総括する。

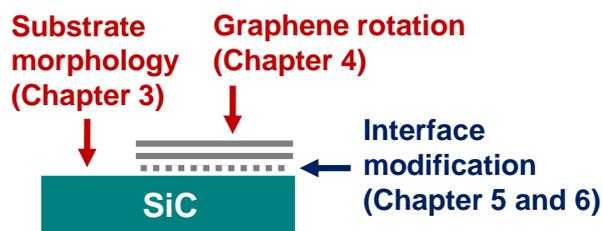


Figure 7-1. General outline of this thesis.

「第1章 緒言」では、SiC 熱分解法により得られるグラフェン/SiC ヘテロ構造について概観し、本研究の背景と目的を記した。

「第2章 実験方法」では、本研究における主要な実験方法について述べた。

「第3章 4H-SiC 基板表面におけるステップアンバンチング現象」では、SiC 基板表面で発生するステップバンチングの逆現象である、ステップアンバンチング現象について述べた。4H-SiC(0001)基板を Ar/H₂ (4%)ガス雰囲気中において高温で保持した後に低温で保持することで、高さ数 nm の SUCH ステップを持つ表面が、UCH ステップのみからなる表面に変化することが観察された。このステップアンバンチング現象は水素エッチングに伴って生じ、エッチング温度の低下による LSB の要因の消失とステップ間斥力相互作用の台頭により定性的に理解できることを見出した。ステップアンバンチング現象を用いることで、SiC 基板の前処理におい

て効率的に加工変質層を除去しつつ、基板表面の平滑化を行うことができる。このようにして表面を平滑化した基板を用いて熱分解法によるグラフェン成長を行えば、比較的低いステップからなる表面にグラフェンを被覆できるため、ステップに起因するグラフェンのキャリア移動度低下の抑制に繋がることが期待される。

「第4章 C面上多層グラフェンの回転角制御」では、様々なオフ方向およびオフ角度を有する $\text{SiC}(000\bar{1})$ 面上にグラフェン成長を行い、C面上グラフェンの回転角の制御性を調べた結果について述べた。On-axis 基板上では、成長温度に関わらず回転角 $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが支配的であったが、オフ方向 $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上では、基板表面のステップ密度の増加に伴って $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが $\varphi=30\pm 2.5^\circ$ のグラフェンへと置き換わる傾向が見られた。また、オフ方向 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ の off-axis 基板上では $\varphi=30^\circ$ のグラフェンが支配的であり、その他の基板の場合よりもグラフェンの回転角の均一性が高かった。これらの結果から、基板のオフ方向およびオフ角度により規定されるステップ-テラス構造が、C面上グラフェンの回転角とその均一性を制御するうえで重要な役割を持つことが理解される。これらの実験結果は、これまで困難と考えられてきた C面上グラフェンの回転角制御に資するものである。

「第5章 水素インターカレーションの微視的メカニズム」では、Si面上グラフェンにおける界面構造改質の代表的手法である水素インターカレーションについて、その微視的メカニズムの理解を目指した。高圧水素ガス雰囲気中でバッファ層試料を急速に加熱・冷却できるような実験装置を作製し、加熱時間を数秒単位で制御することで、水素インターカレーションの初期過程の観察を行った。その結果、水素インターカレーションは試料表面で局所的かつ多核的に開始することがわかった。このことは、水素がバッファ層を透過して界面に侵入したことを示唆している。このようにして表面に形成した QFMLG 領域は二次元島状成長の方式で拡大・合体し、結果として、基板表面で全面的にグラフェン化が完了すると考えられる。また、水素インターカレーションの進行が、基板表面のステップによって阻害される可能性が示された。これらの結果は、これまで統一的理解が得られていなかった水素インターカレーションの微視的メカニズム理解に資するだけでなく、炭素系材料における水素の貯蔵・放出特性の理解という観点からも重要な知見である。

「第6章 グラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造の作製とその界面構造」では、グラフェン/SiC 界面での新規物質作製手法の開拓を目的として、鉄インターカレーションを扱った。*In situ* および *ex situ* 加熱の2種類の試料作製方法を検討した結果、*in situ* 加熱ではインターカレーションが起こらず、Fe の C 固溶・析出によって試料表面に多層グラフェンとケイ化鉄が形成されることが示唆された。一方で *ex situ* 加熱の場合は表面に均一なグラフェン層が得られ、グラフェン/SiC 界面には Fe と O を含む層が観察された。このことは、バッファ層表面に蒸着した Fe を酸化させ、その後加熱した結果、Fe と O のインターカレーションが起こったことを示唆している。界面に形成した Fe-O 層は 4H-SiC と類似する積層秩序をもち、SiC 基板と急峻な界面を形成していた。このような構造は、既存の酸化鉄のバルクにおける結晶構造とは異なるため、新たな磁気秩序の発現が期待される。この結果は、インターカレーションによって、グラフェン/SiC 界面にバルクでは存在し得ない構造を有する二次元遷移金属酸化物を作製できることを示唆しており、グラフェン/SiC ヘテロ構造を利用した新規二次元物質作製手法の発展に資するものである。

研究業績一覧

学術論文（査読あり）

1. “*Electrochemical Li⁺ Insertion/Extraction Reactions at LiPON/Epitaxial Graphene Interfaces*”
Satoshi Yamamoto, Munekazu Motoyama, Masahiko Suzuki, Ryotaro Sakakibara,
Norikazu Ishigaki, Akichika Kumatani, Wataru Norimatsu, and Yasutoshi Iriyama
ACS Nano **17**, 16448 (2023).
2. “*Step unbunching phenomenon on 4H-SiC (0001) surface during hydrogen etching*”
Ryotaro Sakakibara, Jianfeng Bao, Keisuke Yuhara, Keita Matsuda, Tomo-o Terasawa,
Wataru Norimatsu, and Michiko Kusunoki
Appl. Phys. Lett. **123**, 031603 (2023). (第3章)
3. “*Control of rotation angles of multilayer graphene on SiC (000 $\bar{1}$) by substrate off-direction and angle*”
Ryotaro Sakakibara, Jianfeng Bao, Naoki Hayashi, Takahiro Ito, Hiroki Hibino, and
Wataru Norimatsu
J.Phys.: Condens. Matter **35**, 385001 (2023). (第4章)
4. “*Microscopic mechanism of hydrogen intercalation: On the conversion of the buffer layer on SiC to graphene*”
Ryotaro Sakakibara and Wataru Norimatsu
Phys. Rev. B **105**, 235442 (2022). (第5章)
5. “*Charge/Discharge Reactions via LiPON/Multilayer-Graphene Interfaces without Li⁺ Desolvation/Solvation Processes*”
Munekazu Motoyama, Keita Miyoshi, Satoshi Yamamoto, Ryotaro Sakakibara, Yuta
Yamamoto, Takayuki Yamamoto, Wataru Norimatsu, and Yasutoshi Iriyama
ACS Appl. Energy Mater. **4**, 10442 (2021).
6. “*Acceleration of Photocarrier Relaxation in Graphene Achieved by Epitaxial Growth: Ultrafast Photoluminescence Decay of Monolayer Graphene on SiC*”
Hirotaka Imaeda, Takeshi Koyama, Hideo Kishida, Kenji Kawahara, Hiroki Ago,
Ryotaro Sakakibara, Wataru Norimatsu, Tomo-o Terasawa, Jianfeng Bao, and Michiko
Kusunoki
J. Phys. Chem. C **122**, 19273 (2018).

国際会議における発表

【口頭発表】

1. “Control of rotation angles of multilayer graphene on SiC (000 $\bar{1}$)”
Ryotaro Sakakibara, Jianfeng Bao, Naoki Hayashi, Takahiro Ito, Hiroki Hibino, and Wataru Norimatsu
Graphene Week 2023, Gothenburg (7 Sep. 2023).

【ポスター発表】

2. “Interface Structure of Fe-intercalated Graphene/SiC (0001) Revealed by Atomic-resolution Electron Microscopy”
Ryotaro Sakakibara, Tomo-o Terasawa, and Wataru Norimatsu
2023 MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston (29 Nov. 2023).
3. “Microscopic mechanism of hydrogen intercalation in graphene/SiC(0001)”
Ryotaro Sakakibara and Wataru Norimatsu
International Symposium on Novel maTerials and quantum Technologies 2021 (ISNTT2021), Online (16 Dec. 2021).
4. “Electronic states of graphene transferred onto the buffer layer on SiC”
Keiju Sato, Ryotaro Sakakibara, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, Naoki Hayashi, Takahiro Ito, and Wataru Norimatsu
2019 International Symposium on Epi-graphene (ISEG 2019), Chemnitz (27 Aug. 2019).
5. “Quasi-free-standing graphene formed under high-pressure hydrogen”
Ryotaro Sakakibara and Wataru Norimatsu
2019 International Symposium on Epi-graphene (ISEG2019), Chemnitz (26 Aug. 2019).
6. “Toward mobility improvement of epitaxial graphene”
Ryotaro Sakakibara, Wataru Norimatsu, Takahiro Ito, and Michiko Kusunoki
International Symposium on Epitaxial Graphene 2017 (ISEG-2017), Nagoya (23 Nov. 2017).

国内学会における発表

【口頭発表】

1. 榊原涼太郎、寺澤知潮、乗松航

- 「グラフェン/SiC (0001)におけるFeインターカレーションとその界面構造」
第84回 応用物理学会 秋季学術講演会、熊本城ホール (2023年9月21日)
2. 「グラフェン形成によるTaC薄膜の超伝導転移温度向上とそのメカニズム」
近藤大斗、榊原涼太郎、林直輝、伊藤孝寛、遠藤彰、鈴木舞奈佳、石井祐太、若林裕助、乗松航
第83回 応用物理学会 秋季学術講演会、東北大学 (2022年9月23日)
3. 「水素インターカレーションによるSiC上グラフェンの形成メカニズム」
榊原涼太郎、乗松航
第68回 応用物理学会 春季学術講演会、オンライン (2021年3月17日)
4. 「水素インターカレーションによるSiC上グラフェン形成の初期過程」
榊原涼太郎、乗松航
第20回 日本表面真空科学会中部支部 学術講演会、名古屋大学 (2020年12月19日)
5. 「エピタキシャルグラフェンの電子状態に与える界面の影響」
佐藤京樹、榊原涼太郎、河原憲治、吾郷浩樹、林直輝、伊藤孝寛、乗松航
第19回 日本表面真空科学会中部支部 学術講演会、名古屋大学 (2019年12月21日)
6. 「SiC 上グラフェンにおける高圧水素インターカレーションとそのメカニズム」
榊原涼太郎、乗松航
第19回 日本表面真空科学会中部支部 学術講演会、名古屋大学 (2019年12月21日)

【ポスター発表】

7. 「4H-SiC基板表面におけるステップアンバンチング現象」
榊原涼太郎、乗松航
第70回 応用物理学会 春季学術講演会、上智大学 (2023年3月16日)
8. 「SiC上グラフェンの電子状態に対する界面の影響」
佐藤京樹、榊原涼太郎、河原憲治、吾郷浩樹、林直輝、伊藤孝寛、乗松航
第66回 応用物理学会 春季学術講演会、東京工業大学 (2019年3月10日)

9. 「SiC上グラフェンの移動度に及ぼす界面の影響」

榊原涼太郎、河原憲治、吾郷浩樹、乗松航

第79回 応用物理学会 秋季学術講演会、名古屋国際会議場 (2018年9月18日)

受賞

1. Graphene Week 2023 Student Grant (€300)
The Graphene Flagship (26 June 2023).
2. 第一種奨学金 特に優れた業績による返還免除 (全額免除)
日本学生支援機構 (2021年6月)
3. 修士論文審査発表会 最優秀発表賞 (マテリアル系3専攻内1位)
名古屋大学 大学院工学研究科 (2021年2月15日)
4. 第20回 日本表面真空学会中部支部 学術講演会 講演奨励賞
日本表面真空学会 (2020年12月19日)
5. 修士研究中間発表会 優秀発表賞 (専攻内1位)
名古屋大学 大学院工学研究科 (2020年2月14日)

競争的資金等の獲得

1. 「インターカレーション法を利用したグラフェン/SiC界面での二次元超伝導体の作製」
日本学術振興会 特別研究員奨励費 (2021年4月–2024年3月)
2. 第27回 海外調査研究助成 (20万円)
公益社団法人 立松財団 (2019年6月27日)

その他

1. プレスリリース「ステップアンバンチング現象の発見 ～半導体表面を原子レベルで平坦にする新技術～」
早稲田大学、名古屋大学、日本原子力研究開発機構 (2023年7月20日)

謝辞

本研究の遂行および本博士論文の執筆は、早稲田大学 基幹理工学部 電子物理システム学科 乗松航教授（兼 名古屋大学 大学院工学研究科 客員教授）のご指導の下に行われました。乗松教授には、研究室配属後から現在に至るまで終始懇切なご指導を賜り、私が熱意と楽しさと責任感を持って研究に邁進できるような環境を与えていただきました。ここに深く感謝の意を表します。

また、本博士論文に関して様々なご助言とご指導をいただきました、名古屋大学 シンクロトロン光研究センター 伊藤孝寛准教授にも深く感謝いたします。伊藤准教授には、本研究における ARPES 測定に関しましても多大なるご協力をいただきました。名古屋大学 大学院工学研究科の宇佐美德隆教授、松尾豊教授、中塚理教授には本博士論文の審査をご快諾いただき、執筆にあたって数々のご指導を賜りました。ここに御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたっては、日本学術振興会（DC1）および名古屋大学 大学院工学研究科より資金援助を賜りました。また、博士課程教育リーディングプログラム「PhD プロフェッショナル登龍門」からも、修士課程から一貫して、多大なる経済的支援と幅広い大学院教育の機会をご提供いただきました。同プログラムは自身の国際性を徹底的に磨き上げるとともに、文・理の枠を超えた総合的能力を涵養する素晴らしい成長の機会となりました。名古屋大学 杉山直総長、根本二郎名誉教授、藤巻朗副総長をはじめとするプログラム担当教員の先生方、PhD 登龍門推進室長 樋口博則様ならびに職員の皆様、そして共に切磋琢磨した学生の皆様に篤く御礼申し上げます。

「第 6 章 グラフェン/二次元鉄/SiC ヘテロ構造の作製とその界面構造」における実験試料の作製に関しては、日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 表面界面科学研究グループの寺澤知潮博士、鈴木誠也博士にご協力をいただきました。お二方をはじめ、同グループの皆様とは有意義で楽しい議論が沢山でき、若手研究者として成長する大変良い機会となりました。この場を借りて感謝申し上げます。東京大学 生産技術研究所 福谷克之教授ならびに同 技術専門職員 河内泰三様には、Mössbauer 分光測定をはじめとする有意義な実験のご提案と、実験結果の解釈に関するご討議をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。また、同章にお

ける TEM 観察に際しては、名古屋大学 超高压電子顕微鏡施設における装置 EM-10000BU を利用させていただきました。利用にあたって様々なサポートをいただきました同施設 技術職員の樋口公孝様と山本裕太博士にも御礼申し上げます。

2022 年 9 月から同年 11 月にかけては、ドイツ Stuttgart の Max Planck Institute for Solid State Research (MPI-FKF) への研究留学の機会をいただき、SiC 上グラフェン研究の先駆者たる Ulrich Starke 教授のグループの研究プロジェクトに参加させていただきました。他元素インターカレーションと光電子分光に関する知見を深めるとともに、研究者としての国際的素養を磨くこの上ない機会となりました。Starke 教授ならびに同グループの皆様に深く感謝いたします。

(I would like to express my sincere gratitude to the people of the Interface Analysis group for my stay in MPI-FKF: Prof. Dr. Ulrich Starke, Dr. Kathrin Küster, Mr. Artur Küster, Mr. Tolga Acartürk, Dr. Philipp Rosenzweig, and Ms. Bharti Matta. It was great opportunity to acquire much knowledge and technique on intercalation and to broaden my perspective.)

学部 4 年生時に配属された楠研究室の頃よりお世話になっている、名古屋大学 未来材料・システム研究所 楠美智子名誉教授、同 共通機器管理室 鈴木綾子様、三菱ケミカル株式会社 松田敬太博士、内蒙古民族大学 包建峰博士には、折に触れて大学院進学後の私を気に掛けていただき、温かい励ましの言葉をいただきました。また、包博士には、本研究における実験試料の作製にあたって多大なるご協力をいただきました。乗松研究室発足後は、多くの学生の皆様に、実験や研究室生活などの面でサポートいただきました。唯一の同期であり親友の佐藤京樹様、清水一矢様、鈴木航様、近藤大斗様、須賀原夢様、大岩詩門様、加藤記大様、そして 2023 年度メンバーである大塚康平様、倪遠致様、清水眞秀様、佟昕哲様、中村俊介様、仁科匠人様に深く感謝いたします。

最後に、就職活動から大学院進学という急な進路変更にも関わらず私に挑戦する機会を与えていただき、その後の様々な苦難の中でも変わらず温かく応援し続けてくれた父 茂樹、母 ひとみ、祖母 つや子に心より感謝の意を表し、本博士論文の結びとさせていただきます。

2024 年 1 月
榊原 涼太郎