

(様式第4号)

グラフェン成長：触媒の結晶構造に関する研究 Graphene growth: study on crystalline structure of metal catalyst

吾郷 浩樹、胡 宝山
Hiroki Ago, Hu Baoshan

九州大学先導物質化学研究所、JST さきがけ
Kyushu University, PRESTO-JST

1. 概要

グラフェンは、その理想的な二次元構造に由来するユニークな物性や非常に高いキャリア移動度やなどから、表面物理やマテリアルサイエンスなどで大きな注目を集めている。我々は CVD 法で高品質なグラフェンを合成する研究を推進しているが、触媒として用いる金属薄膜の結晶性はグラフェンの構造と密接に関係すると考えている。そこで、今回は BL15 で X 線回折測定を行い、単結晶基板上でエピタキシャル的に金属触媒が堆積していることを確認することができた。

Recently, graphene has attracted a great interest due to the extraordinary high carrier mobility and other unique physical properties. We are studying catalytic growth of graphene based on a CVD method. Here, we examined crystallinity of the catalyst thin film by XRD measurements using BL15 and found the epitaxial growth of the catalyst on a single-crystalline substrate. This finding is important for future controlled growth of graphene.

2. 背景と研究目的：

我々は、これまで単層カーボンナノチューブのデバイス応用を目指して、水平配向したナノチューブの成長のメカニズムや機能化を研究してきた[1]。最近、単原子の厚さで、二次元に広がるシート状構造をもつグラフェンが、 $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と極めて高い移動度を示すことなどから大きな注目を集めている[2,3]。グラフェンはトップダウン的手法で加工することができるので、ナノチューブとは異なった観点からのデバイス応用の検討もなされている[4]。

グラフェン膜の作製は、これまで HOPG の機械的剥離や SiC 単結晶の熱分解などが用いられてきたが、サイズ、形状、パターンニングといった様々な面で問題があった。そのような中、ごく最近、化学蒸着法 (CVD 法) に基づいたグラフェンの合成が報告されるようになってきた[5-9]。CVD では金属触媒の薄膜を用い、その上で炭化水素の分解と析出反応を行うものであるが、これまでの研究では多結晶金属を触媒として用いていた。そのため、生成するグラフェンの六員環の方向が統一されておらず、グレインバンダリーも多数存在していた。

そこで我々は、エピタキシャル的に製膜した遷移金属触媒を用い、グラフェンをより高度に制御して合成することを試みてきた[10]。そして、最近、グラフェンの CVD 成長に関していくつか興味深い現象を見出しつつあり、その生成メカニズムや触媒の状態を明らかにするために、本センターのビームラインを利用した。

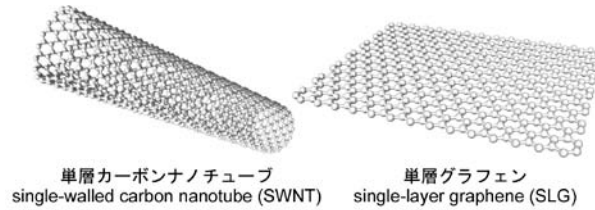


図1 ナノチューブとグラフェンの構造

3. 実験内容：

単結晶基板上にRFスパッタリングで堆積させた銅薄膜について、BL15でX線構造解析を行った。測定は大気中、室温で行った。この際、 θ - 2θ 測定、 φ スキャン測定などを行った。なお、銅薄膜の製膜やアニール処理、及びグラフェンの合成は我々のグループで行った。

4. 実験結果と考察

図2に本ビームラインで測定したX線回折の結果を示す。単結晶基板上で、銅薄膜が結晶性高く、結晶方位を揃えて、堆積していることが分かった。また、この銅薄膜の結晶性は、単結晶基板の結晶面に強く依存することも分かった。

この銅薄膜を用いてグラフェンを合成することで、非常に均一な単層グラフェンが得られ、また六員環の方向も制御して合成することが出来るようになった。銅薄膜の結晶性の向上がグラフェンの高品質化に有効であることが分かった。

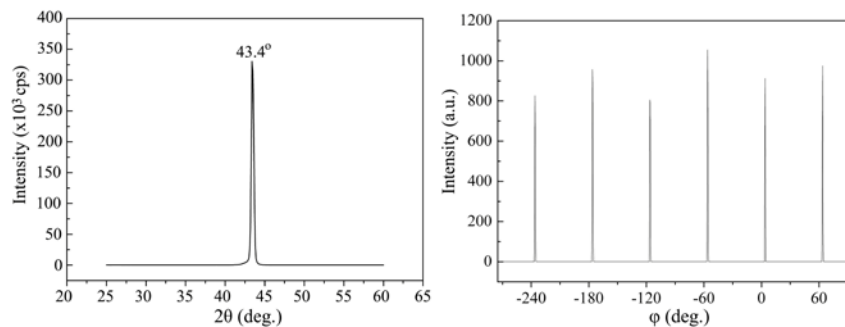


図2 銅薄膜の XRD 測定結果

5. 今後の課題：

高品質なグラフェンの大面積合成など、より制御されたグラフェンの合成を検討する計画である。さらに、LEED、ARPES 等の表面分析法を活用し、結晶性が高くバンドギャップが少なく高い移動度を示すグラフェンの合成とその転写を実現し、応用研究へと発展させていく。

6. 論文発表状況・特許状況

① 本測定結果を含めたグラフェンの CVD の内容について下記のように学会発表を行った(発表予定も含む)。

- ・ 2010 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 (2010/9/17 口頭, "Cu 触媒上での単層グラフェンの CVD 成長", 胡宝山, 吾郷浩樹, 伊藤由人, 辻正治, 水田典章, 水野清義) 長崎
- ・ 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2010/9/6 ポスター, "エピタキシャルな Cu 薄膜を用いた単層グラフェンの大気圧 CVD 成長", 胡宝山, 吾郷浩樹, 伊藤由人, 辻正治, 馬込栄輔, 隅谷和嗣, 水田典章, 水野清義) 京都
- ・ Carbon Materials for Energy Devices and Environmental Protections (CSE2010) (2010/11/25 ポスター, "Atmospheric synthesis of monolayer graphene over epitaxial Cu(111) film", B. Hu, H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji) 佐賀
- ・ MRS 2010 Fall Meeting (2010/12/2 口頭, "Temperature-dependent growth of monolayer graphene on epitaxial Cu film", B. Hu, H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, N. Mizuta, S. Mizuno) Boston, 米国

② 本測定結果を一部含む論文は現在投稿中である。

- ・ B. Hu, H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, S. Mizuno, submitted for publication (2010).

7. 参考文献

- [1] H. Ago *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 433 (2005).; *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123112 (2007).; *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9918 (2008).; *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1735 (2008).; *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17264 (2008).; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8030 (2009).; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13121 (2009).; *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 53113 (2009).
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [3] K. I. Bolotin *et al.*, *Solid State Commun.*, **146**, 351 (2008).
- [4] A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
- [5] Q. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103 (2008).
- [6] L. G. de Arco *et al.*, *IEEE Trans. Nanotech.*, **8**, 135 (2009).
- [7] A. Reina *et al.*, *NanoLett.*, **9**, 30 (2009).
- [8] X. Li *et al.*, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [9] K. S. Kim *et al.*, *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [10] H. Ago *et al.*, *Small*, **6**, 1226 (2010).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

- ・ 単層カーボンナノチューブ

一枚のグラファイト層を丸めて一次元状にしたもの。直径が約 1 nm であることからナノチューブと呼ばれる。カイラリティと呼ばれるグラファイトの巻き方に依存して金属にも半導体的にもなるというユニークな特性をもつ。

- ・ グラフェン

一枚あるいは数枚のグラファイトの層のこと。2004 年に初めて HOPG から一枚のグラフェンが剥離され、そのユニークな物性と優れた特性から大きな注目を集めている。透明電極、トランジスタ、センサーなどへの応用が期待されている。