

DC-RF マグネトロンスパッタリング法による Ni-Cu 合金の(111)面配向化とグラフェン成長

Growth of Oriented Ni-Cu (111) Alloy Prepared by DC-RF Magnetron Sputtering Method and Synthesis of Graphene

○鈴木 雅登²、竹原 広樹¹、岩田 展幸³*Masato Suzuki², Hiroki Takehara¹, Nobuyuki Iwata³

Abstract: For the growth of single layer graphene with larger grain size to exclude the carrier scattering, we grow epitaxial Ni-Cu alloy films as a catalyst. The Ni-Cu alloy film is deposited on surface treated *c*-plane sapphire substrate by DC-RF magnetron sputtering method, and immediately annealed for high quality film. The surface of the Ni-Cu alloy is smooth with the roughness *Ra* of 0.98 nm and the (111) oriented alloy is preferably obtained. Single layer graphene sheets are synthesized on the Ni-Cu(111) alloy by a chemical vapor deposition method. Raman result shows the peaks of G and 2D. The intensity ratio of G/2D was 4.68, indicating that multilayer graphene.

1. 背景および目的

グラファイト層間化合物 (Graphite-Intercalation-Compound: GIC)は、電子-正孔対(エキシトン)を媒介としたクーパ対の生成による T_c の上昇が期待されている^[1]。しかし、現在までに報告されている T_c の最高値は、グラファイトに Ca をインターカレートした場合での 11.5 K に留まっている^[2]。我々はグラファイトに替わる炭素系室温超伝導物質として、グラフェンに着目した。グラフェンとはグラファイトを単層化したものであり、2層グラフェンはグラフェンを2層に積層したものである。比較的拘束力の小さな2層グラフェンの層間に金属原子をインターカレートする場合、GIC で生じる結晶性の低下あるいは金属原子の不均一な分布を抑制でき、 T_c の上昇が期待できる。

従来までの研究では、Cu 箔を触媒としてグラフェンを成長させ、金属をグラフェンに付着させると同時に別途作製しておいたグラフェンを重ねることで、金属をインターカレートした2層グラフェンを作製した。そのような試料では金属およびグラフェン同士の配向性が制御できておらず、シート抵抗は文献値の約6000倍と高い値となった^[2]。そこで、六員環の方位が制御されたグラフェンを重ね合わせることで2層グラフェンを作製し、この問題解決に取り組むこととした。

DC-RF マグネトロンスパッタ法で *c* 面サファイア (*c*-Al₂O₃)の単結晶基板上に(111)配向した Ni-Cu 合金薄膜触媒をエピタキシャル成長させ、化学気相成長 (CVD)法にてグラフェン作製を試みた。触媒評価方法として表面像観察、X線解析、グラフェン評価方法としてラマン分光法を用いた。

2. 実験方法・条件

2.1. Ni-Cu/*c*-Al₂O₃ の作製

DC-RF マグネトロンスパッタ法を用いて *c*-Al₂O₃ 上に Ni-Cu 合金薄膜を作製した。成膜条件を表 I に示す。堆積膜厚が、Ni : Cu = 5 : 95 になるように、Ni、Cu の順に堆積させた。合計の膜厚が 400 nm となるようにした。成膜後、大気暴露せず、Ar 雰囲気 1.7Pa、650°C で1時間アニールを行うことで合金化させ、結晶性を向上させた。作製した試料を以下では、CNS1 とする。

表 I 成膜条件

成膜温度 Ni/Cu (°C)	200/400
Ar (ccm)	10
成膜時間 Ni/Cu (min)	7.6/44.2
Ni、Cu ターゲット-直径 (inch)	2
成膜時内圧 (Pa)	1
投入電流 DC (A)	0.1
投入電力 RF (W)	80

2.2. CVD 法によるグラフェン/Ni-Cu/*c*-Al₂O₃ の作製

CVD 法にはホットウォール型 CVD 装置を使用し、炭素源にはメタンを使用した。作製した Ni-Cu 合金薄膜を用いてグラフェン成長を試みた。その CVD 条件を図 1 に示す。石英管内に CNS1 を入れ、表面の酸化銅を除去するため、水素雰囲気下で 30 分間、還元処理を行った。還元処理後、メタンと水素の混合気体を装置内に導入し 30 分間グラフェンを成長させ急速冷却した。

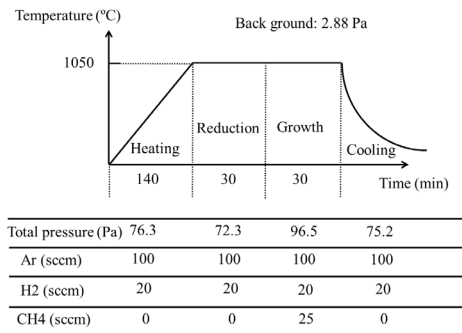


図 1 : CNS1 の CVD 条件を示す。実験時終始 Ar を 100 sccm、H₂ を 20 sccm を流入し、成長時だけ CH₄ を 25 sccm 流入した。還元・成長温度を 1050°C とした。

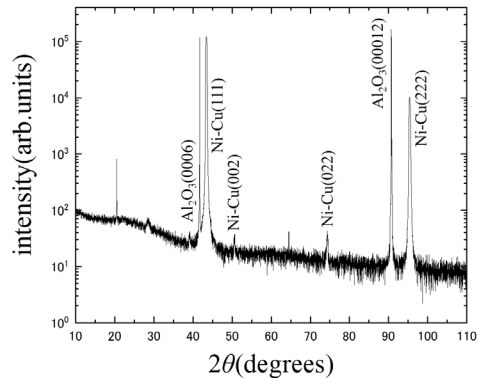


図 2 : CNS1 の 2θ-θ 測定結果を示す。Ni-Cu(111)、Ni-Cu(002)、Ni-Cu(022)のピークが確認できる。

3. 評価方法

DC-RF マグネトロンスパッタ法を用いて *c*-Al₂O₃ 上に作製した Ni-Cu 合金薄膜の配向性を X 線装置により、結晶構造解析とロッキングカーブ測定をした。走査型プローブ顕微鏡を用いて表面形状を確認した。また、CVD 後の CNS1 の評価にはラマンスペクトルを用いた。

3. 結果及び考察

CNS1 の 2θ-θ 測定結果を図 2 に示す。高強度の Ni-Cu(111)ピークを観測した。Ni-Cu(002)や Ni-Cu(022)のピークが確認できるが、ピーク強度は Ni-Cu(111)に対して、1/1000 以下であって、ほぼ(111)面に配向していることがわかった。また、Ni-Cu(111)ピークの 2θ の値は 43.7°であって、Cu(111)、Ni(111)の 2θ の値 43.3°、44.7°の間であり、Ni と Cu が合金化していることを示唆している。

図 3 に CNS1 の表面像を示す。走査エリアが 5×5 μm² であり、平均面粗さは 0.98 nm であった。

また、CNS1 に CVD 法を行い、ラマン分光法で評価した結果を図 4 に示す。CVD 後の CNS1 でグラフェン固有ピークである G-band と 2D-band、また D-band を確認できた。G/2D 比は 4.68 となり多層グラフェン生成を確認した。

4. まとめ

Ni-Cu の比率を 5%-95%にして、アニール処理を行うことで結晶配向性と平均面粗さが向上した。CVD 法により作製されたグラフェンは多層となった。

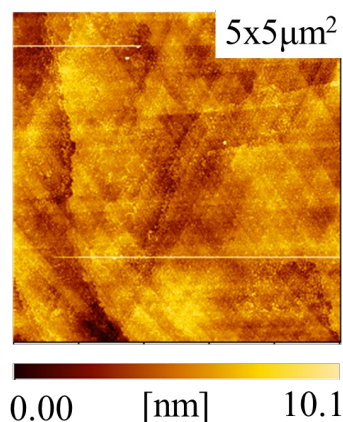


図 3 : DC-RF マグネトロンスパッタ法により作製した Ni-Cu 合金薄膜の表面像を示す。Ra は 0.98 nm である。

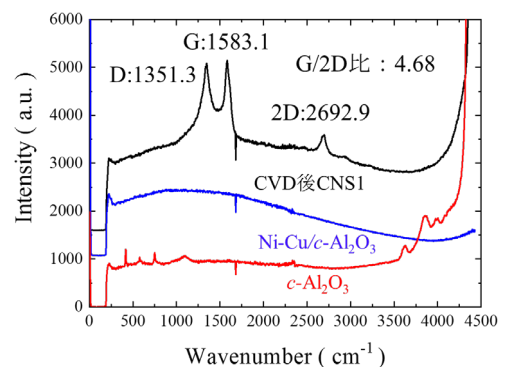


図 4 各工程のラマンペクトラムを示す。CVD 後 CNS1 の G/2D 比は 4.68 となった。

5. 参考文献

- [1] Akimitsu, Parity. MARUZEN. 05, 6-12 (2008).
- [2] T. Bohlmann, et. al., *Adv. Mater.* **24** (2012) 5826-5831.