

## SiC(0001) および SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面上の Ni シリサイド反応によるグラフェン層の形成

### Graphen on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$ ) Surface Grown by Ni-silicidation Reaction

米田 知晃<sup>a</sup>, 渋谷 誠<sup>b</sup>, 光原 圭<sup>b</sup>, A. Visikovskiy<sup>b</sup>, 星野 靖<sup>c</sup>, 城戸 義明<sup>b</sup>  
Tomoaki Yoneda<sup>a</sup>, Maokoto Shibuya<sup>b</sup>, Kei Mitsuhara<sup>b</sup>, Anton Visikovskiy<sup>b</sup>,  
Yasushi Hoshino<sup>c</sup>, Yoshiaki Kido<sup>b</sup>

<sup>a</sup>福井工業高等専門学校, <sup>b</sup>立命館大学, <sup>c</sup>神奈川大学

<sup>a</sup>Fukui National College of Technology, <sup>b</sup>Ritsumeikan University, <sup>c</sup>Kanagawa University

本稿では, 6H-SiC(0001) および 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面上で約 800°C で生じる Ni シリサイド反応によって成長するグラフェン層の構造について述べる. シリサイド反応は Ni(10 ML)/SiC に対して 400°C 以上で生じ, 両方の基板に対して 500°C で一様な Ni<sub>2</sub>Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  層が成長する. 800°C のアニールにより, SiC(0001) および SiC(000 $\bar{1}$ ) 表面上に約 65%の占有率を持つグラフェン層が島状成長した Ni シリサイドの周りに成長する. 高分解能イオン散乱法により, SiC(0001) および SiC(000 $\bar{1}$ ) 上の C-Si 層および Si-C 層上にそれぞれ 1 原子層および 2 原子層のグラフェン層が成長することを明らかにした.

This paper presents the structure of graphene grown on 6H-SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$ ) surfaces via Ni-silicidation reactions at temperatures around 800°C. Silicidation reactions take place at temperatures higher than 400°C for Ni(10 ML)/SiC and a uniform and epitaxial Ni<sub>2</sub>Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  layer grows at 500°C for both substrates. Annealing at 800°C leads to growth of ordered graphite layers on both SiC(000 $\bar{1}$ ) and SiC(0001) surfaces with an occupation ratio of ~65 %, which surround the Ni-silicide islands. High-resolution ion scattering analysis reveals that mono- and double-layer of graphite grow on the C-Si and Si-C bilayers of the SiC(000 $\bar{1}$ ) and SiC(0001), respectively.

**キーワード:** グラフェン, SiC, 光電子分光, 中エネルギーイオン散乱

**背景と研究目的:** 1層だけのグラファイト層を通常グラフェン層と呼び, その特異な電子状態によって関心の高い材料である[1]. 今までグラフェン層の形成には, グラファイトからの剥離, TaC などの金属表面上への成長[2], SiC 基板の加熱処理[3]などが行われている. 現在, SiC 基板上でのグラフェン層の成長方法が制御性良く最も有望と考えられている. 我々は, 以前に Ni 蒸着した SiC 基板の加熱処理によりグラフェン層が成長することを報告している[4].

本稿では, 超高真空中で熱処理を行った Ni/SiC(0001)と Ni/SiC(000 $\bar{1}$ )の原子構造および電子状態をより詳細に分析した結果について述べる. 組成分析を layer-by-layer 分析が可能な高分解能中エネルギーイオン散乱 (MEIS) で行い, 化学結合の情報をシンクロトロン放射光を用いた光電子分光法 (SR-PES) によって得た.

**実験:** 今回の実験は立命館大学 SR センター

SORIS ビームライン (BL-8) で行った 試料には n 型 6H-SiC(0001) および 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) 基板 (Cree 社) を用いた. この試料を改良型 RCA 洗浄後に真空チャンバーに導入し, 約 600°C で 5 時間の脱ガス処理を行った. MBE を用いた 3-5 ML (1ML:  $1.21 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>) の Si 蒸着後, SiC(0001) と SiC(000 $\bar{1}$ ) に対して, 1000°C と 950°C で 5 分間の赤外線アニール処理を行い, 6H-SiC(0001) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  と 6H-SiC(000 $\bar{1}$ )-2 $\times$ 2 清浄表面を形成した. 室温へのクールダウン後, それぞれの清浄表面に対して 10ML の Ni を蒸着, 400-800 °C の赤外線アニールを行った. MEIS 測定では, 蒸着した Ni および表面 C の絶対量とアニール後に形成された Ni シリサイドの組成比を決定した. SR-PES では, C 1s と Si 2p コアレベルをそれぞれ 390, 140 eV の光子エネルギーで測定した. これらの試料作製, MEIS 測定および SR-PES 測定を in-situ で行った.

**結果, および, 考察:** 10 ML の Ni を蒸着した SiC(000 $\bar{1}$ ) 基板のアニール前と 400, 500, 800°C で 2 分間の赤外線アニール後の Si 2p コアレベルスペクトルを Fig. 1 に示す. 400°C のアニールでは, Ni 層が存在している. SiC(000 $\bar{1}$ ) に対して 500 °C のアニールで一般的な Ni<sub>2</sub>Si エピタキシャル層が形成されている. 一方, SiC(0001) については, Ni<sub>2</sub>Si が主成分であるが, NiSi, NiSi<sub>2</sub> の 2 成分も混在している. RHEED パターンは,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造を示し, これは Ni<sub>2</sub>Si エピタキシャル層の成長を表す.

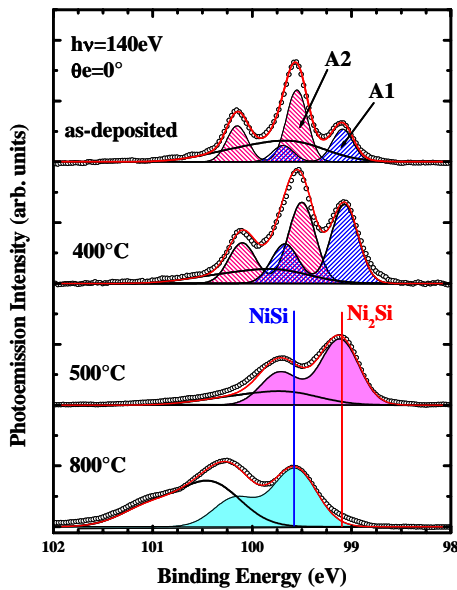


Fig. 1. Si 2p core level spectra observed at photon energy of 140 eV for Ni(10 ML)/SiC(000 $\bar{1}$ ), as grown and annealed at 400, 500 and 800°C.

10ML の Ni を蒸着した SiC(0001) および SiC(000 $\bar{1}$ ) 基板に対する 800°C で 2 分間の赤外線アニール後の MEIS スペクトルとベストフィットしたシミュレーション・スペクトルを Fig. 2 に示す. この測定スペクトルは, 島状成長した Ni シリサイドと薄膜のグラフェン層の仮定に一致する. Ni シリサイドの占有率は, SiC(0001) および SiC(000 $\bar{1}$ ) 共に 35% であり, その周りには薄膜のグラフェン層が形成されている. また, Si 面および C 面における C からの散乱スペクトルから, Si 面の場合は 2 原子層のグラフェン層 (DG), C 面の場合は 1 原子層のグラフェン層 (MG) が形成されていることが分かる.

Fig. 3 に, グラファイト層の C 1s コアレベルスペクトルを示す. この結果から 800 °C でのアニール後には, 非常に強いグラファイトのピークが生じており, 表面にグラフェン層が形成していることが分かる. MG/SiC(000 $\bar{1}$ ) からの C 1s

の  $E_B$  の値が DG/SiC(0001) からの値よりも 0.5 eV 大きい. 加えて, MG に対する半値幅 (1.2 eV) は, DG の半値幅 (1.5 eV) よりもかなり小さい. この結果は, TaC(111) 上に成長した MG と DG に対する  $E_B$  および半値幅の測定結果に一致する [2]. MIES 測定および C 1s スペクトルから, 800 °C の熱処理により, Si 面では DG が, C 面では MG が形成されることが分かった.

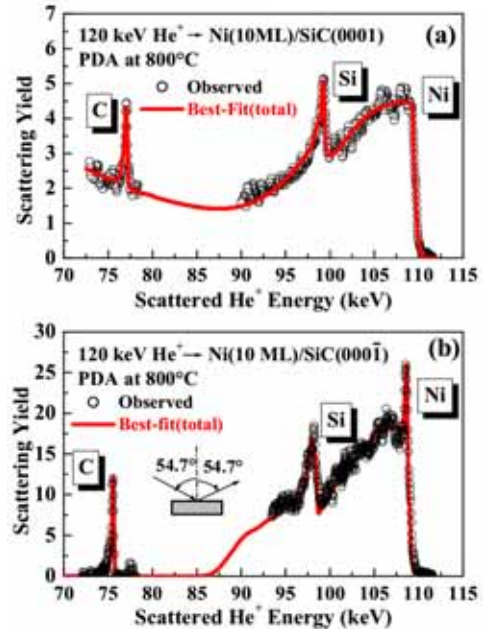


Fig. 2. MEIS spectra observed for (a) Ni(10ML)/SiC(000 $\bar{1}$ ) and (b) Ni(10ML)/SiC(000 $\bar{1}$ ) annealed at 800°C for 2 min.

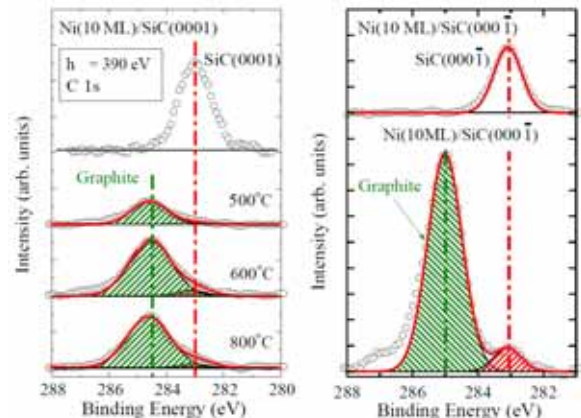


Fig. 3. C 1s core level spectra observed at photon energy of 390 eV under normal emission condition.

### 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** (2004) 666.
- 2) A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa and C. Oshima, *Phys. Rev.* **B 50** (1994) 4756.
- 3) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, *Science* **313** (2006) 951.
- 4) Y. Hoshino, S. Matsumoto, T. Nakada and Y. Kido, *Surf. Sci.* **556** (2004) 78.