

直線偏光二次元光電子分光による SiC 表面上のグラフェンの電子状態の研究 Electronic structure analysis of the graphene on SiC surface by two-dimensional photoelectron spectroscopy with linearly polarized synchrotron radiation

松井 文彦^a, 滝沢 優^b, 藤岡 ゆかり^b, 難波 秀利^b, 西嘉山 徳之^a, 大門 寛^{a,b}
Fumihiko Matsui^a, Masaru Takizawa^b, Yukari Fujioka^b, Hidetoshi Namba^b, Noriyuki Nishikayama^a,
Hiroshi Daimon^{a,b}

^a奈良先端科学技術大学院大学, ^b立命館大学

^aNAIST, ^bRitsumeikan Univ.

SiC 表面上に成長させた二層グラフェンの電子状態について、直線偏光の励起光による二次元光電子分光法を用いて調べた。表示型電子分析器にて Fermi 準位付近の π バンド分散について観測を行った。 π バンドは p_z 軌道で構成されることから電場ベクトルと垂直の面で光電子強度が 0 になると期待されるが、その方位で umklapp 散乱による光電子パターンを観測した。また光エネルギー依存性について調べたところ、M 点で約 0.3 eV の分散を観測した。グラファイトの k_z 方向のバンド分散との比較からこれが二層グラフェンの層間相互作用で説明できることを示した。

The electronic structure of the bilayer graphene grown on SiC(0001) surface has been analyzed by the linearly-polarized-light two-dimensional photoelectron spectroscopy. The π band dispersion at the vicinity of Fermi surface was investigated by using display-type analyzer. At the direction where the photoelectron transition matrix element is expected to be zero for the case of the linearly-polarized-light excitation of π band consisted of p_z orbital, photoelectron pattern due to umklapp scattering appeared. Furthermore, the π band at the M point shifted by 0.3 eV as photon energy varied. They are compared with the crystalline graphite k_z band dispersion. The observed band shift is explained by the interlayer interaction of bilayer graphene.

背景と研究目的： グラフェン(graphene)は最近発見された純粋な二次元系の新炭素材料であり、端部での超伝導・磁気特性の発現や、carbon nanotube に匹敵する熱伝導率・機械的強度が理論研究から指摘され、超高速トランジスタの材料候補としても注目されている。半導体素子に広く使われる SiC を超高真空中で加熱し続けると、表面近傍におけるシリコンが脱離し、グラフェンが得られることから、最近精力的に研究がなされている。しかしながらこれらの系の物性評価・形成過程解明は途上である。本研究では全 Brillouin zone の価電子帯バンド分散とその軌道解析ができる直線偏光励起二次元光電子分光法^{1,2)}にてグラフェンの電子状態について調べた。

実験： 二次元光電子分光測定は立命館大学SRセンターにおける直線偏光軟X線ビームライン、BL-7で行った。直線偏光放射光の電場ベクトルは水平面内にある。SiC表面上のグラフェン膜形成法としてこれまでSi蒸気を供給しながらSiC表面を高温に加熱する方法が報告されている。今回、試行錯誤の結果、試料表面を酸素雰囲気中で1100 に

加熱し炭素を除去し厚い酸化膜を形成した後、超高真空中で1350 に加熱することで表面にグラフェン膜が形成されることがわかった。電子回折の観察およびX線光電子分光の解析からグラフェン膜は2層であることがわかっている。測定温度は室温で、真空度は約 1×10^{-8} Paの超高真空中で行った。光電子分光分析には、二次元表示型球面鏡電子エネルギー分析器(DIANA)を用いた。DIANAを用いることによって、二次元光電子角度分布は効率良く得られる。今回の実験では、二次元光電子角度分布は、取り込みエネルギー幅を300 meV、ため込み時間を120秒に設定して行った。角度分解能は、約 1° である。

結果と考察： Fig.1 に励起光エネルギー35 eV から 45 eV で測定したグラフェン層の二次元光電子分光結果を示す。試料法線と入射光の角度が約 0° の直入射配置で測定を行った。グラファイトの場合¹⁾と同様に、 $E = 1$ eV において、六角形の Brillouin zone の頂点にある \bar{K} 点で光電子の輝点が現れる(検出器のムラにより上の一点

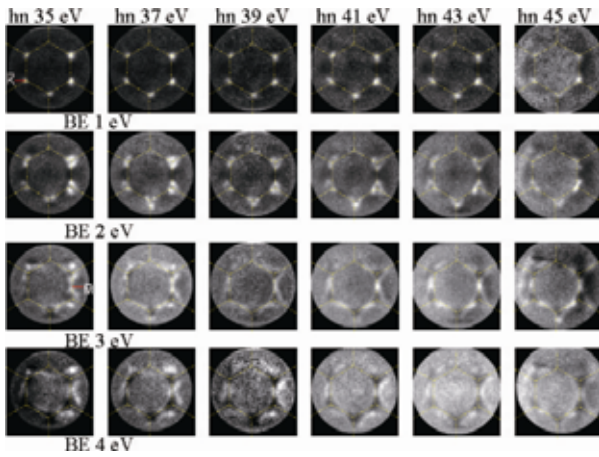


Fig. 1. Valence band two-dimensional photoelectron intensity angular distribution of the graphene on SiC(0001) surface excited with various photon energies.

は観測できていない)。光電子の運動エネルギーを変化させ結合エネルギーが大きくなると輝点が三角形状に変わる。結合エネルギー3 eVでは六角形の辺の中点である \bar{M} 点¹⁾が明るくなる。

π バンド分散は p_z 軌道で構成されることから上下の K 点では遷移行列要素が0になると期待される¹⁾。それにもかかわらず下部に現れる輝点は umklapp 散乱による光電子パターンである。

また光エネルギー依存性について調べたところ、光エネルギー3 eVでは \bar{M} 点付近の光電子強度が二つに分裂して現れるが、41 eVでは \bar{M} 点で一つになる変化が観測されている。全光電子強度を積分した光電子スペクトルの光エネルギー依存性を Fig.2 に示す。励起光エネルギー39.5 eVで結合エネルギー3.3 eVに現れるピークが \bar{M} 点での電子状態に対応する。励起光エネルギー50 eVでは3.0 eVにシフトしているのが分かる。

グラファイトでの測定でも同じく約0.3 eVの分散を観測した[1,2]。これは \bar{M} 点から \bar{L} 点へのグラファイトの k_z 方向のバンド分散に対応している。二層グラフェンでも層間の相互作用による結合性と反結合性のバンドの形成が報告されている³⁾が、本測定で観測したこのシフトもこれで説明できる。

今後の課題： 今回、グラフェンの価電子帯の光電子放出強度角度分布のエネルギー依存性について測定することができた。今後は、より詳細な実験と軌道解析により、グラフェンの価電子への基板の影響などについて明らかにする。

論文発表状況・特許状況

- [1] M. Takizawa, H. Namba, F. Matsui, H. Daimon, International conference on Electronic Spectroscopy and Structures (ポスター発表), (2010, Nara).
- [2] M. Takizawa, H. Namba, F. Matsui, H. Daimon,

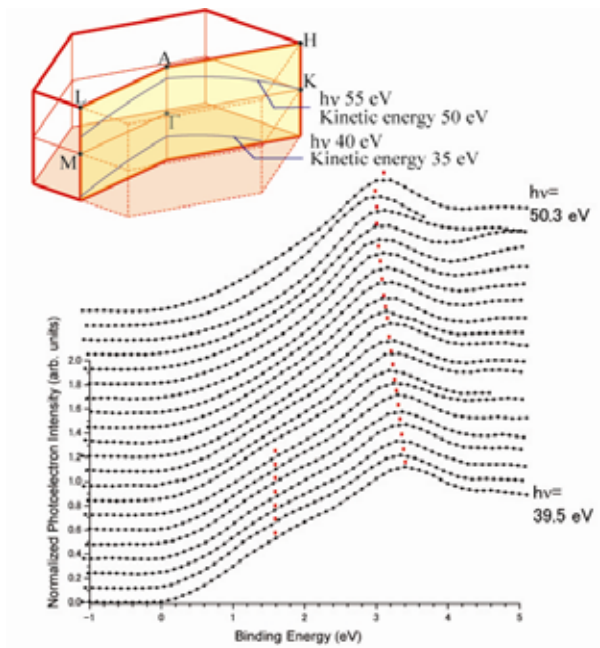


Fig.2. Angle-integrated photoelectron spectra of the graphene on SiC(0001) surface. Inset figure depicts the three dimensional Brillouin zone of graphite and the position of free-electron final states at the kinetic energies of 50 eV and 35 eV.

submitted to J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena(2010).

参考文献

- 1) F. Matsui, Y. Hori, H. Miyata, N. Suganuma, H. Daimon, H. Totsuka, K. Ogawa, T. Furukubo, and H. Namba, Appl. Phys. Lett. **81**, 2556 (2002).
- 2) F. Matsui, H. Miyata, O. Rader, Y. Hamada, Y. Nakamura, K. Nakanishi, K. Ogawa, H. Namba, and H. Daimon, Phys. Rev. B **72**, 195417 (2005).
- 3) T. Ohta, A. Bostwick, J.L. McChesney, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. **98**, 206802 (2007).

キーワード

- ・二次元光電子分光測定
 - 従来の角度分解光電子分光スペクトルを一度に2次元的に測定する手法。DIANAを用いると、±50度におよぶ広い立体角の光電子放出パターンを同時計測することができる。それにより、結合の様子を表す価電子帯の等エネルギー面形状を光電子放出分布の2次元画像として直接観測できる。