

Ni シリサイド反応により成長した SiC 表面上のグラフェン層の電子状態 Electronic Properties of Graphen on SiC Surface Grown by Ni-silicidation Reaction

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

^a福井工業高等専門学校, ^b立命館大学, ^c神奈川大学
^aFukui National College of Technology, ^bRitsumeikan University, ^cKanagawa 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電子状態について述べる. Ni(10 ML)/SiC に対して 800°C のアニールにより, SiC(0001) および SiC(000 $\bar{1}$) 上に C-Si 層および Si-C 層上にそれぞれ 1 原子層(SG)および 2 原子層のグラフェン層(DG)が島状成長した Ni シリサイドの周りに成長する. π バンドの分散から, Γ 点において Si 面上の DG の結合エネルギーは C 面上の SG よりも約 1 eV 大きい. SG/SiC(000 $\bar{1}$)と DG/SiC(0001) の仕事関数は, それぞれ 5.15 ± 0.05 と 4.25 ± 0.05 eV となり, 理論計算の結果とよく一致する. この結果は, グラフェンの電子状態が基板からの相互作用の影響を強く受けることを示している.

This paper presents the electronic properties of graphene grown on 6H-SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$) surfaces via Ni-silicidation reactions at temperatures around 800°C. Annealing at 800°C for Ni(10 ML)/SiC leads 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), which surround the Ni-silicide islands, respectively. The dispersion curve of the π band for the double-layer graphite(DG) on the Si-face lies about 1 eV above that of the single-layer graphite(SG) on the C-face around the Γ -point. The work functions of the SG/SiC(000 $\bar{1}$) and DG/SiC(0001) are derived to be 5.15 ± 0.05 and 4.25 ± 0.05 eV, respectively, which coincide well with the theoretical prediction based on the *ab initio* calculations. The present results indicate that the electronic states of graphene are influenced by the interaction with supports.

キーワード: グラフェン, SiC, 光電子分光

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[4], 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を報告している. 本稿では, 超高真空中で熱処理を行った Ni/SiC(0001)と Ni/SiC(000 $\bar{1}$)の電子状態をより詳細に分析した結果について述べる. 化学結合の情報をシンクロト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: 1.21×10^{15} atoms/cm²) 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. SR-PESでは, C 1s, Si 2pコアレベル, Valence Band スペクトルをそれぞれ 390, 140, 40 eVの光子エネルギーで測定した. これらの試料作製およびSR-PES測定をin-situで行った.

結果, および, 考察: 10MLのNiを蒸着したSiC(0001) およびSiC(000 $\bar{1}$) 基板に 800°C で2分間の赤外線アニール後の試料に対して, 40 eVの光子エネルギーで紫外線光電子分光スペクトルを測定し, 検出角を変化させることにより π バンドの分散を得た. Fig.1 は検出角に対するDG/SiC(0001)とSG/SiC(000 $\bar{1}$)のUPSスペクトルを示す. UPSスペクトルから得られた $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} と $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} における分散スペクトルをFig.2 に示す.

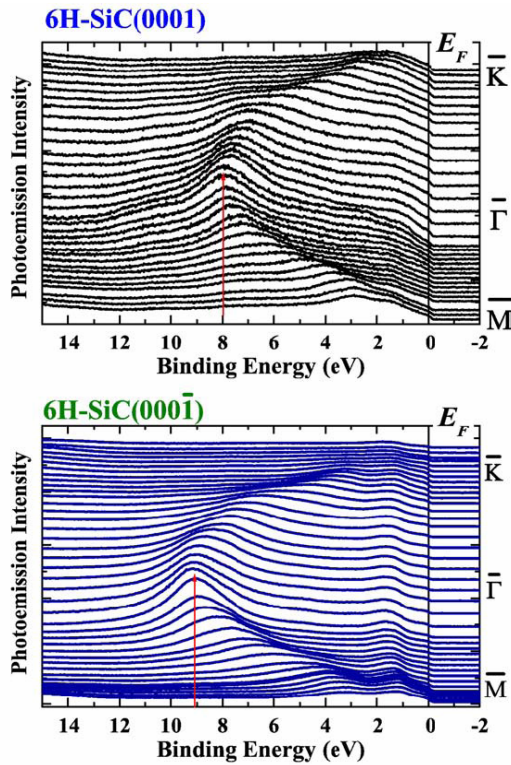


Fig. 1. Valence band spectra observed at photon energy of 40 eV for DG on Si-face (upper) and SG on C-face (bottom) varying emission angle from 0 to 35° with respect to surface normal.

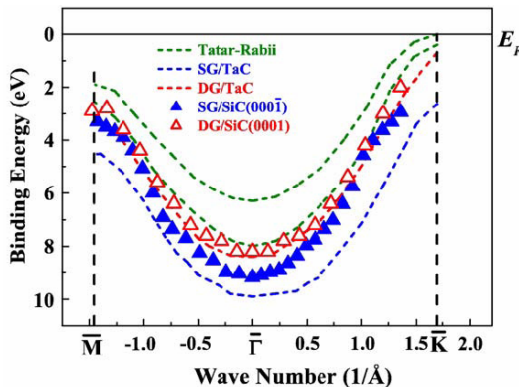


Fig. 2. π band dispersion observed for DG/SiC(0001) (open red triangles) and SG/SiC(000 $\bar{1}$) (full blue triangles). Red and blue dashed-curves denote the dispersion curves observed for DG and SG on TaC(111), respectively. Green dashed-curves are calculated ones by Tatar and Rabii.

グラファイトの理論計算によれば, π バンドは隣の層の $2p_z$ 軌道間のオーバーラップから2つに分離する. 一方, グラファイト層の結合が弱く, ブロードな分散カーブは常に観測される. 今回の結果をSG/TaC(111)とDG/TaC(111)の測定結果および理論計算と比較した場合, DG/SiC(0001)はDG/TaC(111)の測定結果および理論計算における低エネルギー側の軌道とよく一致している. SG/SiC(000 $\bar{1}$)はDG/SiC(0001)よりも Γ 点において約1 eV大きく, SG/TaC(111)の結果はさらに約1 eV大きい. SG/SiC(000 $\bar{1}$)の分散カーブがDG/SiC(0001)よりも下側にあるという今回の結果は, SG/TaC(111)に対する π バンドの分散がDG/TaC(111)よりも下側にあるという事実と一致している.

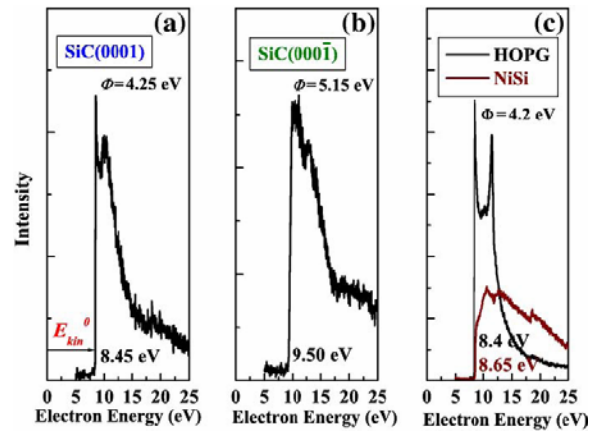


Fig. 3. Secondary electrons spectra observed at photon energy of 140 eV for (a) DG/SiC(0001), (b) SG/SiC(000 $\bar{1}$) and (c) HOPG and NiSi/Si(111) (green curve). Negative bias of 8.0, 8.15 and 8.0 V were applied to (a), (b) and (c) samples, respectively.

Fig.3に示す140 eVの光子エネルギーでの二次電子スペクトルから, DG/SiC(0001)とSG/SiC(000 $\bar{1}$)の仕事関数をそれぞれ 4.25 ± 0.05 と 5.15 ± 0.05 eVと求めた. この結果は, 理論計算の結果と非常によく一致した. この結果は, グラフェンの電子物性は基板との相互作用に大きく影響を強く受けることが分かる.

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** (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.