

## SiC 基板-グラフェン界面に形成したスズ単原子層の電子状態 Electronic States of Sn(1x1) Atomic layer at graphene-SiC(0001) interface

小森文夫<sup>1,\*</sup>、飯盛拓嗣<sup>1</sup>、宮町俊生<sup>1</sup>、矢治光一郎<sup>1</sup>、中島修平<sup>1</sup>、林信吾<sup>2</sup>、Anton Visikovskiy<sup>2</sup>、梶原隆司<sup>2</sup>、中辻寛<sup>3</sup>、白澤徹郎<sup>4</sup>、間瀬一彦<sup>5,6</sup>、田中悟<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

<sup>2</sup> 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

<sup>3</sup> 東京工業大学物質理工学院, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259

<sup>4</sup> 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第五

<sup>5</sup> 物質構造研究所放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂1-1

<sup>6</sup> 総研大, 〒305-0801 つくば市大穂1-1

Fumio KOMORI<sup>1,\*</sup>, Takushi IIMORI<sup>1</sup>, Toshio MIYAMACHI<sup>1</sup>, Koichiro YAJI<sup>1</sup>, Shuhei NAKASHIMA<sup>1</sup>, Shingo HAYASHI<sup>2</sup>, Anton VISIKOVSKY<sup>2</sup>, Takashi KAJIWARA<sup>2</sup>, Kan NAKATSUJI<sup>3</sup>, Tetsuroh SHIRASAWA<sup>4</sup>, Kazuhiko MASE<sup>5,6</sup> and Satoru TANAKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,

Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Fukuoka 819-0395, Japan

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan

<sup>4</sup> National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

<sup>5</sup> Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>6</sup> Department of Materials Structure Science, SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

### 1 はじめに

半導体に金属元素を吸着した原子層では、2次元金属状態となる系が数多く報告されてきた。その中でも、強いスピン軌道相互作用によって、フェルミエネルギー付近のバンドがスピン分裂している系がみついている。[1] そして、そのスピン偏極電子状態をスピン伝導に使用しようとする研究が行われてきたが、表面吸着系は超高真空から取りだすとたちまち電子状態が変化してしまい、応用に利用することはできない。我々は、SiC 傾斜基板上に形成したグラフェンと基板との間にスズをインターカレーションすることにより、大気中でも安定なスピン偏極2次元金属状態となりうる系を実現した。[2] 本研究では、この系のバンド構造を角度分解光電子分光 (ARPES) で測定した。

### 2 実験

ARPES 測定は、Photon Factory BL13B において SES200 分光器を用いて室温で行った。この測定には、低エネルギーの直線偏光光が適しており、50eV 付近の光を用いた。この他に、ヘリウム放電管を用いた ARPES と X 線管による XPS も行った。

試料基板としては SiC(0001)を用いた。水素エッチングによって表面を清浄化した後、Ar 雰囲気中での熱分解によって、まず  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$  の超構造をもつ単原子層の炭素バッファ層を作製した。その後、単原子層以下のスズを室温でバッファ層の上に真空蒸着し、真空中で約 700°C で加熱する。これを繰り返すことにより、単原子層のスズがインターカレートされた試料ができる。このとき、炭素バッファ層は、下地との共有結合が切れ、単層グラフェンに変わる。この試料を大気中で Photon Factory まで運び真空中に導入し、測定前に超高真空中でアニールを行いグラフェン表面を清浄化した。

### 3 結果および考察

図1は炭素バッファ層の形成 (左) と Sn がインターカレーションされて、炭素バッファ層がグラフェンに変化した (右) ことを示す LEED 像である。グラフェン形成によって、 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$  の超構造パターンが消失し、グラフェンの回折スポットが強く現れる。この表面のラマン分光を行うとグラフェンの形成を示す格子振動が観測され、その振動数から、グラフェンがドーピングされていないことがわかった。また、X 線回折の結果を解析したところ、単原子層

のスズがグラフェンと基板 SiC の間にインターカレーションされていることを確認した。

試料を作製後に大気中を輸送し、再び真空中で XPS 測定を行った結果、その表面には基板由来の炭素とシリコン、グラフェン由来の炭素およびインターカレートされたスズからの信号が観測された。また、酸素の信号は全く観測されなかったため、グラフェン層で覆われたスズは大気中の酸素とは結合せず、グラフェン層がよい保護膜になっていることがわかった。

図2に SiC(1x1)の  $\Gamma$ -K 方向の ARPES 強度分布とバンド計算の結果を示す。グラフェンは計算に取り入れていないものの、実験結果と計算結果ではフェルミエネルギーが 0.2eV 程度ずれている程度で、バンド構造はよく一致している。計算されたバンド構造が実験と一致していることから、表面を覆っているグラフェンとスズ層との相互作用が弱く、バンド構造を大きく変化させることはない結論できる。

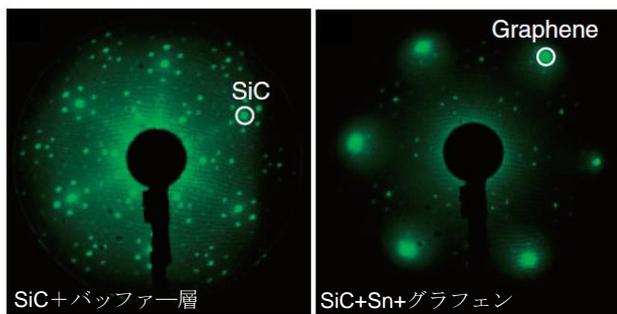


図1 : Sn をインターカレーションする前の  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$  の超構造単層炭素バッファ層をもつ SiC(0001)表面 (左) とインターカレーション後に SiC(0001) 1x1 構造とグラフェンの存在を示す (右) LEED 像。[2]

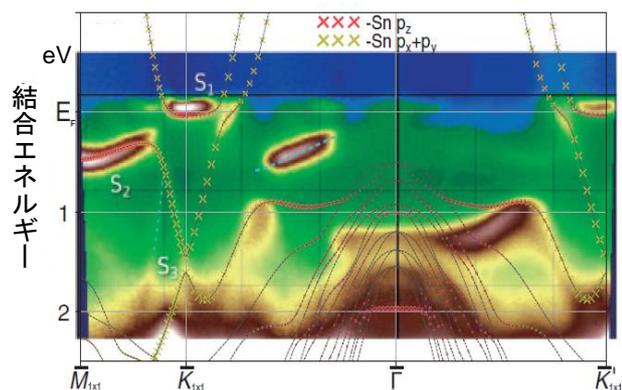


図2 : ARPES 強度分布と密度汎関数計算によるバンド計算の結果を重ねた図。[2] 電子状態計算では、X線回折によって決めた構造モデルを用いた。ただし、グラフェンは計算に入れていない。実験とバンド計算の結果を合わせるために、エネルギー軸方向に ARPES 強度分布をずらしてある。スズ原子軌道分解の計算結果も示してある。

基板 SiC のバルクバンドギャップ内には、スズ原子に起因する複数のバンドが観測されている。特に、 $E_F$  をよぎる 2 次元バンドが二つあり、そのスピン偏極バンド分裂に興味をもたれるが、この測定では明確ではない。K 点で  $S_1, S_3$  とマークしたバンドは K 点にバンドの底がある。また  $S_2$  バンドは  $S_3$  バンドとつながっている。バンド計算では、スズ原子軌道分解も行った。その結果、 $S_1$  バンドの底は主として  $p_z$  軌道からなり、その他のバンドは主として  $p_x, p_y$  軌道からできていることがわかった。

グラフェンバンドは、SiC(1x1)の  $\Gamma$ -M 方向での ARPES 測定で、図3のように観測できる。ラマン分光測定で予想されたように、ディラック点はほぼ  $E_F$  にあり、スズ原子層や基板 SiC からの電荷の移動がない。すなわち、フリースタANDINGなグラフェンが実現している。一方、レプリカバンドが観測されることから、光電子は SiC の格子周期で散乱を受けることがわかる。

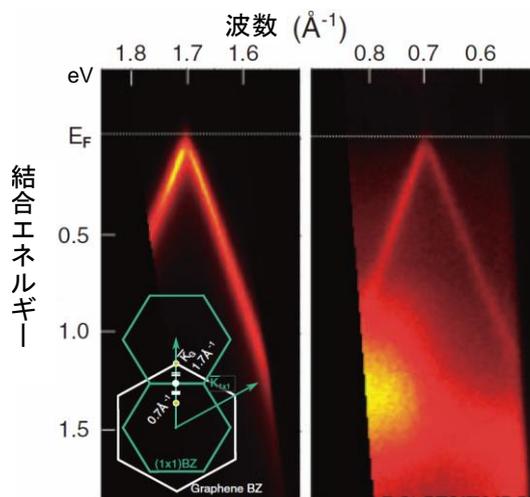


図3 : SiC(1x1)の  $\Gamma$ -M 方向の ARPES 強度分布[2]。グラフェンの K 点付近 (左) およびグラフェンの SiC(1x1)ゾーン境界によるレプリカバンド付近(右)を示した。

#### 4 まとめ

グラフェンと SiC 基板の間に単原子層のスズがインターカレートした試料を作製し、その電子状態を調べた。ARPES 測定と DFT 計算の結果を比較したところ、スズ原子由来の 2 次元金属バンドがあることがわかった。このスズ単原子層は表面を覆うグラフェンによって大気による酸化から保護されている。

#### 参考文献

- [1] K. Nakatsuji *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 035436.
- [2] S. Hayashi *et al.*, Appl. Phys. Exp. **11** (2018) 015202

\* komori@issp.u-tokyo.ac.jp