

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-26

分子吸着によるエピタキシャルグラフェンの 界面構造・電子構造の変調

NAKAMOTO, Keisuke / 中本, 圭亮

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013664>

分子吸着によるエピタキシャルグラフェンの 界面構造・電子構造の変調

MODULATION OF INTERFACE AND ELECTRONIC STRUCTURE OF EPITAXIAL GRAPHENE BY MOLECULAR ADSORPTION

中本圭亮

Keisuke NAKAMOTO

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Epitaxial graphene (EG) grown on a SiC substrate attracts much attention as a typical large-area high quality graphene sample, which is important in graphene research for spectroscopy and reactivity with other chemical species. EG consists of graphene layers and buffer layer which is partially bonded to bulk SiC substrate, and influences graphene layers through the interface interaction such as charge transfer and strain. In this study, we examined the interface structure and the electronics structure of EG, and its modulation by molecular adsorption by X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and Infrared spectroscopy.

Key Words : Epitaxial graphene, Molecular adsorption, Interface

1. 緒言

グラフェンは炭素原子を蜂の巣状に配置した 2 次元物質である。炭素原子は sp^2 混成軌道で結合しており、混成に寄与しない p_z 軌道を有している。隣り合った p_z 軌道が相互作用することによりグラフェン面内に広がった π 共役系を形成し、伝導・価電子バンドがフェルミエネルギー (E_F) 付近で接するバンドギャップがゼロである電子構造を与える。

へき開グラフェンは電子輸送材料として広く研究されてきたが最近のグラフェンの研究では、分光測定や異なる化学種との反応などの研究が進められている。そのために SiC 基板上にグラフェンを成長させたエピタキシャルグラフェン (EG) が用いられるようになった。EG はへき開グラフェンに比べ大面積かつ高品質なサンプルであるが、基板からの電子ドープや、基板とグラフェン界面に存在する電子状態の不安定なバッファ層を有するなど特異的性質を備えている。

グラフェンは表面のみで構成される物質であるため、異なる物質を吸着させることにより、その構造と電子物性を大きく変調することが可能である。ドナー分子による吸着により、ディラック点にある E_F を伝導バンドへ、アクセプター分子により、価電子バンドへと操作することができる。しかし、EG においては分子吸着を行うことで、グラフェン層と界面部分にインターカレーションが

起こり、表面吸着により電子構造の変化以外に界面構造の変化も期待される。

本研究では EG の分子吸着における界面構造・電子構造の変調を調べる。

2. 実験

2.1 試料合成

EG は 4H-SiC 基板 (CREE inc.) をアルゴン雰囲気 (0.8 MPa), 1750°C で加熱することにより合成した。分子吸着処理は得られた EG をヒドラジン-水和水 ($H_2NNH_2 \cdot H_2O$)、臭素 (Br_2) に対してそれぞれ EG を数日浸し、取り出した後、乾かしたものをそれぞれ EG-Hydrazine, EG-Br とした。

2.2 構造・電子状態評価

分子吸着 EG の表面・界面の構成元素と化学状態の評価を XPS を用いて行った。測定は単色化された X 線源 (Al $K\alpha = 1253.6$ eV, 14 kV, 200 W) でエネルギー幅 0.05 eV で行った。EG のグラフェン部分の構造・電子構造を評価するためにラマン分光測定を行った。測定は HORIBA 社製顕微 Raman 分光計 LabRam HR Evolution を用いて励起波長 532 nm, グレーティング 300 mm^{-1} の条件で行った。分子吸着により生じた EG 表面・界面の官能基を調べるために、赤外分光測定 (IR) を行った。測定は日本分光社製 FT/IR-6600 を用いて ATR 法によって行った。

3. 結果と考察

3.1 分子吸着

Fig. 1 に EG と EG-Hydrazine の XPS N1s, EG と EG-Br の XPS Br3d スペクトルを示す. EG-Hydrazine では N1s ピーク, EG-Br, では Br3d ピークが見られたことから, 浸漬法により分子が EG に導入されていることがわかる.

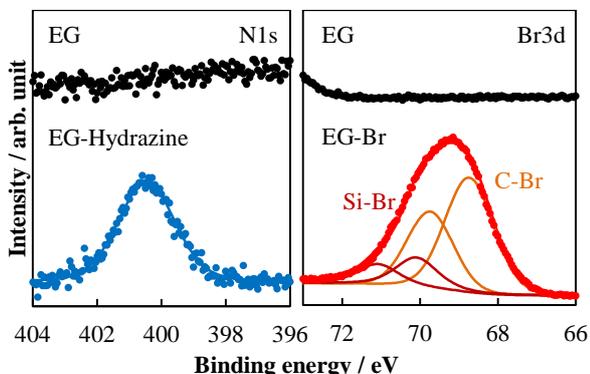


Fig. 1 XPS spectra for EG, EG-Hydrazine and EG-Br

Fig. 2 に EG, EG-Hydrazine, EG-Br の Si2p スペクトルを示す. EG-Hydrazine では Si-N, EG-Br では Si-Br の結合ピークが見られたことから, 分子は単に表面に吸着しているのではなくグラフェンと SiC の界面にインターカレーションされていることを示し, 分子吸着によりグラフェン層と SiC 基板がデカップルされることが期待される.

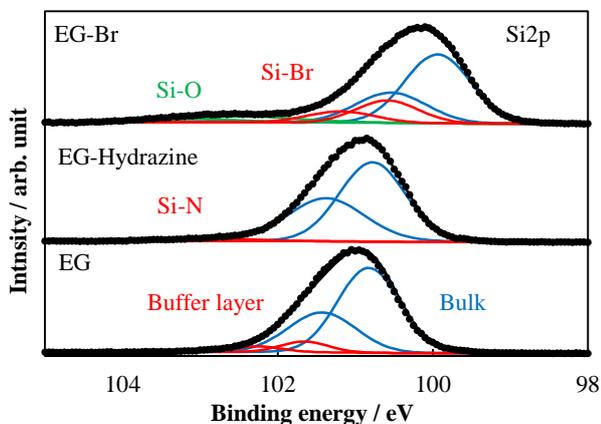


Fig. 2 XPS Si2p spectra of EG, EG-Hydrazine and EG-Br

3.2 電荷移動

Table 1 に EG, EG-Hydrazine, EG-Br のラマンスペクトルの解析結果を示す. EG-Hydrazine は G band のブルーシフト, I_G/I_G の減少から電子ドープが行われたことがわかる. 一方で EG-Br は G band のレッドシフトが起きたことから, ホールドープが行われたことがわかる[1]. いずれも I_D/I_G が減少していることから分子吸着により生じたデカップルの影響で, バッファ層がグラフェン層へと変化したことがわかる. また, ヒドラジン吸着と臭素吸着を比較すると G バンドのピークシフトに大きな差がある. これは分子吸着前の EG では基板からの電子ドープが生じて

いるのに対し, 分子吸着後はデカップルの影響で解消され付加的にさらにホールドープが生じるためである.

Table 1 Raman analysis of EG, EG-Hydrazine and EG-Br

	G band / cm^{-1}	G' band / cm^{-1}	I_G/I_G	I_D/I_G
EG	1599	2737	0.9	1.5
EG-Hydrazine	1600	2736	0.8	1.4
EG-Br	1588	2695	1.3	0.6

3.3 界面の化学結合の評価

EG と分子吸着 EG の IR スペクトルを Fig. 3 に示す. SiC 基板のピークから見て高エネルギー側に位置するピークはピーク位置から見て Si との結合由来であるとわかる. このピークはヒドラジン吸着前後ではピーク位置がダウンシフトしている. 一方で臭素吸着後ではアップシフトしている. これらは, 分子吸着によるドーピングにより SiC 側の E_F がシフトしていることに起因していると考えられ, EG-SiC 界面における結合の電子密度の変化が反映しているものと考えられる.

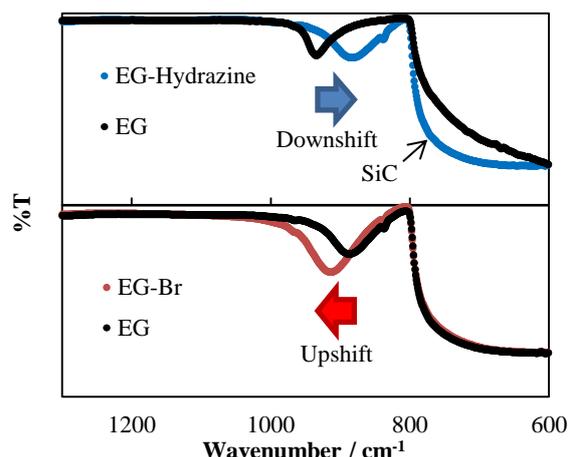


Fig. 3 IR spectra for EG, EG-Hydrazine and EG-Br

4. 結論

EG に対してヒドラジンと臭素の吸着を行った. いずれも表面吸着のみならず EG-SiC 間の界面にインターカレーションが生じ, グラフェンと SiC 基板のデカップルを起こし電子構造にも影響を与えることがわかった. また, ヒドラジン吸着では電子ドープ, 臭素吸着ではホールドープが生じ, これらは界面における化学結合にも影響を与えることがわかった.

参考文献

- [1] N. Ferralis, *NANO Lett.*, **3**, 210, (2008)