

角度分解型光電子分光法による TiC(111) 面上 単原子層グラファイトの研究

長島礼人・奴賀謙治・井藤浩志・市ノ川竹男・大谷茂樹*
石沢芳夫*・笠村秀明**・工藤正博**・大島忠平

早稲田大学理工学部 ☎169 新宿区大久保 3-4-1
* 無機材質研究所 ☎305 つくば市並木 1-1
** 材料科学技術振興財団 ☎157 世田谷区上祖師谷 3-11-1

(1991年9月2日受付, 1991年11月13日掲載決定)

Monolayer Graphite on TiC(111) Studied by Using Angle-Resolved Electron Spectroscopies

Ayato NAGASHIMA, Kenji NUKA, Hiroshi ITOH, Takeo ICHINOKAWA,
Shigeki OHTANI*, Yoshio ISHIZAWA*, Hideaki KASAMURA**,
Masahiro KUDO** and Chuhei OSHIMA

Department of Applied Physics, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo 169

* National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305

** Foundation for Promotion of Material Science and Technology of Japan, 3-11-1 Kamisosigaya,
Setagaya, Tokyo 157

(Received September 2, 1991: Accepted November 13, 1991)

Electronic states of monolayer graphite formed on TiC(111) surface have been investigated by means of LEED, XPS and UPS. The chemical shift of XPS C_{1s} peak has indicated that a small amount of charge ($\sim 10^{-2}$ electrons per carbon atom) transfers from the substrate to the monolayer graphite, which is in consistent with the work function change. In addition, UPS spectra has shown a large change in the energy band structure of the graphite layer. From those data, it has been concluded that the change in the electronic states originates mainly from the interaction between the overlayer and substrate.

1. はじめに

最近, 加熱による炭素の表面析出や, 炭化水素や一酸化炭素の分解によっていろいろな固体表面にグラファイト層が成長し¹⁻⁶⁾, このグラファイト層の物性はグラファイトインターカレーション化合物 (GIC) に比べてもグラファイト結晶から大きく変化していることが明らかになりつつある。オージェ電子分光法 (AES), 高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)⁷⁾, 走査型トンネル顕微鏡 (STM)⁸⁾ などを用いた実験から, このグラファイト層の厚さは1原子層しかなく, その物性は基板結晶によって大きく変化することが最近明らかにな

り, 新しい物質相として多くの注目を集めている。しかし, この単原子層グラファイト (Monolayer graphite; 以後 MLG と略す) の電子状態の研究は緒についたばかりであり, いくつかのモデルが存在し, まだその全容は明らかになっていないのが現状である。

低速電子回折法 (LEED) の観察によれば, MLG の格子定数はグラファイト結晶 (Crystalline graphite; 以後 CG と略す) より増加しており⁹⁻¹¹⁾, GIC における格子定数変化と, グラファイト層に流れ込んだ電荷移動量の相関関係の理論計算¹²⁾を適用すると, 基板が TiC (111) 面の場合, 炭素原子1個あたり約 0.3 個の電子 (以後 e/C atom という単位を用いる) が基板からグラ

ファイト層に移動したと見積られる¹²⁾。また HREELS による表面フォノンの測定は、同一平面上の隣接する2つの炭素原子が面に垂直に逆位相で振動するモード (ZO モード) の著しいソフト化と同位相で振動するモード (ZA モード) のハード化を示しており¹¹⁾、このことも、もし電荷移動だけが変化の原因だとすると、大量の電荷が流れたことに対応する。しかし一方、Rosei ら¹²⁾は紫外線光電子分光法 (UPS) の結果より Ni(111) 上 MLG の電子状態は CG と同じであるとするリジッドバンドモデルを提案し、UPS スペクトルの各ピークのシフト量から、約 0.02 [e/C atom] の電子が基板から MLG へ移動したと見積っている。また、TiC(111) 面上の MLG の STM 像は、基板の周期とグラファイトの周期の重畳した超周期構造を示すことが報告されており、MLG の電子状態が基板によって大きく変調を受けている可能性を示唆している⁹⁾。

したがって、電荷移動量とバンド構造の変化の2つの要素を考えると、組合せによって MLG の電子状態としてつぎの4つのモデルが考えられる。

(1) MLG のバンドの構造は CG からあまり変化しておらず、また基板からの電子の流入も 0.02 [e/C atom] 程度と比較的少ない。

(2) バンド構造の変化は小さいが、基板から MLG への電荷移動は多い (~ 0.3 e/C atom)。

(3) バンド構造が基板との相互作用によって大きく変化しているが、電荷移動量は少ない。

(4) バンド構造の変化は大きく、電子の MLG への流入も 0.3 [e/C atom] 程度と多い。

この4つの電子状態のモデルの優劣をつけるために、今回われわれは TiC(111) 面上の MLG の電子状態を X 線光電子分光法 (XPS)、紫外線光電子分光法 (UPS)、および LEED を用いて調べた。具体的には以下の3点について検討した。

(1) MLG の Cl_{1s} ピークの結合エネルギーのケミカルシフトから、基板の TiC から MLG への電荷移動量を見積った。

(2) 角度分解型 UPS (ARUPS) スペクトルの測定から、MLG のバンド構造を調べ、CG のバンド構造と比較した。

(3) MLG の仕事関数を測定し、TiC(111) 清浄表面および CG の仕事関数と比較・検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた角度分解型光電子分光装置の概略図を Fig. 1 に示す。真空チャンバーは油拡散ポンプおよびイオンスパックポンプにより 5×10^{-8} Pa の圧力にまで

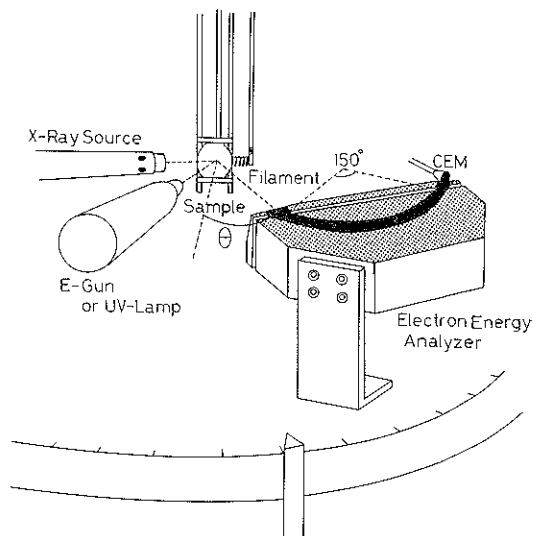


Fig. 1 Schematic setup of angle-resolved electron spectroscopy. The emission angle θ is measured to the surface normal.

排気した。測定はチャンバー内の2段の高さで可能であり、上段では LEED 測定と、イオン衝撃による試料の清浄化ができる。下段にある回転精度 $\pm 0.5^\circ$ のターンテーブル上には VG 社製の 150° 半球静電型エネルギー分析器が取り付けられている。アルバック・ファイ社製の X 線源、紫外線源、および電子銃との組合せによって XPS、UPS、および EELS の角度分解測定が可能である。XPS および UPS の測定には光源としてそれぞれ、MgK α 線 ($h\nu = 1253.6$ eV)、He I ($h\nu = 21.2$ eV) と He II ($h\nu = 40.8$ eV) を使用した。試料は後方に配置したフィラメントから電子衝撃によって 1800 K まで加熱可能である。試料温度は放射温度計によって測定し、放射率 0.5 で補正した。

基板の TiC(111) 表面は粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のダイヤモンド・ペーストで光学鏡面になるまで研磨して、試料ホルダーに取り付けた。真空中での電子衝撃加熱によって試料表面を最終的に清浄化した。試料の 1800 K での加熱中でも 10^{-7} Pa 台の圧力が維持できるまでガス出しを繰返した結果、LEED 像は TiC(111) の清浄面である 1×1 構造を示した (Fig. 2-a)。ついで、エチレンガスを 8×10^{-4} Pa まで導入し、基板温度を 1400 K で1分間保持した後、エチレンガスの導入を止め、徐冷した。TiC(111) 面上 MLG の LEED 像を Fig. 2-b に示す。図中 “T” または “G” と示してある斑点はそれぞれ、TiC(111) および、MLG からの回折斑点である。その他の衛星斑点はすべて、MLG と TiC 結晶による2回回折として説明することができる。TiC の格子定数を

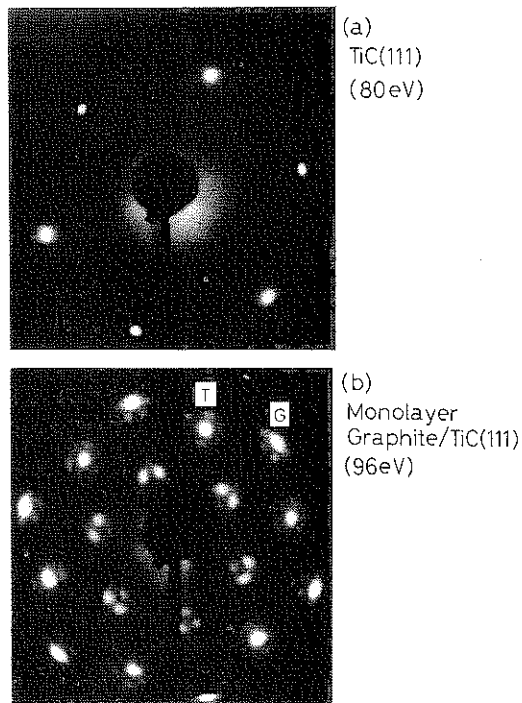


Fig. 2 Change in the LEED pattern by the formation of a graphite layer; (a) TiC(111) clean surface, (b) monolayer graphite formed on TiC(111).

基準にして求めた MLG の格子定数は CG よりも約 3% 増加していた。この値は過去の LEED 観察結果¹⁰⁾と一致している。キッシュグラファイトの LEED 像に比べ、MLG の LEED 像は回折斑点の強度も強くて、かつ鋭く、バックグラウンドも低いことから作製した MLG の結晶性はキッシュグラファイトに比べて良いものと考えられる。また、作製した MLG の XPS スペクトルには、不純物ピークはほとんどなく、O1s のピーク強度は雑音のレベル以下であった。

3. 実験結果と考察

3.1 XPS の Cls ピークのケミカルシフト

Fig. 3 に Cls の XPS スペクトルを示す。Fig. 3 で MLG の Cls 準位の結合エネルギーは TiC の Cls 準位よりも 3.4 eV 深い。TiC と CG の Cls 準位のケミカルシフトは約 2.9 eV なので¹⁵⁾、MLG の Cls 準位は CG よりも約 0.5 eV 結合エネルギーが深いほうへ変位していることになる。Fig. 4 に示すように MLG への炭素原子 1 個あたりの電荷移動量が q であるときのフェルミ面上昇を $\Delta E_1(q)$ 、Cls 準位の上昇を $\Delta E_2(q)$ と表わすと、今回の実験結果から、

$$\Delta E_1(q) - \Delta E_2(q) = 0.5 \text{ eV} \quad (1)$$

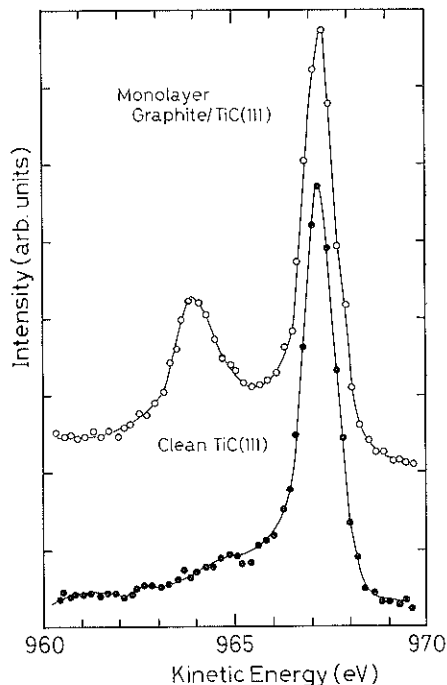


Fig. 3 Cls region of XPS spectra of TiC(111) clean surface and monolayer graphite.

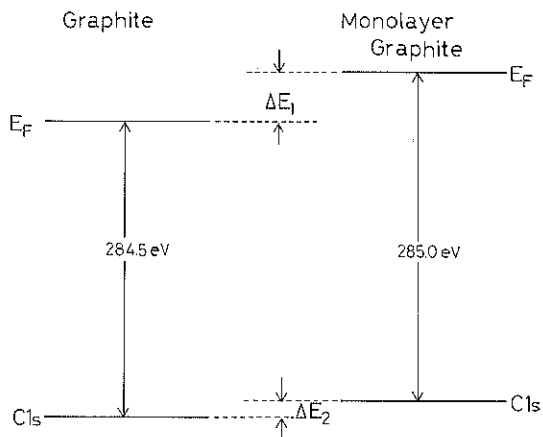


Fig. 4 Changes in the Cls energy level and in the Fermi energy caused by the charge transfer from the substrate to the graphite layer.

であることがわかった。そこで今回われわれは以下に示す 3 通りのモデルをたてて電荷移動量 q を求めてみた。

① CG の状態密度はフェルミ準位で極小となるから、 $\Delta E_1(q) \gg \Delta E_2(q)$ であると考え、(1)式の $\Delta E_2(q)$ を無視し、

$$\Delta E_1(q) = 0.5 \text{ eV} \quad (2)$$

とした。CG の状態密度¹⁶⁾を用いて(2)式を満たす電子

の量を計算した結果、 9×10^{-3} [e/C atom] という値を得た。

② CH_4 , CH_3Br , ..., CBr_4 の5種類の分子の Cl, 単位のケミカルシフト ΔE [eV] と電気陰性度から求めた電荷移動量 q [e/C atom] との間には

$$\Delta E = 14.4q \quad (3)$$

という関係がある¹⁷⁾。 $\Delta E_2(q)$ は(3)式に従うと仮定し、 $\Delta E_1(q)$ については①と同様の取扱をして、(1)式を満たす q を求めた。その結果は 3×10^{-2} [e/C atom] となった。また、そのとき $\Delta E_2(q) = 0.38$ eV であった。

③ MLG の π バンドの Γ 点での結合エネルギーが CG に比べて¹⁸⁾約 0.7 eV 深いほうへ変位していることから、 $\Delta E_1(q) = 0.7$ eV とすると $\Delta E_2(q) = 0.2$ eV となる。つぎに $\Delta E_2(q)$ を②と同様に取り扱うと、 $q = 1 \times 10^{-2}$ [e/C atom] となった。

以上いずれのモデルでも電子は基板から MLG に移動しているが、その移動量は格子定数の増大から見積った電荷移動量よりは約1桁小さい。

3.2 エネルギーバンド構造

He I, He II の紫外光を入射角 45° で入射して測定した $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向の ARUPS スペクトルを Fig. 5 に示す。0.1~0.3 eV および約 3 eV にあるほとんど分散のない2つのピークは基板の TiC からの光電子による^{19,20)}。特に 0.1~0.3 eV のピークは TiC(111) 清浄表面に固有のものであり、清浄表面にわずかの (~ 1 L) 水素を暴露すれば、消えてしまうことが報告されている¹⁹⁾。TiC(111) 清浄表面の最外層は Ti 原子に覆われており、この表面電子状態は主に Ti 3d 軌道からできていることが知られている²¹⁾。TiC(111) 表面が MLG で覆われてもこのピークが現れるということは、MLG の最近接層は Ti 原子層であること、および TiC(111) 表面電子状態が空になってしまうほどの大量のグラファイト層への電荷移動はないことを示している。Fig. 6 に He I, He II で測定した MLG のバンドのエネルギー分散を示す。 π バンドが $\bar{M}$ 点で折り返していることがはっきりとわかる。CG の単位胞は2層構造のため π バンドは2本に分裂しているが、MLG の π バンドの分散は1本しか観察されず、UPS の測定もこのグラファイト層が単原子層であることを示唆している。これは Ni(100) 上のグラファイト層の UPS 観察と一致する⁵⁾。 π バンドは $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向に関しては、全体的に 0.7~1.2 eV 結合エネルギーの深いほうへ変位している^{18,23)}。ここで比較した CG の π バンドのエネルギーは2本のバンドのエネルギー値の平均を用いた。この π バンドは表面に垂直な P_z 軌道から主になっていることを考えると、MLG と TiC(111) 面との間の結合は、CG の層間のフ

ェン・デア・ワールス結合よりも強いことを示唆しており、このことはフォノン分光からわかった ZA モードのハード化傾向¹⁰⁾と一致している。Fig. 5 からわかるように σ バンドと考えられるピークは、分散がほとんどない 3 eV-ピークとエネルギーが近いので、 π バンドのように、 $\bar{\Gamma}$ 点から $\bar{M}$ 点まで連続的に観察することができなかった。これを σ バンドだと考えると、このバンドは結合エネルギーの浅いほうへ全体的に変位していることがわかる。これは面内の炭素原子間の結合エネルギーの低下を示す。このことは ZO モードのフォノンのソフト化の傾向¹⁰⁾と一致する。以上述べてきたように、 π バンドと ρ バンドのエネルギー変位の方向は逆であり、また σ バンドが CG に比べて分散が狭くなっていることから、電子状態はリジッドバンドモデルでは説明しきれない変化を示している。

3.3 仕事関数変化

Table 1 に基板が清浄面であるときと MLG に覆われたときの仕事関数を示す。また参考のため CG の仕事関数も一緒に示した。清浄面の仕事関数は 4.7~5.8 eV と物質によって大きく異なっているのに対して、MLG 成長後の仕事関数は 4.3~4.5 eV となっている。また TiC(111) 面の仕事関数 (4.7 eV) は MLG に覆われた後には 4.3 eV に減少している。これは単純に考えると、MLG から基板へ電子が移動したことになり、前節で議論したケミカルシフトからの結論と逆の傾向となる。

一般に仕事関数は以下の式で与えられる。

$$\phi = \Delta\phi - \mu \quad (5)$$

ここで $\Delta\phi$ は表面ポテンシャル障壁であり、表面電気双極子に由来する。 μ は電子の化学ポテンシャル (フェルミ準位) である。ところで TiC(111) 清浄面と CG の仕事関数はほぼ等しく、非接触の状態でも両者のフェルミ準位はほぼ等しい。したがって、MLG と基板の接触により電荷移動が起こり、フェルミ準位が上昇して MLG の仕事関数が減少したとは考えにくい。つまり基板から MLG への単純な電荷移動ではこの仕事関数の減少は説明できない。むしろ、MLG 層内の電子の密度分布が変り、 $\Delta\phi$ が変化し、仕事関数が減少したと考えるべきであろう。つまり、前節で議論した π バンドと TiC(111) 面の d -バンドが混成し、その結果、MLG 中の電子は真空側より界面側に流れ、表面垂直に正の向きの電気双極子が発生する。この電気双極子は、基板から MLG に電子が流れたために発生する双極子より大きいために全体として仕事関数が減少すると説明できる。以上、仕事関数の結果も基板と MLG 間に大量の電荷移動はなく、また MLG の電子状態が基板との相互作用によって変化していることを示している。

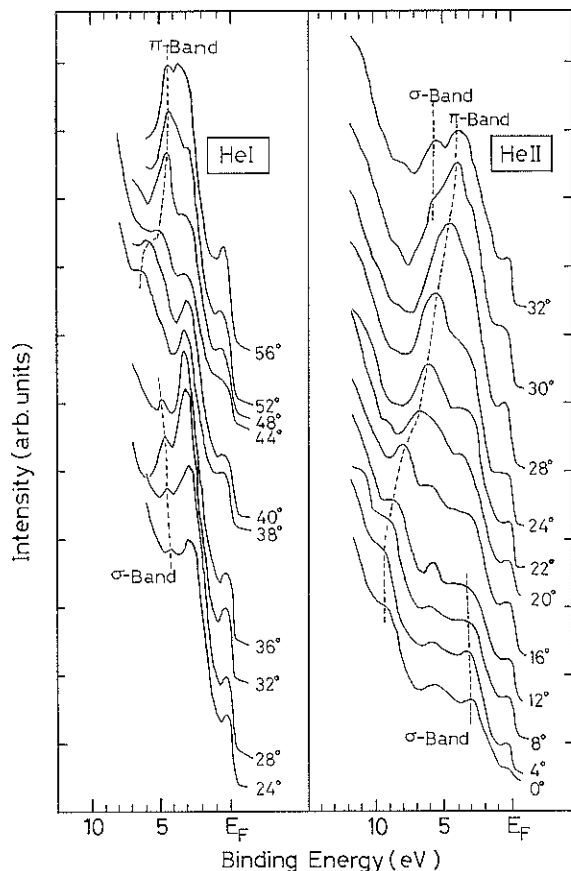


Fig. 5 Angle-resolved UPS spectra of monolayer graphite on TiC(111) measured in the $\bar{\Gamma}\bar{M}$ direction. Emission angles measured to the surface normal are also denoted. Approximate positions of π and σ bands are indicated by dashed lines.

Table 1 Work function of some clean surfaces and their graphite-covered surfaces.

Substrate	clean surface (eV)	graphite-covered surface (eV)
TiC(111)	4.7 ²²⁾	4.3
Ni(111)	5.3 ¹⁴⁾	4.3 ¹⁴⁾
Ru(0001)	5.4 ²⁴⁾	4.5 ²⁴⁾
Ir(111)	5.8 ²⁵⁾	4.5 ²⁵⁾
Graphite	4.6	

4. 結 論

以上述べてきた光電子分光法と仕事関数測定の実験結果は以下のとおりにまとめられる。

1) XPS による Cl_2 単位のケミカルシフトは基板から MLG へ $9 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ [eV/C atom] の量の電荷が移動したことを示した。この移動は GIC の場合に比

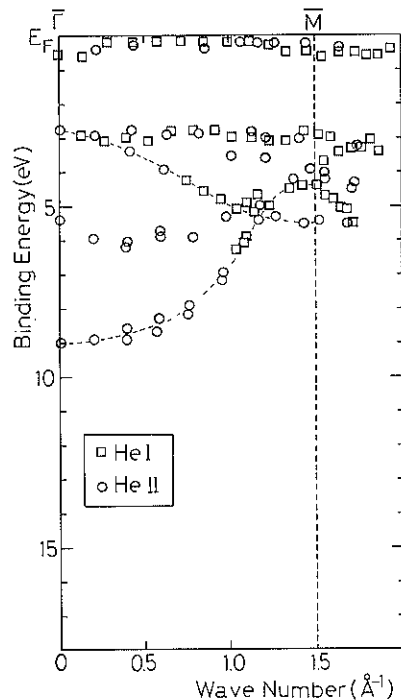


Fig. 6 Binding energies of peaks and shoulders in the photoemission spectra excited by HeI ($\square$), and HeII ($\circ$) resonance lines, plotted against the wave vector parallel to the surface.

べて約 1 桁少ない。

2) ARUPS の測定から、MLG のバンド構造は CG のバンド構造と似ているが、詳細に観察すると、基板との相互作用によって変調しており、電子状態はリジッドバンドモデルでできない変化を示している。 σ バンドおよび π バンドはそれぞれ結合エネルギーの浅いほうと深いほうへ変位している。このことは面内炭素原子間の結合の強化と、MLG と基板との結合の強化を示している。

3) MLG の π バンドと基板の d -バンドが混成し、MLG の電子は真空側から界面側へ流れる。その結果 CG に比べて MLG の仕事関数は低い値となった。

電子状態に関する今回の実験データは、基板から MLG への電荷移動は比較的小さいこと、また TiC(111) 面と MLG の間にファン・デア・ワールス結合に比べてかなり強い化学結合が存在し、電子構造を大きく変調させていることを示している。これは 1 章で述べた (3) の

モデルに対応し、最近行われたクラスターによる電子状態の計算結果もこれを支持している²⁶⁾。一方、STMで観察された超周期構造もフェルミ準位近傍の電子状態の変調を示しているが⁸⁾、本実験との相関についてはまだ必ずしもよくわかっていない。今後、電子状態に関する精密な理論的研究が望まれる。

謝 辞

最後に、本実験に用いた角度分解型電子分光装置の製作に協力いただいたアルバック・ファイ社の関係各位に感謝します。

文 献

- 1) C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka and S. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 965 (1977).
- 2) L. C. Isett and J. M. Blakely: Surf. Sci. **58**, 397 (1976).
- 3) E. Eizenberg and J. M. Blakely: Surf. Sci. **82**, 228 (1979).
- 4) J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely: Surf. Sci. **43**, 493 (1974).
- 5) C. F. McConville, D. P. Woodruff and S. D. Kevan: Surf. Sci. **171**, L 447 (1986).
- 6) J. C. Hamilton and J. M. Blakely: Surf. Sci. **91**, 199 (1980).
- 7) 相沢 俊: 表面科学 **11**, 398 (1990).
- 8) H. Itoh, T. Ichinose, C. Oshima, T. Ichinokawa and T. Aizawa: Surf. Sci. Lett. **254**, L 437 (1991).
- 9) H. Zi-pu, D. F. Ogletree, M. A. van Hove and G. A. Somorjai: Surf. Sci. **180**, 433 (1987).
- 10) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima: Phys. Rev. Lett. **64**, 768 (1990).
- 11) T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka and C. Oshima: Surf. Sci. **237**, 194 (1990).
- 12) C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho and P. C. Ekulund: Phys. Rev. **B 58**, 1528 (1987).
- 13) 大島忠平, 井藤 浩, 市ノ川竹男: 固体物理 **26**, 131 (1991).
- 14) R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Pertfetti: Phys. Rev. **B 29**, 3416 (1984).
- 15) 伊原英夫: 電子技術総合研究所研究報告第 775 号 (1977).
- 16) R. C. Tatar and S. Rabii: Phys. Rev. **B 25**, 4126 (1982).
- 17) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme R. Manne and Y. Baer: "ESCA Applied to Free Molecules" (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979).
- 18) D. Marchand, C. Fretigny and M. Lagues: Phys. Rev. **B 30**, 4788 (1984).
- 19) A. M. Bradshaw, J. F. van der Veen, F. J. Himpsel and D. E. Eastman: Solid State Commun. **37**, 37 (1980).
- 20) A. Callaneas, L. I. Johansson, A. N. Christensen, K. Shwarz and J. Redinger: Phys. Rev. **B 27**, 5934 (1983).
- 21) A. Fujimori, F. Minami and N. Tsuda: Surf. Sci. **126**, 199 (1982).
- 22) S. Zaima, Y. Shibata, H. Adachi, C. Oshima, S. Otani, M. Aono and Y. Ishibashi: Surf. Sci. **157**, 380 (1985).
- 23) T. Takahashi, H. Tokailin and T. Sagawa: Phys. Rev. **B 32**, 8317 (1985).
- 24) F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heinmann, D. E. Eastman and P. J. Feibelman: Surf. Sci. **115**, L 159 (1982).
- 25) E. V. Rut'kov and A. Ya. Tontegonde: Surf. Sci. **161**, 373 (1985).
- 26) K. Yamamoto, M. Fukushima, T. Osaka and C. Oshima: unpublished.