

# SiC 上エピタキシャルグラフェンの成長と優位性

## Growth and Superiority of Epitaxial Graphene on SiC

楠 美智子, 乗 松 航

Michiko Kusunoki and Wataru Norimatsu

名古屋大学エコトピア科学研究所, 名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻

**要 旨** グラフェンは理想的な2次元原子膜であり, その優れた電気特性から, 特に高速電子デバイスなどエレクトロニクス応用に向けた研究が精力的に行われてきた. 本稿では, グラフェンの合成法の一つであるSiC表面熱分解法に焦点を絞り, 主に透過電子顕微鏡を用いて調べたエピタキシャル・グラフェンの成長機構, 基板との界面構造, 積層構造について解説する. 特にSiCの極性や表面ステップ構造がグラフェン特性に及ぼす多彩性, 優位性を紹介するとともに, 近年の移動度を中心とした特異な電気特性, 結晶異方性, ナノリボン化, ねじれ積層構造等についての話題をレビューし, 今後の可能性を述べる.

**キーワード** : SiC表面熱分解, エピタキシャル成長, 高移動度, 炭化物, バッファー層

### 1. はじめに

炭素原子膜・グラフェンは, 図1に示すようなハニカム構造をとり, 理想的2次元膜の象徴として学問領域において, また材料展開においても重要な位置を占める. グラフェンの特異な特性を決定づけるのが, K点近傍で線形な分散関係をとるバンド構造である<sup>1-3</sup>. グラフェン中のキャリアは相対論的粒子である質量を持たないディラック・フェルミオンとして振る舞うことより, 特異な量子ホール効果の出現<sup>3,4</sup>や, 従来の半導体材料では到達できない極めて高いキャリア移動度が得られる<sup>3</sup>. エレクトロニクス, フォトニクス応用の観点からも, 世界中の多くの研究者を惹きつけており, 2004年のNovoselovの衝撃的な発表<sup>5</sup>以来10年以上経ても研究の勢いは衰えることなく, さらに多種2次元膜への広がりを見せている.

この特異な特性を有する新規材料・グラフェンをエレクトロニクス分野の担い手に仕上げるためには, バンドギャップがゼロであるというトランジスター応用にとって大きな負の問題を解決することが求められる. また, Si半導体に置き換わることが出来るためには, 如何に大面積で均質なグラフェン膜の作製を実現できるかが重要な鍵となる. そこで, 本稿では, これまで我々が関わってきたSiC表面熱分解法によって得られるエピタキシャルグラフェンに焦点をあて, 成長メカニズム, 構造特性を紹介するとともに, 現在の進展状況を俯瞰することにより, 今後のデバイス応用への可能性を解説する.

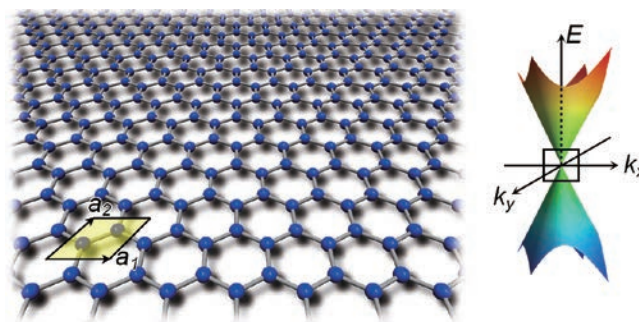


図1 グラフェン構造とディラック・コーン.

### 2. グラフェンの合成方法

グラフェンの合成方法には大きく分けて剥離法, 化学気相蒸着法(CVD法), 酸化グラフェン還元法, そしてSiC表面熱分解法がある. 各々の技術は全く異なるプロセスを採るが, 得られる物質は実にシンプルな構造を有する2次元原子膜であるところが, グラフェン合成研究の妙である.

まず剥離法は, Novoselovらの柔軟な発想から生まれた単純・簡便な手法である<sup>5</sup>. スコッチテープを用いグラファイト結晶から剥離を繰り返す, 最終的に原子層1層のグラフェンをSiO<sub>2</sub>などの基板上に得た点に学術的に高い意義があり, 未だにこの手法により最も良質なグラフェンが得られる. しかしながら, 当然この手法では得られる面積は限られ, 位置や方位の制御など運に頼らなければならない, デバイス応用には用いられない. しかし, この手法により得られたグラフェンはこれまでにNovoselovらにより初期に示された室温における量子ホール効果など, 特異なグラフェン物性の発見に大きく貢献してきた<sup>3-8</sup>. 特に, NovoselovらによってSiO<sub>2</sub>上グラフェンの10,000 cm<sup>2</sup>/Vsという高移動度<sup>5</sup>が実験的に示され

〒464-8603 名古屋市千種区不老町  
TEL: 052-789-3920; FAX: 052-789-5849  
E-mail: kusunoki@esi.nagoya-u.ac.jp  
2015年1月5日受付

た後、理論的には、電荷不純物が抑えられた場合、 $2,000,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの移動度が可能であることが Hwang らによって予想された<sup>6)</sup>。これを受けて、Bolotin らは、基板の影響を排除するために基板から浮かせた状態のデバイス作製を実現し、液体ヘリウム温度において  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $120\text{K}$  において  $120,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (ただしキャリア濃度  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) を報告した<sup>7)</sup>。その後、Dean らにより六方晶窒化ホウ素上グラフェンのトランジスターで測定した場合は、室温で  $140,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という極めて高い実験値が発表されるなど<sup>8)</sup>、剥離法によって得られたグラフェンは、次々に塗り替えられていった移動度の更新記録レースを支えてきた。

一方、CVD 法によるグラフェン合成は、カーボンナノチューブ合成で蓄積されてきた膨大な技術がそのまま生かされることとなり、グラフェン研究を一気に加速させる原動力となってきた。CVD 法とは、触媒金属薄膜表面に炭素原料となるメタンガスなどを供給しながら  $1000^\circ\text{C}$  前後の温度で反応させ、金属表面にグラフェンを成長させる方法である。基本的には触媒金属にカーボンが一旦溶解したのち、表面に析出する現象であり、金属中への溶解度により、グラフェンの層数が左右される。まずは、ニッケル (Ni) 薄膜を用いたグラフェン作製が先行し<sup>9,10)</sup>、複数層グラフェンの大面積化が行われたが、層数の制御が困難であった。2009 年に Ruoff らのグループによって銅 (Cu) を金属触媒に用いることにより、単層のグラフェンが均質性高く形成されることが発表された<sup>11)</sup>。Cu は炭素の溶解度が極めて低いため、殆どの炭素は Cu 表面上を表面拡散することによりグラフェン成長すると理解されている。本手法は安価で容易に大面積化を可能とする手法として、工業的応用に向け最も近いと期待されているが、デバイス応用を視野に入れた場合は、転写の工程で欠陥が導入されてしまうという点が課題となっている。

酸化グラフェン還元法では、まず、Hummers 法と呼ばれる手法で<sup>12)</sup>、グラファイトまたはグラファイトパウダーを化学的に酸化させることによりエポキシ基やヒドロキシル基などの官能基を持ち、層間の広がった酸化グラファイトを合成する。洗浄後、水溶液に分散させ、剥離が容易になった状態で遠心分離機にかけ、得られた上澄みをスピニング法やキャスト法を用い各種の基板の上に吹きつけることで、単層、数層グラフェンシートを成膜させる。しかし、この酸化グラフェンは様々な官能基によって  $\pi$  共役系の結合が破壊されており絶縁体に近い。そこで、さらに、種々の還元剤を施すか、真空加熱することにより還元させ、本来のグラフェンの特性を取り戻すことが重要となる。本手法は簡便で大量処理を行える点で応用に向けて盛んに研究が行われており、 $100 \mu\text{m}$  ほどの大きなグラフェンの合成も可能になっている<sup>13)</sup>。しかしながら、本手法でも透明電極や半導体素子などのデバイス応用に向けた良質グラフェンを得るために、今後の開発が待たれる。

### 3. SiC 表面熱分解法

もう一つのグラフェン合成法として、本稿の主題でもある SiC 熱分解法がある。本手法は SiC を真空中または Ar 雰囲気において高温加熱することで、図 2 に示すように、SiC 表面から Si 原子が選択的に脱離し、残留したカーボン原子が SiC 表面上にエピタキシャルにグラフェンを自己構築する現象を用いたものである。本手法が前述した 3 手法と最も異なり、優位性がある点は、エレクトロニクスデバイスへの応用を前提にした場合、半絶縁性を有する基板上に良質なグラフェンをウェーハサイズで直接に成長させることが出来る点である。すなわち、転写による欠陥導入の問題が回避できる。しかも、SiC は、硬く、熱伝導性、熱安定性、化学安定性に優れるなどの特性を有し、また、近年、Si 半導体に替わるパワー半導体への強い開発要請から、SiC の結晶性が急激に向上している点も、この SiC 熱分解法の可能性を保証する重要な要素である。

SiC の表面熱分解の現象は、古くは 1965 年に Badami により、X 線回折法を用い、真空中  $2000^\circ\text{C}$  以上に加熱された SiC 表面に配向性を有するグラファイト構造が互いに c 軸を共有するよう成長することが報告されている<sup>14)</sup>。その後、10 年のちに Bommel らは低エネルギー電子線回折法 (LEED 法) を用い、グラファイト / SiC の結晶学的方位関係から、 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$  の表面構造の存在を初めて明示した<sup>15)</sup>。その後、SiC の超高真空・高温下における表面再構築構造は走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) の研究対象としてさかんに行われてきた<sup>16~18)</sup>。筆者らも透過型電子顕微鏡を用い、SiC(0001) 面上に 1, 2 層のグラフェンが形成されていることを直接観察している<sup>19)</sup>。初めての電気的特性評価は、Novoselov らが剥離法グラフェンの新規電気特性を発表した 2004 年<sup>5)</sup> と同年に、Berger らにより成された。彼らは SiC 熱分解によって (0001) 面上に 3 層ほどのグラフェンを作製し、低温での Hall 抵抗測定における Shubnikov-de Hass 振動を示し、新しい量子ホール現象を示唆した<sup>20)</sup>。さらにこのグループは 2006 年には SiC{0001} 面上グラフェンのナノリソグラフィパターン

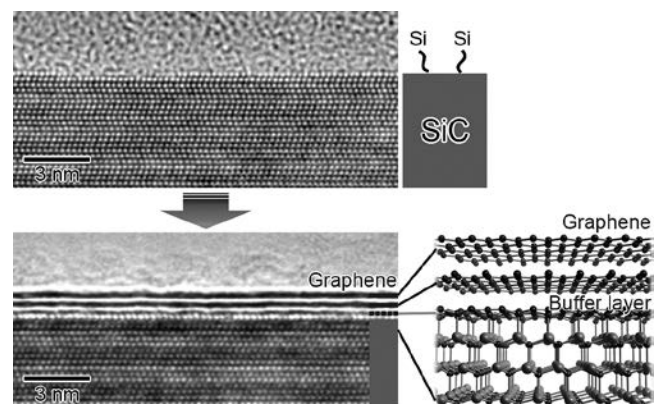


図 2 SiC 表面熱分解によるグラフェン成長.



ニングによる電界効果型トランジスタ (FET) を作り込み、詳細なキャリアの輸送特性評価により、 $25,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と高い移動度を報告している<sup>21)</sup>。このような輸送特性の発表から、SiC 表面熱分解によって得られるグラフェン層も、剥離法グラフェンと同等に高速電子デバイスに応用可能な素材と認識されることとなり、大面積・均質グラフェンを得るため、SiC 表面構造探索はエピタキシャルグラフェン構造解析にも主力が注がれてきた。

### 3.1 SiC 上エピタキシャルグラフェンの成長

SiC 熱分解法においては、SiC(0001) 基板を  $1300^\circ\text{C}$  以上の高温下で加熱する。共有結合性を有する Si-C 結合エネルギーは  $2.86 \text{ eV}$  とかなり高いため<sup>22)</sup>、熱分解するためにはこのような高温熱処理が必要となる。SiC には多くの多形が存在するが、パワーデバイス用に長年開発されてきた 4H, 6H 基板が 6 インチサイズウェーハの汎用タイプとして入手可能である。大面積グラフェンを得るためには、一般に、オフ角が  $\pm 0.2^\circ$  以下の熱的安定な (0001) 面に、化学的機械研磨を施すことにより、面粗度 Ra が  $0.1 \text{ nm}$  以下の平滑面を準備することが求められる。さらに、水素エッチングにより、表面の研磨痕、残留歪、化学的エッチングによる汚染物質を除去し清浄な表面を得た後、グラフェン化の熱処理を行う。

初期においては、SiC 熱分解は超高真空中で熱処理が行われていたが、昇華分解が激しく温度のみでは制御が困難なため、得られるグラフェンは結晶粒の大きさが数十 nm 程度と小さく、層数の制御も困難であった<sup>19-21)</sup>。2008 年、2つのグループから、1 気圧以下の Ar 雰囲気下において熱処理を施すことによりグラフェンの均質性が大きく向上することが示され、一気に改良が進んだ<sup>22,23)</sup>。これは、SiC 表面上において、Ar の衝突により、Si 原子の脱離が抑制されることによると理解されている。以後、Ar 雰囲気下での熱処理が主流として採用されている<sup>23)</sup>。

ところで、図 3 に示すように、SiC{0001} 面には Si で終端された (0001)Si 面と C で終端された (000 $\bar{1}$ )C 面が存在する。

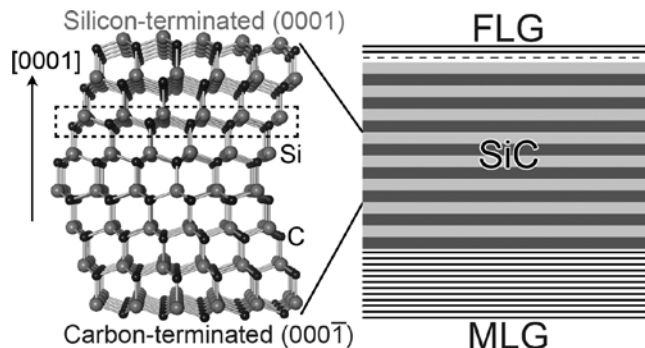


図 3 6H-SiC 結晶  $[11\bar{2}0]$  方向投影図。(0001)Si 原子終端面 (Si 面), (000 $\bar{1}$ )C 原子終端面 (C 面) に形成されるグラフェンの違い、破線枠内には一層の Si-C バイレイヤーを示す。Si 面上には均質な単層または複数層グラフェン (few-layer graphene: FLG) が形成され、界面には点線で示すようにバッファー層が形成される。C 面上には粒径の小さい多層グラフェン (multi-layer graphene: MLG) が形成されやすい。

そして、Si 面が C 面に比較して熱的安定性が高いことは 1975 年の Bommel らによる表面観察以来認識されていた<sup>15)</sup>。そのため、エピタキシャルグラフェンの研究は、層数・サイズが均質で、比較的制御しやすい Si 面が先行し、集中して行われてきた。以下に、それぞれの面から得られるグラフェンの特徴と優位性について紹介する。

### 3.2 Si 面上グラフェンの成長と優位性

図 4 は、SiC-Si 面上に形成されたグラフェンを  $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$  方向から観察した断面 TEM 像である。グラフェンは表面 (0001) 面に平行に、黒いコントラストの平行線として観察される。ところで、SiC 結晶は、 $[0001]$  方向に沿って、図 3 中、破線枠で示す Si-C バイレイヤーが積層することにより構成されており、この Si-C バイレイヤーがほぼ 3 層分解することにより初めて 1 層のグラフェンが形成する。C 面に比べ熱的に安定な Si 面においては、layer by layer で分解が進行するため、図 4 のように広い面積に亘ってグラフェンが均一に成長し、

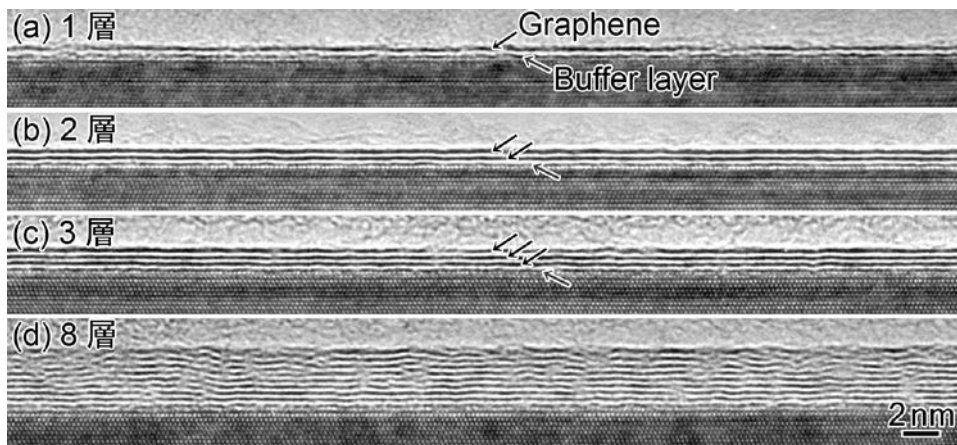


図 4 Si 面上に形成された (a) 1 層, (b) 2 層, (c) 3 層および (d) 8 層グラフェンの断面 TEM 像 (beam //  $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ )。バッファー層が界面層として観察される<sup>24)</sup>。

また、温度の制御によって層数が制御可能となる。また、Si-C バイレイヤーの3層目が分解してSiが脱離した段階で形成されるカーボンのハニカム構造は、1/3のC原子がすぐ下のSi原子と $\sigma$ 結合を維持するため、周期的な $sp^3$ 結合を形成することになり、エネルギー的に安定な $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$  R30°構造となる<sup>24,25)</sup>。従って、この構造はグラフェンと同じハニカム構造を有するが、基板と強い結合を持つため、一部の炭素は基板側にわずかにシフトしており、また、電子状態はK点にディラック・コーンがないため、 $\pi$ 電子は局在化し電気的に絶縁性となる<sup>26,27)</sup>。

一層目のグラフェンは、SiC基板と30°回転した状態で形成されるこのハニカム構造 $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$  R30°構造がテンプレートになる。SiC表面の分解が進行し、直下に新たな $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$  R30°構造が形成された段階で、基板との結合が切れることで初めてグラフェンとしての電子構造を得る。そのため、常に一定の方位関係を維持したまま安定したエピタ

キシャル成長が継続されることから、均質なグラフェン形成が可能となる<sup>28)</sup>。図4で示されたグラフェンの各TEM像において、最表面のグラフェンが最初に形成されたグラフェンであり、またSiC直上の層が、図2の構造模型に示すように最後に形成された $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})$  R30°界面構造によるもので、バッファー層と呼ばれる。その結果、図4でのそれぞれのグラフェンの層数は、(a) 1層、(b) 2層、(c) 3層、(d) 8層となる<sup>24)</sup>。

また、バッファー層のコントラスト、基板との間隔がグラフェン層と僅かに異なる場合が観察されることから、layer-by-layer分解での遷移過程が存在する可能性があり<sup>24)</sup>、今後分解条件の制御性をより高める必要があると予想される。

ところで、グラファイトの積層様式には、図5(a)-(c)に示すように、AA積層 ( $P6/mmm$ )、AB積層 (Bernal型,  $P6_3/mmc$ )、ABC積層 ( $R\bar{3}m$ )の3様式が存在し、天然黒鉛にも一定の割合でこれらの積層構造が存在することが知られ

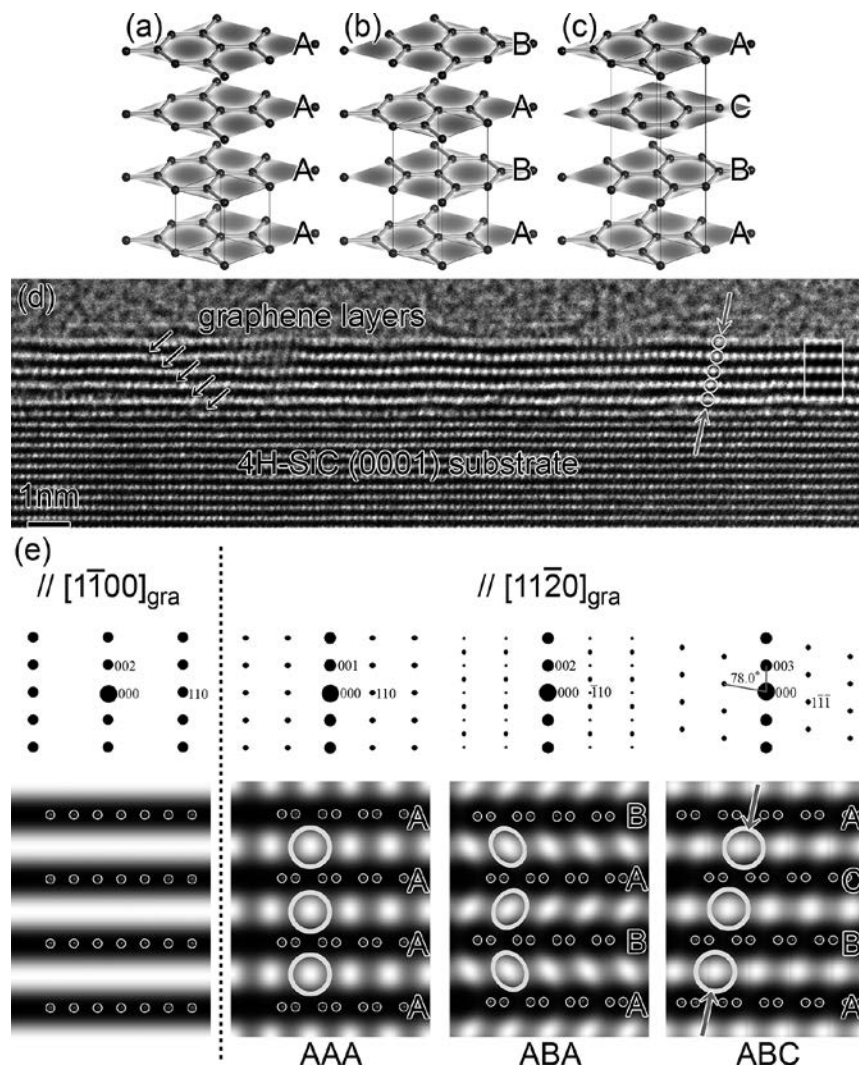


図5 グラファイト積層様式 (a) AA積層 ( $P6/mmm$ )、(b) AB積層 (Bernal型,  $P6_3/mmc$ )、(c) ABC積層 ( $R\bar{3}m$ )、(d) 4H-SiC Si面上に形成されたABC積層グラフェンの高分解能TEM像 (beam //  $SiC_{[1\bar{1}00]}$ )。 (e) AAA, ABA, ABC積層グラフェンの $[1\bar{1}00]_{Gra}$ および $[11\bar{2}0]_{Gra}$ 方向から観察した場合の回折像とシミュレーション像<sup>32)</sup>。



ている<sup>29,30)</sup>。この積層様式を判定するには、やはり、断面 TEM 観察が有効である。

図 5 (d) は Si 面上に形成されたグラフェンを  $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$  方向から観察したときの高分解能 TEM 像である。SiC 基板上に 5 層のグラフェンが形成されている様子が観察される。ところで、 $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$  構造をテンプレートとして形成されるグラフェンは SiC 基板と  $30^\circ$  回転していることから分かるように、 $[1\bar{1}00]_{\text{SiC}} // [11\bar{2}0]_{\text{graphene}}$  の方位関係を取る。そのため、図 5 (d) において観察されているグラフェン層は  $[11\bar{2}0]_{\text{graphene}}$  方向から観察していることになる。この場合、図 4 とは異なり、グラフェン層内に、グラフェンの格子間隔  $d_{1100} = 0.213 \text{ nm}$  に相当する周期が白いコントラストとして観察されている。図 5 (e) には、AAA, ABA, ABC 積層グラフェンを  $[1\bar{1}00]_{\text{graphene}}$ ,  $[11\bar{2}0]_{\text{graphene}}$  方向から観察したときの電子回折図形と対応する高分解能像のシミュレーション結果を示す。 $[1\bar{1}00]_{\text{graphene}}$  方向から観察した場合、すべての積層構造は (e) の左端に示す回折図形、高分解能像を示し、区別が出来ない。ところが、 $[11\bar{2}0]_{\text{graphene}}$  方向から観察することにより、グラフェンの AAA, ABA, および ABC 積層状態は、高分解能 TEM 像より判別可能であることが理解される。特にグラフェン層中に観察される  $0.213 \text{ nm}$  の周期の白いコントラストに注目すると、その積層角度やコントラストがそれぞれ異なる。観察された高分解能 TEM 像と比較することにより、SiC-Si 面上には ABC 積層のグラフェンが選択的に形成されることが明確に示された<sup>31,32)</sup>。この ABC 積層グラフェンは、ゲート電圧印加によりバンドギャップが開くことが理論的に予想されており<sup>33)</sup>、また、フェリ磁性を発現することが示唆されるなど<sup>34)</sup>、今後の解析が期待される。

以上のように、SiC 上のグラフェンの層数、積層様式を正確に特定するためには、TEM による断面観察が最も確実である。しかしながら、断面 TEM 観察用試料調整は時間がかかり、技術的にも容易ではない。Hibino らは、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) を用い、グラフェンの層数が容易に観察できることを示した<sup>35,36)</sup>。図 6 に示すように、SiC-Si 面上グラフェンの LEEM 明視野像には、グラフェンの層数に応じて電子線のエネルギーに対し明るさの異なる領域が観察される。数 eV の電子の波長は nm 程度であり、各領域での数層グラフェンの表面と基板との界面で反射した電子の干渉が起こる。その結果、(e) に示すようにエネルギーの変化に依存した振動構造が現れ、グラフェン層数をデジタルで決定できる<sup>35)</sup>。このように、LEEM 法はグラフェンの層数、位置、面積の情報を可視化できる点で、エピタキシャルグラフェン研究に大変威力を発揮する。また、Hibino らは LEEM を用い、Si 面上の 2 層グラフェン中の AB 積層と AC 積層のドメインの分布が観察可能であることを示した<sup>37)</sup>。この両者は回折反射を用いても、また明視野 LEEM 像上でも区別できないが、(1,0) 回折ビームを用いた暗視野 LEEM 像では両者の強度差より生じるコントラストから観察が可能となり、数十～数百 nm のサイズを持つ 2 種類のドメインからなる多結晶状態

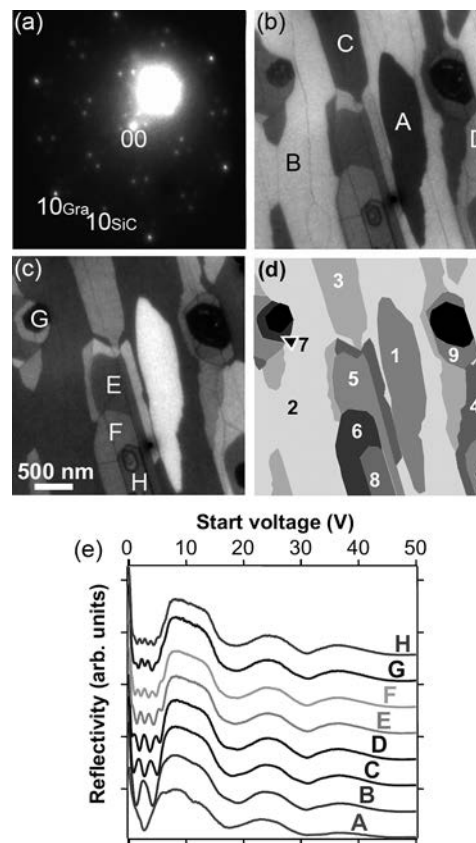


図 6 1450°C にて 4H-SiC Si 面上に形成されたグラフェンの (a) LEED パターン、明視野 LEEM 像。電子線エネルギーは (b) 2.5, (c) 4.5 eV。 (d) 電子線干渉によって得られた層数の分布状態。 (e) 各領域から得られた LEEM 強度のエネルギー依存性<sup>35)</sup>。

にあることが示された。この結果から、Si 面上 2 層グラフェンの積層には、回転はないがドメイン間に反位相境界等の欠陥の存在が予想される。今後、このような構造が電気特性に与える影響の解明が期待される。

SiC 上グラフェンの層数を効率的に推定する他の方法とし、大気中での観察が可能な原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた位相像が挙げられる。位相像は試料表面の吸着や粘弾性を反映しているカンチレバー振動の位相信号を検出し、位相分布像をコントラストとして得るため、表面の硬さの分布が反映される。従って硬い SiC 上の 3～4 層以下のグラフェンでは、層数が多いほど柔らかいことから位相が遅れ、層数に応じたコントラストの変化が得られる。形状像の情報と、さらにラマン分光における層数と 2D/G 比との対比、G ピーク、2D ピークの半値幅<sup>38)</sup>の値から総合的に判断することにより、ある程度層数を同定することが可能となる。

### 3.2.1 Si 面上グラフェンの電気的特性

Si 面上に形成されるグラフェンは均質なため、2006 年にはジョージア工科大学のグループにより SiC 基板上にグラフェンをチャネルとした電界効果型トランジスター (FET) が作り込まれ、電気特性が評価された<sup>21)</sup>。2009 年には、図 7 に示すように、ゲート絶縁膜として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いることによ

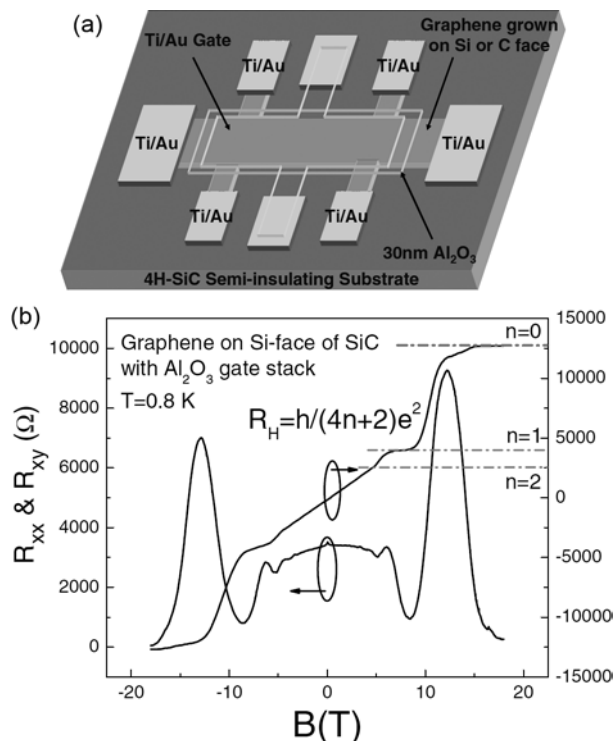


図7 (a) アルミナゲート絶縁膜を用いた SiC 上グラフェンのホールバー構造デバイスと (b)  $T=0.8\text{ K}$  における、磁気抵抗  $R_{xx}$ 、ホール抵抗  $R_{xy}$  測定による量子ホール効果観察<sup>39)</sup>。

り、特異な量子ホール効果が報告されるとともに、極めて高いキャリア移動度が示された<sup>39)</sup>。

単層グラフェンでは、ディラック・コーンの電子構造から、原理的にキャリア濃度が低い領域において、より高いキャリア移動度が得られる。Si 面上では、バッファ層である  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}) R30^\circ$  構造からグラフェンに対し強いキャリアドーピング効果があるため、SiC 上グラフェンのキャリアは電子が支配的であり、n 型を示す<sup>40,41)</sup>。そこで、キャリア濃度の制御として、例えば F4-TCNQ といった分子を用いホールドーピングすることにより、低温において  $29,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$  という高い移動度が得られている<sup>42)</sup>。もう一つのキャリア濃度制御として、FET においてゲート電圧印加による方法がある。この電界効果によってグラフェンのフェルミエネルギーを変調することが出来ることから、伝導電荷の極性制御が可能となる。Tanabe らはこの手法により、図 8 に示すように、2K において  $45,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの高い電子移動度を報告している<sup>43)</sup>。この報告において、キャリア移動度は温度の増加により減少しており、これは基板、バッファ層のフォノンによる散乱が支配的であることを示唆する。この問題を解決するために、バッファ層と SiC の間への水素インターカレーション法が導入された。 $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}) R30^\circ$  構造を有するバッファ層が形成された SiC 基板を水素雰囲気中において  $700^\circ\text{C}$  で加熱することで、SiC 表面の Si 原子を水素化する。その結果、バッファ層は準自立型単層グラフェンに構造転移させることができる<sup>44)</sup>。このバッファ層から準自立膜へ

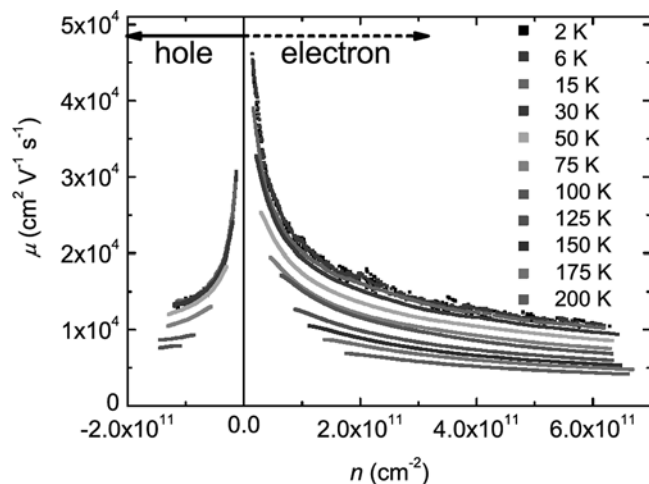


図8 温度 2 ~ 200K の間でのキャリア移動度のキャリア濃度依存性<sup>43)</sup>。

の変換はラマン分光による 2D ピークの出現や<sup>45)</sup>、角度分解光電子分光 (ARPES) 測定による線形バンド分散により直接確認された<sup>44)</sup>。また、単層グラフェンをインターカレーションした場合は、その下のバッファ層がグラフェン化することにより、準自立型 2 層グラフェンが形成する。この場合は、電氣的に準自立膜になることで、同じキャリア濃度であった場合、移動度ははるかに大きくなることも示された<sup>46)</sup>。

### 3.2.2 SiC 表面ステップの影響

SiC 表面熱分解法によるエピタキシャルグラフェンにとって、SiC 基板表面のステップの存在による成長や特性への影響は極めて大きい。基本的には SiC(0001) ジャスト基板 (オフ角  $0^\circ$ ) を指定して基板を購入するが、実際には  $\pm 0.2^\circ$  以下でランダムな方向にステップが導入されることは避けられない。その結果、オフ角度に応じ、 $\mu\text{m}$  幅の SiC(0001) 面テラスとともに、オフ方向に対応したファセット面がステップとして生じる。

図 9 (a) は、Si 面上の広いテラス上に形成されたグラフェンの断面 TEM 像であり、(b) および (c) は、(a) に示すグラフェンの左端及び右端ステップの近傍のそれぞれのグラフェンの TEM 像を示す<sup>28)</sup>。これら様々なステップ近傍のグラフェン構造を TEM 観察することより、以下のようなグラフェンの成長機構が提案される。まず、(d) に示すように、表面に Si のダングリンボンドを多く有するステップから Si が優先的に昇華することにより、ステップにおいてグラフェンの核成長が始まる。その後、グラフェンは (e) に示すように、一方のエッジを下のテラスのステップ根元に垂直にピンギングされたまま、上のテラスを一方向に向かって進行するという特徴的な成長様式をとる<sup>28)</sup>。さらに下のテラスを進んでくるグラフェンとステップ近傍で合体することにより、最終的にはグラフェンがステップを跨ぐように全面を覆う。また、2 層目のグラフェンも 1 層目の下のステップが核発生源となり、成長が繰り返されることにより、層数が増えてゆく。以上のように、ステップは SiC 上グラフェンの成長に重要な

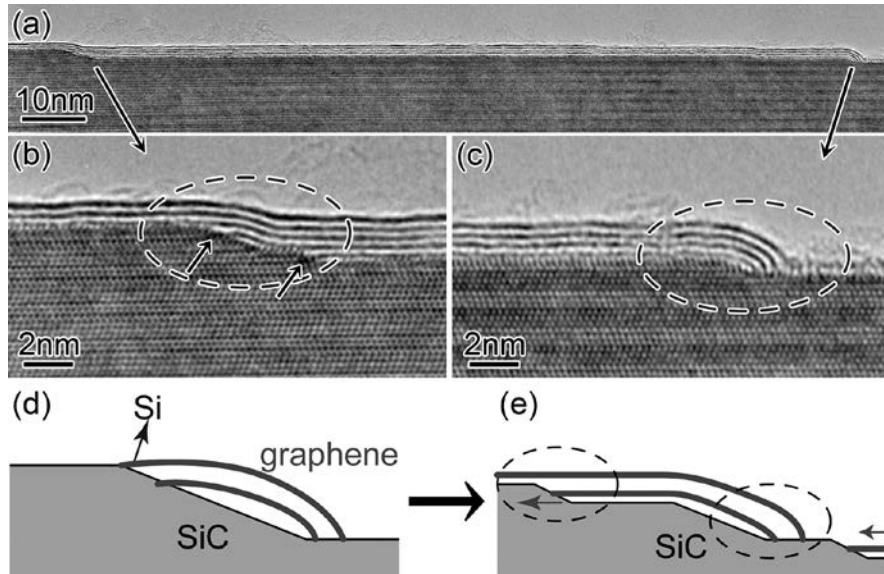


図9 Si面上グラフェンの成長メカニズム。(a)広いテラス上グラフェンのTEM像。(a)におけるグラフェンの(b)左端ステップ近傍のTEM像,(c)右端ステップ近傍のTEM像。ステップの低いテラス上に垂直に立ち上がり,上のテラス上を一方方向成長。(d)ステップにおけるグラフェンの核成長模式図。(e)ステップ(b),(c)に対応した成長模式図。

役割を果たしていることが分かる。

Dimitrakopoulosらは $0 \sim 0.5^\circ$ の範囲の様々なオフ角を有するSiC-Si面基板を準備し,それぞれに2層程度の同等なグラフェンを形成し,それらAFM像と移動度の比較を行った<sup>47)</sup>。オフ角が大きいほどテラス幅は小さくステップの頻度が高くなり,その結果,テラス中のグラフェンの均質性が上がる。一方,オフ角が限りなく0に近づくほど,テラス幅が大きくなることにより,テラス中からもグラフェンの核発生が起こってしまうため,ピットの発生がおこり,一見グラフェンの均一性が下がる。しかしながら,図10に示す通り,キャリア濃度は殆ど一定にも拘らず,オフ角が小さいほど,高い移動度が得られた。この結果から, $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ と見積られるグラフェン中のキャリアの平均自由行程よりもグラフェンの平らな面積が大きく確保されていれば,たとえ多少不均一なグラフェンが形成されていても移動度への影響は少なく,逆に,グラフェンが均一に形成されていても,ステップが高密度で存在する場合は,移動度が低下することが示された<sup>47)</sup>。また,Lowらにより,ステップに沿うようグラフェンが変形することにより発生する歪と,基板からの不均一なドーピング効果がステップによる移動度低下の主たる要因であることが示された<sup>48)</sup>。以上の結果より,高い移動度のグラフェンを得るためには,ステップの高さ,密度が出来る限り小さいSiC基板を用意することが大変重要であることが示された。今後,SiCの研磨技術のみならず,オフ角調整技術が高品質エピタキシャルグラフェン合成の鍵となろう。

ところで,グラフェンのエレクトロニクスデバイス応用のために最も重要な問題は,バンドギャップがゼロであることである。この課題を克服するための最も有力な手法の一つとして,ナノリボン化が挙げられる。グラフェンをナノリボン

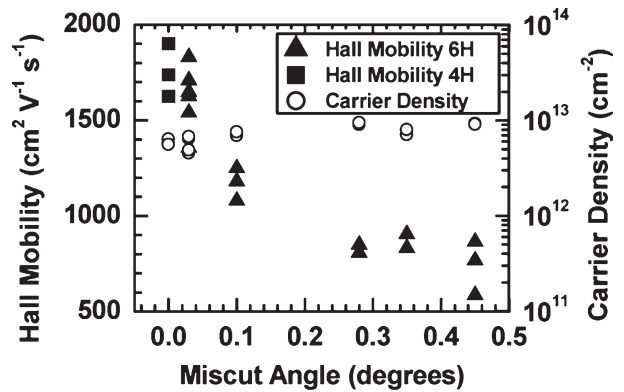


図10 Si面上グラフェンにおけるキャリア移動度のオフ角依存性<sup>43)</sup>。

化したときの電子状態に関しては,1996年にすでにFujitaら<sup>49)</sup>,Nakadaら<sup>50)</sup>によりタイトバインディング法を用いた優れた報告が成されている。その結果によると,グラフェンナノリボン(GNR)がジグザグエッジを持つときには平坦なバンドがフェルミ準位( $E=0$ )に現れる結果,状態密度はフェルミ準位に鋭いピークを持つ。一方,GNRがアームチェアエッジを持つときは,そのリボン巾Nに依存してその1/3は金属的になるが,2/3が半導体的になりNに依存してバンドギャップを持つことが示された。そこで,TanakaらのグループはSiC基板とグラフェン方位関係をもとに,敢えて $[1\bar{1}00]$ 方向に沿って $4^\circ$ のオフ角を持つSiC基板を準備し,水素エッチングを施すことにより,20 nm周期のステップ構造を表面に形成させておいてから,そのファセット部分をテンプレートに,10 nmの幅を有する配向したナノグラフェンを形成した<sup>51)</sup>。GNR形成にはメサ加工による方法<sup>52)</sup>,



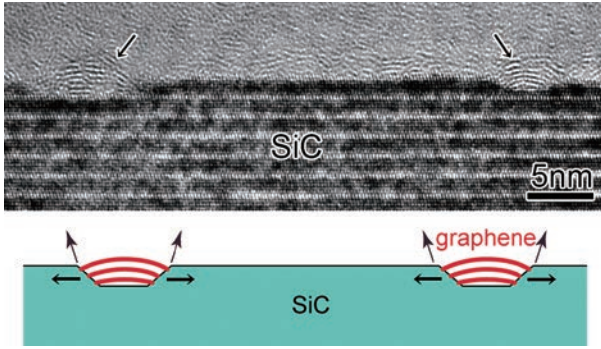


図 11 C 面上グラフェンのテラス上核成長を示す TEM 像.

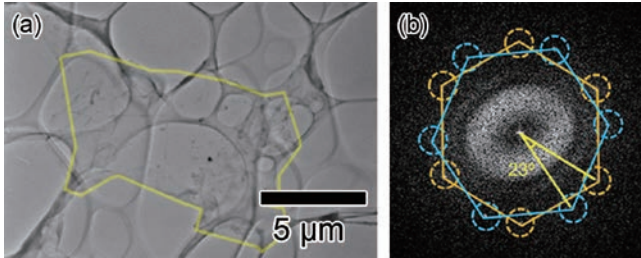


図 12 C 面上グラフェンを剥離後、(a) マイクログリッド上に転写した低倍 TEM 像と (b) 電子回折像. [0001] 入射の 23° 回転関係にある 2 組の回折斑点を示す.

また近年ではブロック共重合ポリマーのナノオーダー周期構造を巧みに利用した方法が報告されており、0.5 eV ほどのバンドギャップ形成が可能とされている<sup>53)</sup>. SiC 上 GNR エッジは SiC 基板と結合を持っていると予想されるが<sup>28,54)</sup>、今後シャープで直線のエッジ構造を形成することにより、より安定したバンドギャップ形成に繋がると期待される.

### 3.3 C 面上グラフェンの成長と優位性

C 原子で終端されている SiC(000 $\bar{1}$ )C 面は、安定な Si 面と異なり熱分解によって多層グラフェンが形成されやすく、層数の均一性を得るのが難しい.

これは、Si 面の表面自由エネルギーが 2220 erg/cm<sup>2</sup> に対し、C 面のそれは 300 erg/cm<sup>2</sup> とかなり小さいため<sup>55)</sup>、Si 面と異なり、layer-by-layer の安定した分解が進行しないためである<sup>28,54,56)</sup>. 図 11 は、C 面を 1300°C、Ar ガス 6 気圧の雰囲気下において熱分解させたときの分解初期の断面 TEM 写真である. 数層のアーチ状のグラフェンが観察される. Si 面では、ステップから分解が始まり、テラス上を一方向に成長していったが、C 面においては、ステップのみならず、図 11 のように平坦なテラス上からも核成長が始まるとともに、核成長時点から、5 nm ほどの複数のグラフェンが形成してしまうことが確認された<sup>56)</sup>. また、図 12 は、C 面上に形成された数層グラフェンを基板から剥離し、マイクログリッド上に転写した時の TEM による (a) 低倍像と (b) 電子線回折像である. (b) に示すように、2 組の 6 回対称の回折スポットが互いに 23° 回転しているのが観察される. C 面では Si 面に比べ高いキャリア移動度が得られることが知られている

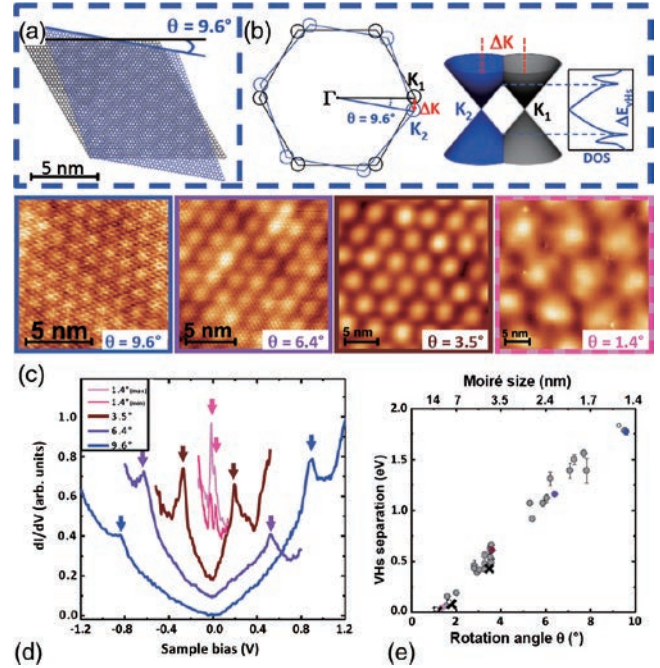


図 13 C 面上のねじれ積層グラフェンの特性. (a) 9.6° の回転角を持つ、ねじれ積層 2 層グラフェンのモアレ像. (b) 逆空間で近接するディラック・コーンのカップリングにより DOS に現れる vHs. (c) STM により観察される様々な回転角を持つモアレ像. (d) バイアス電圧に対する dI/dV 値の変化 (DOS の変化に対応) に現れる vHs の回転角に対する依存性. (e) vHs 間エネルギー差のねじれ角依存性<sup>61)</sup>.

が、このように C 面上の、互いに隣り合うグラフェンが回転積層しているため、それぞれの層の相互作用が弱まり、K 点での直線的分散関係が生じるためと理解されている<sup>57-60)</sup>.

さらに、この C 面上の回転積層構造はねじれ積層構造を持つ 2 層グラフェンとして新たな可能性に繋がる. 図 13 は SiC の C 面上ねじれ積層グラフェンにおいて、走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) を用いて得られた電子構造の特性を示している<sup>61)</sup>. (a) は互いに 9.4° の回転角を有する 2 層ねじれ積層グラフェンによって生じるモアレ像を示す. 実空間でのグラフェンの僅かな回転角  $\theta$  の積層によって発生するモアレ構造の形成により、逆空間において (b) で示すように、互いに  $\Delta K$  シフトした 2 つのディラック・コーンのカップリングが起こる. その結果、エネルギーバンドの傾きの逆数である状態密度 (Density of States; DOS) における重なり合った鞍点部分にヴァン・ホープ特異点 (vHs) を生じる. また、2 層間の回転角度は、(c) に示すような STM 像において観察される様々なモアレ像によって求めることができる. (d) は STM においてバイアス電圧を変化させて得られた各回転角における vHs の変化を示す. 各 vHs 間のエネルギー差は (e) に示すように回転角と相関関係があることから、このエネルギー差に相当する光の注入・共鳴効果による新たな光学変換デバイスへの可能性が期待されており<sup>61,62)</sup>、グラフェンのねじれ現象の一つとして注目される.



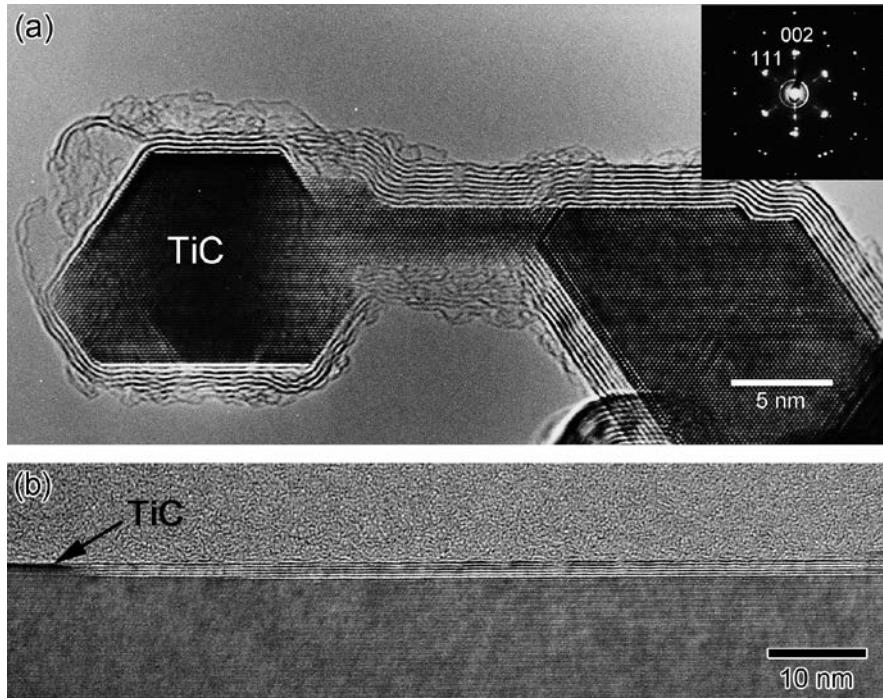


図 14 (a) TiC 粒子の 1700°C 加熱による熱分解で形成したファセット上グラフェン. (b) SiC 基板にエピタキシャル成長させた単結晶 TiC 薄膜の熱分解によるグラフェン形成. 一部 TiC 膜を電極として活用<sup>63)</sup>.

#### 4. 他の炭化物由来のエピタキシャルグラフェン

我々は、SiC 以外の炭化物についても熱分解によるグラフェン形成の探索を行ってきた。ここでは、TiC および B<sub>4</sub>C という極めて硬度の高い特徴を有する炭化物から得られるグラフェンについて紹介する。

図 14 (a) は TiC 粒子を真空中、1700°C で 0.5 h 加熱した時の TEM 像である。熱分解によって、SiC の場合と同様、Ti が選択的に昇華し、TiC(111), (200) ファセット面にエピタキシャルグラフェンが形成することが観察できる<sup>63)</sup>。また、TiC(111) 面と SiC(0001) 面の面内格子間隔が殆ど一致することから、おもしろいことに SiC 基板-C 面上に厚さ 1 nm 以下の TiC 薄膜が極めて均一にエピタキシャル成長することが明らかになった<sup>63)</sup>。また、TiC が熱的に安定であることから、反応性の高い SiC-C 面上に TiC 薄膜をコーティングすることにより、C 面上への均質なグラフェンの形成が期待される。また、図 14 (b) の断面 TEM 写真に示すように、金属的性質を有する TiC を局部的に未分解にすることにより、接合面でグラフェンと共有結合を有するコンタクト抵抗の低い電極として担わせることが期待される<sup>63)</sup>。

さらに、図 15 (a) には B<sub>4</sub>C 粒子を 1900°C で熱分解させたときの B<sub>4</sub>C(0001) 面上に形成されたグラファイト層の TEM 像と、(b) にはグラファイト層からの高速フーリエ変換 (FFT) パターンを示す<sup>64)</sup>。層間隔 0.34 nm を持つ 40 層ほどの多層グラファイト構造の形成が観察されるとともに、FFT パターンには、グラファイト構造から得られる 10 $\bar{1}$ 0 反射に加え、 $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ 0 超格子反射が明瞭に確認される。また、(c) に示す

ようにグラファイト層の EELS 測定結果においても明瞭な B ピークとその  $\pi^*$  によるピークエッジが検出されたことから、グラファイト層中に置換型 B 原子の存在が示唆された。この結果により、グラファイト [10 $\bar{1}$ 0] 方向に B ドープに起因

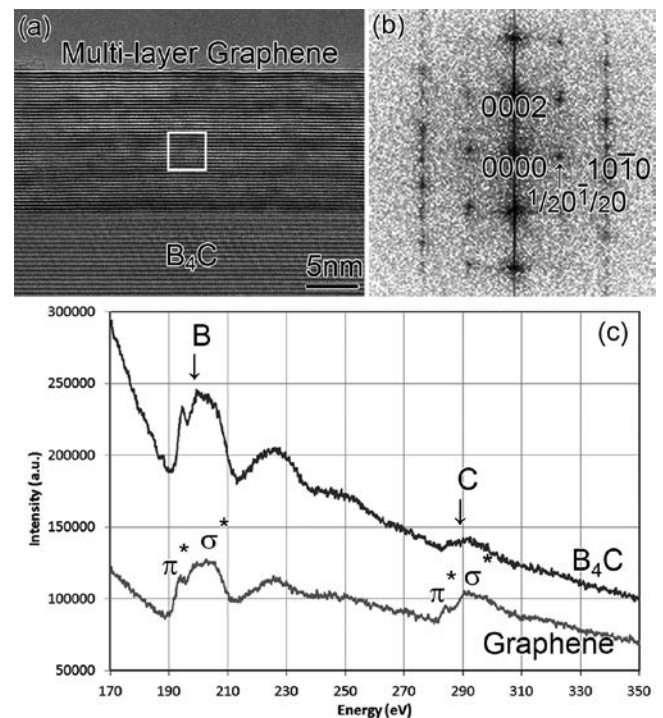


図 15 (a) 1900°C 真空加熱により B<sub>4</sub>C 粒子表面上に形成された 40 層のグラファイト層と □ 枠内の、(b) FFT パターン. (1/2 0 1/2 0) 超格子反射の出現. (c) EELS 測定による置換型 B ドープの確認<sup>64)</sup>.

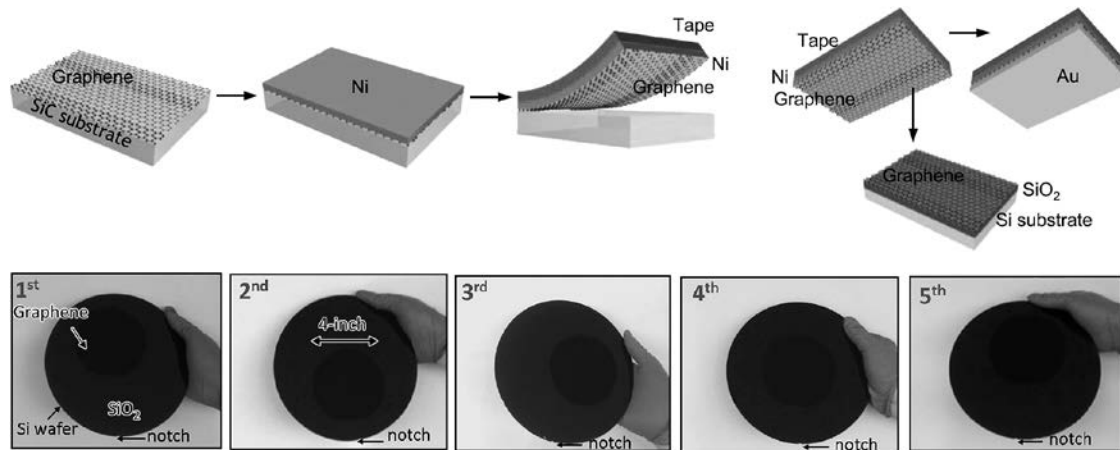


図 16 金属との結合エネルギー差を用いた SiC 上エピタキシャルグラフェンの SiO<sub>2</sub>/Si 上への転写 (上図)。8 インチの SiO<sub>2</sub> 膜/Si 基板上に 4 インチサイズのグラフェンを、ほぼ同一の状態で成長/転写を 5 回繰り返し可能であることを確認 (下図)<sup>67)</sup>。

する 2 倍の周期を有する超格子構造が形成されていることが示された<sup>64)</sup>。B ドープ・ダイヤモンド、B ドープ・カーボンナノチューブにおいては超伝導特性などの報告が成されているが<sup>65,66)</sup>、これまでに、B ドープグラフェンの報告が殆どなかった。今後、新たな特性が期待されるとともに、この熱分解法は、グラフェンの B ドープ化を可能にする有力な手法と期待される。

## 5. 最後に

SiC の熱分解によるエピタキシャルグラフェンについて、様々な角度からその特徴、課題、および優位性について紹介してきた。このエピタキシャルグラフェンの研究の醍醐味は、良質なグラフェン自身の高い特性のみならず、Si 面、C 面を有する SiC 結晶から成長するグラフェンの結晶学的多彩性である。また、これまで絶縁性基板上に直接に結晶性の高いグラフェンがウェーハサイズで得られることが重要な優位点であったが、近年、図 16 に示すように、グラフェンと SiC、および、グラフェンと Ni や Au との結合エネルギーの違いを巧みに使って、結晶性の高いエピタキシャルグラフェンを SiC から剥離し、特性を落とすことなく SiO<sub>2</sub> 基板上に転写する試みも積極的に進められている<sup>67)</sup>。また、近年、SiC 上グラフェンを基板として、高品質な窒化ガリウム成長実現が報告された<sup>68)</sup>。エピタキシャルグラフェンの今後の進化に目が離せない。

最後に、SiC は次世代高出力・高周波数電子デバイスの最重要候補として、世界的に単結晶ウェーハの開発が進められており、近年、その高品質化、大型化が進展している。エピタキシャルグラフェンの研究もこの開発の恩恵を受け、応用に繋がってゆくことを期待している。

## 文 献

1) Wallace, P.R.: *Phys. Rev.*, **71**, 622 (1947)  
 2) Slonczwski, J.C. and Weiss, P.R.: *Phys. Rev.*, **104**, 666 (1956)

3) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. and Firsov, A.A.: *Nature (London)*, **438**, 197 (2005)  
 4) Zhang, Y., Tan, Y-W., Stormer, H.L. and Kim, P.: *Nature (London)*, **438**, 201 (2005)  
 5) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A.: *Science*, **306**, 666 (2004)  
 6) Hwang, E.H., Adam, S. and Das Sarma, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 186806 (2007)  
 7) Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. and Stormer, H.L.: *Solid, State, Commun.*, **146**, 351 (2008)  
 8) Dean, C.R., Young, A.F., Meric, L., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kim, P., Shepard, K.L. and Hone, J.: *Nature Nanotechnol.*, **5**, 722 (2010)  
 9) Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, K.S., Kim, J.M., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B.H.: *Nature*, **456**, 706 (2009)  
 10) Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y.P. and Pei, S.-S.: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103 (2008)  
 11) Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S.: *Science*, **324**, 1312 (2009)  
 12) Hummers, W. and Offeman, R.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958)  
 13) Obata, S., Tanaka, H. and Saiki, K.: *Carbon*, **55**, 126–133 (2013)  
 14) Badami, D.V.: *Carbon*, **3**, 53 (1965)  
 15) van Bommel, A.J., Crombeen, J.E. and van Tooren, A.: *Surf. Sci.*, **48**, 463 (1975)  
 16) Kulakov, M.A., Heuvel, P., Tsvetkov, V.F. and Bullemer, B.: *Surf. Sci.*, **351**, 248 (1994)  
 17) Li, L. and Tsong, I.S.T.: *Surf. Sci.*, **351**, 141 (1996)  
 18) Tanaka, S., Kern, R.S., Davis, R.F., Wendelken, J.F. and Xu, J.: *Surf. Sci.*, **350**, 247 (1996)  
 19) Kusunoki, M., Suzuki, T., Hirayama, T., Shibata, N. and Kaneko, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 531 (2000)  
 20) Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Asmerom, Y., Ogbazghi, Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N. and de Heer, W.: *J. Phys. Chem.*, **108**, 19912 (2004)  
 21) Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D.,



- Li, T., Hass, J., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N. and de Heer, W.: *Science*, **312**, 1191 (2006)
- 22) Virojanadara, C., Syvajarvi, M., Yakimova, R., Johansson, L.I., Zakharov, A.A. and Balasubramanian, T.: *Phys. Rev. B*, **78**, 245403 (2008)
- 23) Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S.A., Rohrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B. and Seyller, Th.: *Nature Mater.*, **8**, 203 (2009)
- 24) Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *Chem. Phys. Lett.*, **468**, 52 (2009)
- 25) Qi, Y., Rhim, S.H., Sun, G.F., Weinert, M. and Li, L.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 016602 (2010)
- 26) Mattausch, A. and Pankratov, O.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 076802 (2007)
- 27) Varchon, F., Feng, R., Hass, J., Li, X., Ngoc Nguyen, B., Naud, C., Mallet, P., Veuille, J.-Y., Berger, C., Conrad, E.H. and Magaud, L.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 126805 (2007)
- 28) Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *Physica E*, **42**, 691 (2010)
- 29) Haering, R.R.: *Can. J. Phys.*, **36**, 352 (1958)
- 30) Charlier, J.-C., Gonze, X. and Michenaud, J.-P.: *Carbon*, **32**, 289 (1994)
- 31) Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 3884 (2010)
- 32) Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *Phys. Rev. B*, **81**, 161410(R) (2010)
- 33) Aoki, M. and Amawashi, H.: *Solid State Commun.*, **142**, 123 (2007)
- 34) Otani, M., Koshino, M., Takagi, Y. and Okada, S.: *Phys. Rev. B*, **81**, 161403(R) (2010)
- 35) Hibino, H., Kageshima, H., Maeda, F., Nagase, M., Kobayashi, Y. and Yamaguchi, H.: *Phys. Rev. B*, **77**, 075413 (2008)
- 36) Hibino, H., Kageshima, H. and Nagase, M.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 374005 (2010)
- 37) Hibino, H., Mizuno, S., Kageshima, H., Nagase, M. and Yamaguchi, H.: *Phys. Rev. B*, **80**, 085406 (2009)
- 38) Kim, K., Coh, S., Tan, L.Z., Regan, W., Yuk, J.M., Chatterjee, E., Crommie, M.F., Cohen, M.L., Louie, S.G. and Zettl, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 246103 (2012)
- 39) Shen, T., Gu, J.J., Xu, M., Wu, Y.Q., Bolen, M.L., Capano, M.A., Engel, L.W. and Ye, P.D.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 172105 (2009)
- 40) Bostwick, A., McChesney, J., Ohta, T., Rotenberg, E., Seyller, T. and Horn, K.: *Progress in Surface Science*, **84**, 380 (2009)
- 41) Ristein, J., Mammadov, S. and Seyller, Th.: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 246104 (2012)
- 42) Jobst, J., Waldmann, D., Speck, F., Hirner, R., Maude, D.K., Seyller, Th. and Weber, H.B.: *Phys. Rev. B*, **81**, 195434 (2010)
- 43) Tanabe, S., Sekine, Y., Kageshima, H., Nagase, M. and Hibino, H.: *Phys. Rev. B*, **84**, 115458 (2011)
- 44) Riedl, C., Coletti, C., Iwasaki, T., Zakharov, A.A. and Starke, U.: *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 246804 (2009)
- 45) Fromm, F., Oliveira Jr, M.H., Molina-Sanchez, A., Hundhausen, M., Lopes, J.M.J., Riechert, H., Wirtz, L. and Seyller, Th.: *New J. Phys.*, **15**, 043031 (2013)
- 46) Robinson, J.A., Hollander, M., LaBella, M. III, Trumbull, K.A., Cavaleiro, R. and Snyder, D.W.: *Nano Lett.*, **11**, 3875 (2011)
- 47) Dimitrakopoulos, C., Grill, A., McArdle, T.J., Liu, Z., Wisniew, R. and Antoniadis, D.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 222105 (2011)
- 48) Low, T., Perebeinos, V., Tersoff, J. and Avouris, Ph.: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 096601 (2012)
- 49) Fujita, M., Wakabayashi, K., Nakada, K. and Kusakabe, K.: *J. Phys. Soc. Jpn*, **65**, 1920 (1996)
- 50) Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S.: *Phys. Rev.*, **B54**, 17954 (1996)
- 51) Kajiwara, T., Nakamori, Y., Visikovsky, A., Iimori, T., Komori, F., Nakatsuji, K., Mase, K. and Tanaka, S.: *Phys. Rev. B*, **87**, 121407(R) (2013)
- 52) Baringhaus, J., Edler, F. and Tegenkamp, C.: *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 392001 (2013)
- 53) Liu, G., Wu, Y., Lin, Y.-M., Farmer, D.B., Ott, J.A., Bruley, J., Grill, A., Avouris, Ph., Pfeiffer, D., Balandin, A.A. and Dimitrakopoulos, C.: *ACS Nano*, **6**, 6786 (2012)
- 54) Morita, M., Norimatsu, W., Qian, H.-J., Irlle, S. and Kusunoki, M.: *Appl. Rev. Lett.*, **103**, 141602 (2013)
- 55) Pearson, E., Takai, T., Halicioğlu, T. and Tiller, W.A.: *J. Cryst. Growth*, **70**, 33 (1984)
- 56) Norimatsu, W., Takada, J. and Kusunoki, M.: *Phys. Rev. B*, **84**, 035424 (2011)
- 57) Hass, J., Varchon, F., Millan-Otoya, J.E., Sprinkle, M., Sharma, N., de Heer, W.A., Berger, C., First, P.N., Magaud, L. and Conrad, E.H.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 125504 (2008)
- 58) Wu, X., Hu, Y., Ruan, M., Madiomanana, N.K., Hankinson, J., Sprinkle, M., Berger, C. and de Heer, W.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 223108 (2009)
- 59) Sprinkle, M., Hicks, J., Tejada, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fevre, P., Bertran, F., Tinkey, H., Clark, M.C., Soukiassian, P., Martinotti, D., Hass, J. and Conrad, E.H.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 374006 (2010)
- 60) Miller, D.J., Kubista, K.D., Rutter, G.M., Ruan, M., de Heer, W.A., First, P.N. and Stroschio, J.A.: *Science*, **324**, 924 (2009)
- 61) Brihuega, I., Mallet, P., Gonzalez-Herrero, H., Trambly de Laissardiere, G., Ugeda, M.M., Magaud, L., Gomez-Rodriguez, J.M., Yndurain, F. and Veuillen, J.-Y.: *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 196802 (2012)
- 62) Wang, Y., Ni, Z., Liu, L., Liu, Y., Cong, C., Yu, T., Wang, X., Shen, D. and Shen, Z.: *ACS Nano*, **4**, 4074 (2010)
- 63) Kimura, K., Shoji, K., Yamamoto, Y., Arai, S., Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *Phys. Rev. B*, **87**, 075431 (2013)
- 64) Norimatsu, W., Hirata, K., Yamamoto, Y., Arai, S. and Kusunoki, M.: *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 314207 (2012)
- 65) Nesladak, M., Tromson, D., Mer, C., Bergonzo, P., Hubik, P. and Mares, J.J.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 232111 (2006)
- 66) Murata, N., Haruyama, J., Reppert, J., Rao, A.M., Koretsune, T., Saito, S., Matsudaira, M. and Yagi, Y.: *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 027002 (2008)
- 67) Kim, J., Park, H., Hannon, J.B., Bedel, S.W., Fogel, K., Sadana, D.K. and Dimitrakopoulos, C.: *Science*, **342**, 833 (2013)
- 68) Nepal, N., Wheeler, V.D., Anderson, T.J., Kub, F.J., Mastro, M.A., Myers-Ward, R.L., Qadri, S.B., Freitas, J.A., Hernandez, S.C., Nyakiti, L.O., Walton, S.G., Gaskill, K. and Eddy Jr, C.R.: *Appl. Phys. Express*, **6**, 061003 (2013)