

SiC 表面分解によるナノチューブ・グラフェンの創製と構造制御

Creation and Structure Control of Carbon Nanotube and Graphene by Surface Decomposition of SiC

楠 美智子

Michiko Kusunoki

名古屋大学・エコトピア科学研究所

要旨 SiC 基板由来のカーボンナノチューブ (CNT) とグラフェンについて TEM による詳細な観察を行った。まず、SiC 表面分解により高配向・高密度 CNT が SiC(000 $\bar{1}$) 上に形成されることを初めて見出し、CNT の直径と層数の相関関係よりその成長メカニズムを明らかにした。また、電子線回折法によりこの手法によりジグザグ型 CNT が選択的に形成されることを明らかにした。続いて、SiC(0001) 面上に形成されるグラフェンの界面構造を高分解能 TEM 観察と第一原理計算により調べた。その結果、SiC バイレイヤーが 1 層のみ分解した遷移的構造と 3 層が分解して出来たグラフェン層の二種類の界面構造が存在することを明らかにし、電子状態密度の計算結果より、それぞれの構造が金属的と半導体的であることを示した。また、高分解能 TEM 観察により、SiC 上グラフェンのステップにおける核形成と成長に関する生成メカニズムを示し、今後の均一グラフェンの大面積化に向けた足掛かりを提示することが出来た。

キーワード：カーボン・ナノチューブ、グラフェン、SiC、界面構造、TEM

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) とグラフェンはそれぞれ炭素原子のみから成る理想的 1 次元、2 次元物質として世紀を跨ぎ登場した。CNT は 1991 年 Iijima¹⁾ による発見以来、その形態と物性の特異性から理論・実験両面において膨大な研究が報告されてきた。透過型電子顕微鏡 (TEM) の分野においても、わずらわしい試料調製不要の理想的弱位相物体である CNT は、恰好の観察対象となってきた。応用に向けても期待が大きく、様々な合成法が開発され、発見から 20 年経過しフィーバーも収まった現在においても盛んに基礎研究・応用研究が進められている。

一方、CNT の研究を引き継ぐかのように 2004 年に登場したのがグラフェンである。グラフェンとは二次元六角網目構造を有する 1 原子層の厚さの炭素材料である。Novoselov らは HOPG の劈開法によりグラフェンが得られることを見極め、電子物性測定から静止質量ゼロのディラック粒子として特徴づけられる電子状態を持つことを実験的に実証した^{2,3)}。その後、同グループによって 200,000 cm²/Vsec 以上の究極的に高い電子移動度が理論的に予想され⁴⁾、実験的にも室温において基板上的グラフェンが 70,000 cm²/Vsec もの移動度を示す事が実証された⁵⁾。さらに、グラフェンの 2 次元性は、現在の成熟した Si 半導体技術との整合性の良さか

ら歓迎され、また、炭素材料として高融点、高熱伝導率を有することからも、次世代半導体材料として大きな期待が寄せられている。

このようなナノカーボン研究の経過の中、我々はレーザービームを熱源に使用した TEM 中での超高温 (2000°C 級) その場観察用ホルダーを開発する中で⁶⁾、1500°C 付近から SiC 結晶の表面に高配向の CNT が形成することを見出した⁷⁾。その後の解析により、これは SiC 結晶が真空中、熱分解する過程で、SiC 中の Si 原子が主として酸化反応により SiO となって表面から失われてゆき、表面に取り残された C 原子が CNT を自己形成する現象であることを明らかにした^{8,9)}。それまでにも、SiC 単結晶自体はシリコン単結晶に比べ耐電圧、動作速度と耐熱性にすぐれていることから、シリコンに代わる次世代パワーデバイスや耐環境デバイス用材料として大いに期待され、STM, AFM, LEED, RHEED と様々な方法で盛んに表面観察がなされていた。特に、真空高温下での表面のグラファイト化については古くから認識されており、1965 年に Badami による X 線ラウエ法による表面グラファイト層の配向性の解析¹⁰⁾、1975 年の Bommel らの LEED, AUGER による結晶学的方位関係の解析¹¹⁾ など創始的研究がなされている。しかし、1500°C 以上の高い温度での SiC の表面を直接観察の手段を用いることで、それまで予想さえしてこなかった CNT 構造の存在に幸運にも気付くことが出来たのは、TEM の持つ透過性と形態直視性の機能に負うところが大きい。

その後、同研究室に加わった乗松を中心に、SiC 上 CNT

〒464-8603 名古屋市千種区不老町
E-mail: kusunoki@esi.nagoya-u.ac.jp
2010 年 12 月 13 日受付

とは成長メカニズムにおいて表裏の関係にあるグラフェンの成長制御に着手した。我々は、2000年に、SiC-Si面上にグラフェンが形成されることを断面TEM像から提示していた⁹⁾ことより、早くからSiC上グラフェンの高分解能TEM観察が有効かつ重要であるという認識のもと、TEMによる結晶学的解析を進めてきた。本報では、これまで得られたCNT・グラフェンの成果を併せて報告する。

2. 実験方法

試料作製にはCREE社のon axis 6H-SiC単結晶(0001)C面基板および(0001)Si面基板を、また、一部4° off 4H-SiC単結晶(0001)基板を用いた。これらの基板は1×2 mm²に切断し、アセトン、エタノールで洗浄後、表面の自然酸化膜をフッ酸処理し、直ちに加熱炉にセットした。その後、これらの試験片は、真空中(1×10⁻⁴ Torr) 1200°Cから1700°Cの間の様々

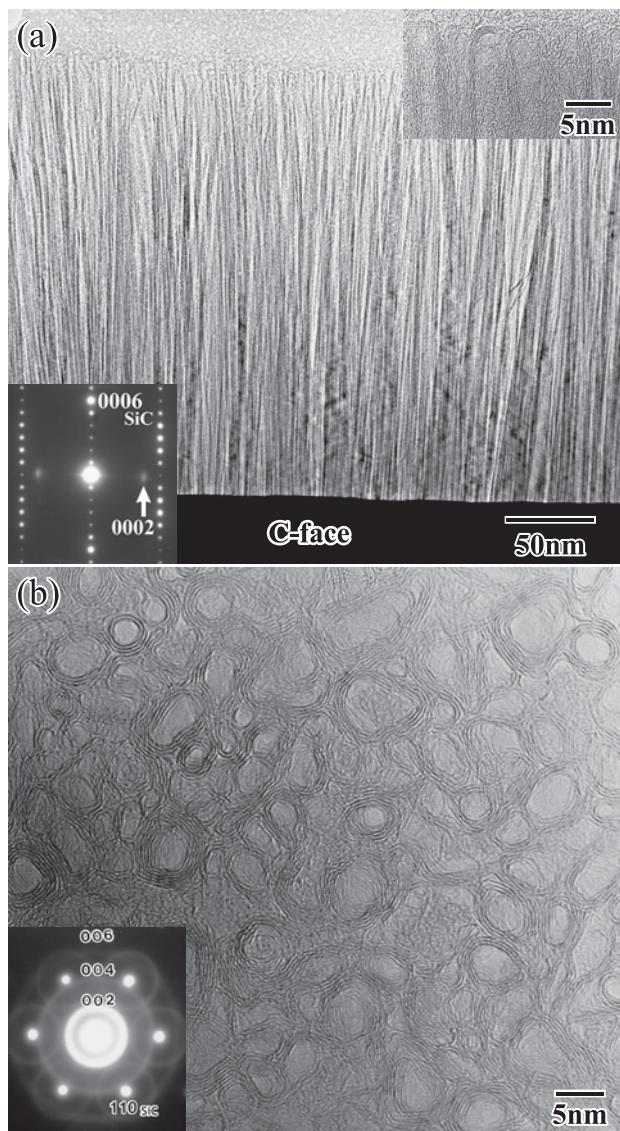


図1 Si(0001)面上に形成された高配向CNTの(a)断面、(b)平面TEM像。

な温度において熱処理を行った。これらの試料はイオンシニング法を用い薄片化し、断面、平面に垂直な方向からのTEM観察を行った。観察にはTopcon 002B, JEOL JEM-2010を用い、加速電圧200 kVで室温にて観察を行った。

3. SiC表面分解法による高配向CNTの形成

3.1 CNTの長さや直径

図1は1600°Cで真空中(1×10⁻⁴ Torr)1時間熱処理することによりSiC(0001)C面上に形成されたCNT膜の(a)断面・(b)平面TEM像である。断面像からは直線性の高い高配向CNTが210 nmの厚さで均一に形成されているのが観察される。平面像においては直径3-5 nmで2-5層の多層ナノチューブがほぼ稠密状態で形成されているのが観察される。

図2はSiC分解初期温度として、(a)1200°C、(b)1250°C、(c)1300°Cと加熱していったときのSiC-C面上の変化をとらえた高分解能TEM像である。1200°CではSiC上には明確な変化は観察されないが、50°Cずつ温度を上げてゆくと1250°Cでは4層ほどのグラファイト層からなる直径4-5 nmのアーキ状キャップ構造がまばらに観察され始め、1300°CでSiC表面全面が2 nm-5 nmのキャップで覆われる事が確認された。

図3は約2.3 μmまで成長させたCNT膜を基板から切り取り、(a)先端部分と(b)中腹部分を観察したTEM像を示す。CNTは結晶性も高く、独立しており、また、1 μmまで伸びた中腹部分においても直線性を保っていることが観察される。

図4は1700°C、0.5時間加熱した時のCNT膜を平面観察

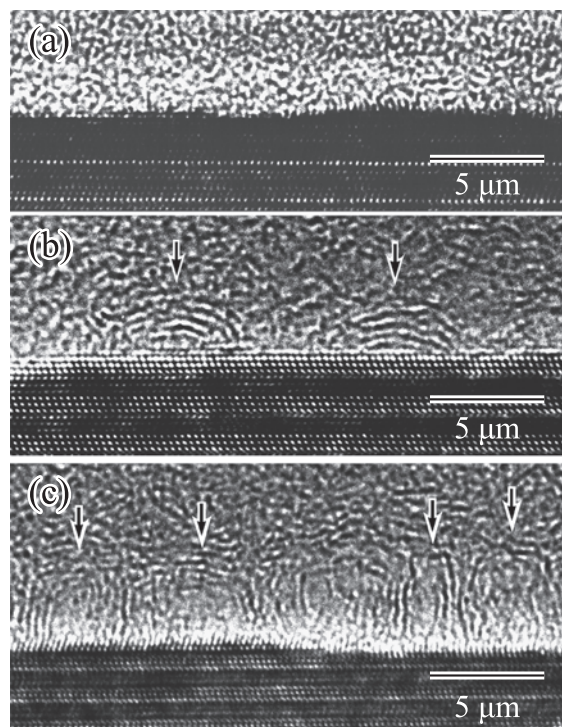


図2 分解初期過程におけるカーボンナノキャップの形成。加熱温度 (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C。

した時に現れる個々のチューブリングの外径と層数をプロットしたものである (図中●で示す)¹²⁾。直径と層数には明らかに相関関係があることが分かる。一方、直径 D (nm) の CNT を仮定したとき、その体積を占める SiC 結晶中の Si 原子が分解によりすべて除去され、残った C 原子がすべて CNT 形成に使われたと仮定した場合、CNT の直径 D と層数 N との関係は、 $N = 0.394 D + 0.139$ の一次関数であらわせる。(ただし、CNT 各層の層間隔を実測値の平均より 0.353 nm としている。) 図 4 においてこの関係式を○でプロットしている。大まかな測定にもかかわらず、測定値と計算値は比較的良好に重なり合う。この結果は、すべての CNT が、その体積の占める SiC 結晶中の殆どの C 原子を使って形成されていることを意味する。特に、小さな直径ではよく一致するが、大きな直径になると外れる傾向がある。これは、直径の大きい CNT は合体などの結果、断面の形状が計算の際仮定され

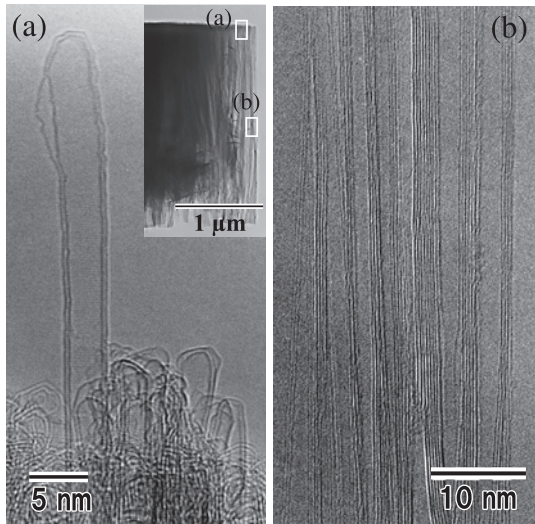


図 3 基板から切り出した CNT 膜の (a) 先端部分と (b) 中腹部分の TEM 像。

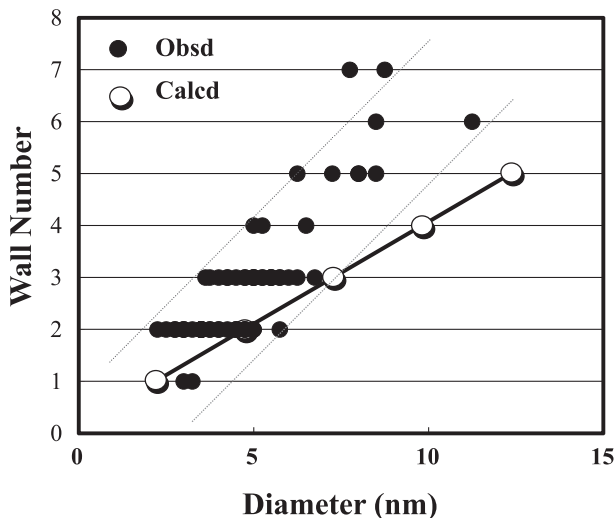


図 4 CNT の直径と層数の相関関係 ●実測値, ○計算値。

た円形からはずれること、また、欠陥を多く含むことによるものと考えられる。

3.2 ジグザグ型 CNT の選択成長¹³⁾

図 5 は SiC 単結晶 (000 $\bar{1}$)C 面を、 1500°C にて 10 時間加熱 (昇温速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) したときの表面上に形成された CNT 膜の、断面に垂直方向な方向から入射したときの制限視野回折像である。SiC 基板からの $[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ 入射の回折反射及び CNT 膜からの 0002 及び 6 個の $10\bar{1}0$ 反射が観察される。これらの反射の方位関係より、配向した CNT の殆どが図中右に示すようなジグザグ型構造であることが示された。さらに、高分解能断面 TEM 観察結果から、SiC 結晶中のジグザグのエッジを有する 6 員環のネット構造の骨格を巧みに利用してジグザグ型 CNT が成長して行くモデルを提唱した¹³⁾。

4. SiC 表面分解によるグラフェンの形成^{14,15)}

4.1 グラフェン/SiC 界面構造の TEM 観察

一方、Si 原子が露出した SiC(0001)Si 面は、CNT が生成しやすい C 面と比べ、化学的に安定性に富み、研磨によって平滑な表面を出しやすい特徴を有する。従って、Si 面には平滑なグラフェンがエピタキシャル的に形成されやすい⁹⁾。

de Heer らのグループは、初めて SiC 基板上に形成したグラフェンにおける輸送特性を測定し、高い移動度を持つことを示している¹⁶⁾。また、グラフェンはバンドギャップがゼロであることがトランジスターへの応用のネックになっているが、そのバンド構造は SiC 基板とグラフェンの相互作用によって強く影響を受けることが理解され、電子状態を制御することも可能であることが示された¹⁷⁾。例えば SiC 上の 2 層グラフェンでは約 0.26 eV のバンドギャップが開き、層数によってその大きさが変化することが報告されている¹⁸⁾。また最近では、SiC 上グラフェン中の欠陥や、SiC 基板との界面の状態が原因で、グラフェンの理想的な移動度には及ばないことが示された^{19,20)}。しかしながら、SiC 上グラフェンの構造については、これまでに理論的な予測や、X 線反射率測定

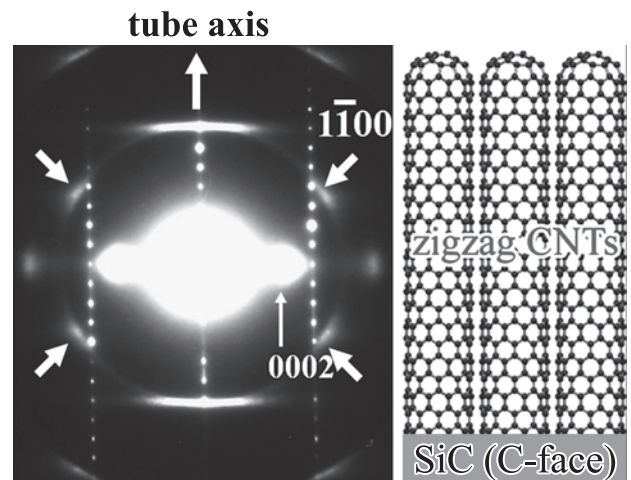


図 5 ジグザグ型 CNT の選択的形成を示す電子線回折図形。入射方向 $//[11\bar{2}0]_{\text{SiC}}$ 。

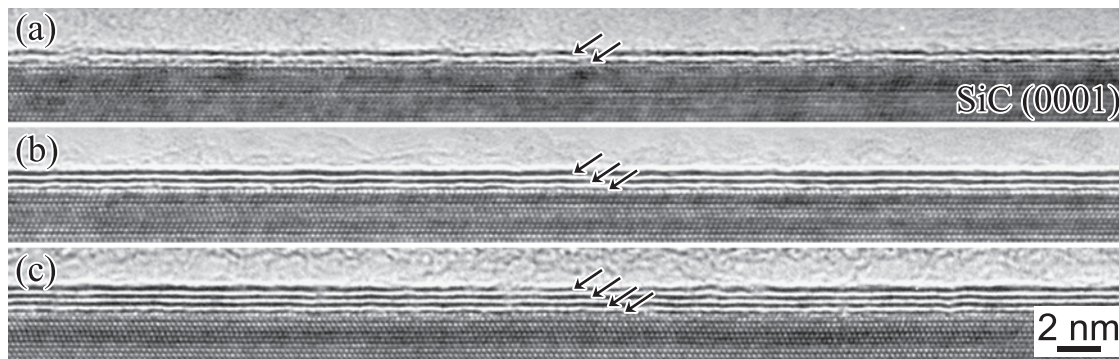


図6 SiC(0001)面上に形成された(1)2層,(2)3層,(3)4層グラフェンの断面TEM像.

およびSTMに基づく表面構造の検討は数多くなされていた^{16,17,19)}ものの、界面を特に断面方向から直接観察した例はほとんどなかった。そこで、ここではSiC表面分解法により作製したグラフェン/SiC界面構造について、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて直接観察し、第一原理計算の助けを借りて明らかにした界面構造の詳細について述べる^{14,15)}。

また、界面構造の詳細を明らかにするために、ABINITコードを用いて密度汎関数法に基づく第一原理計算を合わせて行った^{21,22)}。具体的には、実験結果に基づいて構造モデルを構築し、原子座標を最適化した。グラフェンとSiCの方位関係としては、 $(2 \times 2)_{\text{グラフェン}}/(\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ)_{\text{SiC}}$ スーパーセルを仮定した。また、界面構造と電子状態の関係を明らかにするために、状態密度の計算を行った。

図6には、熱処理温度の異なるSiC上グラフェンのTEM像を示している。観察は6H-SiCの $[11\bar{2}0]$ 方向から行い、約40 nmアンダーフォーカスで撮影した。矢印で示すように、SiC基板上に(a)2層,(b)3層,(c)4層のグラフェンが暗い線状コントラストとして観察される。原則として、熱処理温度を上昇させるとグラフェン層数が増加する。本研究で得られたSiC上の均一なグラフェンのサイズは、数百nmであり、この領域内ではグラフェンおよびSiCに原子ステップは存在しないことがわかった。この図はまた、SiCとグラフェンの間に特徴的な界面層が存在することを示唆している。

そこで、図7に3層のグラフェンが形成された試料のそれぞれ異なる領域から得られた、(a)Type-1と(b)Type-2の2種類の界面構造を示す高分解能TEM像を示す。図中には、それぞれの場合における構造モデルとその構造に基づくシミュレーション像を示している。観察された像とシミュレーション像を対応させて慎重に解析を行い、試料厚さ1.2~6.0 nm、およびデフォーカス-30~-40 nmの範囲で同様の定性的なコントラストならびに下記の定量的な層間隔が得られることを確認した。また、観察は多くの領域について行い、その全てが基本的にType-1あるいはType-2のどちらかの構造を持つことがわかった。

どちらの図においても、SiC上に3層のグラフェンが存在する。しかしながら、図7(b)におけるLayer-0の上下にあるSiC中の明るい斑点の間隔が(a)中のそれよりも短くなって

いる。すなわち、界面付近での層間隔を撮影条件とシミュレーションにより慎重に調べることで、Type-1とType-2の界面構造の違いを区別することができることを示唆している。

4.2 第一原理計算による界面構造の検討^{14,15)}

次に、これら界面構造と実験結果、およびその電子状態との関係を調べるために、第一原理計算による検討を行った。ところで、SiC結晶は図8で示したように、強固な共有結合

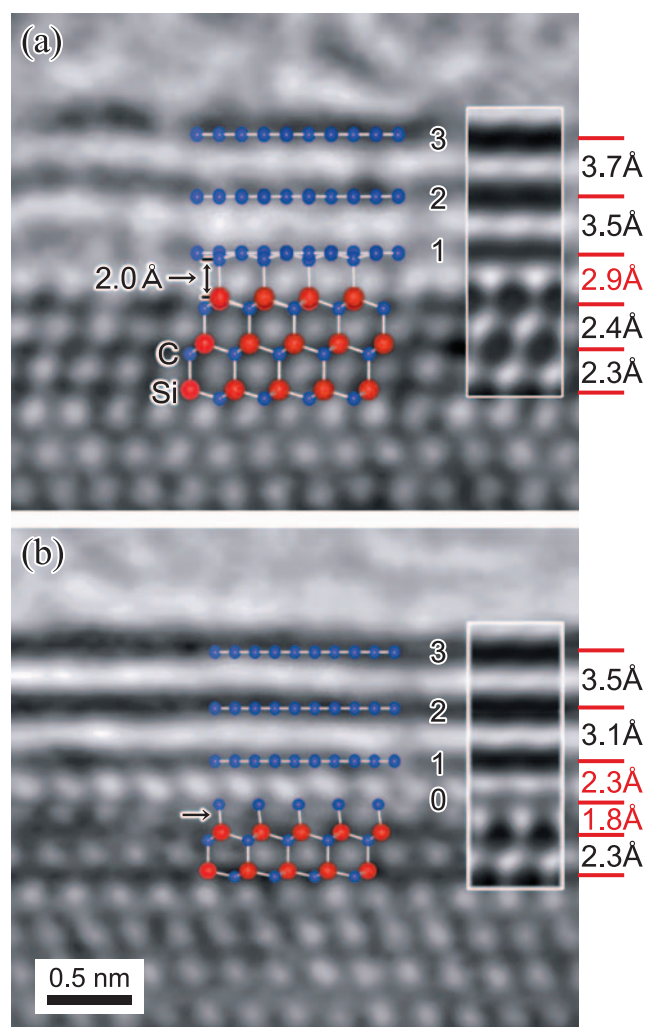


図7 グラフェン/SiC(0001)界面のHRTEM像。(a)Type 1,(b)Type 2.

により結合した SiC バイレイヤー (Si および C の 2 原子からなる層) が C 軸に沿って積層した構造とみなす事が出来る。SiC(0001)Si 面基板では、この SiC バイレイヤーが一層ごとに整然と分解することで、均一なグラフェンの形成につながっている。SiC バイレイヤー中、および理想的なグラフェンにおける C 原子の数密度は、それぞれ 10.5, および 32.9 個/nm² である。このことから、グラフェン 1 層の形成には、図 8 に示したように、SiC バイレイヤー約 3 層が必要であることがわかる。すなわち、SiC バイレイヤー 1 層, 2 層, および 3 層の分解によって、3 種類の遷移的界面構造が現れることが予想される。

まず、SiC(0001) 面上に SiC バイレイヤー 3 層が分解した場合に対応する、理想的なグラフェンが形成された場合の構造最適化および状態密度の計算を行った。ここでは、SiC 上に 3 層のグラフェン層の存在を仮定している。この場合の構造モデル、および状態密度を、図 9 (a), (a') に示す。また、図 7 (a) 挿入図の構造モデルおよびシミュレーション像はこのモデルに基づいている。局所的なゆらぎはあるものの、実験結果とシミュレーション像が良い一致を示していることから、界面構造 Type-1 は、SiC バイレイヤー 3 層が分解してグラフェンが形成されたものとして理解することができる。また、この構造の特徴は、Layer-1 において、いくつかの C 原子が、直下の Si 原子に向かってわずかに変位していることである。これら Si-C 原子間距離は、図 7 (a) 挿入図中の構造モデルに示すように約 2.0 Å であり、これはバルク SiC 結晶における Si-C 結合距離 1.9 Å に対応していると考えられる。このことは、従来の報告通り C および Si 原子間に共有結合が存在することを示唆している。この原子変位によって、Layer-1 において対称性が破れ、この層は電気的に不活性なバッファーレイヤーとして振る舞うことが理解されている²³⁾。また、図 9 (a') からわかるように、このモデルにおいては約 0.05 eV のバンドギャップが生じ、半導体的な挙動を示すことが期待される。

次に、同様な観点から、グラフェン Layer-1 の下に SiC バイレイヤー 1 層が分解して生じた遷移状態について最適化後の構造モデル、および状態密度を図 9 (b), および (b') に示す。図 7 (b) 中の挿入図は、この場合の構造モデルおよびシミュレーション像である。面内での C 原子数密度は、図 7 (a)

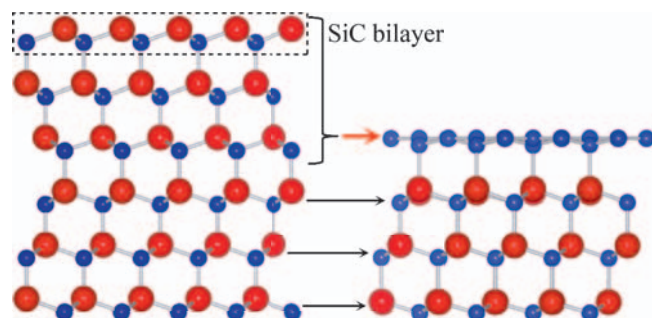


図 8 SiC バイレイヤーの分解によるグラフェンの形成.

のそれに対して約 1/3 になっている。このシミュレーション像の界面の層間距離は、観察結果をよく説明していることがわかる。図 9 (b') に示した状態密度図から、この場合はフェルミエネルギー近傍で有限の状態密度を持ち、金属的な特徴を持つことがわかる。さらに、もう一つの可能性として、SiC バイレイヤー 2 層が分解して形成される遷移状態を推測することができる。状態密度の計算結果よりこの状態は約 0.11 eV のギャップを持つものの、実験的にこのモデルを支持する界面構造は観察されなかった。

以上の結果から、SiC 上グラフェンの界面構造としては、SiC バイレイヤー 3 層が分解してできた Type-1 と、SiC バイレイヤー 1 層が分解してできた Type-2 が存在することが明らかとなった。

4.3 SiC 上グラフェンの形成過程

SiC の分解によって形成されるグラフェンはエピタキシャル成長ではあるが、外部から原子が供給されて新しい膜上に成長して行く従来までの結晶成長とは全く異なる様式をとる。すなわち、新たに形成される結晶面は常に基板と接触しながら内部に向かって結晶面を増やしてゆく。従って、おのずと結晶成長様式も独自のメカニズムが存在し、これまでの成長様式を参考にする事は出来ず、学術的にも重要な要素を含んでいる。今後大面積なグラフェンを作製するためにも、メカニズムの解明が急がれる。

グラフェン形成過程については、これまで SiC のステップにおいて核生成することが理解されているが¹⁹⁾、その詳細については未だ明らかとなっていない。そこで、ステップを有する 4° off-axis SiC からグラフェンを形成し、その過程についての詳細を調べた結果²⁴⁾ を報告する。

図 10 には、SiC ステップ近傍におけるグラフェンの TEM 像を示している。まず (a) では、矢印で示すように、4 層程度の曲率を持ったグラフェンが SiC ステップ領域のみに明

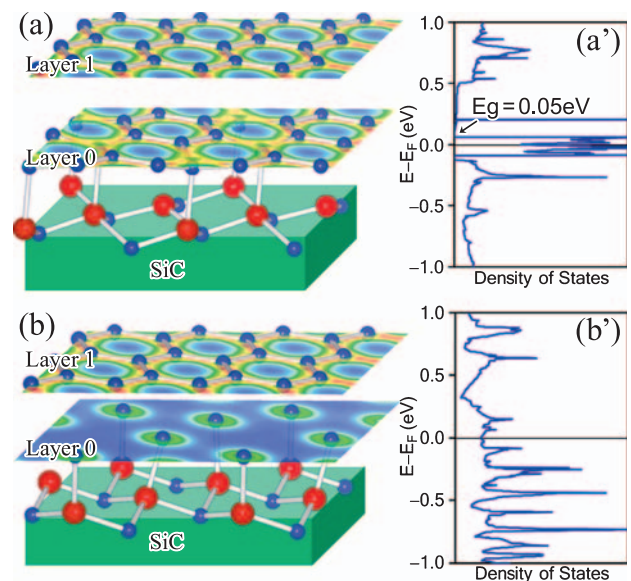


図 9 界面構造の様式と状態密度図 (a) Type 1, (b) Type 2.

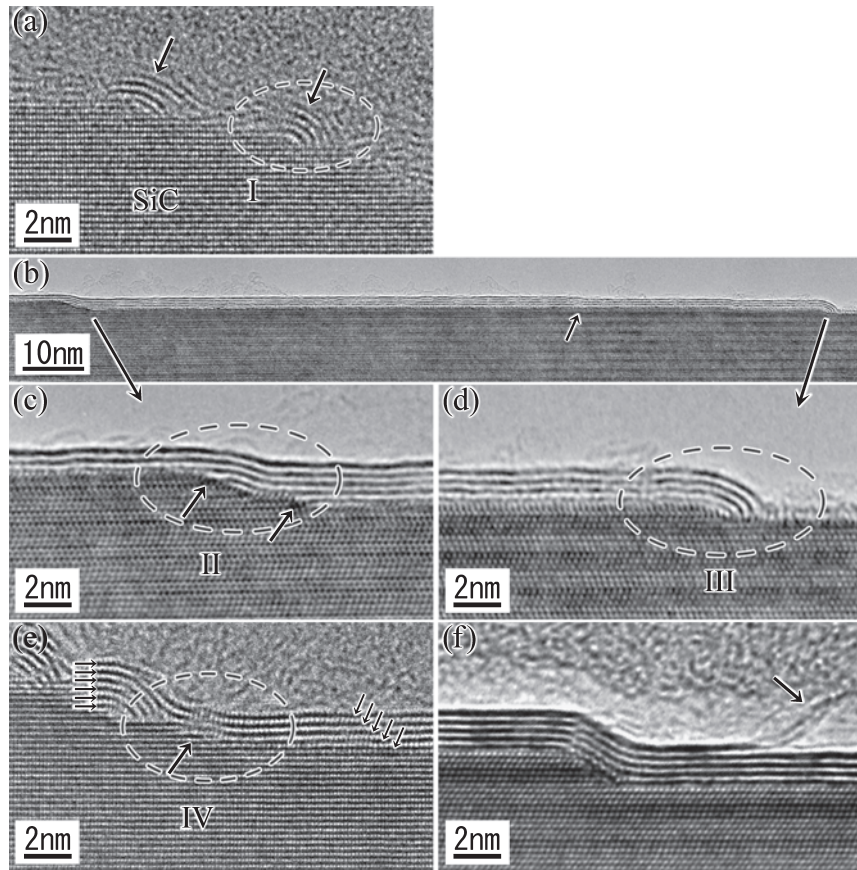


図 10 SiC ステップ近傍におけるグラフェンの TEM 像.

瞭に観察される。これはステップにおけるグラフェンの核生成を示唆している。(b)では、比較的広い領域に渡ってグラフェンが形成されている。(c)および(d)には、矢印付近の拡大図を示している。(d)では、ステップ付近で核生成したグラフェンが、上のテラスに成長していったことを示唆している。また、(a)と同様、グラフェンはステップ右下のテラスに対して垂直に近い角度で立ち上がって止まっているのが特徴的である。(c)では、一見 SiC ステップと思われる位置の左右において、グラフェンの層数が変化している。この場合、グラフェンは右から左に成長したと考えられることから、この領域では、SiC 中の欠陥によって(図中矢印で占めず)、グラフェンの成長がピン止めされたと理解することができる。さらに(e)では、左側のステップ上に曲率を持って存在する6層のグラフェンに向かって、下のテラスで成長してきたグラフェンが、矢印の位置付近で合体する過程をとらえたものであると考えられる。(f)では、SiC ステップを完全に覆うようにグラフェンが形成されている。

以上の結果より、SiC 上グラフェン形成過程のモデルを図 11 に示す。ここで、波線の丸で示した領域のローマ数字は、図 10 における波線領域の数字に対応している。まず、(a) SiC のステップ付近の Si 原子が優先的に除去され、(b) ステップを覆うように曲率を持ったグラフェンが形成される。その後、(c) 最上層がステップ上側のテラス上に成長していく。

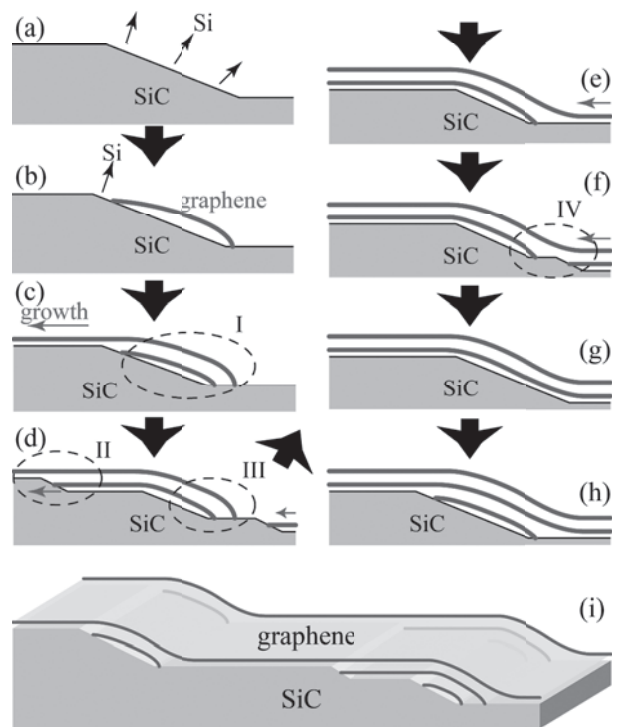


図 11 SiC 上グラフェンのステップを起点とした成長過程を示す模式図.

続いて、第2, 3層と順に形成されていくが、(d) その際に SiC 中に格子欠陥が存在すると、その成長がしばしばピン止めされる。同様にステップ下部のテラスでもグラフェンが成長してくると、(e), (f) のようにステップ付近の曲率を持ったグラフェンと合体し、(g) ステップ・テラスを覆うグラフェンが形成される。上記の過程が繰り返されることにより、ステップ近傍で層数が多い場合には、(i) のような構造になっていることが示唆される。

以上、様々な場面から、グラフェンの成長メカニズムを提唱した。今後、TEM 中の高温における原子レベルでのその場観察結果が待たれるところである。

5. おわりに

SiC 表面分解法によって SiC(000 $\bar{1}$)C 面上に高密度・高配向 CNT が形成されることを初めて見出し、透過型 TEM 観察によりその構造、生成メカニズムを明らかにしてきた。また、SiC(0001)Si 面上にはグラフェンが形成されることを早くから見出し、均質なグラフェンの合成を実現することによりその界面構造の詳細な観察と第一原理計算に基づく解析に取り組んできた。その結果、2種類の界面構造が存在し、それに伴ってバンドギャップが変化することを示した。今後は、SiC・CNT・グラフェンという、それぞれ高い可能性を持つ3物質を組み合わせた新規デバイスへの応用にむけ、電子顕微鏡を用いた更なる構造の解明に取り組んでゆきたいと願っている。

謝 辞

本研究において、CNT 関係は(財) ファインセラミックセンター在職中において鈴木敏之君(現名古屋大学勤務)本庄千鶴君はじめ、微構造グループの方々の協力のもと行われた成果である。また、グラフェン関係は名古屋大学・乗松助教が中心になって行なった成果である。ここに深く謝辞を表す。

文 献

- Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56–58 (1991)
- 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**, 666–669 (2004)
- 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*, **438**, 197–200 (2005)
- Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I., Shedin, F., Elias, D.C., Jaszczak, J.A. and Geim, A.K.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 016602-1-4 (2008)
- Hong, X., Posadas, A., Zou, K., Ahn, C.H. and Zhu, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 136808-1-4 (2009)
- 楠美智子, 齋藤智浩, 幾原雄一: *まてりあ*, **36**, 511–513 (1997)
- Kusunoki, M., Rokkaku, M. and Suzuki, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2620–2622 (1997)
- Kusunoki, M., Suzuki, T., Kaneko, K. and Ito, M.: *Phil. Mag. Lett.*, **79**, 153–161 (1999)
- Kusunoki, M., Suzuki, T., Hirayama, T. and Shibata, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 531–533 (2000)
- Badami, D.: *Carbon*, **3**, 53–57 (1965)
- Bommel, A.J.V., Crombeen, J.E. and Van Tooren, A.: *Surf. Sci.*, **49**, 463–472 (1975)
- Kusunoki, M., Honjo, C., Suzuki, T. and Hirayama, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 103105-1-3 (2005)
- Kusunoki, M., Suzuki, T., Honjo, C., Hirayama, T. and Shibata, N.: *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 458–462 (2002)
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *Chem. Phys. Lett.*, **468**, 52–56 (2009)
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 3884–3889 (2010)
- 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.A.: *Science*, **312**, 1191–1194 (2006)
- Hass, J., de Heer, W.A. and Conrad, E.H.: *J. Phys. Cond. Matt.*, **20**, 323202 (2008)
- Zhou, S.Y., Gweon, G.-H., Fedorov, A.V., First, P.N., de Heer, W.A., Lee, D.-H., Guinea, F., Castro Neto, A.H. and Lanzara, A.: *Nat. Mater.*, **6**, 770–775 (2007)
- 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.: *Nat. Mater.*, **8**, 203–207 (2009)
- Kedzierski, J., Hsu, P.-L., Healey, P., Wyatt, P.W., Keast, C.L., Sprinkle, M., Berger, C. and de Heer, W.A.: *IEEE Trans. Electron Devices*, **55**, 2078–2085 (2008)
- Gonze, X., Beuken, J.M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-H., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Terrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghoser, P., Raty, J.-Y. and Allan, C.D.: *Comput. Mater. Sci.*, **25**, 478–492 (2002)
- See <http://www.abinit.org> for the official developer website
- Varchon, F., Feng, R., Hass, J., Li, X., Ngoc Nguyen, B., Naud, C., Mallet, P., Veuillen, J.-Y., Berger, C., Conrad, E. H. and Magaud, L.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 126805-1-4 (2007)
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M.: *Physica E*, **42**, 691–694 (2010)