最近の研究から

SiC 表面分解法により生成するグラフェン/SiC 界面の構造

名古屋大学エコトピア科学研究所, (財)ファインセラミックスセンター 乗松 航, 楠 美智子

Wataru NORIMATSU and Michiko KUSUNOKI: Interface Structures of Graphene-on-SiC Produced by the SiC Surface Decomposition Method

Atomic-scale structure of the interface between graphene and SiC(0001) has been investigated using high-resolution transmission electron microscope observation. Our analysis revealed the presence of two types of the interface structure; one is formed by decomposition of three SiC bilayers, and the other is formed by that of one SiC bilayer. Formation process of graphene layers on SiC is also described.

1. はじめに

グラフェンは、二次元蜂の巣格子の格子点に炭素原子を配置した、厚さ1原子層の炭素材料である。図1aにグラフェンの構造を示す。このグラフェン層を積層することでグラファイトが形成され、グラフェンを円筒状に丸めるとカーボンナノチューブとなる。2004年、Novoselovらは、後述する劈開法により得たグラフェンにおける電子物性を測定し、質量ゼロのディラック粒子として特徴づけられる特異な電子状態をもつことを実験的に示した。^{1),2)} 日本国内では、すでに1990年代前半からグラフェンに関する先駆的な理論研究が安藤らにより行われている。^{3),4)} 図1a中に、逆空間におけるK点近傍のバンド構造を示す。その特徴は、K点付近でエネルギーが波数の一次に比例することであり、これがまさに静止質量ゼロの相対論的な粒子の分散を表している。また、欠陥がなければ最大で200,000 cm²/vsecを超える究極的に高い電子移動度をもつことが期待され、⁵⁾ 実験的にも室温で70,000 cm²/Vsecもの移動度が報告された。⁶⁾ さらに、炭素材料であるため、本質的に高融点・高熱伝導率を有し、高温での使用も可能であることから、次世代半導体材料として非常に期待されている。⁷⁾

上述したように、グラフェンは六員環の配列からなる蜂の巣構造をもつ単原子厚の物質であり、単位格子中に2つの炭素原子が存在する。図1a中に、グラフェンにおける単位格子を示している。一般に劈開法により得られるグラフェンは、単層のものだけでなく、AB積層の複数層が同時に得られる場合が多い。その場合、10層を超えるとバルクグラファイトの電子状態に近づくことが報告されている。⁸⁾ グラフェンとは原則として単原子層のものを指すが、このような特性上の観点からGeimらは、単層、2層、および数層(3~10)の場合にグラフェンという言葉を用い、それ以上の層数ではグラファイト薄膜とみなすべきであると提案している。⁹⁾ グラフェンの構造に関しては、五

員環・七員環および空孔を含む欠陥が存在することが、高分解能電子顕微鏡観察により明らかとなっている。¹⁰⁾

また、グラフェン1層ではバンドギャップがないことから、^{3),4),7)} その電子状態を制御する必要がある。グラフェンの電子状態は、層数、積層秩序、電場印加、および基板との相互作用などによって制御できることがわかっている。¹¹⁾⁻¹³⁾ さらに、グラフェンをナノメートルサイズのリボ

図1 (a) グラフェン、(b) SiC上グラフェンの模式図。(Schematic diagrams of (a) graphene and (b) graphene layers on SiC.) 黒丸がC原子、灰丸がSi原子に対応している。格子定数は、 $a = 2.46 \text{ \AA}$ である。

ン状にした場合, その端の形状やリボン幅によって電子状態が変わり, ゼロであったバンドギャップが開いてくることが示された.^{14),15)} グラフェンをこのようリボン状に加工する方法としては, 鉄やニッケルなどのナノ粒子をグラフェン上に載せて加熱することにより, 特定のジグザグ端あるいはアームチェア端をもつように原子レベルでシャープに切断することが可能であることが報告されており, 応用に向けた一手法として期待される.^{16),17)}

グラフェンを実際に応用するうえでの問題点として, 作製方法と電子状態の制御性が挙げられる. グラフェンの特異な電子状態を明らかにした実験研究は, 劈開法により得たグラフェンを用いて行われた.^{1),2)} この方法では, グラファイト結晶に粘着テープを貼って引き剥がし, 酸化シリコンウェハーに押しつけることでグラフェンを得る.¹⁸⁾ これは非常に簡単な方法であり, その後の世界中での活発な研究につながった. しかしながら, この方法で得られるグラフェンは, 実験室レベルの研究には大変有効であるが, 工業的実用性に問題がある. また, Ni や Ru などの遷移金属表面に大面積グラフェンを気相成長させる方法もある.^{19),20)} この場合, 基板とのミスマッチにより生じる Ripple が電気特性に悪影響を与え,²¹⁾ トランジスタに応用するためには絶縁性基板に転写するなど多くのプロセスを必要とするため, よりよい方法の開発が求められる.

以上の背景から, SiC 基板上にグラフェンを形成する“SiC 表面分解法”が注目されている.²²⁾⁻³²⁾ 図 1b には, SiC 基板上数層グラフェンの模式図を示している. この方法では, SiC 結晶を真空中で加熱することにより, Si 原子が昇華し, 残存した C 原子が自己組織的にグラフェンを形成する. したがって, 良質かつ表面が平滑な SiC 単結晶基板を準備しておけば, ウェハースケールのグラフェンを絶縁性基板上に自発的に形成することが可能であると期待される. de Heer らのグループは, 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, 高い移動度をもつことを初めて示している.²³⁾ また, SiC 基板とグラフェンの相互作用によって, 電子状態を制御することも可能である. 具体的には, 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.²⁴⁾ 一方日比野らは, 低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) ならびに光電子顕微鏡を用いて, SiC 上グラフェンの層数同定やその結晶学的特徴について詳細に報告している.²⁸⁾⁻³⁰⁾ 特に彼らは, LEEM を駆使することで, SiC 上グラフェンの AB および AC 積層のバリエーションを見分けられることを示した.³⁰⁾ また, SiC 上グラフェンの半導体物性に関する実験結果が複数のグループによって報告され, 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.^{25),33)} これは, グラフェン中の欠陥や, SiC 基板との界面の状態が原因であると示唆されている.

ここで, SiC 上グラフェンの電子状態は, SiC とグラフ

ェンの界面の構造に強く依存することが理解されている.²⁶⁾ 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 線反射率測定および走査トンネル顕微鏡観察に基づく表面構造の検討は数多くなされてきた.^{23),25),26)} もの, 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. そこで本稿では, 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 1 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.^{31),32)} また, 最近の結果として, SiC 上グラフェンの形成過程に関する研究結果を報告する.

2. SiC 表面分解法によるグラフェン形成

SiC 表面分解法によるナノカーボン物質形成に関して, われわれはこれまでに, SiC (000 $\bar{1}$) 表面でカーボンナノチューブ (CNT) が形成される現象を見出し, その特徴について詳細に報告してきた.^{22),34),35)} 図 2a に, SiC (000 $\bar{1}$) 上 CNT 膜の TEM 像を示す. C 原子が露出した SiC (000 $\bar{1}$) 表面では, 高密度・高配向・高密着 CNT 膜が形成される. この SiC 基板上に形成された CNT 配向膜から得られた制限視野電子回折図形を図 2a 中に挿入している. 電子回折図形中, 黒矢印で示す回折斑点は, CNT の 0002 反射に対応し, その d 値は多層 CNT の層間隔に対応している. また, 白矢印で示した六回対称を有する回折斑点は, CNT におけるグラフェン面の構造に起因する 10 $\bar{1}0$ 反射に対応している. これら 0002 および 10 $\bar{1}0$ 反射の方位関係から, 本方法で得られる CNT は, ジグザグ型構造を選択的に有することが明らかになっている.

一方, Si 原子が露出した SiC (0001) 表面では, 図 2b に示すようにグラフェンがエピタキシャルに形成される. 図では, SiC 上に 3 層のグラフェンが暗い線上コントラストとして観察されている.

SiC 上グラフェン試料の作製は, 以下に示す手順に従って行った. まず, 市販の on-axis 6H-SiC および 4° off 4H-SiC 単結晶 (0001) 基板を 1 × 2 mm² に切断し, 酸素雰囲気中 1200 °C でのアニールおよびフッ酸での酸化膜除去を繰り返すことにより, その表面を洗浄した. その後, グラファイトヒーターを備えた真空炉を用いて, 真空度 10⁻⁴ ~ 10⁻⁶ Torr, 温度 1350 ~ 1500 °C で加熱することで, グラフェンを形成した.

TEM 観察用試料は, Ar イオンシニング法により作製した. 試料の観察は, JEM-2010 型ならびに Topcon EM-002B 型透過型電子顕微鏡を用いて, 加速電圧 200 kV にて室温で行った.

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 1 原理計算を合わせて行った.^{36),37)} 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

図2 (a) SiC 上CNT, (b) SiC 上グラフェンの透過型電子顕微鏡像。(TEM images of (a) CNT-on-SiC and (b) graphene-on-SiC.)

図3 SiC 上グラフェン。(Graphene on SiC.) (a) 1350 °C × 0.5 時間, (b) 1450 °C × 0.5 時間, (c) 1400 °C × 1.0 時間, (d) 1500 °C × 0.5 時間.

の方位関係としては、 (2×2) グラフェン / $(\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ)$ 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。さらに、最適化されたパラメータを用いて、高分解能 TEM 像のシミュレーションを WinHREM プログラムにより行った。³⁸⁾ なお、本稿における結晶構造描画には、VESTA および Nanotube Modeler を用いた。^{39),40)}

3. グラフェン/SiC 界面構造の透過型電子顕微鏡観察

図3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, および (d) 9 層のグラフェンが観察される。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ものの、1500 °C 以上の高温では (d) のように急激に層数が増加し、不均

一さも増すことがわかった。本研究で得られた SiC 上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。前述したように、SiC 上グラフェンの電子状態は、界面構造によって強く影響を受けることが示されている。したがって、この界面構造を明らかにすることの重要性が予見される。以下に界面層における結晶学的特徴について詳述する。

図4に、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。右側には各原子層の層間距離を示し、また各層に番号を付けた。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

図4 グラフェン/SiC界面構造の透過型電子顕微鏡像。(High-resolution TEM images of the interface between graphene and SiC.) (a) Type-1, (b) Type-2.

スー 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、そのすべてが基本的にType-1あるいはType-2のどちらかの構造をもつことがわかった。構造モデルの詳細については、4節で詳しく述べる。

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4b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。具体的な層間距離としては、(a)におけるLayer-1とSiCの間隔は2.9 Åである一方、(b)では2.3, 1.8 Åとまったく異なる値をもっている。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の違いを区別することができる。両図におけるもう1つの興味深い特徴は、Layer-2と3の層間隔が、それより下の層間隔よりも、またバルクグラファイト結晶における層間隔3.4 Åよりも長くなっていることである。これは、表面において構造の緩

図5 界面構造Type-1とType-2におけるSiCバイレイヤーの分解様式。(Models of decomposition of SiC bilayers forming interface structures type-1 and type-2.)

図6 界面構造の模式図と状態密度図。(Schematic diagrams of the interface structures and calculated density of states.)

和が生じたことによると理解される。すなわち、グラフェン最上層は下の層から離れている傾向がある。実際、長時間の電子線照射によってこの表面緩和が助長され、最上層が剥がれる現象がしばしば観察された。

4. 第1原理計算による界面構造の検討

ここでは、SiCとグラフェンの界面構造、特に図4aとbの違いについて、SiCの表面分解過程における遷移状態という観点から検討する。SiC上グラフェンは、真空中高温下でSi原子が除去された後のC原子によって形成される。ここで、Si-C原子間は共有結合により結合しており、非常

に安定である。そのため、Si 原子の除去は、最表面 SiC バイレイヤーで最初に生じ、その後 SiC バイレイヤーが 1 層ごとに整然と分解することが、グラフェンの形成に役立っている。ここで、SiC バイレイヤーとは、図 5a 中に示すように、Si および C の 2 原子からなる層を指す。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、SiC バイレイヤー約 3 層が必要であることがわかる。これは、SiC の分解に際して、3 種類の遷移状態が存在する可能性を示唆している。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 種類の界面構造が現れることが予想される。図 5a および b には、それぞれ SiC バイレイヤー 3 層および 1 層が分解することで形成される様子を模式的に示している。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 1 原理計算による検討を行った。

われわれはまず、SiC (0001) 面上に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。これは、図 5a に示すように SiC バイレイヤー 3 層が分解した場合に対応する。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 6a, a', および a'' に示す。また、図 4a 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。図 4a 挿入図からわかるように、3 層の C 原子層が、バルクグラファイトのそれとほぼ等しい層間隔をもって積層している。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 4a 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、従来の報告どおり 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、この層は電氣的に不活性なバッファレイヤーとして振る舞うことが理解されている。²⁷⁾ また、図 6a'' 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。

次にわれわれは、図 5b に示すように、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検討する。最適化後の構造を図 6b, および b' に示す。図 4b 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。図 6b' からわかるように、面内での C 原子数密度は、a' のそれに対して約 1/3 になっている。層間距離は、Layer-1 と 0 間で 2.4 Å, Layer-0 と SiC 間

で 1.9 Å であり、図 4b における実験値 2.3, 1.8 Å と非常に近い値を示すことがわかった。すなわち、Type-2 構造は、SiC バイレイヤー 1 層が分解して生じた遷移状態であると考えられる。また、図 6b' から、Layer-0 の C 原子は面内において、直下の Si 原子との共有結合を維持しながら、その上のグラフェン層における六員環の中央に向かって変位していることがわかる。これは図 4b において矢印で示した Si-C 結合の傾斜に対応している。図 6b'' 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もち、金属的な特徴をもつことがわかる。

さらに、もう 1 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。この場合の構造を図 6c および c' に、状態密度を c'' に示す。構造最適化の結果、図 6c' に示すように Layer-0 の C 原子は六方格子を形成し、グラフェンの場合の約 2/3 の面内原子密度をもつ。この六方格子は、SiC バイレイヤーの格子とよく似ている。このことは、Layer-0 の C 原子がダイヤモンドナな sp³ 結合をもつことを示している。状態密度 c'' から、この状態は約 0.11 eV のギャップをもつものの、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、それぞれ図 5a および b に示すように、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。このような構造については、最近影島らにより、SiC バイレイヤー 1 層分ずつの C 原子が SiC 上に供給されたときの構造に対して第 1 原理計算による詳細な検討が行われている。⁴¹⁾

5. SiC 上グラフェンの形成過程

SiC 上グラフェンの応用には、より高品質で大面積なグラフェンの作製が不可欠であり、そのためには、SiC 上グラフェンの形成過程について明らかにする必要がある。グラフェン形成過程については、SiC のステップ近傍でグラフェン層数が比較的多く観察される²⁵⁾ ことから、ステップにおいて核生成することが理解されているものの、その詳細についてはいま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を報告する。⁴²⁾

図 7 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、SiC ステップを覆うように 4 層程度の曲率をもったグラフェンが観察される。テラス領域に明瞭なコントラストをもって広がっていないことから、ここでステップにおけるグラフェンの核生成が生じたと考えられる。続いて b では、比較的広い領域にわた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、a と同様に、SiC のステップを覆うようにグラフェンが曲率をもつて積層していることに加え、テラス領域にも広がっ

図7 SiC ステップ近傍でのグラフェンの透過型電子顕微鏡像。(TEM images of graphene layers around the SiC step.)

ている。図aと合わせて考えると、これ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。aとdからわかるように、ステップ付近での曲率をもったグラフェンは、図中の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いる。また、図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とがわかる。また、矢印で示したように、SiC中に暗いコントラストが観察され、何らかの欠陥が存在することがわかる。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、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、矢印で示すSiCステップ上に、不明瞭ながら3層のグラフェンが存在するものの、その左側では6層、右側では5層と層数が異なっている。これは、左側のステップ上に曲率をもって存在する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。図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。ここで、矢印で示すように、最上層のグラフェンが電子線照射によって剥がれる現象がここでも観察された。

以上の実験結果を踏まえて検討したSiC上グラフェン形成過程のモデルを図8に示す。ここで、波線の丸で示した領域のローマ数字は、図7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もったグラフェンが形成される。実際には、3～5層のグラフェンが形成されていることが多い。その後、(c) 最上層がステッ

図8 SiC上グラフェン形成過程の模式図。(Schematic diagrams of the formation process of graphene on SiC.)

プ上側のテラス上に成長していく。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も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。グラフェンは基本的にSiC基板全体を覆うように形成されるものの、ステップ付近では、以上の現象が連続的に生じているため、上記の図や(h)のように、グラフェンの不連続などの欠陥が生じることが比較的多い。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。

6. おわりに

本稿では、二次元物質としての特異な物性に対する学術的興味に加えて、応用面でも次世代半導体材料として非常に期待される、SiC表面分解法により形成されるグラフェンにおける界面の構造と形成過程について明らかにした。SiC(0001)表面上グラフェンに関しては、バンドギャップの有無についても議論が続いており、また欠陥や基板との相互作用によってグラフェンのポテンシャルを反映した電子移動度が出ないことが報告されるなど、いまだ明らかになっていないことは多い。また、SiC(000 $\bar{1}$)面上グラフェンでは、(0001)面に対して数倍高い移動度が測定されている³³⁾ものの、その界面構造については不明のままである。今後はこれら未解決の問題を、透過型電子顕微鏡を用いて明らかにし、SiC上グラフェンの応用へと展開していきたい。

謝 辞

本研究は、旭硝子財団の研究助成を受けて行われた。

文 献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: *Science* **306**, 666 (2004).
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov: *Nature* **438**, 197 (2005).
- 3) T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 777 (2005).
- 4) 安藤恒也, 中西 毅:「カーボンナノチューブと量子効果」, 岩波書店 (2007).
- 5) S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Shedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak and A. K. Geim: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- 6) X. Hong, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136808 (2009).
- 7) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim: *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- 8) B. Partoens and F. M. Peeters: *Phys. Rev. B* **74**, 075404 (2006).
- 9) A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- 10) A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita and S. Iijima: *Nature* **430**, 870 (2004).
- 11) S. Latil and L. Henrard: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 036803 (2006).
- 12) M. Aoki and H. Amawashi: *Solid State Commun.* **142**, 123 (2007).
- 13) Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen and F. Wang: *Nature* **459**, 820 (2009).
- 14) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- 15) M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang and P. Kim: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- 16) S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis and A. T. C. Johnson: *Nano Lett.* **8**, 1912 (2008).
- 17) L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan: *Nano Res.* **1**, 116 (2008).
- 18) A. K. ギム, P. キム: 日経サイエンス **76**, 2008 年 7 月号.
- 19) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 768 (1990).
- 20) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. -H. Ahn, P. Kim, J. -Y. Choi and B. H. Hong: *Nature* **457**, 706 (2009).
- 21) A. L. V. Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, Jr., J. J. Hinarejos, F. Guinea and R. Miranda: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056807 (2008).
- 22) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 531 (2000).
- 23) C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. de Heer: *Science* **312**, 1191 (2006).
- 24) S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. -H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto and A. Lanzara: *Nat. Mater.* **6**, 770 (2007).
- 25) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and Th. Seyller: *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
- 26) J. Hass, W. A. de Heer and E. H. Conrad: *J. Phys.: Cond. Matt.* **20**, 323202 (2008).
- 27) F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud,

- P. Mallet, J. -Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad and L. Magaud: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
- 28) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi: *Phys. Rev. B* **77**, 075413 (2008).
 - 29) H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi, F. Maeda, F. -Z. Guo, and Y. Watanabe: *Phys. Rev. B* **79**, 125437 (2009).
 - 30) H. Hibino, S. Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase and H. Yamaguchi: *Phys. Rev. B* **80**, 085406 (2009).
 - 31) W. Norimatsu and M. Kusunoki: *Chem. Phys. Lett.* **468**, 52 (2009).
 - 32) W. Norimatsu and M. Kusunoki: *J. Nanosci. Nanotech.*, in press.
 - 33) J. Kedzierski, P. -L. Hsu, P. Healey, P. W. Wyatt, C. L. Keast, M. Sprinkle, C. Berger and W. A. de Heer: *IEEE Trans. Electron Devices* **55**, 2078 (2008).
 - 34) M. Kusunoki, M. Rokkaku and T. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2620 (1997).
 - 35) M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko and M. Ito: *Phil. Mag. Lett.* **79**, 153 (1999).
 - 36) X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Funchs, G. -H. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Terrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghoser, J. -Y. Raty and C. D. Allan: *Comput. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
 - 37) See <http://www.abinit.org> for the official developer website.
 - 38) K. Ishizuka and N. Uyeda: *Acta Cryst. A* **33**, 740 (1977).
 - 39) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).
 - 40) See <http://www.jcrystal.com/products/wincnt/> for the official website of Nanotube Modeler.
 - 41) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase and H. Yamaguchi: *Appl. Phys. Exp.* **2**, 065502 (2009).
 - 42) W. Norimatsu and M. Kusunoki: *Physica E*, in press.

プロフィール

乗松 航 Wataru NORIMATSU
名古屋大学エコトピア科学研究所
EcoTopia Science Institute, Nagoya University
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan
e-mail: w_norimatsu@esi.nagoya-u.ac.jp
(財) ファインセラミックスセンター
Japan Fine Ceramics Center
〒456-8587 愛知県名古屋市熱田区六野 2-4-1
2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-8587, Japan
最終学歴: 早稲田大学理工学研究科博士後期課程
専門分野: 回折結晶学, 固体物理
現在の研究テーマ: ナノカーボン物質の物性と構造

楠 美智子 Michiko KUSUNOKI
名古屋大学エコトピア科学研究所
EcoTopia Science Institute, Nagoya University
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan
e-mail: kusunoki@esi.nagoya-u.ac.jp
(財) ファインセラミックスセンター
Japan Fine Ceramics Center
〒456-8587 愛知県名古屋市熱田区六野 2-4-1
2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-8587, Japan
最終学歴: 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程
専門分野: 結晶回折学
現在の研究テーマ: ナノカーボン材料の創製と構造評価