微細加工基板へのグラフェンのエピ成長による 擬電磁場の創出[†]

吹留博一¹・小嗣真人²・川合祐輔³・井出隆之¹・大河内拓雄²・木下豊彦²・末光真希¹

¹東北大学電気通信研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1

²高輝度光科学研究センター ☎ 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

³東北大学大学院工学研究科 ☎ 980-8578 宮城県仙台市青葉区青葉 6-6-01

(2013 年 3 月 15 日受付; 2013 年 4 月 18 日掲載決定)

Emergence of Pseudoelectromagnetic Field in Epitaxial Graphene on Microfabricated Substrate

Hirokazu FUKIDOME¹, Masato KOTSUGI², Yusuke KAWAI³, Takayuki IDE¹, Takuo OHKOUCHI²,
Toyohiko KINOSHITA² and Maki SUEMITSU¹

¹Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kohoto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

³School of Engineering, Tohoku University, 6-6-01 Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578

(Received March 15, 2013 ; Accepted April 18, 2013)

Graphene is the promising material for the next-generation devices owing to its novel electronic property which is governed by “slow” relativistic quantum theory. The theory tells that pseudospin responds to pseudoelectromagnetic field emerged by strain. In this paper, we have studied the pseudoscalar potential in epitaxial graphene grown on microfabricated SiC substrates (μ -EG). It is clarified by low-energy electron microscopy and Raman spectroscopy that pseudoscalar potential emerges in μ -EG due to interfacial strain, and is controlled by the microfabrication pattern.

KEYWORDS : Pseudospin, pseudoelectromagnetic field, strain, graphene, SiC

1. は じ め に

2020 年頃にシリコンテクノロジーが極限に達することから、シリコンの次に来るべき次世代半導体材料・デバイスの探索が急務となっている。この次世代デバイス候補として、炭素原子が蜂の巣状に配列した二次元物質：グラフェンは有望視されている^{1,2)}。

グラフェンの興味深い物性は、単位胞内に炭素原子が二個存在することに由来して、電子が Dirac 方程式に従うことに由来する³⁾。この Dirac 方程式は、グラフェンに固有の物理量である擬スピン (Ψ) を用いて、Fig. 1 中の式 (1) のように表される^{3,4)}。

擬スピンは、実スピンと同じく二成分スピノールであ

るが、実スピンのスペクトル微細構造を生じる相対論的な効果に因る磁場に応答する固有角運動量として導入されたのに対し⁵⁾、擬スピンは隣り合う炭素原子上での波動関数の偏りに由来する物理量である^{3,6)}。

擬スピンと応答する (ゲージ) 場が、擬電磁場である。この擬電磁場は応力により創出される⁷⁻¹⁰⁾。応力によりもたらされる格子変位が、グラフェン系に対する摂動となる。その結果、ハミルトニアンは、式 (2) のようになる。ここで、非対角項に現れる A は擬ベクトルポテンシャルと呼ばれる。擬ベクトルポテンシャルは、応力による隣り合う炭素原子間の飛び移り積分の変調により生じるものであり、歪テンソルの剪断成分に比例する¹⁰⁾。それに対して、対角項に現れる擬スカラーポテンシャルは、応力による電子密度の再分布に由来する¹⁰⁾。この擬スカラーポテンシャルは、圧縮応力による局所的な格子変位量 ($\bar{u}$) に比例し¹¹⁾、Fig. 1 中の式 (3) のよう

[†] 第 32 回表面科学学術講演会 (2012 年 11 月 20 日~22 日) にて発表

E-mail : fukidome@riec.tohoku.ac.jp

$$H = \begin{pmatrix} 0 & v_F(k_x + ik_y) \\ v_F(k_x + ik_y) & 0 \end{pmatrix} \Psi = E\Psi \quad (1)$$

Application of Strain
in Graphene

$$H = \begin{pmatrix} V & v_F(k_x - ik_y) + A^* \\ v_F(k_x + ik_y) + A & V \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$V = V_0 u \quad (3)$$

Fig. 1. Modulation of Dirac equation under strain field.

に表される。この擬スカラーポテンシャルは仕事関数と等価なものとなり¹²⁾、種々の表面科学的手法により測定することが容易である。

実際に、擬電磁場が発生していると考えられる系として、SiO₂/Si 基板上へ転写したグラフェンがあげられる。このグラフェンは撓んでおり¹⁰⁾、この撓みがグラフェン中に応力を引き起こす。その結果、擬電磁場が発生する。擬磁場により、グラフェン中のキャリアは、数テスラの実磁場¹³⁾や数百 mV 程度¹⁴⁾の電場を感じているかのように振舞う。ゆえに、擬電磁場はグラフェンの電子物性・素子特性に影響を及ぼすこととなる。

擬電磁場が発生していると考えられるもう一つの系として、SiC 基板上にエピタキシャル成長させたグラフェン (EG) が考えられる。その理由は、SiC とグラフェンの熱膨張係数差が大きいため、EG 中に圧縮応力が生じるからである¹⁵⁾。ゆえに、EG は、擬電磁場の創出および制御にとってのモデル系であると考えられる。

以上のことから、本研究では、擬電磁場の創出および制御法を目的とした、微細加工 SiC 基板上グラフェン (μ -EG) の擬スカラーポテンシャルの研究を行った。

2. 実 験

2.1 μ -EG の作製

SiC 基板の微細加工は、電子ビームリソグラフィと高速原子線エッチング (FAB) を組み合わせて行った^{16~18)}。パターンサイズは 100 nm~10 μ m の大きさであり、エッチング深さは~100 nm である。このようにして作製した SiC 微細加工基板を Ar 雰囲気下で加熱することにより基板表面に μ -EG を作製した¹⁷⁾。

2.2 μ -EG の構造・物性の微視的な評価

グラフェンの微視的構造 (層数分布) の観察のために、低速電子顕微鏡 (LEEM) および光電子顕微鏡 (PEEM) を用いた X 線吸収像および顕微 X 線吸収スペクトル (μ -XAS) 測定を行った。これらの X 線吸収測定においては、X 線吸収過程において放出される Auger

電子を PEEM の電子光学系を用いて収集する方法を採用した。グラフェン中の応力測定は、Raman 分光顕微鏡を用いて行った^{17,19)}。グラフェンの擬スカラーポテンシャル (仕事関数) は、Raman 顕微鏡および LEEM を用いた顕微電子反射率分光により測定した。

3. 結果および考察

3.1 μ -EG の微視的な構造のパターンサイズ依存性

Fig. 2 (a) に μ -EG の LEEM 像を示す。この像におけるコントラストは微視的な層数分布を反映する。顕微電子反射率測定から^{17,20)}、明領域は一層グラフェン、暗領域は多層グラフェン領域であると推論される。Fig. 2 (b) に、SiC 表面近傍の Si 原子からの SiK 吸収端 (1845 eV) での X 線吸収像を示す。この像において、LEEM 像と対応するコントラストが観察される。この X 線吸収像の画像解析により得られた明領域および暗領域からの SiK 吸収端近傍の顕微 μ -XAS を Fig. 2 (c) に示す。暗領域からのスペクトル強度が低下していることが、明領域からのスペクトルとの比較により明らかである。このスペクトル強度の低下は、この領域の SiC 上のグラフェンが明領域と比べて厚いため真空中へ飛び出す Auger 電子が減衰するというにより説明される。この X 線吸収像中において、微細加工を施していない領域および大きなパターン領域 (Fig. 2 (b) 中のパターン 1 および 2) においては、像コントラストが観測されていることから、グラフェンが微視的な層数分布を有することがわかる。一方、小さなパターン領域 (Fig. 2 (b) 中のパターン 3) においては、像コントラストが消失していることから、グラフェンが微視的な層数分布を有していないことが示唆される。以上の結果から、SiC 基板微細加工のパターンが小さくなると、層数分布のないエピタキシャルグラフェンが得られることが明らかとなった。

Fig. 3 に、ステップの後退方向とパターン形状による μ -EG の微視的な層数分布の変化に関する LEEM 観察結果を示す¹⁷⁾。微細パターンがない領域もしくは微細パターンが大きい領域では、SiC 表面にステップが存在し、そのステップ近傍にグラフェンの微視的な層数分布が存在する。ステップの後退方向である $[11\bar{2}0]$ 方向のパターン幅が十分狭くなると、層数分布のない均一な一層グラフェンが形成される (Fig. 3 (a) and (b))。一方、ステップ後退方向と垂直の $[1100]$ 方向のパターン幅を狭くしても、微視的な層数分布は抑制されないことが明らかとなった (Fig. 3 (c) and (d))。

以上の結果から、 μ -EG のエピ成長、すなわち、SiC 表面からの Si の優先的昇華に伴い後退するステップが

Fig. 2. (color online). Nanoscopic observation of epitaxial graphene on microfabricated 6H-SiC (0001). (a) LEEM image taken by collecting electron whose energy is 2.5 eV with field of view of 30 μm . (b) X-ray absorption image at Si-K edge with field of view of 30 μm . The photon energy for the imaging is 1845 eV. (c) Site-selective X-ray absorption spectroscopy near Si K-edge from white and gray regions in (b).

Fig. 3. (color online). (a, b) LEEM and AFM images of μ -EG on the patterns whose side lengths vary in the direction of $[11\bar{2}0]$, respectively. (c, d) LEEM and AFM images of μ -EG on the patterns whose side lengths vary in the direction of $[1100]$, respectively. Reproduced from Applied Physics Letters ©2012, with permission from American Institute of Physics.

微細パターンの縁に掻き集められる結果、ステップ・フリーの大きなテラスが形成され、層数分布のない単層グラフェンが形成されることになると推論される (Fig. 4)。類似の研究として、微細加工 Si 基板上での Si 昇華による巨大テラス面 (直径 10 μm 以上) の形成に関す

Fig. 4. (color online). Schematics how the step-free SiC and homogeneous epitaxial graphene are obtained by confining surface reaction in the case of rectangular pattern.

Fig. 5. (color online). LEEM image of μ -EG and microscopical electron reflectivity spectra of μ -EG whose widths of the rectangular pattern in the direction 1 μm , 3 μm , 7 μm , and that of EG on non-fabricated region. Reproduced from Applied Physics Letters ©2012, with permission from American Institute of Physics.

る報告がある^{21,22)}。この研究と比して、今回のグラフェンのエピ成長の場合のテラス幅 ($< 3 \mu\text{m}$) は、一桁程度小さい。このような空間的に制限された表面に形成されるテラス幅は、反応種の表面拡散距離により決まる²²⁾。よって、本研究でのテラス幅が小さい理由は、エピ成長の際の昇華 Si 原子の表面拡散距離が小さいためであると考えられる。 μ -EG の場合での表面拡散距離が小さい原因は、昇華する Si 原子が、最表面より下の層を拡散してから真空側へ抜け出さねばならないということに起因すると考えられる。

3.2 μ -EG の仕事関数のパターンサイズ依存性

上記のようにして作製された μ -EG の一層グラフェンの仕事関数のパターンサイズ依存性を、微視的な電子反射率測定により調べた (Fig. 5)¹⁷⁾。Fig. 5 から、パターンサイズの減少により、一層グラフェンの電子反射率スペクトルの Dip 位置が低エネルギー側にシフトすることがわかる。この Dip が現れる理由は、EG に入射される電子のエネルギーが、(一層) グラフェンが深さ V で厚さ d の有限戸型ポテンシャルとして働くことにより形成される量子井戸準位と一致する場合、電子の透過率が最大 (反射率が最小) となることに由来する²⁰⁾。ゆえ

Fig. 6. (color online). AFM image and Raman microspectroscopy of μ -EG.

に、この Dip 位置は、電子がグラフェン内で感じるポテンシャル V 、近似的には仕事関数により決まる。実際、Dip 位置と仕事関数に相関があることが、光電子顕微鏡を用いた微視的な仕事関数測定により明らかにされている¹⁸⁾。よって、**Fig. 6** に示すように、パターンサイズの減少とともに、 μ -EG の仕事関数が増加することが明らかとなった。

このような仕事関数の増加をもたらす理由の一つとして、パターンサイズの減少による高品質化、すなわち、グラフェン中の（帯電した）欠陥密度の減少があげられる。しかしながら、微細加工なしの SiC 基板上の EG の品質と仕事関数の関係に関する既報²³⁾によると、EG の高品質化（欠陥密度の減少）に伴い、仕事関数が減少することが明らかとなっている。よって、今回の結果を、グラフェン中の欠陥密度の変化と関連付けることはできない。

3.3 応力を介した格子変形による μ -EG の擬スカラーポテンシャルの変調

Fig. 6 のような結果を説明する残された理由としてあげられるのが、表面応力による擬スカラーポテンシャルの変調である。すなわち、式(3)により、応力の発現によるグラフェンの格子変形に伴う電子密度の再分布に起因して擬スカラーポテンシャル（仕事関数）が変調されることが予測される。実際に、グラフェンの応力が変化しているかどうかを調べるために測定した顕微 Raman スペクトルを **Fig. 7** に示す。2700 cm^{-1} 付近に現れる G' ピーク位置は、応力により決まる^{18,19)}。ゆえに、パターンサイズの減少とともに、G' バンドがブルーシフトすることがわかる。このことは、パターンサイズの減少とともに、圧縮応力が増大することを意味する。グラフェン中の圧縮応力により擬スカラーポテンシャルが増大することが、理論計算により示されている¹²⁾。この計算結果は、**Fig. 6** で示された仕事関数の変化が、応力による

Fig. 7. (color online). AFM image and Raman microspectroscopy of μ -EG.

電子密度の再分布によってもたらされるものだという推論を定性的に支持し得るものである。

4. ま と め

微細加工 SiC 基板上でのグラフェンのエピ成長によりグラフェンの高品質化、すなわち、微視的な層数分布の抑制に成功した。さらに、グラフェンにかかる応力が微細パターンにより変調されることにより、グラフェンの擬スカラーポテンシャルが制御され得ることを示す結果を得た。ただし、さらなる理論との定量的な比較が必要である。

謝 辞

本研究の一部は、基盤研究 (C) (課題番号：23560003) および村田学術振興財団助成金による支援を受けた。また、本研究の一部は、SPring-8 の理研・物理科学ビームライン BL17SU に設置されている分光型低速光電子顕微鏡を用いて行われた (課題番号：2012A1626, 2012B1752)。

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) F. Schwierz : Nature Nanotech. **5**, 487 (2010).
- 3) A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim : Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- 4) P.R. Wallace : Phys. Rev. **71**, 622 (1947).

- 5) L.H. Thomas : Nature **117**, 514 (1926).
- 6) K. Sasaki and R. Saito : Prog. Theor. Phys. Suppl. **176**, 253 (2008).
- 7) H. Suzuura and T. Ando : Phys. Rev. B **65**, 235412 (2002).
- 8) J.L. Mañes : Phys. Rev. B **76**, 045430 (2007).
- 9) M.A.H. Vozmediano, M.I. Katnelson and F. Guinea : Phys. Rep. **496**, 109 (2010).
- 10) M.I. Katnelson : "Graphene—Carbon in Two Dimensions—" (Cambridge University Press, Cambridge, 2012).
- 11) N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasiguri, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Castro Neto and M.F. Crommie : Science **329**, 544 (2010).
- 12) S. Choi, S. Jhi and Y. Son : Phys. Rev. B **81**, 081407 (R) (2010).
- 13) N.-C. Yeh, M.-L. Teague, S. Yeom, B.L. Standley, R.T.-P. Wu, D.A. Boyd and M.W. Bckrath : Surf. Sci. **605**, 1649 (2011).
- 14) M. Gibertini, A. Tomadin, M. Polini, A. Fasolino and M.I. Katnelson : Phys. Rev. B **81**, 125437 (2010).
- 15) N. Ferralis, R. Maboudian and C. Carraro : Phys. Rev. Lett. **101**, 156801 (2008).
- 16) T. Ide, Y. Kawai, H. Handa, H. Fukidome, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, Y. Enta, T. Kinoshita and M. Suemitsu : Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 06FD02 (2012).
- 17) H. Fukidome, Y. Kawai, F. Fromm, M. Kotsugi, H. Handa, T. Ide, T. Ohkouchi, H. Miyashita, Y. Enta, T. Kinoshita, Th. Seyller and M. Suemitsu : Appl. Phys. Lett. **101**, 041605 (2012).
- 18) H. Fukidome, Y. Kawai, H. Handa, H. Hibino, H. Miyashita, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, M.-H. Jung, T. Suemitsu, T. Kinoshita, T. Otsuji and M. Suemitsu : Proc. IEEE (2013) , accepted for the publication.
- 19) F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldemann, M. Hundhausen, H.B. Weber and Th. Seyller : Appl. Phys. Lett. **99**, 122106 (2011).
- 20) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi : Phys. Rev. B **77**, 07513 (2008).
- 21) Y. Homma, N. Aizawa and T. Ogino : Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L241 (1996).
- 22) P. Finnie and Y. Homma : J. Vac. Sci. Technol., A **18**, 1941 (2000).
- 23) E. Rotenberg, A. Bostwick, T. Ohta, J.L. McChesney, Th. Seyller and K. Horn : Nature Mater. **7**, 258 (2008).