単結晶グラフェン基板の創製に向けた SiC 上エピタキシャル少数層グラフェンの層数解析

日比野浩樹*¹・影島 博之*¹・永瀬 雅夫*¹

Analysis of Number of Layers in Epitaxial Few-Layer Graphene Grown on SiC towards Single-Crystal Graphene Substrate

Hiroki HIBINO, Hiroyuki KAGESHIMA and Masao NAGASE

NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation, 3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198, Japan

(Received September 6, 2009, Accepted October 28, 2009)

We review our research toward single-crystal growth of epitaxial few-layer graphene (FLG) on SiC substrates, in which surface electron microscopy techniques have played essential roles. We have established a method for evaluating the number of graphene layers microscopically using low-energy electron microscopy. The number-of-layers dependence of the work function and C1s binding energy is determined using photoelectron emission microscopy. We use LEEM and thermionic electron emission microscopy to investigate the growth processes of epitaxial FLG. Uniform bilayer graphene a few micrometers in size is obtained by annealing in UHV.

1. はじめに

シリコン MOS トランジスタの微細化が限界に近づきつつある中、それに代わる論理素子やエレクトロニクス材料の探索が活発になっている。炭素原子が蜂の巣状に二次元に配列したグラフェンは、グラファイトの一原子層に対応するとともに、フラーレン、ナノチューブの基本構成単位で、長く理論研究の対象であったが¹⁾、2004年に初めて、バルクグラファイトからの機械的な剥離（剥離法）により創出された²⁾。以来、その優れた電気伝導特性と平面型微細加工技術との整合性から、ポストシリコンのエレクトロニクス材料の有力候補とみなされている。

特に、室温での巨大なキャリア移動度（240 K での実測値 $120000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ³⁾、予測値 $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁴⁾）は、シリコンの100倍以上に達し、MOSFET チャネル代替材料、高周波素子応用への期待値は高い。グラフェンの電気伝導は、炭素原子の p_z 軌道に由来する π および π^* バンド中の電子が担う。これらのバンドは、六角形のブリルアンゾーンの角（K 点）で、直線的に交差する。交差点はディラック点と呼ばれ、中性なグラフェンでは、フェルミレベルに一致する。理想的なグラフェンは、FET 動作に不可欠な半導体ギャップを持たず、ギャップ形成はグラフェンエレクトロニクスへの大きな課題である。ギャップ形成法として、ナノリボン中の量子閉じ込めへの期待は高いが、エッジの乱れによる散乱は難問である⁵⁾。また、単層とともに複数層のグラフェンも、層数に応じた電子構造が特異な物性を導くことに加え⁶⁾、電界がバンドギャップを作り出すことから⁷⁾、物性とデバイス応用の両面で重要である。

剥離法は、グラファイト小片を粘着テープで繰り返し劈開して薄層化した後、熱酸化膜を形成した Si 基板上に転写することにより、グラフェンを作製する手法である。Si 熱酸

化膜の厚さを適切に選ぶことにより、光学顕微鏡で少数層グラフェン（FLG）の層数を特定できる⁸⁾。剥離グラフェンは、バルク材料を起源とするため高品質であることに加え、作製に特殊な装置が不要なため、今後も、FLG の基礎物性解明やデバイス動作確認に欠かせない。しかしながら、多数の薄片中に偶然得られる通常高々数 $10 \mu\text{m}$ サイズの FLG は、デバイス集積には適さない。グラフェンデバイスの実用化には、剥離法に代わる大面積グラフェン作製技術が不可欠である。

このため、容易にスケールアップが可能な製造法として、FLG のエピタキシャル成長に関心が集まっている。現在活発に研究されている二種類の成長法の一つが、Ni や Cu 等の金属基板上に FLG を化学気相成長法または表面偏析により成長させる手法である⁹⁻¹³⁾。電子デバイス応用には、FLG を金属基板から他の絶縁性基板に転写する必要があるが、既にいくつかのグループから報告例がある¹⁰⁻¹³⁾。しかしながら、高品質なグラフェン成長に必要とされる高価な単結晶金属基板は、この手法の産業化の障害となりうる。

もう一つ成長法が、加熱により SiC 基板から Si 原子を選択的に脱離させ、表面に残った C 原子をグラフェンとして成長させる手法である。古くから知られている現象であるが^{14,15)}、グラフェンへの期待により、これまでに無関心が高まっている。SiC はワイドギャップ半導体であるため、SiC 上の FLG はこのままグラフェンデバイス集積用の基板となりうる。

SiC 上の FLG 成長は、これまで主に、SiC (0001) と SiC (000 $\bar{1}$) の二種類の極性表面で行われてきた。バルク終端した SiC (0001) と SiC (000 $\bar{1}$) 表面は、Si 原子と C 原子が最表面に存在するため、それぞれ Si 面および C 面と呼ばれる。Si 面と C 面では、加熱による表面構造変化に違いがあるだけでなく、成長した FLG の特性も異なる。Si 面と C 面を比較すると、層数制御性は Si 面において優れる¹⁶⁾。C 面では、容易に多層グラフェンが形成され、それぞれの層は面内回転の乱れを含む¹⁴⁾。このため、多層グラフェンであって

*¹ NTT 物性科学基礎研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1)

も K 点での直線的な分散を保持する¹⁷⁾。キャリア移動度は、剥離グラフェンと同程度に高いが^{18,19)}、FLG 中では電界が短距離で遮蔽されるため²⁰⁾、外部電界によるキャリア濃度の制御は難しい。

一方、Si 面では、少数層グラフェンがエピタキシャル成長し、最表面のグラフェンは基板ステップや層数の異なる領域の境界を越えて連続である²¹⁾。FLG と SiC 基板の相互作用が、半導体ギャップを形成するという利点からも^{22,23)}、単結晶 FLG 基板の創製には、Si 面が有利である。しかしながら、Si 面上のエピタキシャル FLG に関して、典型的には 2000 cm²/Vs 程度²⁴⁾の低いキャリア移動度しか得られていない。

SiC 上に産業応用可能なレベルのエピタキシャル FLG 基板を創製するためには、二つの大きな課題がある。一つは、現状のエピタキシャル FLG が層数分布を持つことである。FLG の電子特性は層数に依存するため、所望の層数の FLG を大面積かつ均一に成長する技術が不可欠である。この目的に、グラフェン層数をミクロスコピックに決定する手法が欠かせない。成長中にエピタキシャル FLG の層数分布がどのように発展するかを理解することによって始めて、成長機構の解明や成長条件の最適化が可能となる。第二の課題は、剥離 FLG から顕著に劣る電気伝導特性である。FLG と SiC 基板の相互作用は、ギャップ創出という利点の一方、移動度の低下をもたらしている可能性がある。SiC 基板がグラフェンの電子特性に及ぼす影響の理解に基づき、電子構造、伝導特性の制御を行う必要がある。本論文では、これらの課題の克服に向けた我々のこれまでの取り組みを、表面電子顕微鏡を用いた結果を中心に概説する。

2. 実験条件

6H-SiC (0001) および 4H-SiC (0001) 基板を、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) 装置中で、超高真空中で加熱することによりエピタキシャル FLG を成長した。化学的に洗浄した SiC 基板を、900°C 程度に加熱することにより、バルク終端 Si 面上の T₄ サイトに Si アドアトムが吸着した $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が得られた¹⁵⁾。この基板を更に 1200 から 1400°C 程度で加熱すると、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造を経て、エピタキシャル FLG が成長した。 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造は、FLG 成長後も FLG と SiC 基板の界面に常に存在し、バッファ層と呼ばれる。 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造の原子構造は未解明であるが、理論的考察から、バルク終端 SiC 表面を覆ったグラフェンが、SiC 基板と結合することにより、グラフェン特有の直線的な電子状態を失ったもので²⁵⁻²⁷⁾、FLG 成長は、新しいバッファ層が元のバッファ層と SiC 基板間に挿入され、元のバッファ層がグラフェンに変換されることにより進むと考えられている²⁸⁾。この成長機構は、最上層のグラフェンの連続性や FLG と SiC 基板のエピタキシャル関係とも整合する。

エピタキシャル FLG の構造と電子特性の評価には、三種類の表面電子顕微鏡を用いた²⁹⁾。第一が、LEEM である。LEEM 装置では、数 eV 程度の電子を表面に入射し、表面から垂直に射出する回折電子を用いて、実空間像を得る。レ

ンズ強度を調整することにより、低速電子回折 (LEED) パターンも得られる。我々の装置では、電子銃と試料がほぼ 20 kV に昇圧されており、入射電子エネルギーは、両者の差 (V_{ST}) に単位電荷 e を掛けた値 eV_{ST} に近い。(0, 0) 回折ビームを用いた明視野 LEEM 像を、 V_{ST} を変化させながら取得し、LEEM 強度の V_{ST} 依存性を求めることにより、局所領域の鏡面反射率スペクトルが得られる。グラフェン層数は、反射率スペクトルに現れる量子的な振動から決定できる。

エピタキシャル FLG の電子特性は、それぞれの層数で、光電子顕微鏡 (PEEM) により調べた。SPRING-8 の BL-17SU に設置された分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM) を用い³⁰⁾、400 eV の放射光の照射により放出される光電子を、エネルギー分析した後、PEEM 像として結像した。PEEM 像では、 eV_{ST} は光電子の運動エネルギーにはほぼ等しく、 V_{ST} を変えながら撮影した PEEM 像から、局所的な光電子分光 (PES) スペクトルが得られる。第三の手法が、試料を加熱した際に放出される熱電子を用いて実空間像を得る熱電子放出顕微鏡 (TEEM) である。TEEM は、高温でのエピタキシャル FLG 成長のその場観察に用いた。

3. エピタキシャルグラフェンの層数評価

エピタキシャル FLG のグラフェン層数をミクロスコピックに評価する手法は、成長機構の解明と成長条件の最適化の出発点である。我々は、LEEM を用いて、電子の反射率スペクトルに現れる量子的振動から、数 10 nm の空間分解能で、グラフェン層数をデジタルに決定した³¹⁻³³⁾。

Fig. 1 は、4H-SiC (0001) 基板を 1450°C で加熱することにより形成したエピタキシャル FLG の、明視野 LEEM 像である。Fig. 1(a)–1(c) に用いた V_{ST} は、それぞれ、2, 3, 4 V である。LEEM 像は、明るさの異なる複数の領域からな

Fig. 1 (a)–(c) LEEM images of the 4H-SiC (0001) sample graphitized by annealing at 1450°C. The start voltages were (a) 2, (b) 3 and (c) 4 V. (d) Thickness distribution determined by reflectivity oscillations.

Fig. 2 (a) Reflectivity data obtained from areas A-H in Fig. 1 plotted as a function of the start voltage. The reflectivity curves from areas A-H are successively shifted upward for clarity. (b) The electronic band structure of bulk graphite in the Γ -A direction calculated using the first-principles method.

り、それらの領域の明るさは V_{ST} とともに異なる仕方で変化する。Fig. 2(a)は、Fig. 1中のAからHの領域の反射率スペクトルで、示された V_{ST} の全範囲に見られる長周期の振動と、0から7Vにのみ明瞭に見られる短周期の振動が観察される。

Fig. 2(b)は、バルクグラファイトの Γ -A方向のバンド構造を、第一原理計算により求めた結果である。バンド構造と反射率スペクトルの比較から、反射率の低いエネルギー領域と高いエネルギー領域は、非占有バンドの存在する領域と存在しないギャップの領域に良く対応することがわかる^{34,35}。真空側から平面波の電子が入射したとき、エピタキシャルFLGが、そのエネルギーに平面波と接続可能な対称性の電子状態を持つ場合、電子は効率的にグラフェンに侵入し、反射率が低くなる。状態が無ければ反射率は上がる。

短周期の振動が見られるエネルギー領域にも、グラファイトのバンド構造が存在することから、この振動もFLGの非占有電子状態と関連することがわかる。無限層数のグラファイトは Γ -A方向に連続的な非占有バンドを有するが、FLGは層数が有限のため、バンドは離散的な準位に分離する。長周期の振動の議論と同様に、入射電子のエネルギーが離散準位のエネルギーに一致すると、電子は共鳴的にFLGを透過するため、反射率が下がり、離散準位間のエネルギーでは、反射率が上がる。離散準位の数はグラフェン層数に一致するため、グラフェン層数は反射率スペクトルに現れるディップの数として直接カウントできる。

Fig. 3 (a) Reflectivity data obtained from areas A-H in Fig. 1 mapped as a function of the start voltage and number of graphene layers. Calculated energy levels are indicated by the diamonds. (b) The electronic band structure of bulk graphite in the Γ -A direction calculated using the first-principles method.

この層数評価手法の正当性を検証するため、離散準位のエネルギー位置と反射率スペクトルのディップ位置を比較した。離散準位のエネルギーは、第一原理計算により求めたグラファイトの Γ -A方向のバンド構造 [Fig. 3(b)] に、電子がFLG中に閉じ込められる量子化条件を課すことにより計算した。Fig. 3(a)は、 V_{ST} とグラフェン層数の関数として描いた反射率マップであり、計算により求めた離散準位の位置を◇印で示した。離散準位とディップの位置はよく一致しており、反射率スペクトルのディップの数からグラフェン層数が求まることが確認された。これにより、Fig. 1のAからHの領域のグラフェン層数が1から8と決まり、Fig. 1(d)の層数分布が得られた。

これまでエピタキシャルFLGの層数評価に様々な手法が用いられてきたが、LEEMは、空間分解能、層数評価のデジタル性、測定時間等、総合的にみて、最も優れたエピタキシャルFLGの層数評価法である。例えば、角度分解光電子分光法 (ARPES) は、求めたバンド構造から、グラフェン層数をデジタルに決定できるが^{20,22}、空間分解能に乏しい。ラマン分光法は、サブ μm の空間分解能を有し、剥離グラフェンの層数評価に一般的に用いられているものの、エピタキシャルFLGの層数評価基準についてはコンセンサスが得られていない³⁶⁻⁴¹。走査トンネル顕微鏡は、トンネル分光スペクトルや界面 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造に由来するラフネスから層数評価が可能であるが^{42,43}、測定時間やデータの再現性に難点がある。

4. 電子特性の層数依存性

SiC基板がエピタキシャルFLGの電子特性に何らかの影響を及ぼす場合、影響の度合いは層数が増すにつれ小さくなるため、電子特性の層数依存性はFLGとSiC基板の相互作用に関する重要な知見を与える。エピタキシャルFLGの電子特性の層数依存性に関して、これまで、ARPESにより測定されたバンド構造から、FLGのディラック点は、単層の場合、フェルミレベルから約0.4 eV低エネルギー側に位置

し、層数が増えるに従い、フェルミレベルに近づくことが示されている。ディラック点がフェルミレベルから低エネルギー側にずれていることは、SiC 基板からエピタキシャル FLG に電子がドーピングされていることを意味している。電子のドーピング量は層数に依らないため、ディラック点とフェルミレベルの差は、層数が増すにつれ減少する²⁰⁾。更に、C1s 内殻 PES スペクトルから、C1s 結合エネルギーが層数とともに減少することも示され、FLG の電子構造が電荷移動によりリジッドにシフトすると結論付けられている⁴⁴⁾。しかしながら、これまでに測定された PES スペクトルは、光照射領域に含まれる層数分布に重み付けられた平均スペクトルである。層数をミクロスコピックに分解できる手法で、電子特性を調べることが望まれる。そこで、我々は、LEEM の層数評価技術を、PEEM と組み合わせることにより、特定のグラフェン層数での PES スペクトルを求め、エピタキシャル FLG の仕事関数と C1s 結合エネルギーの層数依存性を解明した⁴⁵⁾。

Fig. 4(a)–4(c)は、6H-SiC(0001)上に成長したエピタキシャル FLG に、400 eV の放射光を照射し、放出された二次電子 (SE) で結像した PEEM 像である。**Fig. 4(b)**中の数字は、LEEM から求めたグラフェン層数である。ピット中には多層グラフェンが形成されるため、便宜上10層以上と記した。グラフェン層数の異なる領域は、SE PEEM 像においても異なる明るさで観察されるが、それらの相対的な明るさはエネルギーとともに変化する。そこで、PEEM 像のエネルギー依存性の起源を調べるために、 V_{ST} を連続的に変化させて取得した PEEM 像から、二次電子放出スペクトル [**Fig. 4(d)**] を求めた。二次電子放出スペクトルは、二次電

子放出の閾値エネルギーとスペクトル形状の二点で、層数に依存する。閾値は真空準位に対応するため、**Fig. 4(d)**は仕事関数が層数とともに増加することを示している。**Fig. 4(e)**は、ピット中の多層グラフェンの仕事関数がバルクの値4.6 eV⁴⁶⁾に等しいと仮定して求めた仕事関数の層数依存性である。

次に、二次電子スペクトル形状の層数依存性を説明する。光照射により励起された電子の非弾性散乱によって、価電子帯や内殻準位から真空準位より高いエネルギーに電子が励起され、二次電子として真空に放出される。FLG 中の離散的な非占有状態は、二次電子がそこから直接放出される最終準位もしくは、SiC からの二次電子がそれを介して放出される共鳴準位として働く。離散準位のエネルギーで、二次電子放出が増強されるため、反射率スペクトルと二次電子放出スペクトルは逆位相で振動すると予想される。反射率スペクトルは0–7 V で明瞭な振動を示したが、二次電子放出スペクトルはバックグラウンドの影響で明瞭な振動が見られない。そこで、反射率および二次電子放出の微分スペクトルを比較し、両者が逆位相で振動することを確認した⁴⁵⁾。

さらに、C1s 光電子を用いた PEEM 像を**Fig. 5(a)–5(c)**に示す。C1s PEEM 像にも、層数コントラストが観察される。C1s PEEM 像から求めた PES スペクトル [**Fig. 5(d)**] は、最大強度を与える運動エネルギーが層数とともに増加することを示す。実験結果 (記号) を非対称ガウス関数と線形バックグラウンドの足し合わせ⁴⁷⁾でフィッティングすることにより、ピーク V_{ST} を求めた。**Fig. 5(e)**は、多層グラフェンの C1s 結合エネルギーがバルクの値284.42 eV⁴⁴⁾に等しいとして求めた C1s 結合エネルギーの層数依存性である。

Fig. 4 (a)–(c) SE PEEM images of epitaxial FLG grown on 6H-SiC(0001) taken at the start voltages of 0.5, 1.5, and 2.5 V, respectively. (d) SE emission spectra obtained from the sequential SE PEEM images. Numbers in (b) and (d) indicate the number of graphene layers. (e) Number-of-layers dependence of the work function. Different symbols denote the data obtained in the different experiments. We assumed that the work function of the thick graphene layers is equal to the reported value for bulk graphite, 4.6 eV.

単層グラフェンの C1s 内殻準位は、多層グラフェンより約 0.4 eV 低く、1 から 3 層の間で、ほぼ線形に増加する。この層数依存性は、ディラック点の層数依存性^{22,23)}とよく一致し、C1s 内殻準位のシフトが電荷移動に起因することが確認された。

エピタキシャル FLG の電子特性に関するこれまでの結果は、ディラック点、C1s 内殻準位、真空準位がほぼ同様の層数依存性を示すことを明らかにした。第一近似では、エピタキシャル FLG の全ての電子構造は、電荷移動によって、同じ量だけシフトすると考えられる。しかしながら、もう少し仔細に見ると、真空準位のシフト量は、ディラック点と C1s 内殻準位のシフトより小さい。この理由は、現状、明確ではないが、以下の二点に関係している可能性がある。FLG 中の電界の遮蔽距離はサブ nm の長さで、ドーパされた電子は、ほとんどが最も界面側のグラフェンに蓄積される²⁰⁾。真空準位は、最表面のグラフェンの状態にほぼ支配されるのに対し、ディラック点や内殻準位はむしろ FLG 全体の平均的な値である。結果、シフト量に違いが現れる可能性がある。別の可能性は、バッファ層と基板の結合や基板から FLG への電荷移動により生み出された電気双極子の影響である。いずれにしろ、シフト量の違いの起源を解明するためには理論的な検討が不可欠である。

最後に、SPELEEM 装置を、回折パターンが得られるレンズ強度に調節し、制限視野を用いると、1 μm 程度の領域

からの光電子放出の角度分布が測定できる。実際、我々は、この手法により、エピタキシャル FLG から、明瞭な二次電子放出分布を測定した⁴⁸⁾。二次電子放出分布の V_{ST} 依存性から再構成した二次電子強度のエネルギーと波数への依存性を、第一原理計算により求めたグラファイトの非占有状態のバンド構造と比較することにより、二次電子放出分布からバンド構造の情報を抽出できることを明らかにした。

5. エピタキシャル FLG の成長過程

LEEM はエピタキシャル FLG の層数分布を評価する最適な手法であるが、FLG 成長温度が非常に高温であるため、LEEM による FLG 成長過程のその場観察は現実的に困難であった。そこで、グラフェンの成長過程の解析は、高温での FLG 成長と低温での LEEM 観察を繰り返すか、高温加熱中に試料から放出される熱電子を結像する TEEM によって FLG 成長をその場観察するかにより行った。Fig. 6 は、6H-SiC(0001) 表面が加熱により $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面から FLG で覆われた表面まで変化する途中、いくつかの段階で得た LEEM 像と LEED パターンである。Fig. 6 (d) が $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造に典型的な LEED パターンで、LEEM 像中、数字 0 で示した最も明るい領域が $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造に対応する。Fig. 6 (a) から、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面の原子ステップに優先的に核形成することがわかる⁴⁹⁾。さらに加熱を続けると、表面はほぼ全面 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造で覆われる。

Fig. 5 (a)–(c) C1s PEEM images at the start voltage of 111.4, 111.8, and 112.2 V, respectively. The exposure time was 600 s for each image. The areas whose numbers of graphene layers are indicated are the same as in Fig. 4(b). (d) C1s core-level spectra obtained from the sequential C1s PEEM images. The symbols denote the experimental data, and the lines are the results of fitting the data to an asymmetric Gaussian function with a linear background. (e) Number-of-layers dependence of the C1s binding energy. The peak start voltage was converted to the binding energy by assuming that the binding energy of the thick graphene layers is the same as that of bulk graphite, 284.42 eV.

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造から $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造の転移に伴って、ステップ形状が著しく乱れる。グラフェン1層分のC原子の数は、ほぼSiC三分子層分のC原子の数に等しく、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造から $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造への転移中に、多数のC原子とSi原子が移動するためである。Fig. 6(e)のLEEM像は、FLGもステップ位置に優先的に発生することを示している。更に加熱を続けると、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 領域が縮小し、FLGが拡大するが、Fig. 6(g)において、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 領域が消失する前に既に、二層グラフェンが最も暗い領域として観察されている。

Fig. 6 LEEM images and LEED patterns of 6H-SiC(0001) surfaces after annealing at (a) and (b) 1060, (c) and (d) 1230, (e) and (f) 1320, and (g) and (h) 1360°C. These LEEM images were obtained at around 700°C. The start voltages were (a) 4.0, and (c), (e), and (g) 3.5 V. The LEED patterns were obtained at the start voltage of 36.0 V. In (a), steps are rather straight as indicated by the pair of arrowheads. Numbers in the LEEM images denote the numbers of graphene layers. The “0” corresponds to the $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ structure.

次に、TEEMによるFLG成長その場観察結果を示す。熱によって真空準位より高いエネルギーまで分布した電子が、熱電子として放出されるため、熱電子放出量は仕事関数に強く依存する。エピタキシャルFLGは、厚いほど仕事関数が大きいため、厚いFLGがより暗く観察される⁵⁰⁾。Fig. 7が、エピタキシャル成長中にその場観察したTEEM像である。FLG成長初期のTEEM観察は、LEEMによる観察結果を再現した。グラフェン島は、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面のステップに密に核形成する。 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造がほとんど消滅したとき [Fig. 7(b)], 単層グラフェンが表面をほぼ連続的に覆うが、二層グラフェンもかなり広い領域に形成されている。二層グラフェンが $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面のステップの痕跡を残すことは、二層グラフェンがFLG成長の極初期に発生したことを示している⁵¹⁾。二層グラフェンが拡大する段階で、層数の均一性はさらに改善され [Fig. 7(c)], SiC基板のステップ/テラス構造もある程度回復する。さらに加熱を続けたとき、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構造や単層グラフェンが収縮する速度は、三層グラフェンの成長速度より低く、層数の均一性が悪化する [Fig. 7(d)]。特に、FLG成長過程で形成されたピットからSiは容易に脱離するため、新しいグラフェンがピットから順次発生し、ピット周囲が優先的に複数層化する [Fig. 1(d)]。このため、層数が増すにつれ、層数分布は更にブロードになる。Fig. 8が、超高真空中の加熱によるエピタキシャルFLGの成長初期過程をまとめた模式図である。

エピタキシャルFLGの成長過程の解析から、超高真空中での加熱では、成長初期に、単層と二層がほぼ同時に核形成

Fig. 7 TEEM images during the graphene growth. The measured temperatures are indicated in the figures. Images (a) and (b) and images (c) and (d) were obtained from different samples, respectively. Elapsed times were 7 min 21 sec between (a) and (b) and 24 min 27 sec between (c) and (d). Dark spots indicated by the white circles are the defect in the microchannel plate.

Fig. 8 Schematic illustrations of surface structure changes during epitaxial FLG growth on the Si face. For simplicity, we neglect the preference of bilayer or trilayer steps on 4H- or 6H-SiC(0001) surfaces. The $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ structure preferentially nucleates at the lower side of the step [49].

Fig. 9 Large-scale bilayer graphene grown on 4H-SiC(0001). The start voltage was 5 V. Dark spot indicated by the white circle is the defect in the microchannel plate.

することが示された。表面が二層グラフェンではほぼ覆われたとき、その被覆率は単層の最大値より高く、基板のステップも比較的規則的である。加熱を続け、FLG層数を更に増すと、層数分布が広がる。このため、我々は、二層グラフェンの大面積成長に集中し、加熱温度や加熱時間などの成長条件の最適化を試みた。Fig. 9が、現状の到達点であり、数 μm 角の二層グラフェンが得られている。

6. まとめと展望

SiC表面上の単結晶エピタキシャルFLG基板の創製に向けた我々の取り組みを紹介した。LEEMによりグラフェン層数をミクロスコピックに評価する技術を確認し、PEEM

を用いてエピタキシャルFLGの仕事関数とC1s結合エネルギーの層数依存性を求めた。LEEMとTEEMにより、グラフェン層数分布の発展を詳細に調べ、 μm サイズの均一な二層グラフェン成長に成功した。最近になって、グラフェン成長中の雰囲気制御が、単層グラフェンの均一性を劇的に改善することが示された^{24,52,53}。所望の層数のグラフェンを大面積に成長する技術が着実に進歩している。しかしながら、エピタキシャルFLGは、層数分布以外にも、線状の隆起⁵⁴、積層ドメイン⁵⁵、基板ステップでの変形²¹など、理想的なFLGからのずれが存在する。これらのずれが、電子構造や伝導特性に及ぼす影響を解明するとともに、それらを取り除く必要がある。また、FLGのより広範囲な応用を考えた際、SiC上のエピタキシャルFLGを他の基板に転写する技術が不可欠である。

謝辞

本研究の遂行へのご協力に対して、山口浩司博士、前田文彦博士、小林慶裕博士、小林康之博士に感謝いたします。また、SPELEEM実験に関してご協力いただいた郭方准博士、小嗣真人博士、渡辺義夫博士に感謝いたします。SPRING-8での放射光実験は、産業活用プログラム(2006B0180)および重点産業利用プログラム(2007A1919)に基づき行われました。本研究の一部は、科研費(19310085, 21246006)の支援を受けて行われました。

〔文 献〕

- 1) P. R. Wallace: Phys. Rev., **71** (1947) 622.
- 2) 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** (2004) 666.
- 3) S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Eilas, J. A. Jaszczak and A. K. Geim: Phys. Rev. Lett., **100** (2008) 016602.
- 4) D. Xu, I. Skachko, A. Barker and E. Y. Andrei: Nature Nanotechnol., **3** (2008) 491.
- 5) M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang and P. Kim: Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 206805.
- 6) K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim: Nature Phys., **2** (2006) 177.
- 7) J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo and L. M. K. Vandersypen: Nature Mater., **7** (2008) 151.
- 8) P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 063124.
- 9) C. Oshima and A. Nagashima: J. Phys. Condens. Matter, **9** (1997) 1.
- 10) Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen and S.-S. Pei: Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 113103.
- 11) A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong: Nano Lett., **9** (2009) 30.
- 12) 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** (2009) 706.
- 13) X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff: Science, **324** (2009) 1312.
- 14) A. J. van Bommel, J. E. Crombeen and A. van Tooren: Surf. Sci., **48** (1975) 463.
- 15) I. Forbeaux, J.-M. Themlin and J.-M. Debever: Phys. Rev. B,

- 58 (1998) 16396.
- 16) J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W. A. de Heer, P. N. First, E. H. Conrad, C. A. Jeffrey and C. Berger: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 143106.
 - 17) J. Hass, F. Varchon, J. E. Milla'n-Otaya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud and E. H. Conrad: *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 125504.
 - 18) 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. A. de Heer: *Science*, **312** (2006) 1191.
 - 19) M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer and M. Potemski: *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 267601.
 - 20) T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 206802.
 - 21) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima and H. Yamaguchi: *Nanotechnol.*, **20** (2009) 445704.
 - 22) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: *Science*, **313** (2006) 951.
 - 23) S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. C. Neto and A. Lanzara: *Nature Mater.*, **6** (2007) 770.
 - 24) 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 T. Seyller: *Nature Mater.*, **8** (2009) 203.
 - 25) A. Mattausch and O. Pankratov: *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 076802.
 - 26) F. Varchon, J. Hass, X. Li, N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J. Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad and L. Magaud: *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007) 126805.
 - 27) S. C. Kim, J. S. Ihm, H. J. Choi and Y. W. Son: *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 176802.
 - 28) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase and H. Yamaguchi: *Appl. Phys. Exp.*, **2** (2009) 065502.
 - 29) E. Bauer: *Rep. Prog. Phys.*, **57** (1994) 895.
 - 30) F.-Z. Guo, T. Muro, T. Matsushita, T. Wakita, H. Ohashi, Y. Senba, T. Kinoshita, K. Kobayashi, Y. Saitoh, T. Koshikawa, T. Yasue, M. Oura, T. Takeuchi and S. Shin: *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007) 066107.
 - 31) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 075413.
 - 32) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **6** (2008) 107.
 - 33) T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, A. K. Schmid, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg: *New J. Phys.*, **10** (2008) 023034.
 - 34) V. N. Strocov, P. Blaha, H. I. Starnberg, M. Rohlfing, R. Claessen, J.-M. Debever and J.-M. Themlin: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 4994.
 - 35) N. Barrett, E. E. Krasovskii, J.-M. Themlin and V. N. Strocov: *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 035427.
 - 36) C. Faugeras, A. Nèrrière, M. Potemski, A. Mahmoud, E. Dujardin, C. Berger and W. A. de Heer: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 011914.
 - 37) Z. H. Ni, W. Che, X. F. Fan, J. L. Kuo, T. Yu, A. T. S. Wee and Z. X. Shen: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 115416.
 - 38) J. Röhl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, Th. Seyller, R. Graupner and L. Ley, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 201918.
 - 39) N. Ferralis, R. Maboudian and C. Carraro: *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 156801.
 - 40) D. S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke and J. H. Smet: *Nano Lett.*, **8** (2008) 4320.
 - 41) J. A. Robinson, C. P. Puls, N. E. Stanley, J. P. Sitt, M. A. Fanton, K. V. Emtsev, T. Seyller and Y. Liu: *Nano Lett.*, **9** (2009) 964.
 - 42) P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, Th. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov and H. B. Weber: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 155426.
 - 43) P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger and J.-Y. Veuillen: *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 041403.
 - 44) K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley and J. D. Riley: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 155303.
 - 45) H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi, F. Maeda, F.-Z. Guo and Y. Watanabe: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 125437.
 - 46) T. Takahashi, H. Tokailin and T. Sagawa: *Phys. Rev. B*, **32** (1985) 8317.
 - 47) I. Kojima and M. Kurahashi: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **42** (1987) 177.
 - 48) H. Hibino, H. Kageshima, F.-Z. Guo, F. Maeda, M. Kotsugi and Y. Watanabe: *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2008) 7596.
 - 49) J. B. Hannon and R. M. Tromp: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 241404.
 - 50) H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi and Y. Watanabe: in preparation.
 - 51) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima and H. Yamaguchi: *Nanotechnol.*, **19** (2008) 495701.
 - 52) C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, J. I. Johansson, A. A. Zakharov and T. Balasubramanian: *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 245403.
 - 53) R. M. Tromp and J. B. Hannon: *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 106104.
 - 54) V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F. M. Ross and Ph. Avouris: *Nano Lett.*, **2** (2002) 1043.
 - 55) H. Hibino, S. Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase and H. Yamaguchi: *Phys. Rev. B*, **806** (2009) 08540.