

(東京工業大学大学院 理工学研究科 化学専攻) ○石橋 悠, 高井 和之, 榎 敏明

【序】 グラフェンは、 sp^2 炭素が蜂の巣状に並んだ1枚のシートである。その中の電子は質量がゼロのディラックフェルミオンとして振る舞い、高い移動度をもつなど、特異な性質が注目を集めている。また、グラフェンの切り出しにより得られるグラフェン端は、互いに30度方向がずれたジグザグ端およびアームチェア端の二種類で構成される(Fig.1)。このうちジグザグ端には、「エッジ状態」と呼ばれる端部位に局在したスピンをもつ非結合性 π 電子状態があり、バルクでは非磁性なグラフェンにおける局在磁性の発現といった興味深い性質を示す。このような局所的な電子状態を調べるために、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて端構造とそれに起因する電子状態を調べることを目的として実験を行った。

端構造と電子物性との相関を精密に調べるためには端構造が明らかなグラフェン端が必要であるが、そのための方法の一つとして、グラフェンの作製と測定を真空中で行うことが挙げられる。一般に、グラフェンの作製方法としてへき開法や金属基板上の化学気相蒸着法、SiC 基板を真空中で加熱する方法があるが、これらのうち、真空中における端の良く定義されたグラフェンを期待でき、またデバイスへの応用を視野に入れた大面積グラフェンの作製法として注目される SiC 基板上グラフェンを作製し、その端構造の詳細を調べた。

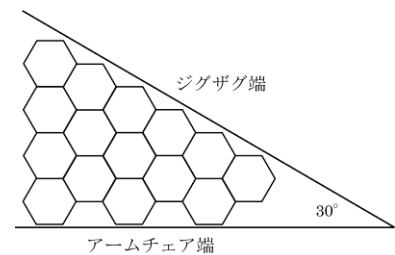


Fig.1 ジグザグ端とアームチェア端

【実験】 n-doped 6H-SiC(0001)基板を 5×10^{-8} Pa の超高真空中で 1300 K、1700 K、1900 K で数秒間の通電加熱することにより、SiC 基板表面上にグラフェンを得た。得られたサンプルは、そのまま超高真空中の走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により、表面構造・表面電子状態測定を行った。また、作製した試料を一度大気中に取り出し、X線光電子分光法 (XPS:線源MgK α)と、顕微ラマン分光法 (レーザー波長 514 nm、強度 1 mW) により測定を行った。

【結果および考察】 1700 K、1900 K の温度で数秒間、加熱した基板について XPS を測定した。基板から放出された光電子は、グラフェンの層を通過する過程で指数関数的に減少するので、光電子の強さからグラフェンの層数を見積もることができる。Si2p スペクトルのピーク強度より、1700 K 加熱サンプルでは 1.04 nm (3 ML)、1900 K 加熱サンプルでは 6.41 nm (19 ML)の厚みをもつグラフェンが得られたことが判明した。それぞれのサンプルに関してラマンスペクトルを調べたところ、1900 K サンプルでは、 1357 cm^{-1} と 1585 cm^{-1} にグラフェンの D ピークと G ピークが観察

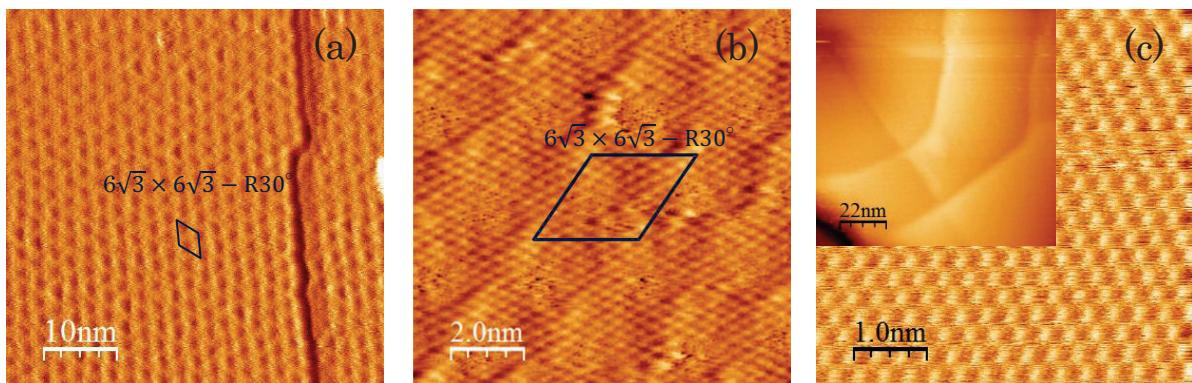


Fig.2 1700 K サンプルの $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} - R30^\circ$ 超周期構造(a)とグラフェンの原子像(b) 1900 K サンプルの広域像と原子像(c)
(a) $V=-1.0\text{ V}$, $I=0.31\text{ nA}$. (b) $V=-1.0\text{ V}$, $I=1.1\text{ nA}$. (c) $V=-0.2\text{ V}$, $I=0.1\text{ nA}$.

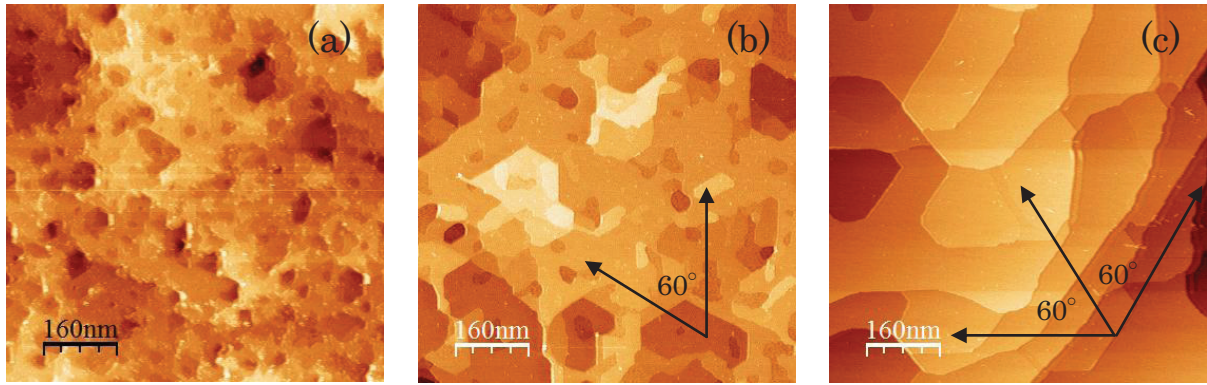


Fig.3 1700Kで10sec加熱を(a)1回、(b)5回、(c)11回繰り返したサンプルの表面形状の変化。

され、 2708 cm^{-1} に2Dピークが観察された。1700 KサンプルではGピークと2Dピークが 1586 cm^{-1} と 2720 cm^{-1} に観察されたが、Dピークは非常に弱く、観察されなかった。SiC基板上的グラフェンは、基板との間の電荷移動相互作用に加えて、加熱時のSiCとグラフェンの熱膨張率の違いに起因するひずみにより 20 cm^{-1} 程度の非常に大きなブルーシフトすると言われているが[1][2]、実験で測定されたラマンシフトはへき開法で作製されたグラフェンと同程度である[3]。したがって今回得られたSiC上グラフェンは、加熱時間が少ないため、基板からの電荷移動やひずみの効果の少ないグラフェンであると考えられる。

Fig.2(a)は1700 Kで10 sec加熱し作製したSiC基板上グラフェンのSTM像であるが、SiC(0001)面とグラフェンの格子周期の整合性を反映した $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ 超周期構造を示していることがわかった。さらに加熱温度を1900 Kにして作製したサンプルは、Fig.2(b),(c)に示したような超周期構造を持たないグラフェンの三角格子が観察され、SiC基板の影響を受けないほど、十分に厚いグラフェンが存在することがわかった。XPSの結果と併せて考えると、SiC基板からの影響は、3 MLでは残り、19 MLでは減衰してしまうと言える。

Fig.3は1700 K、10 sec加熱を1回、5回、11回繰り返したサンプルのSTM像である。加熱回数の増加に伴いテラスは広がり、最終的にSiC表面上グラフェンのドメインが平均して200 nm四方に広がる様子が観察された。また、加熱回数の増加につれ直線状のステップが顕著になり、5回加熱(Fig.3(b))では最大で150 nm、11回加熱(Fig.3(c))では300 nmの長さであることがSTM像から分かった。観察された直線状ステップの方向は互いに 60° ずつずれており、これらのステップはFig.2(a)に見られるように、 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ の超周期構造に対して必ず平行であることが観察された。さらに端の詳細を明らかにするために、直線状ステップ端の高分解能STM測定を行った結果をFig.4に示す。グラフェンの原子像に格子を当てはめてみると、直線状ステップの方向はいずれもアームチェア方向に一致することが分かった。

グラフェンにおけるアームチェア端は、ジグザグ端よりも熱力学的に安定であることが理論で示唆されているが[4]、基板との相互作用の強い金属基板上的エピタキシャルグラフェンはジグザグ端が生成することが分かっている[5]。ラマン分光の結果から、今回作製されたSiC基板上的グラフェンは基板との相互作用が少ないと考えられるために、バルクのグラフェンの場合と同じように[6]、アームチェア方向の端が優先的に生成したのではないかと考えられる。

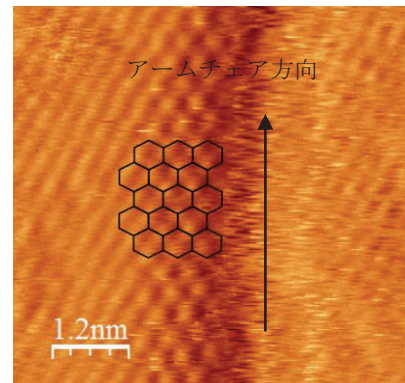


Fig.4 ステップ端の原子像
 $V=-0.08\text{ V}$, $I=1.87\text{ nA}$.

- [1] N. Ferralis, *et al.*, Phys.Rev.Lett. **101**, 156801 (2008)
- [2] J.Rohrl, *et al.*, App.Phys.Lett. 92, 201918 (2008)
- [3] A.Das, *et al.*, Nature Nanotech. 3, 210 (2008)
- [4] S.Okada Phys.Rev.B 77, 041408 (2008)
- [5] J. Coraux, *et al.* New Journal of Physics 11, 023006 (2009)
- [6] 酒井謙一他、日本物理学会第62回春季大会 18pRG-1 (鹿児島).