

グラフェンと SiC(シリコンカーバイド)の界面に潜む低エネルギーのフォノンを 世界で初めて発見

1. 発表者：

米田 忠弘（東北大学 多元物質科学研究所 教授）

南谷 英美（東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻 講師）

2. 発表のポイント：

- ◆エピタキシャルグラフェン（注1）と化合物半導体材料のシリコンカーバイド（SiC）の界面において、ダングリングボンド（注2）を持った界面シリコン（Si）原子に由来する特徴的な低エネルギーのフォノン（注3）を世界で初めて発見しました。
- ◆走査トンネル顕微鏡によるナノスケール電流電圧測定と、第一原理計算（注4）による電子・フォノン状態解析を組み合わせ、界面の微細構造とフォノン物性を結びつけることに成功しました。
- ◆界面制御によるエピタキシャルグラフェンの輸送特性向上につながり、電界効果トランジスタなどの電子デバイス材料としての応用がより進むことが期待されます。

3. 発表概要：

東北大学多元物質科学研究所 米田忠弘教授、東京大学大学院工学系研究科 南谷英美講師、物質材料研究機構 荒船竜一主任研究員、Donostia International Physics Center Thomas Frederiksen 教授、東北大学電気通信研究所 吹留博一准教授らの研究グループは、シリコンカーバイド（SiC）上のエピタキシャルグラフェンにおいて、走査トンネル顕微鏡（STM）による電流測定に現れるフォノンのシグナルの空間依存性を高精度に測定し、SiC 基板とグラフェンの界面に潜む低エネルギーフォノンの存在を明らかにしました。

SiC の熱分解によるエピタキシャルグラフェン形成は高品質なグラフェンを絶縁体基板上に作成する方法として着目されていますが、グラフェン中での電子移動度が理論値よりも大幅に低下するという問題がありました。電子移動度が下がる重要な原因の一つが、基板とグラフェンの界面に存在するフォノンです。しかし、界面のフォノンを観測することは非常に難しく、その詳細は明らかになっていませんでした。今回の研究では、トンネル電子がフォノンと衝突することによってエネルギーを失う非弾性過程の空間依存性を測定する STM 実験と、界面構造と電子・フォノン状態の相関を第一原理計算によって明らかにすることによって、ダングリングボンドを持ったシリコン（Si）原子によって特徴的な界面フォノンが生じていることを解明しました。本研究成果は、界面制御によるグラフェンデバイス性能向上につながることを期待されます。

4. 発表内容：

①研究の背景

炭素原子がハニカム格子を成した物質、グラフェンはディラック電子状態やそれに由来する伝導特性から、次世代のデバイス材料として期待されています。電界効果トランジスタなどの電子デバイス材料としてグラフェンを用いるためには、絶縁体表面上にグラフェ

ンを作成する必要があります。その有力な方法として注目されているのが SiC の熱分解法です。SiC の基板を高温で加熱すると、表面から Si 原子のみが脱離し、残留した炭素 (C) 原子同士が結合することで高品質かつ大面積なグラフェンが最表面に形成されることが報告されています。このような特性から、産業応用にも適した熱分解法ですが、得られたグラフェン中の電子の移動度が、下地のない場合のグラフェンの理論値よりも大幅に下がるという問題がありました。

とくに室温で、SiC 基板上のグラフェンの移動度が下がる原因として、界面のフォノンによる電子の散乱が重要であることが電気伝導度の温度依存性から報告されていました。しかし、グラフェンの下に潜む界面フォノンを観察することは非常に難しく、これまで実際に界面フォノンを検出し、その特性を調べた研究例はありませんでした。

②研究内容

界面のフォノンを観察する方法として今回着目したものが、走査トンネル顕微鏡 (STM) です。STM は非常に鋭く尖らせた金属の針から試料に電子がトンネルする際に流れる電流を測定し、試料の電子状態を観測する実験方法です。トンネル電子が試料中で原子に衝突し、フォノンを励起 (れいき) すると、トンネル電子はエネルギーを失い、その結果、トンネル電流が変化します。このような過程を非弾性トンネル過程と呼びます。この非弾性トンネル過程の測定と構造観察を組み合わせることで、どこにどのようなフォノンモードが存在するかを原子スケールで明らかにすることができます。

熱分解法でグラフェンを成長させると、まず SiC との界面にはバッファ層と呼ばれる、ハニカム構造が崩れグラフェンとは異なった性質を持つ炭素の層ができ、バッファ層は SiC を基準にすると $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ R30 の周期をもつ超構造をとります (図 1)。さらに熱分解が進むとバッファ層の上に、グラフェン層が形成されます。グラフェン/バッファ層/SiC の構造を STM で観察すると、バッファ層の周期構造を反映した $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ R30 の周期をもつ明暗パターンが得られます (図 2)。興味深いことに、明るい部分と暗い部分で測定した電気伝導特性が異なっています (図 3)。これは非弾性トンネル過程が明るい部分 (図 3 (B)) と暗い部分 (図 3 (D)) で異なる、つまり存在するフォノンの種類が異なるためと考えられます。

どのようなフォノンが存在するのか、そしてそれがどのように電気伝導特性にかかわってくるのかを明らかにするために、グラフェンと SiC 界面の電子・フォノン物性を第一原理計算によって解析しました。その結果、STM 像で明るく見える部分では、ダングリングボンドを持った Si 原子が界面に存在し、暗く見える部分では Si 原子はダングリングボンドを持っていないことがわかりました。さらに、このダングリングボンドを持った Si 原子の垂直方向への振動に対応するフォノンが非常に局在しており、また電気伝導特性にも強い影響を与えることが判明しました。添付図 4 に示すように、電気伝導特性のシミュレーション結果は、明るい部分・暗い部分で得られた実験結果を良く再現しています。

③社会的意義など

本研究成果はグラフェンと基板界面の微細構造が特徴的な界面フォノンを生じうること、それを原子スケールで観察できることを示した新規な事例です。今回、発見した界面フォノンは室温程度で活性化する低エネルギーのモードです。そのため、移動度低下の原因の一つであるとも考えられ、ダングリングボンドを解消しフォノンのエネルギーを上昇させるような吸着原子の導入といった界面制御によって電界効果トランジスタなどグラフェン

デバイスの性能向上につながることを期待されます。また同様の測定方法・理論解析を他の層状物質系に応用し、層状物質での輸送特性における界面の効果を明らかにすることが可能であると考えられます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：Physical Review B, 96, 155431 (2017)

論文タイトル：“Atomic-scale characterization of the interfacial phonon in graphene/SiC”

著者：Emi Minamitani*, Ryuichi Arafune, Thomas Frederiksen, Tetsuya Suzuki, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Tomohiro Kobayashi, Norifumi Endo, Hirokazu Fukidome, Satoshi Watanabe, Tadahiro Komeda*

DOI 番号：<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155431>

アブストラクト URL：

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.96.155431>

6. 問い合わせ先：

東北大学多元物質科学研究所

教授 米田忠弘

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻

講師 南谷英美

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

7. 用語解説：

(注1) エピタキシャルグラフェン

スコッチテープを用いてグラファイトの一層を剥離して作成する方法（機械的剥離法）ではなく、基板上に結晶成長させることで作成されたグラフェンのこと。

(注2) ダングリングボンド

共有結合性の固体において、原子が共有結合の相手を失うことで生じる不対電子をもった結合手のこと。半導体の結晶表面や欠陥近傍で生じることが多い。

(注3) フォノン

原子や結晶格子の振動を量子化した粒子。それぞれのフォノンがある振動数の振動モードに対応する。

(注4) 第一原理計算

実験データや経験的パラメータを用いず理論計算を行う方法の総称。ここでは特に量子力学的な効果から現れる固体物性を、密度汎関数理論に基づいて数値シミュレーションする方法のことを指している。

8. 添付資料：

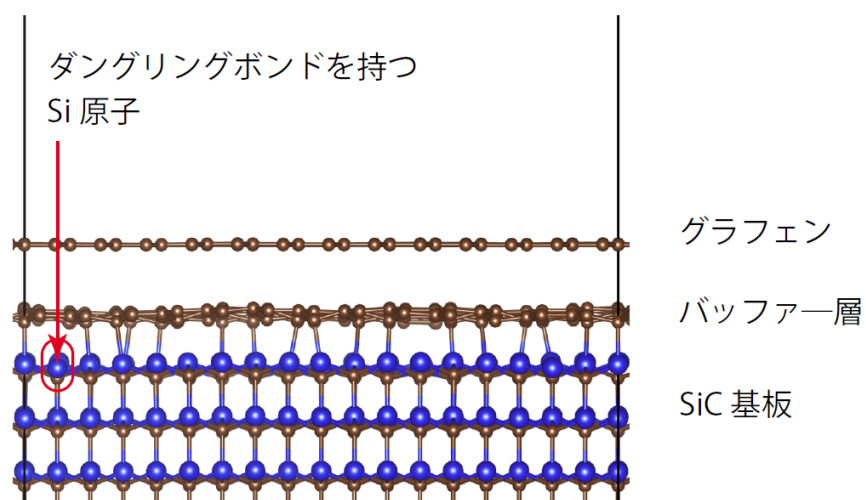


図1 シリコンカーバイド (SiC) 上のエピタキシャルグラフェンとその界面構造
茶色い球が炭素、青い球がシリコン原子に対応しています。

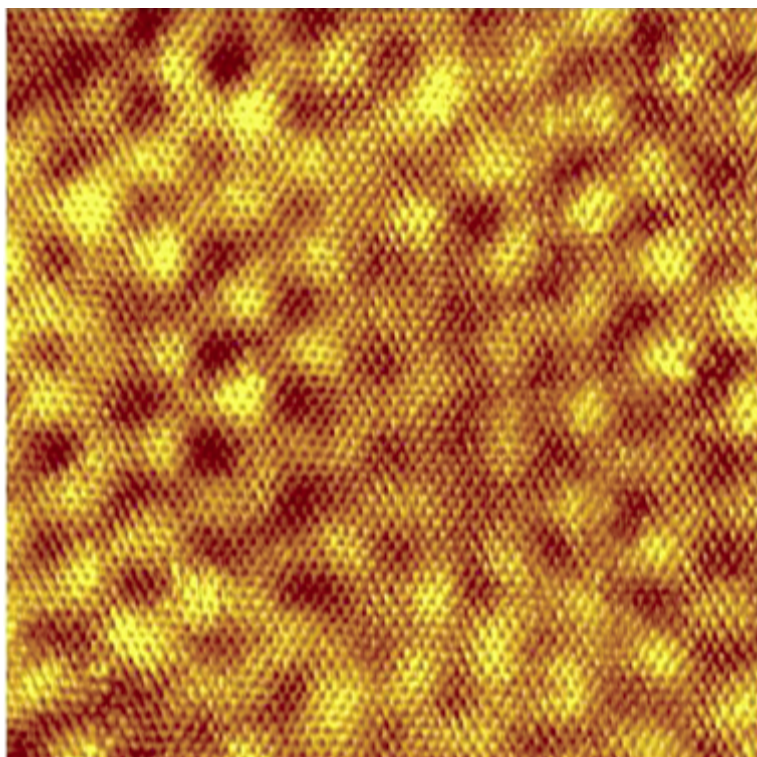


図2 グラフェン/バッファー層/SiC の構造における STM トポグラフ像

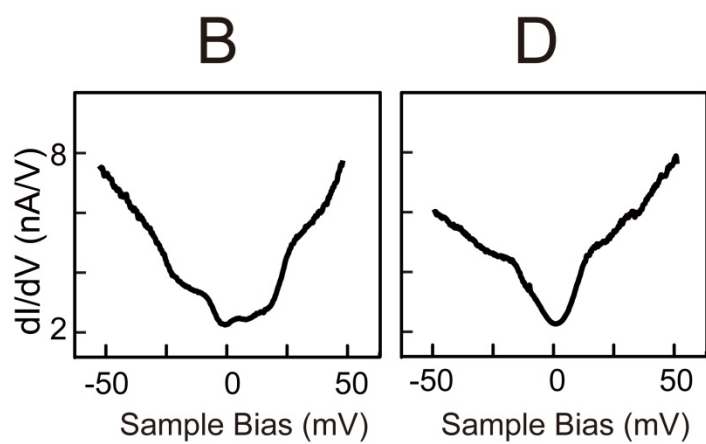


図3 図2の明るい部分(B)、暗い部分(D)で測定したトンネル電流の電圧による微分(微分コンダクタンス)

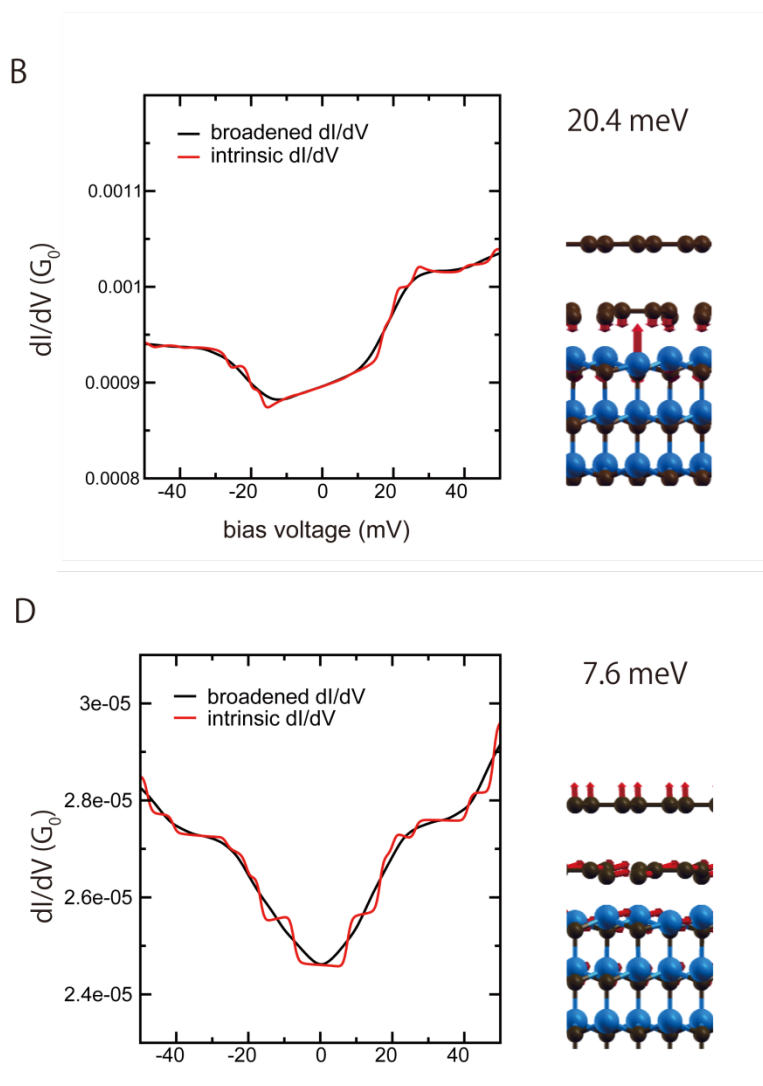


図4 図2の明るい部分(B)と暗い部分(D)での非弾性トンネル過程を含む微分コンダクタンスのシミュレーション結果

右側の図中の赤い矢印は、**B** と **D** の状態において非弾性トンネル過程を生じるフォノンによる原子の変位を表しています。