

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：32601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13277

研究課題名(和文)トポロジカル絶縁体グラフェンにおける新奇物性の探索

研究課題名(英文)Exploration of novel phenomena in topological-insulating states of graphene

研究代表者

春山 純志 (Junji, Haruyama)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：70296383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：スピントロニクスは次世代電子工学の一環として高い期待を集めており、中でもスピン軌道相互作用(SOI)はその多様な物性・素子応用創出への鍵である。また、SOIを持つ物質はトポロジカル絶縁体(TI)になり得る。しかし二次元炭素単原子層「グラフェン」は軽元素であるためSOI・TIの導入は困難であった。本研究では高質量原子(白金・ビスマステルル)の微量修飾によりグラフェンへの数10meVオーダーのSOI(スピンホール効果)の導入に成功した。さらに、二次元TIに基づく可能性を持つ特異な分数量子抵抗値を非局在抵抗において観察することに成功し、その発現機構をさらに調査中である。

研究成果の概要(英文)：Spintronics is attracting significant attention as one way of next-generation electronics. In particular, spin-orbit interaction (SOI) is key for creation of various physical phenomena and its device application. Materials with SOI can also become topological insulator (TI). On the other hand, two-dimensional (2D) mono-atomic layer "graphene" consists of small-mass atom, carbon. Thus, it is difficult to introduce SOI and TI. In the present study, I have decorated graphene surface with large-mass atom particles (platinum (Pt) and bismuth telluride (Bi₂Te₃)) with small amount and introduced SOI (or spin Hall effect) into graphene with 10 meV order. Moreover, I have found unique integer fraction in quantum resistance of Bi₂Te₃-decorated graphene, which can be associated with 2D TI, by observing non-local resistance. The mechanism is still under investigation.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：スピントロニクス 二次元原子層 スピン軌道相互作用 トポロジカル絶縁体 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは次世代電子工学の一環として高い期待を集めており、多種多様な現象・素子応用が研究されている。中でもスピン軌道相互作用(SOI)はその多様な物性・素子応用創出への鍵であり、SOIの有効磁場を介して印加電場のみでスピンを制御できるため次世代スピントロニック素子の基盤技術として注目されている。さらに、SOIを持つ物質は、表面が金属、バルクがSOIギャップによる絶縁体であるトポロジカル絶縁体(TI)になり得るため、注目される。一方で二次元炭素単原子層「グラフェン」は軽元素であるため、SOI・TIの導入は従来困難であった。しかし最近になって、シンガポール大学グラフェンセンターなどいくつかのグループがグラフェンにSOIを導入したという実験報告を発表し話題になっていた。

例えば(1)水素原子を含む特殊なレジスト(HSQ レジスト)をグラフェンに塗布し電子線照射することで、微量な水素原子でグラフェン表面を制御修飾、面直方向対称性を破壊し巨大ラシュバ型SOIの導入に成功したという報告、(2)金・銀・銅などの高質量微粒子をグラフェン上に散布・修飾しやはり巨大SOI導入に成功したという報告、(3)Cu基板上のグラフェンでの報告、などがあつた。しかし(1)はレジストによるグラフェンの汚染や水素量の見積りに難点があり、(2)も微粒子の散布が不安定であり、結果の解析にも問題があるという欠点、(3)も見積もりやCu基板上グラフェンの不均一性実用性などの問題を持っていた。

2. 研究の目的

これらの背景に基づき、本提案では上述したSOI導入の欠点を克服する方法を開発し、グラフェンへのSOI・二次元TI導入に挑戦、グラフェンならではの特異な物性を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではまず上記グラフェンの微量水素修飾方法の有効性を再度検証した。この方法はHSQレジストと呼ばれる水素を含む電子線(EB)用レジストをグラフェン上に塗布、EB照射で分解し、水素のみをグラフェン上に微量に残す方法である。EB照射ドーズ量を制御し、グラフェン上の微量修飾水素原子を精密制御した。その修飾水素量をラマン散乱から見積もった。

一方で、CVD(化学気相)成長したグラフェンの上に、ナノ針を使って高質量原子(白金・ビスマステルル)を微量だが一様に散布し、グラフェン表面を修飾する方法を開発した。

どちらの場合もグラフェン上にMultiple Hall barパターンを形成し、非局在抵抗(R_{NL})のバックゲート電圧(V_{bg})依存性を観察し、そのピークを確認する事でSOIの存在を確かめた。

4. 研究成果

(1)HSQ レジストによる微量水素修飾

まずHSQレジストによる水素修飾であるが、同一条件でEB照射を行っても一つのグラフェン試料の面内、また試料毎に水素修飾にかなりのバラツキがあることがわかった。また、この水素修飾量をラマン散乱のDピークからも見積もった。Dピークはグラフェン上の欠陥や不純物の存在により高くなるピークであるが、EB照射により導入された微量欠陥によるピーク高さ和水素修飾によるピーク高さの識別が非常に難しいことがわかった。さらにこのレジストを塗布した場合にグラフェン上に汚染が発生し、グラフェンの電子移動度を落とすことも分かった。結果として、このHSQレジスト法では、 R_{NL} ピークは確かに観察されSOI導入の可能性はあるが、再現性を伴う正確な水素修飾が困難で、グラフェンの質自体も落とすことがわかった。

(2)微粒子修飾

一方で、グラフェン上への白金(Pt)・ビスマステルル(Bi_2Te_3)微粒子分散方法としてナノ針法を開発した。ナノ針は先端が1 μm 以下の直径を持つ医療用の針で、上記微粒子は直径が10-30nm程度なので、濃度を最適化した溶媒をこの注射針でグラフェン上に滴下する事で、面積比1%程度のオーダーでも、ほぼ均一に微粒子を修飾できることがわかった。微粒子の分布は電界放出走査型電子顕微鏡(FESEM)、原子間力顕微鏡(AFM)などで観察した。

まずPt微粒子を修飾した場合に室温で V_{bg} 依存性における R_{NL} ピークの出現を確認、ピーク高さ固定電流・ R_{NL} 観察端子間距離の相関に指数関数的依存性があることを発見し、これらを(逆)スピンホール効果の理論で説明した。さらに面内磁場印加により R_{NL} に振動的振る舞いが発生する事を確認、ラルモア歳差運動などの理論と比較し約20meVのSOIギャップが存在するを見積もった。

また、 Bi_2Te_3 微粒子の修飾でも同様の室温 R_{NL} ピークとその振る舞いの確認に成功した。特に R_{NL} ピーク値が $R_{NL} = h/4^ne^2$ という特異な分数値を示すことを発見した。 Bi_2Te_3 は三次元TIであり数10nmの直径の微粒子でもそのTI状態を保つため、この分数量子抵抗値と二次元TIとの相関を下記のように議論した。

もしグラフェン全面に二次元TI状態が導入されていれば、ヘリカルエッジモードを持つためLandauer-Buttiker公式に基づいてその電極(端子)数に応じて量子抵抗値は分数化される。本multiple Hall bar patternの端子数6、8などを考慮して $R_{NL} = h/4^ne^2$ の理論的導出を試みたがうまく行かず、一般的なLandauer-Buttiker公式では説明できないことが分かった。そこで多様な微粒子特有の効果を検討した。

高質量微粒子修飾によるグラフェンへの

SOI 導入の理論報告は数多くある。例えば微粒子の p, d 軌道を介してグラフェン中へ電子が入り出す事でグラフェン炭素原子の π 軌道との間で混成軌道が創製され SOI ギャップが導入される。この効果は微粒子原子と炭素原子六員環の位置関係に強く依存し、六員環の中央部(hollow position)、炭素原子の真上、その混合、の3つの場合が仮定され詳細な理論計算が報告され、数 10~数 100meV の SOI ギャップが算出されている。本 Pt・Bi₂Te₃ 微粒子は直径が 10-30nm 程度なので混合の場合に相当し、観察された SOI ギャップも理論値と近い。理論では面積比 2%程度での微粒子修飾率でもグラフェン全域に SOI が広がるとされているため、これも本実験の約 1%程度の面積比の微粒子修飾量と整合性がある。

一方でこれらの理論により二次元 TI 状態が導入され Landauer-Buttiker 公式に従うヘリカルエッジモードが出現するためには、試料全エッジを介してパリスティックなスピ経路が繋がって存在せねばならず、SOI ギャップがかなり高い面内均一性を持たなければならない。これは本ナノ針による微粒子修飾でもまだ困難で、上述したように室温で観測された分数量子抵抗値が理論でうまく説明できなかったのもこのためであると考えられる。従ってこうした微粒子修飾の効果のみで二次元 TI が試料全面に均一に導入され、分数量子抵抗値が観測される可能性は低いと判断した。

他の高質量微粒子修飾の効果として、二次元 TI が存在しなくとも微粒子周辺に局所的に分数量子抵抗 $R_{NL} = h/4e^2$ が出現するという理論がある。こうした微粒子が直列に複数存在した場合に伝導チャネルが次々にスピ分離・量子化され、そのうちの一つの伝導チャネルを介して電極間で $R_{NL} = h/4e^2$ が出現する可能性を、微粒子直径・密度などを変え、また微粒子周囲のグラフェンのスピ電子状態をトンネル顕微鏡で観察し、現在調査中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Y. Katagiri, T. Nakamura, C. Ohata, S. Katsumoto, J. Haruyama, "Photoresponse in gate-tunable atomically thin MoS₂ lateral Schottky junction", *Appl. Phys. Lett.* **110**, 018715 (2017)
2. T. Makino, Y. Katagiri, C. Ohata, J. Haruyama, "Anisotropic atomic-structure derived anomalous Hall resistance in few-layer black phosphorus", *Royal Society of Chemistry Advances* **7**, 23427 (2017)
3. Y. Nakanishi, A. Ishii, C. Ohata, D. Soriano, R. Iwaki, K. Nomura, M. Hasegawa, T. Nakamura, S. Katsumoto, S. Roche, J.

Haruyama, "Large edge-magnetism in oxidized few-layer black phosphorus nanomeshes", *Nano Research* **10**, 718 (2017)

4. Y. Katagiri, T. Nakamura, A. Ishii, C. Ohata, M. Hasegawa, S. Katsumoto, T. Cusati, A. Fortunelli, G. Iannaccone, G. Fiori, S. Roche, J. Haruyama, "Gate-Tunable Atomically Thin Lateral MoS₂ Schottky Junction Patterned by Electron Beam", *Nano Letters* **16**, 3788 (2016)
5. T. Kato, J. Kamijo, T. Nakamura, C. Ohata, S. Katsumoto, J. Haruyama, "Spin phase protection in interference of electron spin waves in lightly hydrogenated graphene", *Royal Society of Chemistry Advances* **6**, 67586 (2016)
6. T. Nakamura, J. Haruyama, S. Katsumoto, "Introduction of Spin-Orbit Interaction into Graphene with Hydrogenation", *J. Phys. Soc. Japan* **85**, 105002 (2016)
7. C. Ohata, R. Tamura, Y. Nakanishi, K. Nomura, J. Haruyama, "Hexagonal boron-nitride nanomesh magnets", *Appl. Phys. Lett.* **109**, 133110 (2016)
8. J. Haruyama, "Edge-driven magnetisms and its application in two-dimensional atom-thin layers: Nanomeshes on graphene and black phosphorus", in *Nanomaterials & Nanotechnology*, edited by W. Ahmed, One Central Press (UK)
DOI: 978-1-910086-16-2 (2016)

[学会発表] (計 5 件)

1. "Electronic and spintronic behaviors of various 2D atom-thin layers", 3rd Annual World Congress of Smart Materials, Thailand (March 2017)
2. "Recent advancement of 2D atom-thin layers", NanoTech 2016, Singapore (November 2016)
3. "Magnetisms and spintronics arising from edges of 2D atom-thin layers", International Conference and Exhibition on Mesoscopic & Condensed Matter Physics", Chicago, USA (October 2016)
4. "Spintronics and superconductivity in few-layer black phosphorus and graphene", The 5th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Fethiye, Turkey (April 2016)
5. 「微量水素装飾したグラフェンのスピ軌道相互作用と位相破壊抑制」、日本物理学会 2015 年度秋季大会 領域 4, 7 合同シンポジウム (2015 年 9 月、関西大学)

[その他]
ホームページ等
<http://www.ee.aoyama.ac.jp/Labs/j-haru-www/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

春山 純志 (HARUYAMA, Junji)
青山学院大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：70296383