

令和元年6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05422

研究課題名(和文) イオンゲルによりゲート制御された二層グラフェンのサイクロトロン共鳴に関する研究

研究課題名(英文) Cyclotron resonance study on the ion-gel-gated bilayer graphene

研究代表者

竹端 寛治 (Takehana, Kanji)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主幹研究員

研究者番号：50354361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、SiC上にエピタキシャル成長された高移動度の二層グラフェン試料に関してイオンゲルを用いた電気二重層電界効果高濃度電荷制御により広いエネルギー領域でフェルミ準位を制御させた状態で高精度なサイクロトロン共鳴(CR)吸収測定および輸送現象測定の同時測定を行った。その結果、イオンゲルゲートによりホールを高濃度に誘起させたことにより、励起バンドに起因するCR吸収を初めて観測した。また、本研究の結果を解析することにより、価電子帯および励起バンドのランダウ準位分裂や有効質量などの電子状態に関する知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりイオンゲルゲートで電気二重層電界効果高濃度電荷制御を行いながらサイクロトロン共鳴(CR)吸収測定および輸送現象測定の同時測定を行う測定技術を開発することに成功した。これまで得ることの出来なかった励起バンドに関する知見が得られるなど本研究による新規測定技術開発の学術的意義は大きいと考えている。今後、重要なトポロジカル物質の表面電子状態の研究などに応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have performed the cyclotron resonance (CR) and magneto-transport measurements on the quasi-free-standing bilayer graphene whose Fermi level are modulated over wide energy region using the ionic-liquid-based ion-gel gating technique. The ion-gel gating technique enable to populate the higher energy band (HEB) which is located at about 0.4 eV away from the charge neutral point. The CR absorption and Shubnikov-de Haas oscillations of the HEB are observed in addition to those of the valence band, when the dense hole carrier is induced by applying the negative gate voltage. In this study, we have obtained new information about the electrical properties such as the cyclotron energy and the effective mass of the HEB.

研究分野：物性物理

キーワード：二層グラフェン サイクロトロン共鳴 イオンゲルゲート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二層グラフェンの電子状態はエネルギー分散が線形になるディラックフェルミオンが実現する単層グラフェンとは大きく異なる特徴的なバンド構造を持ち、その磁場中におけるランダウ準位は単層グラフェンとも通常のフェルミオンとも異なる特徴的な磁場依存性[1]を示す。サイクロトロン共鳴(CR)測定はランダウ準位間遷移を直接観測する強力な研究手段であり、これまで剥離二層グラフェン[2]や多層グラフェン中に含まれる二層グラフェン[3]などにおいて観測されているが、一部理論的予測と異なる振る舞いが報告されるなど詳細はまだよく分かっていない。また、二層グラフェンは層間に電位差を与えることなどで電荷中性点にバンドギャップが開くことからデバイス応用などの観点で特に重要であり、これまで数多くの研究が精力的ななされてきた。SiC上にエピタキシャル成長する二層グラフェンにおいてはバンドギャップの存在が示唆されている[4]。バンドギャップを持つ二層グラフェンのランダウ準位に関しては理論的研究[5]が行われているが、CR測定による実験的研究は行われていない。励起バンドに関しては電荷中性点から約0.4 eV程度離れており、非常に高濃度にキャリアドープする必要からその電子状態に関して研究例が少なく[6, 7]、これまで有効質量、移動度などほとんど測定されていない。

2. 研究の目的

上述の研究開始時の状況において、本研究ではSiC上成長二層グラフェン試料に関して電荷中性点を含み電子側およびホール側それぞれの励起バンドを含めた幅広いエネルギー範囲でフェルミ準位を制御させた状態で高精度なCR吸収測定および輸送現象測定の同時測定を行い、そのランダウ準位分裂や有効質量などの電子状態、特にこれまでほとんど研究が行われていない励起バンドの電子状態を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究目的達成ために、(1)主にイオン液体EMIM-TFSIをゲル化しイオンゲルを開発する。作製されたイオンゲルが遠赤外線～中赤外線領域において光学測定応用への可能を検討する。イオンゲルゲートを用いた電気二重層電界効果で電荷制御を行い、二層グラフェン試料に対して任意のエネルギーにフェルミ準位を制御させた状態を実現させる。また、制御電荷濃度のゲート電圧依存性に関しては測定試料を用いて評価する。

(2)イオンゲルゲートを用いてフェルミ準位制御された二層グラフェン試料に関して精密なCR吸収測定および輸送現象測定の同時測定を行い、実験結果を総合的に解析することにより二層グラフェン特有のランダウ準位分裂や励起バンドにおける有効質量などの電子状態を明らかにする。CR吸収測定は研究代表者が開発した物質・材料研究機構強磁場施設に設置されている強磁場中遠赤外領域分光測定装置を用いて $B = 15 \text{ T}$ までの強磁場中で測定を行う。同時測定している輸送現象測定に関しては、van der Pauw方式により、磁気抵抗、ホール抵抗の計測を行う。

4. 研究成果

イオンゲルの開発に関しては、研究分担者がイオン液体EMIM-TFSIのゲル化に成功した。イオン液体EMIM-TFSIは遠赤外線～中赤外線領域において強い光学吸収帯があり同領域での光学測定には適さないが、開発されたイオンゲルをスピコートを用いて試料表面に約 $1 \mu\text{m}$ 厚程度の薄さで塗布することで吸収帯領域であっても検出光が十分な強度で透過でき、遠赤外線～中赤外線領域において光学測定可能であることが分かった(図1参照)。イオン液体およびイオンゲルにおいて試料との接触面近傍で形成される電気二重層自体の有効厚は数nm程度であるため、約 $1 \mu\text{m}$ 厚のイオンゲルは十分機能を果たす。

本研究で用いた試料に関しては、研究分担者により作製されたSiC上成長擬フリースタANDING二層グラフェン試料を用いた。同試料は4H-SiC(0001)基板をArガス雰囲気中で高温熱処理することによりSiC基板表面に2層グラフェン試料をエピタキシャル成長させたもので、約 $3,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高移動度を示す良質な試料である。STM測定や顕微ラマン分光測定により表面比率80%以上が二層グラフェンであることが確認されている。本研究ではCR測定を主目的にしており大面積試料が必要であるため、基板表面をエッチング処理することにより試料測定部分は直径約6mmの円形に成形される。測定試料には同時に行う輸送現象測定のための4端子が蒸着されている。試料部の外側にゲート電極が蒸着される。以上の試料加工後、試料表面を上述のイオンゲルをスピコートにて薄く

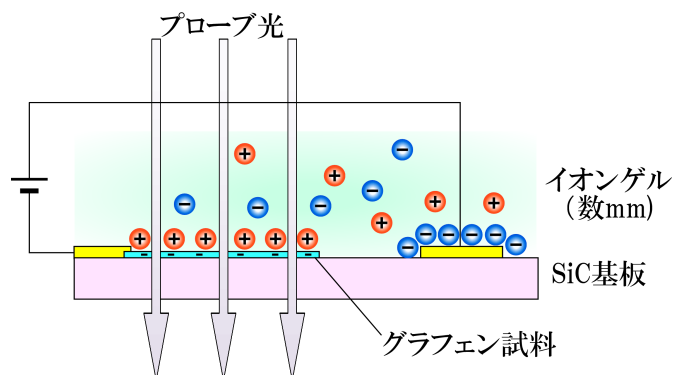


図1. 試料概略図

塗布する。グラフェン試料とゲート電極間にゲート電圧を印加することにより、イオンゲルにおけるグラフェン試料接触面近傍に電気二重層が形成され、グラフェン試料の電荷を高濃度に制御することが可能となる。EMIM-TFSIの凝固点は $T = 260\text{ K}$ 付近であることから、試料を $T = 260\text{ K}$ 直上程度に冷却してゲート電圧を印可し、その後測定温度まで冷却した。ゲート電圧を変える際には、室温まで昇温した後同じ作業を行った。CR測定は、研究代表者が開発した物質・材料研究機構強磁場施設に設置されている強磁場中遠赤外領域分光測定装置を用いた。同装置は $B = 15\text{ T}$ までの強磁場中での測定が可能である。同時測定している輸送現象測定に関しては、ロックインアンプを用いた van der Pauw 方式により、磁気抵抗、ホール抵抗の計測を行った。

ゲート電圧は $V_g = -2.0 \sim +3.0\text{ V}$ の範囲で印加した。図2にキャリア密度のゲート電圧依存性を示す。SiC上成長擬フリースタンディング二層グラフェン試料は一般的に高濃度にホールドープされており、本研究で用いた試料も $V_g = 0\text{ V}$ で高濃度にホールドープされている。ゲート電圧を印加することによりキャリア密度は系統的に変化し、正電圧を印加することで、ホール濃度を減少させ、更に電荷中性点を経て電子側にキャリアを変化させることが出来た。一方、負電圧を印可した場合はホール濃度を更に増加させる。先行研究によりホール濃度が $2.6 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ を超えると上部バンドに電荷誘起されることが報告[6]されており、本研究ではその閾値を超え上部バンドに電荷誘起させることが出来た。ゲート電圧を $V_g = -2.0 \sim +3.0\text{ V}$ の範囲で変化させることで試料の面電荷密度を最大 $3 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ 程度の範囲で変調することが出来た。イオンゲルゲートにより電荷誘起された状態でCR測定および輸送現象測定を行った。

図3に $V_g = 0\text{ V}$ および $V_g = -1.2\text{ V}$ における磁気抵抗の結果を示す。 $V_g = 0\text{ V}$ においては、試料の高移動度を反映し明瞭な Shubnikov-de Haas (S-dH)振動が一成分観測される一方、 $V_g = -1.2\text{ V}$ においては新たな周期の S-dH 振動が加わり、2成分の S-dH 振動が観測される。これは、負のゲート電圧を印加することでホール濃度が増加し、 $V_g = -1.2\text{ V}$ 付近で上述の閾値を超過し、励起バンドにホールが誘起されたためと考えられる。すなわち、 $V_g = 0\text{ V}$ で観測される周期の短い S-dH 振動は価電子帯のホールキャリアに起因する一方、 $V_g = -1.2\text{ V}$ で新たに出現する周期の長い S-dH 振動は励起バンドに誘起されるホールキャリアに起因していると考えられる。ゲート電圧を $V_g = -2.0\text{ V}$ まで減少させると2成分の S-dH 振動は共に周期が短くなり、2種類のホールキャリア濃度が共に増加することが示された。

図4にCRスペクトルを示す。 $V_g = 0\text{ V}$ においては、明瞭なCR吸収が観測される一方、 $V_g = -1.2\text{ V}$ においてはメインピークの高エネルギー側に新しい吸収が現れ、2つのピークを持つCRスペクトルを観測した。同時測定している磁気抵抗の結果を考慮すると、 $V_g = 0\text{ V}$ で観測されるCRピークは価電子帯のホールキャリアに、 $V_g = -1.2\text{ V}$ で新たに出現したCRピークは励起バンドに誘起されるホールキャリアにそれぞれ起因していると結論される。励起バンドのCRピークを観測したことは本研究が初めてである。サイクロトロンエネルギーを求めるため、CRスペクトルに対し理論曲線を用いたフィッティングを行った。理論曲線は2次元電子系における古典的CR吸収に対する表式[8]を用いた。この表式は、先行研究で高濃度ドープ単層グラフェンに対するフィッティングに用いられ高い

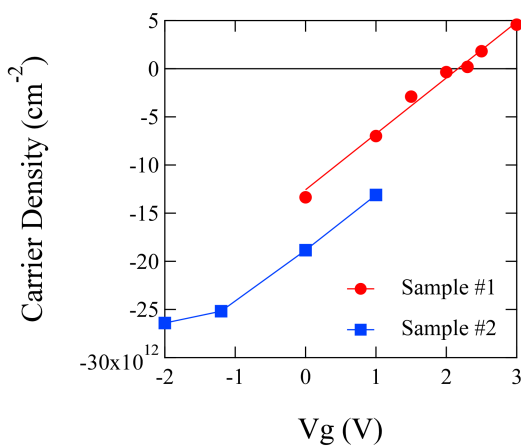


図2. 面キャリア密度のゲート電圧依存性

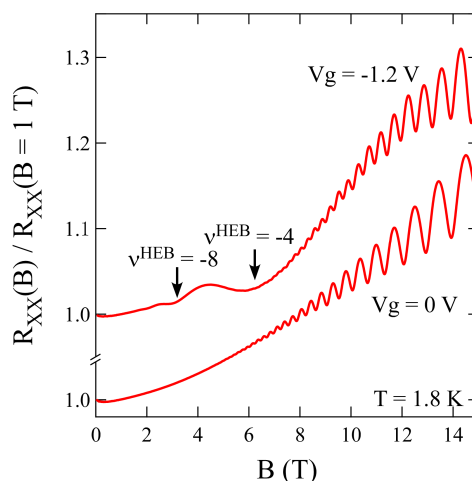


図3. 磁気抵抗のゲート電圧依存性

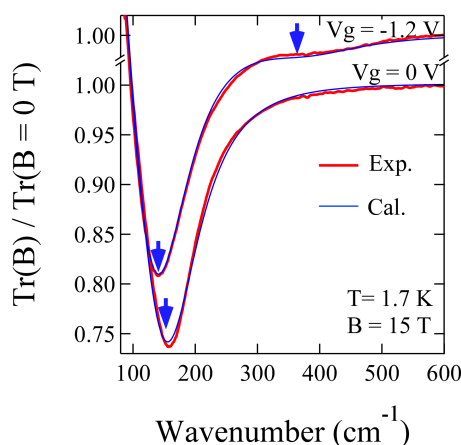


図4. サイクロトロン共鳴スペクトル

精度で実験結果を再現したとの報告がなされている。本研究では2種類のキャリアを仮定したフィッティングを行った。その結果を図中青線に示す。フィッティングは非常に精度良く実験結果を再現している。フィッティングにより、サイクロトロンエネルギー、移動度などを求めることが出来る。フィッティングにより求められた価電子帯ホールキャリアのサイクロトロンエネルギーは線形に近い磁場依存性を示す一方、励起バンドのそれは線形からずれ特徴的な磁場依存性を示す結果を得た。二層グラフェンのランダウ準位が線形とは異なる特異な磁場依存性を示しランダウ準位間隔も非等間隔であることから、そのサイクロトロンエネルギーは磁場に比例しない。しかしながらランダウ指数が十分大きい(キャリア濃度が高い)場合ランダウ準位間隔が近似的に磁場に線形に近づくことが理論的に示されており、上述の本研究における実験結果の振る舞いが説明出来る。同様の振る舞いは高濃度ドーブ単層グラフェンのCR測定でも報告されている。一方、励起バンドのサイクロトロンエネルギーの振る舞いは以下のように説明される。図3に示す輸送現象測定におけるS-dH振動の結果から $V_g = -1.2$ Vにおいて励起バンドのランダウ準位充填率 ν^{HEB} の $B = 7$ T付近で $\nu^{HEB} = -4$ と同定される。従って、 $B = 7$ T以上の強磁場領域ではCRはランダウ指数 $L = -0$ から $L = -1$ への光学遷移、 $B = 7$ T以下の磁場領域では $L = -1$ から $L = -2$ への光学遷移となる。すなわち、それぞれの磁場領域でのサイクロトロンエネルギーの磁場依存性は対応するランダウ準位間隔のそれに対応している。実際に、励起バンドのサイクロトロンエネルギーに対して、適切な物理パラメータを仮定したランダウ準位の理論計算と比較すると定量的に非常に良く再現できることが分かった。

本研究では価電子帯および励起バンドの有効質量を、それぞれのS-dH振動の振幅の温度依存性をLifshitz-Kosevich公式を用いて解析することで求めた。 $V_g = 0$ Vでは $m^*_{VB} = 0.11m_0$ 、 $V_g = -1.2$ Vにおいては $m^*_{VB} = 0.13m_0$ 、 $m^*_{HEB} = 0.039m_0$ など、有効質量はキャリア濃度に対し系統的に変化する振る舞いが観測された。励起バンドの有効質量に関しては本研究が初めて得られた。

<引用文献>

- J.M. Pereira Jr. *et al.*, Phys. Rev. B **76** (2007) 115419.
E.A. Henriksen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 087403.
M. Orlita *et al.*, Phys. Rev. B **83** (2011)125302.
S. Tanabe *et al.*, Jap. J. App. Phys. **50** (2011) 04DN04.
M. Koshino and T. Ando, Phys. Rev. B **81** (2010) 195431.
D.K. Efetov *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 161412(R).
J. Ye *et al.*, Proc. Natl. Acad. USA **108** (2011) 13002.
M.L. Sadowski *et al.*, Int. J. Mod. Phys. B **21** (2007) 1145.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Kanji Takehana, Yasutaka Imanaka, Eiichiro Watanabe, Hirotaka Oosato, Daiju Tsuya, Yongmin Kim, and Ki-Seok An, “Logarithmic temperature dependence of resistivity in CVD graphene”, Current Applied Physics, 査読有, **17**, (2017) 474-478
DOI: 10.1016/j.cap.2013.11.010

[学会発表](計 6 件)

竹端寛治, 今中康貴, 金子智昭, 関根佳明, 高村真琴, 日比野浩樹, “二層グラフェンの上部バンドに関するサイクロトロン共鳴測定”, 東北大学金属材料研究所強磁場コラボラトリ研究会, 2018

竹端寛治, 今中康貴, 金子智昭, 関根佳明, 高村真琴, 日比野浩樹, “イオンゲルゲート制御された二層グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴測定”, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018

竹端寛治, 今中康貴, 金子智昭, 関根佳明, 高村真琴, 日比野浩樹, “Cyclotron resonance on higher-energy band of bilayer graphene”, 34th International Conference on the physics of semiconductors (ICPS2018) (国際学会), 2018

竹端寛治, 今中康貴, 金子智昭, 関根佳明, 高村真琴, 日比野浩樹, “二層グラフェンの上部バンドにおけるサイクロトロン共鳴測定”, 日本物理学会第73回年次大会, 2018

竹端寛治, 今中康貴, 金子智昭, 関根佳明, 高村真琴, 日比野浩樹, “イオンゲルゲート制御された二層グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴測定”, 強磁場フォーラム「強磁場コラボラトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端」, 2017

竹端寛治, 今中康貴, 金子智昭, 関根佳明, 高村真琴, 日比野浩樹, “Cyclotron resonance study of large-area bilayer graphene on SiC”, 22nd International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics (国際学会) 2016

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：高村 真琴

ローマ字氏名： TAKAMURA Makoto

所属研究機関名：日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基礎研究所

部局名：機能物質科学研究部

職名：研究主任

研究者番号（8桁）：00622250

研究分担者氏名：関根 佳明

ローマ字氏名： SEKINE Yoshiaki

所属研究機関名：日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基礎研究所

部局名：機能物質科学研究部

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：70393783

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。