

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22244042

研究課題名(和文) 極低温 LEED・STMを用いた2次元量子流体・固体研究

研究課題名(英文) Studies of Two Dimensional Quantum Fluids and Solids with Low Temperature LEED and STM

研究代表者

福山 寛 (Fukuyama, Hiroshi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00181298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円、(間接経費) 10,830,000円

研究成果の概要(和文)： グラファイト表面に吸着したヘリウム3(3He)とヘリウム4(4He)の1原子層目と2原子層目の量子状態相図を比熱測定から研究し、従来の理論予想を覆し、2次元3Heが超低密度の液体に自己凝集すること、3Heと4Heの2層目に1層目に対して整合な固体相が存在することを発見した。後者は、恐らく零点格子欠陥を含む新奇的な量子固体と考えられる。

グラファイト表面に吸着したクリプトンの1層目整合固相の初めてのSTM観測に成功し、吸着サイトが炭素ハニカム格子の中心であることを特定した。また、希釈冷凍機温度で作動するLEED装置開発のための詳細設計を行った。

研究成果の概要(英文)： Low temperature quantum phase diagrams of the first and second layers of helium-3 (3He) and helium-4 (4He) adsorbed on graphite were studied by specific heat measurements. Theoretically unexpected many-body condensation of two-dimensional 3He was discovered. In addition, the existence of a commensurate solid phase in the second layer of both 3He and 4He was confirmed, which had also been unexpected from the first-principles calculations. This phase is presumably a low-density quantum solid with zero-point defectons.

We succeeded in the first real-space imaging of monolayer of Krypton adsorbed on graphite with low temperature STM and confirmed the adsorption site of Kr to be the hollow site of graphite honeycomb lattice. A feasibility study of development of a LEED instrument which works at dilution refrigerator temperatures was successfully finished.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：単原子層 量子液体・固体 超低温物理 STM LEED グラファイト

1. 研究開始当初の背景

(1) 原子スケールで平坦なグラファイト表面に物理吸着したヘリウム (He) の数原子層までの超薄膜は、粒子密度が広い範囲にわたって可変なため、低温で様々な量子相が出現する。そして量子統計効果が ^3He と ^4He の振る舞いの違いとして顕著に現れる希有な 2 次元量子系である。

吸着 2 層目には、1 層目に対して 4/7 の粒子密度を持つ 4/7 整合相と呼ばれる低密度の整合固相が存在すると考えられており、フェルミ粒子である ^3He の 4/7 相の場合、多体交換相互作用の競合が相まった強いフラストレーション効果のため、ギャップレス・スピン液体状態が実現していると考えられている [1]。さらに、4/7 相の少し低密度域に対して、零点空格子点 (zero-point vacancy) を含む 2 次元量子固体という新たな量子相の可能性も指摘されている。

他方、ボース粒子の ^4He の 4/7 相前後の密度では、複数のグループによるねじれ振子実験 [2] で超流動性が観測されるなど、超固体現象の出現も期待されている。これは、4/7 相が粒子のトンネル交換が頻繁に起こり得る非常に低密度の固体だからである。

このように、超低温下の核磁性や超流動性の探索実験が進展する一方、グラファイト上吸着 He 薄膜の研究では、相図の全体像が未確定という問題があった。特に、構造に関する情報は決定的に不足している。さらに、最近の経路積分モンテカルロ法計算 [3] では、 ^4He -4/7 整合固相の構造だけでなく、その存在すら否定され、実験と理論の状況は混沌としている。

(2) 希ガス原子のグラファイト上吸着構造の決定に関しては、これまで走査トンネル顕微鏡 (STM) を使って、Xe の場合は個々の吸着子が「輝点」として、He では 1/3 の炭素原子が「暗点」となる超格子構造として、それぞれ実空間観測されている [4]。さらに走査トンネル分光 (STS) では、フェルミ面近傍に、He の場合 20-60 meV 幅の、Kr や Xe の場合 0.5 eV 幅のエネルギーギャップ形成が報告されている [5]。

ギャップの成因として、STM 探針と表面の間の強い原子間斥力でグラファイト表面が局所変形するためという局所変形モデル [6] が提案されている。一方、吸着子がグラファイト表面のハニカム格子の 3 つのうちの 1 つの中心 (hollow サイト) に吸着する 1/3 整合固相を形成することで、グラフェン副格子の三回対称性が破れ (ケクレ構造)、エネルギーギャップが生ずることも期待されている [7]。これら微視的気候の真偽は不明であるが、将来のデバイス応用が期待されるグラフ

ェンのギャップ生成機構一つの鍵となる可能性もある。

- [1] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3451 (1997); H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 111013 (2008).
- [2] P.A. Crowell and J.D. Reppy, *Phys. Rev. B* **53**, 2701 (1996); Y. Shibayama, H. Fukuyama, and K. Shirahama, *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 032096 (2009).
- [3] P. Corboz, M. Boninsegni, L. Pollet, and M. Troyer, *Phys. Rev. B* **78**, 245414 (2008).
- [4] N. Mori, C. Bäuerle, T. Kumakura, M. Morishita, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 641 (1998); C. Bäuerle, N. Mori, G. Kurata, and H. Fukuyama, *ibid.* **113**, 927 (1998).
- [5] T. Matsui, H. Kambara, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 373 (2002).
- [6] N. Kitamura, A. Oshiyama, and O. Sugino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3976 (1998).
- [7] M. Farjam and H. Rafii-Tabar, *Phys. Rev. B* **79**, 045417 (2009).

2. 研究の目的

(1) グラファイト表面に物理吸着した 1 層目および 2 層目の ^3He と ^4He の状態相図の決定が本研究の第一の目的である。特に、吸着 2 層目の 4/7 整合相の存在の有無に関して決定的な実験的情報を得る。そのために、この系の比熱を広範な面密度にわたり精密測定する。さらに、 $T < 0.3$ K の極低温下で作動する極低温低速電子線回折 (LEED) 装置を開発し、逆格子空間で吸着相の構造決定を試みる。

(2) 研究代表者のグループが開発した超低温 STM 装置 (ULT-STM) を使って、グラファイト表面に吸着した種々の希ガス単原子層固体の STM 像を観測し、吸着に伴うグラファイト表面の電子状態変化とエネルギーギャップ形成のメカニズムを STS 測定から明らかにする。研究の進捗状況に合わせて、グラフェンに希ガス吸着させた場合のギャップ形成についても検証実験を試みる。

3. 研究の方法

(1) これまで常用されてきた Grafoil 基板より単結晶子サイズが 10 倍大きい ZYX グラファイト基板を使って $30 \text{ mK} \leq T \leq 3 \text{ K}$ の広い温度範囲にわたり、細かな面密度ステップで

比熱を精密測定し、1層目および2層目の³Heと⁴Heの量子状態相図を決定する。

(2) 0.3 K以下の熱平衡条件の元で、グラファイト上吸着He試料の定常LEED測定を行うことのできる極低温LEED装置を設計・製作する。この装置を使って、³Heと⁴Heの第1層目と第2層目の固相やドメイン壁構造などの構造解析を行う。

(3) グラファイト表面に⁴HeやKrの単原子固相を吸着させたときの構造をULT-STM装置を使って実空間観測する。さらに、STS観測から、状態密度のギャップ構造が、探針-表面間距離に強く依存するのか、1/3整合相生成に起因するのかを調べる。

4. 研究成果

(1) グラファイト表面に物理吸着した⁴Heと³Heの1層目と2層目の比熱を80 mK ≤ T ≤ 4 Kの広い温度範囲で精密測定し、2層目についてはその全容を、1層目についても大部分の状態相図を解明した。

① ³Heの低密度域で、自己凝集現象すなわち気液相分離を1~3層のいずれの単原子層においても見出した(図1)。これまでの第一原理計算の理論予測は、³He原子の運動を2次元空間に閉じ込めると近接原子数すなわち引力相互作用が減って量子性が増し、基底状態で気体に止まる唯一の物質になるというものであった。また、過去の³He吸着単原子層に対する実験もこの予想を支持していたので、本研究の発見は驚きをもって迎えられた。今後、理論の再検討は避けられないであろう。この成果は、自然界で最も低密度な液体の発見として国内外で大きな反響を呼んだ。

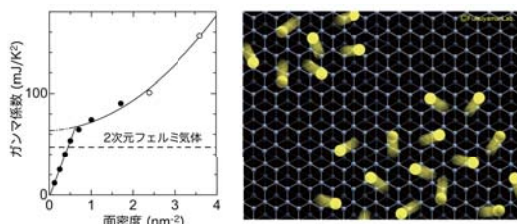


図1. 2次元³Heの自己凝集現象の概念図と2層目比熱係数ガンマの密度依存性。

② グラファイト上吸着2層目³Heと⁴Heは、1層目He固体の作る周期ポテンシャルに助けられ、3次元系より格子間距離で20%も広い非常に低密度かつ1層目に対して整合な固相(C2相あるいは4/7相)を形成することを比熱測定から明確に示した(図2)。その粒子密度は1層目のおよそ4/7しかない

“ほとんど融けなかった固体”である。この成果は、C2相の安定性を予言できなかった最近の第一原理計算の結果に強い疑問を投げかけるものとして学会の注目を集めている。さらに、C2相は10%程度の密度範囲で安定化することから、零点格子欠陥(zero-point defecton)を多数内包する新奇な量子固体である可能性が高い。今後、⁴HeのC2相では超固体現象の発見が期待される。一方、³HeのC2相では、ギャップレス・スピン液体状態の出現条件との関係が研究課題である。

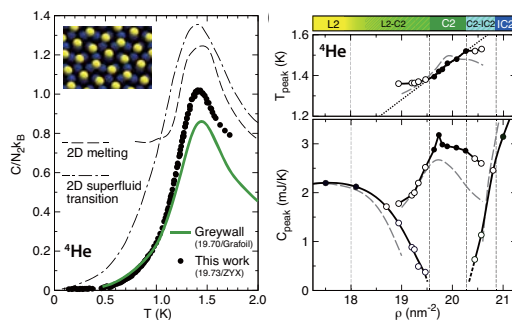


図2. 2層目⁴Heの4/7整合相の局在転移に伴う比熱異常(左図)と相図(右図)。

③ グラファイト表面上では、全ての希ガス原子が1/3整合固相($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°構造)を形成することが知られている。我々は、 $T \approx 3$ Kで観測される³Heと⁴Heの1/3整合相形成に伴う秩序-無秩序転移とその量子効果を比熱測定から精密に調べた。まず、従来のGrafoil基板より格段に鋭い比熱ピークが転移点で観測され、ZYX基板が予想通り1桁大きい単結晶サイズをもつことが確認できた。そして、質量がより軽く量子効果がより大きい³Heの方が、転移温度が0.1 K(3%)高いこと、転移点における比熱ピークの高さが最大になる密度は³Heと⁴Heで同じであることを見出した。後者は、過去の研究では確認されておらず、疑問が呈されていた点である。観測された量子効果は、剛体球の量子固体では零点振動が局在を安定化するという、一見常識とは矛盾する現象であり、近年の経路積分モンテカルロ計算の結果とも一致する。1/3整合密度は、ほとんど全てのグラファイト上吸着薄膜の実験で、面密度の較正点として使われているので、本研究成果は今後のこの分野の実験の定量性向上にとって重要である。

(2) 低エネルギー電子線は表面の数原子層で選択的に後方散乱されるので、LEEDは吸着構造を決定するための優れた測定手段である。しかし、本研究で目標としたHe-4/7整合固相の局在温度は $T \approx 1$ Kなので、従来のLEED実験の最低観測温度(= 5 K)より1桁低い0.5 K以下の温度で動作する極低温LEED

装置の開発が必要となる。そのため、設計にあたっては、以下のような工夫をした。

(i) 電子銃フィラメントからの熱輻射を抑えるために偏向電子銃を使用する。(ii) 入射電子線による吸着子の脱離や発熱を防ぐため、これを fA オーダーまで小さくする。そのため LEED 光学系には 2 枚の光電子増倍管 (MCP; Micro-Channel Plate) と DLD (Delay Line Detector) 型の検出器を使用する。(iii) グリッドを含む光学系からの熱輻射を防ぐため、これらを 80 K 近くまで冷却する。(iv) 試料の吸着量を精密にコントロールするために大表面積をもつグラフォイルを LEED 測定用の単結晶グラファイトとともに試料セル内に設置する。(v) 吸着試料作成時は閉、電子線導入時は開となる低温動作弁を試料セルに設ける。

極低温 LEED を実際に製作するための定量的かつ入念な検討と全部品の図面作成を終えたが、比熱測定や STM 測定に研究的人的・予算的資源を集中したことで、残念ながら装置の完成には至らなかった。

(3) グラファイト表面に吸着した Kr の 1/3 整合相を中心に、ULT-STM 装置を使って、① 吸着構造の観測、② 吸着子が STM 観測できる微視的気候の解明、③ エネルギーギャップ形成の観測、④ グラフェン上での同様な実験を行った。

① 図 3(a) に示すように、 $T = 40$ mK で、グラファイト表面で Kr 原子が作る ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° 構造からなるナノ結晶を初めて実空

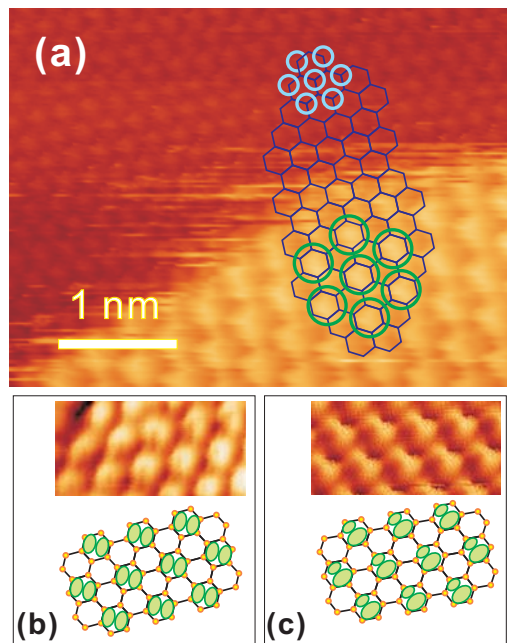


図 3. (a) Kr の 1/3 整合相からなる単原子層ナノ結晶の STM 像 ($T = 40$ mK)。(b) $V_g = 3$ V、(c) $V_g = 1$ V のときの Kr 原子像。

間観測することに成功した (Xe に関しては先行研究が存在する)。試料は、グラファイト基板の温度 ($T = 35 \sim 40$ K) と真空チャンバー内の Kr ガス分圧 ($P \approx 1 \times 10^{-4}$ Pa) を注意深く制御して作成した。図の左上がグラファイト清浄表面、右下が Kr ナノ結晶である。これら二つの三角格子の相対的な位置関係から、Kr の吸着サイトが確かに hollow サイトであることを実空間観測から初めて確認した。同時に、結晶境界の形状が時間変化する様子も観測した。

② グラファイト表面に吸着した個々の Kr 原子の STM 像が試料-探針間の電位差 (バイアス電圧; V_g) に依存して変化することを見出した。 $V_g = 3$ V のときは円形で (図 3(b))、 $V_g = 1$ V では楕円形あるいは中心がくびれた楕円形に観測される (図 3(c))。これらは、炭素の 2p 軌道と Kr の 4p および 5s 軌道の混成がフェルミエネルギー (E_F) 近傍の状態密度に大きな寄与をもつという理論計算と定性的に一致する。ただし、 $V_g = 1$ V での Kr 原子の楕円の方向は理論計算とは異なっているので、今後、その原因を究明する必要がある。

③ 1/3 整合構造をもつ Kr ナノ結晶上の状態密度を測定したところ、 E_F を中心に ± 150 mV のエネルギー幅にわたって状態密度が大きく減少することが観測された。一見エネルギーギャップの形成と見えるこの状態密度の減少は、清浄グラファイト表面では見られないが、Kr 結晶境界から 2 nm 程度に近づいたグラファイト表面では観測される。これが、Kr 吸着によって生じた電子状態の変調なのか、探針上に吸着した Kr 原子の影響なのかの解明は、実験の再現性の確認も含めて、今後の研究課題である。

④ SiC 基板を加熱処理して作成される SiC グラフェン資料を使って、グラファイト上と同様の STM/STS 実験を試みたが、こちらは吸着 Kr 結晶は観測できなかった。その一方で、表面の凹凸や表面電子状態の真空への減衰長が Kr 吸着量によって系統的に変化する様子が観測された。SiC グラフェンの場合、Kr 原子は表面ではなくグラフェン層間あるいはグラフェンと SiC 基板の間に入り込むのかも知れない。ここで用いた SiC グラフェン試料は、NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・低次元構造研究グループの日比野浩樹氏より提供いただいた。

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 9 件)

① “Experimental Apparatus to Search for

- Supersolidity in Mono-layer ^4He on Graphite”, Y. Kubota, R. Toda, M. Kamada, S. Nakamura, T. Matsui and H. Fukuyama, *Journal of Low Temperature Physics* **175**, 160-166 (2014). 査読有 DOI: 10.1007/s10909-013-1047-7
- ② “Preliminary Heat Capacity and Vapor Pressure Measurements of 2D ^4He on ZYX Graphite”, S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, and H. Fukuyama, *J. Physics: Conf. Ser.* **400**, 032061-1-4 (2012). 査読有 DOI: 10.1007/s10909-012-0847-5
- ③ “Observation of Self-Binding in Monolayer ^3He ”, D. Sato, K. Naruse, T. Matsui, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 235306-1-4 (2012). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.235306
- ④ “Spin-spin Relaxation Time Measurements of 2D ^3He on Graphite”, D. Sato, K. Naruse, T. Matsui, and H. Fukuyama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 012066-1-4 (2012). 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/400/1/012066
- ⑤ “New Heat-Capacity Measurements of the Possible Order-Disorder Transition in the 4/7-phase of 2D Helium”, S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, and H. Fukuyama, *J. Physics: Conf. Ser.* **400**, 032061-1-4 (2012). 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/400/3/032061
- ⑥ “Millikelvin LEED apparatus: a feasibility study”, K. Matsui, S. Nakamura, T. Matsui, and H. Fukuyama, *J. Physics: Conf. Ser.* **400**, 052019-1-4 (2012). 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/400/5/052019
- ⑦ “Evidence for a Self-bound Liquid State and the Commensurate-Incommensurate Coexistence in 2D ^3He on Graphite”, D. Sato, D. Tsuji, S. Takayoshi, K. Obata, T. Matsui, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **158**, 201-206 (2010). 査読有 DOI: 10.1007/s10909-009-0013-x
- ⑧ “Density Variation of the Frustrated Ferromagnetism in 2D Solid ^3He ”, D. Sato, S. Takayoshi, K. Obata, T. Matsui, and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **158**, 544-549 (2010). 査読有 DOI: 10.1007/s10909-009-9993-9
- ⑨ “Determination of the Mosaic Angle Distribution of Grafoil Platelets Using Continuous-Wave NMR Spectra”, S. Takayoshi and H. Fukuyama, *J. Low Temp. Phys.* **158**, 672-677 (2010). 査読有 DOI: 10.1007/s10909-009-9995-7
- [学会発表] (計 65 件)
- ① 福山寛 : 2 次元空間でヘリウムが形成する新奇量子相、日本物理学会第 69 回年次大会(東海大学、2014 年 3 月 27-30 日).
- ② H. Fukuyama: Novel Phases in Fermionic/Bosonic Quantum Liquids and Solids in Two Dimensions, Workshop on Quantum Materials, (Stuttgart, Germany, December 9-11, 2013).
- ③ 福山寛 : 固体ヘリウム 3 の多体交換モデル: 実験家の視点、物性理論研究会(ホテル四季の里、2013 年 9 月 28-29 日).
- ④ H. Fukuyama: Exotic Quantum Phases of ^3He and ^4He in Two Dimensions, International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2013), (Matsue, Japan, August 1-6, 2013).
- ⑤ S. Nakamura, K. Matsui, T. Matsui, and H. Fukuyama: Gas-Liquid Transition and Elementary Excitations in Monolayers of Helium-4, International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2013), (Matsue, Japan, August 1-6, 2013).
- ⑥ 福山寛 : 2 次元空間に閉じ込めたヘリウムの量子物性、第 11 回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会(京都大学、2013 年 3 月 13 日).
- ⑦ H. Fukuyama: Highly Frustrated Nuclear Magnetism in Monolayer Helium Three on Graphite, Exotic Phases of Frustrated Magnets, (Santa Barbara, USA, October, 2012).
- ⑧ H. Fukuyama: Physics of two-dimensional helium films: Recent studies of monolayer ^3He and ^4He on graphite, International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2012), (Lancaster, UK, August 15-21, 2012).
- ⑨ H. Fukuyama: Possibility of Two-dimensional Supersolidity in Monolayer Helium Four, Supersolid in Nature, (Wako, Japan, June 11, 2012).
- ⑩ 松井朋裕 : STS observations of Landau quantization and edge states on graphite、第 35 回日本磁気学会学術講演会(新潟、2011 年 9 月 27-30 日) .
- ⑪ H. Fukuyama: Frustrated Nuclear Magnetism of 2D Helium Three, The 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), (Beijing, China, August 10-17, 2011).
- ⑫ 福山寛 : 液体ヘリウム 3 の超流動転移における非平衡現象、理研シンポジウム「量子凝縮系の非線型・非平衡現象」(和光、

2011年1月4-5日)

- ⑬ T. Matsui, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama: STS Observations of Topological Dirac Fermion on Graphite Surfaces, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2010), (The University of Tokyo, Japan, September 22-24, 2010).
- ⑭ H. Fukuyama: Strong correlations and frustrated magnetism in two dimensional helium three, 11th German-Japanese Symposium, "New Quantum States and Phenomena in Condensed Matter", (Hiroshima, Japan, September 13-16, 2010).
- ⑮ T. Matsui, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama: STS Observation of Dirac Fermion, Topologically appeared on Graphite, SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures, (The University of Tokyo, Japan, July 5-7, 2010).
- ⑯ H. Fukuyama: STS imaging of quasi-two dimensional electronic wave-functions at graphite surfaces with defects in magnetic fields, "The Frontier Science Workshop on Condensed Matter Physics and Nanoscience", (The University of Tokyo, Japan, May 13, 2010).

[その他]

ホームページ等

<http://kelvin.phys.s.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福山 寛 (FUKUYAMA, Hiroshi)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：00181298

(2) 研究分担者

松井朋裕 (MATSUI, Tomohiro)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：40466793

(3) 戸田 亮 (TODA, Ryo)

東京大学・低温センター・技術職員
研究者番号：20452203