

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間： 2007 年度～2008 年度
 課題番号： 19340095
 研究課題名（和文） FET およびメゾスコピック構造による
 超薄膜グラファイトの電子物性の研究
 研究課題名（英文） Study on Electronic Properties of Ultra-Thin Film Graphite
 using FET and Mesoscopic Structures
 研究代表者
 長田 俊人（OSADA TOSHIHITO）
 東京大学・物性研究所・准教授
 研究者番号： 00192526

研究成果の概要：

理想的な多層 Dirac 電子系における負の層間磁気抵抗現象の発現を理論的に導き、有機導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ における Dirac 電子系実現を裏付けた。多層グラファイトについて負の層間磁気抵抗現象を実験的に見出し、H 点付近の正孔を持つ 3 次元 Dirac 粒子的な性格により実験結果を説明した。単層～少数層グラファイト薄膜 FET 構造の作製には成功したが、系統的な物性実験は今後の課題となった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

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： 分子性固体・有機導体 グラファイト

1. 研究開始当初の背景

2005 年までの英国 A. Geim 教授のグループ及び米国 P. Kim 教授のグループの先駆的研究により、単層グラファイト（グラフェン）または少数層グラファイトの人工的作製が可能であることが実証され、しかもその電子系が 2 次元 Dirac 電子系として特異な物性を示すことが示された。これに触発され、内外で超薄膜グラファイトの電子物性研究が基礎・応用の両面で爆発的に開始された。その重要性和将来性に鑑み、本代表者は 2005 年

度から 2006 年度にかけて科研費萌芽研究「グラファイト人工微細構造の電子物性」（課題番号 17654056）の援助を得て、グラファイト薄膜素子の作製と評価に関する研究を開始した。その結果、ゲート動作する薄膜グラファイト電界効果トランジスタ（FET）素子の作製と薄膜グラファイトの極微細加工が可能となったが、グラファイト層数の評価と超薄膜化（単層～少数層）の実現には至らなかった。これは本グループがグラフェン層数を確認できる実験手段を持たなかったことに起因する。そこで層数確認のために十分な垂

直分解能を持つ原子間力顕微鏡の導入により、超薄膜グラファイトの電子物性研究（特に Dirac 電子系特有の物性）を目指す本課題の申請に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、層数を制御した超薄膜グラファイトの FET 素子、およびそれを微細加工したメソスコピック素子の作製技術を確立し、それを用いて半金属グラファイトの物性における未解決問題の解明と、単層グラフェン 2 次元 Dirac 電子系における新物性の開拓を行うことである。具体的な研究解明目標は以下の 4 課題である。

- (1) 多層グラファイトの磁場誘起電子相転移の Fermi 準位依存性
- (2) 単層グラフェンの異常量子 Hall 効果状態における端状態
- (3) グラフェン微細構造におけるメソスコピック Dirac 電子系の伝導現象
- (4) 多層グラファイトの負性層間磁気抵抗
このうち(4)は研究の進行に伴い 2 年度目から追加されたものである。

3. 研究の方法

グラファイト結晶膜から単層グラフェンを含む超薄膜グラファイトまでグラフェン層数を制御したグラファイト膜を FET 素子あるいはメソスコピック素子に微細加工して、低温・磁場中電気伝導の実験を行い、前項の課題に関する知見を得ることを目指した。

グラファイト薄膜の作製はいわゆる「スコッチテープ法」により行った。すなわち粘着テープを用いてグラファイト結晶を繰り返し劈開し基板上に固定する。次に基板上のグラファイト片の発見と選別、厚さの評価を行うが、基板上のグラフェンの発見を容易にするために、色調コントラスト調整の可能なデジタルカメラシステムを既存の光学顕微鏡に取り付けて使用した。さらにグラフェン層数の正確な測定のために、単原子層ステップの検出が可能な原子間力顕微鏡（走査型プローブ顕微鏡）一式を研究費を用いて導入した。これらにより基板上の超薄膜グラファイトの発見効率を高め、層数評価を可能にすることができた。さらに研究の後半では、共同利用の顕微ラマン分光装置を用いて膜厚の確認も行った。

次に電子線リソグラフィ法により電極構造を形成し FET 素子を作製する。電極材料はグラファイト薄膜上にまず NiCr 膜 100 を形成しその上に Au 膜を真空蒸着により形成

した。Au とグラファイトの接着材料として NiCr を選択したのは、接触抵抗的には最適でないが真空蒸着で成膜できるためである。また基板の不活性ガス中アニールにより、残存するテープ粘着剤等を除去することは有効であった。

低温・強磁場下の実験には、現有の 10T 超伝導磁石システム・4T 小型超伝導磁石システムを用いた。これらに加え 40T 級の強磁場実験用に 20kJ/4kV コンデンサ電源と CuAg 製小型コイルを用いた小型パルス強磁場システムを整備した。測定は通常の直流電気伝導実験である。

4. 研究成果

(1) 研究経過と成果の概要

本研究で最終的に主要成果となったのは、研究目的の項で挙げた 4 課題のうち、課題(4)「多層グラファイトの負性層間磁気抵抗」に関するものである。これについては、(2) 項以下で詳しく述べることとし、ここでは研究経過と他の課題の研究状況を報告する。

課題(1)は多層グラファイト FET 素子で薄膜グラファイトの Fermi 準位を制御してバルク電子物性（特に磁場誘起電子相転移）の制御を企図したものである。導電性の多層グラファイトの層間方向の遮蔽長は数層程度であるため、バックゲートから数層以上離ればグラファイト内は等電位となる。従って系は FET というよりはグラファイトを片側の極板とするコンデンサと見なせ、帯電した電荷すなわち余剰キャリアが Fermi 準位をシフトさせる。これを利用して磁場誘起電子相転移などの電子物性の Fermi 準位依存性を調べようとしたのである。Fermi 準位制御の可能な薄膜多層グラファイト素子の作製には成功し、磁場誘起相転移の観測が可能な 40T 級小型パルス強磁場システムの整備にも成功したが、パルス磁場中の FET 素子の伝導測定にトラブルが多く、信頼性に足る結論を得るには至らなかった。

課題(2)と(3)に関しては、単層グラファイト（グラフェン）FET 素子作製技術の確立が研究の成否を決める。光学顕微鏡システムの改善により SiO₂/Si 基板上のグラフェン結晶片の識別を可能にすると共に、原子間力顕微鏡や顕微ラマン分光装置による膜厚確認により、単層～少数層グラフェンの作製技術と層数同定技術は確立したと言える。また単層グラフェン特有の Dirac 電子的な Shubnikov-de Haas 振動を示す素子の作製にも成功した。こうした基礎技術は一応確立したが、微細加工を必要とする本格的実験を系統的に行うには至らなかった。これはグラフェン結晶片の大きさが小さいため、その上に形成した複雑

な電極構造間の距離が小さくなり、帯電に伴う電界集中と放電により試料素子がしばしば破壊されたからである。大型グラフェン結晶片の作製技術、測定の際の静電対策などは今後の課題となった。

課題(4)は、多層グラファイト(バルク)の物性を調べる(1)の対照実験の過程で偶然見出した負性磁気抵抗現象に端を発しており、グラフェンだけでなく従来の多層グラファイト自体も Dirac 電子的な性格を持つのではないかという問題意識から、研究の途中で追加された課題である。本研究と同時期に進展した有機導体分野における多層 Dirac 電子系の研究と関連付けることにより、分野にまたがった問題として研究を進めることができた。以下、この課題についての研究結果について述べる。

(2) 多層グラファイトにおける負性層間磁気抵抗の発見

多層グラファイト結晶の垂直磁場下の面内磁気抵抗については、古くから多くの研究がなされており、線形磁気抵抗、磁気抵抗の飽和など特徴的振舞いが確立している。しかし層間磁気抵抗の振舞いについてはコンセンサスが得られてない。これは巨大な面内磁気抵抗の混合によって正しい層間磁気抵抗の測定が困難であることに起因する。

そこで適切な端面処理(撃力によるカット)を施して面内成分の混合を極力抑えたグラファイトのバルク単結晶について層間磁気抵抗の測定を行った。その結果、顕著な負性磁気抵抗が Shubnikov-de Haas 振動と共存して現れる、すなわち量子極限よりも弱い磁場から現れることを見出した。グラファイトは2次元 Dirac 電子系であるグラフェンが交互積層した多層系である。一方、近年2次元 Dirac 電子系が単純積層した多層 Dirac 電子系と考えられる有機導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ において、田嶋・梶田らが顕著な負の層間磁気抵抗を観測して、その起源が問題になっていた。本研究の結果は、有機導体の多層 Dirac 電子系との関連を連想させるものである。

(3) 多層 Dirac 電子系における負性層間磁気抵抗の理論的予測と有機導体における Dirac 電子系の確認

前項(2)の実験に関連して、多層 Dirac 電子系の層間磁気抵抗の振舞いを理論的に検討した。Fermi 準位が準位交差点にある2次元 massless Dirac 電子系では、 $n=0$ Landau 準位が常に準位交差点に存在してゼロモードとなり、弱磁場でも量子極限状態が実現する。これを積層した多層 Dirac 電子系において、量子極限でゼロモードのみが伝導を担うときの磁場中層間伝導をトンネル描像を用いて評価した。層間結合が十分弱い場合、層

間伝導は隣接層間のゼロモード間の局所的トンネル過程が支配するため、ゼロモードの状態密度と隣接層間の波動関数の重なりで決まる。その結果、層間抵抗はゼロモードの縮重度の増大を反映して減少し、負の磁気抵抗が発現する。これは田嶋・梶田らによるゼロギャップ有機導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の圧力下の層間磁気抵抗の実験結果を良く再現しており、この系における massless Dirac 電子系の実現を支持する有力な証拠となった。

(4) グラファイトの負性層間磁気抵抗の H 点正孔の Dirac 粒子性による説明

前項(3)の結果より、一般に多層 Dirac 電子系は量子極限において負の層間磁気抵抗を示す。しかしこれを(2)で発見したグラファイトの負性磁気抵抗に適用することはできない。これは現実のグラファイトはグラフェンが単純積層ではなく交互積層した系であり、しかも層間結合は有機導体の 1meV に比べて 40meV と無視できない大きさになっている。さらにグラファイトの負性磁気抵抗は Shubnikov-de Haas 振動と共存し量子極限以下の磁場で発現している点が単純な多層 Dirac 電子系とは異なる。

この負性層間磁気抵抗の起源を理論的に調べるために、Slonczewski-Weiss-McClure モデルに基づく現実的なグラファイトの Landau サブバンド分散を求め、各サブバンドのバンド伝導の寄与の和として層間伝導度を評価した。交互積層の効果はバンドモデルに、層間結合が大きいことはバンド伝導機構に反映されている。計算の結果、負性層間磁気抵抗が Shubnikov-de Haas 振動と共存して現れることが再現された。Slonczewski-Weiss-McClure モデルによれば、H 点付近に正孔ポケットを作る正孔バンド(価電子帯)は、K 点付近に電子ポケットを作る電子バンド(伝導帯)とは別の電子バンドと H 点付近の一点で準位交差するため、3次元 Dirac フェルミオンのような性格を持つ。そのため正孔系は電子系よりかなり弱磁場で量子極限に入り、電子系の Shubnikov-de Haas 振動がまだ現れる磁場領域でも負性磁気抵抗を示すと解釈される。

(5) 研究成果の意義と展望

2次元 Dirac 電子系が積層した多層 Dirac 電子系において、負の層間磁気抵抗現象をこの系特有の現象として一般的に確立した。また古くから知られた多層グラファイト結晶が、新たな Dirac 粒子系としての性格も持つことを示した。これらは本研究グループの独創的成果であり内外共に例がない。またそれはグラファイト関連分野のみならず、有機導体分野にもインパクトを与えた重要な知見である。

多層グラファイトやゼロギャップ有機導体のような従来から知られた3次元結晶でも、その中にDirac電子系という新しい研究対象が潜んでいることが明らかとなった。今後はDirac電子系のトポロジ的な特異性について、系の3次元性を利用した研究が重要になるとと思われる。

一方、単層～少数層グラフェンの実験に関しては、残念ながら試料作製技術の確立の段階で終わってしまった。競争の激しい分野ではあるが、微細加工したグラフェンを用いる「メソスコピックDirac電子系」の研究は世界的にもこれからである。本研究期間内で達成できなかったものについては、今後の研究の課題としたい。

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3件)

"Negative Interlayer Magnetoresistance and Zero-Mode Landau Level in Multilayer Dirac Electron Systems", Toshihito Osada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, No.8, 084711/1-5 (2008). (査読有)

"Interlayer Surface Transport in Multilayer Quantum Hall Systems under Tilted Magnetic Fields", Shinji Okui, Eiji Ohmichi, and Toshihito Osada, Int. J. of Mod. Phys. **B21**, No.8&9, 1524-1528 (2007). (査読有)

「層状低次元導体における磁気抵抗角度効果() - 高電場下の層間磁気伝導 - 」, 長田俊人・蔵口雅彦・小早川将子・小林夏野・池田悟・大道英二、固体物理 **42**, No.3, 157-167 (2007). (査読なし)

[学会発表](計4件)

"Negative Interlayer Magnetoresistance in Multilayer Dirac Electron Systems: an Organic Conductor and Graphite", T. Osada, H. Imamura, T. Konoike, and K. Uchida, International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008), 2008年11月8日, 東京大学(東京).

「グラファイトの負性層間磁気抵抗」 今村大樹, 内田和人, 鴻池貴子, 長田俊人, 日本物理学会 2008 秋季大会, 2008年9月20日, 岩手大学(盛岡).

"Interlayer Quantum Magnetotransport in Multilayer Dirac Electron Systems and Alternatively Stacked Multilayer Systems ", T.

Osada, H. Imamura, K. Uchida, and T. Konoike, 4th International Symposium on High Magnetic Field Spin Science in 100T, 2007年11月27日, 東北大学(仙台).

「多層Dirac電子系の層間磁気抵抗」 長田俊人, 日本物理学会第62回年次大会, 2007年9月22日, 北海道大学(札幌).

[図書](計1件)

実験物理学シリーズ第5巻「強磁場の発生と応用」(三浦登編)5.2節「パルス磁場下の電氣的測定」, 長田俊人, pp.264-279 (共立出版、東京、2008).

[その他]

ホームページ

<http://osada.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長田 俊人 (OSADA TOSHIHITO)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：00192526

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

鴻池 貴子 (KONOIKE TAKAKO)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：70447316

内田 和人 (UCHIDA KAZUHITO)
東京大学・物性研究所・技術専門職員
研究者番号：20422438