

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25107003

研究課題名(和文)原子層の量子物性測定と新規物性探索

研究課題名(英文)Measurements of Novel Quantum Properties of Atomic Layers

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 196,300,000円

研究成果の概要(和文)：不活性な六方晶窒化ホウ素基板支持による原子層の飛躍的高品質化、走査透過電子顕微鏡や角度分解光電子分光装置の高性能化により、グラフェンや新奇原子層・複合原子層の画期的に高度かつ精緻な実験が可能になった。その結果、2層グラフェンにおけるバレーホール効果の実証、FeSe原子層における50K級高温超伝導の発見、高移動度グラフェン中の実空間電子軌道の直接観測、原子層半導体黒リンの電子構造の解明、多層グラフェンの電子構造の解明、グラフェン面内成長のその場観察、傾斜SiC基板上エピタキシャルグラフェンにおける量子伝導の観測など、原子層科学の拡がりにつながる顕著な成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Improvements of both sample quality by using inactive hexagonal boron nitride substrates and device performance of the scanning transmission electron microscope and the angle-resolved photoemission spectroscopy machine have made it possible to perform dramatically advanced research on electronic properties of atomic layers, which include graphene, new 2D materials, and their stacking composites. The followings remarkable results, leading to the development of atomic layer science, have been obtained; discovery of valley Hall effect in bilayer graphene, discovery of 50 K class high temperature superconductivity in FeSe atomic layers, direct observation of electron orbits in high mobility graphene, clarification of electronic structure of 2D semiconductor black phosphorus, elucidation of electronic structure of graphene multilayers, in situ observation of in-plane growth of graphene, and observation of quantum transport phenomena in epitaxial graphene on a tilted SiC substrate.

研究分野：物性物理学

キーワード：ナノ材料 物性実験 メゾスコピック系 グラフェン ディラック電子 原子層物質 2次元物質 トポロジカル物性

### 1. 研究開始当初の背景

2004年、NovoselovとGeimらは粘着テープを用いてグラファイトを数原子層の超薄膜片にして伝導実験を行った。これが契機となり、単原子層(グラフェン)の実現、その質量ゼロのディラック電子が示す半整数量子ホール効果の発見、室温での高移動度の観測など、基礎・応用の両面でグラフェン研究が爆発的に進展した。2010年にはこの功績によりNovoselovとGeimにNobel物理学賞が授与された。同年、不活性な平坦表面を持つ六方晶窒化ホウ素(h-BN)薄片上に転写・積層することでグラフェンの移動度が画期的に向上することがKimらにより報告され、また遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)原子層の研究も始まった。本新学術領域の計画書を提出した2012年は、h-BN基板を使用した量子伝導の測定が標準化し、TMDなどの新奇原子層や、それらを積層した複合原子層の研究が本格化した時期である。そこで新学術領域内のh-BN結晶や新奇原子層物質の供給体制を活用した量子伝導実験と、国際競争力の高い有力なマイクロプローブ実験(原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡(STEM)と高エネルギー分解能を持つスピン分解角度分解光電子分光(ARPES))を中心とする計画を立案した。

### 2. 研究の目的

本研究はグラフェンを始めとする原子層物質系の物性研究を、量子伝導実験を主軸にマイクロプローブ表面実験を援用しつつ総合的に行い、新しい物性物理分野「原子層科学」を開拓することを目的とする。

#### (1) h-BN 上高品質グラフェンを用いたディラック電子系の物理 ("Dirac Physics") :

h-BN 基板上的高移動度グラフェンを用いて乱れの影響を局限し、ディラック電子系固有の異常物性を顕在化させ、実験的に検証する。

#### (2) 新しい原子層物質の探索と物性物理の開拓 :

劈開法による新奇原子層物質系や、転写技術を用いて異種原子層を積層した複合原子層を探索し、物性開拓を行う。

#### (3) マイクロプローブ手法による物性発現機構の微視的特定と理解 :

原子レベルで観察可能な高分解能を有するSTEM装置や世界最高のエネルギー分解能を持つスピン分解ARPES装置を用いて、原子層のマクロ物性発現の機構を微視的に特定する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 研究体制

構成員は伝導物性とマイクロ評価の2グループに分かれ、相互に連携しながら以下のような分担で研究を進めた。

#### ①伝導物性グループ :

長田 : 新奇原子層の物性探索  
町田 : 複合原子層の作製と物性探索  
山本 : グラフェン/超伝導接合  
八木 : 多層グラフェンの電子構造  
遠藤(連携) : グラフェン/SiCの量子伝導

#### ②マイクロプローブ評価グループ :

劉・末永(連携) : STEMによる構造観察  
菅原 : スピン分解ARPESによる物性解明

#### (2) 研究手法と装置

伝導物性グループは、電子線描画装置などのプロセス装置、超伝導磁石、冷凍機などを用いて試料素子作製と伝導測定を行った。装置は基本的に各メンバーの現有装置を利用したが、長田は原子層同定用に顕微ラマン分光装置を、町田は強磁場実験用に15T超伝導磁石を新規に導入した。また町田は基板上に劈開された原子層片を弁別・転写・積層していく自動複合原子層作製装置を開発した。試料の高品質化に不可欠なh-BN結晶は、A03班の渡邊賢司氏・谷口尚氏との領域内共同研究により安定に供給されるようになった。

マイクロプローブ評価グループは、研究開始段階で国際競争力の高い特徴的な評価装置を保有していたが、予算の集中配分により更なる機能・性能の向上を図った。すなわち劉・末永が担当した産総研の原子レベル高分解能STEM装置については、精密2軸試料傾斜機能、試料加熱機能を付与した。また菅原が担当した東北大のスピン分解ARPES装置では、従来のモット検出器からVLEED型検出器への換装・調整を行い、スピン分解時に6meV以下という世界最高水準のエネルギー分解能を達成した。これらの装置を活用してin situ観察等の各種実験を行った。

#### 4. 研究成果

代表的な研究成果を以下に挙げる。

#### (1) 2層グラフェンにおけるバレーホール効果の観測 [山本倫久, Nat. Phys. 11, 1032 (2015)]

2層グラフェンに垂直電場を加えてギャップを開くと、K点とK'点のバレーで逆向きのバレー曲率が発生するため、面内電場に直交する方向に、異なるバレーの電子が逆方向に動くバレー流が発生する。山本らはバレー流を発生させて一定距離だけ伝搬させた後に、これを逆バレーホール効果(バレーホール効果の逆過程)を用いて電圧に再変換する非局所伝導の実験を行い、バレー流の検出に成功した。本研究はグラフェン系のトポロジカル伝導物性の端緒であると同時に、バレー自由度を情報担体として利用するバレートロンクス技術の基礎原理を実証したものであり、基礎・応用両面で大きな学術的意義を持つ。渡邊賢司氏・谷口尚氏との領域内共同研究。

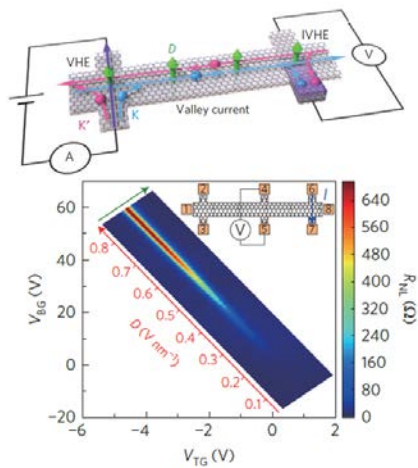


図1 バレーホール効果の概念(上)と非局所抵抗の測定結果(下)

(2)カリウム吸着による FeSe 原子層の高温超伝導の制御 [菅原克明、Nat. Mater. 14, 775 (2015)]

Tc = 8 K の層状鉄系超伝導体 FeSe は SrTiO<sub>3</sub> 基板上的単原子層になると Tc ~ 65 K の高温超伝導を示すが、系統的研究は進んでいなかった。菅原らは単層~少数層 FeSe 膜上にカリウム原子を吸着させることで電子濃度を系統的に制御する手法を考案し、電子濃度・原子層数を変えながら超伝導状態の電子構造を ARPES で確認する系統的測定を行った。その結果、多層系でも適切な電子濃度を選べば高温超伝導 (Tc < 48 K) が現れること、臨界温度が層数減少と共に増大することを発見し、原子層物質での高温超伝導発現機構を議論する上での重要な知見を得た。

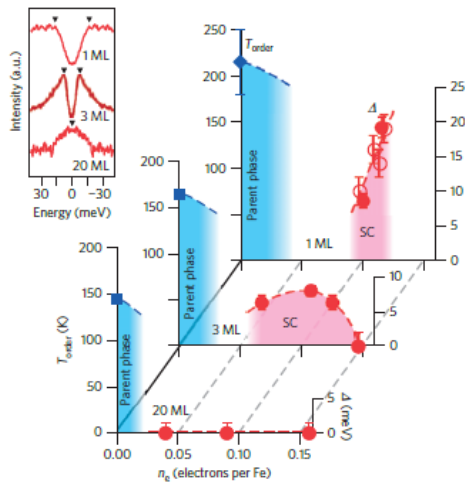


図2 層数の異なる FeSe 超薄膜の超伝導相図

(3) グラフェンにおけるパリスティック電子軌道の実空間観測 [町田友樹、Appl. Phys. Lett. 107, 243102 (2015)]

垂直磁場下の高移動度グラフェンでは、試料に入射した電子は散乱されずパリスティック軌道上を運動し、軌道が検出電極に集中すると電極電位が変化する (フォーカシング)。電圧をかけたゲート探針を試料表面上で走

査すれば、探針が電子軌道上に位置したとき軌道が乱されフォーカシング信号が変化する。町田らは走査プローブ顕微鏡技術を有する英国グループと協力して電子のフォーカシング軌道の可視化に初めて成功した。領域内の渡邊賢司氏・谷口尚氏、英国ケンブリッジ大 M. R. Connolly 教授との国際共同研究。

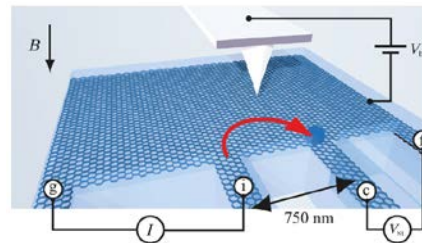


図3 走査ゲート顕微法の原理

(4) 黒リン原子層の電子構造と量子輸送 [長田俊人、J. Phys. Soc. Jpn. 84, 013703 (2015)]

2014年に Liu と Ye らにより実現された新奇原子層半導体の黒リン (フォスフォレン) の電子構造を格子模型により調べた。2原子層以上ではエッジ状態が価電子帯と重なるため、側面に正孔が自然ドーピングされることを示した。また大気下での劣化を防ぐために多層黒リン超薄膜を h-BN 薄膜で挟んだ複合原子層構造を作製して FET 特性を評価したところ、5,000 cm<sup>2</sup>/Vs を超える世界水準のホール移動度を達成した。さらに高電子ドーピング領域での磁気抵抗に2成分の量子振動を見出し、電子構造を議論した。これらは黒リンを新奇原子層半導体として応用する上で重要な知見を与える。領域内の渡邊賢司氏・谷口尚氏、兵庫県立大の赤浜裕一氏との共同研究。

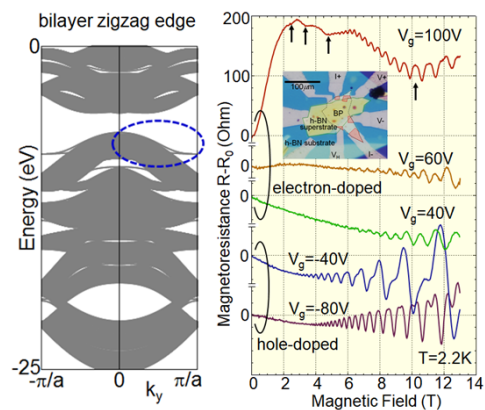


図4 2層黒リンのエッジ状態(左)と多層黒リン FET の磁気抵抗の量子振動(右)

(5) 多層グラフェンの電子構造 [八木隆多、J. Phys.: Conf. Ser. 969, 12150 (2018)]

多層グラフェンの電子構造は、層数や積層様式に依存して大きく変わることが理論的に予測されていた。h-BN 結晶片で挟んで高移動度化した単層~7層グラフェンを FET 素子構造に加工し、磁気抵抗のシュブニコフドハース (SdH) 振動を低温で測定すること

により、Landau 準位の構造を詳細に調べた。その結果、線形分散を持つ Dirac サブバンドが 1 つ奇数層の系でのみ現れることなどを実証した。またゲート電場の遮蔽による電子構造の微小な変化の検出に成功した。領域内の渡邊賢司氏・谷口尚氏との共同研究。

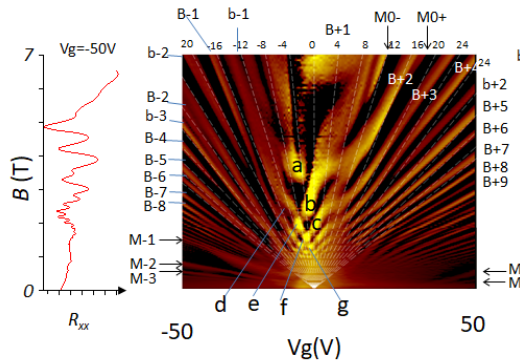


図5 5層グラフェンのSdH振動

(6) ステップ端からのグラフェン面内成長のその場観察 [劉崢・末永和知, Nat. Comm. 5, 4055 (2014)]

原子レベル分解能を有する STEM を用いて、500°C に加熱した 2 層グラフェン試料端の単層 / 2 層ステップ部分に、電子線照射下で残留炭化水素ガスを原料としてステップ端からグラフェンが面内成長する様子を「その場」観察した。5-7 端から成長した領域は母層に対して 30° 回転するなど、ステップ端構造に依存して成長後のグラフェン方位が変化することを直接観察することに成功し、欠陥形成に関する重要な知見を得た。

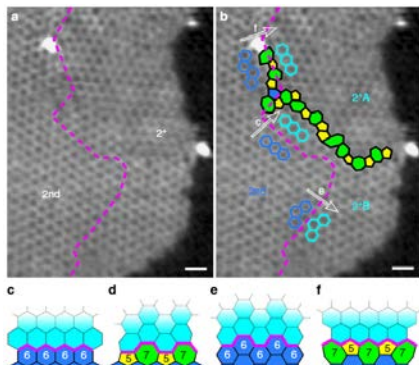


図6 ステップ端からのグラフェン面内成長の STEM 暗視野像(上)とモデル(下)

(7) 微傾斜 SiC 基板上グラフェンの磁気抵抗における幾何共鳴 [遠藤彰, J. Phys. Soc. Jpn 84, 121008 (2015)]

微傾斜 SiC 上エピタキシャルグラフェンでは、SiC 基板表面のステップを反映した周期ポテンシャルが導入され、電子構造が再構成されると期待される。遠藤らは本系の磁気抵抗が、再構成の結果現れる「開いた軌道」に由来する幾何共鳴を起こすことを実験的に見出し、周期性を導入を実証した。領域内 A01 班の楠美智子氏との共同研究。

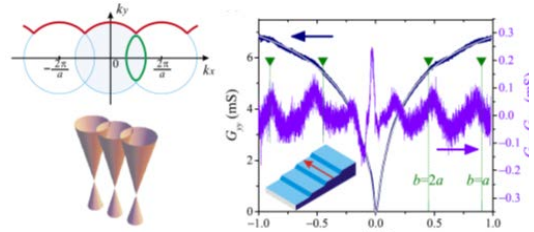


図7 電子構造と「開いた軌道」の再構成(左)と磁気抵抗の幾何共鳴(右)

(8) 量子ホール状態を介した超伝導流の観測 [山本倫久, Science 382, 966 (2016)]

超伝導 / グラフェン / 超伝導近接効果面内接合の伝導特性を実験的に調べ、量子ホール状態を介した超伝導流を初めて観測した。超伝導体に入射する電子とアンドレーエフ反射した正孔が、グラフェン両端のエッジ状態に分離して超伝導流を形成することを示した。領域内の渡邊賢司氏・谷口尚氏、英国 Duke 大 Finkelstein 教授との国際共同研究。

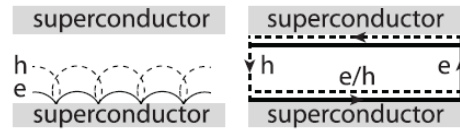


図8 超伝導/グラフェン界面の混合エッジ状態 (e/h)

(9) 量子ホールエッジ状態の量子干渉の観測 [町田友樹, Appl. Phys. Lett. 106, 183101 (2015)]

量子ホール状態下のグラフェン pn 接合において、接合界面を同一方向に並行して伝搬する電子と正孔のエッジチャネル間のアハラノフ-ボーム干渉効果を初めて観測した。領域内の渡邊賢司氏・谷口尚氏との共同研究。

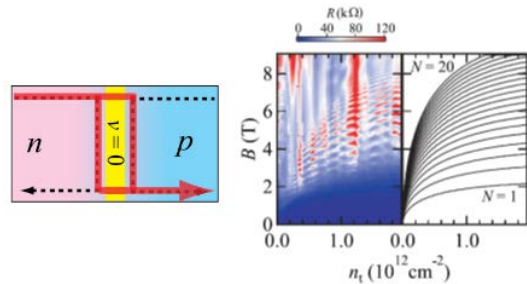


図9 電子と正孔のエッジ状態の干渉の模式図(左)と磁気抵抗に現れた干渉パターン(右)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 4 件)

① T. Taen, K. Uchida, and T. Osada, "Thickness-dependent phase transition in graphite under high magnetic field", Phys. Rev. B 97, 115122/1-7 (2018).  
(査読有、DOI: 10.1103/PhysRevB.97.115122)

② T. Hirahara, R. Ebisuoka, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R. Yagi, "Magnetoconductance measurements of tetralayer graphene device with

- single gate electrode", *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 12150 (2018). (査読有、DOI: 10.1088/1742-6596/969/1/012150)
- ③ T. Osada, "Chern Insulator Phase in a Lattice of an Organic Dirac Semimetal with Intracellular Potential and Magnetic Modulations", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 123702/1-5 (2017). (査読有、DOI: 10.7566/JPSJ.86.123702)
- ④ S. Kanayama, K. Nakayama, G. N. Phan, M. Kuno, K. Sugawara, T. Takahashi, and T. Sato, "Two-dimensional Dirac semimetal phase in non-doped one-monolayer FeSe film", *Phys. Rev. B* **96**, 220509(R)/1-5 (2017). (査読有、DOI: 10.1103/PhysRevB.96.220509)
- ⑤ K. Sugawara, K. Suzuki, M. Sato, T. Sato, and T. Takahashi, "Enhancement of band gap and evolution of in-gap states in hydrogen-adsorbed monolayer graphene on SiC(0001)", *Carbon* **124**, 584-587 (2017). (査読有、DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.024)
- ⑥ A. Endo, J. Bao, W. Norimatsu, M. Kusunoki, S. Katsumoto and Y. Iye, "Two-carrier model on themagnetotransport of epitaxial graphene containing coexisting singlelayer and bilayer areas", *Philos. Mag.* **97**, 1755-1767 (2017). (査読有、DOI: 10.1080/14786435.2017.1311429)
- ⑦ N. Yabuki, R. Moriya, M. Arai, Y. Sata, S. Morikawa, S. Masubuchi, and T. Machida, "Supercurrent in van der Waals Josephson junction", *Nat. Commun.* **7**, 10616/1-5 (2016). (査読有、DOI: 10.1038/ncomms10616)
- ⑧ F. Amet, C. T. Ke, I. V. Borzenets, Y-M. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. S. Deacon, M. Yamamoto, Y. Bomze, S. Tarucha, and G. Finkelstein, "Supercurrent in the quantum Hall regime", *Science* **382**, 966-969 (2016). (査読有、DOI: 10.1126/science.aad6203)
- ⑨ I. V. Borzenets, Y. Shimazaki, G. Jones, M. Cracuin, S. Russo, M. Yamamoto, and S. Tarucha, "High Efficiency CVD Graphene-lead (Pb) Cooper Pair Splitter", *Sci. Rep.* **6**, 23051 (2016). (査読有、DOI: 10.1038/srep23051)
- ⑩ Zheng Liu, Luiz H. G. Tizei, Yohei Sato, Yung-Chang Lin, Chao-Hui Yeh, Po-Wen Chiu, Masami Terauchi, Sumio Iijima, and Kazu Suenaga, "Postsynthesis of h-BN/Graphene Heterostructures inside a STEM", *Small* **12**, 252 (2016). (査読有、DOI: 10.1002/sml.201502408)
- ⑪ T. Osada, "Surface Transport in the  $\nu=0$  Quantum Hall Ferromagnetic State in the Organic Dirac Fermion System", *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 053704/1-4 (2015). (査読有、DOI: 10.7566/JPSJ.84.053704)
- ⑫ T. Osada, "Edge State and Intrinsic Hole Doping in Bilayer Phosphorene", *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 013703/1-4 (2015). (査読有、DOI: 10.7566/JPSJ.84.013703)
- ⑬ S. Morikawa, Z. Dou, S.-W. Wang, C. G. Smith, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Masubuchi, T. Machida, and M. R. Connolly, "Imaging ballistic carrier trajectories in graphene using scanning gate microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **107**, 243102/1-4 (2015). (査読有、DOI: 10.1063/1.4937473)
- ⑭ S. Morikawa, S. Masubuchi, R. Moriya, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida, "Edge-channel interferometer at the graphene quantum Hall pn junction", *Appl. Phys. Lett.* **106**, 183101/1-4 (2015). (査読有、DOI: 10.1063/1.4919380)
- ⑮ Y. Shimazaki, M. Yamamoto, I. V. Borzenets, K. Watanabe, T. Taniguchi, and S. Tarucha, "Generation and detection of pure valley current by electrically induced Berry curvature in bilayer graphene", *Nat. Phys.* **11**, 1032-1036 (2015). (査読有、DOI: 10.1038/nphys3551)
- ⑯ R. Yagi, R. Sakakibara, R. Ebisuoka, J. Onishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and Y. Iye, "Ballistic transport in graphene antidot lattices", *Phys. Rev. B* **92**, 195406/1-6 (2015). (査読有、DOI: 10.1103/PhysRevB.92.195406)
- ⑰ Y. Miyata, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, "High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films", *Nat. Mater.* **14**, 775-779 (2015). (査読有、DOI: 10.1038/nmat4302)
- ⑱ E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, H. Nakano, and T. Takahashi, "Direct observation of Dirac cone in multilayer silicene intercalation compound  $\text{CaSi}_2$ ", *Advanced Materials* **27**, 856-860 (2015). (査読有、DOI: 10.1002/adma.201403077)
- ⑲ R. Moriya, T. Yamaguchi, Y. Inoue, S. Morikawa, Y. Sata, S. Masubuchi, and T. Machida, "Large current modulation in exfoliated-graphene/MoS<sub>2</sub>/metal vertical heterostructures", *Appl. Phys. Lett.* **105**, 083119-1-4 (2014). (査読有、DOI: 10.1063/1.4894256)
- ⑳ Z. Liu, Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, P. W. Chiu, S. Iijima, and K. Suenaga, "In situ observation of step-edge in-plane growth of graphene in a STEM", *Nat. Comm.*, **5**, 4055 (2014).

(査読有、DOI: 10.1038/ncomms5055)

[学会発表] (計 8 6 件)

① T. Machida, "Quantum transport in van der Waals junctions of graphene and 2D materials", EU Flagship-Japan Second Workshop (2017).

② M. Yamamoto, "Graphene-based superconductor electronics", The 9th Conferences on Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research (2017).

③ T. Osada, "Edge Transport of Dirac Fermions in Solids", 4th ENS-UT Workshop on Physics (2016).

④ T. Machida, "Quantum transport in van der Waals junctions of graphene and 2D materials", 21st Int. Conf. on Electronic Properties of 2D Systems (2015).

⑤ M. Yamamoto, "Enhanced non-local resistance in bilayer graphene", 4th Int. Conf. on Superconductivity and Magnetism (2014).

⑥ K. Sugawara, "High-resolution ARPES studies on the thinnest limit of graphite intercalation compounds", 6th Int. Conf. on Recent Progress in Graphene Research (2014).

[図書] (計 3 件)

① 山本倫久, 「カーボンが創る未来社会」(丸善プラネット, 2017), pp.141-156 (総ページ数 163).

② 長田俊人, 「物性科学ハンドブックー概念・現象・物質ー」(東京大学物性研究所編, 朝倉書店, 2016), 第 7 章, pp. 348-475 (総ページ数 1024).

③ "Recent Progress in Science of Atomic Layers", edited by R. Saito, T. Osada, K. Kusunoki, K. Nagashio, and M. Koshino, Special Topics in J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 121001-121016 (2015). (総説論文集、総ページ数 166)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: Automated searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices

発明者: 増渕覚、町田友樹

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 米国特許商標庁・US62/634817

出願年: 2018 年

国内外の別: 外国

[その他]

○新聞発表 (計 3 件)

科学新聞 (長田 2015)、

日刊工業新聞・日経産業新聞 (山本 2015)

○ホームページ等

<http://osada.issp.u-tokyo.ac.jp> 長田

<http://www.meso.t.u-tokyo.ac.jp/yamamoto> 山本

<http://arpes.phys.tohoku.ac.jp> 菅原

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

町田 友樹 (MACHIDA, Tomoki)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 00376633

山本 倫久 (YAMAMOTO, Michihisa)

東京大学・大学院工学系研究科 (工学部)・

特任准教授

研究者番号: 00376493

八木 隆多 (YAGI, Ryuta)

広島大学・先端物質科学研究科・准教授

研究者番号: 60251401

菅原 克明 (SUGAWARA, Katsuaki)

東北大学・材料科学高等研究所・助教

研究者番号: 70547306

劉 崢 (RYU, Zun)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

材料・化学領域・主任研究員

研究者番号: 80333904

(3) 連携研究者

遠藤 彰 (ENDO, Akira)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 20260515

末永 和知 (SUENAGA, Kazutomo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

材料・化学領域・首席研究員

研究者番号: 00357253

(平成 28 年度より連携研究者)

(4) 研究協力者

田縁 俊光 (TAEN, Toshihiro)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 10771090

酒井 謙一 (SAKAI, Ken-ichi)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号: 7074656