

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18058

研究課題名(和文) 二次元原子膜-有機化合物複合材料による新機能スピンドバイスの開発

研究課題名(英文) Hybrid 2D material/organic compound for novel spin devices

研究代表者

小松 克伊 (Komatsu, Katsuyoshi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：60748002

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンと窒化ホウ素との超格子構造の高移動度デバイス作製に成功し、通常ゼロであるはずの非局所抵抗が、量子化抵抗のオーダーにまで達することを発見し、この結果がトポロジカルな原理に基づく量子バレー流の観測としてアメリカ科学振興協会誌Science Advancesに掲載された。このような超格子構造では、電子はバレーという量子力学的自由度を持ち、バレー流が電荷の流れを伴わずに発生することが予測されることから、第三のエレクトロニクスと言われるバレートロンクス、さらには量子光学的干渉素子やトポロジカルな超伝導量子情報素子など新しい量子エレクトロニクスへの展開が期待される重要な結果である。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded to fabricate graphene/hBN superlattice devices and have found the non-local resistance, which should be zero in usual case, becomes the order of quantum resistance. This indicates the first observation of the quantum valley Hall state via transport measurements and the results appeared in Science Advances. In such superlattice structure, an electron possesses valley degree of freedom, and it is expected that such valley current doesn't generate joule heating, indicating the possibility to achieve low power consumption devices. These results are important for realize valleytronics devices, quantum interference devices, and topological superconducting quantum information devices.

研究分野：物性物理

キーワード：トポロジカル グラフェン バレー流 超格子 量子輸送

1. 研究開始当初の背景

(1) CMOSの微細加工限界が見えてきた今、電子のスピン自由度をエレクトロニクスデバイスとして利用しようとする、スピントロニクスが **more than Moor** を実現する有力な候補として盛んに研究されている。スピントロニクス応用のための材料としては磁性金属や磁性半導体がある。しかしながら、磁性金属ではスピン緩和長が非常に短い問題があり、磁性半導体では一般にキュリー温度が低い等の問題がある。一方で、最近、炭素の一原子層膜であるグラフェンがスピントロニクス応用に向けた新しい材料として注目されている。グラフェンは移動度が高い、スピン軌道相互作用が小さい、核磁気相互作用が少ないという特徴を持つためスピン緩和長が非常に長いことが期待されている。さらに、電子状態密度を電場で容易に制御できるという特徴を持つため、なんらかの方法でグラフェンに局所スピンを与えることができれば、キャリア密度に依存する **RKKY** 相互作用を通してスピンを電場制御できる可能性がある。スピンの電場制御が可能になれば、エネルギー消費の大きい磁場を用いる必要がなくなるため、低消費エネルギーデバイスの実現が期待できる。

(2) 上記のようなグラフェンスピンデバイス実現には、電子の不純物散乱などが少ない高品質なグラフェンデバイスが必要である。グラフェンはシリコンの **1000** 倍以上の高い移動度が期待されている。しかしながら、シリコン基板上に作製したグラフェンデバイスの移動度はシリコンと同じ程度の移動度しか得られないことがわかっている。これはシリコン基板表面が持つラフネスや電荷不純物などの影響によるものである。これを解決するために、最近六方晶窒化ホウ素 (**hBN**) を基板に用いることで、移動度を飛躍的に高めることができることが報告されている。

(3) グラフェンでは二次元六方晶構造に起因するディラックコーンと呼ばれる特殊なバンド構造を持ち、上下のディラックコーンが交差するディラックポイント近傍で電子は相対論的な準粒子として振舞い、ベリイ位相によりトポロジカルに安定な状態となっている。一方、**hBN** とグラフェンを重ね合わせることで超格子構造を作ると、グラフェンのAサイトとBサイトの対称性が破れ、第二のディラックポイントが出現し、さらにバンドギャップが開くことが予想されている。このような場合、ディラックポイントにベリイ曲率が生じ、零磁場でバレーホール効果が生じると考えられる。このバレー流は散逸を伴わないことから、低消費エネルギーデバイスへの応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の当初の目的はグラフェン上にスピンを持つ有機化合物を堆積することで、グラフェン自体は持たない局所スピンをグラ

フェンに与え、その局所スピン間の相互作用を電場制御することで、スピンを電場制御する新しいスピンドバイスを実現することであったが、この実現のために **hBN** とグラフェンのヘテロ構造を作製し、高品質なグラフェンデバイスを作製することで、大きな非局所抵抗が観測され、これは量子バレーホール状態が実現していることによることがわかった。これは第三のエレクトロニクスとして期待されるバレートロンクス応用につながる結果であり、これらの結果を報告した論文が **2018年5月18日** に **Science Advances** に掲載された。

3. 研究の方法

(1) グラフェン等の二次元原子膜同士を任意の角度で重ね合わせることが可能な、二次元原子膜ヘテロ構造作製装置を構築した。高品質なグラフェンデバイスを作製するためには、スコッチテープによる剥離した **hBN** およびグラフェンをお互いに張り合わせる必要がある。これらの結晶サイズは数 μm から数十 μm 程度の大きさであるため、顕微鏡により観察しながらマイクロマニピュレータにより位置を精密に合わせる。さらに、回転機構を導入することで、グラフェンと六方晶窒化ホウ素の結晶方位を合わせることも可能である。

(2) デバイス作製は **hBN/グラフェン/hBN** のヘテロ構造をシリコン基板上に作製し、これを電子線リソグラフィにより六端子のホールバー形状に加工した。上部の六方晶窒化ホウ素はグラフェン表面をカバーするために用いた。形状加工には **SF₆** による反応性イオンエッチングにより行い、**Ar/H₂** 中 **300°C** で **15分**、熱処理した。このように形成されたホールバーに **Cr/Au** 電極を電子ビーム蒸着法により作製した (図1)。

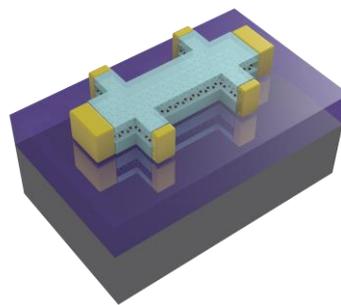


図1 シリコン基板上に作製した **hBN/グラフェン/hBN** デバイス。

4. 研究成果

(1) 図2は低磁場下での非局所抵抗のゲート電圧依存性である。電子は散乱がない場合、磁場があるとローレンツ力により軌道が曲げられ、キャリア密度に依存して図のような放物線状の振動が観測され、散乱のないバリスティック伝導状態が実現できていることがわかった。このような散乱のない伝導は、

非常に高品質なデバイスでしか観測できず、実際に $250,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度と非常に高い移動度が得られている。

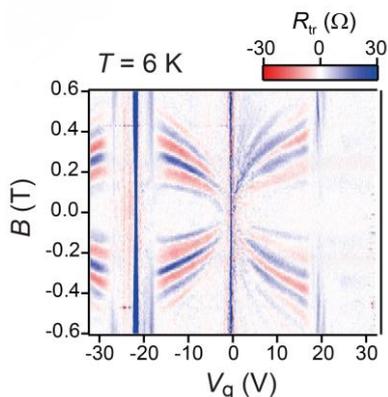


図2 低磁場下での非局所抵抗のゲート電圧依存性。

(2) このようなバリスティック伝導が実現したデバイスで非局所抵抗を高磁場中で測定した結果が図3である。斜めに伸びた直線は量子ホール状態を示している。一方、 -20V および 20V 付近からも線が伸びているが、これは第二のディラックポイントの出現を示しており、グラフェンと基板の hBN が超格子を形成していることがわかった。横方向にもパターンが現れており、暗い色の部分はギャップを示している。このようなパターンは Hofstadter's butterfly と呼ばれ、フラクタルな性質を持つ構造である。このギャップ状態の周期から、超格子の周期が約 11nm 程度で、グラフェンと hBN が約 $0.7\text{-}0.8^\circ$ の角度で重なっていることがわかった。

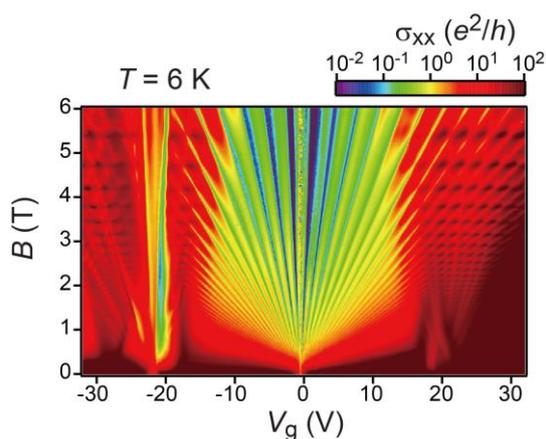


図3 高磁場中での抵抗のゲート依存性。

(3) 図4はゼロ磁場での非局所抵抗である。非局所端子は $2.8\mu\text{m}$ ほど離れているため、電流が流れないため通常抵抗はゼロである。しかしながら、図の赤い線のようにゲート電圧が -20V 付近で非局所抵抗が非常に大きく

なり、青線の縦抵抗よりも大きくなっていることがわかる。これは、第二のディラックポイントでバンドギャップが開くことでベリー曲率が生じ、トポロジカルな原理に基づくバレー流が電圧と垂直方向に流れ、逆バレーホール効果によって離れた電極で電圧が観測されたと解釈される。実際、抵抗の温度依存性からアレニウスプロットを適用することで、 14meV 程度のギャップが開いていることがわかった。

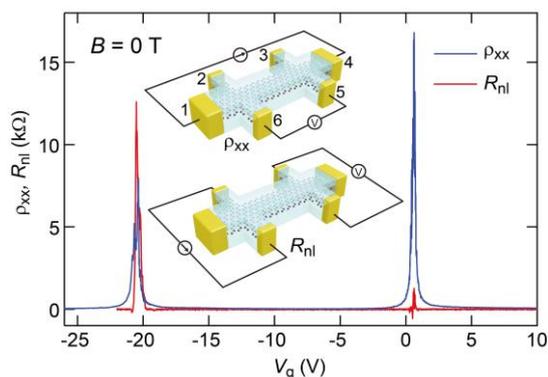


図4 ゼロ磁場中での非局所抵抗のゲート電圧依存性。

(4) さらに、このような非局所抵抗を異なる端子の組み合わせで測定を行った結果を図5に示す。図中に示された点線は、Landauer-Buttikerの式で計算した抵抗値であり、観測された抵抗値と近い値になっている。これは、量子バレーホール状態を観測していることを示唆しており、量子バレーホール状態を電気測定により初めて観測することに成功した。

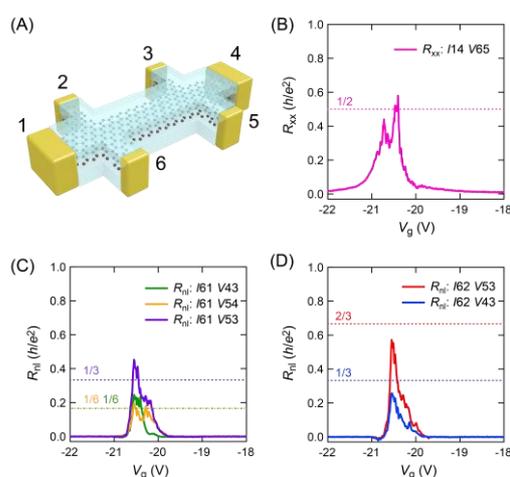


図5 ことなる端子の組み合わせによる非局所抵抗測定。

(5) 図6は第二のディラックポイントにおける磁場中での抵抗変化である。 0.1T 付近の

磁場が小さいところではプラトーが現れており、磁場の影響をあまり受けていない。一方で、それよりも大きくなると非局所抵抗は急速に小さくなっていくことがわかる。これはバレー磁性により磁場が大きくなるにつれてエネルギーが上昇し、量子バレー状態を破壊したと理解できる。バンドギャップから計算された軌道磁性によるゼーマンエネルギーは図中のプラトーの幅と一致しており、この描像を支持している。また、ここから計算される g 因子は、電子スピンのおよそ 2500 倍もの大きさとなっていることがわかった。これは小さな磁場で電子状態を制御できることを示している。

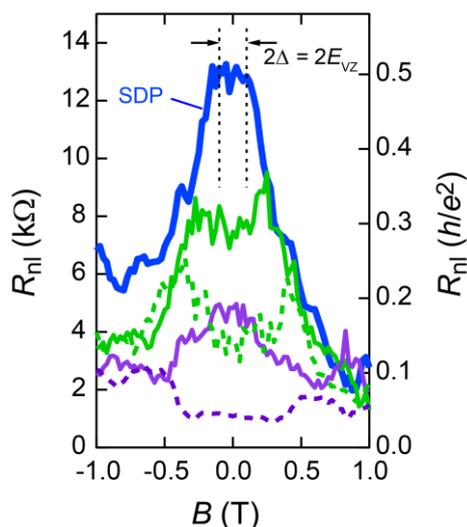


図6 第二のディラックポイントにおける磁場中での抵抗値変化。

(6) トポロジカルな原理に基づくバレー流は散逸がないため、IoT に必要とされる低消費電力素子への応用や、量子効果を利用した素子応用が期待される。

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 6 件)

① K. Komatsu, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Moriyama, "Observation of the quantum valley Hall state in ballistic graphene superlattices", *Science Advances*, 査読有, Vol. 4, No. 5, eaaq0194 (2018). DOI:10.1126/sciadv.aaq0194

② T. Koyama, T. Inaba, K. Komatsu, S. Moriyama, M. Maki, Y. Homma, "Effect of interfacial water formed between graphene and SiO₂/Si substrate", *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 10, 075102-1 ~ 075102-3 (2017).

DOI: 10.7567/APEX.10.075102

③ E. Verveniotis, Y. Okawa, M. Makarova, Y. Koide, J. Liu, B. Smid, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Komatsu, T. Minari, X. LIU, C. Joachim and M. AONO, "Self-assembling diacetylene molecules on atomically flat insulators", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol. 18, 31600 (2016). DOI: 10.1039/C6CP06749B

④ K. Masuda, S. Moriyama, Y. Morita, K. Komatsu, T. Takagi, N. Miki, T. Tanabe, and H. Maki, "Thermal and quantum phase slips in niobium-nitride nanowires based on suspended carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 108, 222601 (2016). DOI: 10.1063/1.4952721

⑤ C. Li, K. Komatsu, S. Bertrand, G. Clavé, S. Campidelli, A. Filoramo, S. Géron, and H. Bouchiat, "Signature of gate-tunable magnetism in graphene grafted with Pt-porphyrins", *Physical Review B*, 査読有, Vol. 93, 045403 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.045403

⑥ S. Matsuo, S. Nakaharai, K. Komatsu, K. Tsukagoshi, T. Moriyama, T. Ono and K. Kobayashi, "Parity effect of bipolar quantum Hall edge transport around graphene antidots", *Scientific Reports*, 査読有, Vol. 5, 11723 (2015). DOI: 10.1038/srep11723

[学会発表] (計 3 件)

① K. Komatsu, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Watanabe, T. Taniguchi, and S. Moriyama, "Hofstadter's butterfly and valley Hall effect in ballistic hBN/graphene/hBN heterostructures", *International School & Conference on Nanoscience and Quantum Transport 8-14 October 2016, Kyiv, Ukraine* [口頭発表].

② K. Komatsu, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Watanabe, T. Taniguchi, and S. Moriyama, "Observation of Hofstadter butterfly and valley Hall effect in hBN/graphene/hBN heterostructures", *the 2016 Compound Semiconductor Week (CSW2016), June 26-30, 2016, Toyama, Japan* [口頭発表].

③ 小松 克伊, 渡辺 英一郎, 津谷 大樹, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 森山 悟士, 「グラフェン超格子における Hofstadter's butterfly とバレーホール効果」日本物理学会 2016 年秋, 金沢大学[口頭発表].

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：M I S型半導体装置およびその製造方法

発明者：山口尚秀、笹間陽介、小松克伊、渡邊賢司、谷口尚

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-002352

出願年月日：2018年1月11日

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 克伊 (Katsuyoshi Komatsu)

東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員

研究者番号：60748002

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし