

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05500

研究課題名(和文) 強電場下における2次元層状物質の新規物性の探索

研究課題名(英文) Study on electronic properties of two-dimensional layered materials under high electric field

研究代表者

後藤 秀徳 (Goto, Hidenori)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授

研究者番号：90322669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：垂直電界下の二次元層状物質の電子物性を調べるため、電子移動と電界効果の方法を上下面から様々な組み合わせた。単層/二層グラフェンへの分子吸着による電子移動の方法では、電界が局所的にしか加わらないこと、グラフェンの移動度が低下することという欠点があることを示した。一方で、イオン液体を分子と反対面に置くと一様電界を作りやすいこと、また、イオン化しても移動度を低下させない分子の傾向があることを示し、これらの欠点を改善する方法を明らかにした。またトポロジカル絶縁体の電界効果として、電界の方向によって移動度が異なる現象を見出し、これが低温での半導体・金属転移と関連することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電界下における電子物性の研究には、トポロジカル物質における新規電磁現象のように、未踏の領域が広く残っている。その研究のためには、強く一様な電界の発生方法を開発することが必要である。電子移動および電界効果の2つの方法を用いたわれわれの研究成果により、この課題を解決する方針が見いだされた。これにより、二次元層状物質における新規電子物性の開拓や、自由度の高い電界制御による新たな多機能デバイスの創出が期待される。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this study is to investigate electronic properties of two-dimensional materials (2DMs) under perpendicular electric field. To produce large homogeneous electric field, we have combined electron transfer method and electrostatic gating method. Using mono-/bi-layer graphene, we found that electron-transfer molecules produced inhomogeneous electric field and degraded the mobility. These disadvantages were solved as follows. First, the ionic liquid gate enabled us to produce homogeneous electric field because the movable ions were arranged to suppress the inhomogeneity. Next, molecules with high symmetry and small size had a tendency not to decrease the mobility. Furthermore, unique electric-field effect was found in doped topological insulator in which the mobility depended on the direction of the electric field. Our findings are useful for inducing novel electronic phenomena and producing multi-functional 2DM devices under electric field.

研究分野：物性物理学

キーワード：グラフェン 電界効果 二次元層状物質 バンド制御 イオン液体 電子移動 自己組織化単分子膜 分子吸着

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。

1. 研究開始当初の背景

2004年にグラファイトからグラフェン(炭素の単原子層)が単離されて以来、原子層物質や二次元層状物質(two-dimensional layered materials, 2DMs)が広く研究されている。2DMにはMoS₂など遷移金属ダイカルコゲナイド(transition-metal dichalcogenide, TMD)や、Bi₂Se₃などのトポロジカル絶縁体が含まれる。これらの物質は層どうしがファンデルワールス力で弱く結合しているため、単結晶を剥離して高品質の薄片試料を容易に作製できる。さらに、金属・半導体・絶縁体など様々な層状物質を組み合わせて新たな機能を発現できることもこの物質群の特徴である。

本課題では電界による2DMの物性制御を研究対象とした。静磁場は物質の中に入ることができるが、静電場は導体中には遮蔽され侵入することができない。しかし、侵入長よりも薄い2DMには静電場が侵入することができるため、2DMは電子物性に対する電場の効果を研究するための格好の材料となる。ここで、電界の効果には2種類あることに注意する。2DMの上面と下面から電界(電束密度) D_t と D_b を加えるとき、それらの

- (A) 差 $\Delta D = D_t - D_b$ はキャリア密度を変化させ、
- (B) 平均 $D_{avg} = (D_t + D_b)/2$ は2DM中の実際の電界に比例する。

(A)の効果によって、TMDに超伝導が誘起されるなど多くの興味深い研究結果が報告されている。一方、(B)の効果にも、軌道準位を変化させたり、スピン軌道散乱を制御したりできると期待されるが、未開拓の物性研究が多く残っている。(B)の2DM中の電界による電子物性制御が本研究の目的である。

電界を加える方法として、絶縁体を介して2DMに電圧を加える電界効果の方法(図1a)と、電子を受容したり供与したりする分子に2DMを吸着させる電子移動(ドーピング)の方法(図1b)がある。我々は2011年より、単層~多層グラフェンへのキャリア蓄積を目的として、イオン液体との界面の電気二重層を用いた電界効果の方法や、電子受容・供与性分子を吸着させる電子移動の方法を用いて、キャリア蓄積のメカニズムを研究してきた。これは2DMの片面を修飾し、上記(A)の効果の研究したことに相当する。これらの方法をさらに発展させ、(B)の効果調べるのが本研究の主題である。

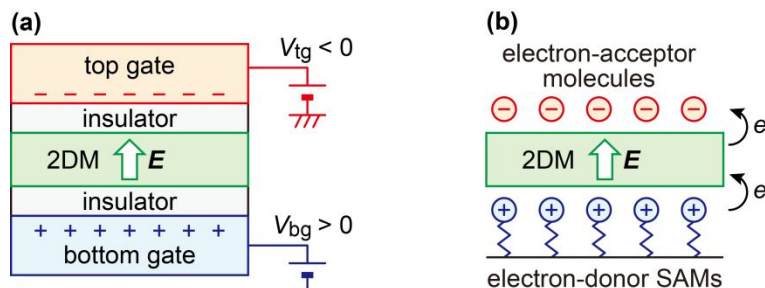


図1 垂直上向きの電界を加えるための2つの方法 (a) 電界効果による方法では、絶縁体を介して2DMの上面から負のトップゲート電圧 V_{tg} を、下面から正のボトムゲート電圧 V_{bg} を加える。(b) 電子移動を用いた方法では、上面に電子受容性、下面に電子供与性の分子を配置する。

2. 研究の目的

本研究で試みた2DMと上下面からの電界印加の方法を図2にまとめる。これらの方法を組み合わせることで2DMに高強度で一様な電界を加える方法を見出すとともに、電界による新たな物性発現の可能性を探ることを本研究の目的とした。

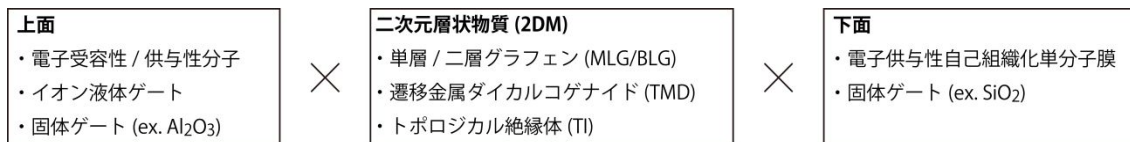


図2 二次元層状物質に垂直電界を加えるために本研究で用いた方法

3. 研究の方法

以下4つの研究に分類して報告する。初めに(1)の研究を行い、その結果、分子からの電子移動の方法に2つの欠点が見つかった。それぞれの欠点を解決するため、(2)、(3)の研究を行った。(1)~(3)の実験では、電界への応答がよく知られているグラフェン系を2DMとして用いた。別の2DMとしてトポロジカル絶縁体における電界効果(4)を並行して研究した。なお、(1)~(3)の実験は研究背景(B)の効果調べたものであるが、(4)は研究背景(A)の効果の測定に留まっておらず、現在も進行中の課題である。

(1) 電子受容性分子/2層グラフェン/電子供与性自己組織化単分子膜

図1bの配置で2層グラフェン(bilayer graphene, BLG)を電子供与性の自己組織化単分子膜(アミ

ノ基を末端にもつので NH₂-SAMs と呼ぶ) の上に置き、その上から電子受容性分子(F₄TCNQ)を蒸着した。BLG に下面から電子を与え、上面から電子を除くことで、上向きの電界が加わった状態になる。NH₂-SAMs は SiO₂/Si 上に作製しているので、SiO₂ を隔ててボトムゲート電圧 V_{bg} も加えられる構造である。BLG は垂直電界を加えるとその大きさに応じたバンドギャップが開くことが知られている。伝導度の温度依存性からバンドギャップの大きさ E_g を評価し、両分子によって電界が有効に生成されたかを定量的に調べた。

(2) イオン液体ゲート/2層グラフェン/電子供与性自己組織化単分子膜

(1)と同様に BLG を NH₂-SAMs 上に置き、その上からイオン液体を置きトップゲート電圧 V_{tg} を加えた。V_{tg} は、BLG との界面の 1 nm 程度の薄い電気二重層に加わるため、少ない電圧で大きい電界を加えることができる。NH₂-SAMs の効果を比較するため、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で疎水処理した通常の SiO₂/Si 基板にも BLG デバイスを作製した。V_{bg} と V_{tg} を変えながら伝導を測定し、伝導度が極小となる(V_{bg}, V_{tg})を調べた。さらに温度依存性の測定から生じた電界の大きさを定量的に評価した。

(3) 電子受容性分子/単層グラフェン/SiO₂ 固体ゲート

単層グラフェン(monolayer graphene, MLG)を通常の SiO₂/Si 基板上に作製し、サイズや対称性、酸化還元電位が異なる様々な電子受容性分子を単層グラフェン上に真空中で蒸着した。分子蒸着量 n_{mol} に対して伝導度の V_{bg} 依存性 σ(V_{bg})をその場で測定し、伝導度が最小となる点(電荷中性点) V_n の変化から MLG に蓄積されたホール濃度 n_h を、σ(V_{bg})曲線の傾きから電界効果移動度 μ を評価した。1 個あたりの分子が蓄積するホールの数 n_h / n_{mol} で分子のホール蓄積能を、1 個あたりのイオン化した分子が誘起する散乱率 d(μ⁻¹) / dn_h で散乱強度を定義し、これらの量が分子のどの性質に依存するかを調べた。

(4) イオン液体ゲート/不純物金属ドーブトポロジカル絶縁体/SiO₂ 固体ゲート

Ag を不純物としてドーブしたトポロジカル絶縁体 Bi₂Se₃ を SiO₂/Si 基板上に作製し、伝導度の温度依存性と V_{bg} 依存性を測定した。さらにイオン液体をトップゲートとして用いて上面から電子密度を制御し伝導度の変化を観測した。

4. 研究成果

(1) 電子受容性分子/2層グラフェン/電子供与性自己組織化単分子膜

グラフェンの下面から電子を与え、上面から電子を除くという方法では垂直電場が有効に加わる場合と加わらない場合があることがわかった。この違いは、BLG を NH₂-SAMs 上に配置したときの空間的なポテンシャルエネルギーの変動 Δφ と相関があることがわかった。すなわち Δφ が大きい場合(図 3a において青色の点線のくぼみが大きい場合)、F₄TCNQ を蒸着すると Δφ が減少するように F₄TCNQ が配置するため、図 3a のように F₄TCNQ 分子と NH₂⁺-SAMs 分子が垂直に整列し、正負の電荷がつくるポテンシャルエネルギーが打ち消し合う。一方、Δφ が小さい場合 F₄TCNQ の位置に制限はなく、図 3b のように F₄TCNQ 分子と NH₂⁺-SAMs 分子は乱雑に配列するため、ポテンシャル変動が増加するのみである。このように、2DM 間に有効に電界を加えるためには、面に水平方向の電界遮蔽長より短い範囲で 2 種の分子を上下に配置する必要があることを明らかにした。

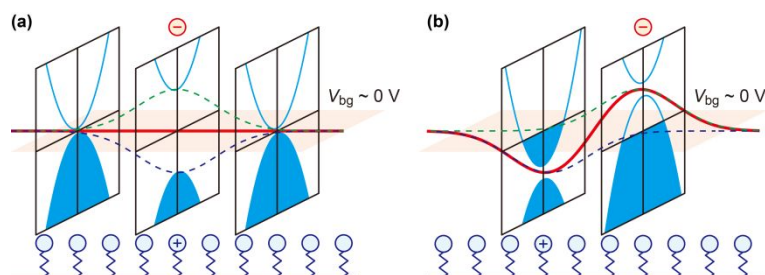


図 3 2つの分子が (a) 整列した場合と (b) 整列していない場合のポテンシャルエネルギーの空間依存性。+ が電子を供与した NH₂-SAMs の分子、- が電子を受容した F₄TCNQ 分子の位置を表す。+ と - で示される分子によってつくられるポテンシャルエネルギーを青と緑の点線で、その和を赤の実線で示す。局所的なバンド構造を比較すると、(a) のときのみバンドギャップが開くことがわかる。

(2) イオン液体ゲート/2層グラフェン/電子供与性自己組織化単分子膜

(1)の結果から F₄TCNQ 分子が乱雑に吸着すると一様な電界ができないことが示唆されたので、本研究ではイオン液体をトップゲートに使うことで効果的に電場を作ることを試みた。イオン液体中では正イオン、負イオンが自由に動けるため、ポテンシャル変動 Δφ を最小にするよう自動的に図 3a のように配置されると考えたためである。図 4 に HMDS 上 BLG と NH₂-SAMs 上 BLG

において生じたバンドギャップ E_g の大きさを V_{bg} の関数として示す。各々の V_{bg} において V_{tg} を掃引し、極小となる伝導度の温度依存性からバンドギャップの大きさを見積もった。HMDS 上の BLG は $V_{bg} = 0$ のときに E_g が最小であり、 $|V_{bg}|$ の増加とともに E_g が増加する (図 4a 参照)。一方、NH₂-SAMs 上 BLG では E_g が最小となるのは $V_{bg} \sim -60$ V のときであり、 V_{bg} の増加とともに E_g も増加する (図 4b 参照)。これは、NH₂-SAMs が付加的な上向きの電界をつくり、 $V_{bg} \sim -60$ V のときは V_{bg} による下向きの電界と打ち消し合い、 $V_{bg} > 0$ のときは V_{bg} による上向きの電界が足し合わされるためである。このように、電子移動の方法と電界効果の方法を独立に作用させ、大きい電界を生成できることを見出した。

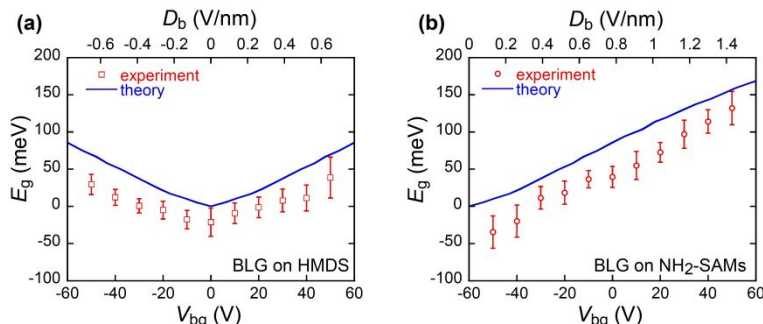


図 4 (a) HMDS 上の BLG と (b) NH₂-SAMs 上 BLG のバンドギャップのボトムゲート電圧依存性。赤色のシンボルで実験データを、青色の実線で理論結果を示す。

(3) 電子受容性分子/単層グラフェン/SiO₂ 固体ゲート

全ての電子受容性分子について、MLG へのホール蓄積量が増えるとともに、電界効果移動度の逆数が線形に増えることが観測された。これはホールを蓄積して負に帯電した分子の密度に比例して散乱率が増えることを意味し、分子がクーロン散乱体となっていることを意味する。以前の研究で、キャリア蓄積能は分子の酸化還元電位と相関があることを示した。しかし、散乱強度は酸化還元電位とは相関が見られず、分子の対称性やサイズに依存した。つまり、分子の対称性が高いほど、分子サイズが小さいほど散乱強度が小さくなる傾向があることがわかった。これらの結果は、等方的でない散乱ポテンシャルが後方散乱に寄与すること、分子サイズが大きいほど散乱断面積が増加することから定性的に説明できる。

(4) イオン液体ゲート/不純物金属ドーパントポロジカル絶縁体/SiO₂ 固体ゲート

Bi₂Se₃ は通常 Se 欠損のため、電子過剰な状態にあり、電気抵抗が温度降下とともに減少する金属的な振る舞いを示す。Ag をドーパした Bi₂Se₃ では電気抵抗は温度降下とともに半導体的に増加した後、35 K で急激に減少する半導体/金属転移を示す。高温部の半導体領域は 1 個の Ag が 3 個の Bi と置換し電子量が減少したことで説明できるが、それだけではこの転移を説明できない。イオン液体を用いて Ag_xBi₂Se₃ に正の V_{tg} を加え電子を蓄積すると、Bi₂Se₃ と同様の金属的な温度依存性に変化した (図 5a)。また、伝導度の V_{bg} 依存性は $V_{bg} \sim 0$ V で折れ曲がり、 $V_{bg} > 0$ と $V_{bg} < 0$ で移動度が異なることを見出した (図 5b)。これらの結果は、フェルミ準位が伝導帯の底部に位置し、蓄積層と欠乏層とで移動度が異なると考えれば説明できる。フェルミ準位的位置が変化することによって転移が生じると予想され、その原因について現在研究中である。

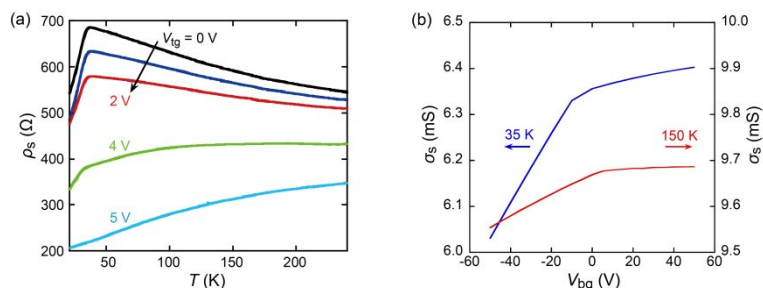


図 5 (a) Ag_xBi₂Se₃ の面抵抗の温度変化のイオン液体ゲート電圧依存性。 (b) 面伝導度のボトムゲート電圧依存性。測定温度は 150 K (赤線) と 35 K (青線)。

(5) 成果のまとめ

申請時には 2DM の上下面からのイオン液体ゲートを用いる提案もおこなったが、試料作製の困難さのため研究期間中には実現できなかった。試料構造の改良を今後の課題とする。その代替としておこなった、上面にイオン液体ゲートによる電気二重層ゲート、下面に NH₂-SAMs を用いる方法によって最も安定に強電界を発生させることができた。さらに、電界下での新規な現象として、不純物ドーパントポロジカル絶縁体の移動度が電界の向きに依存する現象を見出した。現時点では片面からの電界印加のみであるが、両面から電界を加えることにより、上下面

での移動度の相違が興味深い伝導現象を生じると考えられる。さらに、トポロジカル絶縁体特有の電気磁気効果の観測への応用も期待される。このように、キャリア蓄積の効果を除いて、電界の効果だけを選択的に明らかにすることは、上下から 2DM を修飾することによってはじめて可能である。本研究ではその最適な方法を見出すとともに、新たな研究対象を提示することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Uesugi Eri, Uchiyama Takaki, Goto Hidenori, Ota Hiromi, Ueno Teppei, Fujiwara Hirokazu, Terashima Kensei, Yokoya Takayoshi, Matsui Fumihiko, Akimitsu Jun, Kobayashi Kaya, Kubozono Yoshihiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Fermi level tuning of Ag-doped Bi ₂ Se ₃ topological insulator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5376-1 ~ 5376-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-41906-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Uchiyama Takaki, Goto Hidenori, Akiyoshi Hidehiko, Eguchi Ritsuko, Nishikawa Takao, Osada Hiroshi, Kubozono Yoshihiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Difference in gating and doping effects on the band gap in bilayer graphene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11322-1 ~ 11322-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-11822-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 4件／うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Hidenori Goto, Ritsuko Eguchi, Yoshihiro Kubozono
2. 発表標題 Carrier doping of graphene with electric-field effect and doping effect
3. 学会等名 2018 EMRS Fall meeting, Warsaw, Poland, 2018/09/17-20 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hidenori Goto, Takaki Uchiyama, Yoko Nakashima, Hidehiko Akiyoshi, Ritsuko Eguchi, Hiroshi Osada, Takao Nishikawa, Yoshihiro Kubozono
2. 発表標題 Doping effects on electronic properties of bilayer graphene
3. 学会等名 SUPERSTRIPES 2017, Quantum in Complex Matter: Superconductivity, Magnetism & Ferroelectricity (2017/6/4-10, Ischia, Naples, Italy) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hidenori Goto, Akihisa Takai, Hidehiko Akiyoshi, Ritsuko Eguchi, Yoshihiro Kubozono
2. 発表標題 Effects of molecular adsorption on carrier scattering in graphene
3. 学会等名 Superstripes 2019, Ischia, Naples, Italy, 2019/06/23-29 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidenori Goto, Takaki Uchiyama, Ritsuko Eguchi, Kaya Kobayashi, Jun Akimitsu, Yoshihiro Kubozono
2. 発表標題 Semiconductor-metal transition in doped topological insulators
3. 学会等名 Recent progress in graphene & 2D materials research (RPGR2019), Matsue, Shimane, Japan, 2019/10/06-10 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidenori Goto, Akihisa Takai, Hidehiko Akiyoshi, Ritsuko Eguchi, Yoshihiro Kubozono
2. 発表標題 Effect of molecular adsorption on electronic properties in graphene
3. 学会等名 Carrier Doping in two-dimensional layered materials: toward novel physical properties and electronic device applications (CA2D), Naples, Italy, 2019/11/04-05 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hidenori Goto (one of authors of a book, "Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials" edited by Yoshihiro Kubozono)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 35
3. 書名 Chap. 2 Physics of Graphene: Basic to FET Application in a book, "Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials" edited by Yoshihiro Kubozono	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ジー レイ (Zhi Lei)		
研究協力者	内山 貴生 (Uchiyama Takaki)		
研究協力者	高井 彰久 (Takai Akihisa)		
研究協力者	三浦 明香里 (Miura Akari)		
連携研究者	久保園 芳博 (Kubozono Yoshihiro) (80221935)	岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授 (15301)	
連携研究者	堀場 律子 (Horiba Ritsuko) (50415098)	岡山大学・異分野基礎科学研究所・助教 (15301)	