

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14655

研究課題名（和文）量子極限におけるグラファイトの新奇振動現象の解明

研究課題名（英文）Elucidation of novel oscillations of graphite in the quantum limit

研究代表者

田縁 俊光 (Taen, Toshihiro)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10771090

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）：グラファイトの擬量子極限(10-30 T)において磁場に周期的な電気伝導率の振動が2017年に発見され、注目されている。その起源として、結晶に積層欠陥に由来する超格子が形成され、その面内ポテンシャル変調による干渉効果が起こっている可能性が提唱されているが、直接的証拠は示されていない。我々はこの現象をFETデバイス化した薄膜系において独立に発見して発表していたが、本研究の結果、面間方向の定在波がより有望な発現機構であることを提唱した。この2つの発現機構を峻別するために、人工的に積層欠陥を導入した試料を作製し、面間定在波のメカニズムの場合に矛盾なく実験結果を説明できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提唱した定在波メカニズムは、量子極限で発現する電気抵抗振動現象がこれまで知られていた量子的な振動のいずれとも異なる現象である可能性を示唆した。まず、磁場に対して周期的であることから、磁場の逆数に対して周期的なシュブニコフドハース振動と呼ばれる量子振動とは明確に異なる。一方、磁場に対して周期的な振動であるアハラノフボーム効果(AB効果)とは異なり、高磁場でのみ発現する。量子極限における薄膜であるがゆえに磁場方向に沿った定在波が発生し、その有効膜厚に対応する波長の定在波発生条件が磁場に周期的であることに由来する。本研究によって、薄膜における量子極限特有の現象を明らかにすることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Periodic electrical-conductance oscillations of graphite in quasi-quantum limit was found in 2017, which attract a noticeable attention. The in-plane potential modulation was proposed as a possible mechanism, which is induced by the stacking fault of the crystal, while it is not evident that the mechanism is truly realized. We independently discovered and reported the same phenomenon in thin-film FET device. In this study, by using the similar samples, we proposed that the standing wave along the stacking direction is a plausible mechanism of this phenomenon. In order to distinguish these two mechanisms, we prepared samples with artificial stacking fault. The experimental results in these samples are consistent with the stacking fault mechanism.

研究分野：固体物理学

キーワード：擬量子極限 電気抵抗振動現象 強磁場 グラファイト 薄膜 ファンデルワールス積層

1. 研究開始当初の背景

ワイル半金属やディラック半金属に代表されるトポロジカル半金属は新奇な量子現象を探る舞台として非常に注目を集めている。特に、最低ランダウ準位のみがフェルミ準位上に存在する、いわゆる量子極限においては、カイラル異常に代表される非自明な量子現象が非常に注目を集めている。これらの半金属は低キャリア密度かつ小さな有効質量を持つため、実験的にアクセス可能な磁場で量子極限に到達可能である。グラファイトは古くから調べられてきた典型的半金属であり、トポロジカルには自明であるものの、量子極限における新奇な量子輸送特性が研究されてきた。最近になって強磁場中で逐次電子相転移が発見され、グラファイトの強磁場下輸送特性に再び注目が集まっている[1,2]。30 T 近傍で起こる電子相転移は 1980 年代初頭に発見された古い問題であり、理論・実験の両面からその起源が盛んに議論された。結果として、バレー密度波状態の理論が提案されたが、実験的な電子状態決定に至らなかった。ところが、2013 年になって 75 T で新たな電子相転移が起きていることが発見されたことで、これまで想定されていた電子状態に修正が求められることになった[1]。さらに、2018 年には 90 T において第 3 の相転移が起こっていることが発表された。これらはより強磁場を印加することで発見された新たな電子相転移だが、一方、10 T から 30 T の磁場領域で磁場に周期的な電気伝導率の振動が 2017 年にフランスのグループによって発見され、注目されている[3]。我々は独立にこの現象を発見し、2018 年に発表した[4]。表 1 に示すように、実験的にアクセス可能な磁場領域内で電子状態が逐次的に変化していく。特筆すべきは、新たに発見された振動も含めていずれも擬量子極限と呼ばれる領域で起こる現象である点である。すなわち、約 10 T 以上の磁場を印加することで全キャリアが 4 本のランダウサブバンドにのみ存在する状態となり、強い電子間相互作用によって非自明な電子状態が発現する。それでは、この振動は新奇量子現象として説明可能なのであろうか。本課題の解決によって、冒頭の興味深い半金属群における物性物理研究の発展が推進されると期待された。

表 1: グラファイトの各磁場領域における伝導特性。

磁場領域	0-10 T	10-30 T	30-53 T	53-75 T	75-90 T
伝導特性・電子状態	通常半金属	磁場に周期的振動	密度波相	エキシトニック相??	
面内伝導度 ρ_{xx}	金属的	金属的	半導体的	金属的	半導体的
面垂直伝導度 ρ_{zz}	金属的	金属的	金属的	半導体的	金属的

2. 研究の目的

本研究ではグラファイトにおいて 10-30 T において発見された磁場に周期的な電気抵抗振動現象の起源を解明することを主たる目的とする。磁場に周期的であることから Aharonov-Bohm 効果(AB 効果)を起源とする可能性が議論されている[3]。すなわち、結晶に含まれる積層欠陥が moiré 超格子を形成し、面内にキャリアの干渉経路(AB リング)が導入され、それを貫く磁束量子の本数に応じて振動現象が起こると提案された。しかし、moiré 超格子が well-defined な AB リングを形成しうるか、量子極限にある電子状態に対して AB 効果が適用可能かは自明でない。また、結晶の完全性が高い系である Kish グラファイトを用いた応募者らの実験でも振動現象が観測されており、この機構が実験結果と整合するかは不明である。この機構の是非を直接的に確かめるために、高品質な微結晶を 2 つ準備し、両者の相対角度を制御して積層させることで人工的に moiré 超格子を導入し、その電気抵抗に対する効果を評価する。このような人工的 moiré 超格子導入による電子状態の制御は原子層科学の分野で“twistronics”と呼ばれており、最近グラフェン同士あるいはグラフェン・窒化ホウ素のヘテロ接合系において研究されてきた。なかでも、グラフェンにおいて Mott 絶縁体や超伝導を発現させることに成功した例は世界的に注目されている。

3. 研究の方法

本研究では従来の剥離法によって作製した薄膜 FET 構造試料に対する 35 T までの低温高磁場電気抵抗測定結果の詳細な解析をし、さらに人工的に積層欠陥を導入した試料を以下に述べる方法で新たに作製し、13 T までの低温高磁場の同測定による抵抗振動効果の有無を評価する 2 つの研究方法を行なった。人工的に積層欠陥を導入するために、2 つの結晶をそれぞれの結晶軸間の相対的な角度を制御しながらファンデルワールス力で貼り合わせると、接合部が積層欠陥となる。こうして作製した試料の低温高磁場での輸送特性を評価した。極低温において振動の様子が変化する可能性を考慮し、希釈冷凍機温度までの評価を試みた。磁場は面垂直に 13 T までの高磁場を超伝導磁石によって印加した。具体的な積層欠陥導入試料の作製方法は次節に詳説する。

4. 研究成果

(1) 人工積層欠陥導入試料の作製

積層欠陥と低高温磁場における振動効果の関係を直接調べるために、人工的に積層欠陥を導入した試料を作製することを試みた。具体的な作製方法は以下の通りである。まず、結晶性の高い Kish グラファイトを粘着テープによって劈開し、Si 基板上に転写した。結晶性の高い Kish グラファイトを用い、また転写される微結晶の膜厚は 200 nm 以下であることから、各々の微結晶には積層欠陥が含まれていないか十分少ないと期待される。転写後の基板上にはランダムな位置に様々な膜厚のグラファイト微結晶が存在することになる。光学顕微鏡で一様な膜厚（コントラストから判定する）かつ十分な面内サイズ（数十マイクロメートル四方程度）を持つ微結晶を選定する。これらの選定した微結晶を一つ一つ原子間力顕微鏡像（AFM 像）を取得し、実際に一様な膜厚であることを確認し（あるいは一様な領域を抽出し）、同時に膜厚を決定する（図 1(a)）。これらの膜厚を決定した微結晶の中から、実際に積層試料を作製するのに適当な微結晶の組み合わせを決定した。これらの結晶の積層するためには、基板上から微結晶を持ち上げてもう一方の微結晶の上に位置を微調整して貼り合わせる必要がある。これを実現するために、グラフェンの積層構造を作製するために発展してきた手法を応用した(図 1(c))[5]。スライドガラスの上に $\phi 0.1$ mm 程度の半球状 PDMS を形成し、その上に市販の PVC フィルムを密着させた。PDMS は弾力があるため試料と PVC フィルムを密着させる役割を持ち、PVC フィルムは強い粘着性を持つため、PVC/PDMS 半球構造を Si 基板上の試料に顕微鏡で観察しながら密着させ、その後それを引き離すと Si 基板から試料を持ち上げることができた。続けて別の微結晶に 2 つの微結晶が部分的に重なるようにマイクロメータで位置を調整して再び密着させると、PVC フィルムが両方の微結晶に強く密着しているため、それを引き離すと積層した状態で 2 つの微結晶を持ち上げることができる。この PVC によって持ち上げられた積層構造をデバイスにするために別の Si 基板にリリースする必要があるが、これは PVC を Si 基板上に密着させた状態で Si 基板を 100°C 程度の高温にして PVC の接着性を弱めることで実現した(図 1(b))。

輸送特性を調べるために、作製した積層構造を FET デバイスに加工した。具体的にはホールバー構造に整形するために、電子線

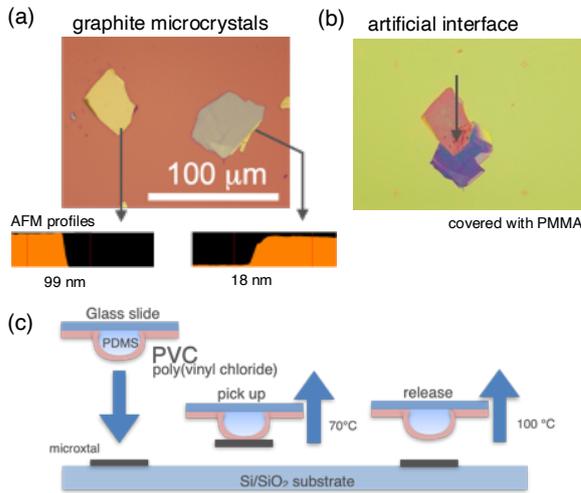


図 1: (a) Si 基板上に転写されたグラファイト微結晶の光学顕微鏡像及び AFM プロファイル。Kish グラファイト結晶を粘着テープに貼り付けて劈開し、それを Si 基板上に転写することで作製した。数十マイクロメートルサイズの 2 つの試料についてそれぞれ AFM 像を取得し、そのプロファイルを併せて示す。これらのプロファイルからそれぞれの微結晶の膜厚を 99 nm と 18 nm と決定した。(b) 2 つの微結晶をファンデルワールス積層で貼り合わせた人工積層欠陥導入試料の光学顕微鏡像。矢印部が人工積層部である。基板をレジスト (PMMA) で覆ってある。(c) 人工積層作製方法の模式図。スライドガラス上に $\phi 0.1$ mm 程度の半球状の構造を PDMS で作製し、それを PVC フィルムで覆う。PVC フィルムの吸着性は強力であるため、比較的膜厚の大きなグラファイト微結晶も基板から持ち上げることができる。積層する際は顕微鏡で位置を確認しながらマイクロステージで所望の位置で積層されるように調整した。微結晶同士が部分的に重なるようにすることで 2 つめの試料と PVC の間の接着も十分に強くなるようにした。積層が完了したら、測定用基板上で PVC を高温にすることで接着性を弱め、積層試料を基板上に離した。

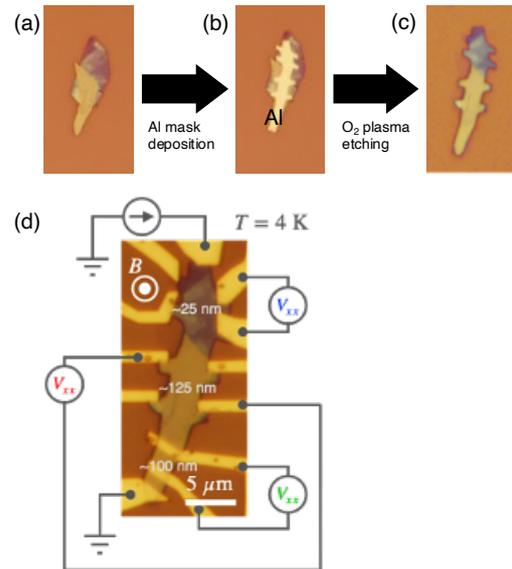


図 2: (a) Si 基板上グラファイト人工積層の光学顕微鏡像。(b) メタルマスクを(a)に対して形成した後の光学顕微鏡像。電子線リソグラフィによってパターンを作製し、熱蒸着によってアルミニウムを蒸着した。(c) 酸素プラズマによるドライエッチングを行い、ホールバー形状に整形した人工積層グラファイト試料の光学顕微鏡像。アルミニウムマスクはエッチング後に塩酸処理で除去した。(d) 電子線リソグラフィによって電極形成した人工積層グラファイトデバイスの光学顕微鏡像。多端子形成によって、3 つの領域(~25 nm 膜厚と~100 nm 膜厚の人工積層を含まない領域及び人工積層を含む~125 nm の領域)それぞれの輸送特性を評価することができる。

リソグラフィーでパターンを作り、熱蒸着によってホールバー形状のメタルマスク（アルミニウムを使用）を試料の上に形成した（図 2(a),(b)）。これに対して酸素プラズマによるドライエッチングを施すと、メタルマスクで覆われたグラファイトのみが残る。その後メタルマスクを塩酸で除去することによってホールバー形状の積層構造を持つグラファイトが完成した（図 2(c)）。最後に再び電子線リソグラフィーによって電極を形成することで FET 構造デバイスの作製に成功した（図 2(d)）。部分的に 2 つのグラファイト微結晶が積層するように位置を調整してあるため、完成したデバイスは 3 つの領域を持ち、図 2(d) の例では積層構造を持たない領域である元の微結晶の膜厚である ~ 25 nm 及び ~ 100 nm の膜厚の領域、そして積層構造を持つ ~ 125 nm の領域である。

(2) 35 T までの低温高磁場電気抵抗振動現象の解析

人工積層構造を持つグラファイト試料を評価するにあたって、人工積層構造を持たない試料において 35 T までの高磁場電気抵抗測定を行なった結果を詳細に解析した。測定は米国国立強磁場研究所の定常マグネットを用いて 0.35 K において行なった。図 3(g) に膜厚 70 nm FET デバイス（構造の模式図を図 3(h) に示した）においてゲート電圧 +80 V を印加した場合の電気抵抗の磁場依存性を示した。10 T から 30 T の高磁場領域において磁場に周期的な電気抵抗の振動が観測される [4]。この領域について振動の周期をフーリエ解析し、その周期の膜厚依存性を図 3(a) に示した。各々の膜厚に対する様々なゲート電圧下でのフーリエ解析の結果を図 3(b)-(f) に示す。図 3(g) に示すように、振動の振幅がうなりパターンを示す場合はフーリエ解析では 2 つの振動数ピークを十分に分解できないため（図 3(b)）、フィッティングによって 2 つの振動数を決定した。振動数、またはその逆数の振動周期 ΔB に注目すると、ゲート電圧に対する依存性は観測されなかったため（振幅に対してはゲート電圧依存性がある）、以下ではゲート電圧依存性は無視する。この解析結果から、振動周期は膜厚によらず $\Delta B \sim 1-4$ T の範囲であることが明らかとなった。グラファイトは低温かつ 30 T 近傍において金属絶縁体転移を示すことが知られており、また我々のグループによってこの転移磁場が薄膜化によって低磁場にシフトしていくことが明らかになっている [6]。一方、本研究主題である磁場に周期的な振動は膜厚に対する依存性が見られなかったことから、この金属絶縁体転移の前駆現象である可能性は低いと考えられる。

一方、磁場に対して周期的な振動を示す有名な例として、Aharonov-Bohm (AB) 効果がある。AB 効果は系にリング構造があるとき、それを貫く磁束が量子化磁束の整数倍となることに対応して量子干渉効果で振動効果が現れる現象である。実際にグラフェンにおいて微細加工によりリング構造を作った場合、AB 効果が観測されている [7]。また、50 nm 程度以下のグラファイト薄膜においても、重イオン照射によって柱状欠陥を導入した試料では $\Delta B \sim 7.5$ T の磁場に周期的な振動が観測されることが報告されている [8]。しかし、微細加工や重イオン照射を施していない今の試料において、well-defined な AB リングがあるとは考えにくい。ところが、Rischau らは積層欠陥があればそこに moiré 超格子が導入され、それが AB リングの役割を果たすのではないかと主張している。この場合も well-defined な AB リングとは考えにくい、仮にそれが正しいとした場合に我々の実験結果が説明できるか検証した。moiré 超格子の周期が AB リングの径に対応するとした場合、振動周期 $\Delta B \sim 1-4$ T に対応する積層欠陥の捩れ角を計算すると、 $0.2-0.4^\circ$ の狭い領域に限定されることが分かった。自然に導入された積層欠陥がこのような狭い範囲の角度に限定されるとするのは不自然である。また、最大でも 2 つの振動周期しか観測されなかった結果もこのメカニズムからは不自然である。さらに、AB 効果は通常低磁場で観測され、実際グラフェンに人工的に周期構造（アンチドット）を導入した場合に 0-1 T の領域で磁場に周期的な振動現象が観測されているが、本実験結果のように擬量子極限である 10-30 T でのみ振動が観測されないことを説明することができない。したがって、我々はこの振動現象は AB 効果によるものではないと結論づけた。

そこで、我々がこの研究において提唱したメカニズムは積層方向に沿った定在波である。先ほどの AB 効果が面内構造によるものに対して、この定在波メカニズムは面垂直（したがって磁場に沿った）方向の構造に起因すると考える。このメカニズムでは定在波が立つ有効膜厚 d^{eff} の逆数に比例する振動周期が期待される。定量的にも正しいか検証するため、 $\Delta B \sim 1$ T を与える有効膜厚を見積もると、70 nm 程度と見積もられ、我々の測定した試料において積層欠陥が含まれていないまたは 1-2 ヶ所含まれているとすると整合する結果を得ることができた。このことは本振動効果の由来がこの定在波メカニズムで説明されることを強く示唆する結果である。これをより直接的に調べるために、人工積層欠陥導入試料において検証した。

(3) 人工積層欠陥導入試料における振動効果の検証

以上の解析結果から、本主題の磁場に周期的な振動は面内周期構造ではなく、面垂直の定在波に由来するとする方が合理的である。このことをより明確に確かめるために、(1) で作製した人工積層欠陥導入において抵抗振動効果の評価を行なった。図 4(a)-(c) に同じ磁場範囲での異なる試料・領域での抵抗の磁場依存性を示した。図 4(a) は図 3(g) で示した人工積層欠陥を持たない試料での抵抗の磁場依存性である。図 4(b) は人工積層試料の人工積層欠陥を持たない領域での抵抗（図 2(d) の下側の領域における緑色で示した V_{xx} ）の磁場依存性である。測定磁場が 13 T までに限定されているため振動周期を明確に定義できないが、図 4(a) と似たような振動周期（ $\Delta B \sim 1-4$ T）であることが分かる。これに対して、図 4(c) は人工積層欠陥を持つ領域（同赤色 V_{xx} ）

での結果であるが、図 4(b)に対して新たな振動周期が導入されている様子は観測されない。したがって、moiré 超格子導入による面内周期構造導入によって振動周期が決定されているという仮説を支持しない。一方、積層方向の定在波メカニズムでは、積層欠陥を超えて定在波が立つことができないため、振動の様子が変化しないことと矛盾しない。一方で、この実験では積層の角度を制御していないため、前者のメカニズムを否定するには十分な証拠が得られていない。今後角度を制御した実験によって、これらのシナリオがより精密に議論できると期待される。具体的には、(1)で示した試料と同じ構造の試料に対して、積層の捩れ角度が 0° （自然にできたテラス構造でも良い）の場合の薄い領域と厚い領域で振動周期が異なれば、定在波メカニズムを強く支持する結果となる。また捩れ角度を $0.2\text{-}0.4^\circ$ に制御した試料において、人工積層を持たない領域と持つ領域で同じ振動周期が得られれば、moiré 超格子によるメカニズムを明確に否定することができる。

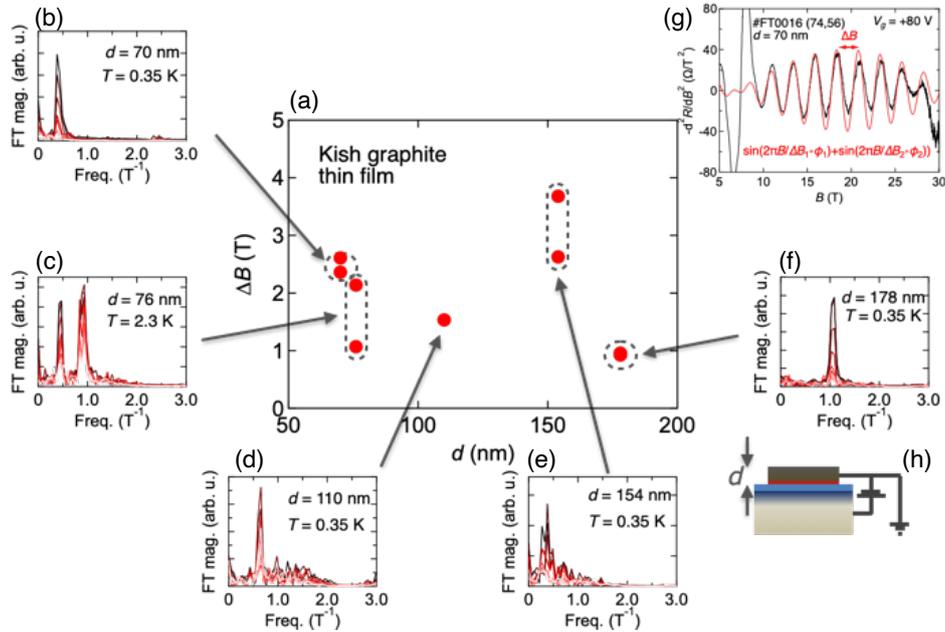


図 3: (a) 膜厚 d のグラファイト薄膜における 10-30 T における抵抗振動の周期 ΔB 。(b)-(f) 各膜厚グラファイトにおける 10-30 T でのフーリエスペクトル。ピークを与える振動数の逆数が(a)の ΔB に対応する。(g) $d=70$ nm グラファイト薄膜における磁場で 2 階微分した抵抗の磁場依存性。振幅の変化は 2 つの近い値の振動数の存在によるうなりであるとしてフィッティングした曲線が赤実線。このフィッティングパラメータを(a)にプロットした。(h) 測定した FET デバイスの模式図。

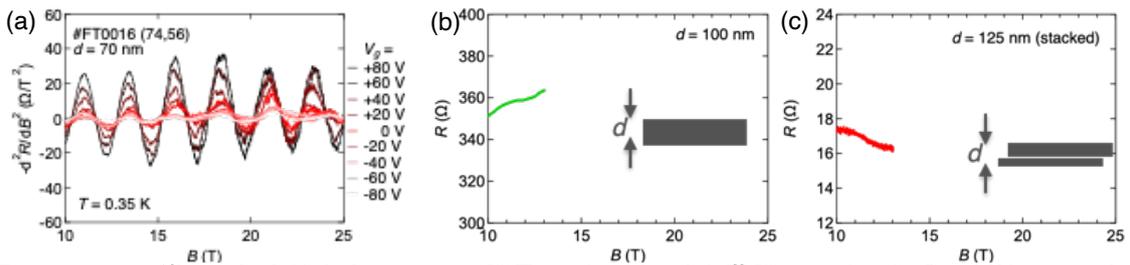


図 4: (a) 人工積層欠陥を持たない 70 nm 膜厚のグラファイト薄膜における磁場で 2 階微分した抵抗の磁場依存性。異なるゲート電圧下で $\Delta B \approx 2.5$ T の同じ振動周期を示す。(b) 人工積層試料における人工積層欠陥を持たない領域での抵抗の磁場依存性。(c) 人工積層試料における人工積層欠陥を持つ領域の抵抗の磁場依存性。

引用文献

- [1] B. Fauqué *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 266601 (2013).
- [2] T. Taen *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 115122 (2018).
- [3] C. W. Rischau *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 085206 (2017).
- [4] T. Taen *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 155136 (2018).
- [5] Y. Wakafuji *et al.*, Nano Lett. **20**, 2486 (2020).
- [6] T. Taen *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 115122 (2018).
- [7] S. Russo *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 085413 (2008).
- [8] Y. I. Latyshev *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **248**, 012001 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田縁俊光、柏木聖生、内田和人、長田俊人
2. 発表標題 薄膜グラファイトの伝導特性に対するhBNを用いた表面保護効果
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会(2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田縁俊光、長田俊人
2. 発表標題 薄膜グラファイトにおける磁場に周期的な抵抗振動効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会(2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田縁俊光、柏木聖生、内田和人、長田俊人
2. 発表標題 薄膜グラファイトのhBNカプセル化及び磁気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会(2020年)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------