

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20684012

研究課題名 (和文) 走査プローブ法によるグラフィンの磁場中局所状態密度観測

研究課題名 (英文) Direct Observation of Local Density Of States in Graphene in Magnetic Fields using Scanning Probe Technique

研究代表者

松井 朋裕 (MATSUI TOMOHIRO)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：40466793

研究成果の概要 (和文)：炭素の単原子層シートであるグラフェンは、近年爆発的に注目を浴び、2010 年ノーベル物理学賞の対象ともなった物質である。それは真の 2 次元シートであるため、将来のデバイス材料としても注目されている。加えて、その準粒子が相対論的な効果をもつ質量ゼロのディラック粒子として振る舞うので、これまでにない物性を示し、基礎物理学の研究対象としても興味深い。本研究ではそのディラック粒子の性質を原子分解能をもつ顕微鏡で測定し、明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Graphene, a monatomic sheet of carbon atoms, has attracted exclusive attention and got a Nobel prize in Physics in 2010. Since it is an ideal two dimensional sheet with quasi-particle which behaves as massless Dirac fermion with relativistic character, it is a notable material for both future electronics devices and fundamental physics. In this study, I measured and clarified the interesting nature of Dirac fermion by using a microscope with atomic resolution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	15,800,000	4,740,000	20,540,000
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：走査プローブ法を用いた低温電子物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：物性実験／走査プローブ顕微鏡／半導体物性／低温物性／表面・界面物性
／グラフェン

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは 2004 年にはじめて発見され、2005 年にその特異性が確たるものとして紹介された物質である。そのように比較的歴史は浅いが、その新奇な物性が故に、爆発的に注目を集め、2010 年にはノーベル賞を獲得するに至った。本研究をスタートした 2008 年は、世界中でそのグラフェン研究が端緒についた頃であった。申請者もいち早くその研究を開始し、2007 年度には日本ではじめて単層グラフェンの作成に成功し

ていた。ここで、グラフェンは炭素原子がハニカム構造をなして強く結合した 2 次元シートで、室温・大気中においても非常に高い結晶性を示し、平均自由行程はサブミクロンにおよび、易動度も高いため、将来のデバイス素材としても期待されている物質である。同時に、その準粒子は相対論的な効果をもつ質量ゼロのディラック・フェルミオンとして振る舞うため、これまでの物質系にはなかった固有の電子状態を示す。半整数の量子ステップをもつ量子ホール効果が室温でも観測される

など、基礎物理学の研究対象としても非常に興味深い。申請者はグラフェン発見以前から、その母物質であるグラファイトについて、走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) を用いた研究を行い、半金属であるグラファイトが示す興味深い物性について超低温、高磁場中で明らかにしてきた。そこで本研究では、それまでのグラファイトに対しての研究をグラフェンに応用し、グラフェンの物性を原子スケールから解き明かすことを動機として始めた。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンの物性を原子レベルから明らかにすることを目的とする。グラフェン上の磁場中 STM/STS 観測によって、グラフェン中の準粒子が質量ゼロのディラック・フェルミオンであること、その物性が理論的に考えられているものと一致することを、電気伝導度としてではなく、それ自身の状態密度として明らかに示すことができる。また、その状態密度を原子レベルにおよぶ空間分解能で調べることで、グラフェンが示す量子ホール効果の微視的なメカニズムを実験的に解明することができる。加えて、ポテンシャルの凹凸が小さい領域では電子相関が強くなる結果、分数量子ホール効果につながる状態密度を測定できる期待もある。グラフェン自体の研究と共に、量子ホール状態の実験的な研究も本研究の目的のひとつである。

3. 研究の方法

本研究では特に、我々が独自に開発した超低温走査トンネル顕微鏡 (ULT-STM) を用いる。これは希釈冷凍機、超伝導磁石、超高真空チャンバーを備え、30 mK の超低温、13 T の高磁場 (本研究開始当初は 6 T)、 10^{-8} Pa 以下の超高真空という多重極限環境下での実験が可能な STM 装置であり、こうした環境を同時に備える装置は世界的にも類を見ず、本研究開始当初は唯一のものであった。この装置によって、0.1 nm 以下の空間分解能と、0.1 meV 以下のエネルギー分解能のもとでの磁場中局所状態密度の実空間観測が可能となる。

4. 研究成果

(1) グラフェン試料作成環境の整備

本研究では二種類のグラフェンを用いた。ひとつは母物質であるグラファイトを SiO₂ 基板表面に劈開して得られる“劈開グラフェン”であり、もうひとつは Si 表面を炭化することで作成する“SiC グラフェン”である。そのうち劈開グラフェンについては、本研究の開始前までに、既存の設備を用い、必要な装置を借りながら、その作成方法を模索し、単層のグラフェン試料を作成する技

術を確立してきた。その結果、日本で始めて単層のグラフェンの作成に成功した。グラフェンの大きさは 10 μm をはるかに超えるもので、これは世界的に見てもトップクラスの大きさであった。本研究では、実験遂行の歩留りを上げるために、試料作成に必要な設備を、グループ内に立ち上げた。具体的には、グラフェンの作成に必要な SiO₂ 基板、Si 基板を自前で用意したことに加えて、グラフェン試料に伝導度測定のための電極や STM 測定のための微細加工を施すためのフォトリソグラフィに必要の機器を、そのためのクリーンブースと共に揃えた。また複数の金属を in-situ で蒸着できる蒸着器を用意した。これによってグラフェンの作成から測定用の加工まで、一連の工程を自前で行うことができるようになり、後述の研究を歩留りよく進めることができるようになった。

またグラフェンが磁場中で量子極限にいたるためには 12 T 以上の磁場が必要になる。そこで本研究では ULT-STM の超伝導磁石を最大磁場が 6 T のものから 13 T のものに交換した。

(2) グラファイト表面上ディラック・フェルミオンの研究

最大磁場を 13 T まで拡張した ULT-STM を用いて、グラファイト表面のランダウ準位について理論・実験両面から詳細に研究した。

積層欠陥密度の異なる複数のグラファイト試料を用いた STM/STS 測定の結果、どの試料にも磁場 B とランダウ指数 n の平方根に比例する、質量ゼロのディラック・フェルミオン特有の性質をもつランダウ準位が存在することが分かった。そのフェルミ速度はグラフェンにおけるディラック・フェルミオンと同等であった。積層欠陥が多く実効的に薄いグラファイト程、それ以外のランダウ準位も多く観測されるが、それらは磁場やランダウ指数に対して明確な依存性を示さない。図 1 (a) に高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面に測定された磁場中状態密度を示す。ランダウ準位は状態密度のピークとして観測される。このとき、高エネルギー側にある準位は図 1 (b) に示すように、明らかな \sqrt{B} 依存性を示している。特筆すべきことには、ランダウ準位構造から、無限に厚い理想的なグラファイト単結晶とモデル化できる“キッシュ・グラファイト”についても、ディラック・フェルミオンの性質が測定されたことである。そのことから、グラファイト表面では一般的に (グラファイトの種類に依らず)、グラフェンと同じ質量ゼロのディラック・フェルミオンが観測されることが分かった。

そこでグラファイト表面に現れるランダウ準位構造について、理論的に検証した。その結果、グラファイト表面に計算されるランダウ準位は確かにグラフェンの場合と同じ性質を示すことが確認された。グラファイトのフェルミ面上の各波数におけるエネルギー準位を計算したところ、ブリルア

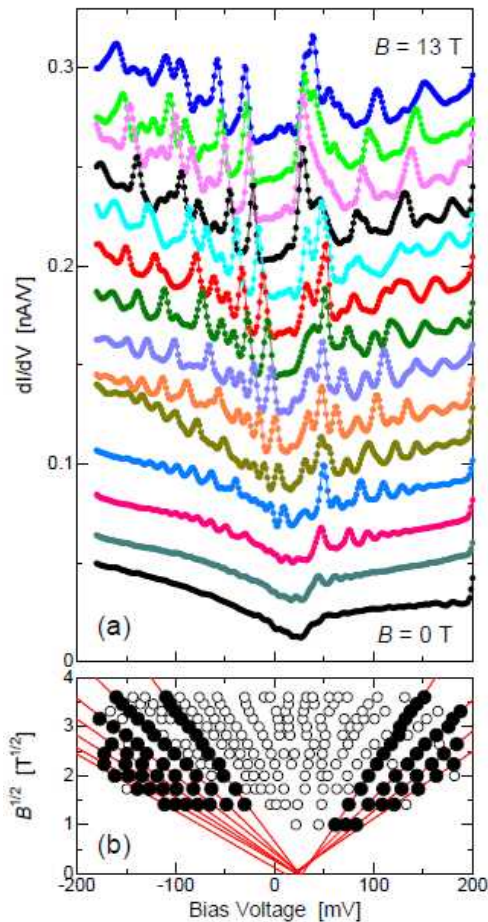


図 1: (a) STS により $B = 0$ T から 13 T まで 1 T 毎に測定された HOPG 表面の局所状態密度。 (b) (a) で観測されたランダウ準位の磁場 (B) 依存性。○の準位は明らかな磁場依存性を示すが、●の準位は \sqrt{B} 依存性を示している。

ン域の K 点では準位は通常の 2 次元電子系と同様の磁場に比例する振る舞いを示すが、K 点から離れるにつれてその依存性はなくなり、H 点では磁場の平方根に比例するようになることが分かった。このことはグラファイト表面で観測されたディラック・フェルミオンがブリルアン域の H 点に由来することを示唆している。波動関数は K 点で腹、H 点で節をとるので、表面などの境界では H 点の状態が特に安定である。実際、グラファイト中の各層におけるランダウ準位を計算したところ、表面から奇数層の面にのみ、ディラック・フェルミオンの性質がみられた。これらのことから、グラファイト表面ではグラフェン同様のディラック・フェルミオンが強く局在し、それはブリルアン域の H 点に由来することが分かった。

(3) 劈開グラフェンの STM 測定

劈開グラフェンの大きさは高々 $10 \mu\text{m}$ 四方であ

り、絶縁体基板上に作成される。したがって、走査範囲が $1 \mu\text{m}$ 四方と小さく、絶縁体表面では走査できない STM 実験の場合には、特別な工夫が必要である。超低温・高磁場中の STM 装置の場合、微小試料の位置を他の顕微鏡で目視しながら探針をアプローチすることができないので、その困難はより大きい。

そこで我々は、図 2 に示したような微細構造を金蒸着膜で表面に作成し、STM 探針をグラフェン試料上に誘導する工夫を施し、これに成功した。ここでは、グラフェン以外の全表面に金薄膜をまず蒸着し、その上に電子線微細加工の手法で金の蜘蛛の巣構造を作成した。図 2(a) 中心付近の四角い部分がグラフェン試料が露出している部分である。図 2(b) は、こうして室温大気中で得られたグラフェン表面の STM 原子像である。画像上部ではグラフェン特有のハニカム構造が見られるが、下部では周辺、下地あるいは表面の汚染の影響で三角格子構造が観測されている。しかし、この方法で原子画像が得られることはごく稀で、その原因は、微細加工のプロセスによって試料表面が原子レベルで汚染されてしまうことにあると思われる。

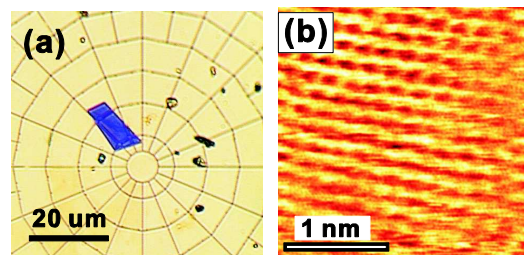


図 2: 周辺に金蒸着膜で蜘蛛の巣構造を微細加工した劈開グラフェン試料の光学顕微鏡写真(a)と、この試料の STM 原子像(b)。

(4) SiC グラフェンの作成

SiC グラフェンでは、劈開グラフェンと異なり、SiC 基板表面の広い領域に渡ってグラフェンがエピタキシャルに成長することが期待される。そのため、STM 実験により適した作成法といえる。ただし、SiC グラフェンは基板との相互作用が大きいため、量子ホール効果はごく最近になるまで報告されていなかった。

我々はまず、6H-SiC 基板の Si 面を加熱処理する作成法を試み、多層グラフェンの作成に成功した。図 3(a) はその LEED パターンである。SiC の回折スポット (図中実線の四角内) に加えて、多層グラフェンの回折スポット (図中破線の四角内) が観測されている。図 3(b)-(d) はこの試料の $T = 79 \text{ K}$ での STM 像である。図 3(b) に見られるように、基盤のステップをまたぐようにして $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 超格子構造が成長しており (この超格子は SiC 基板の影響による)、部分的ではあるが数原子層の多層グラフェンが形成されていることが分かる。

数原子層の厚みと考えられる領域に対して STS 測定した結果、図 4(a)に示すような $V = -0.2$ V 付近になだらかなピークをもつ、2 層グラフェンに対して理論的に期待される局所状態密度が得られた。ただし、 $B = 6$ T の磁場を印加してもランダウ準位は観測されなかった(図 4(b))、今後、より広い領域に渡って高品質の SiC グラフェンを得ることが課題であり、そのための熱処理方法の最適化を図っている。

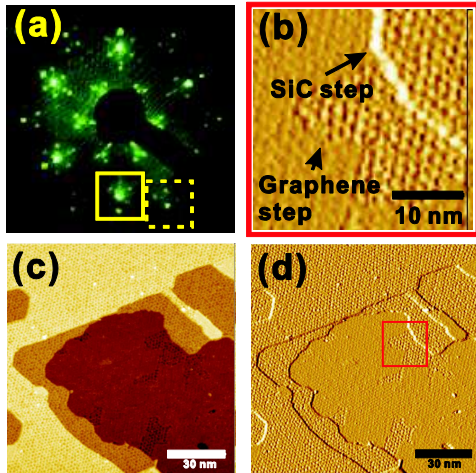


図 3: 6H-SiC の Si 面に作成した多層グラフェンの LEED スポット(a)、 $T = 79$ K での STM 像(c)とその微分像(d)。(b)は図(d)中の四角のエリアの拡大像。(a)中の実線の枠は SiC のスポット、破線の枠は多層グラフェンのスポットに対応している。(b)-(d)のスケールバーはそれぞれ(b) 10 nm、(c)(d) 30 nm である。

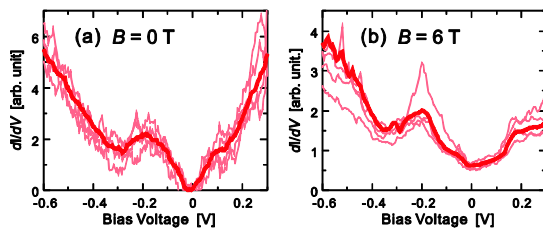


図 4: $B = 0$ T(a)と 6 T(b)において STS 観測された SiC グラフェンの局所状態密度($T = 2$ K)。

(5) 超伝導体で修飾したグラフェンの伝導度特性

グラフェン表面にスズ(Sn)を蒸着すると、数 100 nm 程度の大きさの「島」と 10 nm 程度の幅の「溝」からなる島構造を作ることが知られている。このような構造では、 $T_C \sim 4$ K 以下で個々の Sn 島が超伝導転移したあと、さらに低温になると溝部分のグラフェンに超伝導秩序の浸み出しが起り、近接効果で多数の Sn 島がジョセフソン結合したネットワークが形成されることが期待さ

れる。このジョセフソン接合ネットワークは、グラフェンの構造を反映した理想的な 2 次元系と考えられるので、Kosterlitz-Thouless (KT) 型の超伝導転移を研究する上で格好の実験系である。加えて電界効果で超伝導性(例えば転移温度)を大きく制御できる可能性もある。本研究ではまず、この系の試料作成法を確立し、次に伝導度特性を 0.6 K までの低温、9 T までの磁場中で測定して、KT 転移の確認とその磁場効果について研究した。

単層あるいは数層グラフェン上に Ti を下地とした Au の微小電極をフォトリソグラフィ法で作成し、最後に Sn を様々な条件下で真空蒸着した。図 5(a)挿入図は、3 層グラフェン上に平均膜厚 30 nm で Sn を蒸着した試料の走査電子顕微鏡(SEM)像である。この場合、直径 300~500 nm の Sn 島がおおよそ 20 nm の間隔を隔てて表面を一樣に覆っている。この試料の電気抵抗の温度依存性には、図 5 主図に示したように、特徴的な 2 段階転移が観測された。高温側 $T_1 \sim 3.9$ K の階段状の変化は個々の Sn 島の超伝導転移であり、それより低温の緩やかな温度変化はグラフェンを介したジョセフソン接合ネットワーク系の KT 転移によるものである。実際、 $2.5 < T < 3.4$ K で電気抵抗は $\exp(-1/\sqrt{T})$ に比例しており、これは KT 理論の熱乖離した量子渦の運動で説明できる。ただし、この試料では最低温度でも抵抗は完全にゼロにならない。これは、Sn 島のサイズ

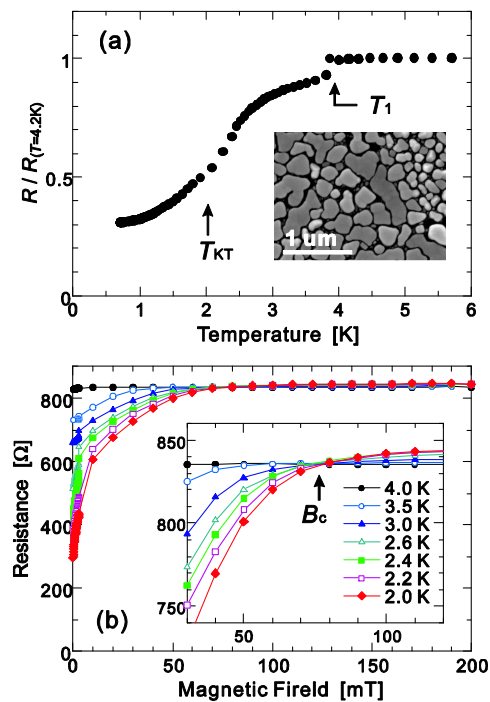


図 5:(a) 3 層グラフェン上に平均膜厚 30 nm の Sn を蒸着した試料の電気抵抗の温度依存性とその電子顕微鏡像。(b) 各温度における抵抗の磁場依存性と超伝導-絶縁体転移(B_c)近傍の拡大図。

(0.5 μm)に比べて電圧端子間距離(3 μm)が充分大きくないという、有限サイズ効果が原因と考えられる。今後、島構造のサイズや電圧端子間距離を変えた測定も必要である。

次に、この試料のグラフェン面に垂直に磁場を印加したときの電気抵抗の温度依存性を図 5(b)に示す。挿入図から明らかなように、 $B_c = 77\text{ mT}$ を境に抵抗の温度依存性の符号が反転している。すなわち、 $B < B_c$ では抵抗は温度の降下と共に減少するが、 $B > B_c$ では逆に増加して絶縁体的な振る舞いを示している。さらに、 $B < B_c$ では、抵抗の対数が温度の逆数に比例する熱活性化型の温度依存性が観測された。これらの振る舞いは、この系でこれまでに知られていなかった磁場誘起型の超伝導-絶縁体転移が存在することを強く示唆している。

(6) Xe 吸着によるグラフェンの修飾

次世代エレクトロニクス材料の最有力候補と目されているグラフェンであるが、eVオーダーのエネルギーギャップをもたないことは応用上の弱点とされ、世界中でギャップの形成と制御の方法が研究されている。我々は原子・分子を表面吸着したときの対称性の低下によるエネルギーギャップ形成の可能性に注目し、その実証実験を行っている。本研究では、その第一段階として、グラファイト基板上にXe原子の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 整合相を吸着したときの状態密度変化をSTS測定した。その結果、フェルミ・エネルギーを中心に $\sim 1\text{ V}$ 程度のギャップが生じることを確認した。これは、以前の我々による予備的な測定結果を再現するものであり、今後はさらに詳細な測定を行うと共に、グラフェン試料でのSTS測定を試みる。また、輸送特性の変化からもギャップ形成を確認していく予定である。

(7) SiC-C面に作成した多層グラフェンのSTM/STS観測

本研究期間中、申請者はアメリカの National Institute of Standards and Technology / Center for Nanoscale Science and Technology に滞在し、我々の ULT-STM に続いて開発された、より大型の STM 装置を用いて、SiC 基板の C 面に成長した多層グラフェンの研究に参加した。この試料では各層が互いに回転して成長するため、層間の相互作用が弱く、最表面で単層グラフェンと同等の電子状態を観測することができる。この場合、超低温・高磁場下ではグラフェンのスピンと谷の縮退が解ける様子が観測され、磁場とともにランダウ準位がフェルミ・エネルギーを横切るときに、さらに二つに分裂する様子が観測された。これは分数量子ホール効果にもつながる電子状態と期待されるが、測定されたランダウ準位の指数など、グラフェンの伝導度特性に測定された分数量子ホール効果と、必ずしも一致は

しない。これは最表面のグラフェン層と下層との相互作用が未だに強いことに起因すると考えられる。今後は分数量子ホール効果が観測される、単層の劈開グラフェンで同様の研究を行う必要があり、我々の ULT-STM ではそれが可能である。

(8) 新しい STM/AFM 装置の立ち上げ

STM/STS 測定では局所的な情報を得られる半面、巨視的な視点からどのような状態が実現しているかを知ることは出来ない。そこで、原子スケールで実現している状態とマクロスコピックに実現している状態の対応関係を明らかにするために、試料の伝導度も同時に測定できるような STM 用試料ステージが必要である。また、絶縁基板上のグラフェン試料を走査するためには、原子間力顕微鏡 (AFM) が望ましい。そこで本研究では、伝導度測定も可能な試料ステージを有すると同時に、STM と AFM の性能を併せ持った走査プローブ装置を立ち上げた。これにより、絶縁体基板上のグラフェンに AFM として探針を誘導したのち、STM に切替えることで、グラフェンの電子状態を測定することが可能になり、グラフェン試料の汚染につながるような微細加工を極力減らすことができる。この新しい走査プローブ装置は、大きさや材質など、我々の ULT-STM に組み込まれるように設計されており、近い将来、超低温・高磁場・超高真空中での研究に用いる予定である。

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)

[学会発表] (計 12 件)

- ① 松井朋裕、STS Observations of Topological Dirac Fermion on Graphite Surfaces、Solid State Devices and Materials 2010 (SSDM2010)、2010 年 9 月 22 日、東京大学。
- ② 松井朋裕、STS Observation of Dirac Fermion Topologically appeared on Graphite Surface、SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures、2010 年 7 月 5 日、東京大学。
- ③ 松井朋裕、Topological Dirac Fermion on Graphite、International Symposium on Physics of New Quantum Phases in Superclean Materials、2010 年 3 月 10 日、横浜。
- ④ 松井朋裕、グラファイト系物質における磁場で 2 次元電子系の STM/STS 観測、カーボンナノチューブとグラフェンの物性評価とエレクトロニクス応用、2008 年 12

- 月 27 日、東京大学.
- ⑤ 松井朋裕、グラフェンのランダウ準位観測、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学.
 - ⑥ 松井朋裕、Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Observations of Graphene、LT25、2008 年 8 月 8 日、オランダ.
 - ⑦ 松井朋裕、STM/STS Observations of Graphene in Magnetic Fields、ICN+T 2008、2008 年 7 月 21 日、アメリカ.
 - ⑧ 松尾貞茂、松井朋裕、福山寛、超伝導で修飾された薄膜グラファイトの伝導測定、日本物理学会 第 66 回年次大会、2011 年 3 月 26 日、(新潟大学).
 - ⑨ 松尾貞茂、松井朋裕、福山寛、超伝導で修飾した多層グラフェンの伝導特性、低温センター研究交流会、2011 年 3 月 3 日、東京大学.
 - ⑩ 河合直樹、松井朋裕、福山寛、STM/STS Studies of Epitaxially Grown Graphene on SiC、International Symposium on Physics of New Quantum Phases in Superclean Materials、2010 年 3 月 9 日、横浜.
 - ⑪ 河合直樹、松井朋裕、福山寛、グラフェンおよびグラファイト表面の STM/STS 観測、物性研究所短期研究会 “ディラック電子系の物性ーグラフェンおよび関連物質の最近の研究”、2009 年 10 月 23 日、千葉.
 - ⑫ 河合直樹、松井朋裕、福山寛、SiC エピタキシャル・グラフェンの STM 観測、日本物理学会 第 64 回年次大会、2009 年 9 月 29 日、東京.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 朋裕 (MATSUI TOMOHIRO)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号： 40466793

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし