グラフェンをトポロジカル絶縁体に

ナノスケール物性研究部門 春山 糸

春山 純志*1、中村 壮智、勝本 信吾

1 はじめに

21 世紀に入って物性物理学の世界で脚光を浴びたもの に、グラフェンを始めとする2次元物質群と固体中のトポ ロジー概念がある。これらは無関係ではなく、前世紀、甲 元によって初めて明確に認識された量子ホール効果におけ るトポロジー概念[1]を、グラフェンのようなハニカム2 次元格子にスピン軌道相互作用(SOI)を仮想的に導入する ことで、類似のトポロジー数が有限の2次元系が出現する ことを示した Kane-Mele の仕事がトポロジカル絶縁体 (TI)の研究に火をつけたということができる[2]。しかし、 実際のグラフェンでは構成原子が炭素原子という軽原子で あり、格子が完全に2次元的であることから、SOI は極め て弱く、到底 TI にはなり得なかった。2 次元 TI は最初に 考えられたものとはかなり異なる形で実証され[3]、その 後3次元系で様々な TI が見出された[4]。しかし、当初予 言されたような形、グラフェンなどの2次元物質にSOIを 何らかの形で導入して TI にする、という試みも続けられ た。これは、2次元物質そのものの電気伝導に基礎・応用 の両面から興味が持たれ、SOIを空間変調をもって導入で きれば、2次元物質とトポロジカル絶縁体との界面の物理 が大きく広がる期待があったことが動機づけの一つになっ ている。

グラフェンへの SOI 導入の様々な試みの中で、最初に 注目されたのがグラフェン表面を一部水素化して2次元系 に非対称性を導入するものである。特に注目されたのがシ ンガポール国立大の報告で[5]、0.05%の水素化で2.5 meV という大きな SOI ギャップを導入できるとされた。しか し、実験手法の信頼度にやや問題があり、我々のところで 同様な水素化法を用い、信頼度のより高い実験を行ったと ころ、確かに SOI は導入されるものの、その大きさはか なり小さいことが判明した[6]。

我々のグループでは、その後色々な SOI 導入法を試み たが、最終的に重い元素からなる微粒子(Bi₂Te₃)をグラ フェン表面に分散する、という方法で大きな SOI ギャッ プを導入し[7]、トポロジカル絶縁体化することに成功した[8]。これらの研究結果について報告する。

2 実験

グラフェン表面の重元素修飾については、多くの理論が 提唱されてきた。特にカリフォルニア大 Wu・カリフォル ニア工科大 Alicea らのグループでは、被覆率僅か 1%程度 でランダム修飾した重原子からグラフェンにその均一な ディラック状態を介して広がるトンネル電流により 200 meV を超える SOI ギャップが導入され、高温まで安定な TI 状 態が形成されるとしている[9]。これに触発され、我々のグ ループでも様々な方法を試したが、グラフェンについては 「医療ナノ針」を使う方法が唯一の成功例である^{*2}。

この方法では、まず Bi₂Te₃ の微粒子をアセトン中に分 散する。アセトン溶液を、数 10 µm オーダー内径の医療 用の針先から手動で直接グラフェン表面に滴下し、この液 滴を針先から吸引する。この滴下・吸引を数十回繰り返し たのち、400℃で高真空アニールすると、AFM 観察(図 1(a))から、滴下・吸引のサイクル数により表面被覆率を 再現性良く制御できることがわかった。一見極めて原始的



図 1 (a) グラフェン表面に分散した Bi₂Ti₃ 微粒子の AFM 像。 表面被覆率は 3%。(b)~(d)微粒子修飾したグラフェンの光電子 分光スペクトル。

^{*1 2018}年度客員所員。青山学院大学理工学部。

^{*2} MoS₂ については、別の方法で類似の結果を得ることが できた(論文準備中)。

な方法であるが、図 1(b)および(c)の光電子分光スペクト ルのような Bi および Te と下地のグラフェンとの結合が明 瞭にピークとして見えるような修飾ができたのは、試みた 中ではこの方法だけであった。

伝導測定用の試料は、図2の挿入図のような形状にグラフェンをスパッタ加工し、金属電極を付けた上で微粒子分散を行い、表面被覆率が3%となるようにした。グラフェンは高濃度ドープシリコン基板上のSiO2膜上に置かれており、背面ゲート電圧を加えることができる。電気伝導測定はヘリウムの減圧により1.5Kまで行った。低温STM装置はカリフォルニア大学のもので、測定は希釈冷凍機中で0.4Kまで冷却して行った。

3 実験結果と議論

図 2 は、試料の端子 1-6 間に電流源を接続して一定電流 を流し、端子 3-4 間で電圧を測定することによって得られ る、非局所抵抗を背面ゲート電圧(V_{bg})に対してプロットし たものである。一般に非局所抵抗配置では、電圧端子は電 流が流れていない箇所に配されており、古典的なバルク伝 導では電圧が生じない、すなわち非局所抵抗はゼロになる。 実際、微粒子修飾を行っていないグラフェンで同形状の試 料、同じ端子配置で抵抗測定を行うと、緑線で示したよう に抵抗はゼロである。しかし、微粒子修飾を行った試料で は、青線で示したように室温でもすでに大きな非局所抵抗 が現れている。赤線で示した低温の結果では、グラフェンの ディラック点を反映して V_{bg} に対して非局所抵抗は明瞭な ピーク構造を取り、その頂上付近はややフラットなプラトー 状になっている。しかもそのプラトーの値が、 $R_{Q} = h/e^{2}$ を量子化抵抗として、ちょうど $R_Q/6$ となっている。



図2 挿入図は、試料のAFM 像に電極番号をオーバーラップした もの。主パネルは、この試料で電極 1-6 に電流を流し、電圧を 3-4 間で取ることで得られた非局所抵抗の背面ゲート電圧依存 性を示している。青線は 300 K での測定、赤線は 1.5 K での測 定。また緑線は微粒子修飾を行っていない試料。

このような非局所抵抗の要因としては、(1)量子コヒー レンス長が長くなって、波動関数の非局所性により現れる、 (2) 電流を要因として何らかの機構によりスピン流が発生 して拡散し、電圧端子でも上下スピンの化学ポテンシャル 差を検出する何らかの機構が働いて電圧として現れる、 (3)バルク部分が絶縁体化して端部分に電流が集中し、電 圧端子部分にも電流が流れている、などが考えられる。ま ず、(1)については、電子波の白色性がどうしても悪く なってしまう高温においても見られるという点と、このよ うな乱雑性の強い系で電圧(Vbg)に対して(またデータは示 していないが磁場に対しても)ほとんどゆらぎのような乱 雑な依存性を示していないことから、否定される。また、 (2)については、Bi2Te3 微粒子によって SOI が導入されて いると期待され、それ程スピン拡散長が長いとは考えにく く、電極などもすべて時間反転対称な材料でありスピンに 反応することも期待しがたいことから、これも可能性は低 い。また、(1)、(2)いずれも抵抗の頂上プラトー位置が ちょうど R_Q/6 であることを説明しない。

残る可能性は(3)の端状態伝導である。[7]のように強い SOIが導入され、これによるエネルギーギャップが開いて 絶縁体状態が現れているとすると、これは TI 状態になっ て量子スピンホール効果(QSE)が生じると期待される。 QSE 状態では、試料端でギャップが閉じ、↑スピンと↓ スピンの電子が反対方向に伝播するヘリカル端状態が生じ ると期待される。

今、図2の挿入図中の試料 AFM 像で、番号を付した金 電極の部分でこのヘリカル端状態がコヒーレンスを失って 金属に吸い込まれている、とする。量子ホール効果の言葉 で言うと、各電極に「ホットスポット」が生じているとす る。このような状態は、Landauer-Büttiker の伝導公式 [10]で扱うことができ、図2の電極配置にすると、 $R_Q/6$ になることが簡単に導かれる。今の場合は更に簡単で、実 は電極間の端状態が $R_Q/2$ の古典的抵抗になっているとす る単純な電子回路計算で $R_Q/6$ が導かれる。電極間の1次 元弾道的伝導状態の抵抗が R_Q になる、というのは Landauer の公式そのものであり、ヘリカル端状態では これが2本並列であるため $R_Q/2$ が説明される。更に、そ の他の電極配置でも非局所抵抗が測定され、いずれも Landauer-Büttiker 公式で説明することができ、QSH 状態が実現していることが明らかになった。

一方、共同研究者のカリフォルニア大グループでは同じ 試料で低温 STM 装置を使用し、局所状態密度を反映す る微分伝導度(dI/dV)をバイアス電圧に対して測定した。



図3 低温 STM を用いて、探針を微粒子の近傍、および試料の 端付近に固定し、バイアス電圧に対する微分伝導度(dI/dV) を 測定した結果。

図3中の青線に示したように、探針を微粒子の近傍のグラ フェン上に停止させて dI/dV を測定すると、[7]で報告し た値に近い、20 meV 程度のエネルギーギャップを検出し た。これは微粒子から離れると小さくなる傾向を見せてい る。そして、試料の端付近では、赤線で示したようにはっ きりギャップが閉じていることがわかる。これらはすべて、 グラフェンに SOI によるエネルギーギャップが導入され て QSH が発現し、ヘリカル端状態が生じているとして説 明されるものである。

4 今後の課題

以上、散々様々な方法を試した結果、意外なことに大変 原始的な方法でようやくグラフェンを TI 状態にすること ができた。当然ながら、非常に乱雑性が大きく、量子ホー ル効果状態で局在ポテンシャルの周りに沢山の端状態が生 じているのと同様、試料の端だけではなく、微粒子の周り などに沢山のヘリカル端状態が生じていると考えられる。 何とか、より洗練された、一様性の良い手法を開発したい と考えている。

また、冒頭に述べたように、試料を部分的に TI 状態に して界面効果を見る、超伝導近接効果を加えてトポロジカ ル超伝導状態を探す、更に、我々の得意とするところであ るナノメッシュによる強磁性体化[11]を施し、異常 QSH 効果を調べる、など、非常に多くの課題が考えられ、胸躍 る日々を送らせていただいている。

本研究は、新学術領域研究ナノスピン変換科学―電気的 スピン変換の援助を受けて行われた。

参考文献

- [1] M. Kohmoto, Ann. Phys. 160, 343 (1985).
- [2] C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 226801 (2005).
- [3] M. König et al., Science 318, 766 (2007).
- [4] Y. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 102001 (2013).
- [5] J. Balakrishnan et al., Nat. Phys. 9, 284 (2013).
- [6] T. Nakamura, J. Haruyama, and S. Katsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 105002 (2016).
- [7] T. Namba et al., Appl. Phys. Lett. 113, 053106(2018).
- [8] E. Hatsuda et al., Sci. Adv. 4, eaau6915 (2018).
- [9] J. Hu, J. Alicea, R. Wu, and M. Franz, Phys. Rev.Lett. 109, 266801 (2012).
- [10] M. Büttiker, Phys. Rev. Lett. 57, 1761 (1986).
- [11] T. Shimizu et al., Nat. Nanotech. 6, 45 (2011).