

論文の内容の要旨

論文題目

Cyclotron resonance and carrier transport in graphene/hexagonal boron nitride van der Waals heterostructures

(グラフェン/六方晶窒化ホウ素ファンデルワールスヘテロ構造におけるサイクロトロン共鳴とキャリア輸送)

氏 名 小野寺 桃子

メカニカル劈開法および原子層転写技術の発展により、グラフェンや六方晶窒化ホウ素(h-BN)を始めとした二次元層状物質のファンデルワールスヘテロ接合が実現している。ファンデルワールスヘテロ接合は界面での格子整合が不要であり、積層材料、原子層数、積層サイクル、積層角度といった多様な自由度をもつ。ファンデルワールスヘテロ接合に組み込める二次元材料の選択肢は膨大であるが、その中で絶縁体として知られるのは六方晶窒化ホウ素 (hexagonal boron nitride: h-BN) が唯一である。あらゆる二次元材料の基板、キャップ層、中間層、トンネルバリア、ポテンシャルモジュレータとして使用され、二次元材料研究にとって欠かさない存在である。様々な物性の二次元材料を積層したファンデルワールスヘテロ接合においては、h-BNの品質は系全体の物性に影響を与える重要な要素である。これまでh-BN結晶品質の研究はバルク結晶の光学測定評価など、バルク結晶自体の評価がほとんどであり、h-BNを二次元材料にファンデルワールス接合した際に二次元材料に与える影響は理論・実験ともに未知であった。本論文では、ファンデルワールスヘテロ接合で利用する観点からh-BNを評価する実験を複数行い系統的な結果を報告している。

上記の実験はファンデルワールス接合の品質を向上させる狙いで推進しているが、本論文ではさらにグラフェン/h-BN接合を用いて本質的な物性観測及びバンド構造評価の実験も行っている。特に様々なグラフェン/h-BN接合に対するサイクロトロン共鳴に着目して研究している。サイクロトロン共鳴は強磁場下のグラフェンにおいて形成されるランダウ準位間の共鳴的な遷移であり、ランダウ準位間隔を直接的に反映した光応答が得られる。サイクロトロン共鳴吸収の観測によりランダウ準位を直接的にプローブする

ことができ、フェルミ面から離れたエネルギー準位の情報が得られうるという点において非常に強力な手法と言える。本論文では複数のグラフェン/h-BN系におけるサイクロトロン共鳴吸収観測実験を行っている。さらに追加の成果としてReN₂の伝導特性評価実験についても報告している。

本論文は全6章からなり、構成は以下の通りである。

第1章では、本論文全体の目的と意義を述べたのちに、h-BNに関する基礎事項、そしてグラフェンにおけるサイクロトロン共鳴吸収の基礎概要について説明している。

第2章では、本研究で用いたファンデルワールスヘテロ接合デバイスの作製方法及び具体的なプロセス条件、用いた実験装置について概説している。

第3章では、ファンデルワールスヘテロ接合への応用の観点からのh-BN評価実験について議論している。まず、h-BN不純物として最も代表的な炭素不純物に着目し、この影響を明らかにする実験を行っている。高品質結晶に炭素をアニールすることで炭素ドープ結晶を作製し、これにより炭素以外の欠陥の影響を排除している。グラフェン/炭素ドープh-BN接合を作製し極低温下で量子輸送特性を評価するとランダウファンダイアグラム電子側に特徴的な曲がりが見られ、アクセプター準位の存在が示唆された。この準位の存在はヒステリシス測定及びバンド構造計算によっても確かめられた。h-BN中炭素不純物の影響を二次元材料の観点から評価したことは二次元材料研究分野全体にとって重要な情報を与える。

次に、世界中の研究機関で好まれて用いられている高温高压合成h-BN結晶中には実は炭素不純物の多い領域「ドメイン」が存在することを報告し、ドメインがグラフェンの量子輸送特性に与える影響を評価した。ドメイン内においてはグラフェン移動度の低下及びランダウファンダイアグラム電子側の曲がり観測された。ドメインがグラフェンの量子輸送特性に悪影響を与えることを明らかにしており、これは当該分野に対して非常に大きなインパクトを与える結果である。

上記2つのh-BNに関する実験をうけて次に行ったのが、常圧合成h-BNの評価実験である。常圧合成h-BNは不純物ドメインをもたず炭素不純物濃度は非常に低いことから、均一性の面においては高压合成結晶よりも優れる可能性を提示した。グラフェン/常圧合成h-BNデバイスの量子輸送特性では移動度・荷電不純物濃度共に高压合成結晶デバイスに匹敵する良い値が得られ、グラフェン基板として十分な品質をもつことを実証した。ドメインフリーな基板として常圧合成h-BNが使用できる可能性を示したことは非常に意義が大きい。

第4章では、グラフェン/h-BN系におけるサイクロトロン共鳴吸収観測実験についてまとめている。1つ目の系はABA積層3層グラフェン(TLG)である。TLGのランダウ準位が垂直電場の印加により大きく変化することを利用し、サイクロトロン共鳴磁場の電界制御を実現した。光起電力を効率的に検出するとともにゲート電界制御の目的に特化した

独自のデバイス構造を構築し、サイクロトロン共鳴に由来する起電力ピーク位置が電場で変化する様子を実験的に観測した。強束縛近似によるランダウ準位計算を活用して遷移の同定を行っている。TLGにおけるサイクロトロン共鳴吸収観測は世界初であり、本成果はグラフェンを用いた波長可変型の中赤外・テラヘルツ波長域の発光・光検出素子実現に向けた可能性も提示している。

2つ目の対象とした系はダブルモアレグラフェンである。h-BN/グラフェン/h-BN接合において3層すべての積層角度が一致した際に2つのグラフェン/h-BN間モアレが干渉してより長周期のモアレポテンシャルが生じるが、この系のランダウ準位構造は完全に未知である。ダブルモアレグラフェンにおけるサイクロトロン共鳴吸収を世界で初めて観測し、バンドギャップ、電子正孔非対称性、多体効果によるスピングャップの増大といった物理量を定量的に評価した。グラフェンにおける特異なバンド構造と物性、さらには多体効果を解明する上で有用な情報を提示している。

第5章では、窒化層状化合物 ReN_2 の電気伝導特性を明らかにする実験について述べている。 ReN_2 は二次元超伝導材料であることを世界で初めて報告した。二次元窒化層状化合物の実験的検証はこれが世界初であり、また二次元超伝導材料の選択肢の幅を広げた点で意義の大きい実験である。

第6章は以上の総括および将来展望を述べている。

以上を要するに、本研究ではファンデルワールスヘテロ接合において必要不可欠なh-BNに関して隣接する二次元材料をプローブとしてその品質を評価し、ファンデルワールスヘテロ接合へ応用した際の影響を明らかにした。さらには複数のグラフェン/h-BN系に対してサイクロトロン共鳴測定を行い、ランダウ準位の直接的観測を行った。これらはいずれも本研究において初めて実証された成果であり、ファンデルワールスヘテロ接合の品質向上及び評価法の確立に貢献する非常に重要な業績であり、二次元材料研究分野全体にとって意義が大きい。