

博士論文（要約）

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）

小野寺 桃子

本博士論文の全文公表について共著者の同意が得られなかったため、論文の要約のみを公表することとする。

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。特にグラフェン/h-BN複合原子層構造は最も一般的なファンデルワールスヘテロ接合のひとつとして世界中で盛んに研究が行われている。本研究ではグラフェン/h-BN接合におけるサイクロトロン共鳴吸収に着目した。グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴はランダウ準位間隔を直接的に反映するため準位をプローブするためのツールとして有効である。また、グラフェンのランダウ準位間隔がテラヘルツ帯のエネルギーに相当することから、テラヘルツ帯の発光・光検出素子として応用の観点からも重要である。本研究では、ABA積層三層グラフェン及びダブルモアレポテンシャル中単層グラフェンのサイクロトロン共鳴の観測を行った。また、ファンデルワールス接合において絶縁体二次元層状物質として必須の材料であるh-BNに対して、グラフェン/h-BN素子特性の向上の観点から評価を行った。さらなる成果として新規二次元材料 ReN_2 の物性評価も行った。

本博士論文の構成は以下になる。

第1章において博士論文全体の概要と構成を示す。

第2章ではファンデルワールスヘテロ接合作製方法について記述する。

第3章ではグラフェンにおけるサイクロトロン共鳴吸収の基礎事項と背景を説明する。

第4章では三層グラフェンランダウ準位を利用したサイクロトロン共鳴波長の電界制御について記述する。強磁場中でのABA積層三層グラフェン(TLG)のランダウ準位(LL)は単層グラフェン(MLG) LLと二層グラフェン(BLG) LLから構成されているが、印加される電場によって両者が混成し準位の様子が大きく変化する。このランダウ準位再構築を利用して、強磁場中でのABA積層三層グラフェン(TLG)のサイクロトロン共鳴波長を外部電場によって制御する実験を行った。極低温下で中赤外レーザー光を照射し磁場中で光起電力測定を行うと電場によって共鳴磁場が変化している様子が確認された。実験結果は強束縛近似による計算結果とも整合する。

第5章では2つの異なる周期のモアレポテンシャルを導入した単層グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴の観測実験について記述する。上下層両方のh-BNとグラフェンの結晶方位ズレが微小角度である場合に上下のモアレが干渉しさらに大きなモアレ周期をもつモアレポテンシャルが生じる。このダブルモアレポテンシャル中グラフェンのバンド構造をサイクロトロン共鳴吸収を用いて光学遷移の観点からとらえることを狙いとして実験を行った。中赤外光を照射し光起電力測定を行うと通常の単層グラフェン

とは大きく異なるエネルギーとキャリア濃度で共鳴を観測した。この特徴的なサイクロトロン共鳴吸収はダブルモアレグラフェンにおける多体効果の影響を反映しているものである。本実験はダブルモアレグラフェンのランダウ準位に対する理解を深めるとともに、サイクロトロン共鳴がグラフェンにおける多体効果をプローブするツールとして有効であることを実証している。

第6章ではh-BNの基礎事項として結晶成長の手法と欠陥準位評価の現状について述べる。

第7章では高温高压合成(HPHT)h-BN結晶中不純物炭素過多領域（ドメイン）の影響評価実験について記述する。HPHT h-BN結晶中心部に存在する炭素不純物濃度の高い領域（ドメイン領域）をグラフェン基板として用いた際に隣接するグラフェンに及ぼす影響を評価した。ドメイン境界をまたぐようにしてグラフェンを載せたh-BN/グラフェン/h-BNファンデルワールスヘテロ構造を作製し極低温において量子輸送特性評価を行うと、ドメイン内ではドメイン外に比べて半値幅が太くキャリア移動度が低い傾向が見られた。さらに強磁場を印加して縦抵抗及びホール抵抗の量子ホール効果を測定すると、ドメイン内では電子ドープ側において特徴的なランダウ準位の曲がりが見られた。h-BN結晶中のC過多領域がファンデルワールス接合した二次元物質に与える影響を実験で示している。h-BNはファンデルワールス接合に必須の絶縁体二次元層状物質であり、二次元物質研究分野への重要なメッセージを発する成果である。

第8章ではファンデルワールスヘテロ接合を用いたh-BN中炭素不純物の影響評価実験について記述する。直接的にh-BN欠陥準位にアプローチするためHPHT h-BNに意図的に炭素をドープした結晶（C-doped h-BN）を用意し、これに別の二次元材料を貼り付けてプローブとして用いることによりh-BN中炭素不純物の影響を評価する実験を行った。グラフェン/C-doped h-BNヘテロ接合を作製し極低温において電気伝導測定を行ったところランダウ準位の特徴的な曲がりが見られ、電子ドープ側領域においてアクセプター準位が形成されていることが示唆された。また、C-doped h-BN上グラフェンは通常のh-BN上のものと比べて移動度が極端に低い傾向が見られ、縦抵抗値の温度依存性を理論解析すると不純物散乱による影響が顕著であることが明らかとなった。

第9章ではファンデルワールスヘテロ構造への応用の観点からの高温常圧合成h-BN結晶の評価実験について記述する。高温高压合成h-BN結晶は大掛かりな高压合成装置を要するため合成可能な場所がごく限られているが、一方で金属溶媒を用いて常圧高温（APHT）下でh-BN結晶を合成できるという報告がある。しかしながら常圧合成h-BN結晶の二次元層状物質の基板としての性能は不明であった。そこで我々はAPHT h-BN結晶の二次元材料研究

への応用可能性について多面的な評価を行った。APHT h-BN結晶のCL像を取得すると、HPHT h-BN結晶中に存在するような不純物過多領域（ドメイン）が存在しないことが明らかになった。APHT h-BNで挟みこんだグラフェンデバイスを作製し極低温下で伝導特性評価を行うと電子移動度および電荷不純物濃度が非常に良い値を示し、APHT h-BNはファンデルワールス接合に組み込む絶縁体二次元層状物質として十分な品質を備えていることが実証された。

第10章では新規窒化物系層状物質 ReN_2 の伝導特性解析実験について記述する。 ReN_2 の伝導特性を明らかにするため、結晶の劈開から取り組み、電極取付、極低温での電気伝導測定を行った。メカニカル劈開法によって ReN_2 結晶を SiO_2 基板上に劈開し、Au/Crを蒸着し電極を取り付けた。室温での4端子の縦抵抗値は数 Ω 程度であり、低温になるにつれその値は減少したことから、 ReN_2 は金属であることが確かめられた。また、10 K以下の低温において抵抗値の急峻な減少が見られたことから、 ReN_2 は超伝導体であることが示唆された。これを確かめるため、磁場を印加して抵抗値測定を行った。磁場印加の角度が面直の場合に抵抗値の減少は最も抑制され、磁場方向が面内に近づくにつれ抵抗値減少の抑制がみられなくなったことから、 ReN_2 は二次元超伝導体であることが世界で初めて明らかとなった。

本研究ではグラフェン/h-BNファンデルワールスヘテロ接合におけるサイクロトロン共鳴の観測によりランダウ準位が電場によって変化する様子やスピングャップがフェルミ面の位置によって変化する様子を直接的にとらえることに成功した。三層グラフェンおよびダブルモアレポテンシャル中単層グラフェンにおける初めてのサイクロトロン共鳴吸収測定であり、基礎物性の理解に役立つのみならず、光デバイス応用の観点からも意義がある。また、様々な二次元材料の基板として用いられているh-BN結晶の品質評価を行い、ファンデルワールス接合の全体としての品質向上に大きく貢献した。h-BNは二次元材料研究にとって必要不可欠の材料として世界中で用いられているという背景を鑑みると、本研究が与えるインパクトは非常に大きい。さらには新規二次元材料 ReN_2 における超伝導を初めて観測し二次元超伝導体であることを明らかにしたことで、ファンデルワールスヘテロ接合に組み込める材料の選択肢を増大した。以上の成果はいずれもファンデルワールス接合の研究分野に対して基礎・応用両面において大きく独創的な進展をもたらすものである。