

令和 1 年 6 月 21 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 29 年度

受付番号 684

氏名 若村太郎

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地 (派遣先国名) 用務地: オルセー (国名: フランス)
2. 研究課題名 (和文) ※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。
原子層物質への磁気秩序の誘起による新奇量子輸送現象の創成
3. 派遣期間: 平成 29 年 6 月 1 日 ~ 令和 1 年 5 月 31 日
4. 受入機関名及び部局名
パリ第 11 大学
5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**
(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)
(注) 「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

2次元原子層物質は、1原子層の薄さを持つ理想的な2次元系であることから物理的に大きく注目され、またその薄さのため電子素子の微細化に今後貢献することが期待されている。2004年の1原子層グラファイト(グラフェン)の機械的剥離法による素子作製に関する最初の報告以降、様々な2次元原子層物質が研究され、これまでに金属、半金属、超伝導体、強磁性体など多彩な物性を示す2次元原子層物質が見つかった。その中でも、特にグラフェンは大気中での安定性と特異なバンド構造に由来するディラック電子系が示す特徴的な電子物性によって、近年でも盛んに研究が行われている物質の一つである。

グラフェンの特徴の一つとして、内因的なスピン軌道相互作用が極めて小さいことが挙げられる。スピン軌道相互作用は物質中のスピンを緩和するため、内因的なスピン軌道相互作用が弱いグラフェン中では電子の持つスピン角運動量の流れであるスピン流は大きく緩和することなく長距離伝搬することが可能である。このような理由により、グラフェンは電子のスピン角運動量を用いた新たなエレクトロニクスであるスピントロニクスに於いてもスピンを長距離伝搬させることが可能な物質として積極的に研究されてきた。

一方、スピン軌道相互作用はスピンホール効果によって電流-スピン流間の相互変換を可能にし、またトポロジカルに非自明な物質相を発現させることも出来るため、近年固体物理における重要性が増している。2次元トポロジカル絶縁体である量子スピンホール絶縁体は当初グラフェンにおいて実現すると理論的に予言されたが、実際はグラフェンの内因的なスピン軌道相互作用が想定されていたよりも弱いため、これまでグラフェンでは量子スピンホール効果は観測されてこなかった。

申請者は、グラフェンとグラフェンに類似した2次元原子層物質で強いスピン軌道相互作用を持つ半導体である遷移金属二硫化物(TMDC)によりヘテロ構造を作製し、近接効果を通じてグラフェンへの強いスピン軌道相互作用の誘起を試みた。グラフェンへの強いスピン軌道相互作用の誘起は、スピントロニクスへの応用や、量子スピンホール状態など新奇な物性の発現への期待から、近年重要性が特に増している。

まず TMDC として、単層 MoS₂ を用いてヘテロ構造を作製した。グラフェンは機械的剥離法により SiO₂ 基板上に成膜し、また MoS₂ はナノテクノロジー・ナノサイエンス研究所 (フランス)、ペンシルバニア大学との共同研究により化学気相成長法(CVD法)を用いて SiO₂ 基板上に成膜され

たものを利用した。ヘテロ構造の作製にはさらに絶縁体である六角ホウ素(h-BN)が必要となるが、これはオランダの hq graphene 社の既製品を用いた。スライドガラス上にジメチルポリシロキサン(PDMS)と呼ばれる高分子膜を用意し、これにポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)あるいはポリプロピレンカーボネイト(PPC)またはポリカーボネイト(PC)を塗布することにより、SiO₂基板上に機械的剥離法により用意した h-BN を吸着することが出来る。この h-BN を用いて、異なる 2 次元原子層物質間に働くファンデア・ワールス力を利用することにより、他の 2 次元原子層物質を順番に吸着させることで 2 次元原子層物質の多層構造を作製することが可能になる。このような手法を用いて申請者は単層 MoS₂/グラフェン/h-BN ヘテロ構造を作製し、低温にて磁気抵抗を測定することでグラフェン中に誘起されたスピン軌道相互作用を評価した。

グラフェンは半金属である一方、MoS₂は半導体であるため、低温で MoS₂は非常に大きな電気抵抗を示し、電流電圧測定では電流はグラフェン中を流れる。グラフェン中で電子は通常拡散運動を行う。拡散運動では、ある点から出発して何度か散乱された後同じ点に戻ってくるような閉回路を考えることが出来る。時間反転対称性が破れていない場合、このような閉回路で、元の経路と時間反転対称な経路を考えることが出来る。電子の波動性が重要となる低温極限では、元の経路と時間反転対称な経路との間の干渉効果により定在波ができ、電気抵抗が電子の波動性を無視した古典的な場合に比べ増大する現象が観測される。このような状況下で外部磁場を加えた場合、時間反転対称性が破れるため、定在波は抑制され磁場と共に電気抵抗が減少する(弱局在効果)。一方、系が強いスピン軌道を持つ場合、各散乱過程で電子の軌道角運動量だけでなくスピン角運動量も影響を受ける。これによる電子のスピン回転は元の電子の波動関数にベリー位相と呼ばれる余分な位相を加えるため、時間反転対称性で結びつく 2 つの電子波は打ち消し合うように干渉する。この状況下で磁場を加えた場合、打ち消し合っている電子波の干渉を壊すことになるため、磁場の増大と共に電気抵抗が増大する(弱反局在効果)。このように、低温での磁気抵抗を測定し、信号が弱局在効果あるいは弱反局在効果のいずれを示すかを調べることにより、系のスピン軌道相互作用の大きさを評価することが出来る。

申請者は、MoS₂/グラフェン/h-BN ヘテロ構造で上記のような磁気抵抗の測定を行った。測定では、弱(反)局在効果による抵抗変化と量子コンダクタンスゆらぎ(UCF)の大きさがほぼ等しいため、あるゲート電圧範囲内でゲート電圧を変えながら磁気抵抗曲線を測定し、それらの平均を取ることによって弱(反)局在効果の曲線を得た。通常グラフェンではスピン軌道相互作用が弱いため、低温で弱局在効果が測定される。一方、グラフェンと MoS₂ のヘテロ構造では、抵抗が磁場と共に増大する弱反局在効果が測定された。理論式を用いて測定された曲線を評価したところ、グラフェンに誘起されたスピン軌道相互作用の大きさが 1 mV 程度と、グラフェンの内因的スピン軌道相互作用に比べ 2 桁も増大していることが判明した。またスピン軌道相互作用の大きさはゲート電圧に対し大きく変化しないという結果を得た。

次に、申請者は同様の実験をより強いスピン軌道相互作用を持つ WS₂ を用いて行った。WS₂ はインペリアルカレッジ・ロンドンとの共同研究により、CVD 法で成膜された単層のものを用いた。また、ヘテロ構造の作製に関しては上述の手法と同様の手法を利用した。WS₂ は価電子帯端にて MoS₂ よりも 3 倍程度大きい内因的スピン軌道相互作用をもつ。仮にグラフェンで観測されたスピン軌道相互作用の増大が TMDC に依るものであれば、グラフェン/WS₂ ヘテロ構造の場合の方がより強いスピン軌道相互作用がグラフェンに誘起される筈である。MoS₂ の場合と同様に低温にて磁気抵抗測定を行ったところ、より強い弱反局在効果を観測した。測定された曲線の解析から、グラフェンには MoS₂ の場合に比べ 1 桁大きい 10 meV 以上の強いスピン軌道相互作用が誘起されていることが判明した。この結果は、MoS₂ と WS₂ の内因的スピン軌道相互作用の大きさの違いと整合している。

上述の実験では、TMDC として単層のものを用いた。TMDC は、グラフェンなど他の 2 次元原子層物質と同様に、膜厚によって電子特性が変わることが知られている。例えば、単層の WS₂ や MoS₂ には特に価電子帯端に大きなスピン分裂が存在する。一方、バルク(分厚い結晶)ではこのようなスピン分裂は存在しない。このような違いがグラフェンに誘起されるスピン軌道相互作用の大きさにどのような相違点を生じさせるのかについて調べるため、申請者は同様のヘテロ構造をグラフェンとバルク WS₂ を用いて作製し、低温で磁気抵抗効果の測定を行った。バルク WS₂ は機械的剥離法を用いて作製した。その結果、単層 TMDC を用いた場合と同様に弱反局在効果を観測したものの、その大きさは単層 WS₂ を用いた場合よりもはるかに小さく、解析により評価されたグラフェンに誘起されたスピン軌道相互作用の大きさは 1 meV 程度と、単層 WS₂ を用いた場合に比べ 1 桁小さい値になっていることが判明した。

TMDC として単層とバルクを用いた場合に現れるこのような違いが、WS₂ 以外の TMDC 場合にも共通して発現するか調べるため、TMDC として単層 WSe₂ とバルク WSe₂ の両方を用いてヘテロ構造を作製し、低温での磁気抵抗測定を試みた。WSe₂ に関しては、単層とバルクの場合両方で機械的剥離法を用いて薄膜を用意した。WSe₂ は WS₂ と同等の内因的スピン軌道相互作用の大きさ

を持つ。測定の結果、単層 WSe_2 を用いた場合は単層 WS_2 を用いた場合と同様 10 meV 以上の非常に強いスピン軌道相互作用が観測された一方、バルク WSe_2 を用いた場合は誘起されたスピン軌道相互作用の大きさが 1 meV 程度と、 WS_2 の場合の比較と一致する結果を得た。これらの結果により、グラフェンに強いスピン軌道相互作用を誘起するためには、強い内因的スピン軌道相互作用を持つ単層の TMDC を用いてヘテロ構造を作製することが重要であることを証明した。

次に、TMDC によりグラフェンに誘起されたスピン軌道相互作用がどのような性質を持つかについて研究した。スピン軌道相互作用は系の対称性によって様々な種類がある。例えば、グラフェンを基板に乗せた場合、面直方向の空間反転対称性が破れるため、ラッシュバスピ軌道相互作用を持つ可能性が生じる。グラフェンは六角格子で構成されており、単位格子の中に A と B の異なる副格子を持つ。近年、グラフェンを TMDC 上に乗せた場合にこの副格子の間の対称性が破れることにより、バンド端に面直方向にスピン偏極したスピン分裂バンドを持つバレー・ゼーマンスピン軌道相互作用が生じる可能性が理論的に指摘されている。このスピン軌道相互作用は、従来のゼーマン分裂のように上向きと下向きのスピンの間で分裂が生じるだけでなく、その分裂の仕方がグラフェンの第一ブリリユアン域内の K 点と K' 点の 2 つのディラック分散を持つ谷 (バレー) で異なっていることから、バレー・ゼーマンスピン軌道相互作用と呼ばれている。グラフェンを TMDC 上に乗せた場合、内因的、ラッシュバ、バレー・ゼーマンの 3 つのスピン軌道相互作用が生じる可能性が考えられる。

実際に TMDC によってグラフェン中に誘起されたスピン軌道相互作用がどのタイプを持つか調べるため、まず申請者は誘起されたスピン軌道相互作用の持つ対称性を調べた。グラフェンの面に対して垂直な軸を z 軸とした場合、 $z \rightarrow -z$ の空間反転に対して、内因的スピン軌道相互作用、バレー・ゼーマンスピン軌道相互作用の 2 つは対称である一方、ラッシュバスピ軌道相互作用は面直方向の空間反転対称性の破れに起因するため、この操作に対して非対称である。グラフェンの弱反局在効果の解析では、理論式中に $z \rightarrow -z$ 対称なスピン軌道相互作用に関するパラメータと、 $z \rightarrow -z$ 操作に非対称なスピン軌道相互作用に関するパラメータが存在するため、これらの相対的な大きさを調節してフィッティングを行うことにより、誘起されたスピン軌道相互作用の対称性を決定することが出来る。そのような解析を行った結果、TMDC に誘起されたスピン軌道相互作用では $z \rightarrow -z$ 操作に対し対称なスピン軌道相互作用が支配的であることが判明した。即ち、内因的スピン軌道相互作用をもしくはバレー・ゼーマンスピン軌道相互作用がグラフェン中に強く誘起されていることが示唆された。

さらに支配的なスピン軌道相互作用のタイプについて同定するため、スピン緩和機構に関する考察を行った。グラフェン中では、Elliot-Yafet スピン緩和機構と D'yakonov-Perel スピン緩和機構の 2 種類が考えられる。内因的スピン軌道相互作用は前者に寄与し、バレー・ゼーマンスピン軌道相互作用は後者に寄与する。これら 2 つのスピン緩和機構はスピン緩和時間と運動量緩和時間の間に異なる関係を持つ。即ち、前者はスピン緩和時間が運動量緩和時間に比例するのに対し、後者はスピン緩和時間が運動量緩和時間に反比例する。このため、スピン緩和時間を運動量緩和時間に対してプロットすることで、どちらのスピン緩和機構が支配的かを決定することが可能であり、それを通じて間接的にこの系で支配的なスピン軌道相互作用のタイプについて同定することが出来る。このような解析の結果、Elliot-Yafet スピン緩和機構が特にディラック点近傍で支配的であることが判明した。即ち、内因的スピン軌道相互作用がグラフェン中に誘起されている可能性が高いことが分かった。

グラフェン中で支配的なスピン軌道相互作用のタイプの同定は、特にグラフェンで量子スピンホール絶縁体を実現するために重要である。グラフェンで量子スピンホール絶縁体を実現するためには、ラッシュバスピ軌道相互作用ではなく内因的スピン軌道相互作用が支配的である必要があることが Kane と Mele によって理論的に指摘されている。量子スピンホール絶縁体がグラフェンで実現した場合、試料端にスピン偏極したバリスティックな端状態が実現し、試料内部は絶縁的になる。一方、バレー・ゼーマンスピン軌道相互作用をグラフェンが持つ場合、強いラッシュバスピ軌道相互作用を同時に持っていれば、試料端に端状態が発現することが近年理論的に報告された。しかし、この端状態は量子スピンホール絶縁体の端状態と異なりトポロジカルに自明な端状態で、後方散乱に弱いことが分かっている。そのため、先述した通り、通常のグラフェンとはトポロジカルに異なる量子スピンホール絶縁体を実現するためには、内因的スピン軌道相互作用のみが有用である。

これまでの考察により内因的スピン軌道相互作用が TMDC によりグラフェン中に誘起された可能性が判明したため、量子スピンホール絶縁体に特徴的なバリスティックな端状態の存在の確認を試みた。バリスティックな伝導チャンネルが存在する場合、通常はコンダクタンスの量子化が確認される。グラフェンが量子スピンホール絶縁体になった場合、ディラック点近傍にスピン軌道相互作用によるトポロジカル・ギャップが空き、そのギャップ内にバリスティックな端状態由来するバンドが生ずるため、グラフェンのフェルミ準位がエネルギーギャップ内にあれば、理想

的にはコンダクタンスの量子化が確認可能である。一方、実際の実験系では、ディラック点近傍のキャリア密度が低くキャリアによる電荷の遮蔽が希薄な状態においては、大域的には電荷中性であっても、局所的には電子ドーピングされた領域と正孔ドーピングされた領域が不均一にまだら模様のように存在していることが確認されている。これは主に基板上の電荷不純物など周囲の環境に由来するポテンシャルの揺らぎに起因しており、通常このポテンシャルの揺らぎの大きさはスピン軌道相互作用によるエネルギーギャップよりも大きいいため、トポロジカル・ギャップはこの揺らぎによってぼやけ、コンダクタンスの量子化を電気伝導測定で確認することは事実上困難である。

申請者はコンダクタンスの量子化の直接的な観測ではなく、異なる手法を用いて端状態の存在を確認することを試みた。グラフェンに超伝導電極を接合すると、ジョセフソン効果によりグラフェン中に超伝導電流を流すことが可能である。量子スピンホール絶縁体のようにグラフェンにバリスティックな端状態が存在し、試料内部は絶縁的である場合、超伝導電流はグラフェン端を選択的に流れる。ジョセフソン接合に垂直方向に磁場を印加し、エネルギー散逸なく流れることが出来る最大の超伝導電流(臨界電流)の磁場依存性を測定すると、フラウンホーファー・パターンと呼ばれる磁場-臨界電流曲線が得られるが、この曲線の形は試料中の超伝導電流分布の逆フーリエ変換に対応しているため、この曲線からフーリエ変換によって試料中の超伝導電流分布を得ることが可能である。申請者は、超伝導体としてMoReを用いてグラフェン/WS₂ジョセフソン接合を作製した。試料はWS₂/グラフェン/h-BNヘテロ構造とし、素子端を反応性イオンエッチングで削ることで1次元的にMoReを横からグラフェンに接合させた。このような素子を低温で測定したところ、ゼロ磁場で10 microAを超える非常に大きな超伝導電流を観測した。またこれらの試料に磁場を印加し、フラウンホーファー・パターンの測定を複数の試料で行ったところ、複数の試料で端電流の存在を示唆する信号が測定された。これらの結果に関しては現在再現性の更なる確認とデータの解析を行っているところである。

量子スピンホール絶縁体に超伝導秩序が誘起された場合、マヨラナフェルミオンと呼ばれる特異的なフェルミ粒子によるトポロジカル超伝導状態が形成されることが指摘されている。マヨラナフェルミオンは次世代の量子情報素子への応用の可能性が指摘されており、既にオランダやデンマークの研究グループとマイクロソフト、グーグル等との共同研究により、実際の素子作製に向けた研究が加速度的に進んでいる。本研究結果は現段階では量子スピンホール状態の確実な証明と述べることは出来ないが、マヨラナフェルミオンの固体中での今後の観測に貢献可能な重要な成果であると結論付けることが出来る。

上記の結果(ジョセフソン接合に関するものを除く)は、Physical Review Letters 誌[1]と Physical Review B 誌に掲載された[2]。また、ヨーロッパ、モロッコの会議で計5件の招待講演及びヨーロッパとベトナムの会議にて3件の口頭発表を行った。超伝導体を用いた実験の結果に関しても、今後更なるデータの蓄積と、データ解析を行った後、学術雑誌に投稿する予定である。

[1] T. Wakamura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 106802 (2018).

[2] T. Wakamura *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 245402 (2019).