

# 微量微粒子修飾がもたらすグラフェンの トポロジカル絶縁体転移

春山純志 〈青山学院大学大学院理工学研究科 J-hare@ee.aoyama.ac.jp〉

勝本信吾 《東京大学物性研究所 kats@issp.u-tokyo.ac.jp》

中村壮智 《東京大学物性研究所 taketomo@issp.u-tokyo.ac.jp》

近年研究が盛んな各種トポロジカル絶縁体で は、スピン軌道相互作用 (SOI) により試料バル ク部でエネルギーギャップが開く一方、非トポ ロジカル絶縁体物質や真空との界面ではギャッ プは消失し、フェルミ準位位置に界面状態が生 じる.この状態は時間反転対称性により後方散 乱から保護され、反平行な電子スピン対からな るスピン流 (スピン流の電子スピンは量子コン ピューティングにおいて問題になる位相の崩れ やエラーからも保護されると考えられ、量子 ビットへの応用も期待されている)が流れる. その2端子抵抗値は不純物・欠陥など試料固有 の散乱要因に依らない定数 (量子抵抗 $R_Q=h/e^2$ の1/2) となる.

二次元トポロジカル絶縁体では SOI によりバ ルクギャップが開く一方,試料のエッジ(外周) に沿って上記反平行スピン対(Kramers 二重項) が対向しながら走行するヘリカルエッジ状態が 出現し,抵抗 R<sub>Q</sub>/2を持つ量子スピンホール効果 が観察される.エッジ経路上に金属電極などが 存在する場合は電極中で位相破壊が発生し,抵 抗値はランダウアー・ビュッティッカー公式に 従って電極配置に依存し量子化される.ヘリカ ルエッジ状態は一次元系であり外部印加電場・ 磁場制御が容易なため,そのスピン流は、三次 元トポロジカル絶縁体よりもスピン素子応用に 適する可能性がある.

三次元トポロジカル絶縁体は Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> など多く研究されたが、高品質なエッジを持つ 二次元結晶の作製が困難なこともあり低次元ト ポロジカル絶縁体の報告例は少なく、HgTeや InAs/GaSbの量子井戸中の半導体二次元系が主 であった.しかし近年,単層WTe2などの二次 元原子層で、室温を超える巨大バルクギャップ や高温 (100 K) での量子スピンホール効果が確 認され関心を集めている. 一方, グラフェンは 軽元素炭素からなり面直方向の対称性も高いた めSOIを本来持たないが、SOIを有する仮想的 グラフェンでトポロジカル絶縁体が理論上初め て予言された (2005 年 Kane & Mele). 以降, グ ラフェンへの SOI 導入と量子スピンホール効果 出現が多数提案.実験検証されてきた.原子-個の薄さの二次元軽元素物質に SOI を導入する ことが可能か、という命題の検証や、特異的に 均一なディラック電子状態を持つグラフェンな らではのトポロジカル絶縁体状態を探索することは非常に興味深いが、グラフェンの電子状態は表面の汚染・欠陥などに極めて敏感で、これまで明確な量子スピンホール効果の報告はなかった.

中でも、グラフェン表面の重元素修飾は過去 多くの理論が提唱された.特にWu, Aliceaらの グループは、重元素原子でグラフェン表面を被 覆率僅か1%程度でランダムに修飾すると、重 元素とグラフェン間のトンネル電流の影響が 均一なディラック状態により面内に広がり、 200 meVを超えるSOIギャップが導入され、温 度などに対して安定な量子スピンホール効果が 出現することを算出している.

この超微量修飾法は汚染・欠陥の導入を防ぐ 上で大変実用的であるため,筆者らは本来三次 元トポロジカル絶縁体である Bi2Te3 の微粒子を グラフェン上に修飾し、理論を検証した. その 結果、原始的ではあるが「医療用ナノ針」を使 う方法を開発し、グラフェン表面への欠陥・汚 染導入を避けつつ, 被覆率僅か3%程度でBi2Te3 微粒子を表面に分散し、微粒子の d, f 電子軌道 とグラフェンのディラック状態間の良好な化学 結合を形成することに成功した. この試料にお いてフェルミ準位をディラック点に整合させた 場合、量子スピンホール効果が生じた時に期待 される Roの分数倍の位置にピーク値を示す抵抗 ピークが出現することを見出した. また, トン ネル顕微鏡による電子状態密度の観察で、バル ク部では最大約20meVのエネルギーギャップ が現れ、エッジではこのギャップが閉じること を確認した. ギャップ幅は, 抵抗の温度依存性 から見積もられる値ともほぼ一致する.更に微 粒子であることを考慮したシミュレーションも SOIギャップと量子スピンホール効果の出現を 支持した. 以上から, 約1×6μm<sup>2</sup>にわたって, 微粒子修飾グラフェンが二次元トポロジカル絶 縁体として約20Kの高温まで存在することを立 証した.

Kane, Wuらの理論を実証し、強い化学結合 を実現すれば僅か3%程度の微粒子被覆率でも グラフェンはトポロジカル絶縁体になる可能性 を見出した本実験の意義は大きい、本来グラ フェンの持つ強いスピンコヒーレンスと相まっ て今後更なる展開が期待できる.

#### -Keywords

スピン軌道相互作用(SOI): Dirac方程式から導かれる相 対論的効果.粒子の運動量, 電場,スピンに依存した相互 作用.結晶中電子に関しては 主に以下の2つのタイプがあ る.ラシュバ型SOI:試料表 面・界面の面直方向空間反転 対称性の破れに起因.ドレッ セルハウス型(真性)SOI: 結晶構造の反転対称性欠如で 生じる内部電場に起因.



## 1. 低次元トポロジカル絶縁体

二次元トポロジカル絶縁体 (TI) (量子スピンホール効果 (QSHE))<sup>1-3)</sup>の研究は半導体量子井戸などでの低温測定が 主流であったが.49)近年原子一層の薄さの二次元物質で 室温を超える巨大 SOI ギャップや高温 OSHE が報告され、 注目を集めている. 例えば原子層遷移金属ダイカルコゲナ イド (TMDC) の一種である WTe2 では, チャネル長 100 nm 以下の試料で2端子抵抗が100K以下でRo/2となることが 報告された.<sup>11)</sup> 高品質 1T'相WTe,ではバンド反転した ギャップの幅が45 meV となることが走査型トンネル分光 (STS) や角度分解光電子分光 (ARPES) で示され, WSe<sub>2</sub> で はこれが更に129 meVに達すると報告されている.<sup>12)</sup> ギャップ値としては、原子層ビスマス (ビスマセン) で超 巨大な 0.8 eV, Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub> でも 110 meV が報告されている. 本グループも,TMDCの一種である薄層 MoS<sub>2</sub>にレーザー 照射で1T′相をパターン創製し、OSHEの存在とそのレー ザーパターニングを最近報告した.<sup>13)</sup>特にTMDC物質は 内部電場と重元素の持つ強い SOI によるバンド反転で TI となり、結晶歪によってギャップは拡大されて温度に対し ても安定になることが多い. TMDCでは印加電場による ギャップ制御, 面直方向対称性の破れによる強いスピン-バレー相関とTIとの競合現象などにも興味が持たれてい る.

グラフェンでも,<sup>14,15)</sup> 多様な方法での SOI 導入が提案され、二次元 TI の出現が期待されてきた. これらは、(1) 軽 元素 (水素、フッ素など) による表面修飾、(2) 重元素 (Au, Ag, Cu など) による表面修飾、<sup>15-21)</sup> (3) 重元素からなる基 板上へのグラフェン形成、などに分類される.

(1)では、表面側のみでの*sp*<sup>3</sup>結合形成とそれによる面 直方向対称性の破れでラシュバ型 SOI が導入されるとされ ている.(2)では、面内*sp*<sup>2</sup>結合と面直方向対称性を保持 しながら SOI が導入され、TIへの転移が生じると予言さ れている.重元素がグラフェン炭素原子に結合する位置 (六員環中央上部(図1(a) 青原子)、炭素原子直上(図1(a) 赤原子)、両者の混合)、それらの規則性、修飾量、などで このTI は分類される. 例えば六員環中央部に重元素が結合すると真性(ドレッ セルハウス型)SOIが、炭素原子直上ならラシュバ型SOI と弱い真性SOIの両方が導入される.前者で不規則に微量 修飾すると谷間散乱が助長されTIは発生し難い.多くの 理論提案はこの元素配置に依っている.一方後者ではラ シュバ型が支配的でギャップは開かない.両者混合の場合 は、六員環中央と炭素原子直上の重元素から生じる2つの 真性SOIは符号が逆で互いに打ち消しあい、ラシュバ型の みが残りギャップは開かないという説もある.これらは元 素*d*,*f*軌道とグラフェンディラック状態間の化学結合状態 を介したトンネル結合が本質的な起源になっている.以上 から、強い真性SOIをグラフェンに導入しTI状態を出現 させるには、重元素を少量、不規則に六員環中央部のみに 結合させるのが最も効率的とされている.

こうした予言の検証実験がシンガポール大グラフェンセ ンターを中心として行われ,実際にSOIが導入される例も いくつか報告されてきた.しかし,グラフェン電子状態が 汚染やダメージに極めて敏感であることもあって再現性に 乏しく,(1)-(3)のどれにおいても追試例はほぼなく,更 にはQSHEの報告例はなかった.従って,汚染や欠陥を極 力導入せずに表面修飾することが実験の最大のポイントに なる.

この意味で重元素による表面被覆率が小さくて済むWu, Alicea らの理論は注目される.図1(b-d)に示したように, 被覆率僅か1%程度で炭素六員環中央上部にランダム配置 した重元素(Os, Irなど)の*d<sub>x/y2</sub>*軌道とグラフェンディラッ ク電子状態間のトンネル結合により200 meV近いバルク ギャップがグラフェンに導入され,安定なQSHEが出現す ることを算出している.<sup>16,17)</sup>被覆率が低くて済む理由は, グラフェンが特異的に面内均一なディラック電子状態を有 していて,トンネル結合の影響が遠方まで広がるためであ るとしている.そこで筆者らはこのグループと共同で, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子を単層グラフェン上に修飾しこの理論を実験 検証した.<sup>22,23)</sup>本稿ではその結果を紹介する.



図1 (a) グラフェン炭素原子六員環と修 飾元素の代表的な2つの位置.青色原子: 六員環中央上部,赤色原子:炭素原子直 上. (b-d) 六員環中央上部へのOs元素修 飾で開くバルクギャップAsoの計算例. 約1%修飾率でのエネルギー構造 (b) とそ の d 電子軌道依存性 (c).エネルギー0が フェルミ準位. Aso の元素修飾率依存性 (d). 文献 17より.

日本物理学会誌 Vol. 74, No. 12, 2019

# 2. グラフェンへの微粒子修飾実験

## 2.1 実験

本来は上述した炭素六員環位置への正確な重原子の修飾 が理想であるが、現状それは困難なので、直径ナノオー ダーの微粒子を用いて修飾実験を行った.

# 2.1.1 試料作製:ナノ針による微量修飾

グラフェン修飾に使う物質は、Au, Ag, Cu, Pt などの単 元素物質や化合物など様々なものを試したが、QSHE が観 察できたのはBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>だけであったため、ここでは主にその 結果のみを解説する.用いたBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>微粒子はシグマアルド リッチ社から購入し、それを平均直径数 nm オーダーに微 小化するためにアセトン溶媒に溶かし、長時間超音波洗浄 を行った.ぶつかり合った微粒子は摩耗、あるいは破壊さ れその直径はさらに小さくなる.Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>自体は基本的に磁 化を持たないが、この過程で導入される可能性のある欠陥 に起因する磁化が存在しないことは磁化測定で確認した. ただしこの微粒子が TI 状態にある確認はできていないた め、本稿で示す TI との相関解明は今後の課題である.

微量の重原子・微粒子をグラフェン表面に真空中ないし 気相中で分散する方法には蒸着・スパッタ・原子層エピタ キシーなど数多くあるが,我々のこれまでの実験ではこれ らの方法による試料では,後で示すX線光電子分光(XPS) でのグラフェン炭素原子との化学結合ピークは検出できな かった.原因は不明だが,結果的に欠陥・ダメージ・汚染 などが導入されたものと考えられる.

そこで, 原始的ではあるが Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子を溶解したアセトン溶液を, 数10 μm オーダー内径の医療用の針先 (ナノ 針:図1(a) 挿入図) から手動で直接グラフェン表面に滴 下してみた. 濃度を極端に薄めたこの微粒子溶液をグラ フェン上に一滴滴下し, その液滴をナノ針先端から吸引す る. この滴下・吸引を数十回繰り返すことで, 回数で制御



図2 (a-c) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子修飾グラフェンのX線光電子分光例. (d, e) 6・4 端子パターンにエッチング整形されたグラフェンと (f) その上の微粒子修 飾の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察例.<sup>23)</sup>

しながら被覆率数%オーダーの微量の微粒子をグラフェン上にランダムに散布できることを発見した.<sup>23)</sup>

この方法でBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子を分散した後,400℃で高真空 アニールした単層グラフェンのX線光電子分光(XPS)ス ペクトルを図2(a-c)に示す.赤矢印で示されたように, Cls 軌道の282 eV付近にBi-C結合起因(a),Te3d<sub>5/2</sub> 軌道 の574 eV付近にTe-C結合起因(c)の小さいピークが各々 確認できた.これほどの微量修飾でありながらピークが検 出できたことから,良好な化学結合・軌道が形成されてい ることがわかる.このナノ針法は意外なほど効果的である.

本実験に用いた単層グラフェンはSiO<sub>2</sub>/Si基板上にCVD 成長したもので、1つのセグメント内に隣接させて図2(d) の6端子パターンと図2(e)の4端子パターンを描画し、Ar ガスで低パワーエッチング整形した.各端子根元の三角形 状パターンは、エッチングマスク用のレジスト剥がれを防 止するための工夫で、電極下に置かれるため本実験には影 響しない.このグラフェン上に上記ナノ針法で、被覆率約 3%で平均直径約20 nmのBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子を修飾した(図2(f) の白い粒子).

#### 2.1.2 電気伝導および STS 測定

これらの試料の電気伝導を様々な電流・電圧端子組み合わせで測定した.様々な端子配置での4端子抵抗のバックゲート電圧(*V*bg)依存性を図3に示す.挿入図は図2(d, e)のAFM像上に,定電流用の2端子,電圧測定用の2端子を記入したものである.4端子測定であるためコンタクト抵抗などは一切引いておらず,直接の抵抗測定値になる.特に図3(a)と(d)は,試料中を一様な電流が流れる場合,電圧端子位置には電圧がほとんど現れない非局所配置と呼ばれるものである.*V*bgをフェルミ準位がディラック点に一致するよう調整した場合,試料がTI状態になっていればバルクはギャップが開いて絶縁体となり,電流は試料端を流れて非局所配置でも電圧が生じる.結果として*R*Q値(以下,本稿では,*R*0あるいはその定数倍への抵抗量子化



図3 図1試料の様々な電流・抵抗端子の組み合わせで観察された分数*R*<sub>Q</sub> 値(緑点線)を持つ抵抗ピーク例.挿入図:図1(d, e)のAFM像に対応させ た各億艇使用端子.*I*が固定電流通電端子,*V*が抵抗測定端子.4端子測定 なので寄生抵抗などは引かれていない.<sup>23)</sup>



図4 図3(a) 挿入図測定パターンにおける電極1-3の電流流出(赤線)・流入(青線)例. 電極1-6 間に固定電流, 電極3-4で抵抗測定. 式(2-4)に対応.

を「RQ値」と略記)の抵抗ピークとして観察される.

例えば図3(a) では電極1-6間に定電流を流し,電極3-4 間抵抗のV<sub>bg</sub>依存性を測定した. 微粒子修飾しない試料で は非局所配置のため抵抗はほぼ現れない(緑線). これに 対して微粒子修飾後はブロードな抵抗ピークが出現し(青 線),低温では鋭くなりピーク値がR<sub>Q</sub>/6に達する(赤線). 図3(b-d)の様々な他の固定電流・抵抗端子対組み合わせ での測定結果でも,各々分数R<sub>Q</sub>に一致する抵抗ピーク値 が存在する. これらの分数R<sub>Q</sub>ピーク値は,以下のように 電極中での位相破壊を考慮したランダウアー・ビュッ ティッカー(LB)公式で定量的に理解される.

一般的なLB公式は式(1)で与えられる.

$$I_{i} = \frac{e^{2}}{h} \sum_{j} (T_{ij}V_{i} - T_{ji}V_{j})$$
(1)

 $I_i$ はi番目の電極端子から流出する電流で $V_i$ はその電圧,  $T_{ij}$ はi番目電極からj番目電極への電流透過確率である. ヘリカルエッジ状態は時間反転対称性のために後方散乱か ら保護されるので, $T_{ij} = T_{ji} = 1$ になる.定電流を流す電極 からはじめて抵抗測定電極まで,これを全電極について足 し合わせることで,最終的な電極間抵抗が見積もれる.

例えば図1(a) 挿入図の測定端子の組み合わせでは, *I*<sub>1</sub>= −*I*<sub>6</sub>=*I*<sub>16</sub>で,図4に例示したように各電極端子において以 下の式が成立する.

$$I_{1} = R_{Q}^{-1} [V_{1}(T_{12} + T_{16}) - V_{2}T_{21}]$$
  
=  $R_{Q}^{-1} [2V_{1} - V_{2}]$  (2)

$$I_{2} = R_{Q}^{-1} [V_{2}(T_{21} + T_{23}) - V_{1}T_{12} - V_{3}T_{32}]$$
  
=  $R_{Q}^{-1} [2V_{2} - V_{1} - V_{3}]$  (3)

$$I_3 = R_Q^{-1} [V_3 (T_{32} + T_{34}) - V_2 T_{23} - V_4 T_{43}]$$

$$= R_{\rm Q}^{-1} [2V_3 - V_2 - V_4]$$

$$I_4 = R_{\rm Q}^{-1} [V_4 (T_{43} + T_{45}) - V_3 T_{34} - V_5 T_{54}]$$
(4)

$$= R_{\rm Q}^{-1} [2V_4 - V_3 - V_5]$$

$$I_5 = R_{\rm Q}^{-1} [V_5 (T_{56} + T_{54}) - V_4 T_{45}]$$
(5)

$$=R_{\rm Q}^{-1}[2V_5 - V_4] \tag{6}$$

これらを解くと下記のように R<sub>34</sub> が求まり,これは実測値 と一致する.



図5 (a) エッジー箇所 (赤線) とバルク部に存在する異なる2個の微粒子 から各々約200 nm 離れた箇所のSTS例(黒・青線).(b)図2(a, d)の抵抗 ピーク逆数の温度依存性(アレニウスプロット).<sup>23)</sup>

$$V_3 = R_Q(1/2)I_1, \quad V_4 = R_Q(1/3)I_1 \tag{7}$$

$$V_3 - V_4 = R_Q(1/6)I_1 \tag{8}$$

$$R_{34} = (V_3 - V_4)/I_1 = R_Q(1/6)$$
(9)

同様に他の端子対組み合わせで算出された分数 $R_Q$ 値も 実測された分数 $R_Q$ 抵抗ピーク値と一致し、グラフェン中 にQSHEが生じている可能性を強く示唆する.

各々の抵抗曲線は比較的ブロードであるが,これはオフ ピーク領域から抵抗ピークに向けて V<sub>bg</sub>変調する過程で局 所的に発生するバルクギャップが不均一で不連続であるこ とが一因である可能性がある.

図5(a) にSTSによる Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子修飾グラフェンの低 温電子状態観察例を示す. V<sub>bg</sub>はほぼ図3の抵抗ピークが 存在する値に設定されている. 微粒子に近いバルク部では 最大約20 meVのギャップが確認できるのに対し, エッジ ではそのギャップが閉じることがわかる.まさにこれは二 次元TIの特性であり,上記ヘリカルエッジ状態の存在と 一致する.ただしバルクギャップは不均一であり,グラ フェンディラック状態が均一であっても,微粒子被覆率が 極めて低く,試料平坦性も高くないことがこれに関係して いると思われる.

図5(b)の温度依存性(アレニウスプロット)では,約 20K付近まで分数R<sub>Q</sub>ピーク値は維持され,それより高温 では熱活性化型に従って伝導度が上昇する.それらの傾き から見積もれる活性化エネルギー20~25 meVは(a)の STSのバルクギャップ値とほぼ一致することから,この結 果は高温側で熱エネルギーによりバルクギャップを超える キャリアが増加することで理解でき,やはり二次元TIの 存在を支持する.

上述した通り,最近原子層物質系で巨大ギャップが報告 されているが高温でQSHEを観察した例はほぼ無く, 100 nm以下の小領域のWTe2でのみ100Kで報告されてい る.ここで測定されたギャップはこれらに比べ小さいが, 1×6 µm<sup>2</sup>もの大チャネル領域にもかかわらず20K付近ま でQSHEが存在するのは興味深い.これは、ギャップの大 きさ自体は面内で不均一であるが20K付近までバルク全 領域で途切れることなく試料面内に存在しているためと思 われ、これもグラフェンの均一なディラック状態の寄与で ある可能性がある.



図6 (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)×5分子の DFT計算結果例. (a) 断面, (b) 上面原子構造とグラ フェン上の電荷密度(赤: 正孔,青:電子). (c,d) バンド構造. (d) は (c) の ディラック点近傍(黒四 角)の拡大図. (e) n 値表. 赤丸は (n=-1),青丸は (n=1),丸無しは (n=0) に対応.<sup>23)</sup>

# 2.2 議論

このように、すべての実験結果はBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>微粒子修飾グラフェンが二次元TIになっていることを支持する. ではな ぜ僅か3%程度の微粒子被覆率でTI状態が導入されるの か? これが本実験の最大の面白さであり、かつ謎でもある. 重元素を修飾したグラフェンにSOIやTI状態が導入 される起源については多様な理論が出ている. 中でも前述 したようにWu, AliceaらのグループはOs原子修飾の場合, スピン軌道分離したOs原子の*d<sub>xz</sub>*, *d<sub>yz</sub>軌道とグラフェンの π*軌道との結合軌道を介してOs原子軌道とグラフェンの ディラック状態との間にトンネル結合が生じ、200 meVを 超えるスピン軌道ギャップが開くとしている. グラフェン のディラック状態が強い非局所性を持ち、均一に試料面内 に分布していることにより、局所的なトンネル結合から試 料全域でのエネルギーギャップが生じるという主張である.

更に、炭素六員環中央に修飾した重元素のグラフェン上 へのランダムな配列は、規則配列がもたらす谷間散乱を抑 制するため安定な QSHE をもたらすことも算出している. 本系は Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子修飾であるが、定性的には同様の結果 が期待できる.実際に過去の我々の実験で、微粒子修飾量 が10% 程度になると伝導は拡散的になり、SOI が発生し難 いことも確認している.<sup>22)</sup>修飾量の増加は他にも多くの TI 発現への阻害要因を生じるため、3-5%以下の被覆率は 重要である.

そこで、彼らのグループとの共同研究として、同じ密度 汎関数理論 (DFT) で本系に近いモデルでの計算を行った. 計算結果の一例を図6に示す.この計算では原子修飾で はなく微粒子修飾を想定して (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)×5の分子 (直径 1.2 nm)を7×7のグラフェンスーパーセル上に配置してい る (図6(a, b)).最適化されたこの分子サイズでも複数の 炭素六員環上をまたがることになり、Bi 原子、Te 原子を 前述した理論のような位置に完全配置させることは困難で 微粒子とグラフェン間距離は3.4 Åとなり、ファン・デ ル・ワールス結合も弱い. それにもかかわらず, Bi 原子 からは電子がグラフェンに放出される一方, Te 原子はグ ラフェンから電子を捕獲する. 図6(c, d) に示すバンド構 造の計算結果から, ディラックコーン近傍で約6 meV の ギャップが開くという結果が得られた.

この値は観測されたギャップ20~25 meVより小さいが, 計算に使った分子は、実験での平均直径約20nmの微粒子 の1/10程度のサイズである.また、計算では実験で行っ ているような微粒子分布の乱雑さも考慮されていない. こ れらが不一致の要因である可能性がある。さらに、分子の ストイキオメトリが崩れた場合はその未結合ボンドから電 荷がグラフェンに流入しギャップは約2倍に増大する計算 結果も出ており、実験結果にはこの寄与も含まれていると 思われる.結局,実際の物質では理論のような正確な原子 配置が難しく真性・ラシュバ両方の SOI が導入されると考 えられ、バルクギャップが実測されたことから六員環中央 付近配置の原子から生ずる真性 SOI が支配的である可能性 が高い. また, この系のトポロジカル数Z2は図6(e)の表 半分のn値の合計から計算され、これはゼロではない有限 値を与える. すなわち, 計算でも系はTIになっている. 以上の理論計算も、半定量的に実験結果と一致し、TI状 態が実験で出現していることを支持する.

#### 2.3 今後の展望

ここまで本系の二次元 TI 転移の可能性を支持する実験・計算結果を示してきた. 今後例えば以下のような追加 実験でこれを再確認し, さらに興味深い物性を探索するこ とが重要である.

- (1) STS 観察による試料面内のギャップマッピング.
- (2) 角度分解光電子分光などでの直接ギャップ観測.
- (3) 抵抗の磁場依存性の精密測定とその温度相関測定.
- (4) 微粒子パラメータの精密制御と再現性向上,他の微粒 子修飾などによる高温二次元 TI 状態実現.
- (5) 微粒子 TI 状態の確認と本二次元 TI との相関解明.

(6) 他のエッジ電流との相関解明.<sup>24-27)</sup>

(1) は本実験にとって本質的で最も重要である. バルク ギャップ・エッジ状態の直接的な確認の1つの方法は試料 のSTSマッピングである. バルク微粒子近辺からエッジ にかけての電子状態密度マッピングが,最も直接的にバル クギャップの分布(均一性・連続性)とそのエッジでの消 減を証明し,二次元TIの存在を裏付ける. スピン偏極 STSであればヘリカルエッジ状態の確認も可能である. 図 5(a)のSTSは面内数点での結果で,しかもギャップは均 一ではないのでこのマッピングが必須である. 特に,僅か 3%程度の被覆率の微粒子とグラフェンのトンネル結合が 面内全域でバルクギャップを形成しエッジでそれが閉じる 過程をオフ抵抗ピークからディラック点近傍でVbgを変え ながら観察することは,本TIの発現機構を解明する上で 非常に興味深い.

また、上述したように導入される SOI は修飾元素とグラフェン炭素原子の位置関係、化学結合などに極めて敏感なので、(4)の微粒子パラメータの制御も必須である.微粒子の化学状態やグラフェンとの化学結合の更なる改善、Wuらの理論で使われた Os, Ir の微粒子使用、あるいは短電流チャネル化などで更に高温での二次元 TI 状態実現が大いに期待できる.

最後に、(6)の他の現象によるエッジ電流出現の可能性 として、ここでは2つの trivial なエッジでの結果に触れる. Yacoby らは単相・二層グラフェンの幅約 200 nm のエッジ においてバンドベンディングによる電子 (クーパー対)閉 じ込めが存在し、電荷中性点で磁場無しでさえ光導波路の ようにエッジジョセフソン電流が出現することを最近示し ている.<sup>25)</sup> Geim らも同様に二層グラフェンでエッジジョ セフソン電流を極低温で確認し、局在するはずの zigzag エッジ状態が重なり合って一次元経路を作る可能性などを 指摘している.<sup>26)</sup> いずれも R<sub>Q</sub> 値は報告されていないので 本実験とは本質的に異なるかもしれないが、本系も微粒子 被覆率が非常に低いのでこれらの確認は重要である.

### 3. おわりに

以上,被覆率僅か3%程度のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>微粒子修飾でさえ, 本来SOIを持たない単層グラフェンが二次元TIになり QSHEを示すことを解説した.医療用ナノ針を使った特殊 な微粒子修飾法で,表面に欠陥・汚染などをできるだけ導 入せず,微粒子電子軌道・グラフェンディラック状態間の 良好な化学結合を実現したことがその1つの鍵であった. 今後再現確率の改善や高温での実現により,本来グラフェ ンが持つ強いスピンコヒーレンスと本QSH状態の両方を 活用した量子アーキテクチャへの応用が大いに期待される.

ー次元TI系では超伝導体をハイブリッドさせることで その両端界面に自身が反粒子であるマヨラナフェルミオン が理論上存在するが,TIではないがSOIが強いInAs 細線 などを使った極低温で多様な実験とトポロジカル量子ビットを目指した応用研究が現在行われている.<sup>27-29)</sup> TIである本系の一次元化は容易であるため,超伝導体上にこれを 形成しマヨラナフェルミオンを同定,上記半導体細線系との比較と素子応用展開が今後期待される.

## 参考文献

- 1) M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010).
- 2) H. Zhang et al., Nat. Phys. 5, 438 (2009).
- 3) Y. Xia et al., Nat. Phys. 5, 398 (2009).
- 4) B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, Science 314, 1757 (2006).
- 5) M. Konig et al., Science **318**, 766 (2007).
- 6) A. Roth et al., Science **325**, 294 (2009).
- 7) C. Brüne et al., Nat. Phys. 8, 485 (2012)
- 8) L. J. Du et al., Phys. Rev. Lett. 114, 096802 (2015).
- 9) C. Liu et al., Phys. Rev. Lett. 100, 236601 (2008).
- 10) X. Qian et al., Science **346**, 1344 (2014).
- 11) S. Wu et al., Science 359, 76 (2018).
- 12) S. Tan et al., Nat. Phys.  ${\bf 13},\,683\,\,(2017)$
- 13) H. Mine et al., Phys. Rev. Lett. 123, 146803 (2019).
- 14) C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 226801 (2005).
- 15) B. Rasche et al., Nat. Mater. 12, 422 (2013).
- 16) C. Weeks et al., Phys. Rev. X 1, 021001 (2011).
- 17) J. Hu et al., Phys. Rev. Lett. 109, 266801 (2012).
- 18) H. Jiang et al., Phys. Rev. Lett. 109, 116803 (2012).
- 19) Z. Jia et al., Phys. Rev. B 91, 085411 (2015).
- 20) U. Chandni, E. A. Henriksen, and J. P. Eisenstein, Phys. Rev. B 91, 245402 (2015).
- 21) Y. Wang et al., Sci. Rep. 5, 15764 (2015).
- 22) T. Nanba et al., Appl. Phys. Lett. 113, 053106 (2018).
- 23) K. Hatsuda et al., Sci. Adv. 4(11) eaau6915 (2018).
- 24) F. Nichele et al., New J. Phys. 18, 083005 (2016).
- 25) M. T. Allen et al., Nat. Phys. 12, 128 (2016).
- 26) M. J. Zhu et al., Nat. Commun. 8, 14552 (2017).
- 27) V. Mourik et al., Science **336**, 1003 (2012).
- 28) M. T. Deng et al., Science 354, 1557 (2016).
- 29) Y. Kasahara et al., Nature **559**, 227 (2018).

(2019年1月4日原稿受付)

# Topological Insulating States in Graphene with Low-Amount Nanoparticle Decoration

#### Junji Haruyama, Shingo Katsumoto, and Taketomo Nakamura

abstract: Graphene played a key historical role in the development of topological insulators (TIs)-materials that exhibit an electrically inert interior yet form exotic metals at their boundary. However, realization of the TI state and quantum-spin-Hall effect in graphene devices has remained an outstanding challenge dating back to the inception of the field of TIs. Graphene's exceptionally weak spin-orbit coupling-stemming from carbon's low mass-poses the primary obstacle. We experimentally and theoretically study artificially enhanced spin-orbit coupling in graphene via random decoration with dilute Bi2Te3 nanoparticles. Remarkably, multi-terminal resistance measurements suggest the presence of helical edge states characteristic of a quantumspin-Hall phase; the magnetic-field and temperature dependence of the resistance peaks, X-ray photoelectron spectra, scanning tunneling spectroscopy, and first-principles calculations further support this scenario. These observations highlight a pathway to spintronics and quantum-information applications in graphene-based quantum-spin-Hall platforms.

6