

# 単層グラフェン層間化合物における超伝導の観測と 超伝導発現機構の解明

遠山晴子<sup>1</sup>, 堀井健太郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学 理学系研究科物理学専攻 長谷川修司研究室

<sup>2</sup> 東京工業大学 理学院物理学系 平原徹研究室

## 1. 著者紹介

遠山晴子: 専門は半導体基板上に成長した 2 次元構造の超伝導特性の研究。本研究では超高真空中におけるグラフェン層間化合物の試料作製およびその場 4 端子電気伝導測定による電気伝導特性の解明を行った。

堀井健太郎: 専門はグラフェンへの金属原子挿入による物性の制御の研究。本研究では超高真空中におけるグラフェン層間化合物の試料作製および角度分解光電子分光 (ARPES) 測定による電子構造の観測を行った。

## 2. 研究背景

炭素原子がハニカム構造を持った 2 次元物質であるグラフェンは、ディラックコーンと呼ばれる線形なバンド分散が特徴的である。半整数量子ホール効果や弱反局在などの特異な物性を示し、高い電子移動度を持つなどの興味深い特性から、近年注目を集めている。グラファイトと同様に、2~数層のグラフェンの層間には原子や分子を挿入 (インターカレート) することが可能であり、それらはグラフェン層間化合物と呼ばれ精力的に研究されている。インターカレートを行うとグラフェンの物性は大きく変化し、これまでに Ca で超伝導が発現することが知られている。

SiC 基板上的 Ca インターカレート 2 層グラフェンでは、 $\sim 2$  K 以下でゼロ抵抗になることが *in situ* 電気伝導測定により報告されている [1]。Ca インターカレート 2 層グラフェンの超伝導は、グラフェンの非占有状態にある自由電子的なバンドと Ca 原子の電子状態が混成した interlayer band (ILB) が起源となっていることが、ARPES 測定を行った先行研究において提唱されている [2]。グラフェン層間化合物における超伝導の起源は他にも候補があり、例えば Li インターカレートグラフェンでは  $\pi^*$  バンドがフォノンと強い電子格子相互作用を持つことによる超伝導であると ARPES 測定から推測されている [3]。また、近年は van Hove

singularity (vHs) という  $\bar{M}$  点付近のフラットな分散にも視点が向けられ始め、vHs 由来であればノンゼロトポロジカル不変量を持つトポロジカル超伝導となることが理論計算より予測されたことから、注目を集めている [4]。vHs 由来のフラットバンドは通常、非占有状態と占有状態のそれぞれに 2 eV ほどフェルミ準位から離れた位置に存在するため伝導への寄与は考えにくい。しかし、SiC 上単層グラフェンに Ca インターカレート、および表面に Ca と K 原子を修飾することで電子ドーピングを施すと、フェルミレベルを vHs まで調整できるとの報告があり [5]、グラフェンにおけるトポロジカル超伝導の可能性が浮上してきた。

Ca インターカレート 2 層グラフェンについては、Ca インターカレートグラファイトにおける超伝導のアナロジーとして捉えることで、2 層グラフェンの間に Ca 原子が挿入されるという積層構造モデルを想定し、ILB が超伝導に寄与していると先行研究 [2] では考えられていたが、未だ決定打に欠けている。Endo らは全反射高速陽電子回折法を用いて、より正確な積層構造モデルの解明を試みたところ、従来考えられていた 2 層グラフェンの層間ではなく、2 層グラフェンの下に Ca 原子が配置されていることが明らかになった [6]。SiC 基板上のグラフェンにおいては、SiC 基板と freestanding な 2 層グラフェンとの間に、基板と結合した炭素原子層（バッファー層）が存在しているため、2 層グラフェンのうち下層のグラフェンとバッファー層との間に Ca 原子がインターカレートされていることを意味する。そのモデルに従い、Endo は単層試料（バッファー層と freestanding な単層グラフェン）に Ca インターカレートして電気伝導測定を行ったところ、単層グラフェンにおいても 2 層試料と同様に超伝導転移が観測された [7]。

よって、Ca インターカレートグラフェンの超伝導については、バッファー層や基板 SiC も含めた正確な積層構造モデルに基づき、検証の余地が残されている vHs や  $\pi^*$  バンドが寄与する可能性も含め、超伝導発現機構をより詳細に議論する必要がある。そのためには、これまでなされなかった表面構造、電子構造と電気伝導特性の系統的な調査が求められている。

### 3. 目的

本研究では、超伝導グラフェン層間化合物において、電気伝導測定と ARPES 測定の両面からのアプローチによる系統的な調査を通し、その超伝導発現機構を明らかにする。

## 4. 実験手法

本研究では、いずれの実験手法においても超高真空下での測定となるため、大気暴露による試料劣化・構造変化などの可能性を排除した本質的特性の測定が可能である。

### 4.1. 電気伝導測定

電気伝導特性は、東京大学理学系研究科物理学専攻長谷川修司研究室に設置された、その

場 4 端子電気伝導測定装置を用いて行われた。試料の到達最低温度は $\sim 0.8$  K であり、試料面直方向に磁場を最大 7 T まで印加することができる。

## 4.2. ARPES 測定

電子構造の観測は、東京工業大学理学院物理学系平原徹研究室に設置された ARPES 測定装置を用いて行われた。He 放電管の  $\text{HeI}\alpha$  (21.2 eV) の励起エネルギーを用い、室温で測定を行った。光電子分光のエネルギー分析器は ScientaOmicron 社製 R4000 を用いた。

## 5. 試料作製

### 5.1. SiC 基板上単層グラフェンの作製

真空チャンバー内で  $600^\circ\text{C}$  程度で加熱して脱ガスした SiC 基板を、大気圧の Ar ガス雰囲気中において $\sim 1620^\circ\text{C}$ で 20 分間の加熱を行い、SiC 基板上に単層グラフェンを成長させた。この作製方法は熱脱離法と呼ばれている [8]。これにより、完全に freestanding な単層グラフェンがバッファー層（基板と結合した絶縁炭素単原子層）を介して SiC 基板上に乗った試料が得られる。熱脱離法によるエピタキシャルグラフェンは、狙った層数へ完全に作り分けることが困難なことで知られているが、今回作製したグラフェン試料は単層がドミナントであり、一部の領域で 2 層になっていることが ARPES 測定とラマン分光により確認された。また、欠陥の少ないグラフェン試料であることもラマン分光の結果から明らかである。

### 5.2. Li および Ca インターカレートグラフェンの作製

作製した SiC 上単層グラフェンを試料作製用超高真空装置に導入し、脱ガスを行ってからインターカレート試料の作製を行った。pristine グラフェンの RHEED パターン (図 1 (a)) では SiC 基板、グラフェン、バッファー層のそれぞれに由来した回折スポットが観測された。室温の基板温度で分子線エピタキシー法により Li を単層グラフェン上に蒸着すると、まずバッファー層由来の  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  の周期を持ったスポットが弱まっていくことが RHEED から分かり (図 1 (b))、Li 蒸着によってバッファー層と SiC 基板との間の結合が切断されたことが示唆される。すなわち、Li が SiC 基板表面の結合を終端し、freestanding な 2 層グラフェンが形成されたことが推測される。さらに Li 蒸着を続けていくと、図 1 (c) に示すようにグラフェンに対して  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  の周期構造を持ったパターンが現れ、Li インターカレートしたグラフェンが作製されたことが分かる。

次に Li インターカレートグラフェンを、インターカレートした Li が脱離しない程度の温度 ( $\sim 200\text{-}270^\circ\text{C}$ ) に保ちながら Ca を蒸着すると、図 1 (d) に示すように Li の  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  とは異なる新たなストリークが現れ、最表面に Ca 層が成長したことが分かる。この試料を $\sim 310^\circ\text{C}$ の高温でアニールすると、Ca 層由来のストリークは消失し、入れ替わるように Ca インターカレートによる  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ$  周期のスポットが出現した (図 1 (e))。このことから、アニール前は最表面に積層されているだけであった Ca 原子は、アニールによってグラフェ

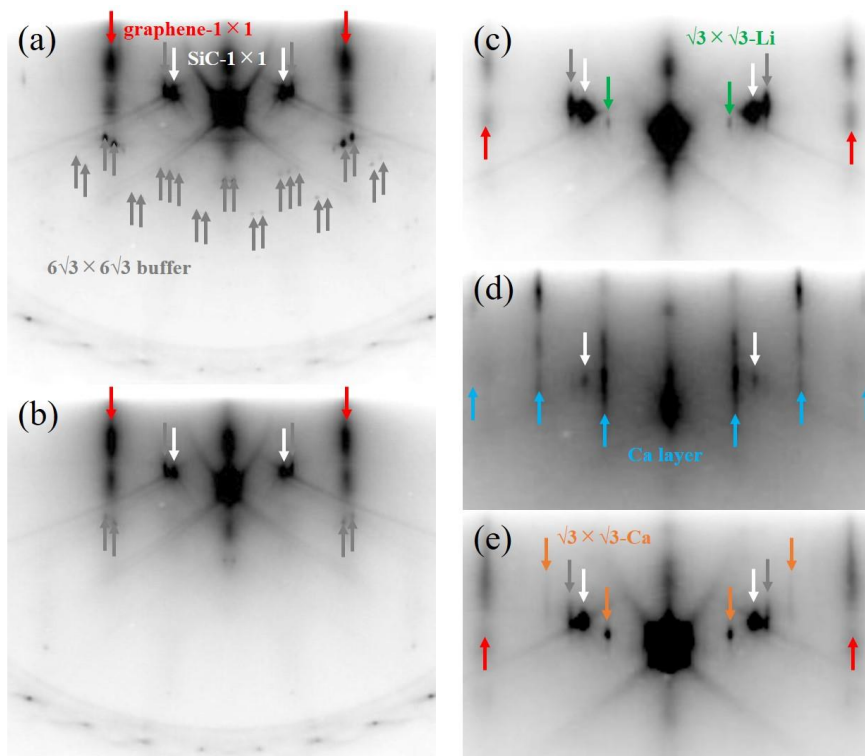


図 1, 試料作製過程の RHEED パターン。(a) pristine 単層グラフェン、(b) Li 蒸着した試料、(c) (b)の上さらに Li 蒸着した試料、(d) Li インターカレートグラフェン上に Ca 蒸着した試料、(e) Ca 蒸着後にアニールした試料。SiC-1×1 (白)、グラフェン-1×1 (赤)、バッファー層  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ -R30° (グレー)、Li インターカレート  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  (緑)、Ca 層 (水色)、Ca インターカレート  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° (オレンジ) に由来したスポットをそれぞれ矢印で示す。なおバッファー層  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ -R30°のスポットは数が多いため、代表的な数点のみを矢印で示している。

ン層間へと挿入されたと推測される。なお、アニール後も余剰 Ca 原子が凝集した微小なクラスターは存在していることも示された。

## 6. 実験結果

### 6.1. 電気伝導特性

試料作製過程のそれぞれのステップにおいて電気伝導測定を行った結果を図 2 (a)に示す。まず、Li インターカレートグラフェンは  $\sim 7$  K 以下の低温域で温度に依らずほぼ一定の抵抗値を示し、金属的な伝導であると言える。より厳密には、温度が減少すると 2-3%程度の抵抗値の上昇が見られたが、これは試料作製過程で生じた表面の欠陥による局在と考えられる。次に、Ca 層が Li インターカレートグラフェンの上に積層すると、蒸着された Ca からの電子ドーピングにより抵抗値は減少したが、金属的な振る舞い自体には変化がなかった。

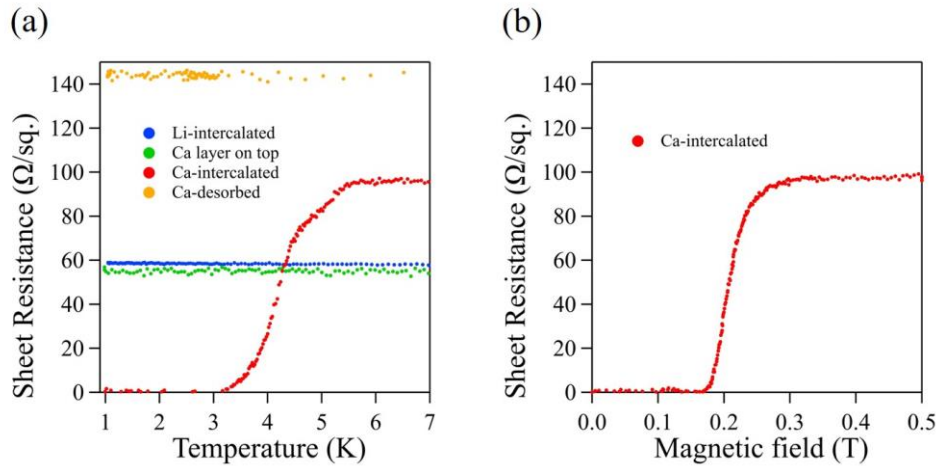


図 2, その場 4 端子電気伝導測定により求められたシート抵抗の(a) 温度依存性と(b) 磁場依存性。

しかし、アニールによって Ca 原子をインターカレートさせると伝導特性は劇的に変化し、超伝導転移が観測された。Ca インターカレートグラフェンの超伝導転移温度は、抵抗値が減少し始める  $T_{\text{onset}}$  が 5.7 K、抵抗値がゼロまで落ちる  $T_{\text{zero}}$  が 3.0 K という結果が得られた。 $T_{\text{onset}}$  と  $T_{\text{zero}}$  の差は 2.7 K と他の超伝導体と比較してもかなり大きく、つまりなだらかな転移であり、典型的な 2 次元超伝導の理論式 [9,10] ではフィッティングが出来ないが、この傾向は先行研究と一致している。また、 $\sim 4.5$  K で傾きの変化が不連続になっており、5.7 K と 4.5 K の少なくとも 2 種類の転移温度を持つと考えられる。同様の作製方法で得られた別の試料においても、転移温度は異なるものの不連続な傾き自体は再現した。その起源としては、異なる転移温度を持った複数の超伝導起源がある可能性（例えば  $\pi^*$  超伝導と ILB 超伝導の混在など）や、試料表面の構造の不均一性による可能性などが挙げられる。

観測された現象が超伝導であることをさらに確証付けるため、磁場依存性の測定を行った結果を図 2 (b) に示す。磁場印加によっても超伝導状態が破壊され抵抗値が上昇する典型的な超伝導の傾向が観測された。Ginzburg-Landau (GL) 理論 [11] によるフィッティング解析の結果、上部臨界磁場は  $H_{c2} = 0.27$  T、GL コヒーレンス長は  $\xi_{\text{GL}} = 35.2$  nm と求められた。前述のように、Ca インターカレートグラフェンの超伝導は単純な 2 次元超伝導モデルでは説明できないため、GL 理論から求められた  $H_{c2}$  や  $\xi_{\text{GL}}$  の定量的な正確性は慎重に考慮しなければならないことに注意されたい。

超伝導 Ca インターカレートグラフェンをさらに高温でアニールし、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 周期のスポットが消滅する、すなわちインターカレートされていた Ca 原子がグラフェンから脱離するまで加熱した試料を測定すると、超伝導は消失した。これらの結果から、超伝導は Ca インターカレートグラフェンにおいて誘起されているということが明らかになった。

## 6.2. 電子構造

ARPES 測定も電気伝導測定と同様に試料作製過程の各ステップで行った。 $\bar{K}$ 点付近のディラックコーンに着目すると、蒸着前の *pristine* なグラフェンは単層であるためディラックコーンは1つであるのに対し、Li 蒸着するとディラックコーンが2重になる変化が観測された。よって、Li 蒸着によりバッファー層と SiC 基板との結合が切断され、*freestanding* な2層グラフェンが形成されたことを電子構造からも推測することができる。また、*pristine* と比較すると Li インターカレートグラフェンではディラックコーンがエネルギー方向に $\sim 0.9$  eV ほど下へシフトしたことから、蒸着された Li 原子からグラフェンに電子がドープされたと言える。一方、 $\bar{\Gamma}$ 点付近のバルク SiC の価電子帯もエネルギーシフトし、Li インターカレート後はその頂点がフェルミ準位の $\sim 0.6$  eV 下に位置するのが観測されたが、これは SiC 基板の結合が Li 原子で終端されたことを反映していると考えられる。 $\bar{M}$ 点付近では、Li インターカレートされると *vHs* のフラットバンドがフェルミ準位から数 10 meV 以内に位置しており、*vHs* が伝導に寄与する可能性があると考えられる。また、Ca 層の積層によって電子構造の概形はほぼ変化しないことが判明し、Ca が最表面に積層しているだけでは Li インターカレートグラフェンと電気伝導特性があまり変化しないことを説明できる。

Ca がインターカレートされると電子構造には変化が生じた。 $\bar{K}$ 点付近のディラックコーンはより電子ドープされ、Li の場合よりも $\sim 0.3-0.4$  eV エネルギーが低い方へシフトした。それに伴い $\bar{M}$ 点付近のフラットバンドもよりエネルギーが低い方へとシフトし、その結果フェルミ準位からは遠ざかったことから、*vHs* が伝導に寄与することは考えにくい。その一方で、 $\bar{\Gamma}$ 点付近のバルク SiC の価電子帯は Li インターカレートグラフェンと同様であった。つまり、Ca インターカレートされた状態においても、バルク SiC は Li 原子で終端されていると考えられる。

なお ILB については、下に凸の放物線状になっているバンドの底 (極小値) がフェルミ準位から $\sim 0.5$  eV になる位置に出現することが先行研究で報告されているが、今回の測定結果では ILB の底とバルク SiC の価電子帯の頂点が重なってしまっていることから、ILB の有無を決定付けることが難しかった。

## 7. 考察

以上の測定結果から考えられる、Ca インターカレートグラフェンの試料作製過程の積層構造モデルを図3に示す。まず Li 蒸着によって単層グラフェン (図3(a)) は *freestanding* な2層グラフェンへと変化し (図3(b))、次に Li 原子が2層グラフェンの間にインターカレートされる (図3(c))。Ca は蒸着しただけの状態では層間には入っておらず、最表面に Ca 層として成長するが (図3(d))、高温でアニールすることで初めて Ca がグラフェンにインターカレートされる (図3(e))。よって、SiC 表面が Li で終端され、*freestanding* となった2層グラフェンの層間に Ca がインターカレートしているような構造において、2次元超伝導が

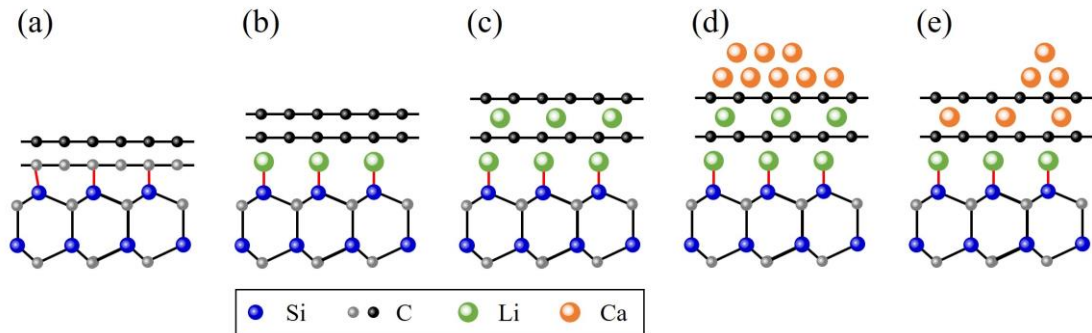


図 3, Ca インターカレートグラフェンの作製過程における積層構造モデル。(a) SiC 基板上の pristine 単層グラフェン。グラフェン層のうち上層（黒）は freestanding な単層グラフェン、下層（グレー）は SiC 基板と結合したバッファー層。(b) Li 蒸着により SiC 表面が Li 原子で終端され、freestanding な 2 層グラフェンが形成された状態。(c) (b) がさらに Li 蒸着され、グラフェン層間に Li 原子がインターカレートされた状態。(d) Ca 蒸着により最表面に Ca 層が成長した状態。(e) アニールにより Ca 原子がインターカレートされた状態。

発現していることが本研究により明らかとなった。

その超伝導の起源としては、vHs のフラットバンドではなく ILB あるいは  $\pi^*$ バンドである可能性が高いとすることができ、両者が混在する可能性も電気伝導測定結果から考えられる。ARPES の結果からは Li インターカレートグラフェンで vHs による超伝導が期待されたが、電気伝導測定では超伝導転移は観測されなかったことも、上述のアイデアをサポートしている。

## 8. まとめ

本研究では、超伝導グラフェン層間化合物において、電気伝導測定と ARPES 測定の両面からのアプローチによる系統的な調査を行った。その結果、超伝導が発現する試料の積層構造モデルを明らかにし、freestanding な 2 層グラフェンにおける超伝導であることを明らかにできた。また、超伝導は ILB あるいは  $\pi^*$ バンドに由来している可能性が高いことを示した。今後、ARPES において入射光子エネルギーを変えて 3 次元バルクバンドが ILB と重複しない位置に観測されるような ARPES 像を得ることで、Ca インターカレート 2 層グラフェンの先行研究と同様に ILB 由来であるか否かの詳細を解明できることが期待される。また、さらに層数を減らし SiC 基板上にバッファー層のみ成長した試料 (0 層グラフェン) において構造や伝導特性を測定することで、本研究で仮定した積層構造モデルの検証を行いより確度の高いモデル構築を目指す。

## 9. 謝辞

本研究の遂行にあたって、指導教官である東京大学理学系研究科物理学専攻の長谷川修司教授、東京工業大学理学院物理学系の平原徹准教授には、多大なご支援とご指導を賜りましたこと、お礼申し上げます。本研究を進める上では、東京大学長谷川研究室の秋山了太助教、東京工業大学平原研究室の一ノ倉聖助教、東京大学長谷川研究室卒業生の遠藤由大博士にご指導とご協力をいただきました。また、MERIT プログラムの副指導教官である岩佐義弘教授には、本研究の提案を快くご許可いただけたことを感謝いたします。最後に、本研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに心より感謝いたします。

## 10. 引用

1. S. Ichinokura et al., *Acs Nano* 10, 2761 (2016).
2. K. Kanetani et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 19610 (2012).
3. B. Ludbrook et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 11795 (2015).
4. A. M. Black-Schaffer and C. Honerkamp, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26, 423201 (2014).
5. J. L. McChesney et al., *Physical review letters* 104, 136803 (2010).
6. Y. Endo et al., *Carbon* 157 857-862 (2020).
7. 遠藤由大, 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士論文 (2020).
8. M. Kusunoki et al., *Applied Physics Letters* 77, 531 (2000).
9. A. Larkin and A. Varlamov, *Theory of Fluctuations in Superconductors* (Clarendon Press, Oxford, U.K., 2005).
10. R. S. Thompson, *Phys. Rev. B* 1, 327 (1970).
11. V. Ginzburg, *Physics Letters* 13, 101 (1964).