

Accounts of Materials & Surface Research

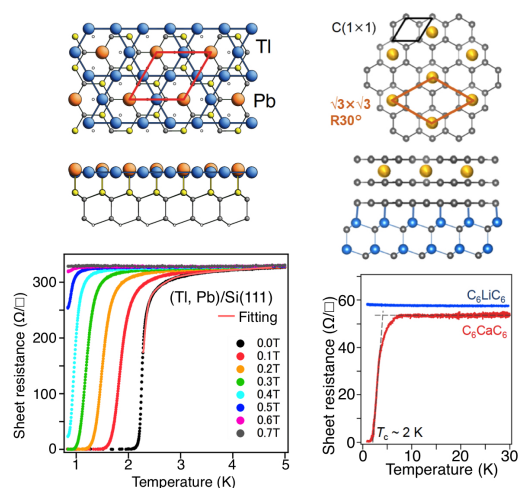
Atomic layer superconductors studied by *in-situ* surface electrical conductivity measurements in ultrahigh vacuum

Akari Takayama^{1*}, Shuji Hasegawa²

¹Department of Physics, Waseda University, 3-4-1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555

²Department of Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033
a.takayama@waseda.jp,

Two-dimensional superconductors (2DSCs) on substrates attracts much attention because they are expected to exhibit interesting physics due to inversion symmetry breaking. It is now possible to grow highly single-crystalline epitaxial films of 2DSCs, even in one-atomic-layer thickness. However, it is difficult to handle 2DSCs for measurements due to contamination and oxidation in air. In order to reveal intrinsic physical properties of 2DSCs, we have developed an *in-situ* four-point-probe electrical conductivity measurement system in ultra-high vacuum (UHV), under magnetic field (7 T) at low temperature (down to 0.8 K). With this machine combined with sample preparation techniques in UHV, we have succeeded to observe the direct evidence of superconductivity, namely zero resistance, for various 2DSCs. In this review, we introduce the results of our studies of 2DSCs; (i) one-atomic-layer surface superstructures, (ii) a surface superstructure with giant Rashba-type spin splitting, (iii) the thinnest limit of graphite intercalation compounds. We believe that 2DSCs with higher critical temperature and critical magnetic field will be realized by mechanisms different from those for bulk superconductors.



Keyword: Two-dimensional superconductors, Rashba effect, graphene, electrical conductivity measurements.

Akari Takayama received her Ph. D (degree in Science) at Tohoku University in 2013. After graduation, she worked at WPI-AIMR of Tohoku University as a postdoctoral researcher. From 2014 to 2018, she joined Hasegawa group at University of Tokyo as an assistant professor. Now she is a principal investigator at Waseda University. Her research field is low-dimensional systems like surfaces, interfaces, thin films, nano-structures, and edge states.



Shuji Hasegawa joined Dr. Akira Tonomura's group at Hitachi Advanced Research Laboratory after finishing Master Course in Graduate School, University of Tokyo in 1985. In 1990, he came back to Department of Physics, University of Tokyo as an assistant professor under Prof. Shozo Ino. He received his Paper-based D. Sci. degree in 1991. He promoted to be an associate professor in 1994, and to be a full professor in 2009 in the Department. His research field is surface physics, especially charge and spin transport at surfaces of topological insulators and superconductors.



超高真空中の“その場”電気伝導測定で探る原子層超伝導

高山あかり*, 長谷川修司

東京大学大学院理学系研究科 ㊟113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

1. はじめに

2010年にSi(111)基板上に1原子層程度のPbやInを吸着させた表面において、走査トンネル分光(STS)測定によって超伝導ギャップが報告されて以来¹⁾, 金属吸着半導体表面, すなわち「表面超構造」における超伝導の研究が盛んに行なわれている。これらの表面超構造は, 金属吸着量に依存して様々な構造を形成し, また構造によって物性が大きく変わることが知られている。例えば, 冒頭に紹介したIn/Si(111)の場合, 吸着量が1/3原子層(monolayer: ML)では $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期, 1 MLでは 4×1 周期, 2 MLでは $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 周期の表面超構造が形成され, 各構造における輸送特性は, それぞれ絶縁体的($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$), 擬1次元金属状態(4×1), 超伝導($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)と, わずかな吸着量の違いがドラマティックな物性の違いを生み出している²⁾。

基板上に作製された単原子層超伝導において注目すべきは, 「空間反転対称性の破れた超伝導」という点である。元来は反転対称性の破れた結晶構造を持つバルク超伝導体において提唱された相で, ①スピン-三重項が混合したCooper対の存在, ②常磁性対破壊による磁場(Pauli限界)を超えた臨界磁場の著しい増大がCePtSi₃において理論的に予想され³⁾, 実際, CeRhSi₃において実験的に30 T以上の臨界磁場が観測されている⁴⁾。これらの特異な超伝導現象の発現には, スピン軌道相互作用が密接に関わっていることが示唆されており, 空間反転対称性を破り, かつRashba効果によってスピン分裂した表面バンド構造をもつ重元素吸着半導体表面は, 新奇超伝導特性を実現する可能性がある⁵⁾と期待されている。

また, 最近では, 超伝導特性を持つバルク

結晶を極限まで薄くした原子層薄膜の超伝導にも注目が集まっている。GaN基板上にエピタキシャル成長したGa二原子層⁵⁾, SrTiO₃上のFeSe単ユニット層^{6,7)}においては, 対応するバルク物質よりも高い超伝導臨界温度(T_c)が報告された。特に, 単ユニット層FeSe/SrTiO₃では, 100 Kを超える非常に高い T_c が観測されており⁶⁾, これらの物質における超伝導機構の研究が精力的に行なわれている。また, 2次元シート状物質の超伝導も注目を集めており, 単層の遷移金属カルコゲナイド^{8,9)}や金属ドーングラフェン^{10,11)}における研究も盛んである。

以上のように, 表面超構造や原子層超薄膜における2次元超伝導は魅力的な新しい研究分野であるが, わずか数原子層の構造ゆえに, 大気中での電気伝導特性の測定では試料が容易に酸化・汚染され変質してしまうので難しく, 報告例が少ない。また, これまで, 超伝導現象の議論はSTSや角度分解光電子分光(ARPES)頼みの状況であった。本記事では, 我々の研究グループが「超高真空中その場電気伝導測定装置」¹²⁾を用いて明らかにしてきた, 表面超構造や原子層薄膜における「2次元超伝導」の研究結果について紹介する。

2. 「その場」観測による表面電気伝導測定

単原子層の厚さしかない表面超構造は, 大気中では水や酸素による酸化反応, 付着物によって汚染・破壊されてしまう。そのため, 物性測定を行う構造を超高真空中で作成し, 大気暴露することなく, 「その場(in-situ)測定」を行う必要がある。電気伝導測定を行う方法は, 接触抵抗の影響を受けない「4端子電気伝導測定法」が知られている。4つの端子を用いて電流-電圧測定を行い, 電気抵抗を求める方法であるが,

超高真空中での測定では、各電極端子をどのように設置するのが問題となる。試料表面作成後にマスク蒸着やイオンスパッタリングなどで電極を形成したり、高温での試料作成に耐える材質で電極を作成したりと、様々な手法が開発されつつある。本研究では、真空チャンバー内でピエゾ素子などを用いて4つの端子を駆動、試料表面に脱着させる方法を採用している。

図1(a)に示すように、通常のマクロなサイズの計測では、電流経路がバルク(基板)、空間電荷層(space charge layer), 表面状態の全ての寄与を含むため、表面状態の伝導のみを検出することは難しい。そのため、相対的に表面状態伝導の寄与を大きくするため、マイクロ4端子プローブ¹³⁾や多探針型走査トンネル顕微鏡(STM)¹⁴⁾のように、端子間隔を10 μm 以下まで狭めた測定手法が開発されている(図1(b))。また、半導体基板の表面(原子層膜や表面超構造)のみが金属的電気伝導性を持つ場合には、試料を冷却することで、基板バルク中の電気伝導度が減少するため表面状態の伝導度測定が達成できる。本研究では、図1(c)に示すように、端子間隔200 μm の4端子プローブ(材質:銅)を用いているが、測定に用いた半導体基板は、50 K 以下

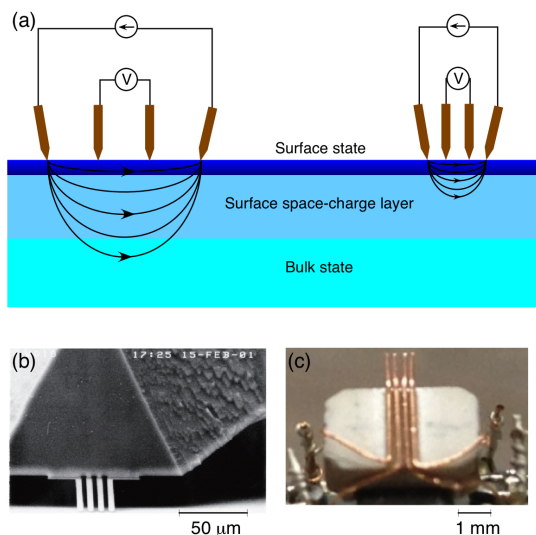


Figure 1. (a) Schematic view of macro- (left) and micro- (right) four-point probe (4PP) methods. (b) SEM image of the micro-4PP. (c) Photograph of macro-4PP.

の温度領域においてキャリアがフリーズアウトして電気抵抗が $\text{G}\Omega$ のオーダーまで上昇するため、実質的にはバルク伝導を無視して議論できる。

図2(a-c)に本研究で用いた装置¹²⁾を示す。本装置は、電気伝導測定槽、試料準備槽、試料導入槽の3つの超高真空槽から構成され、各々の槽は全て超高真空トンネルで接続されている。電気伝導測定は、極低温、強磁場、超高真空 STM(Unisoku, USM1300)をベースに、STM 探針のかわりに4端子プローブを取り付けた。最低到達温度は⁴He使用時で830 mK、超伝導マグネットにより印加できる最大磁場は7 T(試料表面垂直方向)である。4端子プローブは、 ϕ 0.1 mmの銅線を端子間隔0.2 mmで直線に配置した(図1(c))。4本のプローブが等間隔 s で配置されているときには、外側2本のプローブに電流 I を流し、内側2本のプローブ間の電位差 V を測定することにより、試料の面抵抗率 R_S は、

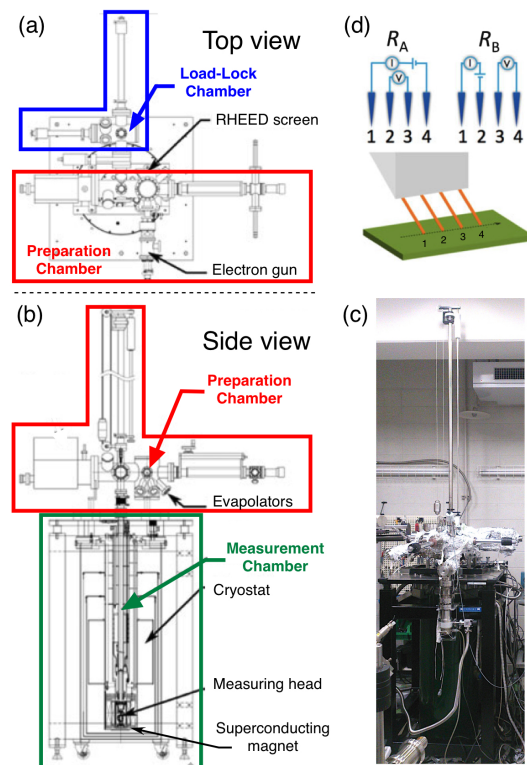


Figure 2. (a, b) Whole design drawings of the experimental apparatus with the (a) top and (b) side view. (c) Photograph of the apparatus. (d) Probe configuration to measure R_A and R_B used in the “dual configuration” method.

$$R_{exp} = \frac{V}{I} = \frac{\ln 2}{\pi} R_S \quad (1)$$

と求めることができる. しかし, 実際のプローブ接触点は等間隔からずれるため, Dual configuration 法を用いることで誤差を軽減する^{12, 15)}. この方法では, 図 2(d)に示すように, 電流端子と電圧測定端子の選び方を変えて測定した抵抗値 R_A と R_B を用いた恒等式

$$\exp\left(-\frac{2\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi R_B}{R_S}\right) = 1 \quad (2)$$

から R_S を求めることができる. また, 電流-電圧測定時の Joule 熱による試料の加熱および非線形性の影響を避けるため, 電流値は最大 $\pm 10 \mu\text{A}$ 程度の範囲で行っている.

試料準備槽には, 半導体基板の表面清浄化等を行うための通電加熱機構, 試料評価を行うための電子回折装置, 各種金属蒸発源などが設置されている. また, 大気から装置内に試料を導入する際は, 試料導入槽のみを大気開放することで効率良く試料交換・測定ができる.

3. 表面超構造の超伝導

表面超構造は単原子層程度の厚さしかないため, その表面電子状態は基本的には 2 次元電子系である. Mermin-Wagner の定理から, 2 次元系では揺らぎの大きいため, 低温において長距離秩序を持つ相は形成されない, つまり表面状態では超伝導転移は起こらないと考えられていた. しかし, 冒頭で紹介した In/Si(111)表面超構造などにおいて超伝導ギャップが観測され, その後, ミリメータスケールの電極間でも超伝導電流が流れることが示されたこと¹⁶⁾, 表面電子状態が長距離にわたってコヒーレントな超伝導になることが確認された. このことは, これらの構造が有限の厚さを持つ擬 2 次元系であり, 長距離秩序相が形成されたためと考えられる.

本研究グループによって観測した Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In および Si(111)-SIC-Pb 表面超構造における面抵抗率の温度依存性を図 3(a, b)に示す¹⁷⁾. In では $\sim 2.8 \text{ K}$, Pb では $\sim 1.10 \text{ K}$ 程度でおおよそゼロ抵抗を観測しているが, バルク超伝導体で見られるシャープな超伝導転移と異なり, 転移温度よりはるかに高い温度領域で抵抗の減少が顕著に見られる. これは低次元系に特有な大きな超伝導ゆらぎに起因している. 2

次元超伝導において, 振幅揺らぎによる T_C 付近での電気抵抗率 ρ は次のように補正される¹⁸⁾.

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + \sigma_{AL} + \sigma_{MT}} \quad (3)$$

$$\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16h} \cdot \frac{T_C}{T - T_C} \quad (3a)$$

$$\sigma_{MT} = \frac{e^2}{8h} \cdot \frac{T_C}{T - (1 + \delta T_C)} \ln \frac{T - T_C}{\delta T_C} \quad (3b)$$

ここで, σ_{AL} (Aslamazov-Larkin 項)は揺らぎにより生じた Cooper 対による伝導度, σ_{MT} (Maki-Thompson 項)は揺らぎによる常伝導度の増加分を表す. σ_{MT} は対破壊効果の強さ(平均場近似からの逸脱)を表すパラメータ δ (pair-breaking parameter)を含む物質固有の値で, 典型的には 0.1 程度である. 従って, δ が大きいことは, 平均場的な超伝導から外れていることを意味する. Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In および Si(111)-SIC-Pb の面抵抗率の実験値データは, 補正項を取り入れた式 (3)によるフィッティングにより良く再現され, これらが 2 次元超伝導であること確かな証拠となっている. 図 3(c, d)は, 表面に垂直な磁場を印加したときの面抵抗率の温度依存性であり, 磁場が強くなるにつれて, T_C が低温側にシフトして

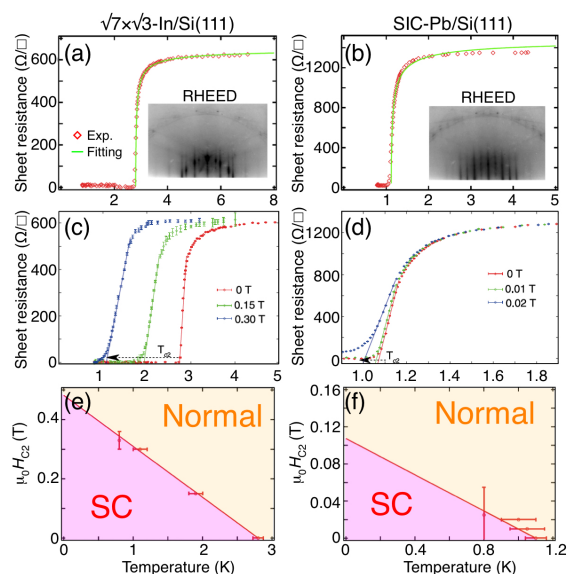


Figure 3. (a,c,e) for Si(111) $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In (rect phase), and (b,d,f) for Si(111)-SIC-Pb, respectively¹⁷⁾. (a, b) Temperature dependence of R_s . The insets are RHEED patterns. (c, d) Changes of R_s with temperature under different magnetic fields. (e, f) The upper critical field as a function of temperature.

いる。各温度において、超伝導が破壊される磁場 $\mu_0 H_{c2}$ (上部臨界磁場 H_{c2} に相当し、ゼロ抵抗から上昇し始めた点、あるいは常伝導抵抗値の1/2を転移点とする定義がある)をプロットすると、図3(e, f)に示すように、 $\mu_0 H_{c2}$ と温度の関係は直線状になることがわかる。よって、Ginzburg-Landau理論によりコヒーレンス長 ξ_{GL} を下記の関係式から求めることができる。

$$\mu_0 H_{c2} = \frac{\varphi_0}{2\pi\xi_{GL}(0)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (4)$$

φ_0 を磁束量子とし、実験から決定した $\mu_0 H_{c2}$ および T_c を(4)式に代入し、 ξ_{GL} を自由パラメータとしてフィッティングを行うと、 ξ_{GL} が 25 ± 7 nm(Inの場合)、 33 ± 7 nm(Pbの場合)とほぼ同程度の値となった。一方、In/Si(111)については、Zhang *et al.*によって報告されているARPESとSTSの超伝導ギャップの測定値¹⁾を用いてPippardのコヒーレンス長を求めると $\xi = 610$ nmが得られる。これはキャリアの平均自由行程 λ が短く、 $1/\xi_{GL} = 1/\xi + 1/\lambda$ の関係から $\lambda \sim \xi_{GL}$ となっていることを意味している。よって、超伝導コヒーレンス長が λ で制限されるdirty limitであり、構造的な欠陥のためだけでなく、2次元系に由来する大きなゆらぎのためにも ξ_{GL} が短くなっていると考えられる。

4. Rashba系表面超伝導

多くの3次元結晶では、空間反転対称性(Space-Inversion Symmetry, SIS)と時間反転対称性(Time-Reversal Symmetry, TRS)の両方が保たれるため、上向きと下向きのスピン状態が常に縮退したバンド構造を持つ(Kramers縮退)。一方、表面近傍では、表面に垂直な方向に対してSISが破れ、TRSのみが保たれるため、スピンの向きによって電子状態のエネルギーが異なる¹⁹⁾。これをRashba効果と呼び、スピン軌道相互作用の大きい重元素金属で顕著に現れることが知られている。冒頭で述べたように、Rashba系表面での超伝導は興味深い物性を多く含む魅力的な研究対象である。しかし、半導体の表面超構造においてRashba効果を示す構造は数多く見つかっているものの、その多くは絶縁体的な電子状態を持ち、導電性は期待できなかった。ここでは、我々の研究グループ

が明らかにしたRashba系表面超構造Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)の超伝導特性を紹介する^{20, 21)}。

図4(a)に示すように、この表面超構造は、1 MLのタリウム(Tl)と1/3 MLのPbの合金であり、原子半径の違いによるわずかな凹凸はあるものの、およそ1原子層の表面超構造を形成している。ARPESおよびバンド計算から、Rashba分裂した表面電子バンドがFermi面を形成しており、その分裂の大きさは最大で250 meVと非常に大きな値を示すことがわかる(図4(b))。この試料について電気伝導測定を行った結果(図4(c))、10 K以下で約300 Ω の面抵抗値と金属的な温度依存性を示し、約2 Kで急激に抵抗が減少し、ゼロ抵抗、すなわち超伝導状態へ転移していることがわかる。比較のため、1 MLのTlだけで形成されるSi(111)1 \times 1-Tl表面の面抵抗測定も行った結果、室温で約10 k Ω の面抵抗値を示し、約240 Kで絶縁化した。Si(111)1 \times 1-Tlは絶縁体的な表面電子状態を持つことが報告されており²²⁾、わずか1/3 MLのPbの追加によって絶縁体から超伝導体へと変化したことは、物質最表面が物性を支配していることをよく示している。また、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)の伝導特性に着目すると(図4(d))、転移点より高温側から緩やかに抵抗の減少が始まっており、前節のInやPb同様、低次元性が現れていることがわかる。式(3)によるフィッティングの結果、 $T_c = 2.2568 \pm 0.0002$ Kが得られた。また、この T_c を用いてBCS理論による超伝導ギャップの大きさを見積もると、 $\Delta(0) = 0.34$ meVを得た。

次に、「磁場を固定して測定した面抵抗率の温度依存性」および「温度を固定して測定した面抵抗率の磁場依存性」を図4(d)に示す。磁場が大きくなるほど転移温度が低下し、また温度が高くなるほどわずかな磁場で超伝導破壊が起きていることがわかる。上部臨界磁場と超伝導転移温度の関係を図4(e)に示す。ゼロ磁場での $T_c = 2.26$ Kを用い、式(4)からコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ を求めると、 $\xi_{GL}(0) = 22.3 \pm 0.2$ nmが得

られ、常伝導抵抗 338Ω から求められる平均自由行程の2倍程度であった。また、外挿によって絶対零度での上部臨界磁場を求めると $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.67 \pm 0.02 \text{ T}$ と求められた。BCS理論の式 $\mu_0 H_{c2}(0) = 1.86 T_C$ より常磁性対破壊磁場 (Pauli 限界) を求めると、 $\mu_0 H_{c2}(0) = 4.2 \text{ T}$ であり、面直磁場中では、それよりはるかに小さい 0.4 T 以下で超伝導が破壊されていることがわかる。この原因として軌道対破壊効果が考えられる。一般に、2次元超伝導体では、面直方向の磁場印加に対しては軌道対破壊が低磁場領域で起こり、面内方向の磁場印加に対して強い軌道対破壊の抑制が現れる。空間反転対称性の破れに由来する Pauli 限界を超えた臨界磁場を観測するには、面内磁場を印加することが効果的である。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)の超伝導相でストライプ相が形成された場合、Pauli 限界は最大 200 T まで上昇することが期待される²³⁾。本装置では、面直磁場印加の測定しかできないので、今後の面内磁場印加装置の開発によって巨大な

上部臨界磁場の観測を目指したい。

さらに、この Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)について、超伝導ギャップの直接観測を行うため、STS 測定を行った²¹⁾。測定は、東京大学物性研究所の強磁場極低温 STM 装置(USM1300)を用い、³He 使用時の最低到達温度は 0.5 K である。図 5(a)にゼロ磁場下で測定した STS スペクトルを示す。明確な超伝導ギャップの存在と ($\Delta_{pp} = 2.3 \text{ meV}$, $T < 0.5 \text{ K}$), $T \sim 3.1 \text{ K}$ でギャップが閉じる振る舞いを観測した。STS 測定により得られた T_C は、伝導測定で得られた値よりも高いが、これは STM/STS で局所的な超伝導特性を測定しており、グローバルなコヒーレンスを必要とするゼロ電気抵抗より高い温度で超伝導ギャップが観測されるためである(同様の傾向は In/Si の場合で報告されている^{17,24)})。ここで、STS スペクトルの形状に注目すると、BCS 的な場合、超伝導ギャップの形状は U 字型を示すが、本実験で得られた超伝導ギャップは V 字型の形状を示していることがわかる。超伝導ギャップは、式(5)に示

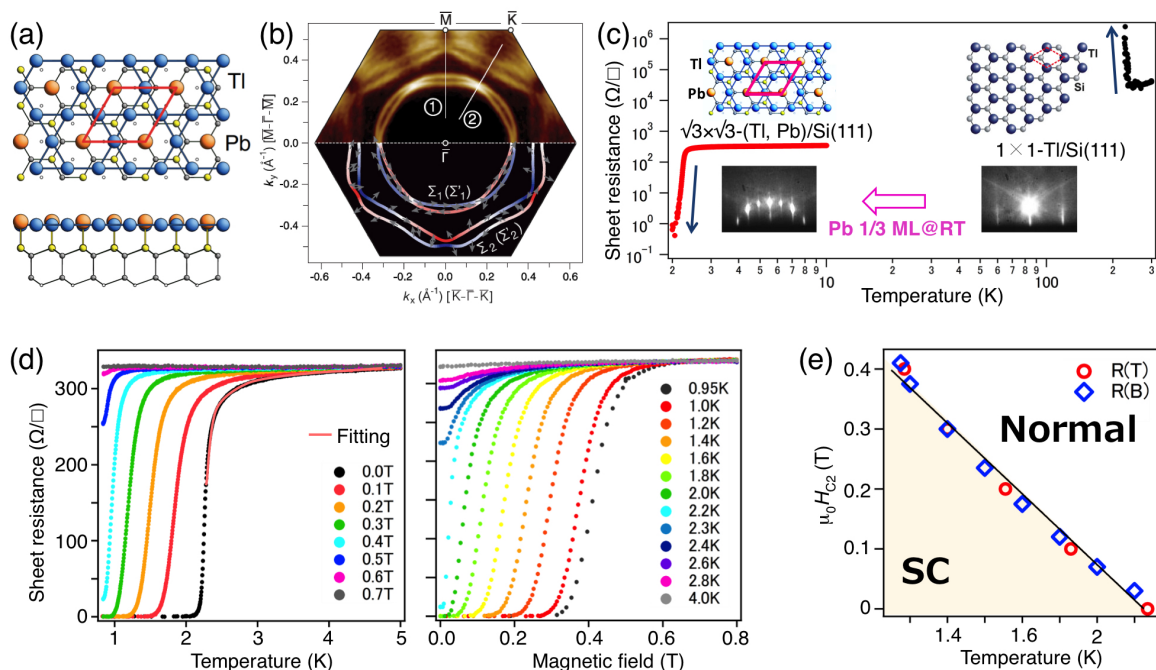


Figure 4. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)/Si(111)²⁰⁾, (a) Atomic arrangement. (b) Experimental (upper) and calculated (lower) Fermi surface. Small arrows and color code in the lower panel indicate the in-plane and the out-of-plane spin components, respectively. (c) Temperature dependence of R_s compared with 1×1 -Tl/Si(111). (d) The change of R_s with temperature under different magnetic fields (left) and R_s with magnetic field at different temperatures (right).

すように、BCS 関数を拡張し、温度による効果も含めた Dynes 関数を用いて良く定義される²⁵⁾。

$$\frac{dI}{dV}(V_s) \propto \int dE \int d\theta \operatorname{Re} \left\{ \frac{|E-i\Gamma|}{\sqrt{(E-i\Gamma)^2 - \Delta(\theta)^2}} \right\} \times \frac{\partial f(E+eV_s)}{\partial V} \quad (5)$$

ここで、 f は Fermi 分布関数、 V_s はバイアス電圧、 Γ はブロードニングパラメータである。ここで、図 4(b) の Fermi 面の形状を考慮すると、スピン分裂を無視すれば 2 つの超伝導ギャップが存在すると考えることができる。つまり、それぞれのギャップに対応する式(5)の線形結合で表すことができる。さらに、極低温では、測定系などから生じるノイズなど、外因的なブロードニング効果も考慮する必要がある。ガウス関数による畳み込み²⁶⁾も取り入れたフィッティングを行った結果、異方的な超伝導ギャップを仮定したフィッティングが実験結果を最も良く再現し、BCS 的な等方的なギャップ、またはノードのあるギャップを仮定したスペクトルでは実験を再現できなかった(図 5(b))。このことから、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)の超伝導ギャップは異方性を持ち、BCS 理論に基づく s 波超伝導ではないことが示唆される。

さらに我々の研究グループでは、(Tl, Pb)合金系超伝導において、基板に Ge を用いた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb)/Ge(111)では、伝導測定によって $T_c = 2.03$ K を観測した²⁷⁾。また蒸着量(構造)依存性についても研究を行った²⁷⁾。Rashba 分裂と

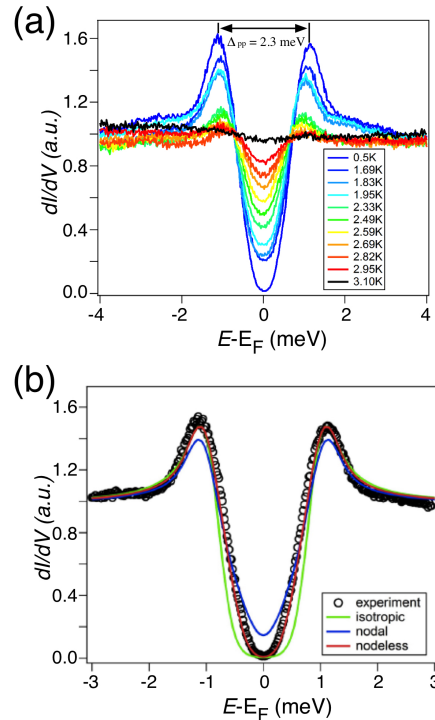


Figure 5. (a) A series of STS spectra as a function of temperature. (b) STS spectrum calculated with the multi-isotropic (green), the multi-nodal (blue), and the multi-nodeless (red) gap function for Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Tl, Pb), respectively.²¹⁾

超伝導現象の関連性についての定量的な議論のため、今後、Rashba 系表面超伝導で予言されているスピナー重項-三重項が混合した Cooper 対の存在について、実験・理論の両面から明らかにしたい。

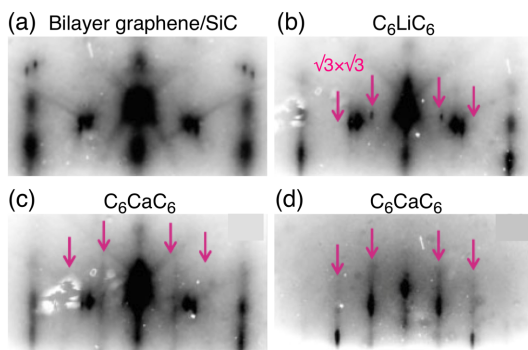


Figure 6. Evolution of RHEED patterns during intercalation process. (a) Thermally cleaned pristine bilayer graphene. (b) C_6LiC_6 . (c,d) C_6CaC_6 (c) after the first Li-Ca replacing treatment and (d) after several cycles of the replacing treatments.

5. 2 層グラフェン層間化合物の超伝導

FeSe 単ユニット層における高温超伝導の発見を筆頭に^{6,7)}、原子層物質における超伝導に関連した新奇物性が報告されている。最も有名な原子層物質の一つであるグラフェンでは、半整数量子ホール効果をはじめとした特異な輸送特性を示し、また極めて強い力学的強度を持つことから、新奇デバイスへの応用も期待されており、グラフェンの超伝導化が精力的に行われている。グラフェン物質群に関連する超伝導体として、グラファイトの層間に金属原子を挿入した化合物「グラファイト層間化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)」について研究が

行われてきた。これらは2次元的な構造をもち、特に、Caを挿入した C_6Ca において $T_c = 11.5$ Kの超伝導転移が報告された²⁸⁾。しかし、GICを極限まで薄くした2層グラフェン層間化合物(Bilayer-graphene Intercalation Compound, BL-GIC)における超伝導については、試料が大気中では容易に酸化されてしまうことなどから、その超伝導発現の確認が難しかった。本記事では、Caを挿入したBL-GIC、 C_6CaC_6 において2次元超伝導を観測した研究結果について紹介する²⁹⁾。

C_6CaC_6 のベースとなる2層グラフェンは、6H-SiC(0001)結晶をArガス雰囲気中において1400~1500°Cで加熱することで作製した。 C_6CaC_6 の作製は、以下の手順で行った³⁰⁾。まずCaのかわりにLiを室温でインターカレートし、 C_6LiC_6 を作製してグラフェン層間を拵げた後、Caを追蒸着した。次に、Liは蒸発脱離するがCaは脱離しない温度まで加熱することによって、Li原子とCa原子を置換し、 C_6CaC_6 を得た。LiとCaの置換は走査トンネル顕微鏡(STM)実験からも確認されている³⁰⁾。それぞれの状態にお

ける反射高速電子回折(RHEED)パターンを図6に示す。2層グラフェンにLiを蒸着した試料およびCaで置換した試料では、蒸着前には存在しなかった $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 周期構造(ピンク矢印)が新たに現れている。LiとCaの置換を繰り返すことで、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ の回折点強度が強くなった。これは、全体にCaがインターカレートされ均一な試料が作製されたことを示している。

これらの試料について、超高真空中でのその場4端子電気伝導測定を行った。図7(a-c)に、2層グラフェン、 C_6LiC_6 、 C_6CaC_6 の面抵抗率をそれぞれ示す。2層グラフェンでは、20 K周辺までは金属的な電気伝導を示すが、それ以下の温度では絶縁体的な電気抵抗の上昇を示す。この振る舞いは、SiC上のグラフェンにおける電子-電子散乱および弱局在効果によるもので説明できる³¹⁾。 C_6LiC_6 および C_6CaC_6 では、LiやCaからの電子ドーピング効果によって、電気抵抗は2層グラフェンの約1/10程度まで減少した(伝導度が増加した)。ARPESで報告されているFermi面の面積から求められるLiおよびCaド

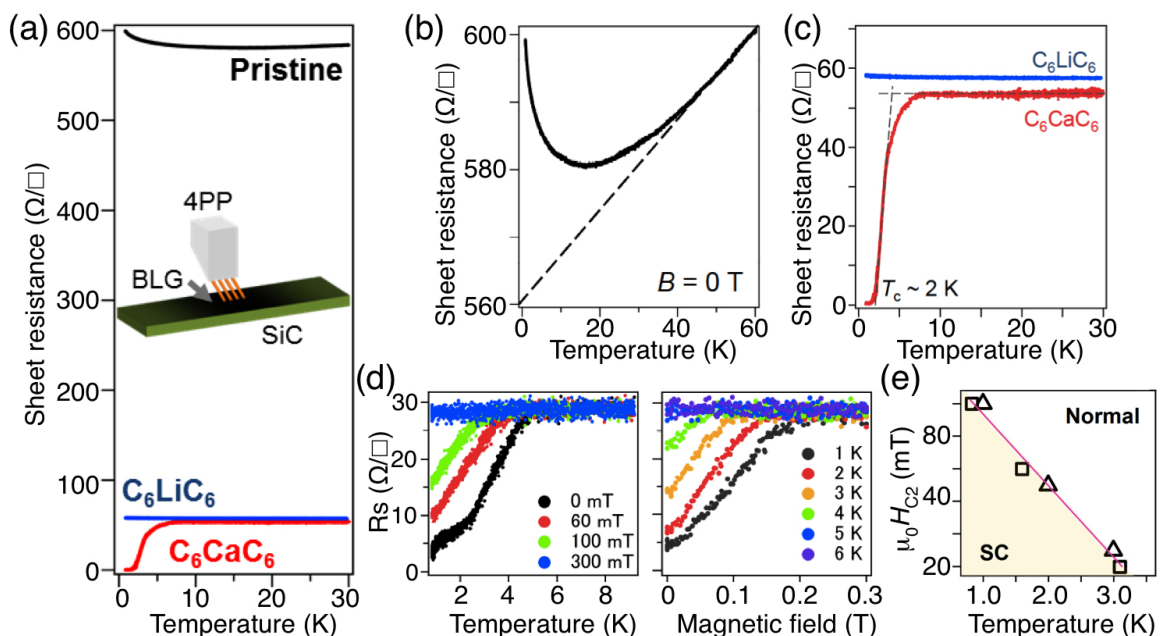


Figure 7. (a) Comparison of temperature dependence of R_s among the pristine bilayer graphene, C_6LiC_6 and C_6CaC_6 . (b, c) R_s shown in an expanded scale for (b) the pristine bilayer graphene, (c) C_6LiC_6 and C_6CaC_6 . (d) R_s of C_6CaC_6 as a function of (left) temperature under different magnetic fields and (right) magnetic field at different temperatures. (e) Temperature dependence of the $\mu_0 H_{C2}$ obtained from (d).

ープによるキャリア密度は³⁰⁾、それぞれ元の2層グラフェンの250倍、500倍となるが、それにもかかわらず電気伝導度が10倍程度にしか上昇しないのは、インターカレーションやそれに伴う熱処理によって欠陥が生じたために、移動度が下がったと解釈できる。一方、極低温においては(実験装置の冷却限界0.8 Kまで)、 C_6CaC_6 でのみ、7 K付近で緩やかな抵抗値の減少を示し、4 K付近での急激な低下後、2 Kで電気抵抗ゼロを示す様子を観測した。さらに、 C_6CaC_6 において、面直磁場印加中の電気抵抗の振る舞いを測定した結果、印加磁場が強くなるにつれて、電気抵抗の上昇と電気抵抗の減少が始まる温度が低温側にシフトしていることを観測した(図7(d))。実験により得られた上部臨界磁場の値から(図7(e))、(4)式を用いてコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ を見積もると、 $\xi_{GL}(0) = 49$ nmを得た。この値は、 C_6CaC_6 の厚さ(~0.45 nm)よりもはるかに大きな値であることから、この試料が面内に閉じ込められた2次元性の強い超伝導であることがわかる。ARPESによる先行研究において、超伝導を示す C_6CaC_6 でのみinterlayer band (ILB)と呼ばれる自由電子的なバンドの存在が報告されている³⁰⁾。バルクGICの C_6Ca では、ILBが超伝導発現に寄与することが示されており³²⁾、本研究の結果は、2層グラフェンにおいても超伝導発現にはILBの有無が密接に関わっていると考えられる。

6. おわりに

本記事では、表面超構造や原子層物質の超伝導特性について紹介した。超高真空中その場伝導測定法およびその装置の開発によって、これまで霧に閉ざされていた物性の一端が徐々に明らかになってきた。しかし、空間反転対称性の破れた超伝導の確かな証拠をつかむには至っていない。また、原子層の厚さや基板との相互作用が超伝導特性に寄与するとの報告があるが、定量的な議論は始まったばかりである。さらに、表面では欠損や不純物を含むため、これらが超伝導特性にどのように関連するかにも

興味を持たれている。原子層超伝導の研究は発展途上にあり、現在、これらの理解を深めるため、新しい物質の探索・作製・測定を行っている。今後、新たな装置開発によって、面内磁場印加での伝導測定、極低温 ARPES、表面マイスナー効果の観測を達成し、新しい物理を議論したいと考えている。

7. 謝辞

本研究は、東京大学の山田学氏、保原麗氏、東京工業大学の平原徹氏、一ノ倉聖氏、物質・材料研究機構の中村友謙氏、東北大学の高橋隆氏、菅原克明氏、ロシア科学アカデミーの A. A. Saranin 氏、A. V. Zotov 氏の研究グループ、東京大学物性研の長谷川幸雄氏、H. Kim 氏(現ハンブルク大)との共同研究の成果をもとにまとめられたものです。

* 著者現所属先：早稲田大学先進理工学部

〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

参考文献

- 1) T. Zhang, *et al.*, *Nat. Phys.*, **2010**, 6, 104.
- 2) S. Yamazaki, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 116802.
- 3) S. Fujimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, 76, 051008.
- 4) N. Kimura, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 197001.
- 5) H.-M. Zhang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 114, 107003.
- 6) J.-F. Ge, *et al.*, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 285.
- 7) Y. Miyata, *et al.*, *Nat. Mater.*, **2015**, 14, 775.
- 8) X. Xi, *et al.*, *Nat. Phys.* **2016**, 12, 139.
- 9) M. M. Ugeda, *et al.*, *Nat. Phys.* **2016**, 12, 92.
- 10) B. Ludbrook, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, 112, 11795.
- 11) S. Ichinokura, *et al.*, *ACS Nano*, **2016**, 10, 2761.
- 12) M. Yamada, *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2012**, 10, 400.
- 13) I. Shiraki, *et al.*, *Surf. Rev. Lett.* **2000**, 7, 533.

- 14) R. Hobara, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 053705.
- 15) L. Van der Pauw, *Philips Technical Review*, **1958**, *20*, 220.
- 16) T. Uchihashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 207001.
- 17) M. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 237001.
- 18) A. Larkin and A. Varlamov, *Theory of Fluctuations in Superconductors*, **2005**, (Clarendon Press).
- 19) 長谷川修司, 平原徹, *表面科学*, **2011**, *32*, 216.
- 20) A.V. Matetskiy, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 147003.
- 21) T. Nakamura, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2018**, *98*, 134505.
- 22) K. Sakamoto, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 096805.
- 23) V. Barzykin and L. P. Gor'kov, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 227002.
- 24) S. Yoshizawa, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 247004.
- 25) R. C. Dynes, V. Narayanamurti and J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *41*, 1509.
- 26) W. Ulmer and W. Kaissl, *Phys. Med. Biol.* **2003**, *48*, 707.
- 27) T. Nakamura, *et al.*, *Applied Surface Science*, accepted.
- 28) T. E. Weller, *et al.*, *Nat. Phys.* **2005**, *1*, 39.
- 29) S. Ichinokura, *et al.*, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 2761.
- 30) K. Kanetani, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2012**, *109*, 19610.
- 31) S. Lara-Avila, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 166602.
- 32) K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi, *Nat. Phys.*, **2009**, *5*, 40.