

最近の研究から

全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) による Ca 挿入 2 層グラフェン
超伝導材料の原子配列解明Study of Structure of Superconducting Ca-intercalated Bilayer Graphene/SiC by
using Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction (TRHEPD)

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻
日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 低速陽電子実験施設
早稲田大学 先進理工学研究科 物理及応用物理学専攻
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 低速陽電子実験施設
東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻

遠藤 由大
深谷 有喜
望月 出海
高山 あかり
兵頭 俊夫*
長谷川 修司

Abstract: The atomic structure of Ca-intercalated bilayer graphene on a SiC(0001) substrate which was recently reported to show superconductivity has been investigated using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD). The analysis has led to the conclusion that Ca atoms are intercalated in the graphene-buffer interlayer, rather than between the two graphene layers as previously assumed. A sample of this structure showed the superconducting transition to be at $T_c^{\text{onset}} = 4$ K. This study is the first to clearly identify the relation between the atomic arrangement and superconductivity in Ca-intercalated bilayer graphene.

Keywords: Ca-intercalated bilayer graphene, superconductivity, TRHEPD, positron diffraction

1. 緒言

グラフェンはグラファイトの原子シートを単離したものである。その 2 次元 (2D) 構造と質量 0 の電子エネルギーバンド (ディラック状態) の存在から生じる特性から、多くの注目を集めている¹⁻³⁾。さらに、グラフェンの超伝導も話題となっている^{4,5)}。バルクグラファイトの層間に原子を挿入 (インターカレート) した層間化合物 (graphite intercalation compound, GIC) の超伝導が観測されて以来、金属ドーピングによって超伝導グラフェンを作る多くの努力が払われてきた⁶⁻¹⁰⁾。特に集中的に研究されてきたのは、GIC の中で最も高い転移温度 $T_c = 11.5$ K を示す、Ca 原子を挿入した C_6Ca の超伝導メカニズムの解明であ

る^{11,12)}。Csányi ら¹¹⁾ は、挿入された Ca 原子からの電子ドーピングが、占有されていない層間バンドを占有することにより、グラファイトに超伝導を誘発するとしている。X 線回折⁹⁾ から、挿入された Ca 原子が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期構造を形成し、炭素層がグラファイトの AB 積層から AA 積層に変わっていることなどがわかっている。

グラフェンを 2 枚重ねた 2 層グラフェンは最も薄いグラファイト構造と見なせるが、その間に Ca 原子を挿入した Ca 挿入 2 層グラフェンは最も薄い C_6Ca 構造と見なすことができる。そこで、超伝導の発現が探究され、最近 SiC (0001) 基板上に作製した Ca 挿入 2 層グラフェンの抵抗が 4 K から急激に低下し、2 K でゼロに達することが見いだされた⁵⁾。その構造も研究されており、走査型トンネル顕微鏡と角度分解光電子分光法 (ARPES) の研究により、バルクの GIC と同様に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性があることが明らかになった¹³⁾。しかし、周期性だけでなくその周期で配列している各原子の座標を決めたり、挿入された Ca 原子がどこにあるかを正確に知ることは難しく、その情報は得られていなかった。バルクの特性和も表面の特性和も原子の種類とその配列で決まっているので、この化合物の超伝導メカニズムを理解するためにも、原子分解能での詳しい原子配列の解析は必須である。

本研究では、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD, トレプト)¹⁴⁻¹⁶⁾ を使用して原子配列を解明した。TRHEPD は

Yoshihiro ENDO (Department of Physics, School of Science, The University of Tokyo), Yuki FUKAYA (Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency), Izumi MOCHIZUKI (Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)), Akari TAKAYAMA (Department of Physics and Applied Physics, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University), Toshio HYODO* (Slow Positron Facility, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)), Shuji HASEGAWA (Department of Physics, School of Science, The University of Tokyo).

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-864-5658, E-mail: hyodot@post.kek.jp

現在, KEK 物質構造科学研究所 低速陽電子実験施設¹⁷⁾において, 世界唯一の装置が稼働し, 成果をあげている. TRHEPD 法は, すべての物質の内部で陽電子のポテンシャルエネルギーが正であることに由来する高い表面感度を有する. すなわち, 陽電子を表面すれすれのある臨界角以下の視射角で入射すると全反射して, 最表面に露出した原子配列だけからの回折パターンが得られる. そのとき内部の情報がかく含まれない. それだけでなく, 臨界角を超えた視射角で入射すると結晶中に侵入するが, そのとき表面寄りの (直進するより浅い) 向きに屈折して進むため, 観察範囲は最表面からシームレスにつながる. (表面感度は, 陽電子が非弾性散乱によって干渉性を失うまでに進む深さで決まる.) このときもデータには視射角で決まる表面下数 Å に絞ったプローブ範囲の情報しか含まれない. 原子配列 (原子座標) の決定には, 回折パターンの形だけでなく回折スポット強度の詳細な解析が不可欠であるが, TRHEPD のデータはこのように最表面近傍の情報しか含まないので, 解析には極めて有利である. 特に本研究のように最表面から 2, 3 層に絞って原子配列を詳しく知りたい場合にはうってつけである. X 線回折や電子回折では, 原子座標を知りたい領域より深い範囲の原子からの情報を含むために, その中から知りたい領域に絞った原子座標を高精度に得るにはさまざまな工夫が必要である.

本研究では, SiC (0001) 表面上に作製した 2 層グラフェン, $T_c^{\text{onset}} = 4 \text{ K}$ の超伝導転移を示す Ca 挿入 2 層グラフェン, および Ca 脱離後の 2 層グラフェンの原子配列を決定した. TRHEPD の実験データをさまざまな構造モデルで計算された結果と比較することで, Ca 原子がグラフェン層間ではなく, グラフェン-バッファ層間に挿入されていることを明らかにした¹⁸⁾.

2. 実験

2.1 試料

2 層グラフェン試料は, n 型 Si 終端 6H-SiC(0001) 基板を超高真空 ($\sim 10^{-7} \text{ Pa}$) 下で 1400°C まで直接電流を流して加熱し, Si 原子を熱脱離させると, 表面に残った C 原子から形成される. 角度分解光電子分光 (ARPES)^{19,20)} を用いてこの試料のブリュイアンゾーンの K 点におけるバンド分散を観測したところ, 2 層グラフェンに特徴的なバンドだけが観測されて他のバンドは見られなかった. このことから, グラフェン層の数は 2 層グラフェンが大部分を占めていると判断した. この試料を KEK 物構研 低速陽電子実験施設の超高真空 TRHEPD 測定チェンバー²¹⁾ に移送し TRHEPD の測定を行った.

その後, そのチェンバー内で Ca を挿入する作業を行った. 表面状態の確認はチェンバーに備えられている反射高速電子回折 (RHEED) システムを用いて行った.

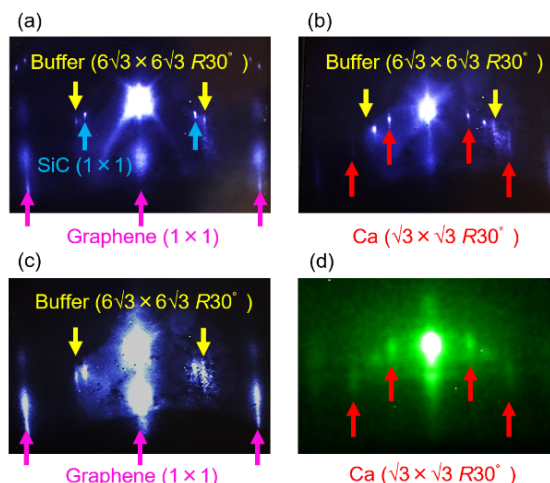


図1 (a) 初期の 2 層グラフェン/SiC (0001), (b) Ca を挿入した 2 層グラフェン, および (c) Ca 脱離後の 2 層グラフェンの RHEED パターン. (d) Ca を挿入した 2 層グラフェンの TRHEPD パターン. (引用文献 18) より転載)

600°C に加熱して表面に吸着した汚染を除去すると, RHEED パターンは図 1(a) のようなグラフェン層と SiC 基板の (1×1) 基本スポットと, グラフェン層と基板の間のバッファ C 層の $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ 超周期に対応するスポットを示した. 超格子スポットは, Si-C 結合をもつ SiC 基板とバッファ層の間の格子不整合に起因する²²⁻²⁵⁾.

金谷らの報告¹³⁾によると, まず初めに 2 層グラフェンに Li を挿入し, さらにアニールしながら Ca を蒸着することで, Li と Ca の置換が生じて Ca による $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 超構造を示すことが知られている. 本研究でも, この方法に従って Ca 挿入 2 層グラフェンを作製した.

Li 原子は, 超高真空 (UHV, $\sim 10^{-8} \text{ Pa}$) 下で Li ディスペンサー (SAES Getters) を使用して室温で蒸着した. Li 原子を挿入した 2 層グラフェンは, 特徴的な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ RHEED パターン²⁶⁾ を示したが, グラフェン上に Li が 3D クラスターを形成していることを示すスポットも見られた. そこで, 約 180°C でアニールして 3D クラスターを形成している過剰な Li 原子を一部脱離させた. この加熱プロセスにより RHEED パターンはより明確になる. その後, 炭素製のクヌーセンセルシステムを使用して, 200°C – 270°C で Ca を蒸着した. この温度範囲は, 過剰な Li 原子の脱離温度よりも高いが, Li が層間に挿入されていることを示す $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ スポットが消失することはなかった. その過程で, グラフェン上の 3D クラスターからのスポットと $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ のストリークとが同時に観察された. その後 280°C – 290°C でアニーリングすると, 3D クラスターからのスポットが弱くなったり消えたりした. この温度範囲は, Li 挿入による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ スポットが消失する温度よ

りわずかに高い。このサイクルを数回繰り返すことにより、Ca 挿入による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ストリークがより明確になった。その状態の RHEED パターンが図 1(b), TRHEPD パターンが図 1(d) である。RHEED パターンでは、0 次ラウエゾーンにバッファ層の $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ スポットが見える。これは、Ca 挿入後でも SiC 基板とバッファ層の間に Si-C 結合が残っていることを示す。このことから、バッファ層と SiC 基板の層間距離は、初期のグラフェン/SiC の値 2.16 \AA ²³⁾ のままであると想定した。

このようにして作った Ca 挿入 2 層グラフェンの TRHEPD 測定を行った後、試料を約 900°C まで加熱して保持し、挿入された Ca 原子を脱離させたところ、図 1(c) に示すように、RHEED パターンから Ca 関連の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ スポットが消えた。(スポット強度はパターン全体が初期の試料よりも弱くなった。) この Ca 原子を脱離した試料についても TRHEPD 測定を行い、一連の測定を終了した。

一方、上記と同じ方法で作った SiC 上の Ca 挿入 2 層グラフェンの電気伝導度を、別の UHV システムでのその場 4 端子電気伝導測定法 (Unisoku USM-1300S)²⁷⁾ を用いて測定した。その結果、図 2 に示すように、抵抗は 4 K で急激に低下し、2.2 K でゼロに達して、Ca 挿入 2 層グラフェンが、一ノ倉ら⁵⁾ によって報告されている超伝導転移をすることが明確に示された。

2.2 TRHEPD 測定

TRHEPD 実験は、KEK の物構研の低速陽電子実験施設 (SPF) で、ライナックベースの輝度強化高強度陽電子ビームを使用して行った。グラフェンの場合の全反射臨界角は、TRHEPD で使う 10 keV の陽電子ビームでは約 2° である²⁸⁾。具体的には、視射角 (θ) を変えて測定した一連の TRHEPD パターンから、鏡面反射点である (00) スポットの強度を θ の関数として抽出したロッキング曲線を用いて解析した^{14,16)}。視射角は、試料を傾斜させることにより、 0.1° ステップで 0.5° から約 6° まで変化させ

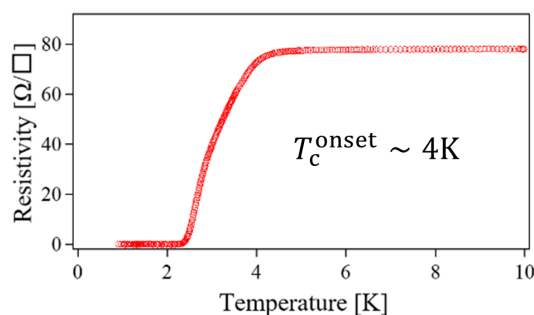


図 2 Ca を挿入した 2 層グラフェンのシート抵抗の温度依存性。(引用文献 18) より転載)

た。試料サイズは $15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ で、陽電子ビームサイズは直径 2 mm 以下であった。

TRHEPD のロッキング曲線は、まず一波条件 (one-beam condition)²⁹⁾ を満たす方位から測定し、次に多波条件 (many-beam condition) を満たす方位から測定した。本実験では、前者は $[1\bar{1}00]$ から 7.5° ずれた方位、後者はちょうど $[1\bar{1}00]$ 方位からの入射である。一波条件は、面内の原子配列に依存する回折が起きにくいように入射の方位角を対称性の高い位置から適切な値だけずらしている。データは、グラフェン面に垂直な $\langle 0001 \rangle$ 方向の層間距離と各層内の原子の種類とその数密度の情報だけを含む。これに対して多波条件のデータは、一波条件の情報に加えて面内の原子配列の情報も含む。

バルクのグラファイトに Ca 原子を挿入すると、グラファイト層の積層が AB 型から AA 型に変化することが知られている²⁴⁾。図 3 にその様子を示す。AB 型積層では隣接するグラファイト層が $[11\bar{2}0]$ 方向に格子定数の $1/\sqrt{3}$ だけシフトしているが、AA 型積層ではシフトせずにグラファイト層が積み重ねられる。構造上の類似から、2 層グラフェンに Ca を挿入したときも同様の積層構造の変化が起きると予想されていた。回折現象はビームの入射方向に垂直な面内構造に敏感であるため、この積層のちがいを区別できるように、多波条件のビームはグラフェンのシフトの方向と垂直な $[1\bar{1}00]$ 方向から入射した。この一波条件と多波条件の方位も図 3 に示してある。

まず一波条件で得たロッキング曲線を解析して層間距離の情報を得てから、得られた値を固定して多波条件のロッキング曲線を解析し、面内原子配列の情報を得た。次のように定義される信頼度係数 (R 因子)^{14-16,30)} を適合度の指標として使用して、測定されたロッキング曲線と

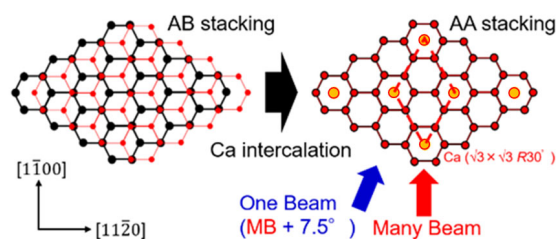


図 3 (左) AB 積層のバルクグラファイトの 2 層と (右) AA 積層に変化した Ca を挿入した C_6Ca 。2 層グラフェンも左のように AB 積層である。Ca を挿入した 2 層グラフェンは C_6Ca と同じ右のような AA 積層と考えられていた。TRHEPD 測定の際の一波 (one beam) 条件と多波 (many beam) 条件のビーム入射方向を、それぞれ赤と青の矢印で示す。(引用文献 18) より転載)

計算されたロッキング曲線の差を最小にすることにより、原子配列を最適化した。

$$R = \sqrt{\sum_i [I_{\text{exp}}(\theta_i) - I_{\text{cal}}(\theta_i)]^2} \times 100 (\%)$$

ここで $I_{\text{exp}}(\theta_i)$ と $I_{\text{cal}}(\theta_i)$ はそれぞれ、視射角 θ_i における実験と計算による回折スポットの強度であり、

$$\sum_i I_{\text{exp}}(\theta_i) = \sum_i I_{\text{cal}}(\theta_i) = 1$$

のように規格化してある。

3. 結果と考察

3.1 一波条件の TRHEPD 測定による表面に垂直な座標 (層間距離) の決定

SiC (0001) 表面上に成長させた 2 層グラフェン、Ca を挿入した 2 層グラフェン、および Ca 脱離した後の 2 層グラフェンの構造を決定した。図 4(a) に概略を示すように、SiC 上の 2 層グラフェン (0001) は、SiC 基板との間に共有結合を残すグラフェン様バッファ層をもち、合計 3 つの炭素原子層から構成されている。Ca を挿入したときの構造を決定するのが本研究の主目的であるが、図 4(b)–(d) に模式的に示す 3 つの構造の可能性を調べた。Ca 原子の挿入位置はそれぞれ、(b) グラフェン–グラフェン間 (モデル 1)、(c) グラフェンバッファ層間 (モデル 2)、および (d) 両方の層の間 (モデル 3) である。バルク GIC である CaC_6 の構造との類似性から、これまで想定されていたのはモデル 1 である。

まず、一波条件でのロッキング曲線を解析した。図 5(a), (c), (e) に示されているのは、実験と計算で得られたロッキング曲線で、後者は $\sin \theta$ (θ は視射角) を乗

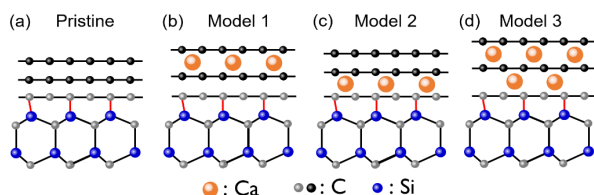


図 4 ロッキング曲線を計算した構造モデルの概略図。(a) Ca 原子挿入前の初期 2 層グラフェン、(b) グラフェンの中に Ca 原子が存在するモデル。(c) 下のグラフェン層とバッファ層の間に Ca 原子が存在するモデル。(d) 両方の層間に Ca 原子が存在するモデル。なお、2 層グラフェンの積層の違いは無視して描いている。(引用文献 18) より転載)

ずることにより、有効試料サイズを補正している。この解析から、層間距離とその不確かさ³¹⁾ が得られた。バッファ層は TRHEPD ロッキング曲線への寄与が表面層よりもはるかに低い^{14–16)} ので、その原子配列はグラフェンとほぼ同じであると仮定して解析した (実際にはグラフェンと違って約 0.4 Å 未満の座屈が存在するとされている^{23,25,32,33)})。

3.1.1 作ったままの 2 層グラフェンの層間距離

図 5(a) の作ったままの 2 層グラフェンの解析結果を、図 5(b) に示す。念のため、バッファ層の上にグラフェン層が一部の領域で 3 層あると仮定して、各層の C 原子の被覆率 (層内の原子数密度) もパラメタとし、下のグラフェン層の密度については 0.7 ML–1.0 ML、その上のグラフェン層の密度も 0.7 ML–1.0 ML、一番上のグラフェン層の密度は 0.0 ML–0.3 ML の範囲で変化させて解析した。ARPES の測定からすでに 2 層グラフェンが最も確からしいとわかっていたのでこの範囲に限った。結果として、下の層から順に 1.00 ML, 0.97 ML, 0.03 ML の被覆率が得られ、ARPES の結果を支持した。層間距離はバッファ層と下のグラフェンの間が (3.18 ± 0.14) Å, 下のグラフェンと真ん中のグラフェンの間が (3.38 ± 0.06) Å, 真ん中のグラフェンとその上の微量のグラフェン層の間は (3.66 ± 0.63) Å であった。これらの値は、光電子回折³¹⁾ および X 線回折³⁴⁾ から導出された値である、グラフェン–グラフェン: (3.48 ± 0.10) Å および (3.40 ± 0.05) Å, グラフェン–バッファ: (3.24 ± 0.20) Å および (3.40 ± 0.10) Å

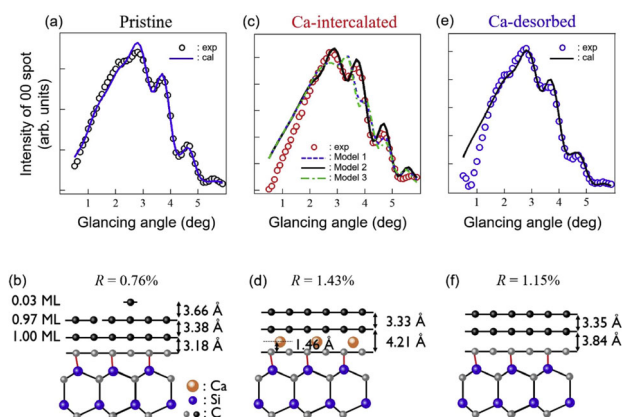


図 5 上段は一波条件での TRHEPD ロッキング曲線。計算曲線は、(a) 初期 2 層グラフェン、(c) Ca を挿入した 2 層グラフェン、(e) Ca 脱離後の 2 層グラフェン。下段は解析結果の概略図 (b) 最初の 2 層グラフェン/SiC (0001)、(d) Ca を挿入した 2 層グラフェン、(f) Ca 脱離後の 2 層グラフェン。一波条件での結果は積層のちがいは影響されないため、この図の積層は意識せずに描いてある。(引用文献 18) より転載)

と、不確かさ $< 0.2 \text{ \AA}$ の範囲で一致している。

3.1.2 Ca を挿入した 2 層グラフェンの層間距離

図 5(c) は、Ca を挿入した 2 層グラフェンのロッキング曲線を示す。青 (破線)、黒 (実線)、および緑 (鎖線) の曲線は、図 4 のモデル 1-3 を最適化したものに対する計算結果である。全反射領域 (視射角 $< 2^\circ$) で、実験データはどの計算曲線からも外れている。これは、Ca 挿入によって引き起こされた最上部グラフェン層の乱れによるものと考えられる。このため Ca 挿入および脱離した 2 層グラフェンの構造の評価における R 因子の計算は全反射領域のデータを除外して行った。その結果、図 5(c) の黒い実線 (モデル 2) が実験曲線と最もよく一致した (視線角度 $> 2^\circ$ での $R = 1.43 \%$)。これは、Ca 原子がグラフェンとバッファ層の間にのみ挿入されていることを示す。具体的な層間距離は、図 5(d) に示すように、下からバッファ層とグラフェンの間が $(4.21 \pm 0.11) \text{ \AA}$ 、グラフェンとグラフェンの間が $(3.33 \pm 0.16) \text{ \AA}$ であった。Ca 原子はバッファ層から $(1.46 \pm 2.24) \text{ \AA}$ だけ上にある。Ca が挿入されている層間の距離はバルク CaC_6 のそれ (4.5 \AA^{24}) に近く、Ca が挿入されていない層間の距離は、元の 2 層グラフェンとほとんど同じである。

3.1.3 Ca 原子を脱離した後の 2 層グラフェンの層間距離

図 5(e) の白丸は、Ca を脱離した後の 2 層グラフェンのロッキング曲線を示す。その形状は、最初の 2 層グラフェンで測定された図 5(a) の曲線と似ているが少し異なる。全反射領域の値が低くなったのは、最上層のグラフェン層に乱れが生じたことを示している。視射角が 2° を超える領域での形状のわずかな変化は、層間距離が変化したことを示している。実際、グラフェンとバッファ層の距離は図 5(f) に示すように元の状態よりも大きくなっており、グラフェン-グラフェン距離は $(3.35 \pm 0.21) \text{ \AA}$ 、グラフェン-バッファ層間の距離は $(3.84 \pm 0.14) \text{ \AA}$ であった (視線角度 $> 2^\circ$ の領域で $R = 1.15 \%$)。この結果は、インターカレーション後に Ca を脱離しても不可逆的な構造変化、つまり層間距離の拡大が残ったことを示している。

3.2 多波条件の TRHEPD 測定による積層構造の決定

次に、多波条件でのロッキング曲線を解析した。図 6(a) は、作ったままの 2 層グラフェンのロッキング曲線の測定と計算の結果を示している。計算曲線は、バッファ層から順に AAA 積層と ABA 積層を仮定して最適化した。多波条件のデータは期待通り、積層構造による明確なちがいを示した。ABA 積層の計算曲線は実験データによく合っており ($R = 1.06 \%$)、AAA 積層は視射角 4° - 5° で大きく外れている ($R = 3.03 \%$)。このちがいは、2 つのグラフェン層から散乱された陽電子波が、グラフェン格子が横方向にシフトした ABA 積層では打ち消しあうように干渉するが、AAA 積層の場合は強めあうように干渉するためである。ABA 積層はエネルギー的に安定した構造³⁵⁾

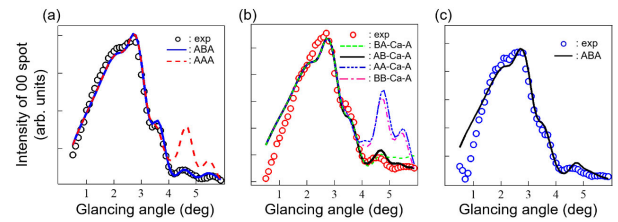


図 6 多波条件での TRHEPD ロッキング曲線。計算曲線は、(a) 初期の 2 層グラフェン、(b) Ca を挿入した 2 層グラフェン、(c) Ca 脱離後の 2 層グラフェン。(引用文献 18) より転載)

とも一致している。

図 6(b) は、Ca を挿入した 2 層グラフェンの多波条件下での実験ロッキング曲線と、積層構造を変えて計算した結果である。積層の順序は、バッファ層を A として、上から下に、Ca 原子の位置も含めて示してある。たとえば、「AB-Ca-A」は、上層のグラフェンがバッファ層と同じ A、その下のグラフェンが B で、Ca 原子がグラフェンとバッファ層の間に挿入されていることを示す。バッファ層から Ca 原子までの距離はグラフェン層からの距離よりも近いので、Ca 原子はバッファ層の六方格子の中心に配置される (そうでない場合、Ca 原子と C 原子の重なりにより構造がエネルギー的に不安定になる)。解析の結果「AB-Ca-A」積層 (黒色実線) が実験データと最もよく一致し ($R = 1.70 \%$)、「BA-Ca-A」 ($R = 2.07 \%$) 積層 (緑色破線) よりももっともわかった。これは、バルクのグラファイトの場合とは異なり、Ca 挿入によって、図 3 のようなグラフェン層の積層シフトは発生しないことを示唆している。

図 6(c) は、Ca が脱離した後の 2 層グラフェンの多波条件での同様の結果を示す。計算曲線は、図 4(a) に示す初期の 2 層グラフェンを、積層についてはバッファ層を含む ABA 積層を仮定して最適化した。得られた曲線は、 2° を超える視線角度での実験データとよく一致している。図 6(a) と比べて全反射領域の値が低くなっていて、視線角度が 2° を超える領域で形状がわずかに違っているのは、3.1.3 で図 5(a) と (c) のちがいについて述べたように、上層のグラフェン層に乱れが生じたことと、Ca 挿入により層間距離が不可逆的に変化したことによる。

4. 結論

図 7 に、(a) SiC (0001) 上に作製した 2 層グラフェン、(b) それに Ca 原子を挿入したもの、(c) その後 Ca 原子を脱離したものについて、本研究で決定した構造をまとめた。Ca 原子はグラフェン層の間ではなく、グラフェン層とバッファ層の間に挿入されていることが明確にわかっ

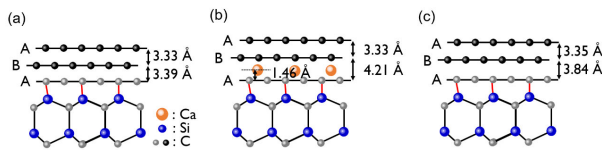


図7 決定した (a) 2 層グラフェン/SiC (0001), (b) Ca を挿入した 2 層グラフェン, (c) Ca 脱離後の 2 層グラフェンの構造の概略図。バッファ層と 2 層グラフェンの積層についても、記号 A と B によって示している。(引用文献 18) より転載)

た。これは、超伝導を発現する SiC 上の Ca 挿入 2 層グラフェンの原子配列を初めて明らかにしたものであり、Ca 原子を挿入したことによる超伝導発現機構のバンド計算による解明にとって重要なステップである。この構造は、超伝導の発現にとって上層のグラフェン層がほとんど寄与していない可能性を示唆している。このことから、SiC 上の単層グラフェンでも超伝導が発現する可能性が予想され、その後、それが実験で示された³⁶⁾。Ca を挿入した単層グラフェンは、超伝導と Dirac 電子が共存できるシステムになることも期待される。

謝 辞

グラフェン層の数を ARPES で確認するための有用な議論と実験の支援をいただいた東京大学物性研究所の飯森氏と佐賀大学シンクロトロン光応用センターの今村氏に感謝します。この研究は、KEK の物質構造科学研究所の PF 共同利用・提案番号 2017G519 によって行われました。

参 考 文 献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: *Science* **306** (2004) 666.
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: *Nature* **438** (2005) 197.
- 3) K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim: *Science* **315** (2007) 1379.
- 4) Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero: *Nature* **556** (2018) 43.
- 5) S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, S. Hasegawa: *ACS nano* **10** (2016) 2761.
- 6) Y. Koike, H. Suematsu, K. Higuchi, S. Tanuma: *Physica B+C* **99** (1980) 503.
- 7) T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper: *Nat. Phys.* **1** (2005) 39.

- 8) I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov, A. V. Palmichenko: *Solid State Commun.* **64** (1987) 12.
- 9) N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J. F. Maréché, P. Lagrange, G. Loupias: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 087003.
- 10) K. Sugawara, T. Sato, T. Takahashi: *Nat. Phys.* **5** (2009) 40.
- 11) G. Csányi, P. B. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard, B. D. Simons: *Nat. Phys.* **1** (2005) 42.
- 12) M. Calandra, F. Mauri: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 237002.
- 13) K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, T. Takahashi: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** (2012) 19610.
- 14) Y. Fukaya, A. Kawasuso, A. Ichimiya, T. Hyodo: *J. Phys. D-Appl. Phys.* **52** (2019) 013002.
- 15) Y. Fukaya, *Diffraction: in Monatomic Two-dimensional Layers: Modern Experimental Approaches for Structure, Properties, and Industrial Use* (ed. by I. Matsuda, Elsevier, 2018) p. 76.
- 16) 兵頭 俊夫: *固体物理* **53**, No. 11 (2018) 705.
- 17) <https://www2.kek.jp/imss/spf/>
- 18) Y. Endo, Y. Fukaya, I. Mochizuki, A. Takayama, T. Hyodo, S. Hasegawa, *Carbon* **157** (2020) 857.
- 19) K. Sugawara, K. Kanetani, T. Sato, T. Takahashi: *AIP Adv.* **1** (2011) 022103.
- 20) T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 206802.
- 21) M. Maekawa, K. Wada, Y. Fukaya, A. Kawasuso, I. Mochizuki, T. Shidara, T. Hyodo: *Eur. Phys. J. D* **68** (2014) 165.
- 22) Y. Hisada, K. Hayashi, K. Kato, T. Aoyama, S. Mukainakano, A. Ichimiya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 2211.
- 23) L. H. de Lima, A. de Siervo, R. Landers, G. A. Viana, A. M. B. Goncalves, R. G. Lacerda, P. Häberle: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 081403.
- 24) N. Emery, C. Hérold, J. F. Maréché, P. Lagrange: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 044102.
- 25) M. Conrad, J. Rault, Y. Utsumi, Y. Garreau, A. Vlad, A. Coati, J.-P. Rueff, P. F. Miceli, E. H. Conrad: *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 195304.
- 26) Y. Endo, S. Ichinokura, R. Akiyama, A. Takayama, K. Sugawara, K. Nomura, T. Takahashi, S. Hasegawa: *J. Phys.-Condens. Matter* **30** (2018) 305701.
- 27) M. Yamada, T. Hirahara, R. Hobara, S. Hasegawa, H. Mizuno, Y. Miyatake, T. Nagamura: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **10** (2012) 400.
- 28) Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, S. Shamoto: *Carbon* **103** (2016) 1.
- 29) A. Ichimiya: *Surf. Sci.* **192** (1987) L893.
- 30) Y. Fukaya, Y. Shigeta, K. Maki: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 13000.
- 31) I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, K. Wada, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Shidara, K. Asakura, T. Hyodo: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 7085.
- 32) I. Razado-Colambo, J. Avila, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, D. P. Woodruff, M. C. Asensio: *Sci. Rep.* **8** (2018) 10190.
- 33) J. D. Emery, B. Detlefs, H. J. Karmel, L. O. Nyakiti, D. K. Gaskill, M. C. Hersam, J. Zegenhagen, M. J. Bedzyk: *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 215501.
- 34) A. Ruammaitree, H. Nakahara, K. Akimoto, K. Soda, Y. Saito: *Appl. Surf. Sci.* **282** (2013) 297.
- 35) E. Mostaani, N. D. Drummond, V. I. Fal'ko: *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 115501.
- 36) 遠藤 由大: 博士論文 (東京大学, 2019) .

(2020 年 10 月 2 日受付)

著者紹介



遠藤 由大: 2020 年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了。同年から日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所, 研究員。専門は 2 次元材料の物性科学。



深谷 有喜: 2003 年日本原子力研究所 (現, 日本原子力研究開発機構) 先端基礎研究センター博士研究員。現在, 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究主幹。専門は表面物理, 陽電子・電子回折。



望月 出海: 2010 年横浜市立大学国際総合科学研究科博士後期課程修了 (博士 (理学))。2010 年日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター博士研究員。2012 年から現所属。専門は表面科学。趣味はヨット。最近の研究は高輝度・高強度陽電子ビーム回折法の開発と表面研究への応用。



高山 あかり: 1985 年生まれ。2013 年東北大学理学研究科物理学専攻修了 (理学博士)。東京大学理学系研究科物理学専攻の助教を経て, 2018 年 4 月より現所属 (専任講師), 2020 年より現職。専門は角度分解光電子分光, 表面物理学。



兵頭 俊夫: 1971 年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程退学。東京大学大学院総合文化研究科・教養学部教授, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所特別教授を経て, 現在, 同ダイヤモンドフェロー。東京大学名誉教授。理学博士。専門は陽電子科学, 表面科学, 放射線計測, 物理教育。



長谷川 修司: 1985 年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。(株)日立製作所基礎研究所を経て, 1990 年東京大学理学部物理学助手, その後, 助(准)教授を経て, 現在は同教授。公益社団法人物理オリンピック日本委員会理事長を兼務。専門は表面物理学。