

論文の内容の要旨

論文題目 超高真空中でのその場電気伝導測定を用いた 半導体表面上の原子層超伝導の研究

(Atomic Layer Superconductors on Semiconductor Surfaces
Studied by *in situ* Electrical Transport Measurements
in Ultrahigh Vacuum)

氏名 一ノ倉 聖

本論文は、半導体基板上にエピタキシャル成長によって作製した単、2原子層物質について電気伝導測定によって超伝導を検出し、その特性を論ずるものである。

半導体基板上への分子線エピタキシーにおいて表面と同程度の数の金属原子を蒸着した場合には、金属原子の様々な周期的配列、すなわち「表面超構造」が形成される。このような表面超構造は、真空中では良く定義された原子構造及び電子状態を持つが、ひとたび大気に暴露すると容易に破壊されてその性質を失ってしまう。従って、超高真空中で試料を作製して「その場」で測定を行う必要があり、走査トンネル顕微鏡 (STM)、角度分解光電子分光 (ARPES) を代表とする表面分析手法によって詳細が明らかとされてきた。

特に、ARPES は Fermi 面形状に関する情報を与えるとともに、電子格子相互作用の大きさも見積もることができ、超伝導の発現を予測する強力な手段である。表面超構造においては近年の ARPES 測定技術の発展により多くの成果が挙げられており、多くが Rashba 効果によるスピン分裂などの特異な電子状態を持つことが示されている。そのような系で超伝導が発現した場合、実験的に観測された電子状態に基づき「空間反転対称性の破れた超伝導」の性質を議論することができる。しかし、ARPES で測定できる温度範囲は年々拡大しているものの、10 K 以下に到達した例は限られている。高温超伝導体であれば十分に超伝導ギャップを観測することができ、波数分解によって異方性の詳細を明らかとすることができるが、通常フォノン機構超伝導体は転移温度が高々数 K であるため、光電子分光によって超伝導ギャップを直接観測することはできない。

本研究では、超高真空中の低温電気伝導測定を用いることによってその問題を解決した。ARPES 測定から強い電子格子相互作用が見出された物質群について電気伝導測定を行い、Si(111) - 6×6 - Tl 構造、Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造、Ca-2層グラフェン層間化合物の3種類の系について超伝導を検出した。

Tl 単原子層被膜 Si(111) - 6×6 - Tl

Si(111) 表面に形成される Tl 単原子層構造 Si(111) - 1×1 - Tl は Rashba 効果を示すことから注目されていたが、基本的にはバンド絶縁体的であるために電気伝導性の研究は進んでいなかった。しかし、さらに Tl

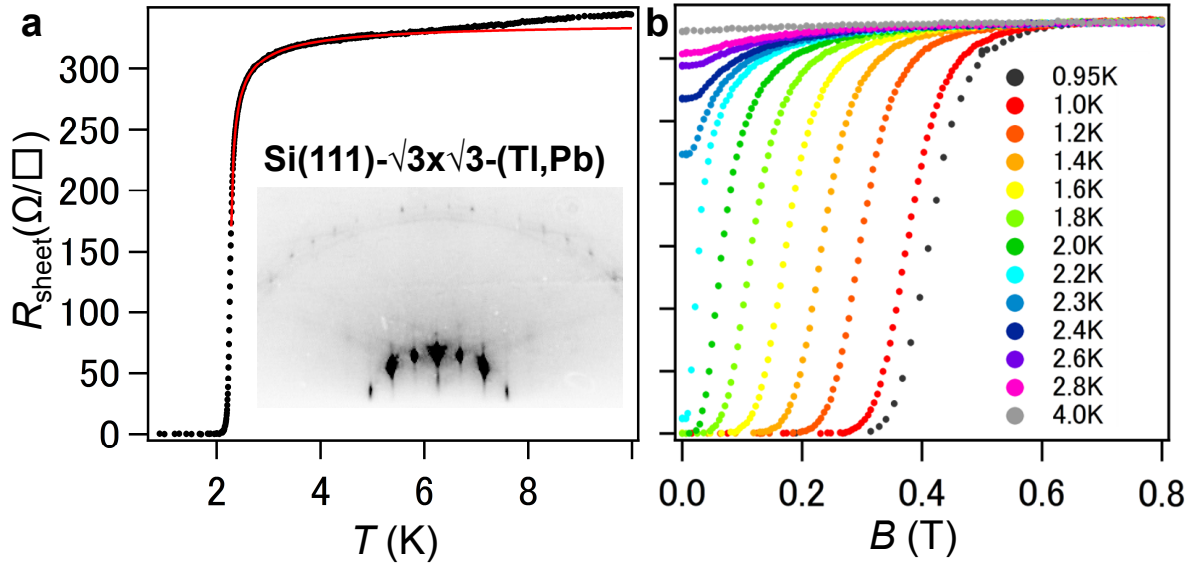


図1 Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) の面抵抗の温度、磁場依存性 $R_{\text{sheet}}(T, B)$ 。a, ゼロ磁場での温度変化。黒が測定点、赤の実線が熱揺らぎの効果を取り入れたフィッティング。(挿入図) 測定された試料の反射高速電子回折図形。b, 一定温度での磁場変化。

を蒸着すると第1層と incommensurate で金属的な電子状態を持つ第2層が形成される¹。Incommensurate な結合を反映して 6×6 超周期のモアレが見られるため、Si(111) - 6×6 - Tl 構造と呼ばれる。この Si(111) - 6×6 - Tl 構造第2層のバンド分散について、温度依存性の解析を行うと大きな電子格子相互作用定数 $\Lambda = 1.86$ を持つことがわかった。バルク Tl と同等の Debye 温度を持つと仮定すると $T_c = 7.9 - 8.9$ K での超伝導転移が予測される。

本研究で Si(111) - 6×6 - Tl 構造の試料作製及び電気伝導測定を行うと、 $T_c = 0.96$ K の超伝導転移を観測した。転移温度よりも高温から抵抗の減少が見られ、2次元超伝導に特徴的な振幅揺らぎの影響と考えられる。 $T_c = 0.96$ K は、ARPES によって求められた電子格子相互作用による予測よりも低い。この原因としては、Debye 温度のバルク値からの低下が、構造欠陥に由来する乱れによる抑制が考えられる。実際、常伝導抵抗は 7.6 k Ω であり、Cooper 対の量子化抵抗 $h/4e^2 = 6.5$ k Ω よりも大きい。この抵抗は乱れ誘起超伝導-絶縁体の臨界点として知られており²、作製した Si(111) - 6×6 - Tl 構造が絶縁体転移点近傍にあることを示している。このことは磁場中で絶縁体転移を観測したことによって確かめられた。

Rashba 系単原子層構造 Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb)

Grunev らは Si(111) 面上に様々な単原子層合金を作製して ARPES 測定を行い、Si(111) - 1×1 - Tl に Pb を加えて作製される Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造が大きく Rashba 分裂した2組の金属的バンド分散を持つことを示した³。これらの合計4本の分散について Si(111) - 6×6 - Tl 構造と同様に電子格子相互作用の大きさを見積もると、そのうちの1つで $\Lambda = 1.58$ と大きな電子格子相互作用定数が観測された。Rashba 効果の存在は空間反転対称性の破れが影響していることを意味しており、エキゾチック超伝導の発現が期待される。しかし、Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造の Fermi 面はスピン構造、電子格子相互作用ともに異方的で複雑であり、単純な Rashba モデルを用いた予測が成り立つことは自明でない。まず、この系において超伝導が発現するか否かを検証し、そして Fermi 面上でどのように Cooper 対が形成されるかを明

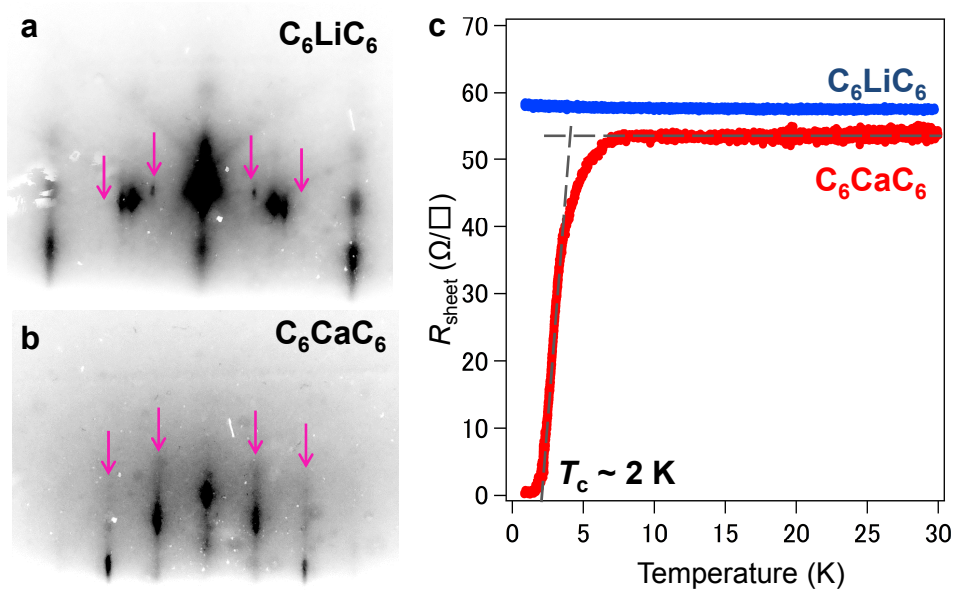


図2 2層グラフェン層間化合物 C_6LiC_6 、 C_6CaC_6 に関する実験結果。a, b 本研究で作製した試料の反射高速電子回折図形。a, C_6LiC_6 、b, C_6CaC_6 . c, C_6LiC_6 (青) と C_6CaC_6 (赤) の面抵抗の温度依存性。 C_6LiC_6 は弱局所的な傾向を示している。 C_6CaC_6 は $T_c = 2$ K で超伝導転移を示した。点線は高温側と低温側からの超伝導秩序が始まる温度 T_{onset} は約 4 K。

らかとするため、本研究で $Si(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ - (Tl, Pb)$ 構造の試料作製及び電気伝導測定を行った。

その結果、図 1 a に示すように超伝導転移が観測された。2次元性が現れており、高温から緩やかに抵抗が減少する。この振る舞いは熱揺らぎを取り入れた理論式^{4,5}でフィッティングでき(図 1 a の赤線)、超伝導転移温度は $T_c = 2.3$ K と見積もられた。この転移温度を ARPES によって求められた電子格子相互作用から予測される温度と比較すると、大きな電子格子相互作用定数 $\Lambda = 1.58$ を持つ電子状態において超伝導が発現していることがわかった。この電子状態は、 $\Delta E_R = 250$ meV と大きくスピン分裂した分散の一方であり、転移温度から見積もられる超伝導ギャップ $\Delta(0) = 0.34 - 0.42$ meV よりもスピン軌道相互作用エネルギーが大きい状況が実現している。従って、空間反転対称性の破れた超伝導としての性質を示すことが期待される。面直磁場に対する上部臨界磁場は $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.67 \pm 0.02$ T であり、BCS 理論から予想される Pauli 限界を上回る臨界磁場は見られなかったが(図 1 b)、面内磁場においては GaAs 上の Pb 単原子層膜のように、巨大な臨界磁場が期待される⁶。

Ca-2層グラフェン層間化合物

単層グラファイトであるグラフェンは、2004年に Novoselov らによってスコッチ・テープを用いて単離されて以来⁷、燎原の火のように世界中に研究が広がった。その理由は、一つには異常量子ホール効果を始めたとした特異な輸送特性であり、高い移動度や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いる。

グラファイトにおいてはアルカリ金属やアルカリ土類金属をインターカレーションすることによって超伝導が発現する。その起源は、強い電子格子相互作用を持つ層間電子状態であると言われている⁸。グラフェンにおいても金属ドーピングによる超伝導化を目指した研究が盛んに行われた。しかし、それらの元素は反応性が

高く、大気中での取り扱いが困難であるため、伝導現象の観測は行われていなかった。

本研究では、ARPES 測定⁹ と第一原理計算^{10,11} による研究が進んでいた Ca-2 層グラフェン層間化合物 (C_6CaC_6) に着目した。2 層グラフェンについては、これまで Li, Ca, Rb のインターカレーションの報告があり、このうち Ca, Rb において層間電子状態が占有状態となり、超伝導の発現が予測されている。

超高真空中で 2 層グラフェンに Ca をインターカレートして電気伝導測定を行うと、図 2b の赤に示すように $T_c = 2$ K の超伝導転移を観測した。比較のために Li をインターカレートした試料 (C_6LiC_6) の電気伝導測定を行ったが、図 2b の青のように、最低温度まで常伝導を示した。このことは ARPES 測定による予測と一致し、2 層グラフェンにおいても層間電子状態が超伝導の発現の鍵を握っていることを示している。また、複数の C_6CaC_6 試料の電気伝導測定結果と RHEED 強度を比較すると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 構造に由来する回折点の強度が大きいほど試料はゼロ抵抗に近づき、インターカレートした Ca の結晶性が超伝導特性に影響することが明らかとなった。

本研究は Vladivostok の Far Eastern Federal University、及び東北大学高橋研究室との共同研究で行われた。前者から Si(111) - 6×6 - Tl 構造、Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - (Tl, Pb) 構造に関する STM, ARPES データの提供を受け、後者からは 2 層グラフェン基板の提供を受けた。試料作製、及び電気伝導測定は長谷川研究室に設置されている反射型高速電子回折 - 極低温 4 端子電気伝導測定超高真空装置において独自に行った。

参考文献

- [1] L. Vitali, M. Ramsey and F. Netzer: *Surface Science* **452** (2000) L281.
- [2] R. Fazio and G. Schön: *Physical Review B* **43** (1991) 5307.
- [3] D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. A. Yakovlev, A. Y. Tupchaya, S. V. Ereemeev, E. V. Chulkov, J.-P. Chou, C.-M. Wei, M.-Y. Lai, *et al.*: *Scientific Reports* **4** (2014) .
- [4] A. Larkin and A. Varlamov: *Theory of Fluctuations in Superconductors* (Clarendon Press, 2005).
- [5] R. S. Thompson: *Physical Review B* **1** (1970) 327.
- [6] T. Sekihara, R. Masutomi and T. Okamoto: *Physical Review Letters* **111** (2013) 057005.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, , I. Grigorieva and A. Firsov: *Science* **306** (2004) 666.
- [8] G. Csányi, P. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard and B. Simons: *Nature Physics* **1** (2005) 42.
- [9] K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi and T. Takahashi: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109** (2012) 19610.
- [10] I. Mazin and A. Balatsky: *Philosophical Magazine Letters* **90** (2010) 731.
- [11] R. Jishi, D. Guzman and H. Alyahyaei: arXiv preprint arXiv:1107.1845.