

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18986

研究課題名(和文) グラフェン超伝導体およびグラフェンナノリボン超伝導体開発

研究課題名(英文) Fabrication of graphene/graphene-nanoribbon superconductors

研究代表者

菅原 克明 (Katsuaki, Sugawara)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：70547306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン超伝導体およびグラフェンナノリボン超伝導体を実現するための金属被覆グラフェン材料を作製し、高分解能ARPESによってそれらの超伝導発現機構に関する研究を行った。その結果、ポタシウム(K)金属被覆グラフェンにおいて、 2×2 の超周期構造によって折り返されたディラック電子状態および新たな自由電子的な2次元電子ガスを観測した。この電子状態は、GICsにおいて超伝導を発現するのに重要な電子状態として知られ、さらにその電子状態がフェルミ準位近傍でディラック電子状態と混成している可能性を見出した。すなわち、ディラック電子および自由電子状態の混合状態にとって超伝導が発現している可能性が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで世界中の研究者誰もが原子層グラフェンの超伝導化が実現出来なかった背景を考慮すると、本研究によって、ディラック電子状態のみならず自由電子的2次元電子ガスの両方が必要であるという研究結果を得られたことは、今後グラフェンにおける新たな新規物性を誘起する上で重要な成果と考えていえる。

グラフェンやグラフェンナノリボンは「強固、軽量、高熱伝導、フレキシブル、透明、高電気伝導」と様々な機能性を有しているが、それらの一つ高電気伝導性を超伝導に置き換えることができれば、量子コンピューターなどの産業応用に多大な影響を与えるだけでなく、今後のグラフェン超伝導の研究が世界的に広がることが期待できる。

研究成果の概要(英文)： To realize monolayer graphene and graphene-nanoribbon superconductors and the mechanism of superconducting transition, I have fabricated a alkali-metal-coated monolayer graphene and graphene nanoribbon by molecular-beam epitaxy and performed high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). After depositing a potassium atom onto a monolayer graphene substrate, we found not only a folded Dirac-electron state due to a periodic potential of 2×2 superstructure but also a novel free-electron like two-dimensional electron gas. It has been well known that the free-electron like state plays an important rule for a superconductivity in graphite intercalation compounds (GICs). Surprisingly, I found that the folded Dirac-electron state and free-electron like state may be hybridized near the Fermi levels. These results suggests that the superconductivity in the metal coated graphene materials is induced by hybridization between Dirac electron and free-electron like state.

研究分野： グラフェン

キーワード： グラフェン グラフェンナノリボン 超伝導 ARPES

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

積層グラファイトから1層抜き出した単層グラファイト(グラフェン)において、キャリアの有効質量がゼロ(ディラック電子)であるとともに特異な量子現象が報告された結果、グラフェン関連の研究が世界中で盛んに行われている。これまでの研究によってグラフェンは、「強固、軽量、高熱伝導、フレキシブル、透明、高電気伝導」といった非常に優れた原子層材料であると認識される一方、興味深い物性の一つである超伝導を誘起することが難しいと理解されてきた。また、グラフェンの幅をナノスケールまで狭めることで1次元性を持たせたグラフェンナノリボンの超伝導化も同様である。これらの材料が超伝導を発現しない理由は、グラフェンが持つ低キャリア性によるクーパー対形成の抑制が考えられる。しかしながら、これらに金属原子を被覆し電子キャリアを供給することが可能となれば、超伝導が発現する可能性は十分にある。またグラフェンナノリボンの超伝導化も実現できれば、これまで未開拓な1次元超伝導の発現機構解明を世界に先駆けて進めることが可能となる。

2. 研究の目的

有効質量ゼロのディラック電子をもつグラフェン(単層グラファイト)の超伝導化およびその起源を明らかにすることを目的として本研究では、グラフェン超伝導体およびグラフェンナノリボン超伝導体を実現するための金属被覆グラフェン・グラフェンナノリボンを作製し、それらの電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)によって明らかにする。得られた実験結果からそれらの超伝導の可能性と発現機構の解明を行うことで、超伝導等の特異物性をディラック電子との関連性から解明する。

3. 研究の方法

本研究では、既存の真空チェンバーに排気速度が高いイオンポンプ設置、アルカリ金属カリウム(K)の蒸着が可能な蒸着源の作製などを行うことで、分子線エピタキシー法を基本としたグラフェン関連材料作製装置の建設を行った。その後、分子線エピタキシー法によって作製した金属被覆グラフェンなどの電子状態を ARPES を用いて研究を行った。

4. 研究成果

(1)金属被覆グラフェンの作製および電子状態の研究(論文執筆中)

これまで報告されていない金属被覆グラフェンの作製を行い、その電子状態について角度分解光電子分光によって研究を行った。まず試料作成に関しては、大面積かつ高配向な単層グラフェンの作製を行った。本研究で用いたグラフェン作製法は、半導体 SiC 基板を Ar ガス雰囲気中で加熱する熱分解法と水素原子を挿入する水素終端法を用いた。SiC の加熱処理を行う際の温度をパイロメーターによって精密に制御することで、SiC 表面にバッファー層を作製した。その後、水素原子を SiC とバッファー層間に挿入することで、フリースタANDINGな単層グラフェンをするすることで、基板との影響を最大限に抑えた(図1)。その後、単層グラフェン表面上に、アルカリ金属のカリウム(K)が含まれているディスペンサーを超高真空装置内で加熱することによって蒸着することで金属被覆グラフェンの作製を行った。得られた金属被覆グラフェンにおいて高分解能 ARPES 実験を行ったところ、Li 金属被覆グラフェンでは Li 原子からの電子ドーピングによるディラック電子状態の化学ポテンシャルシフトを観測した。その一方、K 金属被覆グラフェンにおいては、電子ドーピングされたディラック電子のみならず、ディラック電子が K イオンの周期ポテンシャルを感じて折り返されたディラック電子と、新たに Γ 点を中心とした自由電子的な電子状態の観測に成功した(図2)。この結果、単層グラフェン表面上に K 原子が 2×2 の周期的に配列したと結論した。また、同じアルカリ金属である Li 原子においては上記の構造は観測されなかったことから、イオン半径の大きい K のみが周期的に秩序化した金属被覆グラフェンを形成することが示唆される。さらに興味深いことは、K 被覆グラフェンにおいてのみ観測された自由電子的な電子状態は超伝導を誘起するのに重要な電子状態であること、この電子

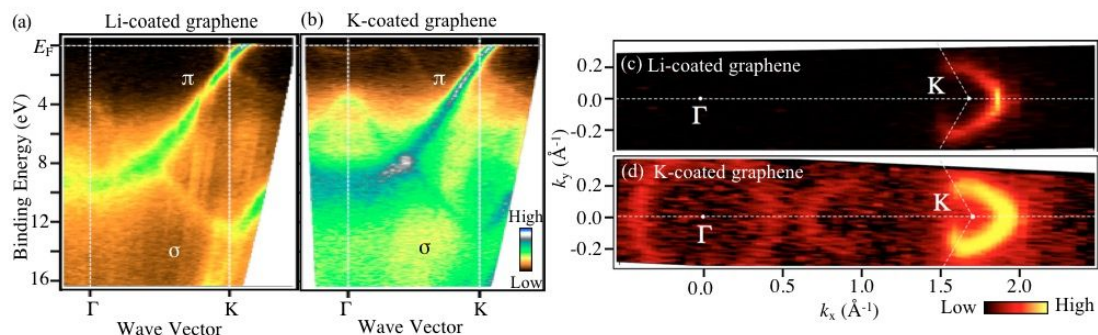


図2 : (a,b)水素終端 SiC 上のグラフェン表面上に(a)Li および(b)K 原子を被覆した試料における ARPES による価電子帯の実験結果。(c,d) ARPES によって決定した(c)Li および(d)K 被覆グラフェンのフェルミ面。

状態がディラック電子状態と混成状態を形成していることが理論計算結果から指摘されている。を形成する可能性が示唆される。今後、超高真空内で電気伝導の測定が可能な4指針STM測定実験などを行う予定である。

(2) 金属被覆グラフェンナノリボンの作製および電子状態の研究

これまで世界的に行われていないグラフェンナノリボンの超伝導化およびその起源解明に向けた電子状態を明らかにする目的で、金属被覆グラフェンナノリボンの作製および電子状態の研究を行った。まず金属被覆前の純粋な単層グラフェンナノリボンの作製に関しては、[0001]方位に対して 4° 傾いた微傾斜面4H-SiC(0001)面を水素処理加熱を行うことで、均一なステップ基盤の作製を行い、グラフェンナノリボンの成長表面を原子レベルで平坦化を行った(図3)。現在、得られた水素処理SiC基板上に、炭素原子を蒸着することで均一なグラフェンナノリボンの作製を進めている。今後得られたナノリボンにK金属を被覆することで形成する新たな電子状態の解明を高分解能ARPESを用いて明らかにする。

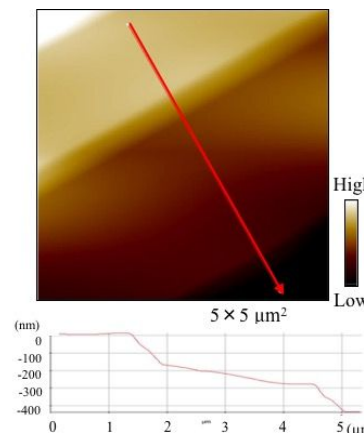


図3：水素処理した微傾斜面SiCの(上)原子間力顕微鏡像と(下)その高さプロファイル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Endo Y, Ichinokura S, Akiyama R, Takayama A, Sugawara K, Nomura K, Takahashi T, Hasegawa S	4. 巻 30
2. 論文標題 Weak localization in bilayer graphene with Li-intercalation/desorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 305701 ~ 305701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/aaccc4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimamura Natsumi, Sugawara Katsuaki, Sucharitakul Sukrit, Souma Seigo, Iwaya Katsuya, Nakayama Kosuke, Trang Chi Xuan, Yamauchi Kunihiko, Oguchi Tamio, Kudo Kazutaka, Noji Takashi, Koike Yoji, Takahashi Takashi, Hanaguri Tetsuo, Sato Takafumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Ultrathin Bismuth Film on High-Temperature Cuprate Superconductor Bi2Sr2CaCu2O8+ as a Candidate of a Topological Superconductor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 10977 ~ 10983
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.8b04869	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamada Keiko, Souma Seigo, Yamauchi Kunihiko, Shimamura Natsumi, Sugawara Katsuaki, Trang Chi Xuan, Oguchi Tamio, Ueno Keiji, Takahashi Takashi, Sato Takafumi	4. 巻 18
2. 論文標題 Ultrathin Bismuth Film on 1T-TaS2: Structural Transition and Charge-Density-Wave Proximity Effect	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 3235 ~ 3240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b01003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakata Yuki, Yoshizawa Takuya, Sugawara Katsuaki, Umemoto Yuki, Takahashi Takashi, Sato Takafumi	4. 巻 1
2. 論文標題 Selective Fabrication of Mott-Insulating and Metallic Monolayer TaSe2	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1456 ~ 1460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.8b00184	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakata Yuki, Sugawara Katsuaki, Ichinokura Satoru, Okada Yoshinori, Hitosugi Taro, Koretsune Takashi, Ueno Keiji, Hasegawa Shuji, Takahashi Takashi, Sato Takafumi	4. 巻 2
2. 論文標題 Anisotropic band splitting in monolayer NbSe ₂ : implications for superconductivity and charge density wave	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 npj 2D Materials and Applications	6. 最初と最後の頁 1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41699-018-0057-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Umemoto Yuki, Sugawara Katsuaki, Nakata Yuki, Takahashi Takashi, Sato Takafumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Pseudogap, Fermi arc, and Peierls-insulating phase induced by 3D?2D crossover in monolayer VSe ₂	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nano Research	6. 最初と最後の頁 165 ~ 169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12274-018-2196-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 菅原克明, 中田優樹, 吉澤拓也, 梅本侑輝, 高橋隆, 佐藤宇史
2. 発表標題 2層グラフェン上のTaSe ₂ 原子層の高分解能ARPES
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Katsuaki Sugawara, Yuki Nakata, Yuki Umemoto, T. Takahashi, and T. Sato
2. 発表標題 Electronic structure of monolayer TiSe ₂ studied by high-resolution ARPES
3. 学会等名 The 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and The 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅原克明, 中田優樹, 梅本侑輝, 高橋隆, 佐藤宇史
2. 発表標題 原子層VSe2の高分解能ARPES
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuaki Sugawara, Yuki Umemoto, Yuki Nakata, T. Takahashi, and T. Sato
2. 発表標題 Electronic structure of monolayer VSe2 studied by high-resolution ARPES
3. 学会等名 The 2nd Symposium for World Leading Research Centers (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Sugawara, T. Takahashi
2. 発表標題 Superconducting graphene
3. 学会等名 12th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅原克明
2. 発表標題 遷移金属ダイカルコゲナイド原子層の高分解能ARPES
3. 学会等名 第1回新奇二次元デバイス・物質科学ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sugawara
2. 発表標題 High-resolution ARPES studies of 2D materials related superconductors
3. 学会等名 First International Workshop on 2D Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sugawara
2. 発表標題 High-resolution ARPES studies of atomic-layer transition metal dichlogenides
3. 学会等名 3RD-JPAN-EU FLAGSHIP WORKSHOP ON GRAPHENE AND RELATED 2D MATERILS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sugawara
2. 発表標題 High-resolution ARPES studies of group-V atomic-layer transition metal dichlogenides
3. 学会等名 2nd International Workshop on 2D Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅原克明
2. 発表標題 グラフェン上の遷移金属ダイカルコゲナイド原子層の高分解能ARPES
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 菅原 克明, 高橋 隆, 佐藤 宇史	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 295-303
3. 書名 グラフェンから広がる二次元物質の新技术と応用	

1. 著者名 菅原克明, 高橋隆	4. 発行年 2019年
2. 出版社 アグネ技術センター	5. 総ページ数 172-177
3. 書名 放射光利用の手引き、第4部	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----