

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740216

研究課題名(和文)積層制御グラフェンの新規物性開拓

研究課題名(英文)Novel physical properties of layer-controlled graphene

研究代表者

菅原 克明 (Sugawara, Katsuaki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：70547306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年、有効質量ゼロのディラック電子をもつグラフェンの特異な物理現象解明に向けた基礎研究や応用研究が盛んに行われている。その一方で、グラフェン関連物質における積層数に依存した電子構造についていまだ明らかとされていない。そこで本研究では、グラフェン関連物質の一つであるグラファイト層間化合物を最も薄くした2層グラフェン層間化合物の作成とその電子状態を高分解能ARPESによって研究を行った。その結果、Caを挿入した2層グラフェン層間化合物において、バルク超伝導に重要な層間電子の観測に成功し、2次元超伝導の可能性を示唆するとともに、一部のバンドが基板によって誘起された電荷密度波を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Recently, monolayer graphite (graphene) with Dirac electrons has attracted much attention because it shows various interesting physical properties. On the other hands, the detailed electronic structure depended on the number of layers in graphene related materials has not been well understood yet. In this work, I have fabricated the thinnest limit of graphite intercalation compounds (intercalated bilayer graphene) and elucidated its electronic structures by high-resolution ARPES. In Ca intercalated bilayer graphene, I clearly observe the interlayer band responsible for superconductor in bulk GICs, suggest that Ca intercalated bilayer graphene also may show the 2-dimentional superconductivity. Additionally, I find the substrate-induced charge density wave in band on Ca intercalated bilayer graphene.

研究分野：光電子固体物性

キーワード：グラフェン層間化合物 ナノ材料 超薄膜 多層シリセン層間化合物 角度分解光電子分光

1. 研究開始当初の背景

炭素原子が蜂巢格子のネットワークを組み、何層にも積層したグラファイトから1層のみ抜き出した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。また、積層グラファイトに金属原子を層間に挿入したグラファイト層間化合物(GICs)もまた、Liイオンバッテリー等の産業応用という側面から研究が行われてきた。その一方で、積層数を制御したグラフェンやグラフェン層間化合物の電子状態に関して未だよく分かっていない。特にグラファイト層間化合物はK, Na等のアルカリ金属、またはCa, Sr等のアルカリ土類金属を挿入することで超伝導が発現する等、特異物性に関する研究も盛んである一方で、グラフェン層間化合物に関する研究はこれまで一切行われていない。その原因は、積層間のイオン結合によって剥離法によるグラファイト層間化合物から一枚のグラフェン層間化合物を抜き出すことが困難なためである。しかしながら、様々なグラフェン層間化合物の作成が実現すれば、例えばCaを挿入したグラファイト層間化合物は高い超伝導転移温度を有するため、2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 にした際、次元性が超伝導にどのような影響を与えるか等明らかにすることが可能である。さらに、積層数と特異物性との関連など新たな物性開拓もグラフェン層間化合物の作成が実現すれば可能となる。

2. 研究の目的

近年、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)の特異な物理現象解明に向けた基礎研究や電子デバイス等への応用研究が盛んに行われている。グラフェンは多層グラフェンにすることで物性が劇的に変化する。また、多層グラフェン層間に原子等を挿入した層間化合物においても、様々な物性(磁性や超伝導)が発現する。そこで本研究では、研究代表者がこれまで蓄積してきた、SiCを用いたグラフェン積層数制御法と分子線エピタキシー法を組み合わせることで、積層数制御グラフェンやグラフェン層間化合物の電子状態を角度分解光電子分光によって直接決定することで、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ことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で重要な点は、大面積かつ高配向で積層数を制御したグラフェンの作成である。本研究で用いた積層グラフェンの作成法は半導体SiC基板をArガス雰囲気中で加熱する方法を用いて作成した。この手法を用いることにより、剥がして作成されるグラフェンよりも大面積のグラフェンが作成可能である。研究代表者は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、単層および2層グラフェンの作り分けを可能にした。また、2層グラフェン層間化合物に関する作成は、超高真空装置内で、アルカリ金属およびアルカリ土類金属を蒸着源の精密な温度制御によって蒸着および冷却/加熱等を行うことで、初めて2層グラフェン層間化合物の作成に成功した。特にCaを挿入したグラフェン層間化合物は特殊な方法(原子置換法)を用いることで初めて可能にした。作成されたグラフェン関連化合物の電子構造を超高分解能角度分解光電子分光によって研究を行った。

4. 研究成果

(1) 2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の作成および電子状態研究(雑誌論文)

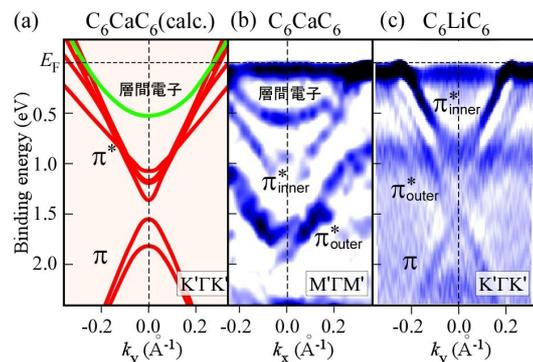


図1: (a)2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の Γ 点近傍のバンド計算結果。(b)(c)実験的に決定した(b) C_6CaC_6 と(c) C_6LiC_6 の Γ 点周辺のバンド分散結果。

これまで報告されたGICsの中で最も高い超伝導転位温度を示す C_6Ca を最も薄くした2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の作成を行い、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。 C_6CaC_6 等の2層グラフェン層間化合物を作成する上で最も重要なのは、大面積かつ均一な2層グラフェンを作成することである。本研究では、Arガス雰囲気中で半導体基板SiC(0001)を1500℃程度で加熱を行うことで2層グラフェンの作成を行った。その後、 C_6CaC_6 を作成するために、Caを超高真空で2層グラフェン表面に蒸着後アニーリングを行ったが、2層グラフェン層内にCaは挿入されないことが判明した。そこでまず、Liを2層グラフェン内にインターカレーションした C_6LiC_6 の作成を行う。その後、その表面にCaを蒸着しLiが2層グラフェン内から脱離する温度まで加熱を行った。その結果、Liが抜けた後Caが層内にインターカレーションする原子置換的な振る舞いを低速電子線回折実験(LEED)によって観測し、初めて2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の作成に成功した。その試料を用いて角度分解光電子分光を行ったところ(図1)、グラフェン層由来の π 電子状態のみならず、バルクGICsの超伝導転移に密接に関連するグ

ラフェン層間に分布する「層間電子状態」の直接観測に成功し、2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 もまた2次元的な超伝導を示す可能性を見出した。

(2) 2層グラフェン層間化合物 C_8RbC_8 の電子状態および電子格子相互作用の研究(雑誌論文)

これまで数多くの基礎研究が行われてきたアルカリ金属をグラファイトにインターカレーションしたGICsの一つ C_8Rb の薄い極限である2層グラフェン層間化合物 C_8RbC_8 の電子状態の研究について角度分解光電子分光を用いて行った。試料はSiCから作成した2層グラフェンを90K程度まで超高真空内で冷却した後、Rbを蒸着することによって作成した。Rb蒸着後、LEED実験によってバルク C_8Rb と同様なLEEDパターンである超周期構造 2×2 構造を観測し、2層グラフェン層間化合物 C_8RbC_8 の作成に成功したと結論した。その試料を用いて、角度分解光電子分光を行った結果、 C_6CaC_6 と同様な π 電子状態と「層間電子状態」を観測するとともに、 π 電子状態において、フォノン等と電子が強い相互作用によって形成する「キंक構造」を観測した。このキंक構造の起源を明らかにする目的で、得られた光電子スペクトルとバンド分散から自己エネルギーの定量解析を行った結果、炭素の面内に振動するフォノンと面外フォノンまたは層間原子フォノンと結合することによって形成したと結論した。さらに、観測された面外フォノンまたは層間原子フォノンとの相互作用は、過去の実験結果との比較から、グラフェン層内にアルカリ金属等が挿入されることによって増大することを明らかにした。

(3) 酸素吸着グラフェンのバンドギャップ制御(雑誌論文)

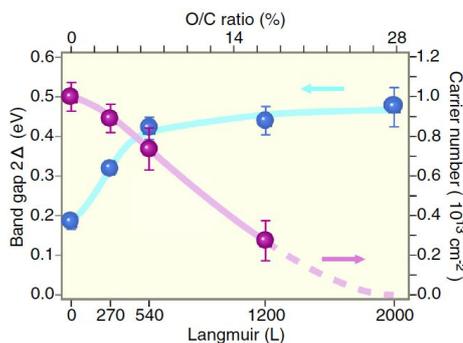


図 2 : 酸素吸着単層グラフェンのバンドギャップ及びキャリア濃度を酸素吸着量の関係でプロットした結果。

単層グラフェンのディラックコーンにおけるバンドギャップ形成およびその制御を目的として、SiC上に作成した単層グラフェンに酸素吸着を行い、その電子状態を角度分解光電子分光によって研究を行った。酸素吸

着は超高真空内に設置したタングステンフィラメントを1600℃程度まで加熱した後、酸素ガスを吹き付けることで O^2 を生成し、それを単層グラフェン表面に吸着させた。その結果、酸素吸着後、 π バンドと π^* バンドの間に明確なバンドギャップが形成されることを明らかにした。さらに、酸素吸着量を増大させた結果、酸素暴露量が540L以上になると、バンドギャップが飽和する一方で、グラフェンに対するキャリア量は単調に減少することを見出した(図2)。以上の結果から、バンドギャップはグラフェンにおける p_z 軌道が部分的に化学吸着することで形成し、ある吸着量を超えると化学吸着が抑制し、キャリア量の変化に起因する物理吸着は抑制されず促進すると結論した。

(4) 多層シリセン層間化合物 $CaSi_2$ のディラック電子状態の直接観測(雑誌論文)

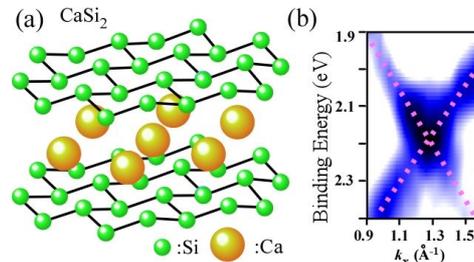


図 3 : (a)多層シリセン層間化合物 $CaSi_2$ の結晶構造。(b) $CaSi_2$ のK点周辺のバンド分散結果。

グラフェンを超える機能性を持つことが期待されるシリセンの電子状態はこれまで明らかにされていない。その原因は、これまで作成されたシリセンが金属基板との強い相互作用によってシリセン本来の電子状態を消失してしまうからである。そこで、シリセンが何層にも積層した多層シリセンにCaがインターカレーションした $CaSi_2$ の電子状態を角度分解光電子分光によって研究を行った。その結果、多層シリセン由来のグラフェンに類似した σ バンドを観測するとともに、Caからの電子ドーピングによって、 π バンドと π^* バンドが縮退するディラック点(E_D)がフェルミ準位から2.2 eV高結合エネルギー側へシフトする振る舞いを観測した。さらに観測した π/π^* バンドの分散形状を詳細に調べたところ、グラフェンに類似したディラックコーンの観測に成功し(図3(b))、本研究によって初めて $CaSi_2$ のシリセン層においてディラックコーンが安定して存在していることを明らかにした。

(5) 2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 における基板誘起電荷密度波相転移(雑誌論文)

2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の走査型トンネル分光実験を行った結果、5Kの温度領域において磁場に不変的なエネルギーギャップを観測した(図4(a))。この起源を明

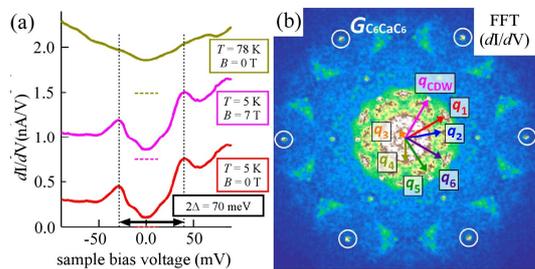


図 4: (a) 2 層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の走査トンネル分光スペクトルの温度及び磁場依存性。(b) C_6CaC_6 の走査トンネル顕微鏡像から得られた準粒子干渉パターンの結果。

らかにするために、走査型トンネル顕微鏡実験から得られる準粒子干渉パターンと光電子分光の実験結果との比較を行った結果、 π バンド間をつなぐ単純な散乱ベクトル $q_{i=1-6}$ の他に、エネルギー依存性を示さない散乱ベクトル q_{CDW} の存在を明らかにした(図 4(b))。この散乱ベクトル q_{CDW} は、フェルミ面のあるフェルミ波数をつなぐ波数ベクトルに対応しており、 C_6CaC_6 と SiC 基板との間の格子整合によって出現する新たな散乱ベクトルであることを見出した。すなわち、 C_6CaC_6 と SiC 基板との間の格子整合によって誘起される電荷密度波によって局所電子状態においてエネルギーギャップが形成されたと結論した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

R. Shimizu, K. Sugawara, K. Kanetani, K. Iwaya, T. Sato, T. Takahashi and T. Hitosugi, Charge-density wave in Ca-intercalated bilayer graphene induced by commensurate lattice matching, *Physical Review Letters*, 査読有, 114, 2014, 146103-1-5
DOI:10.1103/PhysRevLett.114.146103

E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, H. Nakano, and T. Takahashi, Direct observation of Dirac cone in multilayer silicene intercalation compound $CaSi_2$, *Advanced Materials*, 査読有, 27, 2015, 856-860
DOI:10.1002/adm.20143077

J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, Anisotropic electron-phonon coupling in Rb-intercalated bilayer graphene, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, 83, 2014, 124715-1-5

DOI:10.7566/JPSJ.83.124715

Y. Ito, Y. Tanabe, H.-J. Qiu, K. Sugawara, S. Heguri, N. H. Tu, K. Kim Huynh, T. Fujita, T. Takahashi, K. Tanigaki and M. W. Chen, High quality three dimensional nanoporous graphene, *Angewandte Chemie*, 査読有, 126, 2014, 4922-4926
DOI:10.1002/ange.201402662

菅原克明, 高橋隆, 高分解能光電子分光によるグラフェン関連原子層物質の電子状態, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 査読有, 57, 2014, 416-422
DOI:10.3131/jvsj2.57.416

Toru. Takahashi, K. Sugawara, E. Noguchi, T. Sato, and T. Takahashi, Band-gap tuning of monolayer graphene by oxygen adsorption, *Carbon*, 査読有, 73, 2014, 141-145
DOI:10.1016/j.carbon.2014.02.049

J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, Direct evidence for a metallic interlayer band in Rb-intercalated bilayer graphene, *Physical Review B*, 査読有, 87, 2013, 195401-1-5
DOI:10.1103/PhysRevB.87.195401

K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, Ca-intercalated bilayer graphene as a thinnest limit of superconducting C_6Ca , *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 査読有, 109, 2012, 19610-19613
DOI:10.1073/pnas.1208889109

[学会発表](計 18 件)

菅原克明, 高分解能 ARPES によるグラフェン関連物質の電子構造研究、日本物理学会 第 70 回年次大会 (招待講演)、2015 年 3 月 21 日-24 日、早稲田大学

菅原克明, 田中祐輔、鈴木克郷、君塚平太、相馬清吾、佐藤宇史、高橋隆、遷移金属ダイカルコゲナイド薄膜の高分解能 ARPES、日本物理学会 第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21 日-24 日、早稲田大学

野口英一、菅原克明、八百川律子、一杉太郎、中野秀之、高橋隆、多層シリセン層間化合物 $CaSi_2$ の高分解能 ARPES、日本物理学会 第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21 日-24 日、早稲田大学

菅原克明、グラフェンを超える新材料シリ

センの基盤電子構造、関西ナノテクノロジー推進会議-カーボンナノ材料研究会-(招待講演)、2015年3月16日、大阪科学技術センター

Katsuaki Sugawara, High-resolution ARPES study on the thinnest limit of graphite intercalation compounds, Recent Progress in Graphene Research 2014 (招待講演), 2014年9月22日-25日, Taipei, Taiwan

菅原克明、高分解能 ARPES による 2 層グラフェン層間化合物の電子状態研究、ATI 研究報告会 (招待講演)、2014 年 7 月 18 日、お茶の水ガーデンシティ

菅原克明、高橋徹、James Kleeman、佐藤宇史、高橋隆、高分解能 ARPES によるグラフェン/H-SiC の積層数依存性、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日-30 日、東海大学

菅原克明、高橋徹、野口英一、James Kleeman、佐藤宇史、高橋隆、酸素吸着グラフェンの高分解能 ARPES、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17 日-20 日、青山学院大学

菅原克明、原子層物質グラフェンおよび関連化合物の光電子分光、第 9 回放射光表面顕微ナノ合同シンポジウム (招待講演)、2013 年 12 月 26 日-27 日、東北大学

菅原克明、金谷康平、佐藤宇史、高橋隆、積層制御グラフェン層間化合物の光電子分光、日本物理学会 秋季大会、2013 年 9 月 25 日-28 日、徳島大学

菅原克明、グラフェン及びグラフェン層間化合物の作成と応用展望、エレクトロニクス実装学会 2013 年度第 1 回公開研究会 (招待講演)、2013 年 8 月 21 日、東京

Katsuaki Sugawara, High-resolution ARPES study of Ca-intercalated bilayer graphene, 17th International Symposium on Intercalation Compounds (招待講演), 2013 年 5 月 15 日, Sendai, Japan

菅原克明、金谷康平、佐藤宇史、清水亮太、岩谷克也、一杉太郎、高橋隆、2 層グラフェン層間化合物 C_6AC_6 (A=Li, Ca) の電子構造解析、日本物理学会 第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日-29 日、広島大学

菅原克明、原子層物質の準粒子状態、日本物理学会 第 68 回年次大会 (招待講演)、2013 年 3 月 26 日-29 日、広島大学

菅原克明、2 層グラフェン層間化合物の光

電子分光、平成 24 年度通研共同プロジェクト「グラフェンの精密な界面制御と名のデバイス応用」第一回研究会 (招待講演)、2013 年 2 月 7 日、東北大学

Katsuaki Sugawara, High-resolution ARPES studies of graphite intercalation compounds, International Conference on Advanced Nanomaterial (招待講演), 2012 年 10 月 22 日-25 日, Brisbane, Australia

菅原克明、グラフェン及びグラフェン層間化合物の光電子分光、グラフェン研究会 (招待講演)、2012 年 10 月 4 日、東京理科大学

菅原克明、高橋徹、James Kleeman、佐藤宇史、高橋隆、水素終端した SiC 上の単層・多層グラフェンの高分解能 ARPES、日本物理学会、2012 年 9 月 18 日-21 日、横浜国立大学

〔図書〕(計 1 件)

Katsuaki Sugawara, Takashi Takahashi, Pan Stanford Pub, Carbon-based Superconductors: Towards High-Tc Superconductivity, chapter 7, 2014, 180-193

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://arpes.phys.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 克明 (KATSUAKI SUGAWARA)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機・助教

研究者番号：70547306