

全反射高速陽電子回折法を用いたグラフェン超伝導材料の原子配列解析



遠藤 由大*¹
Endo Yukihiko



高山あかり*²
Takayama Akari



長谷川修司*¹
Hasegawa Shuji

1 はじめに

グラフェンは、炭素（C）原子が蜂の巣のように結合して原子シート状になった2次元物質であり、原子配列が非常に安定していること、高い柔軟性をもつこと、熱伝導や電気伝導等の物理的性質が優れていること等から、シリコンに代わる新素材として基礎・応用の両面から着目されている^{1,2)}。特に、近年、グラフェンのもつ優れた物理的特性と組み合わせ、グラフェンに超伝導を発現させようとする試みも活発に行われている³⁻⁸⁾。

グラフェンが幾層にも積み重なったグラファイトにおける超伝導の歴史は古く、グラファイトの層間に金属原子を挿入したグラファイト層間化合物（Graphite-Intercalation-Compound, GIC）は、1965年の報告以降、多くの化合物で超伝導転移が観測されている^{9,10)}。筆者らの研究グループでは、GICを極限まで薄くした「2層グラフェン層間化合物」に着目し、シリコンカーバイド（SiC）結晶基板上に作成された2層グラフェンにカルシウム（Ca）原子を挿入した化合物において超伝導が発現することを実験により観測した⁹⁾。ここで、「SiC上2層グラフェン」は、実際には「炭素原子層が合わせて3層積層された構造」をもつことに注意したい。なぜなら、SiC基板上にグラフェンが成長する時にSiC基板とグラフェン層の間には、バッファ層と呼ばれる炭素の層が副産物として形成される。バッファ層は、

炭素原子のシートという意味ではグラフェンに良く似ているものの、SiC基板との間に強い結合をもつことから、グラフェンとは異なる層として扱われる。そのため、「SiC上の2層グラフェン層間化合物」の構造は、上の2枚のグラフェンの層間にのみCa原子が挿入された原子配列であると信じられてきた。しかし、その実際の構造決定には至っておらず、正確な構造の理解には疑問が残っていた。

本研究では、電子の反粒子である陽電子を用いた「全反射高速陽電子回折（Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction, TRHEPD）法」という試料最表面の原子配列の情報を高感度で検出できる実験手法¹¹⁾を用いて、SiC上Ca挿入2層グラフェンの原子配列の構造解析を行った。その結果、これまで信じられてきた原子配列とは異なり、グラフェンとバッファ層の間だけにCa原子が挿入されていることを明らかにし（図1）¹²⁾、誤った原子配列構造をもとにした研究に修正を強いることになった。

2 全反射高速陽電子回折（TRHEPD）法

一般的に、3次元結晶の原子配列の決定には、物質への侵入長が長く、物質の内部にまで侵入するX線回折が用いられる。一方、基板上の2次元物質の原子配列解析においては、X線よりも侵入長の短い電子線を用いた実験が多く行われてきた。しかし、表面から数原子層の領域でも、その原子配列は表面

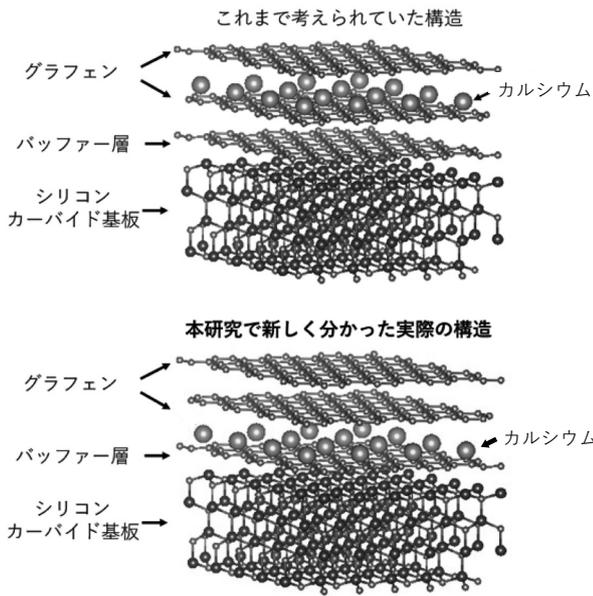


図1 SiC上Ca挿入2層グラフェンの構造モデル

再構成や格子緩和のために3次元結晶と比べても非常に複雑であり、表面から4~5層程度の領域内を積分された情報の中から構造を決定することは難しい。

TRHEPD法は陽電子をプローブとして用いた実験手法である。陽電子は電子とは逆の「正の電荷」をもつために、すべての物質の表面から斥力を感じるという特徴をもつ。この性質のため、陽電子を表面すれすれの角度(0~2°)から入射させると、物質内部に陽電子が全く入らない現象(全反射)が起き、このことが表面構造解析の大きな利点となっている。更に、全反射の臨界角を超えて入射する角度を徐々に大きくすることで、陽電子も徐々に物質内に侵入する。入射線と平面の間で測った角度を、視射角(glancing angle)と呼び、陽電子線の視射角を調節することで、物質の最表面から表面数原子層の深さまで陽電子を侵入させることができ、その領域内のみの原子配列解析をすることが可能となっている¹¹⁾。実験は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)が世界で唯一保有する装置を用いて行った。

本研究では、TRHEPD法によって得られた回折パターンのうち、(00)スポット(鏡面反射点)強度の視射角依存性(ロッキング曲線と呼ばれる)の実験値と構造モデルから計算された値を比較することで構造解析を行った。ロッキング曲線の計算には

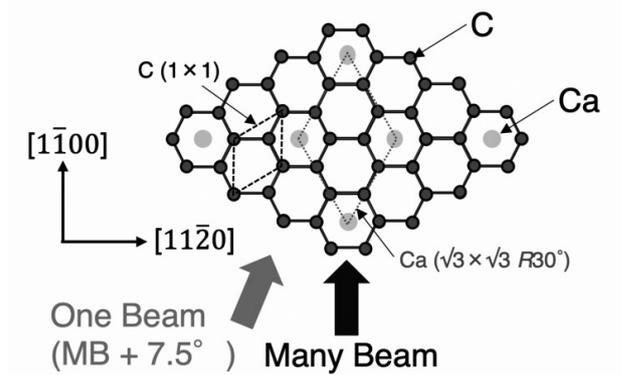


図2 ビームの入射方向の模式図

マルチスライス法の動学的回折理論を用い¹³⁾、実験から得られたロッキング曲線は、R因子(reliable factor)により理論曲線と比較・評価した。R因子の値が小さいほど、実験値と計算値に近いことを示している。

ここで、陽電子ビームの入射方向について説明する。本研究では、図2に示すように、2つの異なる方位角方向、ここでは、[1 $\bar{1}$ 00]方向(Many-Beam条件)と[1 $\bar{1}$ 00]+7.5°方向(One-Beam条件)から入射した陽電子ビームの反射強度を用いて構造解析を行った。One-Beam条件では、意図的に対称性の悪い方向からビームを入射することで、面内周期構造による干渉を打ち消し、面に垂直方向の周期性のみを選択的に調べることができる。それに対して、Many-Beam条件は対称性の良い方向からビームを入射するため、ビーム方向に対して垂直な方向の面内周期構造と面直方向の構造の両方に依存した回折強度を得ることができる。効率的な構造解析のため、初めにOne-Beam条件のロッキング曲線を解析して面直方向の原子配列(原子層間距離)を決定し、得られた層間距離を反映させた構造モデルをもとにMany-Beam条件の解析を行った。

3 実験結果

SiC上2層グラフェンにおいて、Ca原子が挿入される可能性がある位置を考えると、図3(a)に示す3種類が検討すべき構造の候補となる。ここで、model 1は、これまで信じられてきた構造モデルである。図3(b)に、Ca挿入後の試料をOne-Beam条件で測定したロッキング曲線を示す。本研究では、バッファ

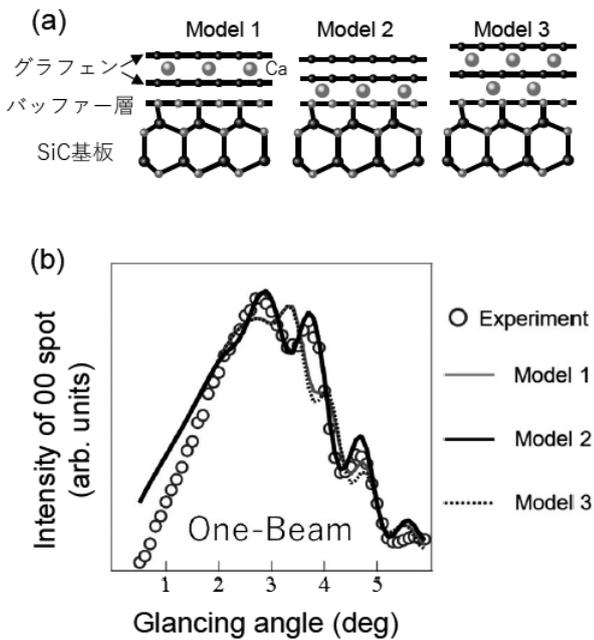


図3 (a) SiC上Ca挿入2層グラフェンの構造モデル案。(b) One-Beam条件で測定したロックンク曲線と各構造モデルにおける理論曲線

層とグラフェン層を同じ構造とみなし、SiC上3層グラフェンのモデルを仮定して解析を行った。実際のバッファ層は原子スケールで凹凸（バックリング）を持つ炭素シートであるため、平坦な炭素シートであるグラフェンとは異なる構造ではあるが、そのバックリングの大きさは 0.4 \AA 以下^{14,16)}であること、また表面から深い位置に存在することからロックンク曲線への影響は少ないと考えられる。構造解析の結果、図3(b)に示すように、model 2、すなわちCa原子がバッファ層と1層目のグラフェンの間にのみ挿入される構造が最も確からしいことが分かった（Ca挿入グラフェンでは、後述する表面粗さの影響のため、視射角 2° 以上の領域でR因子を計算・評価している）。層間距離はそれぞれ、バッファ層-グラフェン層間及びグラフェン層-グラフェン層間で $4.21 \pm 0.11 \text{ \AA}$ 、 $3.33 \pm 0.16 \text{ \AA}$ と得られた。また、Ca原子の場所はバッファ層より $1.46 \pm 0.24 \text{ \AA}$ 高い位置に存在すると導かれた。また、グラフェン層-グラフェン層間距離は、Caを挿入する前のグラフェン層間の距離と誤差の範囲で同じであること、Ca原子が挿入されたバッファ層-グラフェン層間の距離（ $4.21 \pm 0.11 \text{ \AA}$ ）はGICである C_6Ca の層間距離（ 4.5 \AA ）¹⁷⁾と近い値であることが分かった。

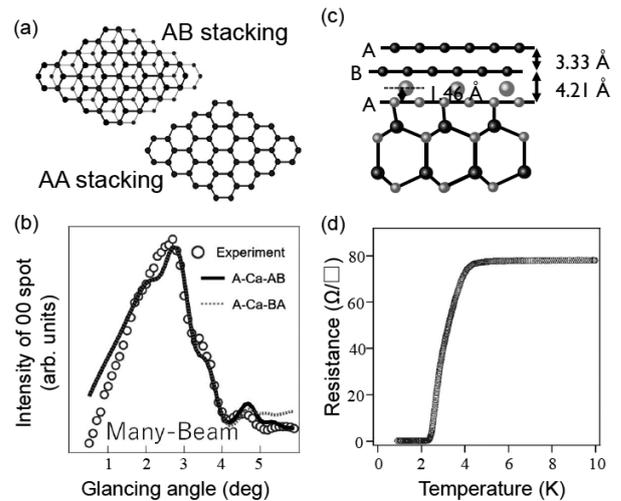


図4 (a) AB及びAA stacking構造の模式図。(b) Many-Beam条件で測定したロックンク曲線と各構造モデルにおける理論曲線。(c) 決定した構造模式図。(d) 電気抵抗の温度依存性

次に、面内構造について述べる。2層グラフェンは、図4(a)のように、2枚のグラフェンが入れ子のようになり半周期ずれて重なった構造をAB、ずれずに重なった構造をAA stacking（積層）構造と呼び、2層の積層の仕方によって積層構造が区別される。通常、2層グラフェンはAB stacking構造¹⁸⁾、GICである C_6Ca はAA stacking構造の間にCaが位置していることが知られているが（図1）¹⁹⁾、本研究においてMany-Beam条件で測定した実験及び解析結果から、SiC上Ca挿入2層グラフェンではバッファ層から表面に向かって、A-Ca-BA stacking構造又はA-Ca-AB stacking構造が実験値と近い値を取ることが分かった（図4(b)）。本研究による構造解析で最も小さいR因子を示す構造を図4(c)に示す。上の2層のグラフェン間にはCaが挿入しておらず、通常の2層グラフェンとみなせるため、AB stacking構造をもつことは自然な結果である。一方、バッファ層-グラフェン層間の積層構造に関して、A-Ca-BA stacking構造とA-Ca-AB stacking構造のR因子はそれぞれ $R = 1.70\%$ 、 $R = 2.07\%$ であった。R因子及びロックンク曲線の比較から議論する場合、図4(c)のA-Ca-BA積層構造がもっとも確からしいと言えるが、GICの C_6Ca との構造比較から¹⁹⁾、現時点ではA-Ca-AB積層構造の可能性も残されている。最終的な構造決定には、第一原理計算や異なる実験結果を複合して議論する必要がある。

最後に、この試料における超伝導特性を紹介する。「その場」極低温四端子電気伝導測定装置²⁰⁾により、超高真空中で電気抵抗の温度依存性を測定した結果、図4(d)に示すように、4 Kで抵抗値が低下し始め2.2 Kでゼロ抵抗に達するという、先行研究と同様の超伝導転移を観測した^{5, 12)}。また、本研究で決定した構造から2層グラフェン層間化合物の超伝導を議論するならば、最表面のグラフェンは超伝導に関与しない可能性が高いと考えられる。すなわち、SiC基板上の1層グラフェンにおいても超伝導が発現する可能性があり、この検証が今後の課題である。

謝辞

本研究は日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターの深谷有喜 研究主幹、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の望月出海 助教、兵頭俊夫 ダイヤモンドフェローとの共同研究です。

引用文献

- 1) K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007)
- 2) K. S. Novoselov, *et al.*, *Nature*, **438**, 197 (2005)
- 3) B. M. Ludbrook, *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, 11795 (2015)
- 4) A. P. Tiwari, *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**, 445701 (2017)
- 5) S. Ichinokura, *et al.*, *ACS Nano*, **10**, 2761 (2016)
- 6) M. Xue, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 6536 (2012)
- 7) Y. Cao, *et al.*, *Nature*, **556**, 43 (2018)
- 8) H. B. Heersche, *et al.*, *Nature* **446**, 56 (2007)
- 9) M. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Advances in Physics*, **30**, 139 (1981)
- 10) T. E. Weller, *et al.*, *Nature Physics*, **1**, 39 (2005)
- 11) Y. Fukaya, *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **52**, 013002 (2018)
- 12) Y. Endo, *et al.*, *Carbon*, **157**, 857 (2020)
- 13) A. Ichimiya, *Japanese Journal of Applied Physics*, **22**, 176 (1983)
- 14) L. De Lima, *et al.*, *Physical Review B*, **87**, 081403 (2013)
- 15) M. Conrad, *et al.*, *Physical Review B*, **96**, 195304 (2017)
- 16) I. Razado-Colambo, *et al.*, *Scientific reports*, **8**, 10190 (2018)
- 17) N. Emery, *et al.*, *Science and Technology of Advanced Materials*, **9**, 044102 (2009)
- 18) E. Mostaani, *et al.*, *Physical review letters*, **115**, 115501 (2015)
- 19) N. Emery, *et al.*, *Physical review letters* **95**, 087003 (2005)
- 20) M. Yamada, *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **10**, 400 (2012)

(*1 東京大学大学院理学系研究科, *2 早稲田大学理工学術院先進理工学研究科)