

2層グラフェン層間化合物の新規物性解明

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 高橋研究室

菅原 克明

1. 背景と目的・目標

グラフェンにおけるディラック粒子の発見を契機に、炭素原子を用いた基礎・応用研究がこれまで行われてきた。また、グラフェンを積層した多層グラフェン(グラファイト)の間に原子・分子を貯蔵したグラファイト層間化合物(GIC)は、層間原子に依存した多彩な物性に関する基礎研究のみならず、Li イオンバッテリーの負極材として応用研究が行われてきた[1]。

GICの特異物性として、多層グラフェン層間に、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発現する超伝導が挙げられる。しかしながら、Ca を挿入した層間化合物が、なぜアルカリ金属層間化合物よりも高い超伝導転移温度を有するのか解明されておらず、層間原子に依存した超伝導転移温度の変化の起源もまた未解決なままである。一方、ナノスケールまで薄くした2層グラフェン層間化合物(図1)は、グラフェンの積層数制御が困難なため作成の報告例がなく、基礎物性に関しては未だ明らかにされていない。さらに、積層数を制御した2層グラフェン層間化合物は、これまで作成が困難とされ、グラフェン作成で用いられた劈開法によって作成することはできない。

そこで本研究では、これまで作成不可能とされてきた数 nm 程度の厚さまで薄くした2層グラフェン層間化合物の作成を行い、物性に密接に関わるフェルミ準位近傍の電子状態を直接決定することが可能な超高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) によって、層間原子に依存した電子状態を明らかにし、特異物性発現機構の解明を行うことを目的とする。

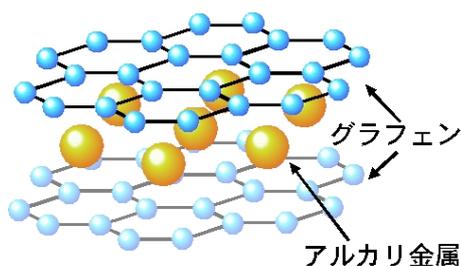


図1 :2層グラフェン層間化合物の結晶構造

2. 研究及び考察

まず、研究を進める上で最も重要な点は、大面積な2層グラフェンの作成である。本研究では、SiC 基板を Ar ガス雰囲気内で精密な加熱温度の制御によって、単層・2層グラフェンの作り分けを行った。得られたグラフェンのテラスサイズは、原子間力顕微鏡によって、少なくとも 10 μm 以上のサイズの高品質なグラフェンであることを確認した。その後、2層グラフェンを超高真空化で 90K 程度まで冷却し、カリウム(K)とルビジウム(Rb)の蒸着を行った。低速電子線回折の結果、それぞれの試料において、バルク GIC の C₈K と C₈Rb の結晶構造に類似した超周期構造の 2x2 構造を観測し、K または Rb が挿入した2層グラフェン層間化合物の作成に成功したと結論した[2]。さらに、得られた試料を用いて、ARPES を行った結果(図2)、フェルミ面の形状において顕著な違いが現れた。金属原子が挿入されていない二層グラフェンのフェルミ面形状(図2(a))とは大きく異なり、K ま

たは Rb が挿入された二層グラフェン層間化合物(図 2 (b), (c))では、グラフェンのブリルアンゾーンの K 点に大きな三角形型のフェルミ面が形成されている事が見出した。この結果は K または Rb からの電子ドーピングによる効果で説明できる。さらに、興味深い点は、K 点で観測されたフェルミ面と同じ形状をしたフェルミ面が GIC の C_8K のブリルアンゾーンで予想される K' 点に形成していることを見出した。さらにブリルアンゾーン中心の Γ 点周辺には、自由電子的な円形フェルミ面を観測した。この円形のフェルミ面は GIC の C_8K や C_8Rb の超伝導に密接に関係している電子状態であることが 40 年前に予言されており[3]、グラフェン層間に電子分布を持つ「層間電子」であると結論し、2 層グラフェン層間化合物において層間電子存在していることを初めて明らかにすることに成功した。また、得られたフェルミ面形状から、キャリア濃度を見積もると、それぞれおよそ $\sim 1e^-/\text{unit cell}$ となり、確かに層間原子からグラフェン層に 1 個の電子がドーピングされている事がわかる。以上の結果から、作成されたアルカリ金属を挿入した 2 層グラフェン層間化合物において超伝導を示す可能性があることが示唆される [2]。

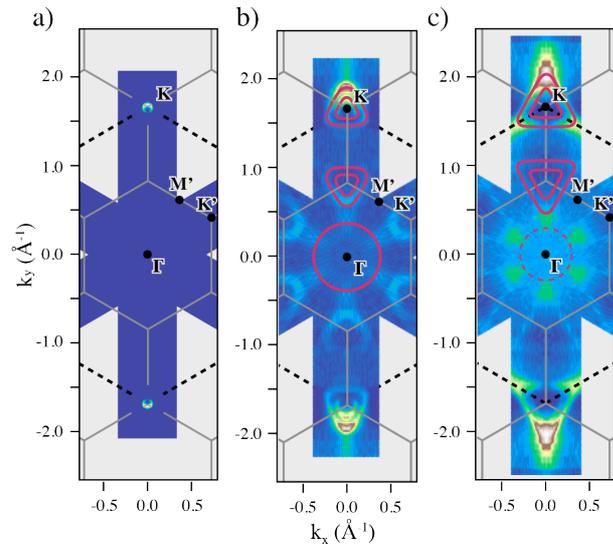


図 2 ARPES によって決定した(a)二層グラフェン、(b)Rb、及び (c)K を挿入した二層グラフェンのフェルミ面。明るい部分が実験的に決定したフェルミ面に対応する。実線は C_8K や C_8Rb で予想される GIC のブリルアンゾーン。破線はグラフェンのブリルアンゾーン。

3. まとめと課題

本研究によって、アルカリ金属を挿入した 2 層グラフェンにおいて、超伝導に密接に関わる“層間電子”の観測に初めて成功した。今後、層間電子における超伝導転位や高い電気伝導性を明らかにするために、電気伝導測定・磁化測定を行うことで、2 層グラフェン層間化合物の特異物性解明に向けて研究を進める。また、本研究では Mg 等の挿入を試みたが実験的に作成することは出来なかった。今後更なる高い超伝導の可能性を示すグラフェン層間化合物の作成を進める予定である。

引用論文

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **51** (2002) 1.
- [2] J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 195401.
- [3] T. Ohno, K. Nakao, and H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47** (1979) 1125.