

超高真空中での電気伝導測定による 原子層物質の超伝導の研究

東京工業大学理学院 一ノ倉 聖

東京大学大学院理学系研究科 長谷川修司

§1 はじめに

近年、層状物質から一単位層だけを抜き出した2次元物質が注目を集めている。その代表格は単層グラファイトであるグラフェンであるが、より最近では遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)が層数に依存してバンド構造や電荷密度波(CDW)に変化が生じるため盛んに研究されている。バルクのNbSe₂はCDWと超伝導の共存に興味を持たれている物質であるが、一単位層の剥片でも超伝導を示し、さらにスピン・バレー自由度を持つ特異なフェルミ面構造に由来する非常に大きな面内臨界磁場を持つことが2015年に報告された¹⁾。

これはいわゆる「2次元超伝導」の例である。2次元超伝導の研究の歴史は古く、1964年にはすでにGinzburgによって理論的に議論されている²⁾。実験的には、1980年代にGoldmanらがガラス基板上に高品質のアモルファス薄膜を作成して超伝導を観測し、超伝導-絶縁体間の量子相転移を盛んに議論した³⁾。2013年、関原らはGaAsの劈開表面にPbを低温で蒸着して平均膜厚が2.2 Åという非常に薄い膜を作製し、それが超伝導転移するだけでなく、空間反転対称性の破れに由来する非常に大きな面内臨界磁場を持つことを示した^{4,5)}。2次元超伝導の舞台としては界面も重要である。近年大きな注目を集めているのが単結晶表面にイオン液体を滴下し、電気二重層トランジスタを作製することによってイオン液体/単結晶界面に2次元超伝導層を誘起する手法である。この手法により半導体のTMDであるMoS₂表面に超伝導が誘起できることが報告された。剥離された

NbSe₂単位層と同様に巨大な面内臨界磁場を示すため、超伝導層は単位層程度の厚さを持つと考えられている⁶⁾。

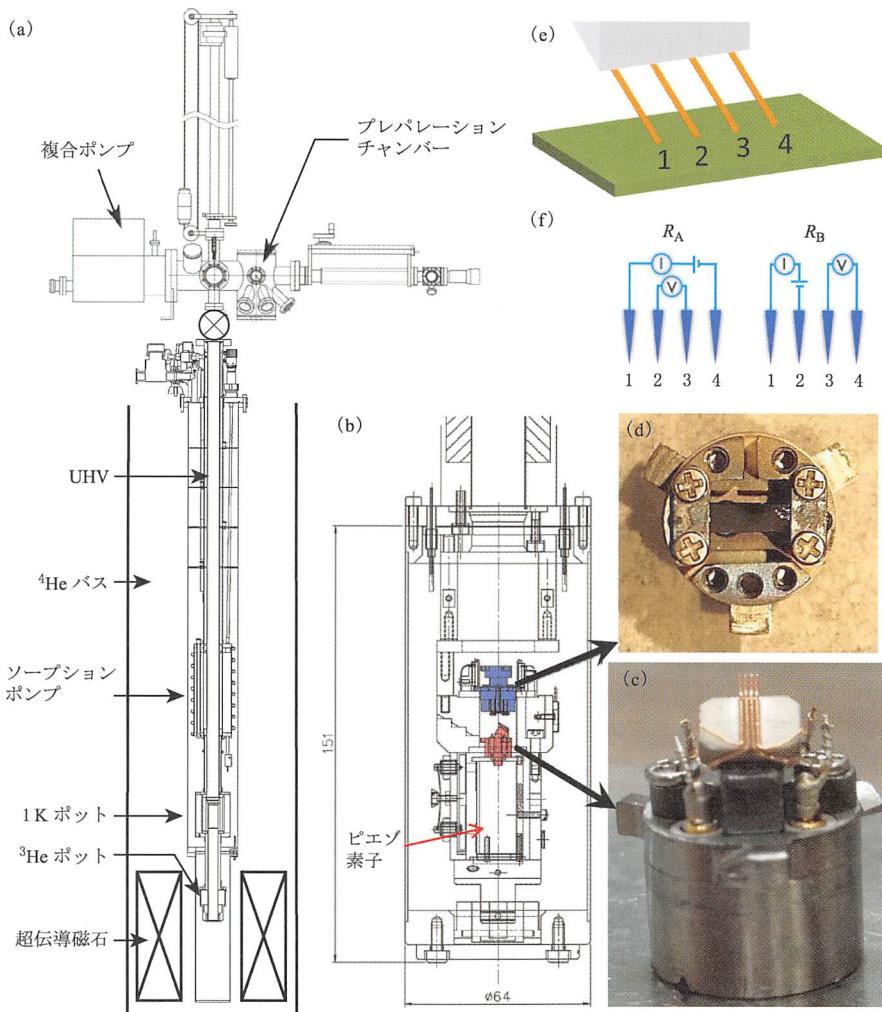
筆者らの研究はこれらとは異なる源流を持つ。基板表面への原子・分子の吸着や結合は分子線エピタキシー(MBE)の最初期過程として重要であり、古くから表面科学の中心的な研究テーマの一つである。半導体清浄表面に微量の金属原子を蒸着すると、基板表面近傍の原子と金属原子が再構成を起し、対応するバルク物質とは異なる規則的な原子配列ができる。すると表面垂直方向には局在し、平行方向には広がる2次元電子状態が生じる。したがってこの再構成表面は擬似的に2次元結晶とみなせる。その低次元電子状態は空間反転対称性の破れの影響を受けておりラッシュバ効果などの特異な物性を示す。そのため物性研究の対象としても重要であり、走査トンネル顕微鏡/分光(STM/S)および角度分解光電子分光(ARPES)などの表面敏感な手法によって盛んに研究されてきた。このような再構成表面の電気伝導特性を明らかとするため、筆者のグループでは超高真空中で動作する4端子プローブの開発を行ってきた。2011年に内橋らがIn/Si(111)再構成表面におけるゼロ抵抗超伝導状態を観測した⁷⁾ことに続き、筆者(長谷川)らは2012年に超高真空と1 K以下の極低温、7 Tの強磁場環境を組み合わせることに成功し、In/Si(111)再構成表面およびPb/Si(111)再構成表面における超伝導の磁気的な特性を明らかとした^{8,9)}。折しも、上述のように2次元層状物質の研究が盛んになったことでアイデアが広がり、再構成表面だけでなくグラフェンやTMDな

どのフリースタANDINGに存在できる2次元物質も研究対象とするようになり、特に、超高真空環境を活かして層間化合物の研究を行った。本稿では、これらが1-3原子程度の厚さを持ち、かつよく定義された原子配列を持つという意味を込めて「原子層物質」と総称し、筆者らの研究結果を紹介する。

§2 超高真空中での電気伝導測定

本研究では、4端子プローブ仕様に改造され

た低温、強磁場、超高真空STM装置(Unisoku, USM1300)を用いた。第1図(a)のように、液体ヘリウムバス中に設置されたインサートの内部は断熱真空層、超高真空層(UHV)の2層構造になっている。バス内には超伝導マグネットも設置されており、最大7Tを試料面直方向に印加できる。 ^3He ポット内の液体 ^3He を減圧することで0.5K以下まで冷却することができる。STMヘッドは ^3He potに熱アンカーされており、ヒーターで連続的な温度制御が可能である。第1図(b)のように底にピエゾ素子が備えられており、通常の装置



第1図

本研究で用いたMBE-電気伝導測定装置の概略[文献8より]。(a)装置全体の模式図。(b)STMヘッド内の模式図。(c)4端子プローブの写真。(d)試料ホルダの写真。(e)4点プローブ法の模式図。(f)Dual configuration法で用いられる2通りの電流、電圧端子の取り方を示す模式図。

ではSTM探針が取り付けられるが、本研究では第1図(c)に示した4端子プローブが設置されている。4端子プローブは直径0.1 mmの銅線を4本、0.2 mm間隔で並べて碍子に接着して作製されており、トップローディングされた試料[第1図(d)]の表面に直接コンタクトし、第1図(e)に模式的に示したように4点プローブ法で電気抵抗測定を行う。4つの接点(1, 2, 3, 4)が直線上にありかつ等間隔である場合は、第1図(f)左に示すように外側の端子1, 4間に電流 I を印加し内側の2, 3間の電位差 V を測定して求めた $R_A = V/I$ と面抵抗 R_S に次の比例関係がある。

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} R_A. \quad (1)$$

接点点が同一直線上、等間隔の条件からずれる場合には上式から誤差が生じる。このうち、接点点間隔に由来する誤差はDual configuration法を用いて補正することができる¹⁰⁻¹²⁾。Dual configuration法とは、先の電流・電圧端子の組み合わせに加えて第1図(f)右に示す電流・電圧端子のとり方(端子1, 2間に電流 I' を流し、端子3, 4間で電圧 V' を測る)で $R_B = V'/I'$ を求め、 R_A , R_B の2つの値を次のプローブ間隔によらない恒等式に代入して面抵抗率 R_S を算出する方法である。

$$\exp\left(-\frac{2\pi R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi R_B}{R_S}\right) = 1. \quad (2)$$

接点点の間隔はプローブの再接触によって変化する可能性があり、ときに20%程度 R_A の値が変化するが、それでもDual configuration法によって算出された R_S の値は変化せず2%の誤差範囲に収まり、この方法が4点プローブ法において非常に有効であることが実験的に示されている⁸⁾。実際には2つの電流・電圧端子の組み合わせのそれぞれにおいて I - V 測定を行って R_A と R_B を求めている。測定点は10 kHzのレートで10000点程度取得している。Joule熱の影響、および非線形性の影響を避けるため、電流値は最大10 μ A程度としている。複数の端子組み合わせにおける I - V 測定と R_S の計算はプログラムにより自動化されており、さらに温度、磁場の関数としての変化をモニターすることで測定精度を常に確認しながら実験を行っている。

試料作製はインサート上部に真空接続されたブルパレーションチャンバーにおいてMBE法により行われる。Kセルやディスペンサーを蒸着源とし、基板の加熱は直接通電によって行う。また試料ステージごと液体 ^4He のフローにより約110 Kまで冷却することもでき、低温下での蒸着も可能である¹³⁾。反射高速電子回折(RHEED)を用いて表面の構造をその場観察し、所望の原子層物質が成長していることを確認する。

§3 カルシウムのインターカレートした2層グラフェンにおける超伝導

最初の例としてカルシウムがインターカレートした2層グラフェン(BLG)における超伝導を挙げる。グラフェンは言わずと知れた代表的な2次元物質であり、炭素原子が蜂の巣格子状に共有結合している。炭素はグラフェンの他にもグラファイト、ダイヤモンド、フラーレンといった多様な結晶構造をとり、いずれにおいても不純物ドーピングによって比較的高温で超伝導が生じる。グラファイトの場合には、液相または気相法によりアルカリ金属やアルカリ土類金属といった電子供与性の元素を層間にインターカレートさせ、グラファイト層間化合物(GIC)を作製すると超伝導が生じることが良く知られている¹⁴⁾。このアナロジーから、単層グラファイトであるグラフェンにおいてもアルカリ金属元素等の表面吸着やインターカレーションによる超伝導の発現が期待され、さまざまな試みがなされてきた。Ludbrookらは超高真空、8 Kの低温下でLiを単層グラフェンに吸着しその場で光電子分光を行うと超伝導らしきエネルギーギャップ構造が見られると報告している¹⁵⁾。しかし、フェルミエネルギーにおいて状態密度がゼロとなっていない不完全なギャップであり、実験の困難さのために追試も行われていない。多層グラフェンでは液相法によりK, Li, Caの合成が行われている¹⁶⁻¹⁸⁾。インターカレーション後は大気中で非常に不安定になるため短時間でMPMS装置に搬送して磁化測定が行われ、ゼロ磁場冷却ではマイスナー効果と思われる急激な磁化の減少

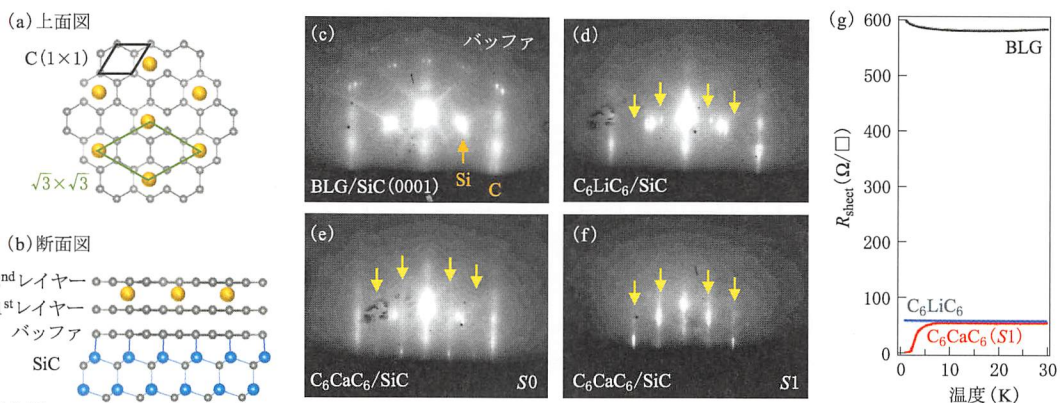
が観測されているが、磁場下冷却での減少はわずかである。また、端子付けを伴う電気伝導測定は行われていない。よって、2016年現在「グラフェンの超伝導化」の決定的な証拠は提出されていないと筆者らは考え、本研究ではBLG層間化合物におけるゼロ抵抗状態の検出を目標とした。

GICの超伝導は電子状態の観点から長らく議論されている。グラフェンやグラファイトのディラック電子状態として良く知られている π^* バンドがK点においてフェルミ面を構成する。このフェルミ面はインターカレートした原子から電子が供給されると拡大するが、 π^* バンドが直接的に超伝導を担うことは自明ではない。なぜなら、種々のGICの電子状態と超伝導発現の有無を比較すると、 π^* バンドとは異なる Γ 点を中心とした自由電子の状態が占有されたときに超伝導となる傾向があるためである。この自由電子的な状態は層間電子状態(IL)と呼ばれており、その名の通りグラファイトの層間に分布する電子状態である。 π , σ 軌道とは異なる起源を持ち、もともとは非占有状態である。インターカレート原子からの電荷移動によって占有され、インターカレート原子の軌道とも混成を起こす。ILは炭素原子の面

直方向の振動とカップルするため大きな電子-格子相互作用を持ち、超伝導に重要な役割を果たすと考えられている¹⁹⁾。

BLGの場合には、気相法の代わりに超高真空中での蒸着によってインターカレート現象を起こすことができる。GICと同様、十分な量の原子が侵入すると第2図(a), (b)のように層間で周期的な配置をとるため、電子回折によって観察できる。これまで、Li, Cs, Rb, Caの層間化合物が作製された。その場でのARPES測定によって電子状態が調べられ、RbやCaがインターカレートしたときにILが占有状態となることがわかっている²⁰⁻²⁴⁾。本研究では室温以上で存在できるLiおよびCa層間化合物について、極低温におけるそれぞれの電子輸送特性を測定した²⁵⁾。

グラフェンは6H-SiC(0001)基板(Si面)にAr雰囲気下熱分解法でエピタキシャル成長させた。ARPES測定によってバンド構造を観察し、2層と同定したものを大気を通じて輸送して第1図(a)の超高真空チャンパーに導入した。BLGそのものは化学的に安定であるため、超高真空中で数時間、400°C程度に加熱するだけで清浄化でき、RHEED観察すると第2図(c)のように明瞭な像



第2図

(a), (b) SiC 基板上に作製した C_6XC_6 ($X=Li, Ca$) の結晶構造の模式図 [文献25)より]。 (a) が上面図, (b) が断面図。

(c)-(f) C_6CaC_6 作製時の RHEED 図形の変化 [文献25)より]。 (c) 清浄化後の2層グラフェン。図中に Si, C, バッファ層と示した回折点はそれぞれ SiC 表面およびグラフェンの基本単位格子と、バッファ層の $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 超周期スポットを示す。 (d) 室温での Li 蒸着によって作製した C_6LiC_6 。黄色の矢印で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ スポットを示している。 (e) 一度の Li-Ca 置換によって作製した C_6CaC_6 (試料 S0)。 (f) 数回の Li-Ca 置換によって作製した C_6CaC_6 (試料 S1)。 (e), (f) において、黄色の矢印で示された $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ストリークが段階的に強度を増している。

(g) C_6CaC_6 作製過程における面抵抗の温度依存性 [文献25)より]。2層グラフェン(BLG)が低温で面抵抗が増大する局所的な傾向を示す一方、 C_6LiC_6 と C_6CaC_6 は低温まで金属的であり、 C_6CaC_6 は約 6 K から超伝導転移を示す。

が得られる。グラフェンに由来する $C(1 \times 1)$ スポットの他に、 30° 回転した SiC 表面の $Si(1 \times 1)$ スポット、また、SiC 表面と炭素バッファ層の共有結合に由来する $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 超周期スポットが見られる。

Li および Ca の蒸発源にはそれぞれ SAES Getters 社のディスペンサーと、単体 Ca を用いた。いずれも大気中で不安定であるため取り扱いには注意を要し、特に Ca は保存中に表面が酸化しているため、不活性ガス雰囲気中で磨いて K セルに入れるなどの工夫が必要である。清浄化した BLG を室温に保ち Li を蒸着すると、第 2 図(d) のようにグラフェンに対して $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期を持つ構造が生じる。これはバルク C_6Li と同様の超周期であることから、Li が層間にインターカレートしてオーダーし、「 C_6LiC_6 」が生じたと考えることができる。

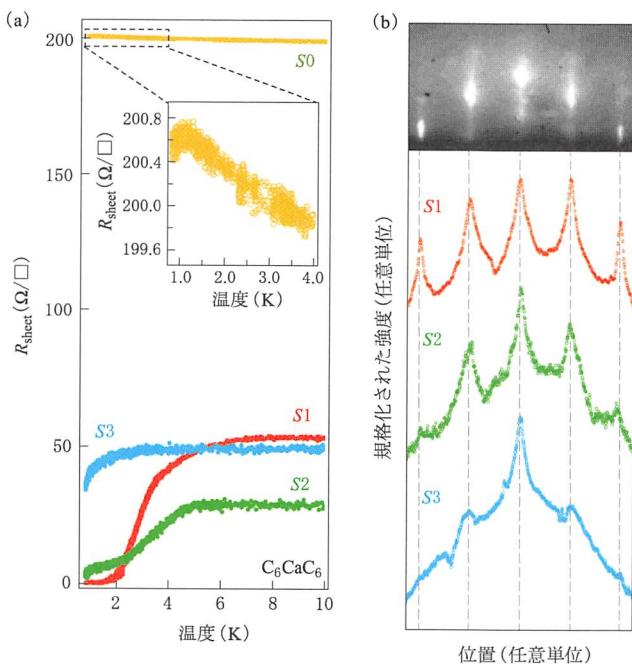
バルクグラファイトの場合、Ca のインターカレーションを行うには Ca 単体とともに加熱するよりも Li-Ca 合金中でグラファイトを熱する方が良い再現性が得られることが知られている²⁹⁾。これは、Ca は原子半径が大きいために直接は層間に侵入しづらく、はじめに Li がインターカレートしてスタッキング構造が AB から AA に変わって層間距離が広がった状態で、Li と入れ替わるように侵入すると考えられている²⁹⁾。実際、超高真空中で Ca を BLG に直接蒸着しても周期構造は生じないが、 C_6LiC_6 を作製した後に Ca を蒸着し 150°C 程度で加熱すると、同じ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期であるが第 2 図(e) のように Li よりも明らかに伸びたストリークが RHEED 図形に生じる。これは、Li と置き換わるように Ca が層間に侵入し、「 C_6CaC_6 」ができたと考えられる。このことは ARPES, STM, 第一原理計算結果により確かめられている²⁶⁾。このような Li-Ca 置換が 1 回だけで得られる試料を S0 と呼ぶこととする。後述する電気伝導測定からわかるように一度の置換では十分な量の Ca が侵入しないことがある。そのため Li, Ca の蒸着と加熱を繰り返す。すると第 2 図(f) のように $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ストリークがさらに明瞭になり、最終的に大面積の C_6CaC_6 が得られる。この RHEED 図形を示した試料を S1 と呼ぶこと

とし、同様のプロセスによって他の SiC 基板上に作製した C_6CaC_6 を S2, S3 と呼ぶ。

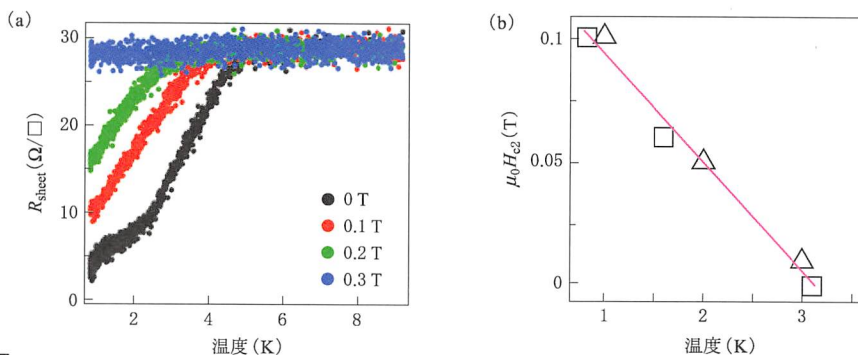
第 2 図(g) に、清浄化直後の BLG, C_6LiC_6 , C_6CaC_6 (S1) の面抵抗の温度依存性を示す²⁵⁾。BLG が最低温度に向かって面抵抗が上昇する局在的な振る舞いを示すのに対し、 C_6LiC_6 では面抵抗が測定温度範囲内ではほぼ一定で金属的であった。さらに、 C_6CaC_6 では 6 K 以下で急激に面抵抗が減少した。2 K 以下で面抵抗は測定限界以下まで小さくなり、超伝導の発現と考えられる。この元素依存性は ARPES によってわかっている IL 占有の有無により理解できる。すなわち、BLG および C_6LiC_6 においては IL が非占有であるため超伝導とならず、 C_6CaC_6 においては IL が占有状態であるため超伝導となっていると解釈できる。したがって BLG においても GIC と同様の議論が可能であると言える。 C_6CaC_6 の IL 占有と超伝導は第一原理計算によっても予想されており^{27,28)}、超伝導オンセットの 6 K は計算結果と良く一致する。

C_6CaC_6 に由来する超伝導であることを確かめるために、試料 S0-S3 の比較を行った。その結果を第 3 図に示す²⁵⁾。第 3 図(a), (b) はそれぞれ S0-S3 の面抵抗の温度依存性と、S1-S3 の RHEED ラインプロファイルである。S0 は広い温度範囲では局在的な傾向を示すが、最低温度付近でわずかに抵抗が減少する。S0 は一度の Li-Ca 置換で作製され、試料中の一部のみが C_6CaC_6 となったため、その領域における超伝導転移が見られたと解釈できる。S1-S3 は Li-Ca 置換を繰り返し行ったもので再現性良く抵抗の減少を示す。S2, S3 はゼロ抵抗には到達していないが、RHEED のラインプロファイルと電気伝導特性を比べると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期スポット強度が高いほど抵抗減少が顕著であることがわかる。したがって、この超伝導は本質的に C_6CaC_6 に由来すると考えられる。

S2 については磁場中での電気伝導測定も行った。第 4 図にその結果を示す²⁵⁾。第 4 図(a) は定磁場中の温度依存性を示しており、磁場の値が大きくなるほど超伝導のオンセット温度が低温側にシフトする。上部臨界磁場 $B_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2}(T)$ を抵抗が常伝導状態の 1/2 まで減少する点によって



第3図
 C_6CaC_6 試料 S0-S3 について
 (a) 面抵抗の温度依存性、
 (b) RHEED 図形のラインプロファイルの比較 [文献25)より].
 (a) 挿入図は試料 S0 の最低温近傍の温度依存性の拡大図. (b) では、中央のピークが SiC 表面およびグラフェンの (00) スポットであり、他の4つのピークは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ストリークの強度を表わす.



第4図
 C_6CaC_6 試料 S2 の磁場中での電気伝導特性 [文献25)より]. (a) 一定磁場下での温度依存性. (b) 図(a)より取得した上部臨界磁場の温度依存性 (正方形の測定点). 抵抗が常伝導状態の 1/2 となる点を転移点としている. 同様に、一定温度での磁場依存性からも上部臨界磁場を見積もり、三角形の点で表示した. 実線は GL 理論の式 (4) による fitting 結果.

定義すると、 $\mu_0 H_{c2}(T)$ は第4図(b)の正方形のプロットのように温度に対して線形に変化する. 温度を固定して磁場を変化させても同様の解析ができ、第4図(b)の三角形のプロットのように同一直線状に乗る. よって GL 理論から導かれる式

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{GL}(0)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right), \quad (3)$$

によって簡単な近似を行う. ここで、 ϕ_0 は磁束量子である. すると、絶対零度での GL コヒーレンス

長 $\xi_{GL}(0) = 49.1 \text{ nm}$ を得る. バルク GIC の C_6Ca では面内のコヒーレンス長が $\xi_{GL}(0) = 29-36 \text{ nm}$ である^{29,30)}. また、第4図(b)で外挿によって絶対零度での上部臨界磁場を求めると、 $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.13 \text{ T}$ と求められた. バルク C_6Ca では $\mu_0 H_{c2}(0) = 0.40 \text{ T}$ が報告されている. すなわち、 C_6CaC_6 はコヒーレンス長も上部臨界磁場も C_6Ca と同じオーダーであり、超伝導体としての類似性が示唆される.

§4 空間反転対称性の破れた 2次元超伝導

バルク物質の中には空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ超伝導体が存在し、スピン三重項、三重項の混合状態や Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 状態といった特殊な超伝導状態が生じると考えられている。マクロに観測可能な物理量としては、CeRhSi₃ などにおいて上部臨界磁場の顕著な上昇が報告されている^{31,32}。磁場による超伝導破壊効果には2種類あり、磁束の侵入に由来する軌道対破壊効果と、一重項対をスピン反転によって壊す常磁性対破壊がある。BCS理論によると常磁性対破壊の起こる磁場 H_p^{BCS} は

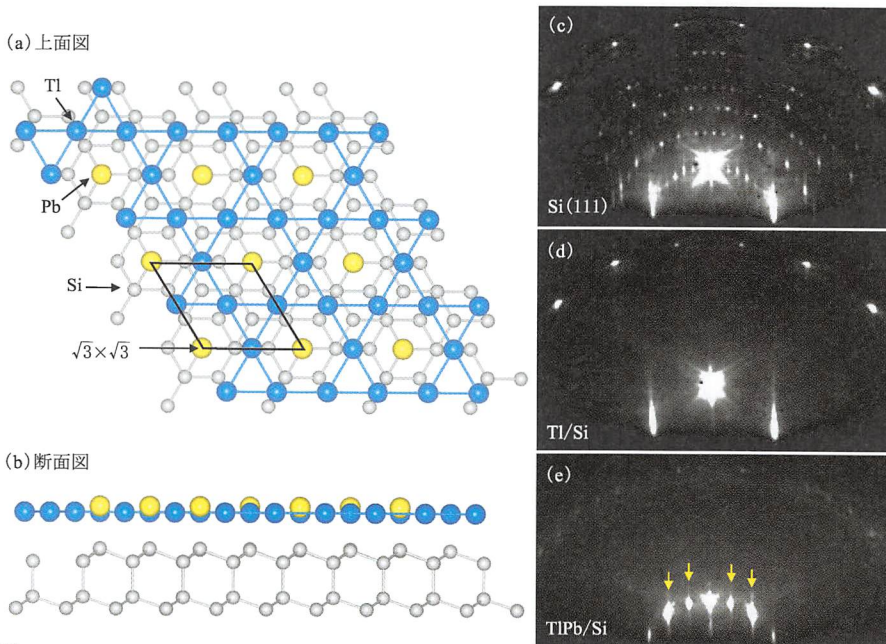
$$H_p^{BCS} = \frac{\sqrt{2}\Delta}{g\mu_B\sqrt{1-(\chi_s/\chi_n)}}, \quad (4)$$

と表わされ、パウリ限界と呼ばれる。ここで、 Δ は超伝導ギャップ、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子、 χ_n , χ_s はそれぞれ超伝導転移温度 T_c における常伝導状態でのスピン帯磁率と絶対零度における超伝導状態でのスピン帯磁率である。空間反転対称性が破れている場合、スピン軌道相互作用によってラッシュバ効果が生じ、フェルミ面上の電子が空間反転対称性の破れと垂直な方向を向いたヘリカルなスピントクチャーを持つ。そのためクーパー対の磁気応答が変化し、常磁性対破壊磁場はBCS理論から予想される H_p^{BCS} の値よりも上昇しうる。軌道対破壊がより低磁場で生じる場合には常磁性対破壊効果の抑制は露わにならないが、CeRhSi₃ 等においては電子相関や強結合効果によって軌道対破壊も抑制されているために巨大な上部臨界磁場が生じる。

結晶基板表面上に作製する2次元超伝導体は、巨大な臨界磁場を実験的に観測する良いプラットフォームである。面内磁場に対しては磁束が侵入しないため、軌道対破壊効果は生じない。また、表面垂直方向に空間反転対称性が破れているため、重元素を含む2次元系では強いスピン軌道相互作用によって巨大なラッシュバ効果が生じ、常磁性対破壊効果の著しい抑制が期待される。実際に、関原らはGaAs劈開面上に形成したPbの超薄膜において巨大な臨界磁場を観測している。こ

の超薄膜は極低温における蒸着法で作製されたためアモルファスであると考えられ、ARPESによるラッシュバ効果の定量的な評価が難しい。一方、MBE法で作製される重い元素を含む再構成表面は良く定義されたバンド構造を持つため、ARPESを用いることでラッシュバ効果に由来するスピン分裂した電子状態の観測が可能である。このようなシステムでは、空間反転対称性の破れと超伝導特性の定量的な議論が可能であると期待される。本研究ではSi(111)上にTlとPbが共吸着して形成される再構成表面(以下ではTlPb/Siと表記する)に着目した。Tlを1原子層(ML, $7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の数密度に対応)とPbを1/3 MLだけSi(111)面に吸着させると、第5図(a)に示す再構成表面が生じる。Tl原子はかごめ格子を形成し、Pb原子は六角形の中心に位置する。ユニットセルは第5図(a)に示した通りで、Si(111)面のユニットセルに対して各辺が $\sqrt{3}$ 倍の大きさである。STMではTl原子が良く見え、非常に広いドメインを持つかごめ格子を観測することができる。Siの再表面原子に対してTlとPbはそれぞれ2.50, 2.84 Åの高さにあるため、実質的に1原子層の金属層とみなせる³³。1 ML以上の高密度で密集しているため、波動関数は面内に十分に広がっており、実際、ARPES測定を行うと金属的な2次元電子状態が観測され、詳細を見るとそれぞれがスピン分裂した2組のバンドがフェルミ面をなしていることがわかる^{34,35}。分裂幅はエネルギー方向に最大で $\Delta E_R = 250 \text{ meV}$ であり、巨大なラッシュバ効果が発現している。本研究では、このように非常に大きなスピン分裂を持つTlPb/Siが低温で超伝導となるか否か、MBE成長と低温電気伝導測定によって実験した^{36,37}。

第5図にTlPb/Si成長過程のRHEED図形の変化を示す。通電加熱法によりフラッシュアニール(1200°C, 約5秒間)を繰り返すことでSi基板を清浄化すると、第5図(c)に示すようにSi(111)-7×7再構成表面が得られる。これを300°Cに保ち、Tlを1 ML蒸着すると T_4 サイトに吸着し、1×1に再構成して安定化する[Tl/Si, 第5図(d)]³⁸。この再構成表面は絶縁体的な電子状態を持つ。さらに、室温で1/3 MLのPbを追加蒸着すると第5



第 5 図

(a), (b) TIPb/Si の結晶構造の模式図．(a)が上面図，(b)が断面図．
 (c)–(e) TIPb/Si 作製時の RHEED 図形の変化．(c) 清浄化後の Si(111) 面．(d) 基板温度 300°C での 1 ML の Tl 蒸着によって作製した Tl/Si．(e) Tl/Si に室温で Pb を 1/3 ML 蒸着した後、TIPb/Si の形成を示す $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ストリークが明確に観測される．

図(e)に示す TIPb/Si 表面が得られ、明瞭な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 回折点が RHEED 図形に現れる．詳細は後述するが、Tl, Pb ともにその過不足が電気伝導特性に影響するため、被覆量校正には注意を要する．なお、いずれの金属も蒸着源として K セルを用いた．Tl に関しては大気中で不安定であるため、溶液中で保存したものをアセトンで洗浄し、短時間で K セルに込めて真空中で長時間融点に保つことで純度の高い Tl を得た．

第 6 図(a), (b)に Tl/Si と TIPb/Si の面抵抗の温度依存性を示す³⁴⁾．Tl/Si は絶縁体的な電子状態を持つため、室温付近での温度依存性を測定した．すると室温で約 10 k Ω の面抵抗値を示し、冷却すると約 230 K で絶縁化した．一方で TIPb/Si は 10 K 以下で約 300 Ω の面抵抗値と金属的な温度依存性を示し、約 2 K で急激に抵抗が減少し、ゼロ抵抗、すなわち超伝導状態へ転移していることがわかる．転移は C₆CaC₆ のそれよりも鋭く、試料全体が一様な超伝導状態となっていることがわかる．転移よりも高温側で 3 次元超伝導体で一

般に見られるよりも緩やかな抵抗変化を示しているのは、低次元性に由来する揺らぎ効果であると考えられる．熱揺らぎによってクーパー対生成は T_c よりも高温から始まり、電気抵抗は下記の Aslamazov–Larkin–Maki–Thompson (ALMT) の式で表わされるように減少する．

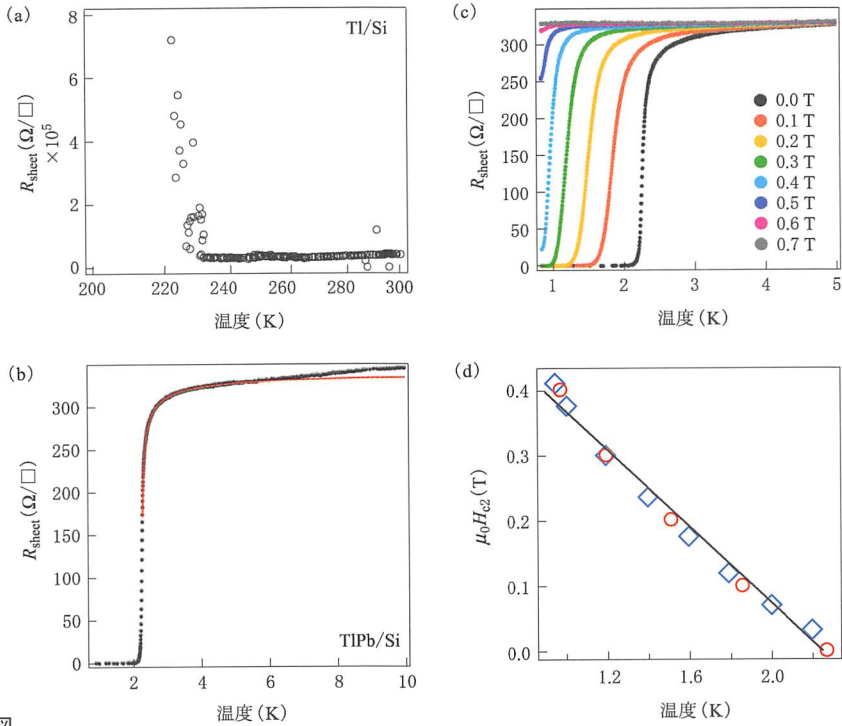
$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + \sigma_{AL} + \sigma_{MT}},$$

$$\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16h} \cdot \frac{T_c}{T - T_c},$$

$$\sigma_{MT} = \frac{e^2}{8h} \cdot \frac{T_c}{T - (1 + \delta) T_c} \ln \frac{T - T_c}{\delta T_c}.$$
(5)

ここで、 σ_0 は常伝導状態の伝導度で、 δ は物質固有の対破壊パラメータである．第 6 図(b)の赤線に示すように実験結果はこの式で良く記述でき、最小二乗法により $T_c = 2.3$ K と求められる．

C₆CaC₆ と同様、TIPb/Si に一定磁場下での温度依存性測定を行った結果 [第 6 図(c)] と、そこから見積った上部臨界磁場の温度依存性を第 6 図(d)に示す．(c) から得られた点を丸で示してお



第 6 図

(a) TI/Si および (b) TIPb/Si の面抵抗の温度依存性 [文献34] より]. TI/Si が 230 K 以下で絶縁化する一方, TIPb/Si は金属的な伝導を低温まで保ち, 2.3 K で超伝導転移する. (b) の赤線は ALMT の式 (5) による fitting 結果.

(c) 一定磁場下での TIPb/Si の面抵抗の温度依存性.

(d) 図 (c) より取得した上部臨界磁場の温度依存性 (丸の測定点). 抵抗が常伝導状態の 1/2 となる点を転移点としている. 同様に, 一定温度での磁場依存性からも上部臨界磁場を見積もり, 四角形の点で表示した. 実線は GL 理論の式 (3) による fitting 結果.

り, やはり概ね直線的に変化している. 温度を一定に保ち, 磁場を変化させて測定した臨界磁場をプロットすると第 6 図 (d) の四角形のようになり, やはり同一直線上に乗る. Ginzburg-Landau 理論によるフィッティングを行うと, $\xi_{\text{GL}}(0) = 22.3 \text{ nm}$ と $\mu_0 H_{c2}(T) = 0.67 \text{ T}$ を得る. 式 (4) より常磁性対破壊磁場 (Pauli 限界) は $\mu_0 H_{\text{p}}^{\text{BCS}} = 4.2 \text{ T}$ と求められるので, 面直磁場に対しては軌道対破壊効果が上部臨界磁場を制限していることがわかる. この装置では面内磁場の印加はできなかったが, 最近, 筆者 (一ノ倉) は物質・材料研究機構との共同研究を行い, 面内磁場下での電気伝導測定を行った. すると, 5 T を印加しても超伝導転移温度の減少はわずかに 0.03 K であり, 外挿により絶対零度での臨界磁場を求めるとパウリ限界の 9 倍以上となることが明らかとなった. この 1 桁近くの

増大は, 自由電子近似から電子散乱時間を求め, スピン軌道相互作用が十分に大きい極限をとれば説明可能である. 従来からスピン軌道散乱によってスピン方向が変化すると臨界磁場が増大することは知られている³⁹⁾. 桁の増大は典型的なスピン軌道散乱時間では説明できないが, 非常に大きいランジュバ効果により, 通常の電子散乱によってもスピンの方向が変化すると考えれば説明できる. しかし, 本研究ではスピンまで含めて TIPb/Si のフェルミ面構造がわかっているため, 自由電子近似よりも精度の良い比較ができ, 増大の原因を詳細に明らかにできると考えている. また, 一重項-三重項混成が生じている場合には, 三重項は常磁性対破壊効果を受けず, 臨界磁場が増大する可能性があるため, その可能性も考慮すべきと考えている. 筆者らは STS による TIPb/Si の超伝導ギ

ギャップの観察も行い、S波のギャップ方程式からの逸脱を捉えた。この結果はTiPb/Siにおいて非従来型の超伝導状態が生じている可能性を示唆している⁴⁰⁾。

最近、Pbが過剰になると4×4周期を持つ別な相が現れることが明らかとなった⁴¹⁾。そちらでも超伝導転移が観測されたが、転移温度は0.79 Kと低いため、一様な超伝導状態を実現するにはTiとPbの組成に注意する必要がある⁴²⁾。また、Ge(111)上でもTiとPbが $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ および3×3の周期を持つ再構成表面を形成し、それぞれ $T_c = 2.0$ K, 0.83 Kで超伝導を示すことがわかり、原子層物質の2次元超伝導の例が増えつつある^{33,42)}。

§5 おわりに：真空チャンバーの中と外

以上、超高真空中でのMBEとその場電気伝導測定法による研究例を示してきた。基本的には、他の装置(ARPESやSTM)によって電子状態や原子配列が既知となっている物質を、電子回折を頼りに作製し、低温での超伝導発現の有無を調べた、というのが全体的な流れである。超高真空と極低温という極限環境を両立させる必要があるため実験装置の立上げには一月ほど要するが、ひとたび安定稼働すれば、MBE成長した試料を端子付けなどの加工をせずに直ちに低温で測定できるため、非常に効率良く新規超伝導体の探索を行うことができる。また、温度・磁場の関数として高精度に測定を行うことにより、抵抗曲線から量子相転移を議論できるようになった^{42,43)}。古くから2次元超伝導体において見られている超伝導-絶縁体転移だけでなく、最近提唱されている量子金属中間状態⁴⁴⁻⁴⁶⁾や量子Griffith状態⁴⁶⁻⁴⁹⁾の発現を示唆する結果を得ている。

このような2次元超伝導の一般的な性質に迫る一方で、物質固有の現象、すなわちバンド構造を反映した特殊な超伝導体状態の議論が本丸であると考えている。§4で述べたように、筆者らはTiPb/Siにおいてパウリ限界を凌駕する面内臨界磁場と非S波的な超伝導ギャップを観測している。これらは一重項-三重項混成やFFLO状態の

発現を期待させるものであり、面内磁場中の測定についてさらなる技術の向上(パルス磁場中での電気伝導測定や静的強磁場中でのSTM/S)によって詳細を明らかにできると考えている。

そのような特殊な超伝導状態を実際に観測するにはより高い T_c を持つことも重要である。 T_c 上昇の可能性として2次元超伝導体に期待されているのが基板との相互作用である。驚くべきことに、バルクでは $T_c = 8$ KであるFeSeをSrTiO₃基板上に一単位層だけエピタキシャル成長させると、鉄系超伝導体で報告されている最高転移温度を超え、60 K以上で超伝導転移する⁵⁰⁾。層数依存性の測定から、第一層は基板からの電子ドーピングの影響を大きく受けているために転移温度が上昇すると考えられている。SrTiO₃は酸素欠損量に応じて電子密度が変化するため、表面近傍の酸素欠損がFeSeの T_c にも影響すると考えられ、実際にSTM/S測定によって基板の表面原子構造とFeSeの T_c の関係が調べられている⁵¹⁾。SrTiO₃の酸素欠損量の制御は非常に難しいが、FeSeの他にも2次元超伝導体作製の基板として大きなポテンシャルを持つと考えられる。

電子ドーピングの他に、SrTiO₃基板のフォノンとの相互作用が T_c の上昇に寄与するとも指摘されている。フォノン機構という意味では、物質中に軽元素を含むことで T_c の上昇が期待される。最近、水素化物が超高压中で示す高温超伝導が大きな話題となっており、2019年初めにはついに260 Kを超える T_c が報告され、いよいよ室温に迫っている⁵²⁾。TiPb/Siは重い元素が大きなラッシュバ効果の発現に寄与しているが、重い元素と軽元素の両方を含むことでより高い T_c の超伝導とラッシュバ効果が両立する可能性があると考えられる。

最後に、グラフェンの超伝導およびインターカレーション現象に関連して今後の展望を述べる。2018年末に「魔法角(1.1°)」だけ捻って積層されたBLGにおいて超伝導が観測されたことが大きな話題となった⁵³⁾。この超伝導相はMott絶縁体相と近接しており、非従来型であると考えられている。BLGの積層構造はインターカレーションによっても変化することが知られており、超伝導だけでなく電気伝導特性や光学特性が変化す

る⁵⁴⁻⁵⁶). また, グラファイトがリチウムイオン電池の負極として用いられていることからわかるように, インターカレーションは電気化学的に行うこともできる⁵⁷). これらの研究はそれぞれ異なるバックグラウンドを持ち, 独立に発展しているが, 非常に近い位置にあると感じている. 近い将来の分野横断により, また新たな物性が創出されると期待している.

謝辞

ここで紹介した成果は, 東北大学の高橋隆氏と菅原克明氏のグループ, およびロシア科学アカデミーの A. A. Saranin 氏と A. Zotov 氏のグループとの共同研究(学振二国間交流事業)の成果である. 記して感謝いたします.

【参考文献】

- 1) X. Xi, Z. Wang, W. Zhao, J.-H. Park, K. T. Law, H. Berger, L. Forró, J. Shan, and K. F. Mak: *Nat. Phys.* **12** (2015) 139.
- 2) V. L. Ginzburg: *Phys. Lett.* **13** (1964) 101.
- 3) D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2180.
- 4) T. Sekihara, R. Masutomi, and T. Okamoto: *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 057005.
- 5) T. Sekihara, T. Miyake, R. Masutomi, and T. Okamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** (2015) 064710.
- 6) Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Brahamy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase, and Y. Iwasa: *Nat. Phys.* **12** (2015) 144.
- 7) T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama: *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 207001.
- 8) M. Yamada, T. Hirahara, R. Hobara, S. Hasegawa, H. Mizuno, Y. Miyatake, and T. Nagamura: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **10** (2012) 400.
- 9) M. Yamada, T. Hirahara, and S. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 237001.
- 10) D. H. Petersen, R. Lin, T. M. Hansen, E. Rosseel, W. Vandervorst, C. Markvardsen, D. Kjær, and P. F. Nielsen: *J. Vac. Sci. Technol.* **26** (2008) 362.
- 11) R. Rymaszewski: *J. Phys. E: Sci. Inst.* **2** (1969) 170.
- 12) L. J. Van der Pauw: *Philips Technical Review* **20** (1958) 220.
- 13) H. Toyama, H. Huang, T. Nakamura, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, D. V. Gruznev, A. Takayama, A. V. Zotov, A. A. Saranin, and S. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** (2018) 113601.
- 14) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *Adv. Phys.* **51** (2002) 1.
- 15) B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. J. Dvorak, C. N. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** (2015) 11795.
- 16) M. Xue, G. Chen, H. Yang, Y. Zhu, D. Wang, J. He, and T. Cao: *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 6536.
- 17) K. Li, X. Feng, W. Zhang, Y. Ou, L. Chen, K. He, L.-L. Wang, L. Guo, G. Liu, Q.-K. Xue, and X. Ma: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 062601.
- 18) A. P. Tiwari, S. Shin, E. Hwang, S.-G. Jung, T. Park, and H. Lee: *J. Phys.: Condens. Matter* **29** (2017) 445701.
- 19) M. Calandra and F. Mauri: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 237002.
- 20) K. Sugawara, K. Kanetani, T. Sato, and T. Takahashi: *AIP Advances* **1** (2011) 022103.
- 21) K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, and T. Takahashi: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** (2012) 19610.
- 22) J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi: *J. Phys.: Condens. Matter* **28** (2016) 204001.
- 23) J. Kleeman, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi: *Phys. Rev. B* **87** (2013) 195401.
- 24) 高橋隆, 菅原克明, 一ノ倉聖, 高山あかり, 長谷川修司: *表面科学* **38** (2017) 460.
- 25) S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa: *ACS Nano* **10** (2016) 2761.
- 26) R. Shimizu, K. Sugawara, K. Kanetani, K. Iwaya, T. Sato, T. Takahashi, and T. Hitosugi: *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 146103.
- 27) I. I. Mazin and A. V. Balatsky: *Philos. Mag. Lett.* **90** (2010) 731.
- 28) E. R. Margine, H. Lambert, and F. Giustino: *Sci. Rep.* **6** (2016) 21414.
- 29) T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper: *Nat. Phys.* **1** (2005) 39.
- 30) N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, C. Bellin, J. F. Marêché, P. Lagrange, and G. Loupiau: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 087003.
- 31) N. Kimura, K. Ito, H. Aoki, S. Uji, and T. Terashima: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 197001.
- 32) N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, and T. Terashima: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 247004.
- 33) D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, S. V. Eremeev, A. N. Mihalyuk, J. P. Chou, C. M. Wei, A. V. Zotov, and A. A. Saranin: *J. Phys.: Condens. Matter* **29** (2017) 035001.
- 34) D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. A. Yakovlev, A. Y. Tupchaya, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, J.-P. Chou, C.-M. Wei, M.-Y. Lai, *et al.*: *Sci. Rep.* **4** (2014) 4742.
- 35) 長谷川修司: *固体物理* **53** (2018) 565.
- 36) A. V. Matetskiy, S. Ichinokura, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, D. V. Gruznev, A. V. Zotov, A. A. Saranin, R. Hobara, A. Takayama, and S. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015) 147003.
- 37) 一ノ倉聖, 保原麗, 高山あかり, 長谷川修司, A. V. Matetskiy, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, D. V.

- Gruznev, A. V. Zotov, and A. A. Saranin : 表面科学 37 (2016) 363.
- 38) S. S. Lee, H. J. Song, N. D. Kim, J. W. Chung, K. Kong, D. Ahn, H. Yi, B. D. Yu, and H. Tochihara: Phys. Rev. B 66 (2002) 233312.
- 39) R. A. Klemm, A. Luther, and M. R. Beasley: Phys. Rev. B 12 (1975) 877.
- 40) T. Nakamura, H. Kim, S. Ichinokura, A. Takayama, A. V. Zotov, A. A. Saranin, Y. Hasegawa, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B 98 (2018) 134505.
- 41) A. N. Mihalyuk, C. R. Hsing, C. M. Wei, D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, A. V. Zotov, and A. A. Saranin: Surf. Sci. 657 (2017) 63.
- 42) T. Nakamura, A. Takayama, R. Hobara, D. V. Gruznev, A. V. Zotov, A. A. Saranin, and S. Hasegawa: Applied Surface Science, accepted (2019).
- 43) S. Ichinokura, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, D. V. Gruznev, A. V. Zotov, A. A. Saranin, and S. Hasegawa: 2D Materials 4 (2017) 025020.
- 44) A. W. Tsen, B. Hunt, Y. D. Kim, Z. J. Yuan, S. Jia, R. J. Cava, J. Hone, P. Kim, C. R. Dean, and A. N. Pasupathy: Nat. Phys. 12 (2015) 208.
- 45) Y. Saito, Y. Kasahara, J. Ye, Y. Iwasa, and T. Nojima: Science 350 (2015) 409.
- 46) Y. Saito, T. Nojima, and Y. Iwasa: Nat. commun. 9 (2018) 778.
- 47) Y. Xing, H.-M. Zhang, H.-L. Fu, H. Liu, Y. Sun, J.-P. Peng, F. Wang, X. Lin, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, *et al.*: Science 350 (2015) 542.
- 48) S. Shen, Y. Xing, P. Wang, H. Liu, H. Fu, Y. Zhang, L. He, X. C. Xie, X. Lin, J. Nie, and J. Wang: Phys. Rev. B 94 (2016) 144517.
- 49) Y. Xing, K. Zhao, P. Shan, F. Zheng, Y. Zhang, H. Fu, Y. Liu, M. Tian, C. Xi, H. Liu, J. Feng, X. Lin, S. Ji, X. Chen, Q. K. Xue, and J. Wang: Nano Lett. 17 (2017) 6802.
- 50) L. Wang, X. Ma, and Q.-K. Xue: Supercon. Sci. Technol. 29 (2016) 123001.
- 51) T. Tanaka, K. Akiyama, R. Yoshino, and T. Hirahara: Phys. Rev. B 98 (2018) 121410(R).
- 52) M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley: Phys. Rev. Lett. 122 (2019) 027001.
- 53) Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero: Nature 556 (2018) 43.
- 54) R. Akiyama, Y. Takano, Y. Endo, S. Ichinokura, R. Nakanishi, K. Nomura, and S. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 233106.
- 55) Y. Endo, S. Ichinokura, R. Akiyama, A. Takayama, K. Sugawara, K. Nomura, T. Takahashi, and S. Hasegawa: J. Phys.: Condens. Matter 30 (2018) 305701.
- 56) H. Kinoshita, I. Jeon, M. Maruyama, K. Kawahara, Y. Terao, D. Ding, R. Matsumoto, Y. Matsuo, S. Okada, and H. Ago: Adv. Mater. 29 (2017) 1702141.
- 57) M. Kuhne, F. Paolucci, J. Popovic, P. M. Ostrovsky, J. Maier, and J. H. Smet: Nat. Nanotechnol. 12 (2017) 895.

アグネ技術センター 発行

工学倫理・技術者倫理

梶谷 剛 著 A5判 124頁 定価(本体1,600円+税)

【高専や理工系大学生の「技術者倫理」「工学倫理」教育の教科書として最適】

技術者が正しく活躍することによって社会に利益がもたらされる。しかし、工学者・技術者の努力が正しい道をたどるか否かは工学者・技術者の倫理規範によるところが大きく、少しの油断や判断の間違いが大事故や大被害につながる。

長年工学教育審査に携わった著者が日本技術士会の提唱する技術者倫理の七原則と九義務について具体例をあげて説明する。

- | | |
|----------------|---------------|
| 1 倫理科目の展開 | 6 真実性原則・誠実性原則 |
| 2 技術者に課せられた七原則 | 7 正直性原則・専門職原則 |
| 3 研究者倫理 | 8 技術者の九義務 |
| 4 公衆優先原則 | |
| 5 持続性原則・有能性原則 | 練習問題解答例 |