

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究(平成25-30年度)
領域名: 原子層科学 Science of Atomic layers (SATL)



SATL 原子層科学
Science of Atomic Layers

SATL news letter

◆◆◆◆ 研究紹介 ◆◆◆◆

サンドウィッチグラフェンの超伝導
物性班 菅原 克明(東北大 WPI-AIMR)

近年、層状物質の原子層化によるバルクとは異なる新規物性探索が盛んに行われている。とりわけ、遷移金属ダイカルコゲナイドの原子層化・ヘテロ構造化によるスピンバレー効果などの得意物性研究は世界各国で盛んである。その一方、原子や分子を層状物質の層間へインターカレーションすることで発現する物性も興味深い。これまでインターカレーションに関する基礎研究は、グラフェンを何層にも積層したグラファイトへのインターカレーション(グラファイト層間化合物:GICs)によって発現する超伝導がよく知られている。しかしながら、GICs の薄い極限である、2枚のグラフェン間に金属原子をインターカレーションしたサンドウィッチグラフェン(図1)が、2次元超伝導を発現するか自明ではない。そこで本稿では、サンドウィッチグラフェンの超伝導化に関する研究について紹介する[1,2]。

サンドウィッチグラフェンを作成する上で、比較的均一な2層グラフェンを準備することが重要である。グラフェンの作成法にはいくつか報

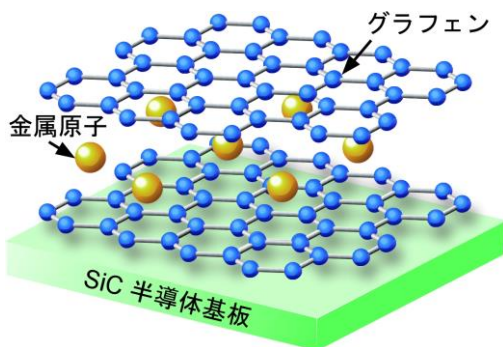


図1：サンドウィッチグラフェンの模式図。

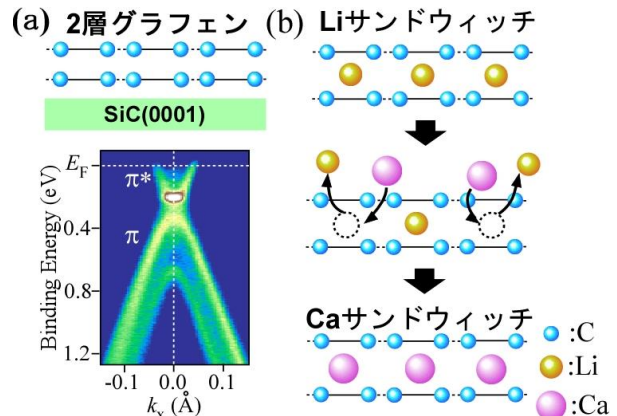


図2：(a) 2層グラフェンの ARPES 結果。(b) サンドウィッチグラフェンの作成で用いた「原子置換法」の模式図。

告されているが、我々は、温度および時間によってグラフェンの積層数を制御することが可能な SiC の熱分解法を採用した。図2(a)に SiC 上に作成した2層グラフェンの電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)で決定した結果を示す。明確に2本の π バンドと1本の π^* バンドを観測しており、均一な2層グラフェンが作成されていることを示している。次に、GICs で最も高い超伝導転移温度を持つカルシウム原子(Ca)をインターカレーションした GICs を最も薄くしたサンドウィッチグラフェンの作成を行う。しかしながら、得られた2層グラフェン表面に Ca を蒸着しても、イオン半径が大きいいため、インターカレーションされない。そこで我々は、まずリチウム(Li)原子を2層グラフェンに蒸着し Li サンドウィッチグラフェンを作成することでグラフェン層間を拡げ、その後 Ca を蒸着し加熱することで、Li と Ca を置換する「原子置換法」を考案した[1](図2(b))。

作成したサンドウィッチグラフェンが2次元超伝導を発現するか明らかにするために、電気伝導の温度変化をマイクロ4指針法によって行った[2](図3)。その結果、Li サンドウィッチグラフェンでは金属的な振る舞いを示す一方、

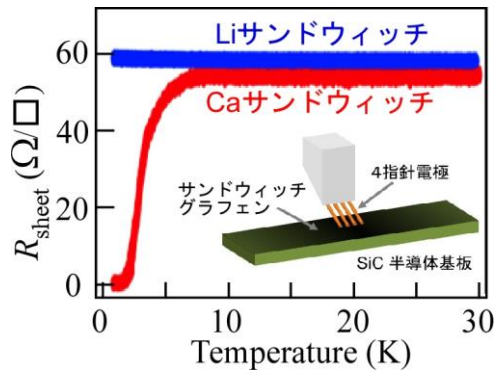


図3 : Li および Ca サンドウィッチグラフェンのシート抵抗の温度依存性. 挿入図は4指針電気抵抗測定の様式図.

Ca サンドウィッチグラフェンでは、約4K程度からシート抵抗が劇的に減少し、約2K以下で電気抵抗ゼロを観測した。さらに、磁場を印可することで転移温度が低温側へシフトしていることを見出した[2]。以上の結果から、Ca サンドウィッチグラフェンは転移温度 2K を持つ超伝導体であると結論される。

では、なぜ Ca サンドウィッチグラフェンでのみ超伝導を発現したのか。これまで、超伝導を示す GICs は、グラフェン層間に分布する自由電子的な「層間電子」(図4(a))が超伝導に密接に関係していることが知られている[3]。そこで、ARPES を用いてサンドウィッチグラフェンの電子状態を調べてみると(図4(b,c))、Ca サ

ンドウィッチグラフェンでは、 π および π^* 電子状態のみならず、自由電子的な分散を示す「層間電子」を観測する。すなわち、Ca サンドウィッチグラフェンの2次元超伝導もまた、「層間電子」が重要な役割を果たすことが示唆される。

今後は、サンドウィッチグラフェンの超伝導転移温度上昇の可能性を探るとともに、原子被覆単層グラフェンの超伝導化およびグラフェンの π 電子で現れるカイラル超伝導の可能性などについて明らかにしたいと考えている。

[1] K. Kanetani *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**, 19610 (2012).
 [2] S. Ichinokura *et al.*, ACS Nano **10**, 2761 (2016).
 [3] K. Sugawara *et al.*, Nature Phys. **5**, 40 (2009).



物性班 菅原 克明
 東北大学原子分子材料科学高等研究機構。専門は光電子固体物性学。様々な層状物質の原子層化による新規物性を明らかにしたい。

◆◆ひとこと◆◆

窒化ホウ素の安定な多形には、閃亜鉛鉱型の立方晶窒化ホウ素と、窒素原子と酸素原子の平面結合の積層からなる層状化合物・六方晶窒化ホウ素があります。わたしたちの研究グループでは半導体材料応用を目指した窒化ホウ素の成長技術開発研究および物性研究を行っています。立方晶窒化ホウ素はダイヤモンドに次ぐ硬さを持つ物質として知られており、半導体材料としてみなしたときダイヤモンド同様壊れにくいという長所を持つので、わたしたちは次世代のデバイス材料として注目しています。一方、六方晶窒化ホウ素は原子レベルで安定な平面を提供できるのでグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド2次元結晶などの平面性を得るための基板材料として期

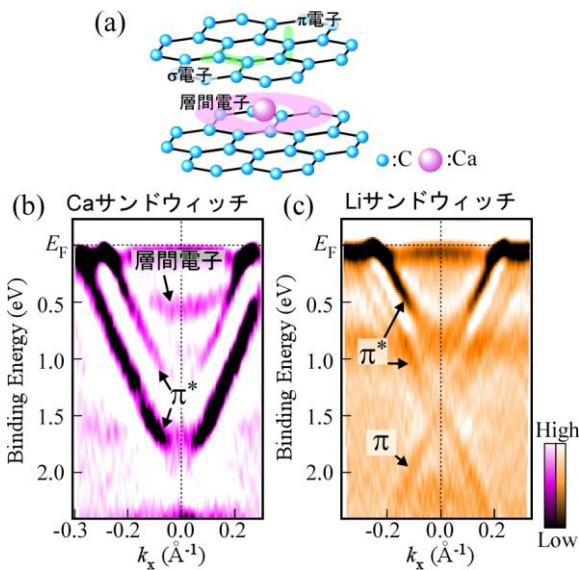


図4 : (a) GICs における π および σ 電子状態と層間電子状態の様式図. (b, c) (b) Ca および (c) Li サンドウィッチグラフェンの Γ 点近傍のバンド分散の結果.

待されています。また、その紫外発光などに見られる特異な電子励起状態については多くの報告がなされ、現在では活発な研究が行われるようになってきました。

歴史的に見ると窒化ホウ素研究は物質・材料研究機構の前身である無機材質研究所の時代から盛んに行われていました。ところが結晶成長の困難さから研究は一時的に下火になっていました。しかし、コロンビア大学 P. Kim 教授らのグループによる先駆的な論文 (C.R. Dean 他、NATURE NANOTECHNOLOGY 5 巻 (2010)722 ページ) がきっかけで、わたしたちは原子層科学の世界と強い縁を持つようになりました。その後多くの共同研究が世界的な規模で行われるようになりました。そのような状況下で高純度六方晶窒化ホウ素の重要性は増しており、わたしたちは期待と希望を持って日々、窒化ホウ素研究にいそしんでいるところです。

最後に、このたび谷口尚・超高压グループリーダー (物質・材料研究機構) とともに栄誉あるトムソン・ロイター リサーチフロントアワード (材料科学領域『グラフェン-六方晶窒化ホウ素の電子的および光学的特性』) をいただけることになりました。これは、高い頻度で引用されている被引用論文のうち、後に発表された論文と一緒に引用 (共引用) されている論文を分析することにより選出されるものです。したがって、本授賞は、まぎれもなく新学術領域研究原子層科学に参画の皆様をはじめとする世界中の多くの共同研究チームの卓越したアイデアとたゆみない努力の賜物であると言えます。ニュースレターのこの紙面をお借りして、齋藤理一郎領域代表、共同研究者の方々と言うまでもなく、領域の運営にご尽力いただいているみなさま、文科省関係者の方々に厚く御礼申し上げます。

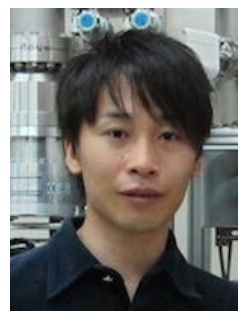


応用班 渡邊賢司
国立研究開発法人物質・材料研究機構 電子セラミックスグループ
最近はおつばら光物性研究のための低欠陥結晶成長技術を研究しています。

◆◆ひとこと◆◆

学部の卒業研究で金属表面の仕事関数を題材にして以降、原体験というのでしょうか、表面というものに対する興味から逃れられずに今日まで来ました。そんな私にとって、究極的な薄さのために表面現象の影響をたいへん強く受ける原子層物質は、主要な研究対象の一つとなっています。「原子層科学」においては、公募研究として応用班の末席に加えていただいておりますが、前期・今期共に、研究課題は原子層物質の表面をいじる方法論に関するものです。前期においては、グラフェン表面の光酸化をトランジスタで制御することにより、端からの酸化に伴う狭細化でナノリボン化を達成しました。今期は遷移金属ダイカルコゲナイドを対象に、表面制御による複合システム構築と層間相互作用制御を目指しています。

ちなみに、いま私は最近よくあるテニユアトラックのポジションに就いておりました、今年度が任期の最終年度となっています。1 か月ほど後には、テニユア獲得 (日本の人事制度に沿って厳密に言うと定年制ポジション移行) の審査会に臨みます。なお、このテニユア審査に不合格となっても、一年間の追加雇用という救済措置がなされるはずですので、「原子層科学」の設定期間の最後までお付き合い可能な状況となっております。どうぞ皆様ご安心 (?) ください。



応用班 野内 亮
大阪府立大ナノ科学・材料研究センター
専門は分子や原子層物質を用いたエレクトロニクス。特に、デバイスに内在する界面を制御することで引き起こされる様々な現象に興味があります。

○イベント報告

◆第7回原子層科学全体会議

日時: 2016 年 9 月 29 日 (木) 30 日 (金)
場所: 産業技術総合研究所 (つくば)

プログラム URL:

<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/gensisou/archives/meeting/7th/20160801.7thmeeting.pdf>

第7回全体会議では、総勢60名のメンバーが産業技術総合研究所に集まりました。今回の全体会議は、公募班のキックオフということで、研究目標および共同研究の展開について説明がありました。また、2日目は、フリーディスカッションにより今後の展開に関して、非常に活発な議論がありました。

全体会議は、一般公開されており、一般の方も10名強のご参加いただきました。お礼とともに、大学院生など若い人の参加をお待ちしています。



全体会議での写真

○学術調査官の先生が交代されました。

本領域を担当されておりました学術調査官・片桐清文先生(広島大学大学院工学研究院)から小島磨先生(神戸大学大学院工学系研究科)に交代されました。片桐先生お疲れさまでした。小島先生宜しくお願い致します。

◆理論班 第一原理電子構造計算講習会

自身のパソコンを持参いただき、計算プログラムのインストールから実際に各種物質の電子構造計算を実行するまで、実習を重視した内容で行われました。原子層物質に関しては、前回も取り上げられたグラフェンに加えてフォスフォレン(燐単原子層物質)および MoS₂ 電子構造計算も演習課題として取り上げられました。二日間で原子層科学からの17名を含む29名の参加があり、参加者の研究紹介を含む懇親会も開催され、第二回講習会も盛会となりました。

日時:2016年2月29日-3月1日

場所:東京工業大学 齋藤研究室

実行委員:齋藤晋, 豊田雅之, 是常隆



実習風景

○メディア・プレスリリース

◆2016年8月5日

全く新しい有機ナノチューブの簡便な合成に成功 ~延ばして、巻いて、固めて、チューブの出来上がり~

名古屋大学 大学院理学研究科、名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所 (WPI-ITbM)、JST-ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクトの伊丹 健一郎 教授、伊藤 英人 講師(原子層科学 A01 合成班)、前田 果歩 氏(大学院生)らを中心とする名古屋大学の研究グループは、有機分子からなるカーボンナノチューブに似た筒状の構造体「有機ナノチューブ」を、簡単な有機化合物からわずか2段階で簡便に合成する新しい手法を開発しました。

本研究成果は、2016年8月3日(米国東部時間)発行のアメリカ化学会誌「Journal of American Chemical Society 誌」のオンライン速報版で公開されました。

DOI: [10.1021/jacs.6b05582](https://doi.org/10.1021/jacs.6b05582)

◆2016年7月7日

原子層物質・低次元半導体の熱電性能の理論が23年ぶりに更新

東北大学大学院理学研究科の研究グループ (Nguyen T. Hung (大学院生)、A. R. T. Nugraha 助教、E. H. Hasdeo (大学院生)、M. S. Dresselhaus (MIT, 教授)、齋藤理一郎教授) は、熱電性能の理論を23年ぶりに更新し、より普遍的な概念を導入することに成功しました。この研究の詳細は、米国の学術誌「Phys. Rev.

Lett」に 2016 年 7 月 7 日に掲載 (DOI:[10.1103/PhysRevLett.117.036602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.036602)) されました。

◆2016 年 6 月 3 日

浮いたグラフェンナノリボンの大規模集積化合成に成功 ～グラフェンデバイスの実用化に大きく前進～

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻の加藤俊顕准教授、鈴木弘朗(同大学院生、日本学術振興会特別研究員)、金子俊郎教授らのグループは、東京大学大学院工学系研究科の澁田靖准教授、北海道大学大学院工学研究院の大野宗一准教授らとの共同研究により、次世代の超高性能電子デバイスに大きな貢献が期待されているグラフェンナノリボンのウェハースケールでの集積化合成手法の開発に成功しました。

本研究成果は、2016 年 6 月 2 日に英国科学雑誌 Nature Communications(電子版)に掲載 (DOI:[10.1038/ncomms11797](https://doi.org/10.1038/ncomms11797)) されました。

◆2016 年 5 月 20 日

量子ホール状態にあるグラフェンを介した超伝導電流を初めて観測

米 Appalachian 州立大学の François Amet 教授、米 Duke 大学の Chung-Ting Ke (大学院生)、Gleb Finkelstein 教授、東京大学大学院工学系研究科の Ivan V. Borzenets 研究員、山本倫久講師、樽茶清悟教授、理化学研究所の Russell S. Deacon 研究員らの研究グループは、理化学研究所創発物性科学研究センター、物質・材料研究機構(谷口尚 グループリーダー、渡邊賢司 主席研究員)との共同研究により、量子ホール状態にあるグラフェンを超伝導体で挟んだジョセフソン接合を流れる超伝導電流の観測に初めて成功しました。この超伝導電流は、グラフェンと超伝導体の界面の電子正孔混成モード(マヨラナモード)を介してグラフェンの両方の端状態が関与するという、これまでは観測されていなかった機構によるものです。本研究成果は、マヨラナフェルミ粒子やパラフェルミ粒子といった固体中のトポロジカル励起を観測するための重要なステップです。研究の詳細は、米国の学術誌

「Science」に 2016 年 5 月 20 日に掲載 (DOI:[10.1126/science.aad6203](https://doi.org/10.1126/science.aad6203)) されました。

◆2015 年 9 月 15 日

“グラフェン”における電子の分配を世界で初観測！～電子の波動性を利用した電子干渉デバイスの実現へ～

小林研介(大阪大学教授)と松尾貞茂(東京大学助教)は、小野輝男(京都大学教授)および塚越一仁(物質・材料研究機構主任研究者)らの研究グループとの共同研究により、金属と半導体の両方の性質を持つグラフェン中に形成されたpn接合での量子ホール状態における電流ゆらぎを精密に研究し、pn接合によって電子が接合の左右に分配される様子を、電流ゆらぎとして初めて観測することに成功しました。また、pn接合がない際には、異なる量子ホール状態の接合があった場合でも電子が分配されないことも同時に明らかになりました。

S. Matsuo, et al., Nature comm., 2015, 6, 8066.

○お知らせ・受賞等

◆長汐晃輔准教授(A03 応用班)の研究協力者 方楠君(博士課程 1 年)が、SSDM Young Researcher Award2016 を受賞しました。

◆長汐晃輔准教授(A03 応用班)の新学術博士研究員 服部吉晃博士が、第 40 回応用物理学会「講演奨励賞」を受賞しました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 齊藤颯君が、第 33 回有機合成化学セミナーにてポスター賞を受賞しました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 福井識人君が、第 27 回基礎有機化学討論会にてポスター賞を受賞しました。

◆越野幹人准教授(A04 理論班)が、大阪大学大学院理学研究科教授に昇進しました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 Ke Gao 博士研究員が、西安交通大学教授に着任しました。

◆渡邊賢司主席研究員(A03 応用班)と谷口尚グループリーダー(A03 応用班)が、第 4 回リサーチフ ロントアワードを受賞しました。

◆河野行雄准教授(A03 応用班)の研究協力者 鈴木大地君(博士課程 1 年)が、第 30 回独創性を拓く先端技術大賞・ニッポン放送賞を受賞しました。産経新聞とフジサンケイビジネスアイで紹介されました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 江邊裕祐君(博士課程 3 年)が、第 9 回 GSC Student Travel Grant Award を受賞しました。

◆篠原久典教授(A01 合成班)が、紫綬褒章を受章されました。

◆宮内雄平准教授(A02 物性班)が平成 28 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞しました。

◆加藤俊顕准教授(A01 合成班)が、IEEE-NEMS2016 において、Best Conference Poster Award を受賞しました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 福井識人君(博士課程 2 年)が日本化学会第 96 春季年会学生講演賞を受賞しました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 藤本圭佑君(博士課程 2 年)が日本化学会第 96 春季年会学生講演賞を受賞しました。

◆加藤俊顕准教授(A01 合成班)の研究協力者 鈴木弘朗君(博士課程 2 年)が日本学術振興会特別研究員(DC2)に採用されました。

◆加藤俊顕講師(A01 合成班)が、東北大学大学院工学研究科准教授に昇任しました。

◆高井和之准教授(A01 合成班)が、法政大学生命科学部教授に昇進しました。

◆齊藤結花准教授(A02 物性班)が、学習院大学理学部教授に昇進しました。

◆町田友樹准教授(A02 物性班)の研究協力者 増淵覚博士(特任助教)が、特任講師に昇進しました。

◆野田優教授(A01 合成班)の研究協力者 長谷川馨博士(次席研究員)が、東京工業大学の助教に着任しました。

◆榎敏明先生(総括班評価委員)が、チェコ科学アカデミー名誉講演賞を受賞しました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 M. Bhanuchandra 博士(博士研究員)が、Central University of Rajasthan の Assistant Professor に着任しました。

◆河野行雄准教授(A03 応用班)の研究協力者 鈴木大地君(博士課程)が、日本学術振興会特別研究員 DC2 に採用されました。

◆宮田耕充(A01 合成班)の研究協力者 小林佑君(博士前期課程 2 年)が、日本学術振興会特別研究員 DC1 に採用されました。

◆野村健太郎准教授(A04 理論班)の研究協力者 小林浩二博士が、日本学術振興会特別研究員 PD に採用されました。

◆依光英樹教授(A01 合成班)の研究協力者 大塚慎也君が、日本学術振興会特別研究員 DC1 に採用されました。

◆町田友樹准教授(A02 物性班)の研究協力者 矢吹直人君(修士 2 年)が、第 50 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム若手奨励賞を受賞しました。

◆野田優教授(A01 合成班)の研究協力者 永井款也君が、化学工学会第 81 年会にて優秀学生賞を受賞しました。

◆竹延大志教授(A03 応用班)が、早稲田大学から名古屋大学工学研究科に異動しました。

◆楠美智子教授(A01 合成班)の研究協力者 包建峰博士が、中国内モンゴル民族大学の講師に採用されました。

◆河野行雄准教授(A03 応用班)の研究協力者 藤村直紀君(修士課程)が、東京工業大学・電子物理工学専攻における平成 27 年度優秀修士論文賞を受賞しました。

◆坂本良太助教(A01 合成班)が、第 65 回日本化学会進歩賞を受賞しました。

◆加藤俊顕講師(A01 合成班)の研究協力者 Xu Bin 君(博士課程 1 年)が 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Application of plasma and the 28th Symposium on Plasma Science for Materials にて Poster Presentation Award を受賞しました。

○今後の予定

◆**応用班 第 2 回原子層複層化技術講習会**
今回の講習では、PDMS と PMMA を組み合わせ DRY 転写プロセスを実演します。また、転写に用いる PDMS に関して所望の硬さの PDMS を得る作製法を実演します。
日時:10 月 7 日(金)、10 月 8 日(土)
場所:東京大学 長汐研究室
詳細は HP をご覧ください。

◆**7th A3 Symposium on Emerging Materials**
日本、中国、韓国のカーボン系の研究者によるナノカーボン及び新規 2 次元系に関するワークショップが開催されます(原子層科学は共催)。日本 13 名(新学術から 9 名)、中国 13 名、韓国 13 名の招待講演者、全体で 100 名程度を予定しています。(シンポジウム日本側主催者:吾郷浩樹(A1 公募)議長 齋藤理一郎(領域代表))
日時:10 月 30 日-11 月 3 日
場所:Lotte Buyeo Resort, Korea
http://shb.skku.edu/asia3_2016/menu_1/sub_07_01.jsp

◆**カーボンナノチューブ発見 25 周年記念シンポジウム(CNT25)**
螺旋構造を持つ一次元ナノカーボン物質であるカーボンナノチューブが飯島澄男先生により発見・報告されてから 25 周年となりますことを記念する国際シンポジウムが、今年 11 月に東京にて開催されます(原子層科学は共催、

シンポジウム主催者:齋藤晋(A4 計画))。
日時:11 月 15 日-11 月 18 日
場所:東工大大岡山キャンパス
<https://www.cnt25.org/>

◆**新学術領域「3D 活性サイト」との合同研究会「原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性」**

日時:12 月 20 日(水)、10 月 21 日(木)
場所:東京大学 物性研究所(柏キャンパス)
詳細は後日 HP をご覧ください。

◆**国際シンポジウム「革新的原子層物質」**

日時:2016 年 10 月 21 日(金)、22 日(土)
場所:東北大学 WPI-AIMR 本館
会議 WEB:
<http://arpes.phys.tohoku.ac.jp/contents/RALM2016/program.html>

◆**第 8 回原子層科学全体会議**

日時:2017 年 1 月 24 日、25 日
場所:東京大学生産技術研究所(駒場)
詳細は後日 HP に掲載します。

○Facebook の編集を活発化!

第 7 回全体会議にてさらに原子層科学の取り組みを知って頂くために、各班から FB 編集委員を選びました。週 2 回のペースで、新学術で得られた結果を一般の方にわかってもらえるような記事で配信することにしましたので、是非 FB を見てみてください!

FB 編集委員

合成班:

北浦(名大), 坂本(東大), 伊藤(名大)

物性班:

八木(広大), 宮内(京大), 柳(首都大)

応用班:

小川(東北大), 野内(大府大), 河野(東工大)

理論班:

是常(理研), 樋口(広大), 草部(阪大)

○編集後記

新学術「原子層科学」も 3 年がたち、後半戦になりました。今回新たに公募班を迎え、様々

な取り組みを勧めています。その雰囲気は少しでもこのニュースレターでお伝えできれば幸いです。是非、研究の合間に目を通して頂ければと思っております。

ニュースレターの充実のため皆様からのご意見をお聞かせください。

長汐: nagashio@material.t.u-tokyo.ac.jp

○事務局

編集メンバー: 長汐晃輔(応用班・東大)、北浦良(合成班・名大)、依光英樹(合成班・京大)、越野幹人(理論班・東北大)、山本倫久(物性班・東大)、劉崢(物性班・AIST)、塚越一仁(応用班・NIMS)

発行・企画編集: 文科省 科研費 新学術領域「原子層科学」総括班・事務局

HP: <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/gensisou/>

Facebook: <https://www.facebook.com/gensisou>

連絡先: 編集責任者 長汐晃輔(東京大学) nagashio@material.t.u-tokyo.ac.jp