

原子層物質を用いた二次元超伝導研究の新展開

物質・材料研究機構 内橋 隆

二次元超伝導の研究には長い歴史があり、2016年のノーベル物理学賞の対象となったベレジンスキー・コスタリツ・サウレス (BKT) 転移や、普遍的な量子化伝導度を臨界値とする超伝導-絶縁体転移は、二次元超伝導体において観測される現象である。しかしこれまで実験の対象となってきた試料は、技術的な制限から、アモルファスなどの結晶性の悪い系のみであった。ところが、近年のナノテクノロジーと原子層物質研究の急速な発展によって、原子レベルの厚さと高い結晶性を同時に有する、理想的な二次元超伝導体を実験に用いることが可能になってきた。本稿では、このような新しい物質系を用いた二次元超伝導研究について概観する。物質系としては、すでにさまざまなものが登場しており、半導体表面上の金属原子層から、酸化物ヘテロ界面、ユニットセル厚さの酸化物超伝導体および鉄系超伝導体、グラフェン、単層遷移金属カルゴゲナイドなど多様である。これらの二次元超伝導体は、原子層厚さしかないことから、外場やヘテロ構造の作製によって超伝導特性の制御が可能となる。この中には、対応するバルク物質の転移温度を遙かに超えるものも見つかっている。また空間反転対称性が破れ、ラッシュバ型またはゼーマン型スピン軌道相互作用が超伝導特性に大きな影響を及ぼすなどの特徴があらわれる。本稿では、これまでの代表的な実験を紹介しつつ、原子層二次元超伝導体で現れる現象の本質について考察する。

1. はじめに

近年、ナノテクノロジーの飛躍的な発展とグラフェンを代表とする原子層物質の開拓によって、キャリア密度の高い「真の」二次元物質を作製し、実験を行うことが可能になってきた。このような原子スケール厚さの試料を用いて超伝導を研究することは、非常に興味があるところだが、その実現は容易ではない。二次元空間内で超伝導が起こることには原理的な制約はないが、現実の試料には必ず結晶構造や化学組成上の乱れが存在し、このために超伝導は容易にその性質を失って金属化または絶縁体化してしまうからである¹。特に、原子スケール厚さの物質においては、その構成原子のほとんどが表面または基板との界面に接して存在している。表面では一般に吸着不純物などの影響があり、界面は異種物質との境界であるため構造的・組成的に乱れが入りやすいという特徴がある。しかし、この問題は解決しつつあり、いまや原子レベルで良く定義された結晶性の良い表面界面をもつ二次元超伝導体を作製され、その物性が詳細に調べられるようになった。物質系としては多様であり、また観測される現象も多岐にわたっている。本

¹ アンダーソンの定理によると、時間反転対称性を破らない限り、超伝導は乱れによって大きな影響を受けない。この定理では、乱れによる電子波の局在化 (アンダーソン局在) と超伝導の位相揺らぎの効果は考慮されていないが、二次元系ではこれらの効果が重要になるために超伝導が乱れに対して弱くなる。

稿では、代表的な原子層超伝導体を紹介した後、特に超高真空環境において清浄な半導体表面上に形成された表面金属原子層に焦点を当て、これまでに明らかにされた興味ある現象について解説する。

2. 超伝導と二次元系について

まず、超伝導に関する基本的な知識について確認しておく[1]。バーディーン・クーパー・シュリーファー (BCS) 理論によると、超伝導は物質内の極めて多数の電子 ($\sim 10^{23}$ 個) がクーパ対を形成して事実上ボゾンとして振る舞い、量子力学的に同一の状態に入った (「ボーズ凝縮した」) ものである。これにより、超伝導状態は巨視的な数の電子が関与しているにもかかわらず、単一の巨視的波動関数 ψ によって記述することができ、これを超伝導の秩序変数とみなすことができる。特に、 ψ の位相 θ は超伝導の物理において本質的な役割を果たす。二つの隣接した超伝導体が位相 θ_1, θ_2 をもち、その間に電子のやりとりが可能な場合には、位相差 $\theta_1 - \theta_2$ に依存したゼロ抵抗の電流 (超伝導電流) が流れる。これを (直流) ジョセフソン効果と呼び、超伝導体間の接合をジョセフソン接合と呼ぶ。一方、クーパ対を壊して二つの一電子励起状態 (準粒子) を作るには、一般に有限のエネルギー 2Δ が必要であり、超伝導体の状態密度はフェルミ準位を挟んで 2Δ の範囲でゼロとなる。 Δ を超伝導エネルギーギャップと呼ぶ。また、秩序変数 ψ に関する現象論的な方程式であるギンツブルグ・ランダウ (GL) 方程式から、超伝導の特徴的な長さである GL コヒーレンス長 ξ が定義される。 ξ より小さなスケールで秩序変数の振幅 $|\psi|$ が変化することは、エネルギーを大きく損失するために許されない。よって、厚さ t の超伝導薄膜を考えた場合に、 $t \ll \xi$ の場合は厚さ方向に ψ が変化できないため、この系は二次元的な自由度のみをもった二次元超伝導体とみなすことができる。

従来型の BCS 超伝導体ではコヒーレンス長の大きさは数百 nm 以上であるため、この意味での二次元超伝導体であるためには、薄膜の厚さは原子スケールよりもずっと大きな値でもよい。このため、試料作製は容易であり、1970 年代から研究が行われてきた。以下にその成果をごく簡単にまとめる。二次元超伝導体は秩序変数 ψ の位相を用いて、古典スピンの

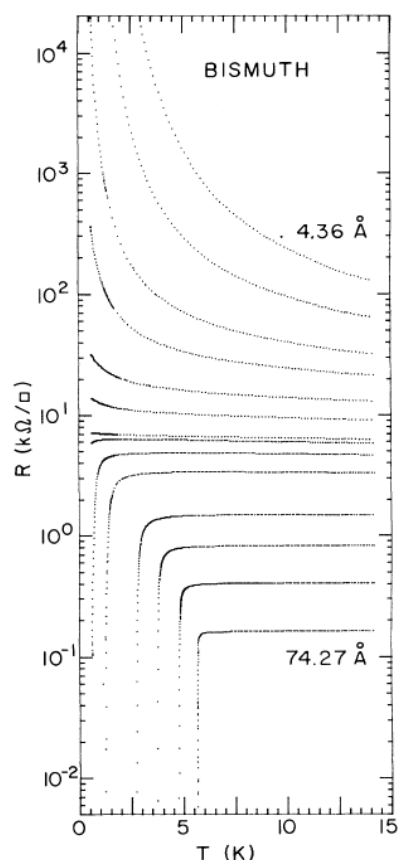


図1 Bi アモルファス薄膜を用いて観測された超伝導-絶縁体転移。文献[4]より許可を得て転載。Copyright 1989 by American Physical Society.

二次元 XY モデルで記述できる。このモデルには有名なマーミン・ワグナーの定理が適用され、二次元系では位相のゆらぎが発散する結果、長距離秩序相への有限温度での相転移が起こらないことが帰結される[2]。しかし、BCS 機構によるクーパー対の形成は、二次元であることによって制限されない。そこで実際には、上記の定理に抵触しないような(対称性の破れを伴わないタイプの)相転移が平均場での転移温度より低温で起きる。これが BKT 転移であり、それより低温側では秩序変数の相関がべき乗でしか減衰しない準長距離秩序が出現し、物理的には多くの面で実質的な超伝導相として振る舞う²[3]。しかし、この超伝導状態も、系に乱れが導入されると、アンダーソン局在と超伝導の位相の量子ゆらぎによって絶縁体へと転移してしまう。実験的には、超伝導-絶縁体転移における面抵抗の臨界値は量子抵抗値 $R_Q = h/4e^2 (= 6.45 \text{ k}\Omega)$ に近い値をとることがわかっており、理論的には「汚れたボゾン」(dirty boson) モデルなどによって説明されている(代表的な実験は、図1を参照)[4,5]。このように従来の二次元超伝導研究では、多体系の相転移に関して次元性が及ぼす影響を数理モデル的な視点で調べるものが主流であった。

一方で、この10年間で発展してきた原子層二次元超伝導体の研究では、超伝導が発現する多様な現象をメゾスコピック/ナノスケール物理やマテリアルサイエンスの観点から調べるのが特徴と言える。これらの現象の発現には、系の二次元性に加えて、試料の原子スケール厚さや表面界面の存在が重要な役割をはたす。この意味で、原子層二次元超伝導体は、超伝導研究全般を見直し、新たな興味と視点を与えてくれるものと言える。ここで対象とする試料の厚さはコヒーレンス長よりも遙かに小さいから、当然、従来の意味での二次元超伝導体に属する。よって、ゼロ抵抗などの超伝導特性を明瞭にもつためには、面抵抗が量子抵抗値 R_Q よりも十分に小さくなる程度の乱れしか試料に含まれることは許されない。この条件を満たすような試料としては、超高真空環境において作製される清浄表面上の原子層や、さらにそれらを保護化またはヘテロ構造化したものがある。また、比較的表面が不活性な物質である遷移金属ダイカルコゲナイドや、電気化学的手法を用いて二次元電子系界面を形成したものも対象となる。このような試料作製および観測技術は、今世紀になって初めて可能になったものである。

3. 原子層二次元超伝導体の概観

ここでは、これまでに行われた原子層二次元超伝導体に関する研究を、試料作製および測定手法の観点から三種類に分けて紹介する。より詳しくは、文献[6]を参照のこと。

² BKT 転移によって生じる超伝導状態では、ゼロバイアス電流の極限でしか、厳密にはゼロ抵抗にならない。有限のバイアス電流のもとでは、正負の渦度をもつ超伝導渦(ボルテックス)対が乖離して運動することで有限の抵抗が生じる。しかし、これによる散逸は常伝導状態でのオーミックな散逸より弱く、「実質的な超伝導状態」は破壊されていないことを意味する。

3. 1 表面金属原子層型

半導体の清浄表面を超高真空環境で準備し、その上に単原子層レベル厚さで異種金属原子を配列させると、バルクとは異なる二次元結晶構造やナノ構造を実現できる（以降、まとめて表面金属原子層と呼ぶ）[7,8]。このような研究は以前から表面物理学の分野で行われてきたが、近年、極低温計測技術と超高真空技術の融合が進み、表面金属原子層で発現する超伝導状態を測定できるようになった。試料基板としては、表面物理学の分野での研究の蓄積が豊富なシリコンが主な対象となっている。原子層を構成する金属元素は、基板のシリコンと合金を作らないため原子レベルで急峻な界面を形成する Pb や In などが用いられる。この系は、1980~90 年代における超伝導-絶縁体転移の研究で用いられた金属薄膜の延長線上にあるように見えるが、そこでは意図的に乱れを導入するためにアモルファスや微粒子膜を試料として用いていた。それに対してここでは、超高真空環境において原子レベルで清浄かつ平坦で結晶性の良い試料を研究の対象にできる。

測定手法としては STM を用いた研究が多い[9-14]。これは表面物理学の分野では走査トンネル顕微鏡 (STM) が広く使用され、極低温環境への対応も進んでいることによる。STM は原子スケールでの実空間観測とトンネル分光による局所状態密度の直接観測が可能であることも有利な点である。図 2 に、シリコン表面上に成長した Pb 原子層の STM 像と、トンネル分光による超伝導ギャップの観測例を示す[9]。この系ではこれまでに、量子井戸状態の形成や原子ステップ欠陥およびナノ構造が超伝導にもたらす影響が調べられてきた。具体的には、超伝導転移温度 (T_c) の膜厚に対する

振動[15,16]や、ジョセフソン超伝導渦および多重アンドレフ反射による近接効果の増強効果を直接に観察した例[11,12,14]が報告されている。従来の概念でいえば、メゾスコピック超伝導体を微視的なスケールで実空間観測できる系とも言える。

STM は超伝導ギャップを直接に観測できる一方で、超伝導の最も代表的な特徴といえるゼロ抵抗を検出することはできない。電極を表面金属原子層に接触させて二次元面内の電子輸送測定をすることは容易ではないが、装置開発によりそのような実験も実際に行われ、超伝導に関する重要な知見が得られている[17,18]。この系では、面内磁場に対する軌道対破壊効果の消失とそれに伴うパウリ常磁性対破壊効果の顕在化が起こる。また、原子層は半導体基板表面上に存在するため、空間反転対称性が必然的に破れてラシュバ型のスピン軌道相互作用が生じる。これ

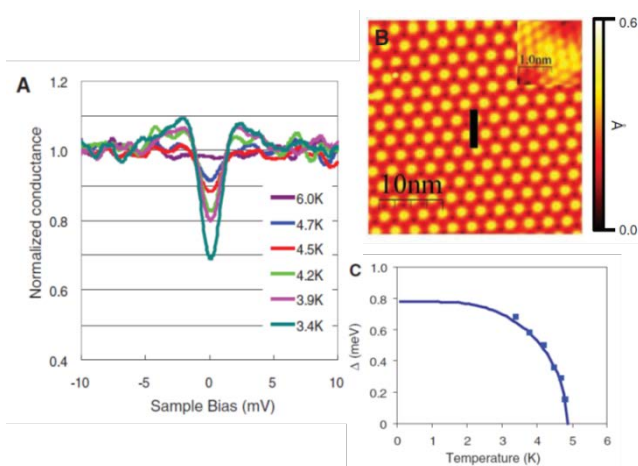


図 2 (右上) Si(111)清浄表面上に成長した 2ML 厚さの Pb 原子層の STM 像。(左) 超伝導ギャップ構造を示す走査トンネル分光測定の結果。(右下) 超伝導エネルギーギャップ Δ の温度依存性。文献[9]より許可を得て転載。

らの効果に起因する現象が、電子輸送測定によって報告されているが[19]、STM による直接観察はまだなく、今後の発展が期待される。

3. 2 デバイス構造型

グラフェンの電子輸送測定の研究では、グラファイト結晶から一層または数層のグラフェンを機械的に剥離し、リソグラフィー技術によりデバイス構造を作製する[20]。この手法を応用して、機械剥離した二次元原子層を作製するか、またはフレーク状試料の界面において二次元電子系を誘

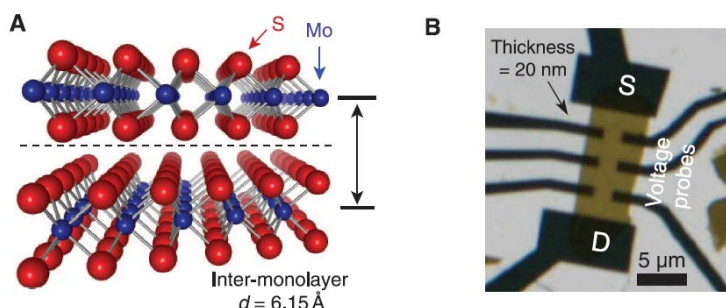


図3 (左) 2H-MoS₂ 結晶の構造モデル。(右) 超伝導測定に使われた MoS₂ FET デバイスの光学顕微鏡写真。文献 [25] より許可を得て転載。

起することで、電子輸送測定を行うことが可能になる。NbSe₂のように母体となる層状物質が超伝導体の場合は機械剥離だけでも良いが[21-23]、MoS₂のような絶縁体の場合には電界効果トランジスタ (FET) 構造を用いて、ゲート電極により試料表面直下に二次元電子系を電界誘起する(図3を参照) [24-27]。超伝導が発現するためには、一般に 10^{14}cm^{-2} 程度の高密度の電荷キャリアが必要となる。これはイオン液体などを利用した電気二重層ゲート電極を用いることで初めて可能になった[28]。高い密度のキャリアによりゲート電極からの電場はフェルミ波長程度の距離で静電遮蔽されるため、二次元電子系はこの領域に集中して存在し、実質的に原子スケール厚さの超伝導体と見なせる[27]。この系ではゲート電圧を変化させることで、キャリア密度を広い範囲で制御することができ、極低温・強磁場領域に至る広いパラメータ空間において詳細な電子輸送測定を行うことができる。

物質系としては、MoS₂, NbSe₂のような遷移金属ダイカルコゲナイド[21,23,25]や ZrNCl のような層状化合物絶縁体[26]、およびビスマス系銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体 FeSe[22,29]などを用いた実験が行われている。二次元性に起因する際だった効果として、電子の存在領域が原子層厚さに制限されることによって遷移金属ダイカルコゲナイド結晶の空間反転対称性が破れ、ゼーマン型スピン軌道相互作用が生じることがあげられる。これにより面直方向にスピン偏極した電子がクーパー対を形成するイジング超伝導が報告されている[23,27]。また、従来の超伝導-絶縁体転移の枠組みを外れた、新しい量子金属相の存在も示されている[21,26]。ごく最近には、モアレ変調周期をもつ人工二層グラフェンにおいて超伝導が報告され、大きな話題となった[30]。デバイス構造を作製するためには、試料表面がある程度化学的に不活性であることが必要であり、さらに BN 層による表面界面の保護技術も重要となる。SiC 基板上に成長した二層グラフェンでは、Ca をインターカレーションすることで超伝導が発現するが、試料の大気暴露はできないので、超高真空環境において電子輸送測定が行われた[31]。

3. 3 二次元ヘテロ構造・超格子型

近年、分子線エピタキシー法 (MBE) またはパルスレーザー堆積法 (PLD) を用いて、二次元ヘテロ構造や超格子を作製する技術が発展している。そのヘテロ界面に形成される二次元電子系や、原子層内において発現する超伝導が対象となる。ペロブスカイト型酸化物や強相関電子系物質などを構成要素とし、これまでに以下のような系が報告されている。

i) ペロブスカイト型酸化物 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面

この絶縁体ヘテロ界面では、いわゆる「分極崩壊」(polar catastrophe) によって高移動度二次元電子系が形成される[32]。バルクドープした SrTiO_3 と同程度の $T_c = 200\sim 300\text{mK}$ で超伝導が発現する[33]。二次元電子系の面直方向の幅は数 $\sim 10\text{nm}$ とかなり大きい、コヒーレンス長よりも十分に小さいために二次元超伝導としての特性をもつ。 SrTiO_3 のもつ高い誘電率を利用して、ゲート電極を用いた電子密度の制御が可能であり、超伝導-絶縁体転移の研究も行われている[34]。また、超伝導と強磁性との共存も報告されており、興味深い[35,36]。

ii) 銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{La}_2\text{CuO}_4$ 界面

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 層 ($x = 0.45$) はオーバードープ領域の金属であり、 La_2CuO_4 層はモット絶縁体であるため、どちらも本来超伝導状態にはない。しかし、 La_2CuO_4 側に電荷移動することにより、 $T_c = 30\sim 50\text{K}$ の二次元超伝導が発現する[37]。詳細な研究から、超伝導を担うキャリアの存在する領域は、一枚の CuO_2 面内にほぼ集中しているとされた。また、1ユニットセル厚さの $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 層も作製され、電気二重層ゲート電極を用いて超伝導-絶縁体転移の精密な測定が行われた。「汚れたボゾン」モデルが正確に適応できることから、臨界点付近の絶縁体相ではクーペ対が局在していることが示唆される[38]。

iii) 鉄系超伝導体単層 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$

FeSe のバルク結晶は $T_c = 8\text{K}$ の超伝導体であり、MBE 法によって SrTiO_3 基板上に単層の FeSe を成長させることで原子層超伝導体を作製された。驚くべきことに、この系では T_c が $40\sim 100\text{K}$ までにも上昇することが報告されている[39-41]。この主な原因は、 SrTiO_3 基板から FeSe 単層への電荷移動 (電子ドーピング) にあるとされる。すなわち、バルク結晶では FeSe のフェル面はホールポケットと電子ポケットから構成されるが、 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ では前者が消失し、後者が増大する[42]。さらに T_c を上昇させる要因として、界面および SrTiO_3 基板の光学フォノンの影響も指摘されている[43,44]。この系の測定手法は、電子輸送測定、

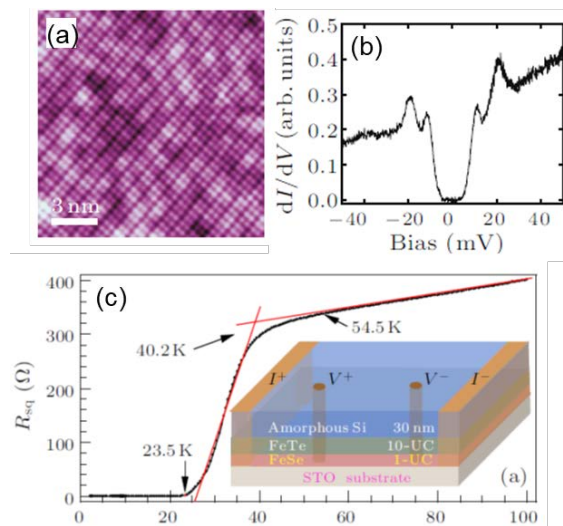


図4 (左上) SrTiO_3 基板上に成長した単層 FeSe の STM 像。(右上) STM トンネル分光で測定された超伝導エネルギーギャップ。

(下) 超伝導転移を示す試料抵抗の温度依存性。文献[39][40]より許可を得て転載。

磁気測定、STM、角度分解光電子分光 (ARPES) など多岐にわたっている[29,45]。求められた T_c の値は実験によって大きく異なっており、統一的な見解はまだ与えられていない。

iv) 重い電子系化合物 $CeCoIn_5/YbCoIn_5$ 超格子

数 ML 厚さの超伝導層 $CeCoIn_5(n)$ と金属層 $YbCoIn_5(m)$ が積層構造によって超格子を形成したものである (n, m はそれぞれの層のユニットセル数)。明瞭な超伝導転移が $n \geq 3$ に対して $T_c = 1 \sim 2K$ で観測された[46]。この系では、重い電子系に起因する強結合超伝導状態 ($\Delta/k_B T_c > 10$) や、有限の運動量をもつクーパー対により超伝導秩序変数が空間変調したフルデ・フェレル・ラーキン・オフチニコフ (FFLO) 状態の存在が示唆されている[47]。また、三種類の層から構成されるトリコロール超格子の導入による空間反転対称性の破れと、ラシュバ効果もたらす超伝導への影響が議論されている[48]。

4. 表面金属原子層における超伝導現象

この節では、われわれのグループの成果を中心に、表面金属原子層を用いた二次元超伝導の研究を具体的に紹介する。

4. 1 超伝導電流の直接測定

前節で、シリコン清浄表面上に形成される金属原子層の超伝導状態を STM により観測できること、しかし STM は超伝導の重要な特徴であるゼロ抵抗を検出することはできないことを述べた。われわれは Si(111) 表面上の In 原子層を用いて、この種の原子層物質に対して超伝導電流を直接に観察することに初めて成功した[17]。測定には、われわれが独自に開発した超高真空対応の試料作製・電気伝導計測装置を使用した。典型的な電気抵抗の温度依存性を図5に示す。抵抗値は $T_c \sim 3K$ において急激に減少し、ほ

ぼゼロになる。高バイアス領域の電流-電圧 (I-V) 特性では、超伝導状態から常伝導状態への極めて急峻な変化が観測された。その閾値から求められた超伝導臨界電流値密度は、 $\sim 6 \times 10^5 A/cm^2$ もの大きな値になり、原子層物質における超伝導電流の頑強性が示された。さらに、二次元超伝導の一般的な特徴も観測された。 $T > T_c$ の温度領域でも抵抗が低下し、 T_c に接近するに従ってこの変化は加速する。これは、二次元系でのゆらぎによる超伝導の前駆現象であり、クーパー対が生成・消滅をしていることを示している[49]。一方で $T < T_c$ 以下の温度域では有限の抵抗値がわずかに残る。ゼロバイアス付近での I-V 特性の温度依存性は BKT 転移が起こっていることを示唆する。

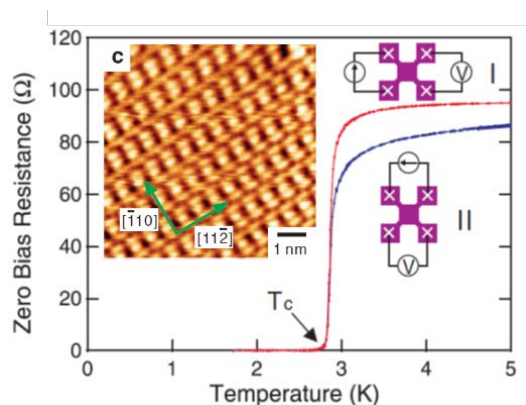


図5 In/Si(111)原子層における超伝導転移を示す抵抗値の温度依存性。(挿入図) 試料のSTM像。文献[17]より。

4. 2 原子ステップとジョセフソン超伝導渦

超伝導電流の存在範囲は原子層厚さの表面領域に集中する一方で、試料表面には原子ステップが必ず存在する。このため、超伝導電流は原子ステップの影響を強く受ける。超伝導臨界電流値の温度依存性は、ジョセフソン接合に対するアンベガオカ・バラトフの式で良くフィッティングできる。これは、試料表面に必ず存在する原子ステップがジョセフソン接合の役割を果たし、超伝導電流を制限していることを示唆する[17]。この予想は、極低温 STM を用いた観測によって直接的に確かめることができる。図6に、印加磁場を変化させながら同一の領域で得られた In/Si(111)原子層の STM 像を示す[12]。明るく表示された領域は、超伝導が

抑制されてフェルミ準位での状態密度が高くなっていることを示しており、超伝導渦の中心に相当する。特にゼロ磁場において、原子ステップに捕捉された超伝導渦はステップ方向に伸張しており、中心で超伝導性が復活している。これらはジョセフソン超伝導渦の特徴をもち、原子ステップがジョセフソン接合の役割を果たすことがわかる。

4. 3 空間反転対称性の破れとラシュバ効果

上述したように、固体表面では結晶構造によらず、系の空間反転対称性が破れる。スピン軌道相互作用が大きい場合、これはラシュバ効果として現れ、フェルミ面は分裂してカイラルにスピン偏極する(図7)[50]。超伝導はフェルミ面の不安定性によって引き起こされるために、ラシュバ効果はクーパー対の対称性などに大きな影響を与える[51]。特に、原子層超伝導体では面内磁場に対してはクーパー対の軌道対破壊効果が存在しないので、スピン対軌道破壊効果が顕在化し、臨界磁場を支配するようになる。最近、アモルファス状の Pb 原子層超伝導体に対して巨大面内臨界磁場が観測され、ラシュバ効果の影響と解釈されたが、フェルミ面のラシュバ分裂は確認されていなかった[19]。われわれは In/Si(111)原子層と最近発見された TIPb/Si(111)原子層[52]を用いて、電子輸送測定を行うことで、巨大な面内臨界磁場を観測した。(パウリ対破壊効果による臨界磁場 $\mu_0 H_p \equiv \Delta(0)/\sqrt{2}\mu_B$ と比較して数倍~10倍程度大きい)。これらの系に対しては、ラシュバスピン分裂したフェルミ面が角度分解光電子分光によって観測されており、面内臨界磁場はラシュバ分裂の大きさに依存することがわかった。

この他に、In/Si(111)原子層の上にフタロシアニン分子を自己組織化配列させ、金属原子層と有機分子層から

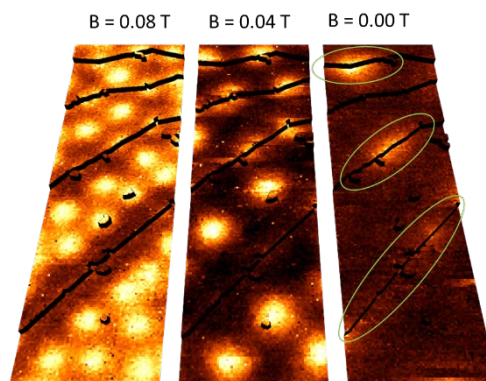


図6 In/Si(111)原子層の STM 像。形状像とゼロバイアスでの微分伝導度像を重ね合わせて表示したもの。B = 0 T においてジョセフソン超伝導渦が観測される。文献[12]より。

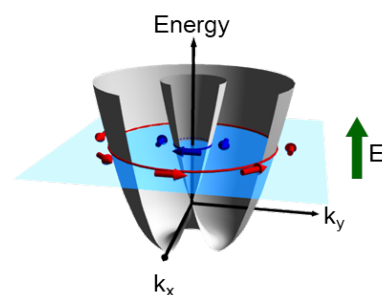


図7 ラシュバ分裂したフェルミ面の模式図。矢印は、スピン偏極方向を示す。

構成される一種のファンデルワールスヘテロ構造を作製した[53]。この系ではフタロシアニン分子の中心に含まれる磁性金属原子を代替することで、 T_c を制御することができる。また、結晶構造を乱すことなく原子層にキャリアドーピングすることが可能なため、一般の原子層物質に対する有効なキャリア制御方法となることが期待される。

4. まとめと展望

最近の10年間で急速に発展してきた原子層二次元超伝導の研究を概観し、後半ではわれわれのグループの研究を中心に表面金属原子層についてより詳しい説明をおこなった。これらの系では、従来から知られている BTK 転移や超伝導-絶縁体転移などの相転移現象も引き続き研究の対象になるが、試料厚さが原子スケールであることによって、これまでとは質的に異なる超伝導現象が観測される。系の特徴を整理すると以下のようなになるだろう。i) 面直方向の電子の運動が制限されること。例えば量子井戸状態の形成により、超伝導転移温度が変調され、一方では面内磁場に対してクーパー対の軌道対破壊効果が消失する。ii) 表面での原子スケール欠陥構造が超伝導状態の空間変化に影響を与えること。ジョセフソン超伝導渦の形成はこれに起因する。iii) 表面界面の存在により、基板からの電荷移動やフォノンモードが超伝導に影響を与えること。単層 FeSe/SrTiO₃ で発見された非常に高い T_c はこれに起因する。iv) 表面界面の存在、または原子層幅に制限されたキャリアの存在領域によって、系の空間反転対称性が破れること。これにより、ラシュバ型またはゼーマン型のスピン軌道相互作用が現れる。

今後の原子層二次元超伝導体の発展には、より高品質な試料表面界面の実現が欠かせないと考えられる。例をあげると、これまでに報告された単層 FeSe/SrTiO₃ の T_c の値が大きく異なるのは、SrTiO₃ 基板表面の調製が難しく、同一試料内でも不均一性が大きいことが主な理由と思われる[41]。現在のところ、電子平均自由行程が超伝導コヒーレンス長よりも十分に長いクリーンリミットの系は報告されていないが、実現すれば低次元性やラシュバ効果が重要な役割を果たし、かつ電子散乱に弱い FFLO 状態などの新規超伝導現象の研究が進むに違いない。原子層二次元超伝導体と他の原子層物質とのヘテロ構造化も興味深い。例えば、最近発見された強磁性原子層物質とのヘテロ構造を作製できれば、二次元トポロジカル超伝導を実現できるかも知れない[54,55]。最近、Pb/Co 原子層ヘテロ構造が、シリコン基板表面で作製され、マヨラナ状態によると思われるエッジ状態が観測されている[56]。このような系で、明瞭なマヨラナゼロモードを観測するためには、やはり散乱の少ないクリーンな系であることが不可欠となってくる。今後、異なるコミュニティに属する研究者の間での交流が進み、研究が進展することを期待したい。

本稿をまとめるにあたり、物質・材料研究機構の田中秋広氏にご協力頂いたことに対して、感謝します。ここで紹介したわれわれの研究は、吉澤俊介、中山知信、胡暁、長谷川幸雄、南谷英美、坂本一之、矢治光一郎、横山利彦各氏をはじめとする多くの方々との共同研究によるものです。研究は主として科学研究費補助金(課題番号 25247053)と文部科学省世界トップレベル

研究拠点プログラム (WPI) の支援によって行われました。

参考文献

- [1] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1996), 2nd edn.
- [2] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [3] J. E. Mooij, in *Percolation, Localization, and Superconductivity*, edited by A. M. Goldman, and S. A. Wolf (Springer, Heidelberg, 1984).
- [4] D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2180 (1989).
- [5] A. M. Goldman and N. Markovic, *Phys. Today* **51**, 39 (1998).
- [6] T. Uchihashi, *Supercond. Sci. Technol.* **30**, 013002 (2017).
- [7] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structures, and Properties* (Wiley, Chichester, 1994).
- [8] 長谷川修司, *日本物理学会誌* **54**, 347 (1999).
- [9] S. Y. Qin, J. Kim, Q. Niu, and C. K. Shih, *Science* **324**, 1314 (2009).
- [10] T. Zhang, P. Cheng, W. J. Li, Y. J. Sun, G. Wang, X. G. Zhu, K. He, L. L. Wang, X. C. Ma, X. Chen, Y. Y. Wang, Y. Liu, H. Q. Lin, J. F. Jia, and Q. K. Xue, *Nat. Phys.* **6**, 104 (2010).
- [11] H. Kim, S.-Z. Lin, M. J. Graf, Y. Miyata, Y. Nagai, T. Kato, and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 116802 (2016).
- [12] S. Yoshizawa, H. Kim, T. Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa, and T. Uchihashi, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 247004 (2014).
- [13] C. Brun, T. Cren, V. Cherkez, F. Debontridder, S. Pons, D. Fokin, M. C. Tringides, S. Bozhko, L. B. Ioffe, B. L. Altshuler, and D. Roditchev, *Nat. Phys.* **10**, 444 (2014).
- [14] D. Roditchev, C. Brun, L. Serrier-Garcia, J. C. Cuevas, V. H. L. Bessa, M. V. Milosevic, F. Debontridder, V. Stolyarov, and T. Cren, *Nat. Phys.* **11**, 332 (2015).
- [15] Y. Guo, Y. F. Zhang, X. Y. Bao, T. Z. Han, Z. Tang, L. X. Zhang, W. G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J. F. Jia, Z. X. Zhao, and Q. K. Xue, *Science* **306**, 1915 (2004).
- [16] D. Eom, S. Qin, M. Y. Chou, and C. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027005 (2006).
- [17] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207001 (2011).
- [18] M. Yamada, T. Hirahara, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 237001 (2013).
- [19] T. Sekihara, R. Masutomi, and T. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 057005 (2013).
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [21] 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**, 208 (2016).
- [22] D. Jiang, T. Hu, L. You, Q. Li, A. Li, H. Wang, G. Mu, Z. Chen, H. Zhang, G. Yu, J. Zhu, Q. Sun, C. Lin, H. Xiao, X. Xie, and M. Jiang, *Nat. Commun.* **5**, 5708 (2014).

- [23] X. Xi, Z. Wang, W. Zhao, J.-H. Park, K. T. Law, H. Berger, L. Forro, J. Shan, and K. F. Mak, *Nat. Phys.* **12**, 139 (2016).
- [24] J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **9**, 125 (2010).
- [25] J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, and Y. Iwasa, *Science* **338**, 1193 (2012).
- [26] Y. Saito, Y. Kasahara, J. Ye, Y. Iwasa, and T. Nojima, *Science* **350**, 409 (2015).
- [27] Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase, and Y. Iwasa, *Nat. Phys.* **12**, 144 (2016).
- [28] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **7**, 855 (2008).
- [29] J. Shiogai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki, *Nat. Phys.* **12**, 42 (2016).
- [30] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Nature* (2018).
- [31] S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa, *ACS Nano* **10**, 2761 (2016).
- [32] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [33] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Science* **317**, 1196 (2007).
- [34] A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J. M. Triscone, *Nature* **456**, 624 (2008).
- [35] L. Li, C. Richter, J. Mannhart, and R. C. Ashoori, *Nat. Phys.* **7**, 762 (2011).
- [36] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and K. A. Moler, *Nat. Phys.* **7**, 767 (2011).
- [37] G. Logvenov, A. Gozar, and I. Bozovic, *Science* **326**, 699 (2009).
- [38] A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, and I. Bozovic, *Nature* **472**, 458 (2011).
- [39] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [40] W.-H. Zhang, Y. Sun, J.-S. Zhang, F.-S. Li, M.-H. Guo, Y.-F. Zhao, H.-M. Zhang, J.-P. Peng, Y. Xing, H.-C. Wang, T. Fujita, A. Hirata, Z. Li, H. Ding, C.-J. Tang, M. Wang, Q.-Y. Wang, K. He, S.-H. Ji, X. Chen, J.-F. Wang, Z.-C. Xia, L. Li, Y.-Y. Wang, J. Wang, L.-L. Wang, M.-W. Chen, Q.-K. Xue, and X.-C. Ma, *Chin. Phys. Lett.* **31**, 017401 (2014).
- [41] J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, and J. F. Jia, *Nat. Mater.*

14, 285 (2014).

[42] S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou, *Nat. Mater.* **12**, 605 (2013).

[43] J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y. T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D. H. Lee, and Z. X. Shen, *Nature* **515**, 245 (2014).

[44] S. Zhang, J. Guan, X. Jia, B. Liu, W. Wang, F. Li, L. Wang, X. Ma, Q. Xue, J. Zhang, E. W. Plummer, X. Zhu, and J. Guo, *Phys. Rev. B* **94**, 081116 (2016).

[45] Y. Miyata, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, *Nat. Mater.* **14**, 775 (2015).

[46] Y. Mizukami, H. Shishido, T. Shibauchi, M. Shimozawa, S. Yasumoto, D. Watanabe, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, H. Kontani, and Y. Matsuda, *Nat. Phys.* **7**, 849 (2011).

[47] S. Goh, Y. Mizukami, H. Shishido, D. Watanabe, S. Yasumoto, M. Shimozawa, M. Yamashita, T. Terashima, Y. Yanase, T. Shibauchi, A. Buzdin, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 157006 (2012).

[48] M. Shimozawa, S. K. Goh, R. Endo, R. Kobayashi, T. Watashige, Y. Mizukami, H. Ikeda, H. Shishido, Y. Yanase, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 156404 (2014).

[49] T. Uchihashi, P. Mishra, and T. Nakayama, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 167 (2013).

[50] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, *JETP Lett.* **39**, 78 (1984).

[51] S. Fujimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051008 (2007).

[52] 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**, 147003 (2015).

[53] S. Yoshizawa, E. Minamitani, S. Vijayaraghavan, P. Mishra, Y. Takagi, T. Yokoyama, H. Oba, J. Nitta, K. Sakamoto, S. Watanabe, T. Nakayama, and T. Uchihashi, *Nano Lett.* **17**, 2287 (2017).

[54] J. D. Sau, R. M. Lutchyn, S. Tewari, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 040502 (2010).

[55] C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, Z. Q. Qiu, R. J. Cava, S. G. Louie, J. Xia, and X. Zhang, *Nature* **546**, 265 (2017).

[56] G. C. Ménard, S. Guissart, C. Brun, R. T. Leriche, M. Trif, F. Debontridder, D. Demaille, D. Roditchev, P. Simon, and T. Cren, *Nat. Commun.* **8**, 2040 (2017).