

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17711

研究課題名(和文)電界効果型ダイヤモンドアンビルセルの開発による未知領域の物性探索

研究課題名(英文)Development of field effect diamond anvil cell for pioneering new fields in materials science

研究代表者

藤岡 正弥(Fujioka, Masaya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：40637740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドアンビルセルは圧力を変化させて物質の電気物性を測定することができる。一方、電気二重層トランジスタは物質のキャリア密度を変化させ、電気物性を測定する手法である。本研究では電気二重層トランジスタに利用されるイオン液体をダイヤモンドアンビルセルの圧媒体として利用することで、この両者を融合し、圧力とキャリア密度を同時に制御する新規物性測定手法「電界効果型ダイヤモンドアンビルセル」を開発した。これにより、高圧下でキャリア制御された物質の電気測定が可能となる。今後様々な物質に適用することで、新規物性の発現が期待される。

研究成果の概要(英文)：A diamond anvil cell (DAC) enables us to investigate the electric properties of materials by controlling their surrounding pressure. On the other hand, an electric double layer transistor provides a means of controlling the carrier density of materials by applying voltage to the ionic liquid which form electric double layers. In this research we developed a new device we call "Field Effect DAC". It can control the pressure and carrier density at the same time by using the ionic liquid as pressure medium of DAC. For this development, we can measure the electric properties of carrier controlled materials under high pressure. By applying this method to various materials, novel physical properties are expected to be discovered.

研究分野：無機合成、超伝導、イオン伝導

キーワード：ダイヤモンドアンビルセル 電界効果 超伝導

1. 研究開始当初の背景

温度や圧力やキャリア密度を変化させることは、物質が示す性質を大きく変調させる。従来のダイヤモンドアンビルセル(DAC)では「温度」と「圧力」を制御することで、物性探索を行ってきた。実際に FeSe や LaBiS₂O_{0.5}F_{0.5} などでは高压の印加に伴い超伝導転移温度が著しく向上することが知られている。

一方、物質にキャリアをドーピングする手法として、化学的に異価数元素を置換するケミカルドーピングと、電界効果が挙げられる。ケミカルドーピングでは、異なるイオン半径の元素が試料内に導入される事から、結晶内部に局所的なひずみを与える。そのため、純粋にキャリア注入だけの効果を議論する事は難しい。しかし、電界効果によるキャリア注入では結晶に歪を与えないため、物質の本質的な変化を調べることが可能である。このようなキャリア注入手法としてゲート絶縁膜を介して電界を印加する電界効果トランジスタとイオン液体を用いる電気二重層トランジスタが挙げられるが、イオン液体を用いたキャリア制御は極めて有効であり、10¹⁴ cm⁻² オーダーのキャリア注入が可能である。これは、通常の電界効果トランジスタと比べて 10 倍以上高いキャリア濃度を実現する。この方法を使って、絶縁体である SrTiO₃ が低温で超伝導となる事も知られており、国内外で大きなインパクトを与えている。

このように、これまでの物性探索では、「温度」と「圧力」、「温度」と「キャリア密度」等の2軸を変化させた場合がほとんどである。しかしながら、「温度」「圧力」「キャリア密度」を同時に制御する測定技術が確立されれば、図1に示されるように広範囲な3次元の物性探索が可能になる。

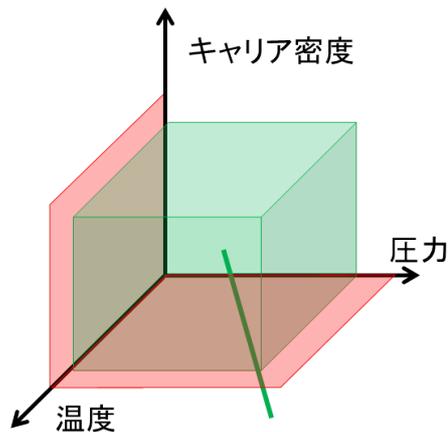


図1 3次元的な物性探索

図1. 本研究で達成する物性探索領域

このような物性探索を行うためには、DACと電界効果の機能を合わせ持つ測定機構が必要である。本研究ではこれを可能にするアイデアとして、ダイヤモンドアンビルセルの圧媒体にイオン液体を用いる方法を提案

する。これにより、DACの対向アンビルからゲート電圧を印加し、イオン液体による電気二重層の形成を促すと同時にイオン液体を介した圧力の印加が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、「温度」「圧力」「キャリア密度」を同時に制御することで3次元的な物性探索を可能にする新規測定手法として電界効果型DACの創出を目指す。

3. 研究の方法

(1) 試料準備について

電界効果におけるキャリア注入は試料表面から数 nm 程度の深さに限られる。そのため物性変化を確認するには、超薄膜試料を用いる必要がある。本研究では FeSe や、LaBiSSeO_{0.5}F_{0.5}、LaPt₅As、(Ca, La)FeAs₂、TaS₂などの層状物質を候補材料として合成した。

(2) DACの構成について

DACでは金属の板(ガスケット)に小さな穴を開けて試料スペースとし、そこに圧媒体を詰めて2つのダイヤモンドのキュレット面を押しつぶし、圧力を印加する(図2a)。一般にはキュレット面同士を押し付けて圧力を印加するが、対向アンビルをダイヤモンド基板としても圧力の印加が可能である(図2b)。

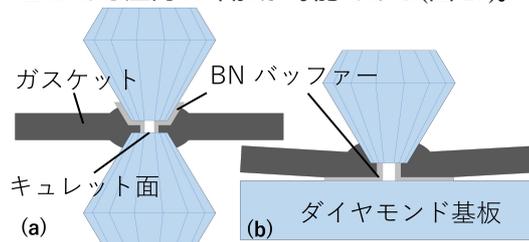


図2. 圧力印加方法の概略図

この試料スペースで4端子測定を行う場合、キュレット面とガスケットの間にBNなどの絶縁物で作ったバッファ層を設け、そこから電極端子を通して、試料とのコンタクトをとる。BN バッファ層は電極端子とガスケットの短絡を防ぐ役割がある。通常のDACの構成を図3(a)に示す。

また、本研究では上述した従来のDACに加えて、電極にボロンドープダイヤモンドを用いる。ダイヤモンドはボロンをドーピングする事で電気抵抗が急激に減少し、金属的な伝導を示す。ボロンドープダイヤモンドの成膜にはCVDを用い、ボロン源として、トリメチルボロンを使用する。最初に、ダイヤモンド基板上にボロンドープダイヤモンドを成長させ、微細加工技術を使ってこれを電極パターン状にエッチングする。電界効果を行う場合、超薄膜試料を用いるので、エッチング後に生じた電極と基板間の段差は試料に大きな影響を与える。そこで、得られたボロンドープ電極の上から、ノンドープダイヤモンドを成膜し、表面を研磨する事で、図3(b)に示されるような基板内にソー

ス・ドレイン電極が埋め込まれた状態を実現する。

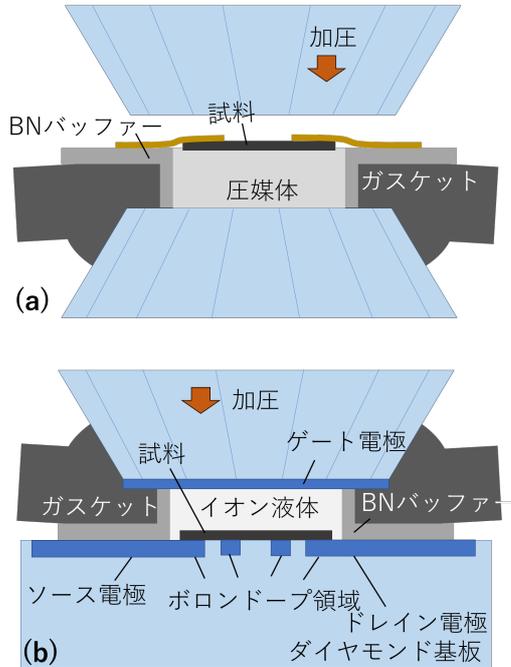


図 3. ダイヤモンドアンビルセル内の 4 端子測定

また、DAC ではキュレット面が小さくなれば到達圧力も上昇し、およそ直径が 1 mm で 6 GPa、0.6 mm で 20 GPa、0.15 mm で 100 GPa が知られている。しかし、径が 0.15 mm のような非常に小さいキュレット面では、端子の大きさに制約を受け、4 端子測定は非常に難しいことが難点である。本研究では、ハンドリングが容易であることから、比較的大きなキュレット面(1 mm)のダイヤモンドを選択し、研究を遂行する。

(3) 電界効果型ダイヤモンドアンビルセルを使った測定について

イオン液体には DEMEBF₄ を使用した。4 端子測定用の電流源に ADVANTEST R6143 を使用し、電圧変化を Agilent 3420A で測定した。また、シャント抵抗を GDM-8261A で測定した。ゲート電圧の印加には HEWLETT PACKARD 6632A を使用し、リーク電流を GDM-8261A で測定した。図 4 に示すシンテック社の DAC を使用した。



図 4. ダイヤモンドアンビルセル

4. 研究成果

(1) 層状物質の合成について

CsCl フラックス法を用いて、SmFeAs(O,F) LaBiSSeO_{0.5}F_{0.5} の単結晶合成に成功した。気相輸送を用いて、TaS₂ の単結晶合成に成功した。また高圧合成を行うことで LaPt₅As の合成に成功した。本研究では劈開性の高 LaBiSSeO_{0.5}F_{0.5} および TaS₂ に着目して従来の DAC および電界効果 DAC の測定を行った。図 5 にこれらの単結晶に写真を添付する。

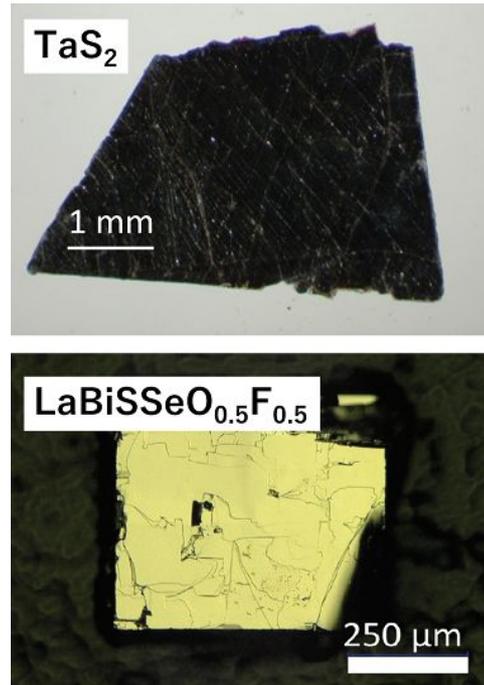


図 5. TaS₂ と LaBiSSeO_{0.5}F_{0.5} の単結晶

(2) ダイヤモンドアンビルセルによる圧力効果

図 5 に示した LaBiSSeO_{0.5}F_{0.5} の単結晶について従来型の DAC の構成を用いて、圧力下での抵抗測定を行った。この試料においては 5.1 GPa までの圧力の印加に成功し、一軸圧の印加に伴い超伝導転移温度が向上することを確認した(図 6)。

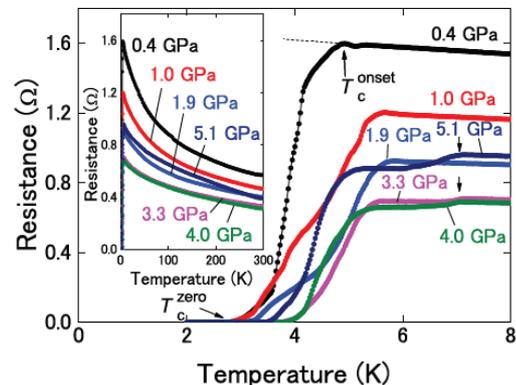


図 6. LaBiSSeO_{0.5}F_{0.5} の単結晶における圧力下の抵抗の温度依存性

さらに、図 2b の構成において、ボロンドープダイヤモンドを電極として圧力下での測定を行った。ボロンドープダイヤモンドとの良好な

接触を得るために、試料には Pb を用いて、超伝導転移温度の変化を観測した。この手法を用いることで 30 GPa を超える圧力を達成し、本手法が高圧下での 4 端子測定に有効であることが示された。

(3) 電界効果型ダイヤモンドアンビルセルを使った測定について

本研究における最大難点はボロンドープ電極上に単結晶試料を上手く劈開し、良好な接触をとることであった。さらに、流動性のあるイオン液体を試料スペースに導入するため、電極との接触面を良好に保つことは極めて難しい。この点については現状で解決できておらず、実際に薄膜試料をダイヤモンド基盤上に成膜するなどの対策が必要である。また、シール状の電極パッドをガスケットの裏側から試料に押し当てる手法等も検討したが、試料との良好な接触界面が得られたとしても、圧力印加に伴いシールがつぶれてガスケットの外部にはみ出し、圧力が逃げる問題が発生した。最終的に、本研究では図 7a,b で示されるように、想定していたボトムゲート型のセットアップをトップゲート型に変更し、尚且つ $1\mu\text{m}$ 程度の厚膜試料に直接 Ag ペーストで端子付けを行い、電界効果測定を行った。この測定では試料に TaS_2 を使用している。

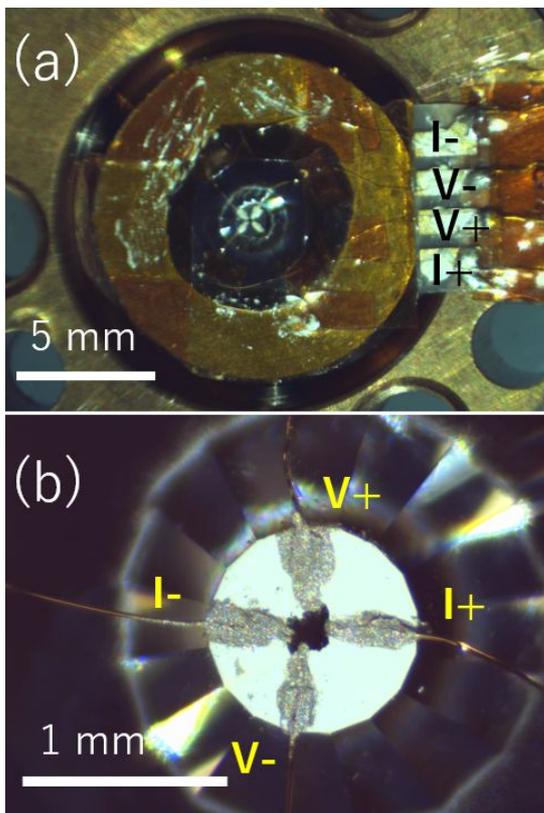


図 7. 試料スペースでの端子付け

さらに、イオン液体のみを圧媒体として用いた場合、端子付けを行い、圧力を印加するまでの試料セットアップは極めて困難である。そこで、本研究では、イオン液体を単体で使用するのではなく、イオン液体と BN を混ぜ

合わせた複合体を圧媒体として利用する。これにより圧力の印加とキャリアの調整機能を保持したまま、試料セットアップ上の問題は大きく軽減した。図 8 に対向アンビルに形成したゲート電極とイオン液体および BN の複合圧媒体を示す。

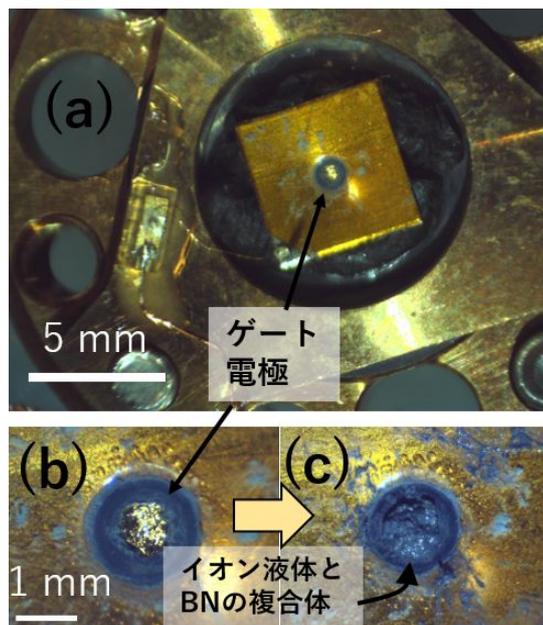


図 8. イオン液体および BN の複合体とゲート電極

このようなセットアップを用いて、圧力とキャリア密度を制御した時の抵抗の変化を室温で測定した。図 9 はゲート電圧を印加しない場合の I-V カーブである。圧力の印加に伴い抵抗が減少していることが確認される。また、すべての圧力下でオーミックな接触が取れていることが確認される。

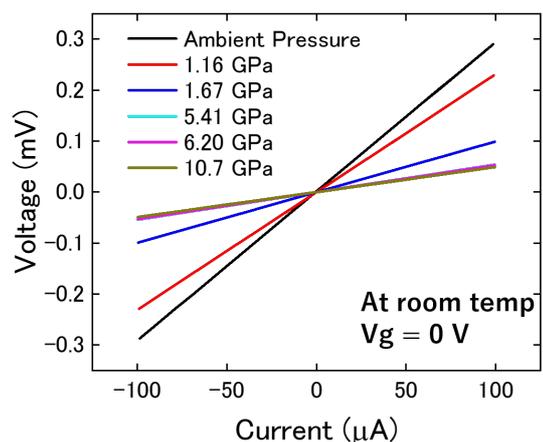


図 9. 電界効果型ダイヤモンドアンビルセルを用いた I-V カーブ

図 10 に常圧での電界効果測定の結果を示す。青色で示された部分でゲート電圧が印加されている。厚膜試料であるため、2V の印加に対してもあまり大きな抵抗の変化は確認されなかったが、電圧印加量に応じて、確かに抵抗の変化が大きくなっていることを確認した。図 11 に常圧から 1.16 GPa まで圧

力を印加し、2V の電圧を印加した時の結果を示す。赤色の帯で示される部分が加圧過程である。圧力の印加に伴い、抵抗が大幅に減少していることがわかる。さらに電圧を印加することでわずかではあるが抵抗が変化していることが確認された。しかしながら圧力印加に伴い抵抗の変化率は徐々に小さくなっており、図 12 で示されるように、6.2GPa ではキャリア注入に対してほとんど変化が見られなかった。

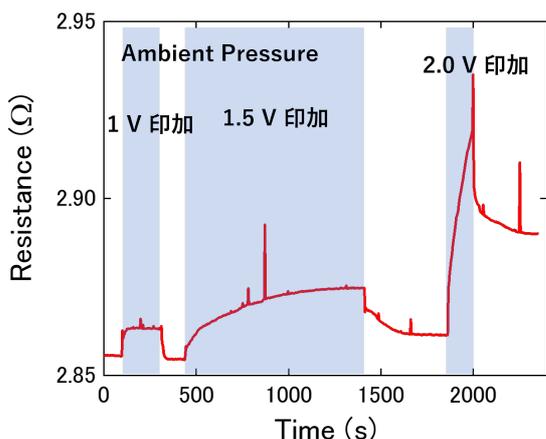


図 10. ゲート電圧の印加に伴う抵抗の変化

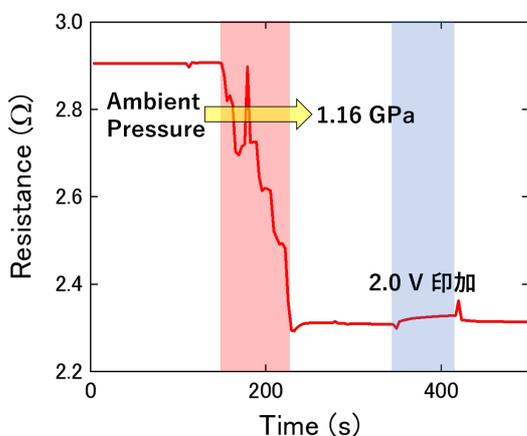


図 11. 1.16 GPa でのキャリア注入

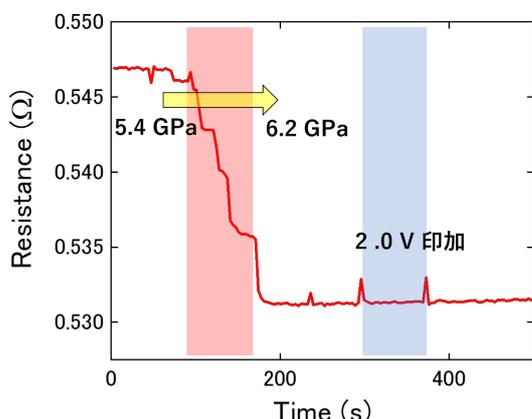


図 12. 6.2 GPa でのキャリア注入

本研究で $1\mu\text{m}$ 程度の厚膜を使用したため、電界効果における大きな抵抗の変化は確認されなかったが、圧力およびゲート電圧に応じ

て抵抗の変化を確認した。本研究から得られた TaS_2 の物性変化の知見は超薄膜試料を測定することでより本質的な議論が可能となる。そのためには、ダイヤモンド基盤上に良質な超薄膜を設置する手法を考える必要がある。

本研究で行った電界効果測定では、電圧の印加に伴うリーク電流は確認されず、10GPa 超える圧力下でのキャリア制御が可能となった。今後様々な物質の適用することで、物性物理における新たな展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

M. Fujioka, C. Wu, N. Kubo, G. Zhao, A. Inoishi, S. Okada, S. Demura, H. Sakata, M. Ishimaru, H. Kaiju and J. Nishii: “Proton-Driven Intercalation and Ion Substitution Utilizing Solid-State Electrochemical Reaction”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 2017, pp. 17987–17993, DOI: 10.1021/jacs.7b09328 査読有

R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano: “Note: Novel diamond anvil cell for electrical measurements using boron-doped metallic diamond electrodes”, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 87, 2016, 076103, <https://doi.org/10.1063/1.4959154>, 査読有

M. Fujioka, M. Ishimaru, T. Shibuya, Y. Kamihara, C. Tabata, H. Amitsuka, A. Miura, M. Tanaka, Y. Takano, H. Kaiju and J. Nishii: “Discovery of the Pt-Based Superconductor LaPt_5As ”, *Journal of The American Chemical Society*, Vol. 138, 2016, pp. 9927–9934, DOI: 10.1021/jacs.6b04976, 査読有

M. Fujioka, R. Matsumoto, T. Yamaki, S. J. Denholme, M. Tanaka, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Takahashi and Y. Takano: “Observation of a Pressure-Induced Phase Transition for Single Crystalline $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSeS}$ Using a Diamond Anvil Cell”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 84, 2015, pp. 095001-(1-2), <https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.095001> 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

藤岡 正弥、白川 直樹、長尾 雅則、久保 直紀、海住 英生、西井 準治：「プロトン駆動イオン導入法を用いた $\text{Ag}_{1/5}\text{TaS}_2$ の結晶構造と超伝導特性」、第

65 回応用物理学会 春季学術講演会、
2018 年

久保 直紀、藤岡 正弥、海住 英生、西
井 準治：「イオン導入量を制御した
 Ag_xTaS_2 の結晶構造及び電気磁気特性の
評価」、第 53 回応用物理学会北海道支部
学術講演会、2018 年

M. Fujioka, H. Kaiju, J. Nishii and Y.
Takano : “Superconductivity and Crystal
Structure of LaPt_5As with Extremely Long c
Lattice Parameter”, IWSRFM2016
(International Workshop on
Superconductivity and Related Functional
Materials), 2016.

M. Fujioka, H. Kaiju and J. Nishii : “New
Intercalation Method for Layered Materials
with Nanospace”, Nano S & T-2016, 2016.

藤岡 正弥：「高圧合成法による新規 Pt
系超伝導体の発見」、第 57 回 化合物新
磁性材料専門研究会、2016 年

藤岡 正弥、石丸 学、渋谷 泰蔵、神原 陽
一、田畑 千紘、網塚 浩、田中 将嗣、
高野 義彦、海住 英生、西井 準治：「新
規プラチナ系超電導体の特異な結晶構
造と超電導特性」、日本物理学会第 71 回
年次大会、2016 年

M. Fujioka, H. Kaiju, J. Nishii and Y.
Takano : “Single crystal of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$
with high superconducting transition
temperature and low anisotropy”, The 16th
RIES-Hokudai International Symposium ,
2015.

F. Caglieris*, A. Sala, M. Fujioka, G.
Lamura, I. Pallecchi, H. Eisaki, Y. Takano
and M. Putti : “Transport critical current
in single crystals of the newly discovered
(Ca, La) FeAs_2 ”, 12th European
Conference on Applied Superconductivity,
2015.

松本 凌、笹間 陽介、藤岡 正弥、山口 尚
秀、竹屋 浩幸、高野 義彦：「金属ダイ
ヤモンドを電極とした新しい DAC の開
発」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演
会、2015 年

M. Fujioka, S. J. Denholme, M. Tanaka,
K. Suzuki, H. Hara, T. Yamaki, A.
Yamashita, T. Yamaguchi, H. Takeya and
Y. Takano : “Crystal growth of
 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ with a high-fluorine

concentration”, EMN Phuket Meeting
2015, 2015.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：ダイヤモンドアンビル
発明者：高野義彦、藤岡正弥、松本凌
権利者：国立研究開発法人物質・材料研究
機構
種類：特許
番号：特願 2015-16946
出願年月日：平成 27 年 8 月 28 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://nanostructure.es.hokudai.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤岡 正弥 (MASAYA, FUJIOKA)
北海道大学・電子科学研究所・助教
研究者番号：40637740