

平成30年 5月27日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2017

課題番号：16H05981

研究課題名(和文)電気化学エッチングを用いた極薄膜物性の開拓

研究課題名(英文)Electrochemical etching approach to ultrathin films

研究代表者

塩貝 純一 (Shiogai, Junichi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30734066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気二重層トランジスタ構造を用いた電気化学エッチング法の適用により、原子層物質の単層レベルの極薄膜化を実現することで、極薄膜状態で初めて発現する新奇物性開拓を狙うことを目的として研究を行った。特に、セレン化鉄はバルクで8 Kの超伝導転移を示す層状の鉄系超伝導物質である。極薄膜化することにより、超伝導転移温度が約8倍に上昇することが知られている。本研究では、電気化学エッチング法を本物質に適用し、高温超伝導状態における臨界磁場および臨界電流の膜厚依存を調べることにより、極薄膜における超伝導の次元性が高温超伝導安定化に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical etching technique has been applied to layered materials in electric-double layer transistor. Exotic physical properties, absent in bulk form, are expected to emerge in ultrathin limit. A one of the typical examples is layered superconducting iron selenide (FeSe), with superconducting transition temperature (T_c) of 8 K in bulk. The monolayer-thick FeSe exhibits high- T_c at 65 K as discovered by spectroscopic measurements. In this work, we applied electrochemical etching to FeSe films to reveal superconducting critical parameters in high- T_c state in ultrathin limit. We found that the isotropic upper critical field (H_{c2}) in bulk FeSe is converted to highly anisotropy one in high- T_c state. Based on Ginzburg-Landau model, anisotropic H_{c2} exhibits three-dimensional nature rather than two dimensional one, which indicates strong confinement of Cooper pair within FeSe sheet. We consider that this confinement effect stabilizes the high- T_c state of FeSe in monolayer-thick limit.

研究分野：層状物質

キーワード：層状物質 カルコゲナイド物質 超伝導

1. 研究開始当初の背景

2010年のノーベル物理学賞でも知られるグラフェンは、スコッチテープ法でグラファイトの単結晶から剥離した小片で研究が始まった。近年では、このスコッチテープ法がグラフェンのみならず、カルコゲナイド物質やトポロジカル絶縁体などの層状物質群へと展開しており、低次元物性研究が爆発的に広がっている。

層状物質であるセレン化鉄 (FeSe) は、バルク体では最高 $T_c = 8\text{ K}$ の超伝導転移温度を示す鉄系超伝導体である。2012年にチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 基板上に FeSe を単層だけ堆積した極薄膜試料において、超伝導転移温度が、バルクと比較して8倍になることが発見された。以来、FeSe 薄膜におけるここ数年の研究展開は目を見張るものがある。

このような世界的な競争の中、研究代表者は電気二重層トランジスタを用いた電気化学エッチング法を開発し、FeSe 単層における T_c の高温化において、最も重要と考えられる FeSe の超伝導転移温度の膜厚依存性を初めて明らかにした。この電気化学エッチング法は、スコッチテープ法に代わる新しい原子層物質の作製手法として、FeSe 以外の物質にも応用できる可能性があると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、電気二重層トランジスタ構造を用いた電気化学エッチング法の適用により、原子層物質の単層レベルの極薄膜化を実現することで、極薄膜状態で初めて発現する新奇物性開拓を旨うことを目的として研究を行った。エッチング法は破壊的測定手法であるが、系統的な膜厚依存性を一つの試料で測定できる利点があるため、極薄膜2次元系で非自明に発現する物性の開拓には最適の手法であると考えている。特に試料表面がイオン液体と常に接したまま、薄膜化できるため、大気に触れて劣化するようなことが無く、高温超伝導状態の臨界電流や上部臨界磁場といった、諸物性の膜厚依存性を電気抵抗測定により評価することができる。

3. 研究の方法

(1) 層状物質の薄膜成長

FeSe をはじめとした層状物質の薄膜は、パルスレーザー堆積法を用いて作製する。酸化物基板上に数 10 nm 程度の薄膜を堆積する。x 線回折を用いた結晶品質評価と原子間力顕微鏡を用いた表面形状評価によって、試料品質の評価を行う。得られた単結晶薄膜については、電気抵抗測定を行い、抵抗率やキャリア濃度を評価する。

(2) 電気二重層トランジスタを用いた電気化学エッチング技術の確立

薄膜を罫書き法またはフォトリソグラフィを用いてホールバー形状のチャンネルに加工する。チャンネルとゲート電極をイオン液体

に浸し、電気二重層トランジスタを作製する。電気化学エッチングの反応性を調べるため、イオンゲート電圧を印可・保持し、試料温度をゆっくり上昇させながら、ゲート電流値やチャンネル抵抗を測定する。ある程度電気化学反応が生じたら、温度を下げて電気化学反応を停止し、電気伝導特性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 超伝導転移温度の酸化物基板依存性 (Phys. Rev. B 95, 115101 (2017))

FeSe 単層高温超伝導の起源は、(i)基板との電子-フォノン結合、(ii)基板からの電荷蓄積、(iii)単層化による電子構造変調などのモデルが提唱されている。従来の真空一貫で行われた単層 FeSe の超伝導ギャップ測定では、基板材料選択性が限られているため、起源解明に最も重要な超伝導転移温度の基板依存性が明らかにされていない。本研究課題において、SrTiO₃、MgO、KTaO₃ の3種類の酸化物基板上に FeSe を堆積し、電気化学エッチングを行い、その電気伝導特性を調べた。

すべての試料において、極薄膜化することで高温超伝導の発現を観測した。また、単層状態の超伝導転移温度は基板材料に依らず 40K を示したことから、(i)の界面の電子格子相互作用が高温超伝導の主たる起源ではないことを明らかにした。また、同時に行った常伝導状態におけるホール測定から、超伝導転移温度がホール係数に強く依存していることから、(ii)の電荷移動が高温超伝導の支配要因であることを明らかにした。

(2) FeSe 極薄膜状態における上部臨界磁場の異方性評価 (Phys. Rev. B (2018))

結晶系の次元性と物性の次元性は直感的には同じように感じるが、物質ごとに支配因子が異なるため、それぞれの詳細な実験的検証が不可欠である。本研究では、10 nm 以下の FeSe 高温超伝導状態における上部臨界磁場の膜厚依存性を調べた。FeSe 原子層に垂直方向と平行方向への印可磁場に対し、超伝導転移温度の変化を各膜厚領域で調べた。その結果、バルク状態の FeSe と比較して、転移温度付近の上部臨界磁場が異方的になっていることを明らかにした。さらに、詳細な膜厚依存性から、その異方性が単層に近づくにつれて、抑制されることも明らかになった。これらの結果から、FeSe 単層の高温超伝導状態は単純な2次元超伝導ではなく、異方的3次元であり、クーパー対が単原子層に閉じ込められているために高温で超伝導状態が安定化していると考えられる。

(3) 多価イオン液体を用いた電気二重層トランジスタの超伝導転移温度 (Phys. Rev. Mater. 2, 031801(R) (2018))

FeSe 電気二重層トランジスタにおける酸化物基板依存性の結果から、FeSe 極薄膜における超伝導転移温度の高温化において、電子

蓄積が重要な起源であると考えられる。そこで、さらなる電荷蓄積による T_c の高温化を期待し、電気二重層トランジスタに用いているイオン液体をこれまでの 1 価カチオンの DEME-TFSI から 2 価カチオンの IL2-TFSI を用いて同様の電気化学エッチング実験を行った。DEME-TFSI と同様に IL2-TFST においてもエッチングによって膜厚制御可能であることを明らかにした。また、単層状態ではこれまでの DEME-TFSI では転移温度 40K であったのに対し、IL2-TFSI を用いると 47 K まで上昇した。

以上の実験結果より、層状物質の電気二重層トランジスタにおける電気化学エッチングは、膜厚依存の物性を調べる上で強力なツールになることを示した。今後、本手法が多くの物質系への展開することで、極薄膜物性開拓につながることを期待したい。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

[1] Junichi Shioagai, Shojiro Kimura, Satoshi Awaji, Tsutomu Nojima, and Atsushi Tsukazaki
“Anisotropy of the upper critical field and its thickness dependence in superconducting FeSe electric-double-layer transistors”

Phys. Rev. B 受理

[2] T. Harada, J. Shioagai, T. Miyakawa, T. Nojima, and A. Tsukazaki
“Critical-current enhancement driven by suppression of superconducting fluctuation in ion-gated ultrathin FeSe”

Supercond. Sci. Technol. **31**, 055003 (2018).

DOI: 10.1088/1361-6668/aab4ea

[3] Tomoki Miyakawa, Junichi Shioagai, Sunao Shimizu, Michio Matsumoto, Yukihiko Ito, Takayuki Harada, Kohei Fujiwara, Tsutomu Nojima, Yoshimitsu Itoh, Takuzo Aida, Yoshihiro Iwasa, and Atsushi Tsukazaki

“Enhancement of superconducting transition temperature in FeSe electric-double-layer transistor with multivalent ionic liquids”

Phys. Rev. Mater. **2**, 031801(R) (2018).

DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.031801

[4] Shoichi Takasuna, Junichi Shioagai, Shunichiro Matsuzaka, Makoto Kohda, Yutaka Oyama, and Junsaku Nitta

“Weak antilocalization induced by Rashba spin-orbit interaction in layered III-VI compound semiconductor GaSe thin films”

Phys. Rev. B **96**, 161303(R) (2017).

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.161303

[5] K. Fujiwara, J. Shioagai, and A. Tsukazaki
“Fabrication of tetragonal FeSe-FeS alloy film with high sulfur contents by alternate deposition”
Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 100308 (2017).
DOI: 10.7567/JJAP.56.100308

[6] Junichi Shioagai, Tomoki Miyakawa, Yukihiko Ito, Tsutomu Nojima, and Atsushi Tsukazaki
“Unified trend of superconducting transition temperature against Hall coefficient for ultrathin FeSe films prepared on different oxide substrates”

Phys. Rev. B **95**, 115101 (2017).

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.115101

以上、全て査読有。

〔学会発表〕(計 10 件)

[1] 原田尚之、塩貝純一、宮川智樹、野島勉、塚崎敦
“FeSe 電気二重層トランジスタの超伝導臨界電流測定”
日本物理学会・2017 年秋季大会
2017 年 9 月 23 日、岩手大学(岩手県盛岡市)

[2] 塩貝純一、宮川智樹、伊藤恭太、野島勉、塚崎敦
“電気化学エッチングを用いた FeSe 薄膜高温超伝導”
日本物理学会・第 72 回年次大会(2017 年)
2017 年 3 月 19 日、19pB11-7、大阪大学(大阪府豊中市)

[3] J. Shioagai, T. Miyakawa, T. Nojima, and A. Tsukazaki
“A universal relationship of superconducting transition temperature and Hall coefficient in etching-induced superconductivity in FeSe electric double layer transistors”
CEMS-QPEC Symposium on Emergent Quantum Materials
2017 年 1 月 19 日、東京大学(東京都文京区)

[4] T. Nojima, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Mitsuhashi, J. Shioagai, A. Tsukazaki
“Electrochemical Approach to Tune High- T_c Superconductivity in FeSe- and Cuprate-Based Electric Double Layer Transistors”
CEMS-QPEC Topical Meeting on Superconductivity under Extreme conditions
2017 年 1 月 17 日、東京大学(東京都文京区)

[5] Tsutomu Nojima, Tomoki Miyakawa, Yukihiko Ito, Junichi Shioagai, and Atsushi Tsukazaki
“Electrochemical tuning of high temperature superconductivity in FeSe thin films: thickness, carrier and substrate dependences”
IWSRFM2016 - International Workshop on Superconductivity and Related Functional

Materials 2016

2016年12月21日、NIMS(茨城県つくば市)

[6] J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Nojima, and A. Tsukazaki

“Electrochemical etching induced high temperature superconductivity in FeSe electric double layer transistors”

ISS 2016 - 29th International Symposium on Superconductivity

2016年12月14日、PC3-2-INV、東京国際フォーラム(東京都千代田区)

[7] J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki

“Electrochemical approach to achieving ultrathin FeSe using electric double layer transistor”

2016 MRS Fall Meeting

2016年11月28日、EM3.1.07、ボストン(米国)

[8] J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Nojima and A. Tsukazaki

“Electrochemical etching approach to ultrathin FeSe films using electric double layer transistor”

JSPS-EPSCRC Tohoku-Cambridge-CNRS Core to Core program Symposium "Two dimensional electronics/spintronics devices"

2016年11月17日、Th-1、東北大学(宮城県仙台市)

[9] J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki

“High temperature superconductivity in electrochemically-etched FeSe thin films”

International Symposium on Revolutionary Atomic-Layer Materials

2016年10月22日、東北大学(宮城県仙台市)

[10] 宮川智樹, 伊藤恭太, 塩貝純一, 野島勉, 松本道生, 清水直, 岩佐義宏, 相田卓三, 塚崎敦

“FeSe EDLT で誘起される超伝導転移のイオン液体依存性”

日本物理学会・

2016年9月13日、13pJA-11、金沢大学(石川県金沢市)

{その他}

ホームページ等

http://mu.imr.tohoku.ac.jp/memberlist_shioagai.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩貝 純一 (SHIOGAI, Junichi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 30734066