

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17727

研究課題名(和文) 表面合金原子層におけるラシュバ超伝導体の探索

研究課題名(英文) Search of Rashba superconductors in atomic-layer surface alloys

研究代表者

吉澤 俊介 (Yoshizawa, Shunsuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS 研究員

研究者番号：60583276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：半導体表面に成長する原子層物質において、ラシュバ効果によるバンドのスピンスplitを伴いつつ超伝導が発現しているような「ラシュバ超伝導体」を見つけ、その物性を明らかにする目的で研究を行った。インジウム原子層超伝導体 Si(111)-(7×3)-In の面直・面内磁場中電気抵抗測定から、面内磁場に対する臨界磁場は、この物質の臨界温度(3 K)に対応するパウリ極限(6 T)を超えると見積もられた。第一原理計算から、エネルギーバンドがスピンスplitしていることが示され、この物質がラシュバ超伝導体であるために臨界磁場が増大していることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We investigated "Rashba superconductor," where superconductivity takes place in the energy bands exhibiting the Rashba effect, in atomic-layer materials grown on semiconductor surfaces. We performed transport measurement of the Si(111)-(7×3)-In superconductor in magnetic fields parallel and perpendicular to the surface. The estimated critical field at zero temperature was found to be larger than the Pauli limit of 6 T determined from the critical temperature of 3 K. Our ab initio calculations revealed the spin splitting of the energy bands. These results show that this material is a Rashba superconductor.

研究分野：低温物性、表面科学

キーワード：超伝導 ラシュバ効果 電気伝導

1. 研究開始当初の背景

清浄な半導体表面に吸着した金属原子は、バルクとは異なる周期性で整列し、表面超構造とよばれる二次元物質を作る。表面超構造自体は表面科学の分野で長く研究されていたが、2010年に超伝導体となるものが見つかり、それらは極限的に薄い二次元超伝導体「原子層超伝導体」として注目されるようになった。原子層超伝導体では、表面電子は超構造を反映した特有のエネルギバンドを形成している。バルク超伝導体を単純に薄くしたものとは区別すべき、新しい超伝導体といえる。

ところで、物質の表面では、表（真空側）と裏（物質側）の対称性が破れている。この空間反転対称性の破れによって、表面電子状態のスピンの縮退が解けることがある。この現象はラッシュバ効果とよばれ、近年盛んに研究が行われている。ラッシュバ効果はスピン軌道相互作用が関与する現象なので、スピン軌道相互作用の強くはたらく原子数の大きな原子を含む物質で強く現れると考えられていた。実際、タリウムやビスマスなどの重い元素を含む表面超構造では、「巨大な」ラッシュバ効果が角度分解光電子分光法 (ARPES) により観測されていた。

このようなラッシュバ効果の生じている電子状態が超伝導転移を起こすと、特異で多彩な現象が発現することが理論的に予言されている。原子層超伝導体は、そのような「ラッシュバ超伝導体」の研究をする格好の舞台と期待されるが、残念ながらラッシュバ効果と超伝導とが両立する系がほとんど確認されていなかった。当時、ラッシュバ超伝導体の有力候補がようやく1つ報告されたという状況で、超伝導転移温度 (T_c) が低かったこともあり、実験的研究はあまり進んでいなかった。

2. 研究の目的

本研究は、半導体表面に成長する原子層物質において「ラッシュバ超伝導体」を見つけ、その特異な物性を電気伝導測定から明らかにすることを目的とした。

研究計画当初、具体的には以下の3項目を目標としていた。

- (1) 重元素を含む合金原子層を系統的に探索し、ラッシュバ超伝導体候補を探し出す。
- (2) 面内磁場中電気伝導測定から、ラッシュバ超伝導体の特徴である臨界磁場の増大を検証する。
- (3) 走査トンネル分光イメージングによる電子定在波の観測を通して、スピン分裂の情報を得る。

ところが、対照実験として行った、シリコン表面のインジウムが作る原子層超伝導体 $\text{Si}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ (以降、「インジウム原子層」とよぶ) において、重元素を含まない物質であるにもかかわらず臨界磁場が増大し

ていることを確認した。そもそもの目的に鑑みて、この物質がラッシュバ超伝導体であるかどうかを明らかにすることが最優先となったため、以降は第一原理計算の助けを借りて実験結果を解釈することを目標とした。

また、ラッシュバ超伝導体の臨界温度を向上させる手段として、原子層超伝導体の上に有機分子単層を成長させることで、分子層と原子層とのあいだの電荷移動によるキャリアドーピングの可能性を検証した。

3. 研究の方法

電気伝導測定に用いる原子層超伝導体試料は、超高真空環境において清浄化した $\text{Si}(111)$ 基板に In を蒸着し、適切に熱処理することによって作製した。作製した試料の品質は低速電子線回折と室温走査トンネル顕微鏡 (STM) により評価し、ゼロ磁場での極低温電気伝導測定を行って超伝導転移温度を確認した。

磁場中測定には試料作製装置とは独立した超高真空対応のクライオスタット (図1) を用いた。装置間の試料の輸送にはポータブルの超高真空容器を導入し、表面汚染を防いだ。クライオスタットには超伝導磁石が装備されており、鉛直方向に 5 T の磁場をかけることができる。試料は圧電素子で駆動される回転ステージに取り付けられ、磁場中で試料方向を 0 度から 90 度まで変えることにより、面直磁場から面内磁場まで、試料に対する磁場方向を変えて電気伝導測定を行った。

詳細な STM 測定には、超高真空環境で試料作製のできる極低温 STM 装置を使用し、測定は 4.5 K で行った。

密度汎関数理論 (DFT) による第一原理シミュレーションには Quantum ESPRESSO パッケージを利用し、計算プログラムは物質・材料研究機構の有するスーパーコンピュータ (材料数値シミュレータ) 上で実行した。



図1: 磁場中電気伝導測定用超高真空クライオスタットの外観。

4. 研究成果

(1) インジウム原子層におけるラシュバ超伝導

インジウム原子層の磁場中電気伝導測定の結果、面直磁場に対しては 0.3 T 程度で超伝導転移が観測されなくなるのに対し、面内磁場に対しては 5 T までかけても T_c はわずかに低下しなかった。 T_c の磁場依存性から外挿によって絶対零度における臨界磁場を求めると 15 T 程度の値が得られ、ゼロ磁場における T_c (3 K) から見積もられるパウリ極限 (6 T) を超えることが分かった。

インジウム原子層には重い元素が含まれておらず、大きなラシュバ効果は期待されていなかった。実際、先行研究の角度分解光電子分光測定 (ARPES) ではスピン分裂は観察されておらず、「ラシュバでない」原子層超伝導体と認識されていた。しかし、超伝導ギャップのエネルギースケール (~ 1 meV) と比較すると当時の ARPES のエネルギー分解能 (~ 50 meV) はずっと大きかったことを考えると、ARPES で検出されないラシュバ効果が生じていて超伝導状態に影響を及ぼしている可能性を認識するに至った。

そこで DFT によりスピン軌道相互作用を考慮したバンド計算を行ったところ、エネルギー幅にして最大で 90 meV 近いスピン分裂が生じていることがわかった。これは、臨界磁場の増大を説明するには十分な大きさであり、インジウム原子層がラシュバ超伝導体であることを示している。これらの結果から、ラシュバ効果は、表面超構造で発現する超伝導状態に、かなり普遍的に影響を及ぼしていることが示唆される。

(2) インジウム原子層の構造決定

インジウム原子層のバンド計算を行うに先立ち、結晶構造の決定も行うことができた。インジウム原子層には、インジウム四角格子の二重層からなる構造モデル (四角格子モデル) が提案されており、ARPES で得られるフェルミ面を良く再現することが分かっていた。ところが STM 実験では、多くの場合三角格子的な像が得られており、四角格子モデルとは別の構造モデルが提案されるなど、議論が続いていた。

そこで詳細な極低温 STM 測定を行い、そのデータを DFT によるシミュレーションと合わせて解析した。まず、三角格子的な像と四角格子的な像が同じ表面の同じ領域において探針・試料間距離の違いによって得られることを実験的に見出し、この現象を四角格子モデルにもとづくシミュレーションで再現できることが分かった。さらに、この表面には「ダイマー」が並んで見える領域と「トライマー」が並んで見える領域とが分布していることを見出し、これらの領域の違いがシ

リコン格子に対するインジウム二重層の相対的な変位により生じていることを明らかにした。これらの結果は、インジウム原子層の超伝導状態を議論する上で重要な足がかりとなるものである。

(3) 原子層超伝導体上の有機分子単層膜形成による臨界温度上昇

原子層超伝導体は、伝導層が界面ではなく表面に露出しているため、表面の環境の変化によって超伝導特性に影響を受けると期待される。そこで有機分子フタロシアニンの自己組織化単層膜を成長させ、分子層と原子層とのあいだの電荷移動によるキャリアドーピングの可能性を探った。フタロシアニン分子は分子骨格の中心に遷移金属原子を 1 つ含むことができ、それによって性質が変わる。ここでは銅フタロシアニン (CuPc) とマンガンフタロシアニン (MnPc) を用いた。

極低温電気伝導測定から、インジウム原子層の上に CuPc の単層膜を成長させると、 T_c がわずかに上昇することを見出した (図 2)。蒸着分子を MnPc に変えた場合、超伝導が強く抑制されることも分かった。X 線磁気円二色性測定からどちらの分子にも中心金属に磁気モーメントがあるが、磁性に関与する d 軌道の形によって、電荷移動の効果 (超伝導増強) が強く出るか、磁気不純物としての効果 (超伝導抑制) が強く出るかの違いが生じたとして理解できる。

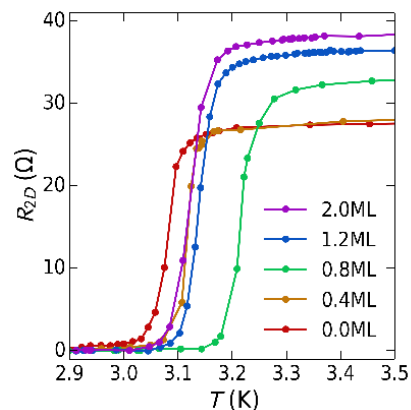


図 2: CuPc を蒸着したインジウム原子層の面抵抗 (R_{2D}) の温度 (T) 依存性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) [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, "Controlled Modification of

Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer-Organic Molecule Heterostructures", Nano Lett., 17, 2287 (2017). [DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05010] (査読有)

- (2) 吉澤俊介, 『走査トンネル顕微鏡によるジョセフソン渦の観測』, パリティ Vol. 31, No. 9, p. 34 (2016). (査読無、依頼記事)

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 吉澤俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋隆, 『Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In 表面における一軸性格子不整合の実空間 観測』, 第 16 回 SPring-8 ユーザー協同顕微鏡ナノ材料科学研究会・日本表面科学会放射光表面科学研究, 部会・プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム, 東京大学物性研究所 2018 年 3 月 27 日.
- (2) 吉澤俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋隆, 『傾斜シリコン基板上に成長したインジウム原子層の超伝導』, 日本物理学会 第 73 回年次大会, 東京理科大学 野田キャンパス 2018 年 3 月 24 日.
- (3) S. Yoshizawa, K. Sagisaka, D. Fujita, and T. Uchihashi, "Imaging the displacement field of atomic-layer indium by using scanning tunneling microscopy and density functional theory", MANA International Symposium 2018, Tsukuba, Japan, Mar. 5-7, 2018.
- (4) 吉澤俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋隆, 『傾斜シリコン基板上インジウム原子層の超伝導』 第 25 回渦糸物理国内会議, 沖縄科学技術大学院大学 2017 年 11 月 28 日.
- (5) S. Yoshizawa, H. Kim, T. Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa, and T. Uchihashi, "Superconductivity of Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In in parallel magnetic fields", The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, Oct. 23, 2017.
- (6) 吉澤俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋隆, 『Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の STM/STS と DFT』, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学 上田キャンパス 2017 年 9 月 23 日
- (7) 吉澤俊介, 内橋隆, 『表面原子層超伝導体 Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In における磁場中電気抵抗測定』, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学 上田キャンパス 2017 年 9 月 22 日.
- (8) 吉澤俊介, 内橋隆, 『Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の面内磁場中超伝導特性』, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪大学 豊中キャンパス 2017 年 3 月 19 日.
- (9) S. Yoshizawa, T. Uchihashi, "Robust superconductivity of atomic-layer indium under in-plane magnetic fields", MANA International Symposium 2017, Tsukuba,

Japan, Feb. 28-Mar. 3, 2017.

- (10) 吉澤俊介, 内橋隆, 『シリコン表面インジウム原子層の磁場中超伝導特性』 第 24 回渦糸物理国内会議, あきた芸術村 温泉ゆぼぼ 2016 年 11 月 28 日.
- (11) S. Yoshizawa, T. Uchihashi, "Exploring magnetic-field-tolerant superconductivity in atomic-layer materials" NIMS WEEK 2016, Tokyo International Forum, Tokyo, Japan, Oct. 20, 2016.
- (12) S. Yoshizawa, H. Kim, T. Kawakami, Y. Nagai, T. Nakayama, X. Hu, Y. Hasegawa, and T. Uchihashi, "Scanning Tunneling Microscopy Study of Josephson Vortices in Superconducting Atomic-Layer Indium", 3rd. TOYOTA RIKEN International Workshop "Dynamics of Electron Vortex and Spin Vortex", Nagoya, Japan, Jul. 1-3, 2016. (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉澤 俊介 (YOSHIZAWA, Shunsuke)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
若手国際研究センター ICYS 研究員
研究者番号: 60583276