

令和元年5月13日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19058

研究課題名(和文) R01-xFxBiCh₂超薄膜における巨大ラッシュバ効果の探索研究課題名(英文) Exploration of giant Rashba effect in R01-xFxBiCh₂ ultrathin films

研究代表者

水口 佳一 (MIZUGUCHI, Yoshikazu)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：50609865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：BiCh₂系層状化合物RE(0,F)BiCh₂(REは希土類, Chはカルコゲン)の単結晶育成を行い, RE = La, Pr, NdおよびCh = S, Seについて良質単結晶を得た。得られたLa(0,F)BiS₂単結晶をへき開法により薄膜化し, 基盤への転写およびHallバー形状への微細加工を行った。最終的に金属パッドを作製できれば磁気抵抗測定が可能となる段階で研究期間を終えた。今後, 金属パッド作製および量子振動測定を目指す。また, 本研究で得られた単結晶の磁気抵抗を強磁場で測定した結果, ネマティック超伝導と思われる超伝導特性異方性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導体や熱電材料として理論的・実験的に研究が進められてきたBiCh₂系層状化合物において, 薄膜化およびデバイス化を試みたことは新規性があり, 本物質系の今後のさらなる発展につながると考えている。薄膜デバイスを完成させ, 量子振動測定を実現すれば, BiCh₂系において理論的に予測された巨大ラッシュバ効果を実験的に確認できることになり, 物質科学分野に新しい機能性材料を提案できることにつながる。また, バルク単結晶で観測した磁気抵抗異方性は, ネマティック物性の研究分野に新たな研究対象を与えると期待している。

研究成果の概要(英文)：Single crystals of RE(0,F)BiCh₂ were successfully grown, where RE and Ch are rare earth and chalcogen elements, respectively. We have fabricated a Hall-bar-shaped thin film sample of La(0,F)BiS₂. For the next step, we will carry out magnetoresistance measurements and try to observe quantum oscillation on the La(0,F)BiS₂ device. We have investigated the low-temperature properties of bulk crystals in parallel to the device fabrication. As a result, unexpected symmetry breaking in the magnetoresistance. This phenomena would be related to nematic superconductivity in La(0,F)BiS₂.

研究分野：新物質、超伝導、熱電材料

キーワード：層状化合物 BiCh₂系層状化合物 単結晶 へき開法 薄膜 微細加工 磁気抵抗

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状化合物は高温超伝導体や熱電材料など、様々な機能性材料探索の舞台となってきた。2012年に研究代表者らが発見したBiCh₂系超伝導体(ChはSやSeのカルコゲン)[Y. Mizuguchi et al., PRB 2012; JPSJ 2012]は、高温超伝導体と類似の層状構造を持つ新超伝導体として、世界中で研究されてきた。また、BiCh₂系の超伝導に関しては、非従来型超伝導機構が議論され注目を集めてきた。さらに、典型的なLaOBiS₂では光材料としての可能性が理論的に示され、SrFBiS₂やBiOBiS₂では巨大ラッシュバ効果を示す新物質としての理論予測が示された[Y. Ma et al., J. Mater. Chem. C 2014]。巨大ラッシュバ効果を見いだせれば、本物質系の機能性材料としての有用性が発展すると考え、実験的に示す研究に挑戦した。研究開始当初は単結晶の電気抵抗率を強磁場で評価した研究はあったが、ラッシュバ効果の議論に必要な量子振動を観測した結果は無かった。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、BiCh₂系層状化合物の良質単結晶を育成し、量子振動観測を目指した研究を推進した。第一に、REOBiCh₂(REは希土類)の良質単結晶育成を目的とした。さらに、ナノシート化(超薄膜化)REOBiCh₂単結晶の測定を可能とするデバイス作成を目的とした。これは、SrFBiS₂やBiOBiS₂での巨大ラッシュバ効果はナノシートでの予測であるためである。最終的に、強磁場中での電気抵抗測定から量子振動を観測し、巨大ラッシュバ効果を実験的に確認することを目指した。

3. 研究の方法

単結晶はフラックス法により合成した。組成として、REはLa, Ce, Pr, Ndとし、ChはS, Seとした組成の結晶育成を試みた。また、キャリアドーピングのためにOサイトはFで部分置換した。得られた結晶の構造は単結晶構造解析および粉末X線回折により解析した。また、EDXによる組成分析も行い、仕込み組成と近い単結晶が得られていることを確認した。

デバイス作製について、LaO_{0.9}F_{0.1}BiSSe単結晶を用いて微細加工を行った。スコッチテープ法によるへき開後に、SiO₂/Si基板上へ圧着および試料転写方法の検討を様々な条件で行った。加工プロセスを検討し、フォトリソグラフ用マスクの設計・作製を行った。Hallバー形状の試料作製まで行ったが、本研究期間内に測定用金属パッド完成には至らず、研究期間後に継続して加工を行っている。

デバイス作製と並行して、バルク単結晶を用いた強磁場中物性評価を行った。測定には東北大金研の超伝導マグネットを共同利用として使用した。結晶方位に対する磁場の向きを変化させるため、2軸ローテータプロブを用いて強磁場中電気抵抗測定を行った。

4. 研究成果

良質な単結晶はRE = La, Pr, Ndの場合に得られた。RE = LaについてはCh = S_{0.5}Se_{0.5}の良質結晶が得られた。X線回折の結果から、単結晶の空間群は正方晶系のP4/nmmであることを確かめた。

得られた単結晶を用いてデバイス化を試みた結果を示す。スコッチテープ法により超薄膜化することができ、SiO₂/Si基板上に転写することができた(図1a)。転写された結晶の典型的なサイズは、100 μm × 50 μmであり、厚さは100 ~ 200 nmであった。

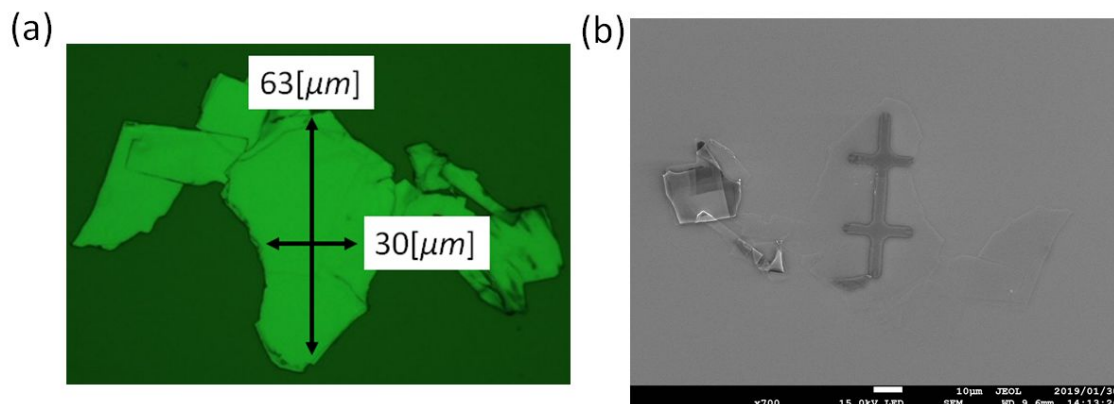


図1.(a) SiO₂/Si基板上に転写された単結晶薄膜の光学顕微鏡像(50倍). (b) 微細加工により得られたHallバーのSEM像(700倍).

高速中性原子エッチング(FAB)による $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{BiSSe}$ 単結晶への物理エッチングレートおよびプロセスフローを検討し、条件最適化を行った結果、図 1(b)に示すような Hall バー形状の試料を得ることに成功した。今後、測定用金属パッドを完成させ、強磁場中電気抵抗測定を行う予定である。

本研究では、良質単結晶を用いて超薄膜デバイスを作製することを第一目標としていたが、本物質系ではこのようなデバイス作製の試みが未だなく、デバイス作製方法確立に時間を要することが見込まれた。よって、バルク単結晶においても量子振動を観測できる可能性があるかを検討した。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiSSe}$ 単結晶 ($x = 0.1, 0.4, 0.5$) を用いて強磁場下での電気抵抗測定を行った。これらの組成は低温で超伝導を示すため、量子振動は臨界磁場以上の強磁場領域で観測できることが期待された。しかし、図 2 ($x = 0.1$ の場合) に示す通り量子振動は観測されなかった。作製したデバイスでは試料の薄さから臨界電流を超える電流を流すことが容易となるため、またより低い電気抵抗値が期待できるため、今後量子振動観測を目指した測定を継続して行う。

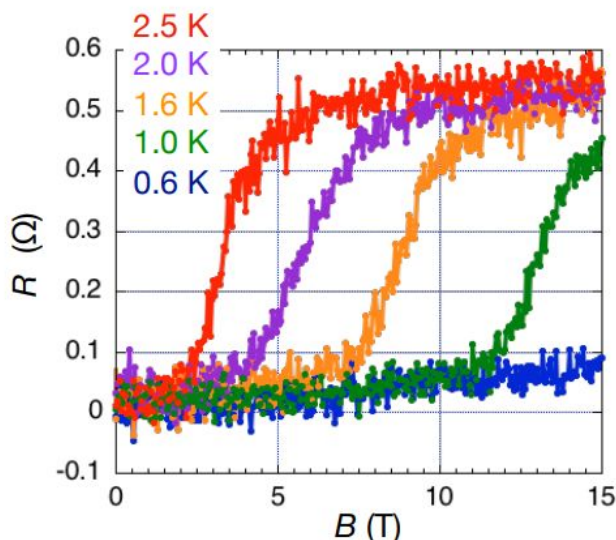


図 2 . $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{BiSSe}$ 単結晶の強磁場中電気抵抗測定結果 (電気抵抗の磁場依存性) .

本研究では想定外の新奇な現象が観測された。図 2 の強磁場中電気抵抗測定を行う際に、伝導面内方向に磁場印加角度を回転させた際に、正方晶の持つ 4 回回転対称性を破った 2 回回転対称の磁気抵抗を観測した。図 3(a) が典型的なデータであり、 $x = 0.1$ および 0.5 の場合に同様の 2 回回転対称性が観測された。

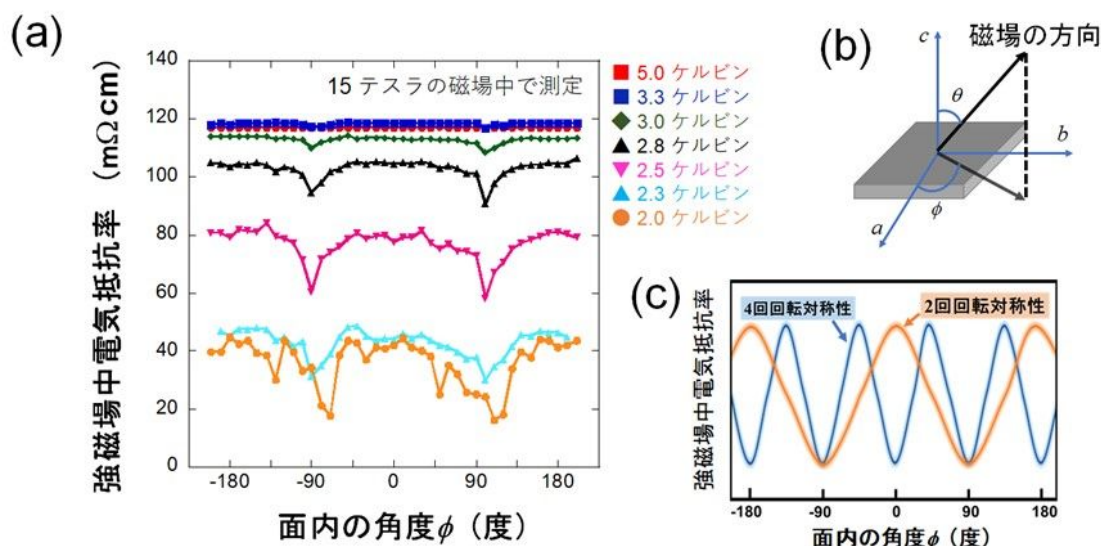


図 3 . (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSSe}$ 単結晶の強磁場中電気抵抗率の面内角度依存性を様々な温度で測定した結果 . (b) 結晶に対する磁場の方向と角度の定義 . (c) 4 回回転対称と 2 回回転対称の場合に期待される磁気抵抗の模式図 .

このような超伝導状態における結晶回転対称性の破れは、ネマティック超伝導状態として近年注目を集める現象と酷似しており、本系においてもネマティック超伝導状態が実現している可能性を示すことができた。本成果は K. Hoshi et al., JPSJ 2019 として論文発表を行い、2019 年 3 月にプレスリリースを行った。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Y. Mizuguchi, “Material Development and Physical Properties of BiS₂-Based Layered Compounds”, 査読有、J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 88, 2019、041001(1-17)

DOI: 10.7566/JPSJ.88.041001

K. Hoshi, M. Kimata, Y. Goto, T. D. Matsuda, Y. Mizuguchi, “Two-Fold-Symmetric Magnetoresistance in Single Crystals of Tetragonal BiCh₂-Based Superconductor LaO_{0.5}F_{0.5}BiSSe”, 査読有、J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 88, 2019、033704

DOI: 10.7566/JPSJ.88.033704

〔学会発表〕(計 3 件)

水口佳一, “層状超伝導体の探索と物性制御”、首都大先端ナノ物質科学研究会、2018 年 5 月 25 日、口頭発表

Y. Mizuguchi, “New strategies for designing BiCh₂-based layered superconductors”、J-Physics2018、2018 年 6 月 28 日-30 日、招待講演

Y. Mizuguchi, “Material Development and Physical Properties of BiS₂-Based Layered Compounds”、ECMP2019、2019 年 3 月 18 日-20 日、ポスター発表

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/eesuper/mizuguchilab/activities.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：斉藤 光史

ローマ字氏名：Mitsufumi Saito

所属研究機関名：首都大学東京

部局名：システムデザイン研究科

職名：助教

研究者番号（8桁）：70452092

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。