

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20905

研究課題名（和文）FIB微細コイルによるトポロジカル相の表面状態検出

研究課題名（英文）Detection of surface states in topological phases by FIB microcoils

研究代表者

酒井 宏典（Sakai, Hironori）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：80370401

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、集束イオンビーム(FIB)を用いたマイクロコイルを使った核磁気共鳴(NMR)法によるトポロジカル物性の観測を目指し、Nb厚膜を用いた超伝導らせんコイルの作成やトポロジカル絶縁体BiSbTeSe₂単結晶の育成とX線回折像取得手法の確立、トポロジカル超伝導体UTe₂単結晶の育成と超伝導特性の評価を行った。特に、BiSbTeSe₂の試料評価においては、FIBによる試料切り出しが有効であること、またUTe₂単結晶の純良性が改善され、量子振動実験や多重超伝導相の詳細な研究が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、集束イオンビームを用いたマイクロコイルを使った核磁気共鳴法によるトポロジカル物性の観測技術の開発にある。これにより、トポロジカル材料の表面状態が観測できるようになり、新たなトポロジカル物質の発見や物性解明につながることが期待される。また、社会的意義としては、トポロジカル物質の応用に向けた基礎研究の進展や、微小コイルを用いたNMRは、生体や化学分野などでも汎用的技術であり、測定負荷減少や測定時間短縮につながり、省エネルギーに寄与すると期待できる。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to observe topological properties using nuclear magnetic resonance (NMR) with micro-coils created through focused ion beam (FIB) technology. The study involved creating superconducting spiral coils using Nb thin films, developing single-crystal X-ray diffraction imaging techniques for topological insulator BiSbTeSe₂, evaluating the topological superconducting properties of UTe₂ single crystals, and improving the purity of UTe₂ single crystals. FIB sample cutting was found to be effective for assessing BiSbTeSe₂ samples, and the improved purity of UTe₂ single crystals allowed for detailed studies of quantum oscillations and multiple superconducting phases.

研究分野：固体物理

キーワード：集束イオンビーム 核磁気共鳴 トポロジカル物性 単結晶

1. 研究開始当初の背景

強相関 f 電子系や d 電子系化合物の磁性や超伝導の研究では、高圧セルを用いた核磁気共鳴(NMR)法や核四重極共鳴(NQR)法が活発に行われるようになり、NMR ソレノイドコイル径は、試料空間の微小化に合わせ mm サイズから数百 μm サイズへミニチュア化されてきた。研究対象を表面状態やナノ微粒に拡張するために、例えばナノスケール孔に閉じ込めた金属間化合物 CeIn_3 の ^{69}Ga 核 NMR を試みたが、基材とした多孔質アルミナの分率が大きく試料信号を得ることができなかった。一方、例えば図 1 に示したように、金属間化合物 LuCoGa_5 の単結晶を mm サイズの平面型らせんコイルに単結晶を密着させただけで、ソレノイドコイル NMR 信号と遜色のない ^{69}Ga 核 NMR 信号観測できることがわかった。その後、ミクロンサイズの表面コイル作成も微細加工技術を使えば可能で、物質の表面状態を調べるために例えば集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)を用いて、超微細加工することで超微細コイルを作成することや、単結晶試料そのものを微小加工してコイル化することなどを着想した。FIB 装置は、液体金属イオン源として、通常 Ga が用いられ、集束した Ga イオンビームを試料に照射し、加工や観察を行う装置である。

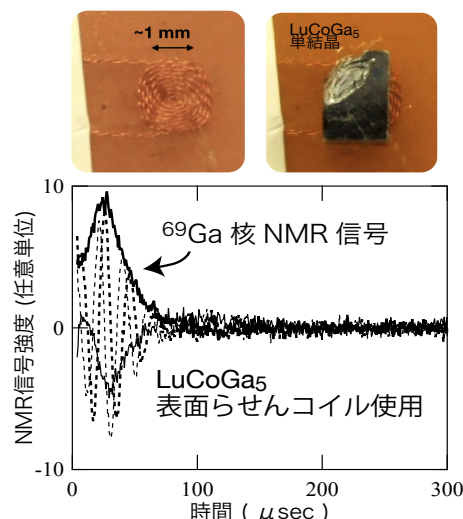


図 1 約 1 mm 程度の大きさの表面らせんコイルを使って NMR 測定をした例。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来手法では測定できないトポロジカル電子相ダイナミクスや電流磁気効果を測定できる実験手法開発を行うことである。トポロジカル相では表面電子・スピン状態を検出することが実験的命題であり、そのために新しい表面敏感 NMR 手法として、化合物自体を NMR 高周波伝送回路として組み込むことを提案し、トポロジカル電子相のダイナミクスや電流磁気効果を調べるためのツールとしたい。具体的には、FIB を用いて、トポロジカル化合物自身を微小な薄膜コイル状や伝送路として成形し、その薄膜パターン試料から核磁気共鳴(NMR)信号の観測や、FIB 加工した微小金属コイルを用いて表面敏感 NMR を行いたい。この挑戦的課題に対して、次のような 2 つの NMR 実験を想定した。一つは、単結晶そのものを FIB 超微細加工し NMR 測定を行うこと、もう一つは、単結晶表面に FIB 超微細加工した通常金属コイルを密着配置し NMR 測定を行うことである。

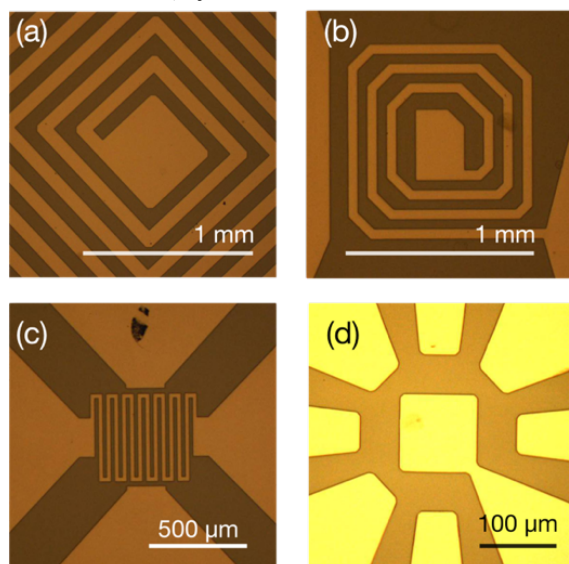


図 2 Si 基板上にフォトマスクによってパターン化した Nb 厚膜(厚さ 200 nm)の写真。

3. 研究の方法

実装試験として、厚み 200 nm の多結晶ニオブ金属(Nb)薄膜を作成し、数 100 μm 角サイズのらせんコイルや、ジグザグ線路パターンの製作を行った。また、Nb 薄膜上の 1 辺 100 μm の正方形内において、実際に FIB を用いて、微小らせんコイルやジグザグ線路の加工を行った。Nb 金属は、Nb 核の核磁気共鳴(NMR)が可能であるので、これらのパターンを用いて NMR 実験を今後行う予定である。また、トポロジカル化合物として、ビスマス系トポロジカル絶縁体 BiSbTeSe_2 やトポロジカル超伝導体候補として UTe_2 の単結晶育成を行った。

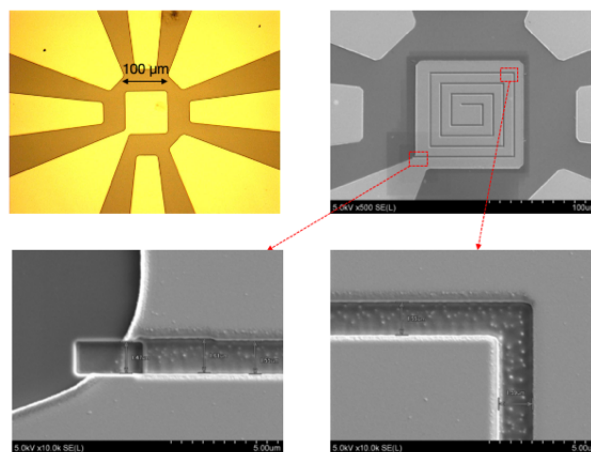


図 3 (左上) シリコン基板上に作成した 200 nm 厚の Nb 薄膜パターン。中央に FIB 加工用の 100 μm 正方のエリアを用意。(右上) そのエリアに FIB 加工し、らせんコイルパターンを作成した。(左下、右下) 各 FIB 加工エリアの拡大図。

4. 研究成果

(1) 微小 Nb ラセンコイルの作成

フォトレジストを塗布した Si 基板上にフォトマスクを使ってパターンを転写露光し、Nb 厚膜(厚さ 200 nm)を成膜した。その後レジストを除去することによって、図 2 に示したような、らせんコイルやジグザグ線路、図 2(d) に示したような 100 μm 角パッドのパターンを作成した。そのために、端子付けや配線を行うための実体顕微鏡やマンピュレーターの整備を行い、顕微観察しながら銀ペーストやスポット溶接による端子付けができるようにした。さらに、FIB 装置によるパターン製作を行った例を図 3 に示した。図 4 は、本 Nb 厚膜を用いて、測定した電気抵抗、交流帯磁率の温度依存性である。交流帯磁率は、NMR プローブに、図 2(a) に示したような、表面らせんコイルパターンのもを接続し、高周波回路を形成し、ベクトルネットワークアナライザーで共鳴周波数変化を追いかけたものである。超伝導転移において、大きな変化が観測されており、薄膜コイルが回路要素として機能していることを示している。今回の試料で観測された超伝導転移温度 T_c は、バルク Nb の $T_c=9.3\text{ K}$ よりも大きく抑制されていた。 T_c の抑制は、膜厚 200 nm で高々 0.5 K 程度と報告[1]されており、それ以上の T_c 減少は、サイト間隙、または粒界における酸素不純物による[2]ものと考えられる。Nb を選んだのは、自然存在比 100%の ^{93}Nb 核(核スピン 9/2, 核磁気回転比 10.407 MHz/T, 核四重極モーメント-0.2 barns)が NMR 感度の高いからである。現在、この高周波回路のセットアップで微弱な NMR 信号が得られ、これが ^{93}Nb 核信号であることの同定を進めるため、さらに信号強度を強くするための改善に取り組んでいる。また、コイルパターン最適化を行うため、ジグザグ線路パターンによる NMR 測定にも取り組む。

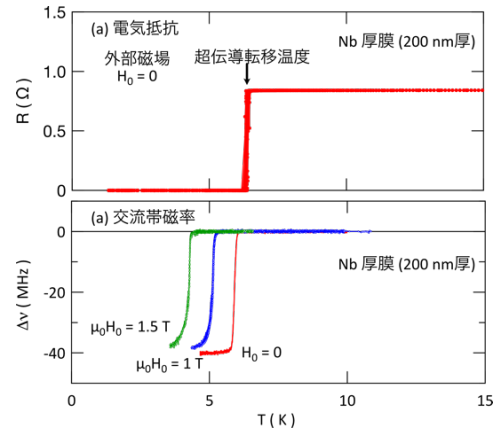


図 4 膜厚 200 nm の Nb 厚膜の (a) 電気抵抗、(b) 交流帯磁率の温度依存性。

(2) トポロジカル絶縁体 BiSbTeSe₂ 単結晶育成と試料評価

こうした微小コイル NMR を用いる対象試料、または微小コイル用素材としてのトポロジカル材料を検討するため、典型的トポロジカル絶縁体 Bi₂Se₃ に Sb と Te をドーブした BiSbTeSe₂ 単結晶をブリッジマン法によって合成した。本研究を遂行する過程において、副次的に得られた成果として、BiSbTeSe₂ における単結晶 X 線回折像取得手法について報告したい。BiSbTeSe₂ の単結晶は劈開性があるため簡単に小片に剥離する。通常通り、小型ナイフ等で劈開すると、微小な歪みが誘起されて X 線回折像はストリーク状に広がり、構造解析ができないという困難があった。FIB 加工すれば、微小歪みのない単結晶切り出し、マウントが可能であり、図 5 のように BiSbTeSe₂ の単結晶をカーボンロッドにマウントを行った様子である。当初、市販のタングステンを用いたところ、タングステンの X 線回折の影響を避けることができなかったため、軽元素であるカーボンロッドにしたところ、BiSbTeSe₂ からのクリアな X 線回折像を得ることに成功し、単結晶構造解析を進めることができた。本成果は現在外部発表に向けて準備中である。また、NMR 測定も行い、BiSbTeSe₂ では、Bi₂Se₃ よりも核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ が 2 桁以上も小さくなっており、バルク絶縁性が良くなっていることが実験的に明らかとなった。

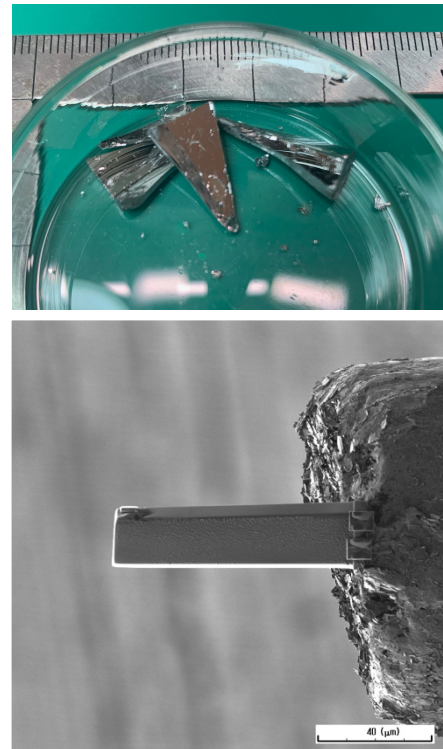


図 5 (上図) BiSbTeSe₂ 単結晶の写真。(下図) BiSbTeSe₂ 単結晶を FIB で切り出し、カーボンロッド先端にカーボンデポジットで固定したもの。

(3) トポロジカル超伝導体 UTe₂ 単結晶育成と試料評価

同様に、NMR 対象物質として、トポロジカル超伝導体候補であるスピン三重項超伝導体 UTe₂ の単結晶を育成した。従来、本化合物は、ヨウ素を輸送剤とする化学輸送法を用いて単結晶育成されてきたが、得られた単結晶中に、微量ながらもウラン元素欠損が生じることが明らかとなった[3]。これは、ヨウ素が UTe₂ 生成時に酸化剤として働いたため、新しい単結晶育成法として還元雰囲気となる熔融塩フラックス法を検討したところ、世界最高純度(当時)の単結晶を得ることに成功した[4]。また、副産物として、U₇Te₁₂ の単結晶を得ることができた[5]。

スピン三重項超伝導体 UTe_2 は、当初 $T_c=1.6$ K と報告[6]されていたが、本研究で育成した単結晶は $T_c=2.1$ K と高く、図 6 に示したように、単結晶純良性指標である残留抵抗率比は最高で 1000 を示し、当時の報告値 88[7]に比べて、桁違いに改善された。このように単結晶の純良性が改善された結果、 UTe_2 における量子振動実験が初めて可能となって、フェルミ面が実験的に議論できるようになった[8]。また、 T_c が向上したため、超伝導特性を詳細に調べることが可能となって、常圧でも多重超伝導相を示すことがわかった[9]。

<引用文献>

- [1] “Superconductivity of Niobium Films”, Y. Asada and H. Nosé, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 347 (1969).
- [2] “Effect of Dissolved Gases on Some Superconducting Properties of Niobium”, W. DeSorbo, *Phys. Rev.* **132**, 107 (1963).
- [3] “Effect of uranium deficiency on normal and superconducting properties in unconventional superconductor UTe_2 ”, Y. Haga, P. Opletal, Y. Tokiwa, E. Yamamoto, Y. Tokunaga, S. Kambe, and H. Sakai, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 175601 (2022).
- [4] “Single crystal growth of superconducting UTe_2 by molten salt flux method”, H. Sakai, P. Opletal, Y. Tokiwa, E. Yamamoto, Y. Tokunaga, S. Kambe, and Y. Haga, *Phys. Rev. Materials* **6**, 073401 (2022).
- [6] “Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity”, S. Ran, C. Eckberg, Q.-P. Ding, Y. Furukawa, T. Metz, S. R. Saha, I.-L. Liu, M. Zic, H. Kim, J. Paglione, and N. P. Butch, *Science* **365**, 684 (2019).
- [7] “Single thermodynamic transition at 2 K in superconducting UTe_2 single crystals”, P. F. S. Rosa, A. Weiland, S. S. Fender, B. L. Scott, F. Ronning, J. D. Thompson, E. D. Bauer, and S. M. Thomas, *Communications Materials* **3**, 33 (2022).
- [8] “First Observation of the de Haas-van Alphen Effect and Fermi Surfaces in the Unconventional Superconductor UTe_2 ”, D. Aoki, H. Sakai, P. Opletal, Y. Tokiwa, J. Ishizuka, Y. Yanase, H. Harima, A. Nakamura, D. Li, Y. Homma, Y. Shimizu, G. Knebel, J. Flouquet, and Y. Haga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 083704 (2022).
- [9] “Field Induced Multiple Superconducting Phases in UTe_2 along Hard Magnetic Axis”, H. Sakai, Y. Tokiwa, P. Opletal, M. Kimata, S. Awaji, T. Sasaki, D. Aoki, S. Kambe, Y. Tokunaga, and Y. Haga, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 196002 (2023).

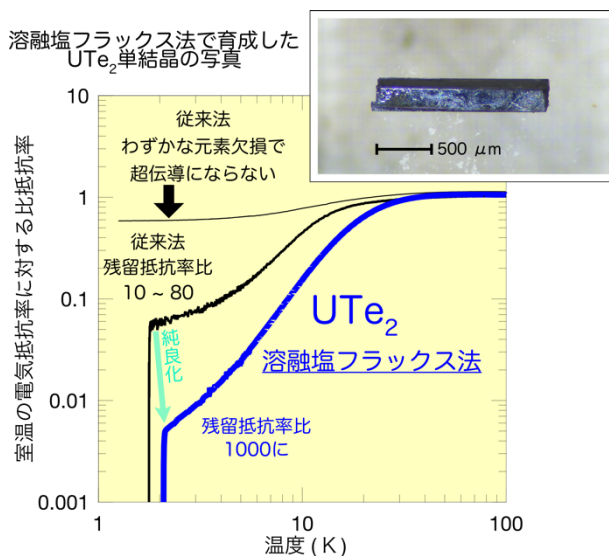


図 6 いくつかの UTe_2 試料に対する比抵抗率の温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Haga Y., Opletal P., Tokiwa Y., Yamamoto E., Tokunaga Y., Kambe S., Sakai H	4. 巻 34
2. 論文標題 Effect of uranium deficiency on normal and superconducting properties in unconventional superconductor UTe2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 175601 ~ 175601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ac5201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakai H., Opletal P., Tokiwa Y., Yamamoto E., Tokunaga Y., Kambe S., Haga Y.	4. 巻 6
2. 論文標題 Single crystal growth of superconducting UTe2 by molten salt flux method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 073401-1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.073401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Opletal Petr, Sakai Hironori, Haga Yoshinori, Tokiwa Yoshifumi, Yamamoto Etsuji, Kambe Shinsaku, Tokunaga Yo	4. 巻 92
2. 論文標題 Ferromagnetic Crossover within the Ferromagnetic Order of U7Te12	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 034704-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.92.034704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakai H., Tokiwa Y., Opletal P., Kimata M., Awaji S., Sasaki T., Aoki D., Kambe S., Tokunaga Y., Haga Y.	4. 巻 130
2. 論文標題 Field Induced Multiple Superconducting Phases in UTe2 along Hard Magnetic Axis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 196002-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.130.196002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 酒井宏典、Petr Opletal、常盤欣文、山本悦嗣、徳永陽、神戸振作、芳賀芳範
2. 発表標題 新奇超伝導体UTe ₂ 単結晶育成法の改善
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井宏典、常盤欣文、Petr Opletal、木俣基、淡路智、佐々木孝彦、青木大、神戸振作、徳永陽、芳賀芳範
2. 発表標題 スピン三重項超伝導体UTe ₂ における磁化困難軸方向に対する磁場-温度相図
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------