

研究課題名

電界効果による酸化物磁性半導体薄膜の電気・磁気特性制御

研究代表者名

東京大学・大学院工学系研究科・小塚 裕介

研究分担者名

東京大学・大学院工学系研究科・打田 正輝、川崎 雅司
理化学研究所・創発物性科学研究センター・伊藤 正人、松原 雄也
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・Falson Joseph

1. はじめに

半導体スピントロニクスでは物質の磁気特性を電氣的に制御することが重要な技術の一つである。酸化物磁性半導体には、Mn ドープ GaAs などの希薄磁性半導体に比べ、高い磁気転移温度や高いスピン偏極率を示す物質があり、スピントロニクス材料として魅力的である。しかしながら、該当する酸化物の薄膜作製が困難であることや、界面制御の難しさから、従来の半導体に比べ研究が遅れているのが現状である。本研究では、100%のスピン偏極率を持つ EuO 薄膜の電気伝導特性を、電界効果型トランジスタ構造により変調することを目的とした。

また、研究を進める過程において、通常の強磁性体とされていた EuO の薄膜が非共線的な磁気秩序による異常ホール効果（トポロジカルホール効果,THE）について知見を得ることができた。この素性を明らかにすることをもう一つの目的とした。

2. 研究経過

EuO 薄膜をパルスレーザー堆積法により堆積し、表面の酸化を抑制するためアモルファス Al₂O₃または YAlO₃を堆積した。原子層堆積による Al₂O₃やイオン液体をゲート絶縁体とする電界効果型トランジスタを作製し、トランジスタ動作を試みた。また、Y ドープ ZrO₂(YSZ)基板上に EuO を堆積させ、400°C ほどで YSZ が高いイオン電導により電解質となることから、電気二重層トランジスタと同様の電界変調を試みた。

THE については、試料を磁場に対して回転させ、起源となっている磁気秩序の空間スケールを見積もった。さらに、走査型 SQUID 顕微鏡を用い、磁区の実空間観察を試みた。

3. 研究成果

電界効果型トランジスタに関しては、上述の様々なゲート絶縁体や EuO の膜厚や成長条件を変えて試したが、動作には至らなかった。また、YSZ 基板上に EuO 薄膜を堆積させ、400°C 程度の高温において、YSZ 基板を電解質として用いる電界効果も試したが、薄膜の酸化と思われる劣化が起り、電界効果の動作の確認はできなかった。

次に、EuO 薄膜の THE に注目して研究を進めた。THE とされるホール抵抗が EuO 薄膜で現れることは、以前の研究[1,2]において観測していたが、その確認や詳細は調べられておらず、本研究では磁場に対する試料回転を用いて検証した。膜厚依存性を調べると、50nm 程度の EuO 薄膜では THE が明瞭に観測されたのに対し、膜厚が増加するにつれ、200nm 以上の厚膜では THE は消失した。さらに、50nm 程の膜厚の試料に対し、THE の磁場に対する角度依存性を測定すると、試料傾斜により急激にシグナルが減少し、 $\theta=10^\circ$ 傾けたところではほぼ完全に消失した。通常のホール効果や磁化に比例する異常ホール効果では、シグナルは $\cos\theta$ に比例し $\theta=10^\circ$ ではほとんど変化がない。このように敏感な磁場の印加方向依存性は、スキルミオンのような非常に大きな非共線的な磁気構造が存在することを示唆している[3]。

走査型 SQUID の測定においては、4K において磁区構造が明瞭に観測された。しかしながら、装置分解能(~数 μm)の限界により、磁区構造がスキルミオンに由来するかどうかは特定できなかった。

4. まとめ

本研究では、単純な強磁性体と考えられてきた EuO が薄膜化することにより、非共線的な大きな磁気構造を持つ証拠を初めて観測した。今後は EuO の磁気構造の実空間像を観測することを行うとともに、他の非従来型の磁性酸化物についても磁区構造の観測や電界による制御を行っていきたい。

[1] T. Yamasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 082116 (2011). [2] Y. Ohuchi *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 12114(R) (2014). [3] Y. Ohuchi *et al.*, submitted.

研究課題名

トリハライドアニオン BrCl_2^- を用いた新規電荷移動塩の合成と物性評価

研究代表者名

山梨大学・大学院総合研究部・米山直樹

研究分担者名

山梨大学・工学部応用化学科・安井雄治
東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

直線状アニオンを含む BEDT-TTF 系電荷移動(CT)塩においては、その超伝導臨界温度 T_c がアニオン長と共に上昇する傾向を持つことが研究初期の頃、既に指摘されていた。その一方で、現在の最も高い T_c を有するものはトリハライド系で最も短いアニオン長を持つ β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ である。現在では BEDT-TTF 積層構造の制御そのものが超伝導相の発現に必要と考えられているものの、“小さいアニオン”を持つ CT 塩で何が起こるかという観点での物質開発は注目されて来なかった。そこで今回は ICl $_2^-$ アニオンよりも更に小さいトリハライド BrCl_2^- に注目し結晶育成を試みた。 BrCl_2^- アニオンの化学的不安定性から反応性が非常に高いことから、本研究では BrCl_2^- アニオンの過剰な反応性を抑制する適切な溶媒条件を探り、新規の CT 塩開発と物性評価を目的とした。

2. 研究経過

一般的な電気化学的酸化還元法により結晶育成を行った。支持電解質にジクロロブromo・テトラブチルアンモニウム塩((C $_4$ H $_9$) $_4$ N BrCl $_2$)を、電解溶媒に 1,1,2-trichloroethane と ethanol の混合溶媒 (ethanol 0% - 50%) を用いた場合、ethanol 30 \pm 5% の条件で良質な黒色板状結晶が育成されることを見出した。得られた結晶について組成分析 (EDX)、X 構造解析、抵抗率、静磁化率を行った。

3. 研究成果

得られた結晶は BrCl_2^- アニオンを含まない (BEDT-TTF) $_4$ Br $_{1-x}$ Cl $_x$ \cdot 6H $_2$ O ($x \approx 0.5$) であることを EDX と X 線構造解析から決定した。この塩は過去に報告例のある (BEDT-TTF) $_4$ Cl $_2$ \cdot 6H $_2$ O (以下 Cl $_2$ 塩) の塩素のほぼ半数が臭素置換された結晶である。Cl $_2$ 塩は室温で金属的で 160 K 以下で b 軸方向の倍周期が観測されており、ET 分子の電荷分離により金属絶縁体転移と考えられている¹。結晶学的に独立な Cl は 1 個であるため、今回育成した結晶は Cl $_2$ 塩に対して乱れの効果が強く現れると予想される。図 1 に電気抵抗と磁化率の測定結果を示す。Cl $_2$ 塩と異なり、室温で既に半導体的で金属絶縁体転移ははっきりしない。磁化率には約 150 K 以下でわずかな磁化の落ち込みと温度減少に伴う緩やかな減少傾向が見受けられる。20 K 以下の立ち上がりは不純物成分による Curie 成分と思われる。Cl $_2$ 塩の磁性に関する過去の報告は無いが、その低温相は非磁性相であると予想され、本物質においても 150 K で Pauli 磁化率が ET の価数分離に伴って抑制されたものと解釈できる。磁化率は抵抗測定と同一の単結晶試料 1 個での実験のため十分な S/N が得られておらず、詳細な議論にはより詳しい研究の必要がある。

4. まとめ

(BEDT-TTF) $_4$ Br $_{1-x}$ Cl $_x$ \cdot 6H $_2$ O ($x \approx 0.5$) の伝導性と磁性に関する実験を行なった。電気抵抗の温度依存性には乱れの寄与が強く現れており、磁化率から低温相が非磁性相であることが明らかになった。

1. P. Guionneau et al., J. Mater. Chem. 8 (1988) 367.

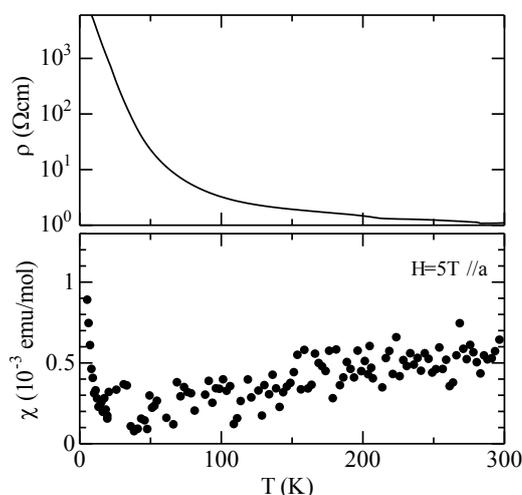


図 1. (BEDT-TTF) $_4$ Br $_{1-x}$ Cl $_x$ \cdot 6H $_2$ O の電気抵抗(上)と磁化率 (下)

研究課題名

μ -SQUID およびトンネル分光によるウラン化合物における強磁性超伝導状態の観測

研究代表者名

島根大学・大学院総合理工学研究科・本山 岳

研究分担者名

京都大学・大学院理学研究科・石田憲二、 金沢大学・理工学研究域・大橋政司、
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・山口 明

1. はじめに

ウラン強磁性超伝導化合物には磁場中に増強された超伝導相を有するなど共通点も見られるが、強磁性状態の飽和磁化の大きさの顕著な違いなども見られる。特に強磁性転移温度 T_{Curie} が最も高く飽和磁化が大きい UGe_2 には FM1 相と FM2 相と呼ばれる飽和磁化の異なる 2 つの強磁性状態があり、かつ、低温でのみ現れるステップ状の磁化曲線が観測されているなど、強磁性状態にも特徴がある。

これまで強磁性と超伝導の相関関係を明らかにするため、NMR・NQR 測定や圧力下電気抵抗測定など行ってきた。UCoGe における Co 核の NMR 測定より、シングレット超伝導ペアリングではなくトリプレット超伝導ペアリングを支持する結果である Co サイトにおける内部磁場が変化しないことを明らかにしてきた。本研究課題において、これらの研究を継続するとともに我々がこれまで開発してきた μ -SQUID やトンネル分光の圧力下測定によるウラン強磁性超伝導化合物における磁性状態・超伝導状態の新たな情報を得ることを目指した。

2. 研究経過

我々は本研究課題を開始するにあたり、 UGe_2 の単結晶試料などをアルファ放射体実験室のテトラーク炉を用いて育成し、同実験室のカンタムデザイン社製物理特性測定装置を用いてこれらの試料の純良さを評価した。育成した試料をそれぞれが所属する各大学へ移送し、様々な測定手法によって研究を進めている。圧力下トンネル分光測定については、研究経過について報告する。点接合の良好な接触抵抗を評価するため、超伝導物質 Nb, Pb, Ta, Sn 等を用いて評価を行い、これら超伝導物質の超伝導ギャップの温度依存性が評価できるまで進展している。1 GPa 近傍で超伝導を示す UGe_2 の試料表面に点接合素子を作成し、数 mK まで冷凍可能な希釈冷凍器を用いて点接合分光測定を試みた。同時に測定している電気抵抗率では超伝導状態になっていることを確認したが、点接合分光スペクトルには超伝導ギャップのスペクトルは現れなかった。現在、点接合素子を作成する表面の条件を変えるなどを行い、超伝導ギャップスペクトルの観測を試みている。

3. 研究成果

これまで継続して行ってきた単結晶 UCoGe の ^{59}Co の NMR において、a 軸および b 軸のそれぞれに磁場を印加して超伝導状態と強磁性状態の相関関係を明らかにした。a 軸磁場印加では T_{Curie} およびスピン格子緩和時間 $1/T_1$ に変化は見られないものの、b 軸磁場印加では T_{Curie} の抑制および $1/T_1$ の増大が顕著に観測された。これは強磁性臨界の磁場誘起が b 軸方向に存在していることを支持する直接的な証拠であり、これまで b 軸方向に磁場印加した場合に磁場によって増強された超伝導相が存在することや理論的に提案されていた超伝導状態と強磁性状態の相関関係について、微視的な観測手段である NMR 測定によって直接的に明らかにした。

強磁性に近いウラン化合物 UCoAl において、 UGe_2 、URhGe、UCoGe の圧力下に現れるような強磁性 3 重臨界点が元素置換によって誘起されることを示した。このことがウラン強磁性化合物の普遍的特性であるかについては今後の更なる検証が必要であるが新しいアプローチによって示されたこの実験結果は非常に意義深い。

4. まとめ

ウラン化合物における強磁性と超伝導の相関関係を明らかにするため、新しい測定手法の開発に取り組んでいる。これに加え、純良単結晶試料の育成、NMR 測定等を行い、上記の研究成果を得た。