

ファンデアワールス・ヘテロ構造における界面強磁性の圧力制御

向笠清隆¹, 松岡秀樹², 松浦康平¹

¹東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 芝内研究室

²東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 岩佐研究室

1. 著者紹介

向笠清隆: 専門分野は超伝導の物性測定。本研究においては、薄膜試料の高圧力下における電気抵抗測定を担当した。

松岡秀樹: 専門分野は薄膜作製による二次元的な磁性・超伝導の探索であり、薄膜試料作製と輸送特性による試料の評価を担当した。

松浦康平: 専門分野は超伝導の物性測定。薄膜試料の高圧下物性測定の可能性を模索し、本研究を提案した。

2. Abstract

金属層状物質の一つである NbSe_2 と強磁性体 V_5Se_8 はともにファンデアワールス結晶であり、これら二つの物質を積層させることで良質なヘテロ界面、即ちファンデアワールス・ヘテロ構造を作製することが可能である。この $\text{NbSe}_2/\text{V}_5\text{Se}_8$ ヘテロ界面では NbSe_2 中の特殊なスピン軌道相互作用による V_5Se_8 側の強磁性が増強され、キュリー温度が上昇することが知られているが、その微視的な理解には至っていない。本研究では、このヘテロ構造試料の圧力応答を見ることで界面効果が外場圧力によってどのように変調されるかを調べた。実験の結果、8 GPa までの圧力印加によってキュリー温度が上昇することを発見し、外場圧力によって界面強磁性を制御できることが明らかになった。

3. 背景・目的

グラフェンに代表されるファンデアワールス結晶の超薄膜は良質な二次元物性の発現の場として注目を集めている。特にそのバリエーションは近年において爆発的に広がっており、二次元超伝導や二次元磁性といった多彩な物性が新たに報告されてきたが、これまでの研究はその多くが単一物質で発現する現象に関するものであった。一方でファンデアワールス結晶を用いた二次元物性研究のさらなる展開として、異なる物質を積層させるファンデアワールス・ヘテロ構造が提案され、実際にひねり二層グラフェンにおける超伝導の発見^{1,2}など、極めて興味深い現象が次々と報告されている。

本研究では、このファンデアワールス構造の圧力効果に着目した。ファンデアワールス結晶では特有の結晶構造に由来して等方的な圧力印加に対して層間の距離が大幅に短くなるという特徴がある^{3,4}。この背景から、ファンデアワールス・ヘテロ構造に対し圧力を印加することで、近接効果が大幅に変調できると考えた(図1)。加えて、上記ヘテロ構造に対し、外的な制御を加えた系統的物性測定を行うことで界面に生じる物性への理解を深めることが可能と期待される。このようなファンデアワールス・ヘテロ構造における圧力効果の研究の前例はほぼ無いが、近年ではひねり二層グラフェンにおける超伝導の圧力依存性が発表されており⁵、ファンデアワールス界面の設計自由度における新たな展開として期待される。

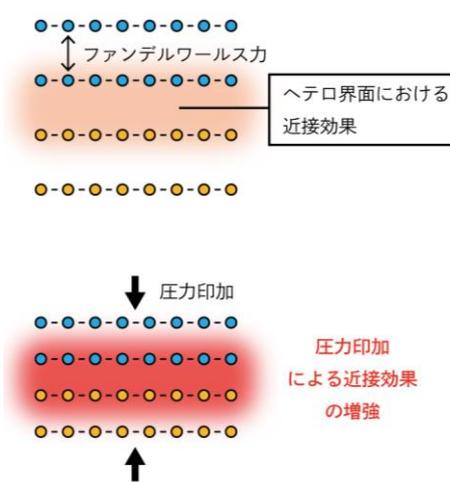


図1：本研究の概念図

本研究で対象とする系は、二次元強磁性体 V_5Se_8 ⁶ と、結晶の空間反転対称性の破れに起因するゼーマン型という特異なスピン軌道相互作用 (SOI) を持つ金属 $NbSe_2$ ^{7,8} の二種類の物質からなるヘテロ構造である。この系ではゼーマン型 SOI の巨大な有効磁場と強磁性がカップルすることで元来等方的であった V_5Se_8 の強磁性に垂直磁気異方性が付与されるとともに、キュリー温度が 15 K から 40 K 程度に上昇することがわかっている。この界面効果によるキュリー温度の上昇が圧力に対してどのように応答するかを調べた。

4. 実験

4.1. 薄膜試料の作製

分子線エピタキシー法を用いてサファイア基板上に強磁性体 V_5Se_8 と金属 $NbSe_2$ のヘテロ構造を作製した。作製プロセスは、サファイア基板を高温アニールし表面処理を行った上で電子線蒸着装置を用いて V、Nb の順に遷移金属を供給し、サファイア基板 / V_5Se_8 / $NbSe_2$ のヘテロ構造を成長させた。以上の行程は全て Se 供給下で行っている。また、表面に露出した $NbSe_2$ は非常に酸化され易く大気中で不安定であるため、成長後は 100 nm ほどの厚みの Se を室温で蒸着しキャップ層とした。

4.2. 輸送特性の評価

作製した試料の圧力印加前の異常ホール効果・電気抵抗などの輸送特性を評価した。図2に示す通り、異常ホール効果が立ち上がる温度と抵抗のアノマリーが生じる温度が対応し

ており、ともに $T_C = 35$ K 程度である。この抵抗の温度依存性におけるアノマリーは、強磁性転移によって電子間散乱が抑えられることによる抵抗の減少に起因しており、磁場の印加が出来ない今回の圧力印加実験において抵抗の温度依存性から強磁性転移温度の評価が可能であることが示される。

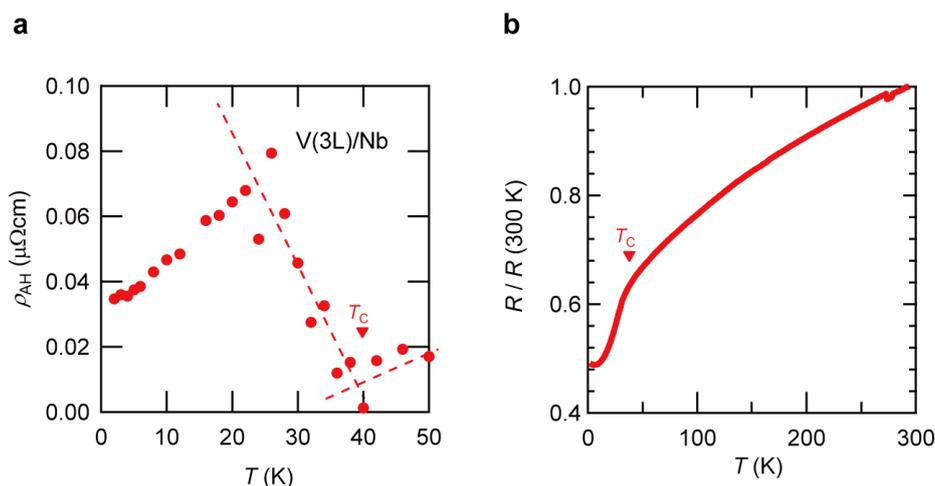


図 2： $V_3\text{Se}_8$ (3 層)/ $Nb\text{Se}_2$ (4 層)ヘテロ構造の薄膜試料における、圧力印加前の異常ホール効果の振幅の温度依存性 (a) と抵抗の温度依存性(b)。矢印でキュリー温度 T_C を示してある。

4.3. キャップ層の検討

高圧力下で 4 端子法による電気輸送特性測定を行うには、圧力環境下で安定的に電気信号を計測するために金線を試料に強固に接着する必要があり、熱硬化型の導電性ペーストが多く用いられる。通常利用している導電性ペーストの硬化の際、試料を 120 度で 30 分程度加熱する。この際、100 nm ほどの厚みの Se キャップ層が付いたままだと図 3 に示すように抵抗の温度依存性から強磁性転移のアノマリーが消えた。これは Se キャップ層とペーストが反応してしまい、伝導性を持った Se キャップ層が出来てしまったためではないかと推察される。

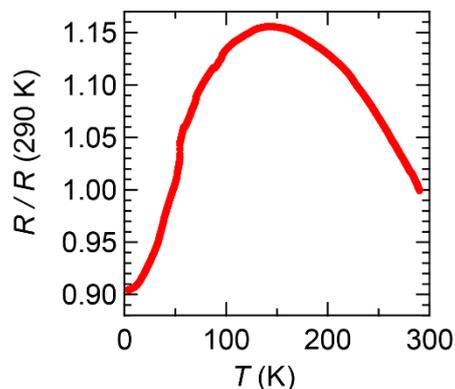


図 3：ペースト硬化後の試料の抵抗の温度依存性。(Al₂O₃ キャップなし)

そこで、アモルファスの酸化アルミニウム Al_2O_3 で試料をキャップすることで試料を保護することを試みた。 Al_2O_3 膜の作製は川崎研の ALD (Atomic Layer Deposition) 装置をお借りし、膜厚 30 nm の Al_2O_3 膜を試料上に堆積させ、銀ペースト使用後も問題無く電気抵抗が評価できることを確認した。

4.4. 圧力印加

本研究は、薄膜の高圧力下における特性評価を目的としているが、体積の小さい薄膜の物性研究では電気輸送特性の評価が重要な測定の一つである。そこで本研究では、低温高圧下における電気伝導度測定の方法が確立されているキュービックアンビル高圧装置を用いた実験を遂行した。定荷重型キュービックアンビル高圧装置は物性研究所上床研究室のものを使用させていただいた。キュービックアンビル高圧装置は最大到達圧力が 10 GPa 程度であり、高圧実験にしばしば利用されるピストンシリンダーセルの到達圧力 3 GPa と比較して幅広い圧力領域での測定が実現可能である。また、測定可能な試料サイズが最大 1 mm 程度であり、比較的大きな試料を測定可能であるため、電気伝導度測定のような接触測定を安定的に行うことができるという特徴を持つ。

キュービックアンビル高圧装置の加圧部分の様子を図 4 a に示す。立方体状のガスケットを、アンビルを用いて 6 方向から等方的に加圧することによって、超高圧の静水圧を発生させる。試料は図 4 b に示すようにテフロンセル内部に封入されており、テフロンセル内部は圧力媒体としてグリセリンで満たされている。アンビルは電極としての役割も担っており、試料の 4 端子とつながった金箔とガスケットの 4 方向の側面から電氣的接触をとっている。

0.6 mm × 0.4 mm × 1.0 mm 程度の大きさに成形されたサファイア基板上的 $V_5Se_8/NbSe_2$ ヘテロ構造薄膜に対し、図 4 c に示すように導電性ペーストを用いて 4 端子法測定用の端子付けを行った。最大 8 GPa の圧力下で電気抵抗測定を行い、電気抵抗の温度依存性にみられるアノマリーからキュリー温度の圧力依存性を評価した。

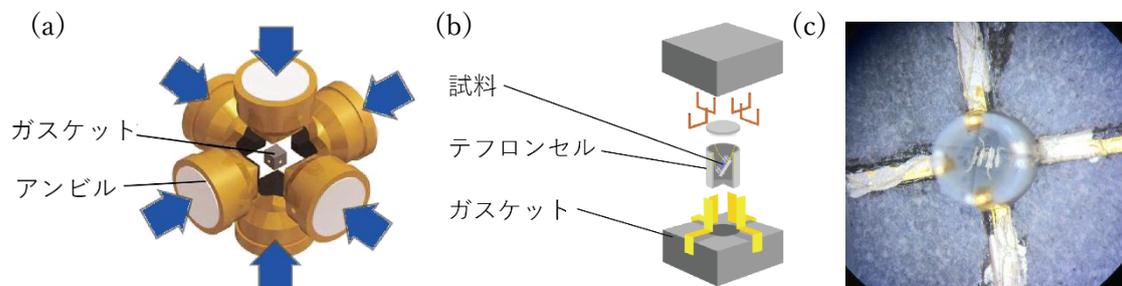


図 4：アンビルによる加圧の様子(a)、ガスケット内部の試料空間の様子(b)、測定前のテフロンセル内部の試料の写真(c)

5. 結果・考察

抵抗の温度依存性の圧力印加に対する応答を図 5a に示す。試料は V_5Se_8 (3 層) / $NbSe_2$ (4 層)ヘテロ構造である。抵抗にアノマリーが出現する温度は $P = 0$ GPa において $T = 37$ K であり、異常ホール効果の温度依存性から求めた T_c とおおよそ対応する。

抵抗の温度依存性の圧力依存性に注目すると、抵抗にアノマリーが出現する温度、即ちキュリー温度が上昇していることが分かる。キュリー温度は $P=0$ GPa において $T_C=37$ K であったが $P=8$ GPa において $T_C=51$ K 前後に上昇しており、 $P=0$ GPa 付近で $dT_C/dP \sim +3.5$ (K/GPa) である。キュリー温度の圧力依存性を図 5b に示す。

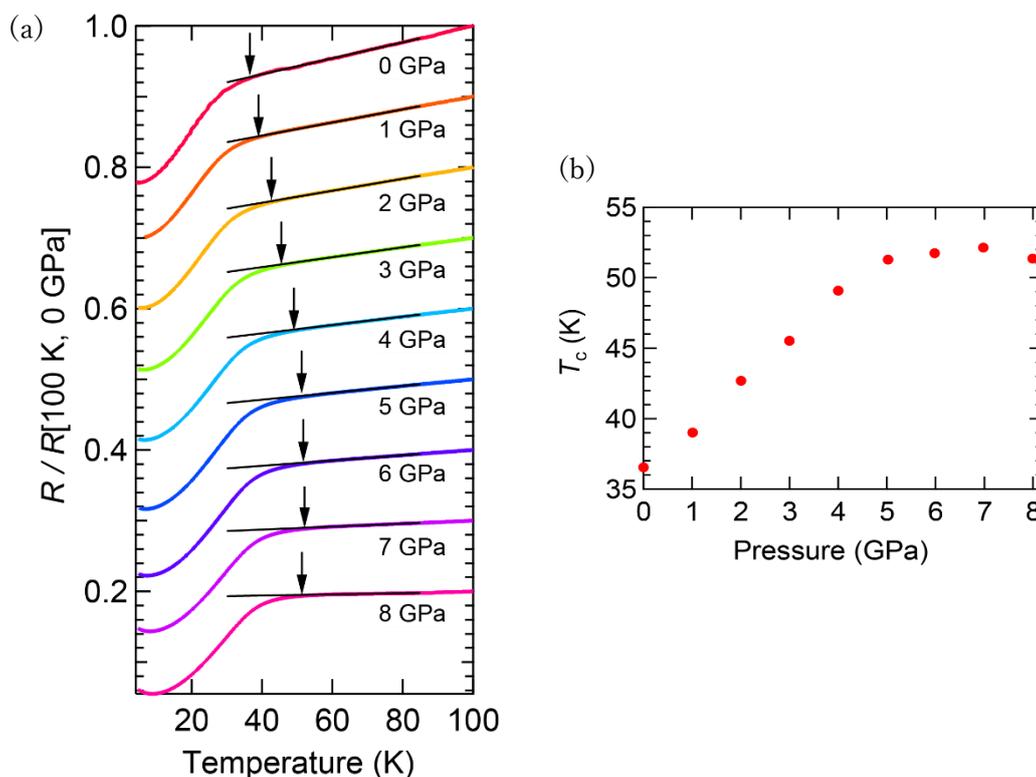


図 5：圧力下での電気抵抗の温度依存性(a)とキュリー温度 T_C の圧力依存性(b)。

(a) において矢印で T_C を示す。比較のため、0 GPa・100 K の値で規格化し、1 GPa 以上のデータはシフトしてプロットしてある。

得られた結果についての考察を以下に述べる。

まず、 V_5Se_8 は単体で遍歴磁性体（ネール温度 $T_N=34$ K, 強磁性転移温度 $T_C=15$ K）であることを踏まえ、そのような磁性体の圧力応答について議論する。例えば Fe-Co-Ni 合金系のような一般的な遍歴強磁性体に対して圧力を印加した場合の応答はキュリー温度の減少であり、今回得られた結果とは反する^{9,10}。これらに代表される遍歴性の強いバンド強磁性体では電子間のクーロン反発エネルギーと運動エネルギー(バンド幅)の競合によって強磁性モーメントの値が決まる。圧力印加中は原子間距離の減少に伴ってバンド幅が増大しフェルミ面中の電子数が減少するため、圧力を印加すると転移温度が下がることが期待される。従って、本実験結果は V_5Se_8 が単なるバンド遍歴強磁性体であるというだけでは説明できない。残った考えられるメカニズムは以下の二通りである。

(i) V_5Se_8 単体の圧力応答（局在磁気モーメントを仮定した場合）

V_5Se_8 単体が単なる遍歴強磁性体である場合には圧力印加に対してキュリー温度が減少するべきだと説明したが、 V_5Se_8 中で磁性モーメントを担う局在サイトと遍歴性を担う層が分離している場合はその限りではない。類似物質である V_5S_8 では V 原子は $1T-VSe_2$ と同等の結晶構造からなる部分とその層間にインターカレートされた V 原子の二種類に分けられ、反強磁性秩序を担う磁気モーメントはインターカレートされた V 原子に局在することが示唆されている¹¹。その圧力応答は VSe_2 -インターカレート V 間の交換相互作用に依存すると考えられるため、キュリー温度が減少すると一概に結論付けることはできない。

(ii) 界面効果の圧力応答

残る可能性が、元々キュリー温度を増強させていた $V_5Se_8 / NbSe_2$ ヘテロ界面の界面効果が圧力印加によって増強されているというシナリオである。キュリー温度の上昇と垂直磁気異方性を誘起する $V_5Se_8 / NbSe_2$ 中の界面効果として挙げられているのが① $NbSe_2$ 中に誘起された磁気モーメントと V_5Se_8 の交換相互作用と② V_5Se_8 中の磁性サイト間を媒介する $NbSe_2$ 中伝導電子による RKKY 相互作用であるが、両者において磁性体 V_5Se_8 と $NbSe_2$ 間の s-d 相互作用 J_{V-Nb} の値がキュリー温度に相関すると考えられる。従って、 J_{V-Nb} が圧力印加に伴い上昇することによってキュリー温度が上昇したという見方が可能である。

6. まとめと今後の展開

本自発融合研究では、 $V_5Se_8 / NbSe_2$ ヘテロ構造の強磁性薄膜に対し圧力を印加し、圧力の増加に伴ってキュリー温度が上昇するという結果が得られた。この結果が当初予定していた通りのファンデアワールス・ヘテロ界面の界面効果変調に由来することを確認するためには、より薄い膜厚、即ち単層 V_5Se_8 と $NbSe_2$ のヘテロ構造における圧力応答を調べる必要がある。加えて、現在はゼロ磁場下での抵抗の温度依存性のみで磁性転移を評価しているが、数 GPa までの範囲で磁場下の磁気抵抗・異常ホール効果の圧力依存性を測定することでより多角的な議論が行えると期待される。

7. 謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官である新領域創成科学研究科の芝内孝禎教授、工学系研究科の岩佐義宏教授には多大なご支援、ご協力をいただきましたことを深く感謝致します。また、圧力下物性測定に関して、物性研究所上床美也教授から多大なご支援、ご協力をいただきましたことを深く感謝致します。加えて、薄膜試料作製に関して、中野匡規准教授から多大なご支援、ご協力をいただきましたことを深く感謝致します。MERIT プログラムの副指導教官である、鹿野田一司教授、中村泰信教授は本研究の提案を快くご許可いただいたことにも感謝致します。そして、このような共同研究の機会を与えてくれた MERIT プログラムに心より感謝致します。

参考文献

1. Cao, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43–50 (2018).
2. Cao, Y. *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 80–84 (2018).
3. McWhan, D. B., Fleming, R. M., Moncton, D. E. & DiSalvo, F. J. Reentrant lock-in transition of the charge-density wave in $2H$ -TaSe₂ at high pressure. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 269–272 (1980).
4. Matsuura, K. *et al.* Maximizing T_c by tuning nematicity and magnetism in FeSe_{1-x}S_x superconductors. *Nat. Commun.* **8**, 1143 (2017).
5. Yankowitz, M., Chen, S., Polshyn, H. & Zhang, Y. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science* **363**, 1059–1064 (2019).
6. Nakano, M. *et al.* Intrinsic 2D Ferromagnetism in V₅Se₈ Epitaxial Thin Films. *Nano Lett.* **19**, 8806–8810 (2019).
7. Bawden, L. *et al.* Spin-valley locking in the normal state of a transition-metal dichalcogenide superconductor. *Nat. Commun.* **7**, 11711 (2016).
8. Xiao, D., Liu, G., Feng, W., Xu, X. & Yao, W. Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
9. Saito, R., Oomi, G. & Uwatoko, Y. Pressure-Induced Crossover in the Electronic State of Fe₇₀Ni₃₀. *Trans. Magn. Soc. Japan* **5**, 77–80 (2005).
10. 高橋慶紀, 鹿又武 & 金子武次郎. 高圧力下で誘起される新磁気相II —鉄の磁気発現と磁気体積効果—. *まてりあ* **46**, 723–730 (2007).
11. Funahashi, S., Nozaki, H. & Kawada, I. Magnetic Structure of V₅S₈. *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 1009–1013 (1981).