

# 研究終了報告書

## 「強相関ファンデルワールス超構造の創成」

研究期間:2020年12月～2024年3月

研究者:中野 匡規

### 1. 研究のねらい

本研究では、分子線エピタキシー (MBE) 法を利用したアプローチにより、様々な強相関二次元物質を様々なパターンで集積化させた強相関ファンデルワールス (vdW) 超構造を構築し、界面効果を利用して新しい状態を設計・創出することを目指した研究に取り組んだ。MBE では物質を一層ずつ layer-by-layer 成長させるため、劈開が困難な物質でも容易に超薄膜化することが可能である。また、ヘテロ界面の形成からキャップ層の形成までを超高真空中で行うことができるため、酸化層フリーの界面を形成可能であり、試料の劣化も避けられる。さらに、薄膜作製プロセスの非平衡性を利用して、天然には存在しない準安定相を人工合成し、これを超構造に組み込むことも可能である。以上の特徴を最大限に利用して、従来の劈開法では実現できない組み合わせの強相関 vdW 超構造の構築を目指した。そして、電子の個々としての性質であるスピンやバレー、あるいは波動関数のトポロジーといった量子力学的な特徴と、電子の集団としての性質である超伝導や磁性などの強相関物性を、MBE で構築した人工超構造で融合させ、天然には存在しない物性や機能性を創出することで、新分野「強相関 vdW 超構造の量子物質科学」の開拓を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

上述のねらいに基づいて様々な強相関 vdW 超構造を構築し、主に輸送特性の評価を通して物性および機能性の開拓に取り組んだ。そして、主に以下の成果を得た。

#### 研究成果①: $V_5Se_8/NbSe_2$ 超構造における創発フェロバレー強磁性の実証

二次元強磁性体である  $V_5Se_8$  と  $NbSe_2$  を積層させた強相関 vdW 超構造において、 $NbSe_2$  がフェロバレー強磁性という新しい状態を形成していることを実証した。

(「5. 主な研究成果リスト、(1) 代表的な論文(原著論文)発表」の2に該当)

#### 研究成果②: 極性イジング超伝導体 $3R-TaSe_2$ における巨大な超伝導整流効果の観測

極性イジング超伝導体である  $3R-TaSe_2$  のエピタキシャル薄膜において、超伝導電流が一方のみ流れやすくなる超伝導整流効果を観測することに成功した。

(「5. 主な研究成果リスト、(3) その他の成果」の1に該当)

#### 研究成果③: 強磁性半金属 $Cr_3Te_4$ における特異な遍歴磁性の発見

強磁性半金属である  $Cr_3Te_4$  のエピタキシャル薄膜において、真空中での熱処理や Li インタカレーションによって強磁性転移温度 ( $T_C$ ) や磁気異方性を変調することに成功した。

(「5. 主な研究成果リスト、(1)代表的な論文(原著論文)発表」の 1、および「5. 主な研究成果リスト、(3)その他の成果」の 2 に該当)

#### 研究成果④: 層状磁性体 $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$ における新奇二次元磁性の開拓

$\text{NbSe}_2$  の層間 vdW ギャップ中に Cr イオンを規則正しく配列させた  $\text{Cr}_{1/4}\text{NbSe}_2$  と  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$  のエピタキシャル成長に成功し、特に  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$  が明瞭な面内強磁性を示すことを明らかにした。さらに、超薄膜領域の磁性を評価することで、この物質は単層極限まで金属的な振る舞いを示し、かつ面内強磁性を維持していることを明らかにした。

それぞれの詳細について、以下で説明する。

#### (2) 詳細

##### 研究成果①: $\text{V}_5\text{Se}_8/\text{NbSe}_2$ 超構造における創発フェロバレー強磁性の実証

$\text{NbSe}_2$  は単層極限で伝導キャリアのスピンの面直方向に偏極した特異な電子状態(イジング金属状態)を形成することが知られているが、アップスピンとダウンスピンが同数存在するため、系全体としては非磁性である。これまでの研究から、 $\text{V}_5\text{Se}_8$  と  $\text{NbSe}_2$  を積層させると  $\text{V}_5\text{Se}_8$  の電子状態が変調を受け、強い面直磁気異方性が誘起されると共に、強磁性転移温度( $T_C$ )が大きく上昇することなどがわかっていた。一方、この系では  $\text{V}_5\text{Se}_8$  からの逆近接効果によって、 $\text{NbSe}_2$  も面直方向に磁化しているはずであるが、それについては未検証であった。 $\text{NbSe}_2$  ではスピン自由度とバレー自由度が強く結合しているため、強磁性状態が実現していれば、同時にゼロ磁場でバレー分極した状態、すなわちフェロバレー状態が実現しているはずである。このフェロバレー状態は、単一物質では存在が確認されていない全く新しい電子状態であり、その存在を証明するための研究に取り組んだ。

$\text{V}_5\text{Se}_8$  と  $\text{NbSe}_2$  はどちらも金属であるため、 $\text{V}_5\text{Se}_8$  と  $\text{NbSe}_2$  の積層超構造において各層を流れる電流はそれぞれの層数に比例する。これまでの実験では、 $\text{V}_5\text{Se}_8$  の層数が  $\text{NbSe}_2$  の層数に比べて十分に厚い試料を用いており、観測されたシグナルは主に  $\text{V}_5\text{Se}_8$  由来のものであった。一方、今回は  $\text{V}_5\text{Se}_8$  の層数を減少させることで  $\text{NbSe}_2$  の寄与を増大させた試料を作製し、それらの磁気輸送特性(異常ホール効果)の評価を行った。その結果、 $\text{V}_5\text{Se}_8$  の層数の減少に伴って、最低温における異常ホール効果の符号が反転する様子が観測された(図 1)。一般に、異常ホール効果の符号はバンド構造を反映しており、物質固有のものである。従って、その符号が反転したということは、異常ホール効果を発現している物質が  $\text{V}_5\text{Se}_8$  から  $\text{NbSe}_2$  へと変化したことを示唆している。次に、この  $\text{NbSe}_2$  の寄与を増大させた試料に対して十分に大きな面直磁場を印加し、これを面内に傾ける実験を行った。ここで、十分に大きな磁場というのは、 $\text{NbSe}_2$  に誘起されているはずの磁化の向きが外部磁場の向きに揃う程度の大きな磁場という意味である。その状態で、外部磁場の向き(=磁化の向き)を面内に傾けたところ、異常ホール効果のシグナルが増大する様子が観測された(図 2)。一般に、異常ホール効果の大きさは磁化の z 成分に比例する。従って、外部磁場の向き(=磁化の向き)を面内に傾けると、異常ホール効果の大きさは  $\cos \theta$  に従って減少するはずであるが、実際には「増大」する様子が観

測された。このような、NbSe<sub>2</sub> の寄与を増大させることで出現した二つの異常な振る舞いである「正の異常ホール効果」と「磁化の z 成分に比例しない振る舞い」の起源を解明するために、単層 NbSe<sub>2</sub> を仮想的に磁化させた場合の異常ホール効果を計算したところ、実験データをほぼ定量的に再現できることがわかった。以上のことは、V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> と NbSe<sub>2</sub> の積層超構造では NbSe<sub>2</sub> が磁化している、すなわち強磁性状態にあることを示唆している。前述のように、NbSe<sub>2</sub> ではスピン自由度とバレー自由度が強く結合しているため、これは同時にバレーが自発的に分極した状態、すなわちフェロバレー状態であることを意味している。

以上の成果を論文にまとめて *Nature Communications* 誌に報告した(「5. 主な研究成果リスト、(1)代表的な論文(原著論文)発表」の2に該当)。

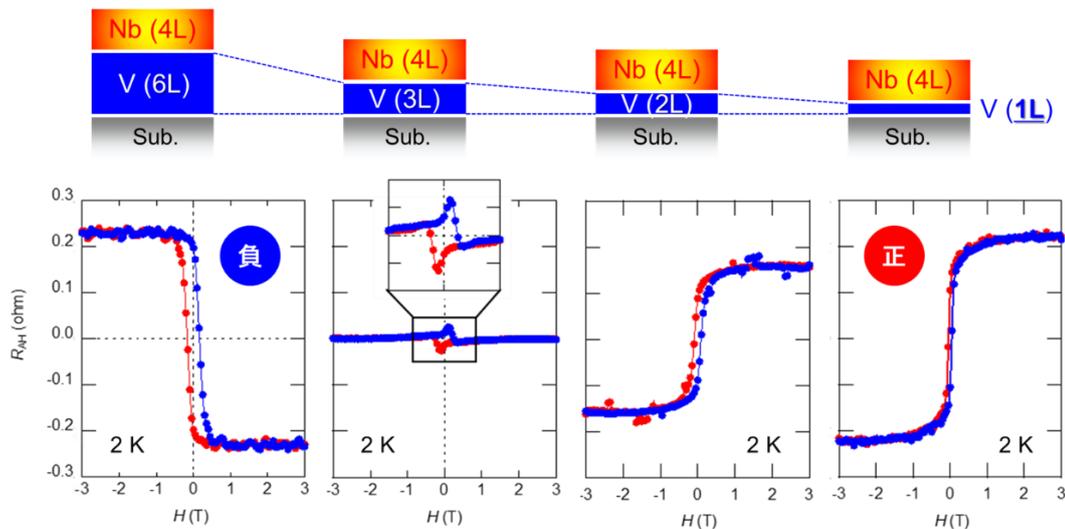


図 1: V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>/NbSe<sub>2</sub> 超構造の異常ホール効果

V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> が十分に厚い試料では負の異常ホール効果が観測されているのに対して、V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> の層数を減少させるとシグナルが減少し、最終的には正に反転する振る舞いが観測され

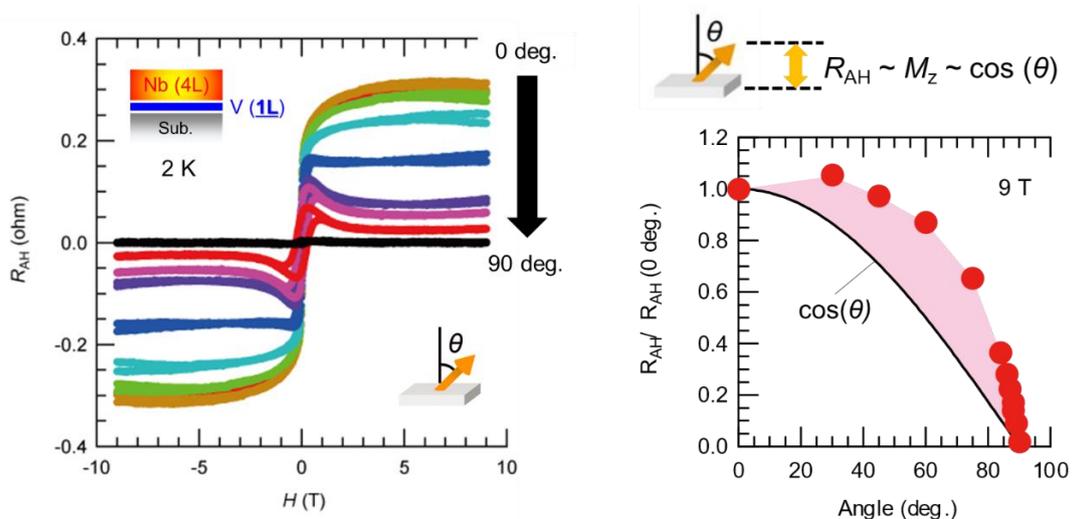


図 2: V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>/NbSe<sub>2</sub> 超構造の異常ホール効果の角度依存性

NbSe<sub>2</sub> の寄与を増大させた試料の異常ホール効果の角度依存性。十分に大きな磁場 (9 T) を印加した領域において、磁化の z 成分に比例しない振る舞いが観測された。

### 研究成果②: 極性イジング超伝導体 $3R\text{-TaSe}_2$ における巨大な超伝導整流効果の観測

$\text{NbSe}_2$  の類縁物質である  $\text{TaSe}_2$  を MBE で作製すると、バルクにはない構造多型である  $3R$  構造が選択的に得られ、熱力学的最安定相である  $2H\text{-TaSe}_2$  とは異なる物性を示すようになる。この  $3R\text{-TaSe}_2$  はバルクでも面内・面直対称性の破れを伴った極性イジング物質であり、特異なスピン物性の発現が期待される。そのような空間反転対称性の破れに起因した物理現象を観測する目的で、 $3R\text{-TaSe}_2$  エピタキシャル薄膜に対して非相反輸送測定を行い、超伝導転移温度以下で面内・面直対称性の破れに起因した巨大な非相反シグナルを検出することに成功した。また、超薄膜試料に対して同様の測定を行ったところ、面直対称性の破れに起因した非相反シグナルに関しては、超伝導状態の二次元化に伴ってシグナルが劇的に増大することがわかった。その起源については現在検討中であるが、面内対称性の破れに起因したイジング超伝導状態の形成と、それに伴う上部臨界磁場の飛躍的な増大が重要な役割を担っているものと考えられる。さらに、この  $3R\text{-TaSe}_2$  超薄膜試料に対して超伝導状態で直流  $IV$  測定を行い、巨大な超伝導ダイオード効果を観測することに成功した。

以上の成果を論文にまとめて投稿する予定である。一方で、一連の成果に関して、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会にて「極性イジング超伝導体における超伝導整流効果」という題目で招待講演を行った(「5. 主な研究成果リスト、(3)その他の成果」の 1 に該当)。

### 研究成果③: 強磁性半金属 $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ における特異な遍歴磁性の発見

$\text{Cr}$  と  $\text{Te}$  の化合物には  $\text{CrTe}_2$  の層間にインターカレートされた  $\text{Cr}$  の濃度に応じて様々な種類が存在することが知られている。この  $\text{Cr-Te}$  化合物の MBE 成長に取り組み、製膜条件を調節することで、室温強磁性相の一つである  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  を選択的にエピタキシャル成長することに成功した。そして、この物質は真空中での熱処理の有無によって  $T_C$  や磁気異方性が大きく異なる二種類の磁性相を発現することを明らかにした。次に、この  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  に対してポリマー電解質を用いたイオンゲートデバイスを作製し、層間 vdW ギャップ中への  $\text{Li}$  インターカレーションによる電子状態の制御を試みた。その結果、インターカレーションの進行に伴って  $T_C$  が大きく上昇すると共に、磁気異方性が面直から面内へと変化する様子が観測された。この振る舞いは熱処理の場合とよく似ており、いずれの場合も系の電子数が変化することで異なる磁性相へと遷移する様子を捉えているものと考えられる。一方、 $\text{Li}$  インターカレーションの場合には、電子ドーピングがさらに進行すると、正孔系から電子系へのクロスオーバーが生じると共に、 $T_C$  がわずかに下降し、磁気異方性が再び面直へと変化する様子が観測された。この振る舞いは熱処理の場合には見られないものであり、イオンゲートでのみ実現可能な新奇磁性相であると考えられる。このような系の電子数に依存して多彩な磁性相を発現する物質系は他に例がなく、新しいスピントロニクスデバイスへの応用につながるものと期待される。

以上の成果のうち、まずは熱処理の効果を論文にまとめて *Nano Letters* 誌に報告した(「5. 主な研究成果リスト、(1)代表的な論文(原著論文)発表」の 1 に該当)。また、イオンゲートの効果も論文にまとめて投稿した。一方で、一連の成果に関して、第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会にて「イオンゲートによるファンデルワールス強磁性半金属の磁性制御」という題目で招待講演を行った(「5. 主な研究成果リスト、(3)その他の成果」の 2 に該当)。

#### 研究成果④: 層状磁性体 $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$ における新奇二次元磁性の開拓

遷移金属カルコゲナイド (TMDC) の層間ギャップ中に磁性イオンがインターカレートされた物質系は、磁性イオンの種類や濃度と母物質の組み合わせに応じて豊富な種類が存在し、その磁性も多岐に渡ることが知られている。また最近では、これらの物質系のトポロジカル物性にも注目が集まっており、二次元磁性とトポロジカル磁性の両方の観点から興味深い物質系である。これらの物質系の中で、まずは  $\text{NbSe}_2$  の層間に Cr イオンをインターカレートした物質の作製に取り組んだ。そして、製膜条件を調節することで  $\text{Cr}_{1/4}\text{NbSe}_2$  と  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$  を選択的にエピタキシャル成長することに成功し、 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$  が明瞭な面内強磁性を示すことを明らかにした。さらに、超薄膜領域の磁性を評価することで、この物質は単層極限まで金属的な振る舞いを示し、かつ面内強磁性を維持していることを明らかにした。このような遍歴性を示す二次元 XY 強磁性体は他に例がなく、BKT 転移に代表される二次元 XY 強磁性体に特有の相転移現象の観測につながるものと期待される。

以上の成果を論文にまとめて投稿する予定である。

### 3. 今後の展開

以上①～④の研究成果はいずれも原理実証に留まっており、今後さらなる発展が見込める。以下でそれぞれの詳細について記述する。

#### 研究成果①: $\text{V}_5\text{Se}_8/\text{NbSe}_2$ 超構造における創発フェロバレー強磁性の実証

まずはフェロバレー強磁性状態を利用したゼロ磁場スピン・バレーダイオード効果の実証が重要であろう。応用上は転移温度の高温化が重要であるが、それに向けては、 $\text{V}_5\text{Se}_8$  を室温強磁性体である  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  やスピントロニクス分野で多用されているパーマロイなどに置き換えた超構造の構築が重要である。特に、パーマロイと  $\text{NbSe}_2$  の積層超構造において、パーマロイに垂直磁気異方性を付与することが出来れば、応用上のインパクトも非常に大きいと期待される。一方、基礎研究の観点からは、 $\text{NbSe}_2$  の超伝導状態への拡張が重要である。現状の試料では超伝導を実現できていないが、超構造の作製条件を再検討することで、フェロバレー強磁性状態を維持したまま超伝導状態に転移する試料を実現し、その物性を解明することが、基礎科学的には最も意義深い。

#### 研究成果②: 極性イジング超伝導体 $3\text{R-TaSe}_2$ における巨大な超伝導整流効果の観測

まずは観測された巨大な非相反シグナルの起源の解明が重要であろう。特に、超伝導の次元性と非相反シグナルの相関関係について、実験および理論の両側面から知見を深めることが重要である。また、直流電流の非相反応答である超伝導ダイオード効果の更なる検証と、交流測定で得られた結果との比較検討も重要であろう。さらに、超伝導状態以外での整流効果の検証や、光や熱に対する非相反応答の観測を目指した研究への展開なども期待できる。

#### 研究成果③: 強磁性半金属 $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ における特異な遍歴磁性の発見

本研究では強磁性半金属  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  の特異なバンド構造が系の磁性に与える影響について検証したが、今後はバンド計算との比較による定量的な理解が重要であろう。また、デバイス動作中に直接磁化測定を行うことで、観測された  $T_c$  の非単調な変化と磁化の増減の対応関係を明らかに

することも重要である。さらに、このようなバンドフィリングと磁性の特異な相関関係が磁性半金属一般に成り立つものか、別の物質系で検証することで、さらなる発展が期待される。一方で、応用上はデバイス動作温度の向上や、全固体デバイスでの動作実証が重要であろう。

#### 研究成果④: 層状磁性体 $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$ における新奇二次元磁性の開拓

まずは  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$  超薄膜において、BKT 転移に代表される二次元 XY 強磁性に特有の相転移現象を観測することが重要であろう。また、 $\text{Cr}_{1/4}\text{NbSe}_2$  の物性や電子状態の精密計測を行い、特に 50 K 近傍で見られる非自明な相転移の起源を明らかにすることが重要である。一方で、磁性イオンや母物質の種類を変化させた物質系への展開も重要であり、様々な組み合わせの超構造を構築することで、天然には存在しない物性や機能性の創出につながるものと期待される。

#### 4. 自己評価

本さがけ研究「強相関ファンデルワールス超構造の創成」では、研究代表者らが独自に開発してきた MBE による強相関二次元物質のエピタキシャル成長技術をベースに、なるべく多くの新奇超構造を実際に構築し、天然には存在しない物性や機能性をなるべく多く実証することを最優先に取り組んできた。特に、強相関二次元物質の積層パターンを制御する「積層配列制御」のアプローチで新しい物性や機能性を実証することは本研究の最重要課題であったが、具体的な成果として「研究成果①:  $\text{V}_5\text{Se}_8/\text{NbSe}_2$  超構造における創発フェロバレー強磁性の実証」と「研究成果②: 極性イジング超伝導体  $3\text{R-TaSe}_2$  における巨大な超伝導整流効果の観測」を実現できており、本アプローチが新しい物性や機能性の創出に対して有効であることをある程度は示せたと考えている。一方で、強相関二次元物質の層間 vdW ギャップ中に様々なイオンを導入・配列させる「層間配列制御」のアプローチは、研究開始当初は思い描いていなかったものであり、「研究成果③: 強磁性半金属  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  における特異な遍歴磁性の発見」と「研究成果④: 層状磁性体  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  における新奇二次元磁性の開拓」が得られたのは想定外の結果である。特に④は、物質設計の自由度を格段に広げる可能性を秘めた成果であり、今後、磁性イオンと母物質の組み合わせを変更したり、「積層配列制御」のアプローチと組み合わせたりすることで、従来の劈開法に基づく二次元物質研究とは全く異なる展開が可能になるものと期待される。以上のように、約 3 年半の研究活動を通じて当初の目的をある程度達成できた上に、今後の新展開を期待させる成果を挙げられたという点において、本さがけ研究は十分に成功であったと考えている。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 23件

1. Y. Wang, S. Kajihara, H. Matsuoka, B. K. Saika, K. Yamagami, Y. Takeda, H. Wadati, K. Ishizaka, Y. Iwasa, and M. Nakano, "Layer-number-independent two-dimensional ferromagnetism in  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ ", *Nano Letters*, 22, 9964-9971 (2022).

層状磁性半金属である  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$  を分子線エピタキシーで作製すると、バルク最安定相とは転移温度や磁気異方性などが大きく異なる薄膜準安定相が形成されることを発見した。ま

た、Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> の層数を変化させた実験から、この薄膜準安定相では強磁性転移温度や X 線磁気円二色性スペクトルなどが層数にほぼ依存せず、強磁性交換相互作用が二次元的になっていることなどを明らかにした。

2. H. Matsuoka, T. Habe, Y. Iwasa, M. Koshino, and **M. Nakano**, "Spontaneous spin-valley polarization in NbSe<sub>2</sub> at a van der Waals interface", *Nature Communications*, 13, 5129-1-7 (2022).

非磁性金属である NbSe<sub>2</sub> と強磁性金属である V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> の強相関ファンデルワールス超構造において、V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> の層数を単層極限まで薄くすると異常ホール効果の符号が反転することや、そのような試料に面内磁場を印加すると磁化に比例しない異常ホール効果が発現することなどを実験的に明らかにし、それらの特異な現象は NbSe<sub>2</sub> がフェロバレー強磁性状態を形成していることを仮定すればすべて説明できることを計算で明らかにした。

3. H. Matsuoka, S. E. Barnes, J. Ieda, S. Maekawa, M. S. Bahramy, B. K. Saika, Y. Takeda, H. Wadati, Y. Wang, S. Yoshida, K. Ishizaka, Y. Iwasa, and **M. Nakano**, "Spin-orbit-induced Ising ferromagnetism at a van der Waals interface", *Nano Letters*, 21, 1807-1814 (2021).

異方性が弱い強磁性金属である V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> に異方性が強い非磁性金属である NbSe<sub>2</sub> を積層させると V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> に非常に強い面直磁気異方性が発現することを発見した。また、V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> の層数を変化させた実験から、この積層超構造では強磁性転移温度が V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> 単体に比べると二倍以上増大していることや、転移温度が V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> の層数にほぼ依存しないことなどを明らかにした。

## (2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のもは件数にのみ含む)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. **中野匡規**, “イオンゲートによるファンデルワールス強磁性半金属の磁性制御”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール (2023 年 9 月) (招待講演)
2. **M. Nakano**, “Emergent 2D magnetism in MBE-grown van der Waals superstructures”, Graphene2023, Manchester, UK, Jun. 2023 (Invited)
3. **M. Nakano**, “Emergent 2D properties in NbSe<sub>2</sub>-based superstructures”, 13th Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Materials Research, Taipei, Taiwan, Nov. 2022 (Online) (Invited)
4. **M. Nakano**, “Emergent 2D ferromagnetism in MBE-grown van der Waals materials and heterostructures”, 2022 Materials Research Society Spring Meeting, Honolulu, USA, May 2022 (Online) (Invited)
5. **M. Nakano**, “Spin-orbit-mediated proximity coupling at a magnetic van der Waals interface”, The March Meeting 2022 of the American Physical Society, Chicago, USA, Mar. 2022 (Online) (Invited)