

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13354

研究課題名(和文)鉄カルコゲナイド系極薄膜の高温超伝導発現機構の解明

研究課題名(英文)Mechanism of the High-Tc superconductivity in iron chalcogenide ultrathin films

研究代表者

塩貝 純一(Shiogai, Junichi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30734066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：バルク体で約8Kの超伝導転移温度(T_c)を示す層状超伝導物質であるFeSeは、単原子層まで薄くすると T_c が60Kまで上昇することが分光測定によって明らかにされた。しかしながら、大気中の劣化などが原因で、これまで単層状態のFeSeの電気測定が困難であった。本研究では、FeSe薄膜をチャンネルとした電気二重層トランジスタを作製し、電気化学反応を制御することでFeSe薄膜の膜厚を十数ナノメートルから単層レベルまでエッチングしながら電気測定する手法を確立した。この手法を用いて超伝導特性の電界効果や基板依存性を詳細に調べることにより、電子蓄積がFeSe超薄膜の高温超伝導発現に重要であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Layered superconductor FeSe exhibits superconducting transition temperature (T_c) at 8 K in bulk form. Recent spectroscopic measurements have revealed that T_c is significantly increased to 60 K in single monolayer form. However, ex-situ electrical transport properties has not clearly addressed so far possibly due to degradation in air. In this study, we fabricated electric-double-layer transistors based on FeSe thick films and established the method to etch the FeSe film down to monolayer using electrochemical reaction. This electrochemical etching method allows to investigate dependence of superconducting properties on film thickness, oxide substrates, and electric field. From systematic electrical transport measurements in FeSe electric-double-layer transistors, we found that the charge balance in a specific band structure plays an important role to induce the high temperature superconductivity.

研究分野：薄膜工学

キーワード：電気二重層トランジスタ 鉄系超伝導 層状物質

1. 研究開始当初の背景

層状化合物であるセレン化鉄(FeSe)は2008年にはじめて超伝導が発見され、バルク体では最高 $T_c = 8$ K の超伝導転移温度を示す。最近になって、トンネル分光や光電子分光法を用いた実験において、SrTiO₃ 基板上に成長した FeSe 単層薄膜が極めて高い $T_c \sim 65$ K を示すことが次々と報告され、超伝導転移温度の高温化の起源について、ひろく議論されている。しかしながら、極薄膜であるがゆえに、薄膜成長後に大気に取り出すと容易に劣化するために、これまでこの高温超伝導状態の電気伝導測定が詳しく調べられていない。

この課題を解決するべく、本研究課題ではパルスレーザー堆積法により厚膜の FeSe 薄膜を成長し、大気中に取り出してイオン液体による電気化学反応を適用し、表面から FeSe をエッチング(薄膜化)することを考えた。これにより、常に清浄な FeSe 表面を出しながら電気測定を行うことが可能となり、単層薄膜の T_c 向上の起源に迫ることができる。

イオン液体を利用した電界効果素子である電気二重層トランジスタでは、イオン液体とチャンネル材料の界面で形成される電気二重層が巨大なキャパシタンスの役割を果たし、ゲート電界で圧倒的多数の静電的な伝導キャリアドーピングを実現することによって、キャリア誘起の物性を制御している。一方、このイオン液体を用いた電界効果素子研究では、イオン液体とチャンネル材料の電気化学反応がチャンネル材料の劣化を招くため、これまでできるだけ電気化学反応が起きないような実験が行われてきた。

本研究課題では、この電気化学反応を積極的に用いつつ、ゲート電圧と試料温度を設定することでエッチングの度合を制御できると考えた。

2. 研究の目的

イオン液体が薄膜表面に誘起する強い電場により実現する電気化学反応と静電的キャリアドーピングを組み合わせ、これを FeSe 薄膜に適用することで、厚膜の状態から単層状態まで系統的に膜厚を変化させながら電気伝導特性の評価を行うことで、これまで光電子分光法やトンネル分光法によって測定されてきた FeSe の大きな超伝導ギャップの起源を解明する。

3. 研究の方法

(1) FeSe 薄膜の成長

まず、高品質の FeSe 薄膜を得るため、高純度の FeSe ペレットからパルスレーザー堆積法によって酸化物基板上に薄膜を堆積した。薄膜品質は原子間力顕微鏡によって表面形状の観察し、x 線回折によって構造を決定した。得られた単結晶薄膜については電気抵抗の温度依存性を測定した。

(2) 電気二重層トランジスタの作製及び電気

化学反応によるエッチング技術の確立

SrTiO₃ 基板上に堆積した FeSe 薄膜に対し、罫書き法でチャンネルを形成した。インジウム圧着で電流電圧端子を、白金箔でゲート電極を形成した。端子部はイオン液体との化学反応を防ぐため、シリコンシーラントで保護した。白金箔と FeSe チャンネルをイオン液体で浸し、電気二重層トランジスタ素子を形成した。静電的キャリアドーピング領域と電気化学反応領域への境界を調べるため、ゲート電圧 $V_G = 5$ V を保持したまま、試料温度をイオン液体の凝固点以下からゆっくり上昇させながらゲート電流値やチャンネル抵抗を測定した。ある程度電気化学反応を生じさせたら温度を下げて電気伝導特性の評価を行った。

(3) 超伝導特性の酸化物基板材料依存性

これまでの分光測定では、測定条件の制約により SrTiO₃ 基板上の FeSe のみが調べられていた。一方、単層 FeSe の高温超伝導の起源として、基板からの電荷移動や歪の効果が指摘されている。電気二重層トランジスタを用いた電気測定は基板材料を制限しないため、様々な基板材料依存性を調べることができる。具体的には SrTiO₃、KTaO₃、MgO の3種類の酸化物基板上に作製した FeSe 電気二重層トランジスタを比較し、高温超伝導発現における基板効果を検証した。

4. 研究成果

本研究の目的は、FeSe の極薄膜状態における高温超伝導の実現とその起源解明にある。以下に、本研究課題で得られた成果を述べる。

(1) 電気化学エッチング法による FeSe の薄膜化と高温超伝導の観測(Nature Phys. 12, 42 (2016))

パルスレーザー堆積法を用いて厚さ約 15 nm の FeSe 薄膜を成長し、これをチャンネルとした電気二重層トランジスタを作製した。ゲート電圧 $V_G = 5$ V において、試料温度 $T = 220$ K で FeSe 薄膜表面に静電的キャリアドーピングが生じ、 $T = 235$ K 以上で電気化学反応による薄膜エッチングが生じることを明らかにした。エッチングと電気抵抗の温度依存性を繰り返し測定したところ、ある臨界膜厚以下までエッチングされた試料では、ゲート電圧 5 V 印加下で $T_c = 40$ K の高温超伝導状態を観測した。これまで単層のみで観測されてきた高温超伝導が、静電的キャリアドーピングによって数十層の厚膜でも実現されたことを示す初めての結果である。

(2) 超伝導特性の酸化物基板材料依存性(Phys. Rev. B 95, 115101 (2017))

電気化学反応による FeSe の薄膜化技術を確立したことによって、FeSe 極薄膜状態の電気伝導特性の基板材料依存性を検証することが初めて可能となった。本研究課題では、

SrTiO₃、KTaO₃、MgO の 3 つの異なる酸化物基板上に FeSe 薄膜を成長し、その膜厚依存性と電界効果依存性を詳細に調べた。それぞれの基板上で FeSe を極薄膜状態までエッチングしたところ、すべての試料において $T_c = 40$ K の高温超伝導が発現した。これは FeSe と SrTiO₃ 基板のみが高温超伝導を発現する組み合わせではないことを示している。また、極薄膜状態において、SrTiO₃、KTaO₃ 基板上では電界を除去しても高温超伝導状態は保持される一方で、MgO 基板上では高温超伝導状態から絶縁体化した。これにより、分光測定で観測されている SrTiO₃ 上の単層 FeSe の高温超伝導は基板からの電荷移動によるものと考えられる。

以上の系統的な酸化物基板、電界効果、薄膜膜厚依存性を調べることにより、極薄膜 FeSe における高温超伝導の発現には、電子蓄積が重要であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Junichi Shioagai, Tomoki Miyakawa, Yukihito Ito, Tsutomu Nojima, and Atsushi Tsukazaki
“Unified trend of superconducting transition temperature against Hall coefficient for ultrathin FeSe films prepared on different oxide substrates”
Phys. Rev. B **95**, 115101 (2017).

塩貝純一、野島勉、塚崎敦、“電気化学エッチングによるセレン化鉄膜厚制御の実現”、表面科学 **37**, 541 (2016).

J. Shioagai, M. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki, “Electric-field-induced superconductivity in electrochemically-etched ultrathin FeSe films on SrTiO₃ and MgO”
Nature Phys. **12**, 42 (2016).

以上、全て査読有り。

〔学会発表〕(計 9 件)

(1)招待講演

塩貝純一、宮川智樹、伊藤恭太、野島勉、塚崎敦
“電気化学エッチングを用いた FeSe 薄膜高温超伝導”
日本物理学会・第 72 回年次大会 (2017 年)

2017 年 3 月 19 日、19pB11-7、大阪大学(大阪府豊中市)

T. Nojima, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Mitsuhashi, J. Shioagai, A. Tsukazaki
“Electrochemical Approach to Tune High- T_c Superconductivity in FeSe- and Cuprate-Based Electric Double Layer Transistors”

CEMS-QPEC Topical Meeting on Superconductivity under Extreme conditions
2017 年 1 月 17 日、東京大学(東京都文京区)

Tsutomu Nojima, Tomoki Miyakawa, Yukihito Ito, Junichi Shioagai, and Atsushi Tsukazaki
“Electrochemical tuning of high temperature superconductivity in FeSe thin films: thickness, carrier and substrate dependences”
IWSRFM2016 - International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016
2016 年 12 月 21 日、NIMS(茨城県つくば市)

J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Nojima, and A. Tsukazaki
“Electrochemical etching induced high temperature superconductivity in FeSe electric double layer transistors”
ISS 2016 - 29th International Symposium on Superconductivity
2016 年 12 月 14 日、PC3-2-INV、東京国際フォーラム(東京都千代田区)

J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki
“Electrochemical approach to achieving ultrathin FeSe using electric double layer transistor”
2016 MRS Fall Meeting
2016 年 11 月 28 日、EM3.1.07、ボストン(米国)

J. Shioagai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Nojima and A. Tsukazaki
“Electrochemical etching approach to ultrathin FeSe films using electric double layer transistor”
JSPS-EPSRC Tohoku-Cambridge-CNRS Core to Core program Symposium “Two dimensional electronics/spintronics devices”
2016 年 11 月 17 日、Th-1、東北大学(宮城県仙台市)

J. Shioagai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, and A. Tsukazaki
“High- T_c Superconductivity at 40 K observed in electrochemically etched FeSe films”
ICSM 2016 - The 5th International Conference of Superconductivity and Magnetism
2016 年 4 月 26 日、657、フェトヒイエ(トルコ共和国)

(2)一般講演

J. Shioagai, T. Miyakawa, T. Nojima, and A. Tsukazaki
“A universal relationship of superconducting transition temperature and Hall coefficient in etching-induced superconductivity in FeSe electric double layer transistors”
CEMS-QPEC Symposium on Emergent

Quantum Materials

2017年1月19日、東京大学(東京都文京区)

J. Shiogai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Mitsuhashi,
T. Nojima, and A. Tsukazaki

“High temperature superconductivity in
electrochemically-etched FeSe thin films”

International Symposium on Revolutionary
Atomic-Layer Materials

2016年10月22日、東北大学(宮城県仙台市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩貝 純一 (SHIOGAI, Junichi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30734066