

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17697

研究課題名(和文)鉄系超伝導体の人工超格子薄膜を用いた新しい超伝導物質の創製

研究課題名(英文)Fabrication of superlattice films of iron-based superconductors

研究代表者

今井 良宗 (Yoshinori, Imai)

東北大学・理学研究科・講師

研究者番号：30435599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：鉄カルコゲナイド超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の基礎物性の評価と、 $\text{FeSe}$ 薄膜をベースにした人工超格子薄膜の作製を行った。 $\text{FeSe}$ で見られた構造相転移は $\text{Te}$ 置換とともに抑制され、構造相転移が完全に抑制された $\text{Te}$ 量において、最も高い超伝導転移温度が得られることを明らかにした。また、 $(\text{FeSe})-(\text{FeTe})$ 人工超格子薄膜を作製した結果、周期構造を反映したサテライトピークを観測し、透過電子顕微鏡像でも周期的な組成の変調を確認した。上部臨界磁場の異方性の結果は、本来障壁層である $\text{FeTe}$ 層に $\text{Se}$ が侵入することによって超伝導化し、この層が人工超格子の超伝導を担っていることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：I investigated properties of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films and fabricated  $\text{FeSe}/\text{FeTe}$  superlattice thin films. In  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  films, structural transition temperature decreases with increasing  $x$  and the highest  $T_c$  is obtained at the composition where structural transition disappears. In  $\text{FeSe}/\text{FeTe}$  superlattice films, x-ray diffraction patterns show clear satellite peaks demonstrating periodic stacking structures of  $\text{FeSe}$  and  $\text{FeTe}$ . The anisotropy of the upper critical field shows that the superconducting layer is not  $\text{FeSe}$  layer but  $\text{FeTe}$  layer because of the  $\text{Se}/\text{Te}$  interdiffusion at the interface.

研究分野：低温物理学

キーワード：鉄系超伝導体 薄膜 人工超格子構造

### 1. 研究開始当初の背景

2008年にLaFeAs(O,F)の超伝導が報告されて以来、鉄系超伝導体に関する研究が世界中で盛んに行われてきた。特に、近年、注目度の高い物質が鉄カルコゲナイド超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ である。この物質は鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持つ。母物質のFeSeは低温で構造相転移を示すが、その際、磁気秩序の形成を伴わない。これは他の鉄系超伝導体にはない特徴であり、軌道秩序(ネマティック秩序)と超伝導との関連を議論するのに適した系として、超伝導機構の解明を目指した研究が盛んに行われている。また、FeSeの超伝導転移温度 $T_c$ は常圧下では約8 K程度であるが、層間に様々な分子を挿入し層間距離を拡大することで45 K程度まで上昇することが報告されている。またSrTiO<sub>3</sub>基板上に単原子層のFeSe薄膜を作製すると、非常に高い温度で超伝導ギャップとよく似た構造が観測されている。超伝導を示唆する構造が観測される温度は、100 Kにも達するという報告もあるが、成膜を行なった超高真空チャンバーの外で、電気抵抗率などの測定を行うことが難しく、詳細な研究には至っていない状況であった。このように、鉄カルコゲナイド超伝導体は、超伝導機構解明、および、超伝導転移温度の向上の両面において、非常に重要な物質といえる。研究代表者も、この鉄カルコゲナイド超伝導体に着目し、良質な $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜作製を目的に研究を行ってきた。その結果、バルク結晶では単相試料を作製することができないと考えられてきた $0.1 < x < 0.4$ の領域において、初めて相分離を抑制した薄膜の作製に成功し、この系の完全な相図を示した。この薄膜作製技術を生かして、薄膜でしか作製することができない $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を用いた研究、そして、FeSe層をベースとした人工超格子薄膜を用いた物質開発研究を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

鉄カルコゲナイド超伝導体の薄膜作製の技術を生かして、以下の2つの目的で研究を行う。

(1)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は、バルク試料では相分離が存在するために、全組成領域に渡って単相の単結晶試料を作製することができるのは薄膜だけである。そこで、同物質の基礎的な物性を測定し、Seに対するTe置換の効果や、構造相転移と超伝導との関係について明らかにする。

(2)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の薄膜作製の技術を生かして、原子層単位で成長を制御することによって、X-FeSeまたはX- $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 人工超格子薄膜を作製する。ただし、Xは障壁層である。人工超格子構造を利用して、バルク試料ではこれまでに報告ない、単位格子中に複数の伝導面を有する構造や、伝導面の間隔を系統的に変化させた構造を作製し、超伝導転移温度の向上を目指す。

### 3. 研究の方法

薄膜作製は全てパルスレーザー堆積(PLD)法によって行った。X線回折によって、相の同定、配向性の確認、および、積層周期や格子定数の決定を行った。原子間力顕微鏡(AFM)により表面状態の観察を、反射高速電子線回折(RHEED)により成長モードの特定、積層周期の決定を行った。ゼロ磁場下での電気抵抗率の測定により、構造相転移温度や超伝導転移温度を決定した。また、磁場中での電気抵抗率測定により、上部臨界磁場を見積もった。断面透過電子顕微鏡(断面TEM)により、局所構造を観察し、エネルギー分散型X線分析(EDX)によって、局所的な組成分析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の完全な温度組成相図

フッ化カルシウム( $\text{CaF}_2$ )基板だけでなく、酸化物であるランタン酸アルミニウム( $\text{LaAlO}_3$ , LAOと略記)基板上にも相分離を抑制した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を作製できることを明らかにした。LAOの場合は $x = 0.4$ 付近で、 $\text{CaF}_2$ の場合は $x = 0.2$ 付近で、最も高い $T_c$ を得た。これらの組成は従来、相分離が起こるとされていた領域である。さらに、電気抵抗率を精密に測定したところ、Te量が少ない領域では、微分抵抗に極小や極大が見られた。これは、バルク結晶では構造相転移に起因するものであることが明らかとなっており、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜でも構造相転移が見られることがわかった。見積もった構造相転移温度( $T_s$ )と $T_c$ をTe量 $x$ に対してプロットしたものを図1に示す。 $T_s$ は、 $x$ の増大に伴い減少し、ある特定のTe量で消失する。構造相転移が消失するTe量は基板によって異なる

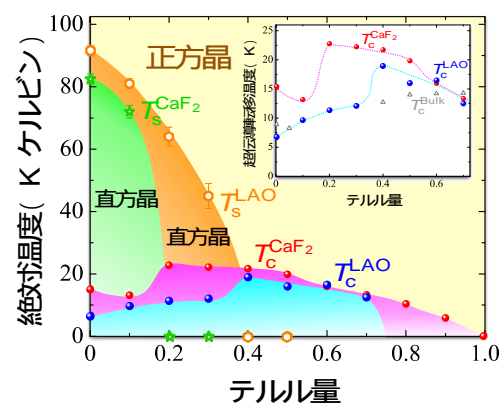


図1.  $\text{CaF}_2$ 基板とLAO基板上に作製した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の温度組成相図。 $T_s$ は構造相転移温度、 $T_c$ は超伝導転移温度(上付き文字の $\text{CaF}_2$ , LAOは基板材料を指す。また、 $T_c^{\text{Bulk}}$ はバルク結晶の超伝導転移温度である)。

ものの、ちょうど構造相転移が消失した組成で最も高い超伝導転移温度が実現している。これは、超伝導と構造相転移とが競合関係にあることを示唆している。(5の雑誌論文の , , に相当)

(2)  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  薄膜の磁場中輸送特性、および、光学特性

$\text{CaF}_2$  基板上に作製した  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  薄膜の磁場中の輸送特性を測定した。構造相転移が抑制される  $x = 0.2$  付近を境として、上部臨界磁場の値、超伝導転移幅、ホール係数の温度依存性、もまた劇的に変化することを明らかにした。特に、ホール係数の振る舞いの変化は、電子状態が大きく変化することを示しており、構造相転移の有無とよく対応している。(5の雑誌論文の , , に相当)

また、母物質  $\text{FeSe}$  の光学伝導度を測定した結果、構造相転移温度以下において、コヒーレントなキャリア密度が徐々に減少していく振る舞いを観測した。この結果は、他の鉄系超伝導体とは異なるものである。(5の雑誌論文の に相当)

(3) 人工超格子薄膜  $\text{FeSe}-X$ 、または、 $X\text{-FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  の作製

障壁層 (X) の候補材料の検討

まず、障壁層 (X) の候補となりうる材料を検討した。その条件は、(a) 超伝導を示さない材料、(b) 結晶構造が正方晶あるいは立方晶、(c)  $\text{FeSe}$  に近い格子定数を持っていること、(d) 製膜温度が  $\text{FeSe}$  の製膜温度 (300-400 ) に近いこと (e) 絶縁性の高い材料が好ましい、の5つが挙げられる。これらの条件を満たす可能性のある材料として、 $\text{FeSe}$  と同じ  $\text{PbO}$  構造を持つ  $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Se}$ 、 $\text{FeTe}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{SnO}$ 、ダイヤモンド構造をとる  $\text{Ge}$ 、閃亜鉛構造を持つ  $\text{ZnSe}$ 、立方晶で半導体である  $\text{FeS}_2$  などが挙げられる。これらを適当な基板上にバッファ層として、成長させたのちに、 $\text{FeSe}$  や  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  薄膜を作製し、その超伝導特性を評価することで、障壁層としてのポテンシャルを評価した。その結果、 $\text{FeTe}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Se}$  が障壁層の候補となりうることを明らかにした。

人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(FeTe)}_n$  の作製および物性測定

一定の周期で、同じ層数ずつ  $\text{FeSe}$  と  $\text{FeTe}$  を積層した人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(FeTe)}_n$  を作製した。X線回折実験の結果、超周期構造を示唆するサテライトピークを観測した。界面の反射を無視した単純なステップモデルによる計算の結果は、ほぼ狙い通りの積層周期を持つ超格子薄膜が得られたことを示唆している。また、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた断面像の観測から、一定間隔で  $\text{Se}$  と  $\text{Te}$  濃度に変調は見られるもの、 $\text{FeSe}(\text{FeTe})$  層への  $\text{Te}(\text{Se})$  の混入が見られることがわか

った。電気抵抗率の温度依存性を測定した結果、 $\text{FeSe}$  より高い温度で超伝導転移を観測した。しかし、その超伝導転移温度  $T_c$  は  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  の  $T_c$  をよりも低い。断面 TEM の結果から、界面においてセレンとテルルの相互拡散の存在が確認されていることから、この超伝導転移は、相互拡散により形成された  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  相が担っている可能性を否定することはできない。その一方で、上部臨界磁場の測定から求めた異方性パラメータは、各層の厚さの増加に伴って増大しており、人工超格子構造特有の振る舞いを観測したと言える。(5の雑誌論文の に相当)

人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(FeTe)}_n$  ( $m$ : 固定) の作製および物性測定

$\text{FeSe}$  層の厚さを固定し、障壁層  $\text{FeTe}$  の厚さを系統的に変化させた人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(FeTe)}_n$  ( $m$ : 固定) を作製した。同様、X線回折像において超格子構造を反映したサテライトピークを観測した。また、電気抵抗率測定の結果、 $\text{FeSe}$  を単独で製膜した場合よりは高い超伝導転移温度を有する薄膜を得た。しかし、 $\text{FeTe}$  層の厚さを変化させても、超伝導転移温度の変化はほとんど見られなかった。磁場中での電気抵抗率測定から上部臨界磁場の異方性を見積もったところ、 $\text{FeTe}$  層の厚みを増大させるに連れて、異方性が小さくなることがわかった。これは、 $\text{FeSe}$  層が超伝導を担っていると考え、説明できない振る舞いである。一方、 $\text{FeSe}$  と  $\text{FeTe}$  との界面における  $\text{Se}$  と  $\text{Te}$  の相互拡散によって、本来障壁層となることを想定していた  $\text{FeTe}$  層が  $\text{Se}$  の侵入によって超伝導化し、この超格子薄膜の超伝導を担っていると考え、上述の異方性の振る舞いを理解することが可能である。

人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(FeTe)}_n$  ( $n$ : 固定) の作製および物性測定

得られた振る舞いを検証するために、 $\text{FeTe}$  層の厚さを固定し、 $\text{FeSe}$  層の厚さを系統的に変化させた人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(FeTe)}_n$  ( $n$ : 固定) を作製した。と同様に、上部臨界磁場の異方性を見積もったところ、 $\text{FeSe}$  層の厚さを増大させるに連れて、異方性が増大することが明らかとなった。これは で予想した通り、界面で  $\text{Se}$  と  $\text{Te}$  が相互拡散することによって、 $\text{FeTe}$  層が  $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$  となることで超伝導層に変化し、この人工超格子薄膜の超伝導を担っていると考え、説明することができる。以上の結果から、 $\text{FeTe}$  を障壁層とすることは、相互拡散の問題で困難であることが明らかとなった。

人工超格子薄膜  $(\text{FeSe})_m\text{-(Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se})_n$  ( $m$ : 固定) の作製および物性測定

$\text{FeSe}$  において、 $\text{Fe}$  を  $\text{Co}$  で置換すると、超伝導が急激に抑制される。そこで、超伝導を示さない  $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}$  を障壁層として、人工超

格子薄膜( $\text{FeSe}$ )<sub>m</sub>-( $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}$ )<sub>n</sub> ( $m$ : 固定)を作製した。遷移金属元素の界面における相互拡散は、カルコゲン元素と比べると、小さいものと考えた。X線回折像を測定した結果、を障壁層とした場合とは異なり、サテライトピークは見られなかった。これは、 $\text{FeSe}$  と  $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}$  の格子定数の差が小さいことによるものと思われる。また電気抵抗率の測定を行なった結果、金属的な温度依存性は観測したものの、超伝導転移は見られなかった。現時点でこの原因は明らかではないが、界面で  $\text{Co}$  拡散が見られるか否かを検証するために、透過電子顕微鏡による組成分析を行う必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

M. Nakajima, K. Yanase, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, S. Tajima, "Gradual Fermi-surface modification in orbitally ordered state of  $\text{FeSe}$  revealed by optical spectroscopy", Phys. Rev. B, 査読有, 95 巻, 2017, 184502/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184502

Yoshinori Imai, Yuichi Sawada, Fuyuki Nabeshima, Daisuke Asami, Masataka Kawai, Atsutaka Maeda, "Control of structural transition in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films by changing substrate materials", Sci. Rep., 査読有, 7 巻, 2017, 46653/1-6. DOI: 10.1038/srep46653

F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, I. Tsukada, A. Maeda, "Growth and transport properties of  $\text{FeSe}/\text{FeTe}$  superlattice thin films", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 56 巻, 2017, 020308/1-4. DOI: 10.7567/JJAP.56.020308

I. Tsukada, A. Ichinose, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, "Origin of lattice compression of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films on  $\text{CaF}_2$  substrates", AIP Advances, 査読有, 6 巻, 2016, 095314/1-5. DOI: 10.1063/1.4963646

Y. Sawada, F. Nabeshima, D. Asami, R. Ogawa, Y. Imai, A. Maeda, "Transport properties of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films under magnetic fields up to 8 T", Physica C, 査読有, 530 巻, 2016, 27-30. DOI: 10.1016/j.physc.2016.02.020

Y. Imai, Y. Sawada, D. Asami, F. Nabeshima, A. Maeda, "Superconducting properties of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  films with  $x = 0-0.4$ ", Physica C, 査読有, 530 巻, 2016, 24-26. DOI: 10.1016/j.physc.2016.05.001

Y. Sawada, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, "Investigation of Transport Properties for  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  Thin Films under Magnetic Fields", J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 85 巻, 2016, 073703/1-4. DOI: 10.7566/JPSJ.85.073703

DOI: 10.1063/1.4953337

今井良宗, 澤田雄一, 鍋島冬樹, 前田京剛, "鉄カルコゲナイド超伝導体の新しい電子状態相図 - 薄膜化による相分離の抑制 -", 固体物理, 査読有, 50 巻, 2015, 457-470.

[学会発表](計36件)

Y. Imai, F. Nabeshima, Y. Sawada, D. Asami, M. Kawai, A. Maeda, "Suppression of phase separation and whole phase diagram in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films on  $\text{LaAlO}_3$  substrates", American Physical Society March Meeting 2017, Mar. 14. 2017., Ernest N. Morial Convention Center, New Orleans, LA, USA

Yoshinori Imai (招待講演), "Suppression of phase separation & enhanced  $T_c$  in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films", 2016 EMN Prague Meeting, June 23. 2016., Grandior Prague Hotel, Prague, Czech Republic

今井良宗 (招待講演), "相分離を抑制した鉄カルコゲナイド薄膜の超伝導", 第57回化合物新磁性材料専門研究会「新原理・新手法による新規機能性材料の創出」, 2016.6.15., 東京大学浅野キャンパス 情報基盤センター (東京都文京区)

Fuyuki Nabeshima, Daisuke Asami, Yuichi Sawada, Yoshinori Imai, Masafumi Hanawa, Ataru Ichinose, Ichiro Tsukada, Atsutaka Maeda, "Fabrication and Transport Properties of  $\text{FeSe}/\text{FeTe}$  Superlattice Thin Films", 28th International Symposium on Superconductivity (ISS 2015), Nov. 17. 2015., Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan.

Yoshinori Imai (招待講演), "New Electronic Phase Diagram of Iron-Chalcogenide Superconductor ~ Suppression of Phase Separation using Film Fabrication ~", 28th International Symposium on Superconductivity (ISS 2015), Nov. 17. 2015., Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan.

他31件

[図書](計2件)

今井良宗, 前田京剛, "鉄カルコゲナイド超伝導体の超伝導転移温度の大幅な上昇", セラミックス, 50 巻, 2015, 721.

今井良宗, 澤田雄一, 浅見大亮, 鍋島冬樹, 前田京剛, "相分離を抑制した  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  薄膜の作製と超伝導転移温度の上昇", FSST ニュース, 147 巻, 2015, 7-12.

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

プレスリリース “ 鉄カルコゲナイド超伝導体の超伝導転移温度の謎を解明 構造相転移と超伝導とは競合関係 ”

東北大学

<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2017/04/press20170421-01.html>

東北大学大学院理学研究科

<http://www.sci.tohoku.ac.jp/news/20170424-9051.html>

東京大学総合文化研究科

<http://www.c.u-tokyo.ac.jp/info/news/topice/files/201604211800pressrelease.pdf>

マイナビニュース

<http://news.mynavi.jp/news/2017/04/25/200/>

日本経済新聞

[http://www.nikkei.com/article/DGXLRSP443240\\_R20C17A4000000/](http://www.nikkei.com/article/DGXLRSP443240_R20C17A4000000/)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

今井 良宗 ( IMAI, Yoshinori )

東北大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：30435599

### (2) 研究協力者

前田 京剛 ( MAEDA, Atsutaka )

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：70183605

鍋島 冬樹 ( NABESHIMA, Fuyuki )

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：30782776