

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：32601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13841

研究課題名(和文)鉄カルコゲナイド単結晶の層間制御によるチューナブル超伝導デバイスの創製

研究課題名(英文)Control of the interlayer coupling in iron-based chalcogenide superconductors and application to superconducting devices with tunable properties

研究代表者

北野 晴久 (Kitano, Haruhisa)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：00313164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：鉄カルコゲナイド超伝導体は、鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持つ一方、多彩な物性を示す。本研究では、この系の新奇量子現象を活かした超伝導デバイスの創製を目指し、従来困難とされた単結晶試料への電気化学処理を試みた。Fe(Se,Te)単結晶中に微小ブリッジを作製し、電気化学反応による過剰鉄の減少に伴う超伝導転移温度の上昇と残留抵抗の減少を確認した。単結晶への微細加工は、電気化学反応時間を大幅に短縮させる。微小接合素子への電気化学処理は、低減衰型接合に見られる履歴型電流電圧特性を増強させる。これはFe(Se,Te)系における固有ジョセフソン接合系の形成を強く示唆する。

研究成果の概要(英文)：Iron-based chalcogenide superconductors attract much attention in novel quantum-mechanical properties, while the crystal structure is the most simple among a family of Fe-based superconductors. In this study, we investigate the application of electrochemical method to monocrystalline superconducting devices, which was considered to be difficult.

We fabricate a narrow bridge structure into Fe(Se,Te) single crystals and confirm both the increase of the superconducting transition temperature and the decrease of the residual resistivity as the time of electrochemical reactions is increased. The microfabrication of monocrystalline devices is useful to reduce the reaction time largely. The application of the electrochemical method to a small junction made of Fe(Se,Te) crystals is found to enhance the hysteretic behavior appeared in the underdamped Josephson junctions. This strongly suggests a possible formation of intrinsic Josephson junctions in Fe(Se,Te) superconductors.

研究分野：物性物理、特に超伝導の基礎と応用

キーワード：鉄カルコゲナイド 電気化学 固有ジョセフソン接合 インターカレーション デインターカレーション 層間制御

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体は、銅酸化物系に次ぐ高い転移温度を示す高温超伝導体として精力的に研究されており、Fe(Se,Te)やFeSeなどの鉄カルコゲナイド超伝導体は、鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持つ一方、単層極薄膜における界面高温超伝導 (S. He *et al.*, *Nat. Mater.* **12** (2013) 605) や強いスピン軌道相互作用に由来するトポロジカル相の出現可能性 (N. Hao and J. Hu, *Phys. Rev. X* **4** (2014) 031053) など、新奇量子現象が発現する可能性が指摘されていた。

我々は、銅酸化物系など層状構造の結晶中にジョセフソン接合が自然に形成される固有ジョセフソン接合 (IJJ) 系における巨視的量子トンネル現象に対する研究経験 (Y. Takahashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 073702) に基づき、最も単純な鉄系超伝導体 Fe(Se,Te)における固有ジョセフソン効果発現の可能性を2012年から研究し、直接的証拠を掴む一歩手前の段階に到達していた (鮎川晋也他 日本物理学会2015年秋季大会, 17aCS-8)。

本研究で着目した電気化学的手法は、鉄カルコゲナイド四面体構造の超伝導層間に残留する過剰鉄のデインターカレーション [層間脱離] (A. Yamashita *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** (2015) 034706) や超伝導層間へのインターカレーション [層間挿入] (Lu Zheng *et al.*, *Sci. Rep.* **5** (2015) 12774)、および極薄膜に対する電気二重層形成による電界キャリア注入 (J. Shiogai *et al.*, *Nat. Phys.* **12** (2016) 42) などの研究成果が報告され、超伝導特性を調節可能なチューナブルデバイスへの応用が期待されたが、いずれも電気化学反応の影響が現れやすい多結晶試料や薄膜試料への適用に限られており、新奇量子現象を探るために最適と考えられる単結晶試料への電気化学的手法の適用はまだ研究されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、鉄カルコゲナイド超伝導体の新奇量子現象を活かした新しいチューナブル超伝導デバイスを創製すべく、我々が得意とする単結晶試料へのイオンビーム微細加工と可逆的な超伝導特性制御に優れた電気化学的手法の組み合わせによる、単結晶デバイスの電気化学的特性制御の可能性を探求した。これにより、鉄カルコゲナイド超伝導体に特有な多バンド効果や強いスピン軌道相互作用に由来する新奇ジョセフソン現象の探索とそのデバイス応用への道を切り拓くことを目指した。

3. 研究の方法

(1) 基本アイデアの検証

単結晶試料へのイオンビーム微細加工と電気化学的手法を組み合わせる単結晶デバイスの超伝導特性を制御するという本研究

の基本アイデアを検証するため、鉄カルコゲナイド超伝導体単結晶から作製した微小ブリッジ部を作用電極とする電気化学反応を行い、超伝導特性の変化を直流電気抵抗測定から調べた。

(2) 単結晶極薄膜の作製と電気二重層形成による電界効果の検証

単結晶試料から作製される極薄膜試料を用いて、電気二重層形成による電界キャリア注入やフェルミ準位制御の可能性を検証するため、粘着テープ剥離法による Fe(Se,Te) 単結晶の極薄膜作製に挑んだ。粘着テープ剥離法は、銅酸化物系 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶において膜厚 200nm 以下の極薄膜を作製した手法 (池田裕太郎他、日本物理学会2014年秋季大会 9aPS-93) を応用した。

(3) 過剰鉄デインターカレーションに伴う IJJ 的挙動の変化の追跡

Fe(Se,Te)において発見された IJJ 的挙動の起源解明に向け、微細加工技術を用いて作製した微小接合部へ (1) と同様な電気化学反応を適用し、過剰鉄のデインターカレーションに伴う IJJ 的挙動の変化を超伝導状態における電流電圧特性の変化から調べた。

(4) FeSe 単結晶の作製と超伝導層間へのスペーサー分子の挿入

鉄カルコゲナイド超伝導層間に磁性または非磁性のインターカレントを挿入することにより、固有ジョセフソン接合効果の可逆的な特性制御や新奇現象の発見を目指すため、蒸気輸送法を用いて FeSe 単結晶を作製し、電気化学的手法を用いて FeSe 超伝導層間へスペーサー分子が挿入できるかどうかを検証した。

4. 研究成果

(1) 集束イオンビーム (FIB) を用いて微小ブリッジを作製した Fe(Se,Te) 単結晶を作用電極、Pt メッシュを対向電極、Ag 線を参照電極とする3電極法を用い (図1参照)、イオン液体中で一定電圧を印加し、過剰鉄のデインターカレーション効果を調べた。多結晶試料に適用した先行研究の電気化学反応条件を参考に、反応時間や温度、印加電圧などを調整したが、研究開始当初はイオン液体による試料電極部の破損が相次いだ。このため、素子電極の作製方法と構造を改良し、素子部の顕微鏡観察や電流電圧モニターなど電気化学反応時の経時変化を観察する環境を整備した結果、反応温度 80 °C、印加電圧 0.8 V の条件において、反応時間の増大に伴う超伝導転移温度の系統的向上を確認した (図2参照)。さらに、イオンビームによる微細加工を加えた単結晶試料の方が反応時間を大幅に短縮化できることも確認した (図3参照)。これは、従来困難と考えられてき

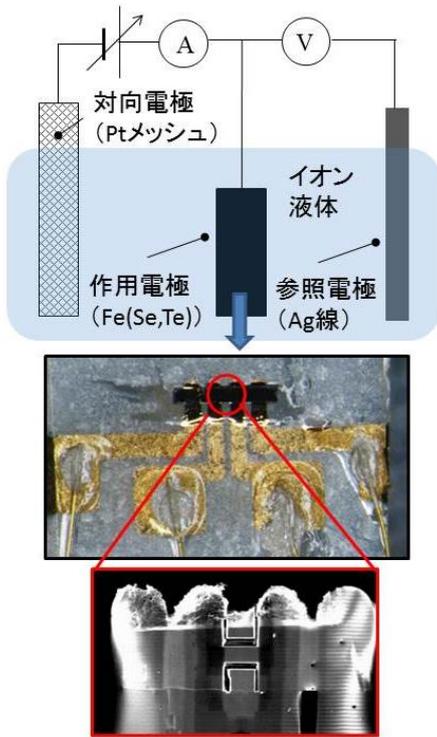


図 1 : (上) 電気化学反応実験の模式図
(中) Fe(Se,Te)試料の光学顕微鏡写真
(下) FIB 微細加工後の Fe(Se,Te)試料

た単結晶試料への電気化学的アプローチに微細加工が非常に有効であることを実証する結果である。以上、得られた成果を学会（次節「学会発表」の①と②）および学術論文（次節「雑誌論文」の①）で発表した。

(2) 粘着テープ剥離法を用いた Fe(Se,Te)単結晶の薄膜作製に関しては、試料サイズが非常に小さく、電気化学反応や電気二重層形成後の電流電圧特性を調べるための電極パターン形成が現有の電極作製技術では難しく、電子ビーム蒸着または集束イオンビーム蒸着による微小電極形成が必要なことが判明した。このため、本研究での追及は断念した。現在、本研究代表者の所属学部で導入準備中の新規 FIB 装置では、W 蒸着による微小電極パターン形成が可能になる見込みのため、近い将来、本課題を追求できるものと期待している。

(3) FIB を用いて微小接合部を作製した Fe(Se,Te)単結晶に対して、電気化学的アプローチによる過剰鉄のデインターカレーションを行い、IJJ 的挙動の変化を調べた。その結果、電気化学反応時間の増大と共に超伝導転移温度が上昇するだけでなく、微小接合部の電流電圧特性に現れるヒステリシス挙動が反応時間の増大と共に拡大することが判明した（図 4 参照）。本研究開始以前に得ら

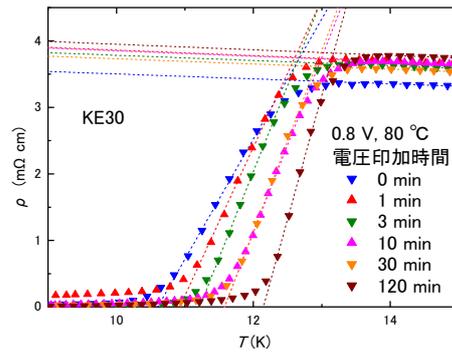


図 2 : 電気化学処理後の Fe(Se,Te) 試料の超伝導特性

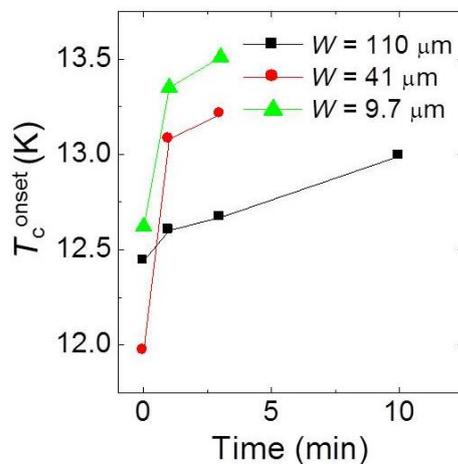


図 3 : 超伝導転移開始温度の電気化学反応時間依存性

れていた実験結果 (S. Ayukawa *et al.*, JPS Conf. Proc. 1 (2013) 012123) と比較すると、過剰鉄が完全に消失する極限でもこのヒステリシス挙動が残る可能性が強く示唆され、その成果を学会発表した（次節「学会発表」の③）。これは、鉄カルコゲナイド四面体超伝導層だけが積層した結晶構造においても IJJ 系が形成されることを意味しており、鉄カルコゲナイド超伝導体の超伝導発現機構に電子状態の本質的低次元性が関与する可能性をも予見する成果である。今後、過剰鉄の量を変えた系統的実験を積み重ねながら慎重に検証する必要があるが、本研究で得られた成果は、以前予備的に得ていた最も単純な鉄系超伝導体における IJJ 形成の可能性を強く支持する結果となった。

(4) 蒸気輸送法による FeSe 単結晶を作製するため、高純度原料の保管と秤量に用いるグローブボックスを本研究予算で導入し、石英管を封管するための環境を整備した。研究期間終了までに、最大 0.6 ミリ角の微小結晶を得ることに成功した。引き続き着手した超伝導層間への Li インターカレーションにつ

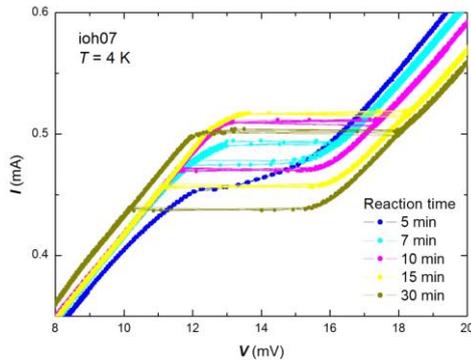
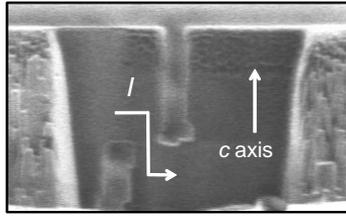


図4：(上) 微小接合素子の走査イオン顕微鏡写真、(下) 電気化学反応後の電流電圧特性

いては、インターカレーションを行うための微小ブリッジ部分の微細加工時にブリッジ部が破損する事故が続いたため、検証実験の実施には至らなかった。このため、超伝導層間にスペーサー分子を挿入する別手段として、水熱合成によるイオン交換を用いた $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})\text{FeSe}$ 単結晶の作製も試みた。直流帯磁率測定から超伝導特性を評価し、超伝導転移温度が 30 K 以上に上昇することを確認した。FIB 微細加工にも着手したが、スペーサー分子に含まれるアルカリ金属イオンの経時的不安定性の影響により、微細加工部の破損や電気伝導特性の劣化を回避できず、電流電圧特性の評価やゼロ抵抗状態の観測には至らなかった。

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 1 件)

- ① K. Okada, T. Takagi, M. Kobayashi, H. Ohnuma, T. Noji, Y. Koike, S. Ayukawa, and H. Kitano, “Application of electrochemical method to microfabricated region in single-crystal device of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ superconductors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 040305 (2018). <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.040305> 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ① 岡田一宏, 高木友宏, 小林将大, 野地尚, 小池洋二, 鮎川晋也, 北野晴久,

“ $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ 単結晶への電気化学的手法による過剰鉄のデインターカレーション”, 日本物理学会第 72 回年次大会 (2017 年 3 月)

- ② 岡田一宏, 高木友宏, 小林将大, 大沼遥, 野地尚, 小池洋二, 鮎川晋也, 北野晴久, “微細加工部への電気化学処理による $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶素子の超伝導特性の改善”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017 年 9 月)
- ③ 大沼遥, 岡田一宏, 高木友宏, 野地尚, 小池洋二, 鮎川晋也, 北野晴久, “ $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 単結晶の固有接合的挙動と過剰鉄の影響”, 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018 年 3 月)

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.aoyama.ac.jp/~w3-kitano/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北野 晴久 (KITANO Haruhisa)
青山学院大学・理工学部・教授
研究者番号：00313164

(2) 研究分担者

鮎川 晋也 (AYUKAWA Shin-ya)
岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任助教
研究者番号：90625477

(3) 連携研究者

小池 洋二 (KOIKE Yoji)
東北大学・工学系研究科・教授
研究者番号：70134038

野地 尚 (NOJI Takashi)
東北大学・工学系研究科・助教
研究者番号：50180740

(4) 研究協力者

岡田 一宏 (OKADA Kazuhiro)
大沼 遥 (OHNUMA Haruka)
高木 友宏 (TAKAGI Tomohiro)