

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18237

研究課題名(和文) ひずみエンジニアリングによるカルコゲナイド薄膜の機能制御

研究課題名(英文) Property control by Strain engineering in Chalcogenide films

研究代表者

堀出 朋哉 (Horide, Tomoya)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70638858

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)：本研究ではFeSe超伝導薄膜とSnSe熱電変換膜を作製し、ひずみ等の構造による特性制御の可能性を検討した。パルスレーザー蒸着を用いてc軸配向FeSe膜およびa軸配向SnSe膜を作製した。FeSeではSrTiO<sub>3</sub>を導入しナノコンポジット薄膜も作製し、FeSeに引張ひずみを導入することに成功した。SnSeではターゲットにおけるSe量を変化させ、膜の基本的熱電変換特性の制御を行った。電気伝導度は0.1S/cm(室温)、9.8S/cm(300 )となり、250-500 の高温では単結晶の電気伝導度よりも大きな値が得られた。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of FeSe superconducting films and SnSe thermoelectric films, and the strain control in the films were investigated. The c-axis oriented FeSe films and a-axis oriented SnSe films were fabricated using pulsed laser deposition. By fabricating FeSe+SrTiO<sub>3</sub> nanocomposite films, tensile strain was introduced in the FeSe matrix. SnSe films were prepared with varying a Se content in the targets. An electrical conductivity of 0.1 S/cm at room temperature and 9.8 S/cm at 300 was obtained, and the electrical conductivity in the present films was slightly higher than that in the single crystal previously reported in the high temperatures.

研究分野：薄膜材料

キーワード：薄膜 ひずみ ナノコンポジット 超伝導 熱電変換

### 1. 研究開始当初の背景

カルコゲナイドにおいて鉄系超伝導体の一つである Fe(Te,Se)、巨大熱電変換材料 SnSe、トポロジカル絶縁体 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> など興味深い物質が発見されている。これらの機能を最大限に引き出しデバイス等に 응용していくには、高品質薄膜の作製と構造制御が必要である。

Fe(Te,Se)は高い磁場中特性や小さな異方性など超伝導応用に有利な特性を有している。静水圧によりバルクの臨界温度:  $T_c = 14$  K を大きく上回る  $T_c = 37$  K が実現された[1]。また Fe(Te,Se)薄膜において  $a$  軸長を小さくするつまり  $a$  軸に圧縮ひずみを印加することにより、 $T_c$  が向上する可能性があることが示された[2]。さらに FeSe 超薄膜において  $T_c > 100$  K も報告されており[3]、高い  $T_c$  の可能性を有している。高い  $T_c$  (例えば  $T_c \sim 37$  K) が実現すれば、超伝導メカニズムの基礎研究や液体水素利用(20 K)をターゲットとした超伝導応用において大きなインパクトとなる。このように薄膜、ひずみは Fe 系超伝導体の  $T_c$  において重要なキーワードである。

また 2014 年に Zhao らは SnSe において 923 K で  $ZT = 2.6$  ( $ZT$ : 無次元性能指数) が得られ、 $ZT$  の最高記録が更新された[4]。SnSe では最高の熱電変換性能が期待されるが、現時点では薄膜研究の報告は少ない。SnSe では 923 K における  $ZT = 2.6$  であるが、700 K 以下では  $ZT$  は低下し 1 以下となっている。低温での  $ZT$  低下は構造相転移が原因である。現時点ではどのようなひずみを与えれば構造相転移温度が低下するかは不明であるが、酸化物ではひずみにより構造相転移を制御できることが報告されており、SnSe においてもひずみにより構造相転移制御の可能性があると考えられる。

このようにカルコゲナイドにおける鉄系超伝導や熱電変換の高性能化に向けて、薄膜作製技術およびひずみ等の構造制御技術の開発が必要である。本研究では FeSe と SnSe に着目し、薄膜作製とその構造制御を行い、超伝導特性と熱電変換特性制御の可能性を検討した。ひずみ制御を行う上で、ひずみが特性に及ぼす影響、構造とひずみの相関を解析するためのシミュレーション手法を開発し、薄膜構造を設計していくことが効果的であるとえられる。したがって構造設計技術も組み合わせるひずみ制御技術を開発していく必要がある。

### 2. 研究の目的

パルスレーザー蒸着(PLD)を用いて FeSe 超伝導薄膜と SnSe 熱電変換薄膜を作製する技術を開発する。配向性や組成を制御したうえでひずみを制御する技術を開発し、超伝導特性と熱電変換特性を向上させる可能性を議論することを目的に研究を行った。また特性制御に向けたひずみ予測のための基盤技術の開発も行う。

### 3. 研究の方法

パルスレーザー蒸着法を用いて SnSe 膜および FeSe 薄膜を作製した。まず薄膜作製用ターゲットは、SnSe 粉末および FeSe 粉末を封入しアニールして焼結することにより作製した。その後 PLD を用いて薄膜作製を行った。まずは薄膜において相が形成する条件、薄膜が配向する条件を探索するために単相薄膜作製を行った。FeSe、FeSe<sub>1.2</sub>、SnSe<sub>1.0</sub>、SnSe<sub>1.2</sub> をターゲットとして用いることにより組成制御を行った。FeSe については Surface modified target 法を用いてナノコンポジット化を行った。Surface modified target 法では SrTiO<sub>3</sub>(STO)ペレットをターゲット上におき、周期的に STO をアブレーションすることにより STO を FeSe 薄膜に導入した。STO 上のペレットの面積分率を変化させることにより薄膜中の STO 量を変化させた。なお基板は FeSe では主に LaAlO<sub>3</sub>(LAO)を、SnSe では MgO と STO を用いた。また成膜温度は FeSe で 300-600°C、SnSe では 240-300°C とした。薄膜の構造を X 線回折(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて評価した。TEM ではエネルギー分散 X 線分析(EDX)による組成分析も行った。FeSe の電気特性は Physical Property Measurement System(PPMS)において 4 端子法で測定した。また SnSe の熱電特性は主に管状炉 (自作)において高温での電気伝導率の測定を行った。またヒーターとヒートシンクに膜を接触させることによりゼーベック係数の測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) FeSe

図 1 に FeSe 薄膜、STO 薄膜、FeSe+STO 薄膜の XRD 結果を示す。基板温度 400°C で FeSe 薄膜を作製したところ XRD において FeSe(001)のピークが観察され  $c$  軸配向した FeSe 薄膜が得られたことがわかった。Se 濃度(FeSe<sub>1.0</sub>、FeSe<sub>1.2</sub> ターゲット)を変化させて、基板温度を 300-450°C と変化させても同様に  $c$  軸配向膜が得られた。XRD 結果から求めた  $c$  軸長は 5.51 Å であった。これはバルクと同程度の値であった。FeSe 薄膜の電気抵抗の温度依存性を測定した結果 10 K 近傍で抵抗が減少し始め、 $T_c^{\text{onset}} = 10$  K となった。

さらに Surface modified target 法を用いて FeSe 薄膜に STO を導入しナノコンポジット薄膜の作製を行った。X 線回折の結果 FeSe+STO 薄膜において FeSe(001)のピークが観察された。これは STO を導入しても、STO は FeSe の成長を大きく乱すことなく FeSe が成長できることがわかる。FeSe 中の STO の分布および STO が FeSe の構造に及ぼす影響について調べるために、TEM を用いて FeSe+STO 薄膜の断面の観察を行った結果を図 2 に示す。 $c$  軸配向した FeSe 薄膜が成長していることが TEM 観察からもわかる。また STO 導入により薄膜表面方向に伸びたナノロッドが成長していることがわかる。電子線

回折を観察すると FeSe によるスポットは観察されるが、STO によるスポットは観察されなかった。これは STO がアモルファスまたは微結晶を形成していることを示す。EDX の結果、明視野像のナノロッド形状と EDX の Sr、Ti 分布とは相関があり、ナノロッドには Sr や Ti が高濃度に含まれていた。一方 Se はナノロッドの位置で濃度が低くなっているが、Fe はナノロッドの位置でもマトリックスと同程度の濃度がみられた。これは Fe もナノロッドに取り込まれている可能性を示している。このようにナノロッドは Fe-Sr-Ti-O からなるアモルファスまたは微結晶の可能性が考えられる。

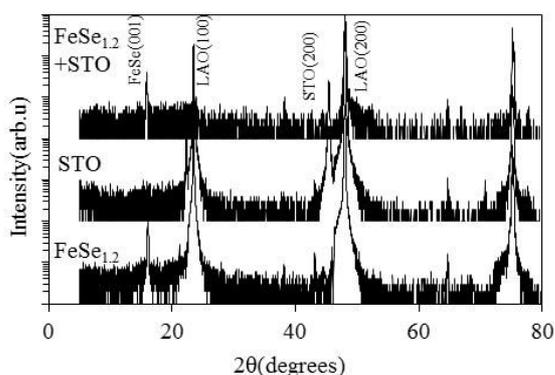


図1 FeSe<sub>1.2</sub>, STO, FeSe<sub>1.2</sub>+STO 膜の XRD 結果。

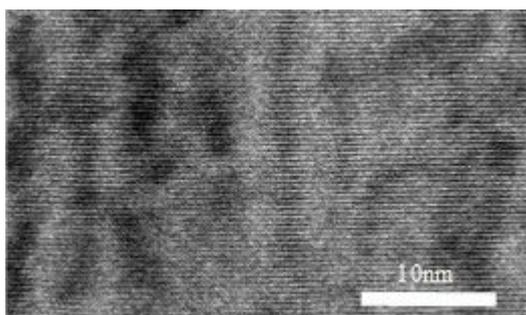


図2 FeSe<sub>1.2</sub>+STO 膜の TEM 観察結果。上下に伸びたコントラストが観察される。

さらに STO 量および成膜温度を変化させて FeSe+STO 薄膜を作製した。300°C で成膜した時は FeSe が形成しなかった。STO を導入しなかった FeSe 単相膜では FeSe が形成したことから、低温では STO が FeSe の成長を乱したことがわかる。STO 単相膜を 300°C で成膜したところ STO 相が成長しなかったことから 300°C という成膜温度では Sr、Ti、O が拡散できないことを示している。Sr、Ti、O が拡散しなかったため、それらが Fe、Se の拡散パス上に存在し FeSe の成長が阻害されたと考えられる。そのため STO だけでなく FeSe も成長しなかった。一方 400-450°C で FeSe+STO を成膜したところ、XRD で FeSe 相が確認できた。高温にすることで Sr、Ti、O の拡散が大きくなったため Sr-Ti-O ナノロッドの上に Sr、Ti、O が拡散し、Fe と Se は

FeSe マトリックスの上に拡散することができたため FeSe 相が形成することができた。さらに高温の 550°C でも同様の XRD 結果となった。ここで注目すべきことは FeSe 単相膜が 550°C では弱いピークしか示さなかったことに対し、FeSe+STO 薄膜では強いピークが観察されたことである。FeSe は Se の高温での不安定性から相形成しにくくなっているが、STO を導入することにより Se 拡散が抑制された、またはひずみや界面効果により FeSe が安定化したことが原因である可能性があり、ナノコンポジット化による薄膜成膜ウインドウ拡大の可能性が示された。またひずみに着目すると 450°C 成膜の FeSe+STO 薄膜では STO 添加量の増加とともに FeSe の格子定数が増加し、引張ひずみを導入できていることが分かった。このようにナノコンポジット構造は FeSe 相の安定化させるとともに、本研究で期待しているひずみ制御にも効果的であることが示された。現時点では FeSe+STO 薄膜においては超伝導化までは行っていないが、電気抵抗の温度依存性が金属的になるところまで最適化を進めることができ、今後組成を最適化することにより超伝導発現が期待される。

## (2) SnSe

SnSe 薄膜作製では、PLD においてターゲット基板間距離を変化させたところ、基板間距離が 4 cm 以下のとき STO と MgO 基板上に SnSe 相が形成された。このようにターゲット基板間距離が SnSe 薄膜成膜において重要なファクターであることが分かった。本研究ではターゲット基板間距離を 2 cm と固定して成膜を行った。なお Se 添加量を制御するために、SnSe<sub>1.0</sub> ターゲットと SnSe<sub>1.2</sub> ターゲットを用いて膜を作製した。図3に SnSe 膜の XRD 結果を示す。XRD 結果より SnSe 薄膜は a 軸配向していた。格子定数  $a \sim 11.55\text{-}11.57 \text{ \AA}$  となっており、SnSe バルクの  $a = 11.49 \text{ \AA}$  よりも大きな値となった。これは Se 添加量が Sn/Se=1 の化学量論組成からずれたことを示している。またロッキングカーブ半値幅は 4-6° だった。また  $\phi$  スキャンを行ったところピークが極めて弱いまたはクリアなピークが観察されなかった。一方 310°C の成膜温度では 4 回対称を示すピークが観察され、ロッキングカーブ半値幅も 1° 以下に減少した。面内配向性は 240°C の成膜温度では拡散が十分でなかったため面内配向して成長しにくいことがわかる。このように成膜温度は配向性に重要な影響を及ぼした。

走査型電子顕微鏡を用いて薄膜の表面および断面を観察した。表面および断面観察結果より成長を乱すような析出物や空隙等は見られなかった。また断面観察から膜厚は 0.5-2  $\mu\text{m}$  であり、これは研究代表者らの PLD 実験における FeSe や YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の典型的な成膜レートと比較して 2-10 倍程度大きい。これはターゲット基板間距離が小さいことに

起因しており、SnSe は容易に厚膜化できることがわかる。熱電応用に向けて厚膜化は重要であり、このような観点から SnSe 熱電薄膜は応用に向けてプロセス上のメリットを有することがわかる。

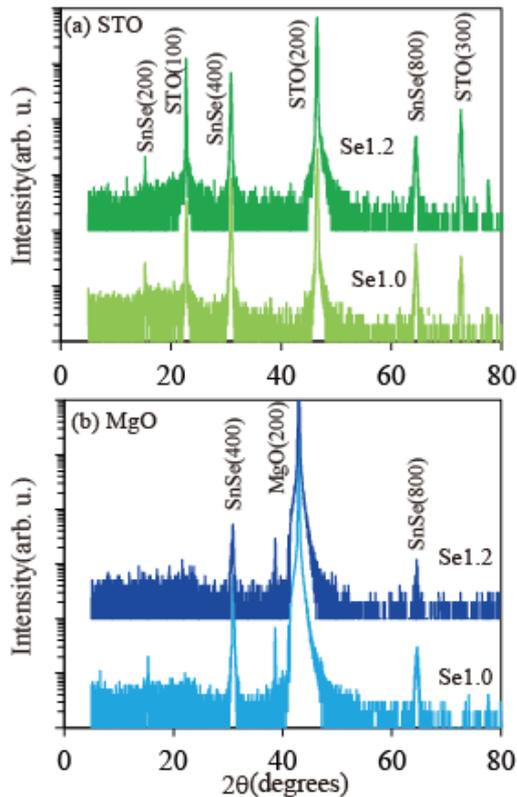


図3 STOとMgO基板上に作製したSnSe<sub>1.2</sub>, SnSe<sub>1.0</sub>膜のXRD結果。

図3に電気伝導率の温度依存性を示す。SnSe<sub>1.2</sub>ターゲットを用いたとき、電気伝導率は0.1 S/cm(室温)、9.8 S/cm(300°C)となった。一方、SnSe<sub>1.0</sub>は電気伝導率がSnSe<sub>1.2</sub>と比較して一桁以上小さくなった。これはSe量が少ないためホール濃度が小さくなったためだと考えられる。電気伝導率は基板によっては大きく変化しなかった。SnSe<sub>1.2</sub>と単結晶の電気伝導度を比較すると室温近傍の低温側では単結晶の方が高いが、250°C程度から逆転していることがわかる。SnSe<sub>1.2</sub>では300°C近傍で電気伝導度の振る舞いに変化している。よく似た挙動がSnSe単結晶でも観察されていることが報告されており、これはPnmaからCmcmへの構造相転移に由来する。単結晶では500°C近傍で見られたのに対し、今回の膜では低温側にシフトしており、これは構造相転移温度がSe量に依存しているためだと考えられる。

図5にSnSe<sub>1.2</sub>/MgOのゼーベック係数の温度依存性を示す。室温でのゼーベック係数は585 μV/Kとなり、単結晶よりもわずかに大きな値を示した。またゼーベック係数は100°C近傍でピークを示している。単結晶では300°C近傍でピークが見られており、キャリア輸送または相転移によるものと議論され

ている。現時点では機構に関する議論が行われている段階ではあるが、薄膜ではゼーベック係数のピークをシフトさせることが可能なことを示している。

このようにターゲット組成は熱電特性に極めて大きな影響を及ぼすことが分かった。今後、組成やひずみと熱電特性の関係をより詳細に調べていくとともに、ひずみによる相転移温度や相安定性の制御を検討する必要がある。

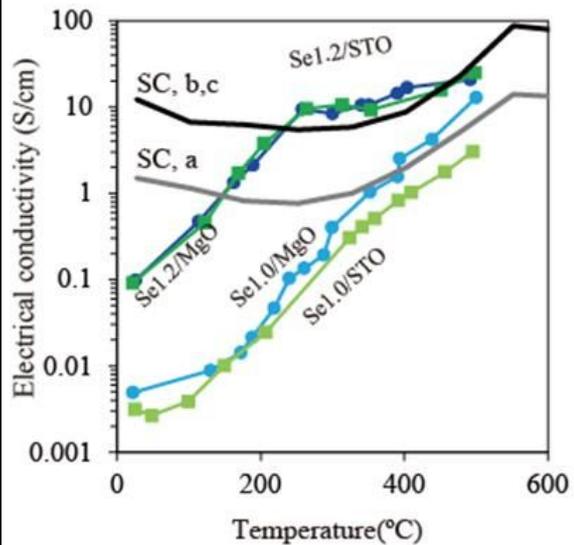


図4 STOとMgO基板上に作製したSnSe<sub>1.2</sub>, SnSe<sub>1.0</sub>膜の電気伝導率の温度依存性。Zhaoらによって報告された単結晶(SC)の結果も示した[4]。

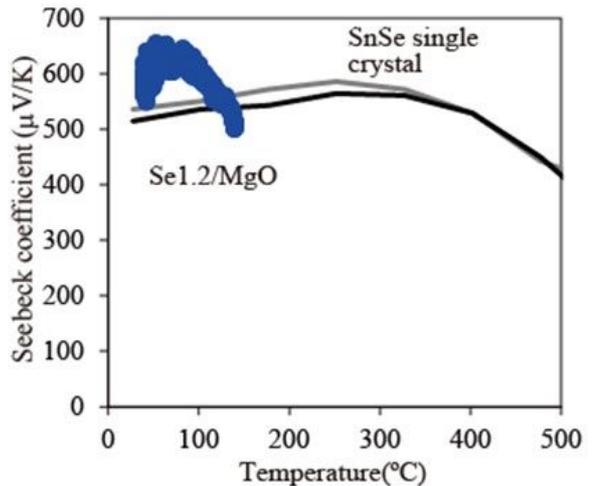


図5 MgO基板上に作製したSnSe<sub>1.2</sub>膜のゼーベック係数の温度依存性。Zhaoらによって報告された単結晶の結果も示した[4]。

### (3) ひずみ設計

本研究はカルコゲナイドを対象としたものであるが、ナノコンポジットにおけるひずみ機構を議論するにはナノ介在物の分布や形状に対する理解が十分でない。したがってひずみ機構を議論するうえで、実験的に構造の理解が進んでいるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>ナノコンポジ

ット薄膜[5]において有限要素法弾性計算と第一原理計算を用いてひずみが特性に及ぼす影響の予測の原理証明を行った。格子定数のナノロッド体積分率依存性は有限要素法によって求められる弾性ひずみで説明できた。さらに第一原理計算により酸素空孔形成エネルギーのひずみ依存性を求めた。その後  $T_c$  と酸素空孔濃度の実験結果から、ひずみに対する  $T_c$  を求めた。このようにして  $T_c$  の体積分率依存性が得られた。これを実験において測定した  $T_c$  の体積分率依存性と比較すると、上記の手法によって求めたものとよく一致することが分かった。これらの結果は、ナノコンポジットにおいて有限要素法により求めたひずみと第一原理計算により計算される熱力学的エネルギーを組み合わせることにより、特性が予測できることを示している。

有限要素法弾性計算は材料の種類に関係なく同じ手法が適用できる。カルコゲナイド向けには FeSe の  $T_c$  のひずみ依存性および SnSe の構造相転移依温度のひずみ依存性が求められれば、FeSe および SnSe 膜におけるひずみ制御による薄膜特性の変化が予測できる。その基礎データとして本研究では第一原理計算を用いて Se 量が SnSe の構造安定性 (Pnma と Cmc21) に及ぼす影響を議論した。Se 量を変化させたところ Se/Sn が 1 の時よりも Pnma がエネルギー的に安定であり、Se/Sn=14/16 のときエネルギー差が極大を示した(エネルギー的に Pnma が不安定)。Cmc21 を低温で安定化させるためには Se/Sn=14/16 程度の組成または Se/Sn>1 とする必要がある。SnSe 膜においてターゲット組成により電気伝導率のキックが変化したことは構造相転移温度の Se 量依存性と関係があると考えられる。さらなる組成解析やエネルギー計算により詳細な SnSe 膜の熱電特性機構の理解が可能であると考えられる。また Se 量とひずみをパラメータとして構造安定性を評価することにより、電気伝導率のキックを制御することが可能になると期待される。

#### <引用文献>

- S. Magadonna et al., Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ( $T_c=37$  K), *Phys. Rev. B*, 80, 2009, 064506  
T. Horide et al., Influence of strain and composition on  $T_c$  in FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> films, *J. Appl. Phys.*, 116, 2014, 213906  
J. F. Ge et al., Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub>, *Nature Mater.*, 14, 2015, 285  
L. D. Zhao et al., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature*, 508, 2014, 373  
Tomoya Horide et al., Elastic strain evolution in nanocomposite structure of

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>+BaZrO<sub>3</sub> superconducting films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 2014, 083101 1-4

#### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計3件)

Tomoya Horide, Fumitake Kametani, Satoru Yoshioka, Takanori Kitamura, Kaname Matsumoto, Structural Evolution Induced by Interfacial Lattice Mismatch in Self-Organized YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Nanocomposite Film, *ACS Nano*, 査読有, Vol 11, 2017, pp.1780-1788, 10.1021/acsnano.6b07716

Tomoya Horide, Koji Otsubo, Ryusuke Kita, Naoki Matsukida, Manabu Ishimaru, Satoshi Awaji, Kaname Matsumoto, Strong c-axis correlated pinning and hybrid pinning in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films containing BaHfO<sub>3</sub> nanorods and stacking faults, *Supercond. Sci. Technol.*, 査読有, Vol. 30, 2017, pp. 074009, <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa70d3>

Tomoya Horide, Nobuhiro Sakamoto, Ataru Ichinose, Koji Otsubo, Takanori Kitamura, Kaname Matsumoto, Hybrid artificial pinning centers of elongated-nanorods and segmented-nanorods in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films, *Supercond. Sci. Technol.*, 査読有, Vol. 29, 2016, pp. 105010 1-7, <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/105010>

(学会発表)(計7件)

村上 侑太郎、堀出 朋哉、宮崎 康次、松本 要、SnSe 薄膜の作製と熱電特性評価、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018 年 3 月 17 日

戸倉 史暁、堀出 朋哉、一瀬 中、松本 要、FeSe+SrTiO<sub>3</sub> ナノコンポジット薄膜の作製と構造解析、2017 年秋季低温工学・超電導学会、高知市文化プラザかるぽーと、2017 年 11 月 21 日

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

堀出 朋哉 (HORIDE, Tomoya)  
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：70638858