

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：38005

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15448

研究課題名（和文）ディラック電子をもつペロブスカイト酸化物ヘテロ接合によるトポロジカル超伝導の実現

研究課題名（英文）Realization of topological superconductivity in perovskite oxide heterostructures with Dirac fermions

研究代表者

小畑 由紀子 (Obata, Yukiko)

沖縄科学技術大学院大学・量子物質科学ユニット・ポスドクトラルスカラー

研究者番号：70826255

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、ディラック電子をもつペロブスカイト酸化物ヘテロ接合によるトポロジカル超伝導の実現である。そこで、ペロブスカイト型酸化物BaBiO₃と銅酸化物高温超伝導体YBa₂Cu₃O₇、および酸化物の代替材料として鉄系超伝導体FeSe、トポロジカル絶縁体候補FeTeに着目した。特にFeSeは近年、Teドーピングによるトポロジカル超伝導発現が実験的に報告されている。本研究では、そのFeSeと強磁性体Feとのヘテロ界面では超伝導が破壊されることなく、均質な界面組成制御により超伝導転移が現れた。この成果は、磁性界面におけるトポロジカル超伝導探索の可能性を提案している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

将来の超スマート社会実現へ向けて、コンピュータの処理能力向上を促す技術革新は重要な課題である。近年、実質的に電子の質量が0となるような「ディラック電子」を持つ物質は従来にない超高速、省エネルギーデバイスを実現可能にするため、基礎・応用の両面から精力的に研究されている。特に、そのような超高速デバイス材料候補であるトポロジカル超伝導体が近接効果を用いてヘテロ構造で報告されているが、材料選択が非常に限られているのが課題である。本研究は、理論的に提案されている酸化物とカルコゲナイド化合物に着目し、トポロジカル電子系の舞台としての可能性を実験的に提案する結果を示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed at realizing topological superconductivity in perovskite oxide heterostructures which contain Dirac fermions. We investigated the heterostructures of perovskite oxide BaBiO₃, copper oxide high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O₇ and several chalcogenides such as iron-based superconductor FeSe and topological insulator candidate FeTe. In particular, Te-doped FeSe has been experimentally reported to be a new topological superconductor. In our study, we confirmed that FeSe/Fe heterointerface showed superconductivity transition due to the uniform control of chemical composition at the film/substrate interface by an Fe buffer. This result suggests the possibility of investigating topological superconductivity at magnetic interfaces.

研究分野：固体物理

キーワード：ヘテロ界面 磁性体 超伝導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

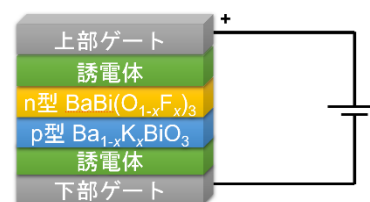
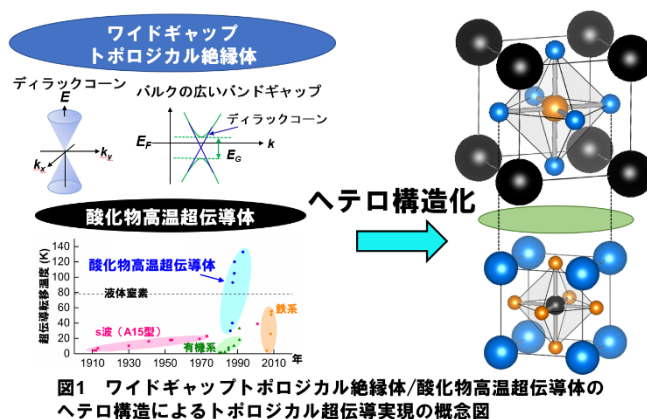
将来の超スマート社会実現へ向けて、コンピュータの処理能力向上を促す技術革新は重要な課題である。近年、実質的に電子の質量が0となるような「ディラック電子」を持つ物質は従来にない超高速、省エネルギーデバイスを実現可能にするため、基礎・応用の両面から精力的に研究されている。特に、そのような超高速デバイス材料候補であるトポロジカル超伝導体(TSC)が近接効果を用いて酸化物高温超伝導体と代表的なトポロジカル絶縁体(TI)である Bi_2Se_3 とのヘテロ構造で報告されたが[E. Wang, *et al.*, *Nat. Phys.* **9**, 621. (2013).], 格子整合の問題[S-X. Xu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 085128 (2014).]により観測可能な TSC 状態が狭められ、その完全な解明に至っていない。この解決には、良質な接合界面作製が必須で、そのために材料選択範囲拡大は必要不可欠な要請である。

2. 研究の目的

当初の研究目的は、トポロジカル絶縁体の候補物質であるペロブスカイト型酸化物 BaBiO_3 (BBO)において電子ドーピングによりTIを実現し、ホールドーピング型酸化物高温超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO)とのヘテロ構造を用いてTSC

を実現することである(図1)。BBOは酸化物高温超伝導体の母相として長年研究がなされてきた。近年、このBBOに電子ドーピングを行うことでトポロジカル絶縁体になることが理論的に提案された [B. Yan *et al.*, *Nat. Phys.* **9**, 709 (2013)]。BBOの利点は、バンドギャップが0.7 eVと大きく従来のTI (0.3 eV程度)よりもバルクが高い絶縁性を持つ

ため、表面のディラック電子の特性がより明確に現れやすい点が挙げられる。さらに、ホールドーピングした超伝導体BKBOとのpn接合(図2)を用いたTSC実現が可能な点から、TSC研究の課題の一つである格子整合の問題を解決する手段として大きく期待できる。



3. 研究の方法

BBOでTI状態を実現するためには、結晶系を保ちながら単位胞あたり電子1個ドーピングする必要がある。そこで本研究では酸素イオンのフッ素イオン置換による電子ドーピングを行うため、分子レベルで構造を設計・合成できるレーザー分子線エピタキシー(MBE)法を用いて $\text{BaBi}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3$ (BBOF) ($x = 0.33$) 薄膜を作製し、レーザーMBEを用いて $T_c = 30$ Kを示す超伝導体BKBO ($x = 0.4$)とBBOFのヘテロ構造作製を試みた。そして、放射光を用いたその場での角度分解光電子分光(in-situ ARPES)を用いてディラック電子の存在及びその超伝導状態の直接観測を目指した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

初年度は、ノンドーピングのBBO薄膜作製と放射光分光を用いた電子状態の評価を行った。フェル

準位付近の電子構造は先行研究の結果を比較的よく再現した。続いて、K蒸着によるBBO薄膜表面への電子ドーピングを試みたが、蒸着前に確認されていた電子構造が消滅し、Bi 4fの内殻準位スペクトルのピーク位置に変化はなく、電子ドーピングはされなかったことを確認した。初年度の後半に申請者は高エネルギー加速器研究機構から東京工業大学へ異動したため、研究テーマの継続が厳しくなった。本研究の当初の目的に立ち返り、トポロジカル超伝導ヘテロ界面の材料選択拡大のため、酸化物以外の材料探索を進めた。

そこで次に着目したのが単層膜で高温超伝導が実現し、フェルミ面の形状が膜厚や歪へ敏感に依存する鉄系超伝導体FeSeである。この系は近年、Teドーピングによるトポロジカル超伝導発現が実験的に報告されている[P. Zhang *et al.*, *Science* 360, 182–186 (2018).]。また、超伝導体FeSeは電子ドーピング側では超伝導状態(n型)であるため、ホールドーピングしたFeSeとのpn接を合用いた近接効果によるトポロジカル超伝導実現も可能である。そこで第一段階として、パルスレーザー堆積法(PLD)を用いて、MgO基板上にノンドーピングのFeSe薄膜の作製を行い、界面の組成分析、界面の結晶構造解析、および輸送特性評価を行った。

これまで先行研究においてFeSe/MgO界面は清浄かつ格子整合エピタキシー(lattice-matching epitaxy)であると想定されてきた。しかしFeSeとMgOの格子定数を比較すると格子不整合は約10%と大きいため格子整合エピタキシーは実現困難であり、この仮定には無理がある。そこで、FeSe/MgO界面のドメイン整合エピタキシー(domain-matching epitaxy)に着目した。図3左側にFeSe/MgO界面の模式図と走査型透過電子顕微鏡による断面観察を示す。ドメイン整合エピタキシーの模式図は、MgO格子m倍周期に対してFeSe格子n倍周期でマッチングする状況を示す。実際の断面観察では、界面が清浄な場所ではドメイン整合比 $m/n = 11/10$ 、 $10/9$ 、あるいは $9/8$ のマッチングが確認された。しかし、断面組成を調べると一部の界面ではFeが過剰に存在し、組成不均質な環境であることが明らかになった。ドメイン整合比にバラツキがある原因は、過剰なFeの不均一分布によると考えられる。また、その影響で転位芯が薄膜/基板界面で現れており、格子歪が不均一に局在することが分かった。そこで、界面組成を均質化し不均一な界面歪をできる限り減らすためFeをバッファ層で導入した。その結果を図3右側に示す。均質なFeバッファ層が実現している薄膜では、FeSe/Fe界面の格子ミスマッチが約7%まで減少し、ドメイン整合比 $m/n = 15/14$ 、 $14/13$ のマッチングが確認された。これは格子整合エピタキシーと同等である。さらに、FeSe/Fe界面構造はFeSe薄膜作製温度や膜厚により変化させることが可能であることが分かった。また、過剰なFeの不均一分布により界面組成が不均質なFeSe/MgO薄膜では超伝導が不在だった一方で、均質に界面組成制御されたFeSe/Fe/MgO薄膜では超伝導転移が確認された。

以上の成果は、パルスレーザー堆積法によるFeSe薄膜では、薄膜/基板界面の組成制御が重要であることを示している(雑誌論文①)。また、FeSe/MgO薄膜界面組成制御のためには、Feバッファ層以外にSe蒸気を用いた基板表面処理や、FeSe薄膜蒸着後の熱処理等が候補として提案でき

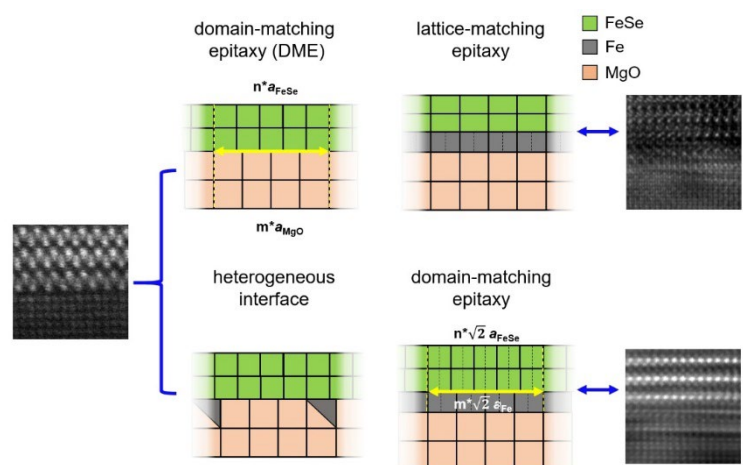


図3 FeSe/MgO および FeSe/Fe/MgO のヘテロ界面構造

る（雑誌論文②）。

<雑誌論文>

- ① **Y. Obata**, M. Sato, Y. Kondo, Y. Yamaguchi, I. A. Karateev, I. Pavlov, A. L. Vasiliev, and S. Haindl, *Chemical Composition Control at the Substrate Interface as the Key for FeSe Thin-Film Growth*, ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 53162 (2021).
- ② **Y. Obata**, I. A. Karateev, I. Pavlov, A. L. Vasiliev, and S. Haindl, *Challenges for Pulsed Laser Deposition of FeSe Thin Films*, Micromachines **12**, 10 (2021).

最終年度に申請者は東京工業大学から沖縄科学技術大学院大学へ異動した。最後にBBO以外のペロブスカイト酸化物ヘテロ構造でトポロジカル超伝導の発現を期待し、トポロジカル絶縁体候補の単層FeTeと銅酸化物高温超伝導体YBa₂Cu₃O₇(YBCO)のヘテロ構造に着目して研究を進めた。YBCOはパルスレーザー堆積法を用いて製膜し、FeTeはMBEを用いて製膜した。YBCOは既に製膜条件最適化が研究室内で完了していたため、反射高速電子回折(RHEED)やARPESで評価を行い、比較的容易に表面が平滑な単相薄膜を得られた。また同様に、研究室内で単層FeSeの製膜条件も研究室内で最適化されていたため、FeTeの製膜条件も比較的短期間で見つけることができた。次に、YBCO上にFeTeを製膜するためにYBCOを超高真空下でFeTe製膜温度まで昇温する際、既にYBCOのRHEEDパターンが消滅した。これはYBCOが超高真空下でアニールされると、酸素が抜け始めて化学的に安定しないとの先行研究の知見と一致していた。FeTe製膜温度をより室温に近い状況で最適化することも試したが、FeTeの相を得ることができず、最終的にFeTe/YBCOのヘテロ構造作製を断念することにした。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

これまでBBOに関してその超伝導の母相である絶縁体状態について研究が盛んに行われてきた。また、BBOはTIのみならず2次元電子系の候補物質としても着目されている。こうした多様な物性の発現を目指したBBO薄膜作製が相次いで報告されているが、ARPESを用いたディラック電子の直接検証の報告はまだ無い。それはBBOへの電子ドーピングの技術的困難さが挙げられる。本研究は、BBO以外にトポロジカル超伝導をヘテロ界面で実現可能な材料として、理論的に提案されている酸化物とカルコゲナイド化合物に着目し、その可能性を実験的に提案する結果を示した。

(3) 今後の展望

Bi系の銅酸化物高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi-2212)は近年新たなトポロジカル酸化物材料として着目されている。特に、単層Bi-2212の2枚を45度面内回転させた積層構造にてTSCが実現可能と理論的に予測されている[O. Can et al., Nat. Phys. **17**, 519 (2021).]。また、トポロジカル絶縁体として提案されている逆ペロブスカイト酸化物Sr₃SnOは温度4 Kで超伝導転移することが報告されている。このように、酸化物はトポロジカル超伝導の舞台として、未開拓領域が多く、今後実験的な検証がさらに求められる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yukiko Obata, Michiko Sato, Yuji Kondo, Yuta Yamaguchi, Igor Karateev, Ivan Pavlov, Alexander L. Vasiliev, and Silvia Haindl	4. 巻 13
2. 論文標題 Chemical Composition Control at the Substrate Interface as the Key for FeSe Thin-Film Growth	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 53162 ~ 53170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c14451	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yukiko Obata, Igor Karateev, Ivan Pavlov, Alexander L. Vasiliev, and Silvia Haindl	4. 巻 12
2. 論文標題 Challenges for Pulsed Laser Deposition of FeSe Thin Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Micromachines	6. 最初と最後の頁 1224 ~ 1224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/mi12101224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yukiko Obata, Michiko Sato, Yuji Kondo, Yuta Yamaguchi, Igor Karateev, Alexander Vasiliev, and Silvia Haindl
2. 発表標題 Chemical Composition Control at the Substrate Interface as the Key for FeSe Thin Film Growth
3. 学会等名 International Meeting on Thin Film Interfaces and Composite Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukiko Obata, Michiko Sato, Yuji Kondo, Yuta Yamaguchi, Igor Karateev, Alexander Vasiliev, and Silvia Haindl
2. 発表標題 Chemical Composition and its Control at the FeSe/MgO Interface
3. 学会等名 The 7th International Conference on Superconductivity and Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------