

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610107

研究課題名(和文)超清浄環境を利用した原子層鉄系高温超伝導体の創製と評価

研究課題名(英文)Creation and characterization of Fe-based High-Tc superconductors utilizing an ultraclean environment

研究代表者

内橋 隆(Uchihashi, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA研究者

研究者番号：90354331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：SrTiO₃基板上に成長したFeSe単原子層超薄膜の超高真空環境における電気伝導測定を行った。現在のところ超伝導転移は観測されていない。これはFeSe超薄膜の成長条件またはSe保護膜除去の条件が悪く、連続した超薄膜を得ることができなかつたためだと考えられる。一方、表面原子層超伝導体の研究の一環としてT_c ≈ 3 Kを有するSi(111)-(√7×√3)-In表面超構造のSTM測定を行った。STM像では強いバイアス依存性と[1 -1 0]方向の長周期変調構造が観察され、Park-Kangによるインジウム原子2層モデルが正確ではないことを示唆している。

研究成果の概要(英文)：We have performed electron transport measurements on FeSe monolayers grown on SrTiO₃ substrates in the ultrahigh vacuum environment. Thus far, no superconducting transition was observed for our samples. This is attributed to the fact that the conditions for preparing FeSe ultrathin films and/or for removing the Se protecting layer was not sufficiently good and eventually led to formation of disconnected ultrathin films. We also performed STM observation of the Si(111)-(√7×√3)-In surface reconstruction, which exhibit superconductivity around 3 K. The STM image was observed to have a strong bias-voltage dependence together with a structural modulation with a long periodicity in the direction of [1 -1 0]. This indicated that the two atomic layer model proposed by Park-Kang was not accurate.

研究分野：超伝導、低温物性実験、表面科学

キーワード：超伝導 二次元 原子層 電気伝導 走査トンネル顕微鏡 超高真空環境

1. 研究開始当初の背景

新規超伝導体の開発は物質・材料研究において最も重要な課題の一つである。特に鉄系超伝導体は磁性元素を主成分として含むにもかかわらず高い転移温度(T_c)を有するため、細野らによる発見以来、膨大な研究が行われてきた。しかし、この物質系での T_c は 2008 年に発見された $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ の約 55K を最後に上昇しておらず、超伝導の発現機構に関しても統一的な理解は得られていない。よって、今後の研究のためには、新しい発想に基づく展開が必要であると考えられる。

このような中、2012 年に中国清華大学などの複数のグループが、MBE 成長によって作製した原子層 (単ユニットセル厚さ) の FeSe 超薄膜が、約 65K の T_c を有することを示唆する結果を報告した (図 1, *Chin. Phys. Lett.* 29, 037402 (2012))。この推測が正しければ、バルクの FeSe 結晶の $T_c (=8\text{K})$ が、原子スケールの厚さの超薄膜にすることによって大幅に上昇するだけではなく、これまでの鉄系超伝導体の T_c の最高記録を抜くことになり、まさに常識を打ち破る成果と言える。この研究の最大の難点は、超伝導転移を走査トンネル顕微鏡 (STM) や角度分解光電子分光 (ARPES) を用いたエネルギーギャップの観測によって同定していることである。よく知られているように、高温超伝導物質では擬ギャップが観察されることが多く、エネルギーギャップの存在は、超伝導転移の証拠とはならない。このように研究開始当時は、この問題は大きな興味を引いていたものの、未解決の問題が山積していた。

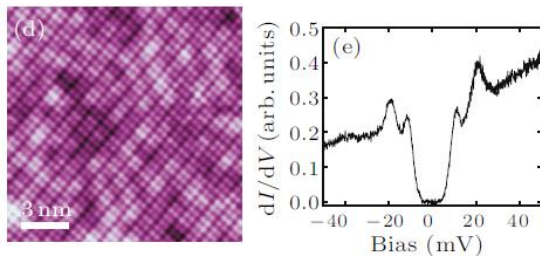


図 1 SrTiO_3 基板上に成長した FeSe 単ユニットセル厚さ原子層の STM 像と超伝導ギャップを示すトンネルスペクトル。(Chin. Phys. Lett. 29, 037402 (2012)から引用)

2. 研究の目的

超伝導転移を実証するための一つの方法は、電気伝導測定によって抵抗値がゼロになることを確認することであるが、そのためには通常、試料の大気中での取り扱いが必要である。よって原子レベルで清浄な試料の場合、劣化が避けられないという問題が生じる。そこで、本研究課題では、我々がこれまでに独自に開発した超高真空中電気伝導計測装置を用いて、MBE 成長によって作製した超薄膜試料の超伝導転移を直接に観察することを目指した。これによって、真の T_c とエネ

ルギーギャップ測定から推定される T_c との関係が明らかになる。さらに試料の調製条件を最適化することによって、 T_c の上昇を目指した。我々は、すでに同じ装置を用いて、シリコン基板上に作製した金属単原子層の超伝導転移の直接観測に成功しており、本研究の実行は技術的に十分に可能であると考えられた。

3. 研究の方法

MBE 成長用の新規準備チャンバーの立ち上げと整備を行う。これに平行して、研究協力者のグループから FeSe 超薄膜の提供を受け、その電気伝導測定を行う。試料は大気中での試料の変質を防ぐために、アモルファス Se 層を保護層として用いたものを用いる。MBE チャンバーが立ち上がりしだい、搬送用小型チャンバーを活用して、図 2 の極低温超高真空電気伝導計測装置を用いて超高真空環境ですべての実験を行う。MBE 成長、STM による表面構造観察、電気伝導測定、エネルギーギャップの STM 測定などを行い、試料を総合的に評価する。



図 2 極低温超高真空電気伝導計測装置の外観

4. 研究成果

(1) FeSe 超薄膜/ SrTiO_3 の STM 観察および電気伝導測定

これまでに研究協力者のグループから、 FeSe 超薄膜試料の提供を受け、試料調製および観測方法を明らかにするための実験を行った。図 3 に示すように、試料は清浄な SrTiO_3 基板の上に単ユニットセル膜厚の FeSe を MBE 成長させ、アモルファスセレンの保護層をつけたものである。2 種類の試料の提供を受けた。一つはノンドープの高抵抗の SrTiO_3 基板を用いた試料であり、もう一つは Nb ドープされた SrTiO_3 基板を用いた低抵抗の試料である。作製後の STM 像は図 3 に示してある。まず高抵抗タイプで実験を行った。試料提供グループの指示に従って、試料を超高真空チャンバーに導入した後、セレンの保護層を取り除くために約 400°C で 24 時間アニールを行った。しかし、試料抵抗が非常に高く、STM および低エネルギー電子回折 (LEED) のどちらでも表面構造の観測はできなかった。これ

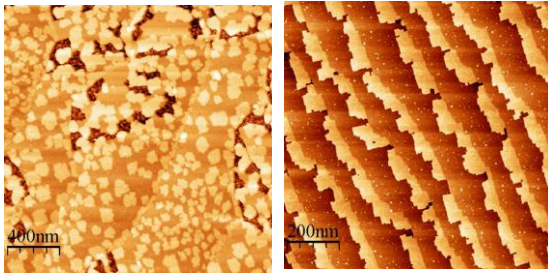
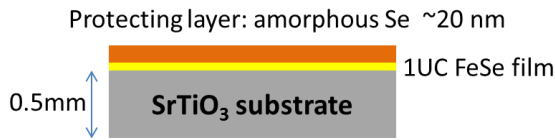


図3 FeSe/SrTiO₃ 試料の模式図(上)とSTM像(左)高抵抗試料(右)低抵抗試料。

は表面がチャージングを起こしているためだと考えられる。さらに低抵抗試料についても実験を行った。290~430度で5時間アニールすると、FeSe(001)表面の正方格子に対応するLEED像を得ることができた。この試料をSTMで観測したところ、粒子状の構造で表面は覆われており、FeSe(001)格子に対応する像は得られなかった(図4)。電気伝導測定を行ったところ、温度の降下とともに抵抗値が上がる絶縁体的な振る舞いを示し、超伝導転移は観測されなかった。これはセレン保護膜の除去の際にアニール温度が適切でなく、FeSe超薄膜の連続構造が崩れてしまったか、または経時変化によって劣化してしまったためであると思われる。結局これらの問題を解決できず、超伝導転移を確かめることはできなかった。

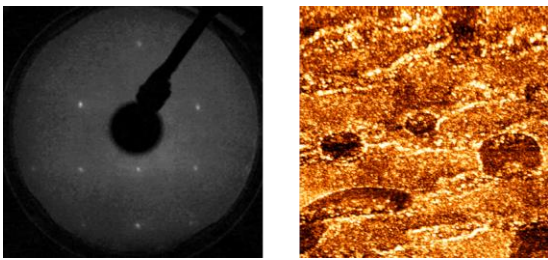


図4 アニールによるセレン保護膜除去後のFeSe/SrTiO₃試料(低抵抗)のLEED像($E = 84 \text{ eV}$)、STM像(500 nm × 500 nm, $V = -3 \text{ V}$)、および電気抵抗の温度変化

本研究期間中には、当初の目的とするFeSe単層膜の超伝導測定を完結することはできなかったが、現在もこの研究は世界的に進展しつつある。しかし最新の成果もその多くはSTMによるトンネル分光や光電子分光を用いたギャップ測定に依存しており、この系に対

する電気伝導測定の重要性は現在も変わらない。最近、10-100 μm のプローブ間隔有する局所的な電気伝導測定により、100 Kを超えるTcという驚くべき結果が報告されたが、この実験はまだ他のグループによって再現されておらず、事態は依然として混沌としている。本研究課題で得られた経験をもとに、今後FeSe単原子層超伝導の解明に向けて研究を進めていく。

(2) 表面原子層超伝導体 Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Inの原子構造

Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Inは代表的なシリコン表面超構造であり、最近、約3Kで超伝導転移を起こすことが我々のグループなどの研究で明らかになり注目されている。最新の原子構造モデルによるとこの表面超構造は、シリコン(111)面の上のインジウム原子2層分で構成されているが、その詳細は未解決である。本研究の目的である表面原子層超伝導体の解明の一環として、この系の原子構造を明らかにするためにSTM測定を行った。

現在、最も受け入れられているSi(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Inの原子構造モデルはParkとKangによるものである(Phys. Rev. Lett. 109, 166102 (2012))。このモデルは、ARPESによって得られる電子バンド構造を良く再現するが、本研究ではSTM像は説明できないことを見いだした。このモデルではインジウム原子層はインジウムバルク結晶の(100)面に近似することができ、STM像もそれに似た正方格子状の原子像となるはずだが、実際にはインジウム原子がダイマー列状になって並んでいるように観測される。しかも、STM像には強いバイアス電圧依存性が存在し、表面の電子状態を強く反映していることを示している(図5)。Park-Kangモデルに基づいた第一原理計算によるSTMシミュレーション像も、やはり実験を再現しない。これは、より正確な原子モデルの考慮が必要であることを示している。

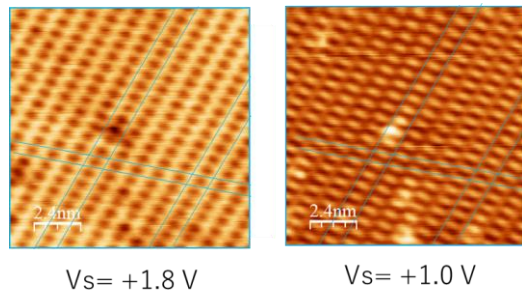


図5 Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In表面超構造のSTM像のバイアス電圧依存性

さらに興味深いことに、この表面超構造には長周期の変調構造が存在することが明らかになった。図6(左上)は、Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In表面のSTM像で、ダイマー列だけでなく、中央分のみが明るく見える列も観測され、それらの構造が[1 -1 0]方向に変化している。よ

り広い領域における STM 像では周期的な変調構造が観測され、FFT 解析でも $[1 -1 0]$ 方向のスポットの分裂が見られた。この長周期構造が発生する原因は今のところ不明だが、インジウム 2 原子層間の構造的な周期性のずれや、電荷密度波 (CDW) の生成などが考えられる。本研究で得られた知見は、正しい $\text{Si}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ の原子構造モデルを考慮する上で重要な情報であると考えられる。

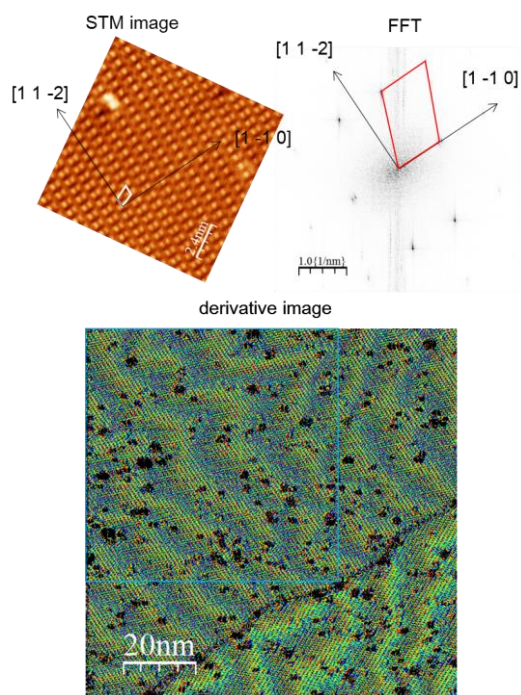


図6 $\text{Si}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ 表面超構造の STM 像と FFT 解析の結果

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) 内橋 隆、吉澤 俊介 「シリコン表面超構造における超伝導輸送現象」表面科学 36 巻 3 号 112-117 頁 (2015). [DOI: 10.1380/jsssj.36.112] 査読有

[学会発表] (計 6 件)

- (1) T. Uchihashi, "Atomic layer superconductors on silicon and intrinsic lateral Josephson junctions", 2015 EMN Meeting on Quantum Technology, Beijing Xijiao Hotel, Beijing, China, Apr. 14-17, 2015. (invited)
- (2) T. Uchihashi, "Observation and Control of Superconductivity in Silicon Surface Reconstructions", The 7th SRC Winter Workshop on Topological Matter and 11th Surface NanoScience Workshop, Phoenix Park Resort, Pyeongchang, Korea, Feb. 14-16, 2015. (invited)
- (3) T. Uchihashi, "Molecular control of

superconducting properties of the $\text{Si}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ surface", Symposium on Surface and Nano Science 2015 (SSNS'15), New Furano Prince Hotel, Furano, Japan, Jan. 14-18, 2015.

- (4) T. Uchihashi, "Atomic Layer Superconductors on Silicon Surface – Towards Engineering Exotic 2D Materials", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Japan, Nov. 2-6, 2014. (invited)
- (5) T. Uchihashi, "Atomic Layer Superconductors on Silicon Surface – New Frontier of Low Dimensional Materials", 10th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors (New3SC-10), Chongqing, China, Oct. 26-29, 2014. (invited)
- (6) 内橋 隆, 「半導体表面超構造における超伝導」、日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス (春日井市)、2014 年 9 月 7-10 日. (invited)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内橋 隆 (UCHIHASHI, Takashi)
物質・材料研究機構国際ナノアーキテクト
ニクス研究拠点・MANA 研究者
研究者番号：90354331

(2) 連携研究者

吉澤 俊介 (YOSHIZAWA, Shunsuke)
物質・材料研究機構 若手国際研究センター・ICYS 研究員
研究者番号：60583276