

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630305

研究課題名(和文)パルスレーザー堆積法によるZrCuSiAs型化合物エピタキシャル薄膜の超伝導発現

研究課題名(英文)Emergence of superconductivity in epitaxial films of compounds with ZrCuSiAs-type structure grown by pulsed laser deposition

研究代表者

平松 秀典(Hiramatsu, Hidenori)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：80598136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、まず、主成分であるKの高い蒸気圧に起因して合成が非常に困難なKFe₂As₂薄膜成長に有効なex-situ法の開発を通じて、in-situパルスレーザー堆積法によるZrCuSiAs型化合物合成のヒントを得ることを試みた。そして、新しいex-situ手法を開発することでエピタキシャル薄膜の作製に成功した。

この知見から、ZrCuSiAs型化合物であるSmFeAsOのin-situでの薄膜成長条件を探索し、パルスレーザー堆積法におけるin-situ成長条件を詳細に最適化することによって高蒸気圧F成分のドーピングに成功し、目標であった超伝導転移を示すSmFeAsO薄膜を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：At first, I attempted to develop an effective ex-situ growth method for KFe₂As₂ film, which is quite difficult to grow because K with high vapor pressure is a main constituent. Through this development, I wanted to get a hint to grow films of compounds with ZrCuSiAs-type structure by in-situ pulsed laser deposition. By the developed technique, I succeeded in obtaining epitaxial films of KFe₂As₂.

According to this result, I explored growth method for a compound, SmFeAsO, with ZrCuSiAs-type structure by in-situ pulsed laser deposition technique. Optimizing the in-situ growth condition, I succeeded in obtaining the target material, F-doped SmFeAsO films (F is also a high vapor-pressure element.), exhibiting superconducting transition.

研究分野：エピタキシャル薄膜成長

キーワード：鉄系超伝導体 パルスレーザー堆積法 エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

ZrCuSiAs 型構造を有する「鉄系超伝導体」LaFeAsO が 2008 年に報告されて以来、この ZrCuSiAs 型構造を有する物質の超伝導臨界温度(T_c)が最も高く現在 55K に達している。鉄系超伝導「薄膜」の中でも、その複雑な化学組成のために ZrCuSiAs 型化合物の作製が最も困難であるが、研究代表者独自のパルスレーザー堆積 (PLD) 法により世界に先駆けてエピタキシャル成長に成功した(図 1, Appl. Phys. Lett. 2008)。しかし、未だに超伝導を示す ZrCuSiAs 型化合物のエピタキシャル薄膜は得られていない。

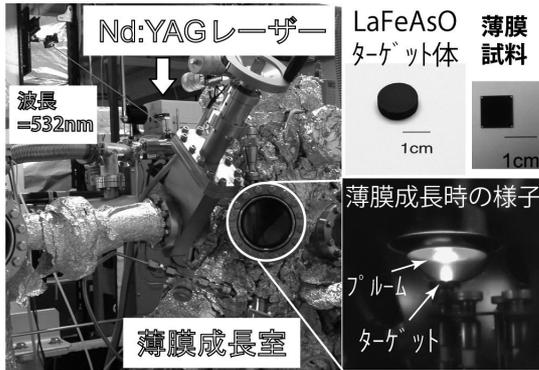


図 1: 可視光 Nd:YAG レーザーを用いた PLD 薄膜成長システム、バルク体ターゲット、薄膜試料。

現在では、合成の容易さと臨界電流密度(J_c , 超伝導状態を維持できる最大の電流密度)の高さに由来して最も研究が進んでいる ThCr₂Si₂ 型構造を有する BaFe₂As₂ 系化合物の超伝導エピタキシャル薄膜も、研究代表者が初めて報告しており、特異な臨界磁場の角度依存性の発見につながった (Phys. Rev. Lett. 2009)。最近では、高磁場発生マグネット用超伝導線材応用を期待して、結晶粒界における J_c を系統的に調べ、BaFe₂As₂ は銅酸化物 YBCO の 2 倍の臨界角度(θ_c)まで J_c が落ちないことを明らかにし、金属テープ基板への線材の試作にも成功した。

研究代表者は、鉄系超伝導体 LaFeAsO と同じ ZrCuSiAs 型構造を有するワイドギャップ p 型半導体 LnCuChO (Ln: 希土類, Ch: カルコゲン) の光電子物性に着目して、独自のエピタキシャル成長法を開発し、エピタキシャル薄膜の作製およびその高品質化・デバイス化に 2002 年から取り組んできた。ZrCuSiAs 型構造を有する鉄系超伝導体 LaFeAsO も同じ結晶構造であり、類似した 4 元素からなる混合アニオン化合物であることから、LnCuChO と類似した薄膜成長法が適用可能であると考えていたが、合計 300 回以上の実験を行った結果、その結晶相を「薄膜」という形態で得ることすら困難であることが明らかになった。そこで図 1 の独自の PLD 法の開発が必要不可欠であったが、超伝

導を示す薄膜を得るには至っていなかった。

2. 研究の目的

超伝導特性を示す ZrCuSiAs 型化合物の in-situ 薄膜成長は、研究代表者以外の日本の 2 つの研究グループからの報告に限られている。そのどちらもが薄膜成長手法として、PLD ではなく分子線エピタキシー (MBE) を使っている。MBE では、化学組成の変化やドーピング濃度の調整に迅速に対応することが難しく、バルク体ターゲットを作ることでも簡単に対応でき、かつ銅酸化物 YBCO の長尺超伝導線材作製にも実際に使われている PLD 法によって最高 T_c を示す ZrCuSiAs 型化合物の超伝導薄膜を作製することは、今後の鉄系超伝導体の応用にとって非常に重要となる。

そこで本研究の目的は、PLD 法を用いた超伝導を示す ZrCuSiAs 型構造化合物の合成方法の確立を目的とした。

具体的には、1) ZrCuSiAs 型相エピタキシャル薄膜の生成のためのキーパラメータを発見する。2) 超伝導発現のためにドーパントの種類・濃度を最適化する。と目標を設定したが、1)の段階で、条件の詳細を詰め切れなかったことから、まず有効な ex-situ 法の開発を視野に入れ、同じ鉄系超伝導体のなかでも合成が特に困難な KFe₂As₂ 薄膜の合成に有効な ex-situ 法の開発を通じて、in-situ PLD 法による ZrCuSiAs 型化合物のエピタキシャル薄膜成長条件のヒントを得ることを試みた。そして、その知見から、in-situ PLD 法での ZrCuSiAs 型化合物 SmFeAsO の合成条件の模索に取り組むこととした。

3. 研究の方法

まず、KFe₂As₂ 薄膜の合成には、一般的な PLD 法に加えて、合成に最適な ex-situ 法の開発として、数種類のポストアニール法を試みた(図 3)。

続いて、in-situ PLD 法での ZrCuSiAs 型化合物 SmFeAsO (最大の超伝導臨界温度は 55 K)の薄膜の合成には図 1 に示した研究代表者独自の PLD 薄膜成長システムを用いた。

4. 研究成果

まず、KFe₂As₂ 薄膜を in-situ PLD 法で得ることを目的に、K リッチ KFe₂As₂ バルクターゲットを用いて、基板温度を室温 (RT) から 560 °C まで変化させて薄膜成長を行った(図 2)。しかしながら、どの成長温度においても、蒸気圧の高い K 成分が薄膜中に取り込まれないことを示唆する結果のみが得られたことから、in-situ PLD 法での合成は困難であると判断した。

そこで、図 3 に示した 3 種類の ex-situ 法を考案し、KFe₂As₂ 薄膜の合成を試みた。手法 IVa と IVb では、KFe₂As₂ 相と思われるほんのわずかに小さな回折ピークの観察には成功したものの、得られる結晶相のほとんど

は Fe と As から構成されており、当初狙ったおりの効果が得られなかった。そこで、手法 IVc によって、蒸気圧の高い K 成分を結晶化時に閉じ込める工夫を施すことによって はじめて KFe_2As_2 薄膜を得ることに成功した(図 4)。手法 IVc における最適温度は 700 であった。

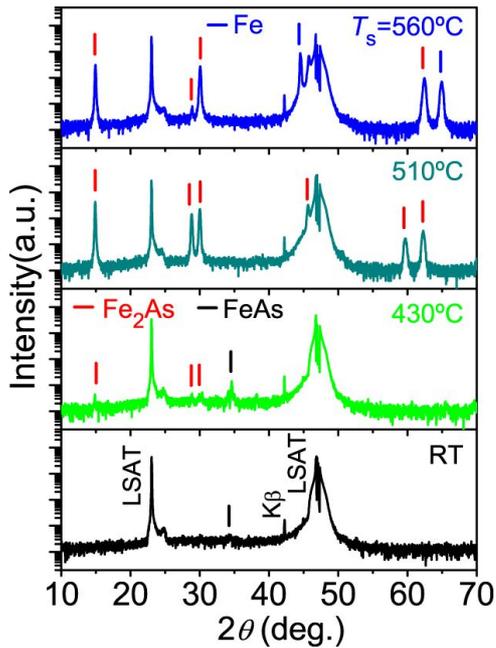


図 2: PLD 法で異なる基板温度で作製した薄膜の XRD パターン。

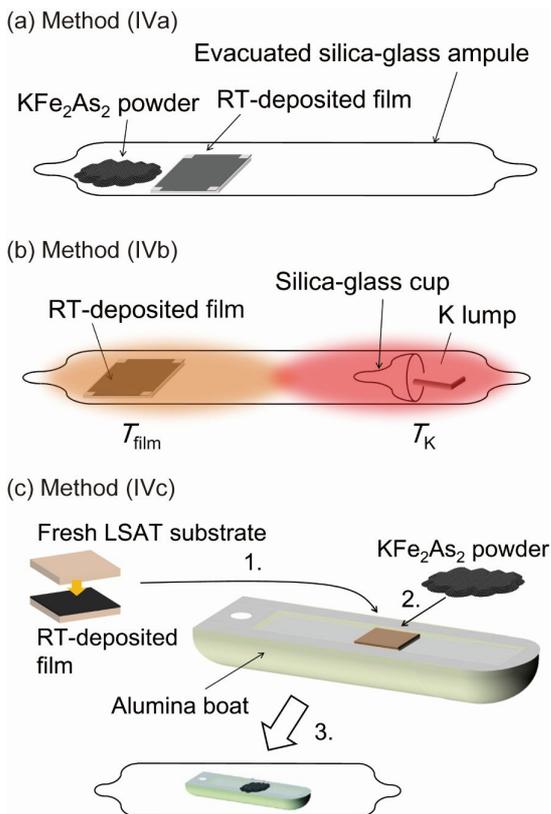


図 3: 本研究で検討した 3 種類の ex-situ 法。

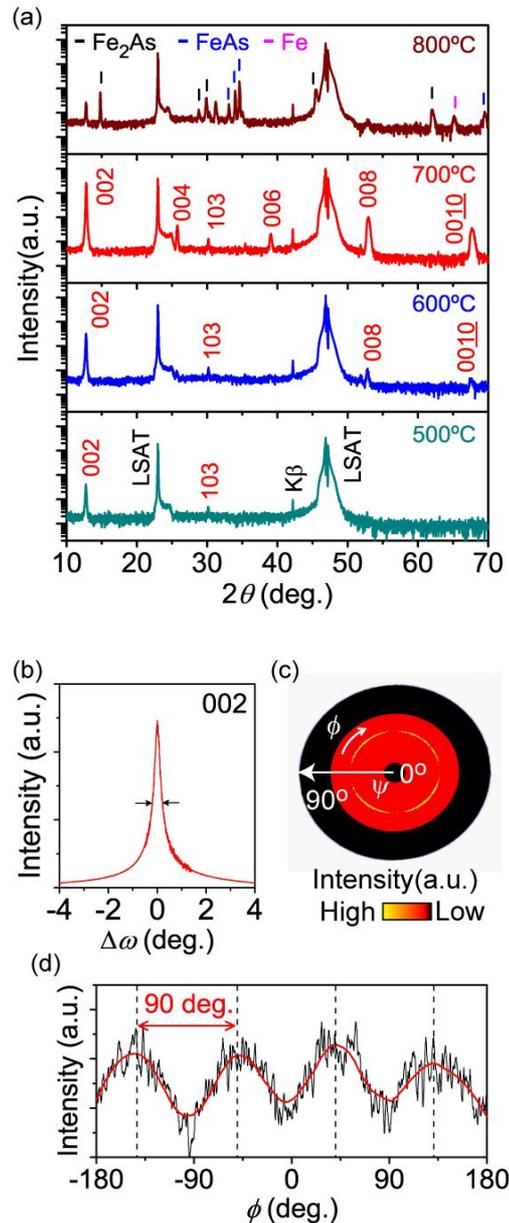


図 4: 手法 IVc によって得られた KFe_2As_2 薄膜の XRD パターン。最適温度は 700 であることが明らかとなった。

以上の結果から、ガラス封管によって組成を維持する工夫を施した ex-situ 法が鉄系超伝導体 KFe_2As_2 薄膜の合成に有効であることが明らかとなった。

続いて、図 1 に示した研究代表者独自の PLD 薄膜成長システムを用いて in-situ PLD 法での ZrCuSiAs 型化合物 SmFeAsO 薄膜の合成を試みた。

まず最初に、目的とする SmFeAsO と面内格子マッチのよい BaFe_2As_2 を PLD 法でバッファー層として MgO 単結晶基板の上に薄く成長し、その上に SmFeAsO 薄膜の成長を試みたところ、基板温度を 860 としたときに図 5 に示すようなエピタキシャル薄膜の作製に成功した。

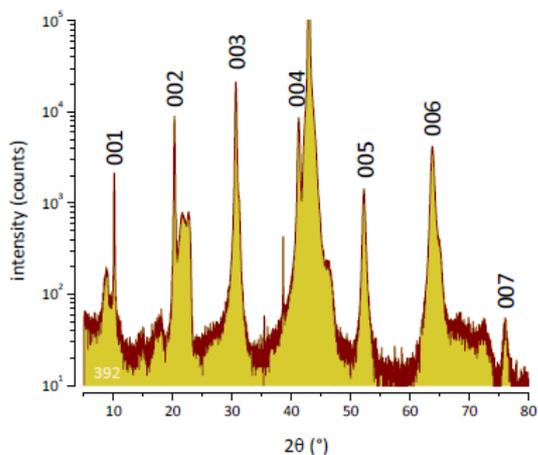


図 5: in-situ PLD 法を用いて最適温度 860 で作製した SmFeAsO 薄膜の XRD パターン。成長基板には MgO を用いた。

しかしながら、得られた薄膜の電気抵抗の温度依存性を測定したところ(図 6) 絶対温度 2K まで超伝導転移を示さなかった。このことは、PLD 用バルク体ターゲット中には 10% のフッ素を添加しているが、実際に得られた薄膜中には蒸気圧が高く取り込まれなかったことを示していた。

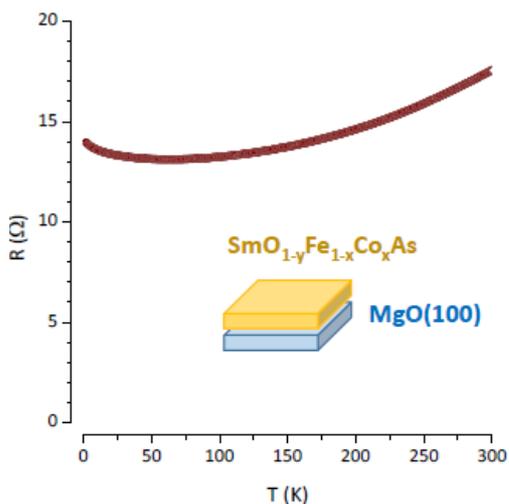


図 6: 図 5 で示した試料の電気抵抗の温度依存性。

そこで、図 3 に示した手法 IVc にならって、蒸気圧の高い F 成分を効率よく膜中に取り入れるために、SmFeAs(O,F) 粉と一緒にポストアニールする方法を試みたところ、20 K で超伝導転移する薄膜を得ることは成功した。

しかしながら、in-situ での ZrCuSiAs 型化合物 SmFeAsO の薄膜を得るためには、まだ他の手法開発が必須であった。

そこで、薄膜を成長させる単結晶基板を

MgO から CaF₂ に変更して、同じ条件で薄膜成長を試みた。すると、図 7, 8 に示したように面内 4 回対称を示すエピタキシャル薄膜の in-situ 成長に成功した。

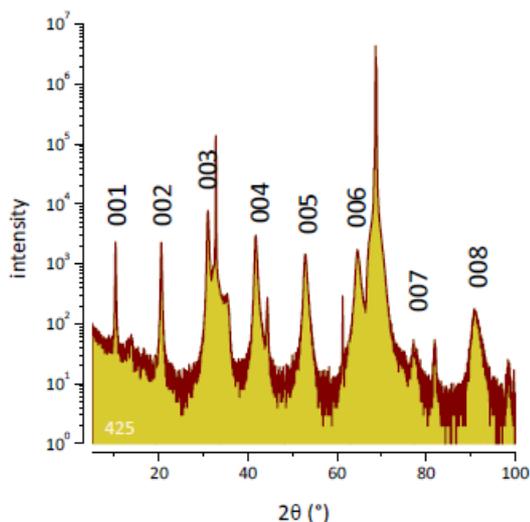


図 7: in-situ PLD 法を用いて最適温度 860 で作製した SmFeAsO 薄膜の XRD パターン。成長基板には CaF₂ を用いた。

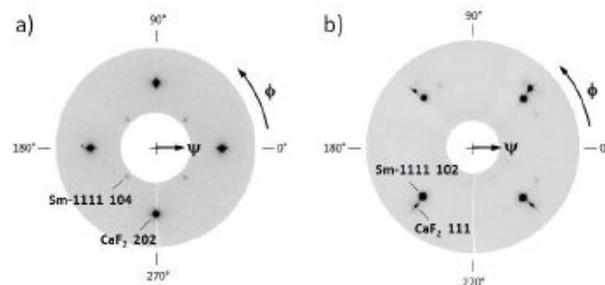


図 8: 図 7 の試料の極点図形 (a) 104 回折 (b)102 回折。

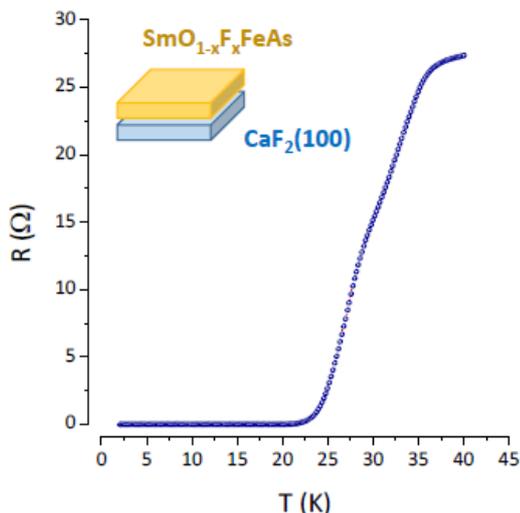


図 9: CaF₂ 上試料の電気抵抗の温度依存性。

そして、得られた試料の電気抵抗の御衣依存性をみたところ(図 9)、オンセット温度 35 K の超伝導転移の観察に成功した。この要因は、CaF₂ 基板からの F の拡散が効果的に働き、SmFeAsO エピタキシャル膜中に高蒸気圧成分であるドーパント F を取り込むことができたためと考えられる。

現在のところ、SmFeAsO の最高 T_c である 55 K にまで至ってはいないが、当初の目標であった、超伝導を示す in-situ での ZrCuSiAs 型化合物の薄膜合成には成功したため、目標は達成したと言える。

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 1 件)

Hidenori Hiramatsu, Shogo Matsuda, Hikaru Sato, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono “Growth of c-Axis-Oriented Superconducting KFe₂As₂ Thin Films” ACS Applied Materials & Interfaces(査読有), vol. 6, pp. 14293 – 14301 (2014).
DOI: 10.1021/am5036016

[学会発表](計 1 件)

Hidenori Hiramatsu and Hideo Hosono “Heteroepitaxial growth of layered pnictides and chalcogenides films” Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (3CG 2015): Epitaxial Thin Films and Nanostructures, December 14 – 17, 2015, Eaton Hotel, Kowloon, 香港(招待講演)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

平松秀典 (Hiramatsu Hidenori)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・
准教授

研究者番号：80598136