

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24684027

研究課題名(和文) 重い電子系/絶縁体人工超格子による2次元近藤格子系の創製

研究課題名(英文) Fabrication of two-dimensional Kondo lattice by heavy fermion/insulator artificial superlattice

研究代表者

宍戸 寛明 (Shishido, Hiroaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80549585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では希土類化合物 $\text{ReB}_6$  (Re: Ce, Sm)の薄膜作製を分子線エピタキシー法を用いて行った。 $\text{CeB}_6$ ではc軸配向膜を得られた。また薄膜試料においても近藤効果による電気抵抗率の極大と反強四重極秩序を観測できた。 $\text{SmB}_6$ ではc軸方向に加えて部分的に面内配向性も持った薄膜を得られた。電気抵抗率の温度依存性において高温では絶縁的に振る舞い、極低温で一定値に近づく振る舞いを観測できた。これはバルク単結晶の振る舞いを定性的に再現する。また、バンド絶縁体である $\text{SrB}_6$ と $\text{SmB}_6$ が交互に積層した人工超格子の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：We grow thin films of  $\text{ReB}_6$  (Re: Ce and Sm) by molecular beam epitaxy under ultra-high vacuum. c-axis oriented thin films of a heavy fermion compound  $\text{CeB}_6$  were grown. Kondo like temperature dependence of the resistivity and antiferro-quadrupolar ordering are observed in  $\text{CeB}_6$  thin films.

We obtained partial epitaxial growth  $\text{SmB}_6$  thin films. The electrical resistivity in  $\text{SmB}_6$  thin films increases with decreasing temperature as a semiconductor, and becomes constant at low temperatures. These features well reproduce the tendency observed for the resistivity of bulk samples. We also successfully grew artificial superlattices of  $\text{SmB}_6/\text{SrB}_6$ .

研究分野：固体物理

キーワード：強相関電子系 重い電子系 多極子秩序 トポロジカル絶縁体 薄膜作製

## 1. 研究開始当初の背景

重い電子系は電子相関が極めて強く効いた金属状態である。f 電子と伝導電子が近藤効果により混成して形成された近藤電子雲が周期的に並んだ近藤格子系と理解でき、電子間に強いクーロン斥力が働いている。また f 電子は軌道自由度とスピン自由度を持っており、両者が絡み合ったエキゾチックな秩序状態を示す物質の存在が知られている。これらの秩序状態は磁場、圧力などの制御パラメータによって制御できる。低次元物質もまた典型的な強相関電子系物質であることが知られている。一般的に低次元電子相関は更に増強されることが知られている。そのため重い電子系の薄膜を成膜できれば、重い電子の 2 次元への閉じ込めが可能となり、新しい強相関電子系を実現できると期待される。また、次元性制御という新しい制御変数により秩序状態の抑制が可能となり、新奇な量子臨界状態の実現が期待される。

しかしながら、希土類金属間化合物の薄膜育成は難易度が高く、限られた成功例のみが知られてきた。希土類 6 棚化物は  $\text{CeB}_6$  における多極性秩序、 $\text{SmB}_6$  の近藤絶縁体、近藤トポロジカル絶縁体の可能性など様々な興味深い物性を示す化合物が知られている。しかしながら高融点低蒸気圧の B を大量に含むこれらの化合物の薄膜作製の例は殆ど試みられていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では希土類 6 棚化物薄膜の作製手法の確立を目指した。 $\text{CeB}_6$  や  $\text{SmB}_6$  の薄膜化に成功すれば、半導体で発展した微細加工技術を応用して、バルク単結晶では実現不可能な微細構造を作製することが可能となる。また膜の厚みを容易に制御できることからユニットセル数層分の厚みしかもたない超薄膜を作製して、バルク化合物としては例のない 2 次元の重い電子系化合物の作製を行うなど、従来のバルク単結晶では不可能だった電子状態を実現できる可能性がある。

## 3. 研究の方法

本研究では分子線エピタキシー(MBE)法を用いて希土類 6 棚化物薄膜の作製を行った。MBE 法は物理蒸着法の一つであり、超高真空下で材料分子を加熱し、蒸発元と対向させた基板上に製膜を行う。超高真空のため材料分子は途中で散乱されることなく分子ビームを形成して基板まで直進する。基板上的薄膜成長速度はほぼ材料の供給速度により律速される。基板直下にシャッターを設けることにより材料分子の蒸着をコントロールでき、これにより精密に膜厚を制御することが可能となる。材料分子の蒸着源に対してもシャッターを設けることによりその供給を厳密に制御することが出来る。また超高真空下の蒸着であることから膜表面の結晶性と平坦性について反射高速電子線回折(RHEED)像を蒸着し

ながらその場で観察できる。本研究では蒸着時の真空度  $3 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$  Pa の超高真空下で、原料の Ce, Sm, Sr, B を独立な蒸着源から供給して希土類 6 棚化物薄膜の成膜を行った。すべての元素はクヌードセンセル(Kセル)による加熱蒸着により蒸着を行った。通常は高融点低蒸気圧の B は電子ビーム蒸着などが適用されるが、本研究では高温 K セルで B を  $1800^\circ\text{C}$  程度まで昇温し、昇華を用いて蒸着を行った。これにより安定したレートで長時間の蒸着を行うことに成功した。ただし全体の蒸着レートは極めて低く抑えられている。基板としては希土類 6 棚化物と格子のマッチングが比較的良好な  $\text{MgO}$  (100) 基板を用いた。基板方位と基板上的膜の方位がそろったエピタキシャル膜を得るためには基板表面が平坦で欠陥が少ないことが一般に重要となる。本研究では  $\text{MgO}$  基板の表面処理について試行錯誤を行い、超高真空中で  $1000^\circ\text{C}$  まで昇温し、半日程度アニールを行う手法を開発した。アニール処理により基板表面の原子の再配列が起こり、平坦性と結晶性が改善されていることが RHEED の観察により示唆された。また、蒸着時の基板の温度についても比較検討を行い、 $1000^\circ\text{C}$  での蒸着が最適との結論を得た。本研究の手法では各元素の蒸着源が独立しているため、その蒸着レートの比を任意にコントロールすることが可能となる。蒸着レート比についても系統的な比較を行った結果、化学量論比通りの 1:6 のモル比で蒸着を行う場合が最も良い結果を得た。

成膜は  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$  および  $\text{SmB}_6$  と  $\text{SrB}_6$  が交互に積層した人工超格子について行った。

得られた膜の評価は RHEED と原子間力顕微鏡(AFM)による表面平坦性の評価、RHEED と X 線回折による結晶性の評価、走査電子顕微鏡(SEM)による超格子構造の評価、極低温までの電気抵抗率の評価を行った。

## 4. 研究成果

本研究では  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$  および  $\text{SmB}_6$  と  $\text{SrB}_6$  が交互に積層した人工超格子についてその製膜に成功した。 $\text{CeB}_6$  については c 軸方向には配向性があるが、面内方向の配向性を持たない c 軸配向膜を、 $\text{SmB}_6$  と  $\text{SrB}_6$  については c 軸方向の配向性を持ち、面内の配向性も若干持っている一部がエピタキシャル成長した膜を得ることが出来た。 $\text{SmB}_6$  と  $\text{SrB}_6$  が交互に積層した人工超格子  $\text{SmB}_6/\text{SrB}_6$  については配向性は見られなかったが超格子構造を得ることが出来た。

$\text{CeB}_6$  の面間 X 線回折の結果を図 1 に示す。図 1 に示されるように(001)反射のみが観測されている。多結晶試料では(110)などの他の反射も必ず観測される。よって、得られた薄膜は c 面は基板面とすべて並行に揃っている c 軸配向膜であると結論できる。図 2 に面内方向の X 線回折の結果を示す。(100), (110) が同時に観測されていることから、面内方向

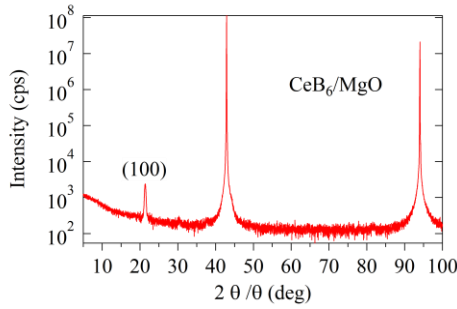


図1 CeB<sub>6</sub>の面間方向のX線回折像。

の配向性は無いことが理解できる。次にゼロ磁場下と有限磁場下それぞれにおける極低温までの電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性を図3に示す。室温から降温と共に減少していた抵抗率は80 K以下で近藤効果に伴い増大する。3.2 K以下では、 $f$ 電子の軌道自由度に起因する四重極秩序が起こり、抵抗率の急激な減少がみられる。一定磁場下での電気抵抗率の温度依存性を見てみると、この減少は磁場の増大と共に高温側にシフトしていることがわかる。

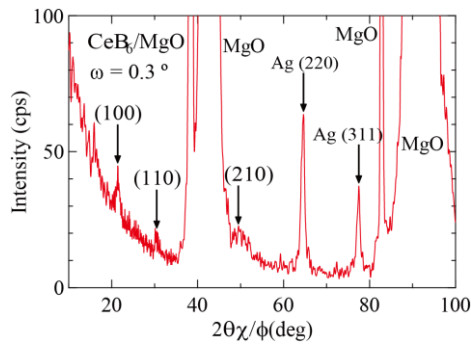


図2 CeB<sub>6</sub>の面内方向のX線回折像。

これは磁場中における四重極秩序の増大として良く説明できる。抵抗率の温度依存性、四重極秩序温度の値及び磁場依存性などはバルク単結晶で報告されている値[1]とよく一致しており、多極子秩序を示す薄膜の育成に成功したと結論できる。

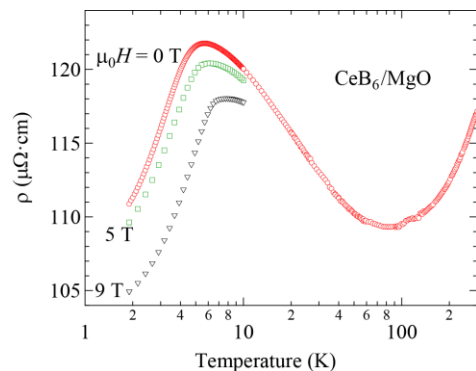


図3 CeB<sub>6</sub>の電気抵抗率の温度依存性。

SmB<sub>6</sub>でも同様に面間X線回折から基板垂直方向は膜の方位が[001]でそろっているこ

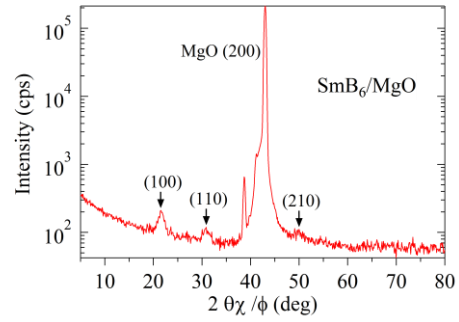


図4 SmB<sub>6</sub>の面内方向のX線回折像。

とが明らかとなった。図4にSmB<sub>6</sub>薄膜の面内方向でのX線回折結果を示す。(100)と(110)がともに観測されているがその強度は(100)の方が強い。面内配向性を持たない場合には(110)反射の強度の方が(100)反射の強度よりも強くなると期待される。これに対し、SmB<sub>6</sub>では面内配向性があるため、(100)の方が(110)よりも強度が大きくなっていると考えられる。図5はSmB<sub>6</sub>の(100)ピークの $\phi$ スキンの結果である。SmB<sub>6</sub>薄膜を360°回

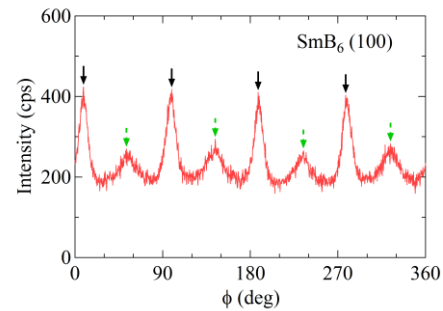


図5 SmB<sub>6</sub>の $\phi$ スキャン。

転させると、面内の4回対称性を反映した4つのピークが90°毎に表れている。同時に45°ずれたピークも観測されており、45°ずれた成分の存在を示している。また、全体のバックグラウンドが高く、配向していない成分が残っている。これらの結果からSmB<sub>6</sub>薄膜について部分的に配向した膜を得ることが出来たと結論される。図6に得られたSmB<sub>6</sub>

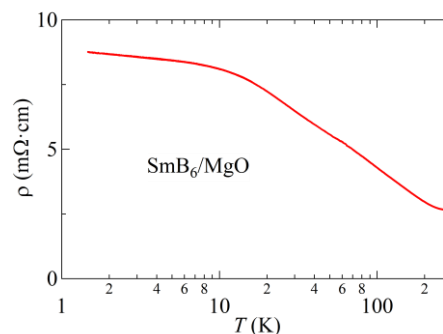


図6 SmB<sub>6</sub>の電気抵抗率の温度依存性。

薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示す。室温から降温と共に絶縁体的な抵抗率の上昇を示している。ところが極低温において一定値に落ち着くような特異な挙動を示している。これはバルク単結晶の振る舞い[2]を定性的に再現している。抵抗の増大は近藤効果による混成ギャップでフェルミエネルギー近傍にギャップが開く、近藤絶縁体のふるまいとして良く理解できる。MBE法による気相成長によって作製された試料は成長の過程で他の元素が入り込む余地は極めて少ないと考えられる。そのような試料においても極低温で抵抗率が一定値に近づくことから、表面に何らかのキャリアが存在していると考えられる。これはSmB<sub>6</sub>がトポロジカル絶縁体である可能性を示唆している。

SrB<sub>6</sub>もSmB<sub>6</sub>と同様にc軸配向膜を作製することに成功した。SrB<sub>6</sub>はギャップエネルギーが小さいバンド絶縁体なのか、キャリア数の小さい半金属なのかについて議論がなされ

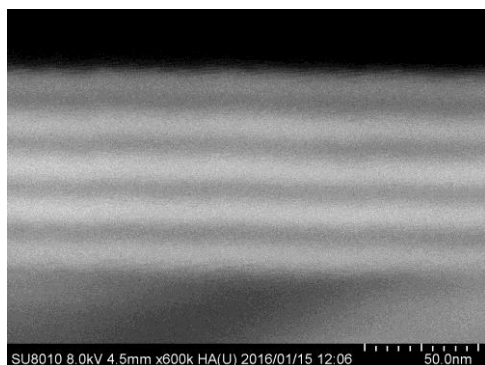


図7 SmB<sub>6</sub>/SrB<sub>6</sub>の断面のSTM像。

てきた。MBE法は気相成長であり、原子は均一に混交され、バルク単結晶で時として問題になる局所的な濃度の偏りが起きにくいと期待できる。また本研究においてはSrとBを独立に蒸着しているため、組成比を連続的にコントロールできる。本研究ではB/Srの蒸着レート比を変えながら蒸着を行い、抵抗率の比較を行った。その結果、B/Sr=6であれば絶縁体的な挙動を示し、B/Srが6からずれると半金属的な挙動を示すことが明らかになった。これより、SrB<sub>6</sub>は組成比のわずかなずれでキャリアがドーピングされると半金属的な挙動を示すギャップの小さな絶縁体であることが明らかになった。

SmB<sub>6</sub>、CeB<sub>6</sub>の2次元化を行うためには層の厚みを数ユニットセル程度まで薄くする必要がある。しかしながら、一般的に反応性の高い希土類化合物では、そのような超薄膜では薄膜全体が酸化される恐れがある。そこで、バンド絶縁体であるSrB<sub>6</sub>との人工超格子を作製する必要がある。本研究ではSmB<sub>6</sub>とSrB<sub>6</sub>の人工超格子の作製に成功した。試料は多結晶膜になっていることがX線回折により確認できた。SmB<sub>6</sub>層11nmとSrB<sub>6</sub>層9nmが交互に5回繰り返された人工超格子の断面の走査型電子顕微鏡写真を図7に示す。色の

濃い部分がSmB<sub>6</sub>、薄い部分がSrB<sub>6</sub>となっている。その界面は明瞭に分かれており、超格子構造が実現していることがわかる。

#### 参考文献

[1] J. M. Effantin *et al.*, J. Magn. Magn. Matter. **47-48** (1985) 145.

[2] A. Menth *et al.*, Phys. Rev. Lett. **22** (1969) 295.

#### 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7件)

1. H. Shishido, Y. Yoneda, T. Yoshida, S. Noguchi, T. Ishida, Semi-epitaxial SmB<sub>6</sub> Thin Films, Physics Procedia, 査読有, vol. **75**, 2015, pp. 405–412. DOI:10.1016/j-phpro.2015.12.049

2. H. Shishido, T. Yoshihara, D. Nagamiya, S. Noguchi, H. Fujiwara, T. Ishida, Single Crystal Growth of New Heavy Fermion Compound CePt<sub>2</sub>In<sub>7</sub> and Ce<sub>2</sub>PtIn<sub>8</sub>, J. Phys.: Conf. Series, 査読有, vol. **592**, 2015, pp. 012007-1 – 012007-6. DOI: 10.1088/1742-6596/592/1/012007

3. H. Shishido, S. Miyajima, H. Yamaguchi, H. Nakayama, Y. Narukami, A. Fujimaki, M. Hidaka, K. Oikawa, M. Harada, T. Oku, M. Arai, T. Ishida, IEE Xplore Superconductive Electronics Conference (ISEC), 2015, 査読有, 2015, pp. DR-O17 1-3. DOI: 10.1109/ISEC.2015.7383435

4. H. Shishido, T. Yoshida, T. Ishida, Ambient Temperature Epitaxial Growth of MgB<sub>2</sub> Thin Films with a Mg Buffer Layer, Applied Physics Express, 査読有, vol. **8**, 2015, pp. 113101-1 – 113101-3. DOI: 882-0786/8/11/113101

5. H. Shishido, S. Miyajima, Y. Narukami, K. Oikawa, M. Harada, T. Oku, M. Arai, M. Hidaka, A. Fujimaki, T. Ishida, Neutron Detections using a Current Biased Kinetic Inductance Detector, Applied Physics Letters, 査読有, vol. **107**, 2015, pp. 232601-1 – 232601-4. DOI: 10.1063/1.4937144

6. H. Shishido, K. Kawai, A. Futagami, S. Noguchi, T. Ishida, Thin Film Growth of Rare-Earth Hexaboride, J. Phys. Jpn. Conf. Proc., 査読有, vol. **3**, 2014,

7. 宍戸寛明, 水上雄太, 芝内孝禎, 寺嶋孝仁, 松田祐司, 人工2次元近藤格子における量子臨界制御とエキゾチック超伝導固体物理, 査読無, vol. 47, 2012, pp. 577-591.

[学会発表] (計 16 件)

1. 宍戸寛明, 山口裕之, 三木悠矢, 宮嶋茂之, 藤巻朗, 日高睦夫, 及川健一, 原田正英, 奥隆之, 新井正敏, 小嶋健児, 石田武和, 電流バイアス運動インダクタンス(CB-KID)法による Nb 超伝導中性子検出器の開発 VII, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016/3/19~3/22 東北学院大学(宮城県仙台市).
2. H. Shishido, T. Yoshida, T. Nakagami, T. Ishida, Epitaxial Growth of  $MgB_2$  Films at Ambient Temperature, APS March Meeting, 2016/3/14 ~ 3/18, Baltimore, USA.
3. 宍戸寛明, 吉田卓矢, 石田武和, Mg バッファを用いた  $MgB_2$  エピタキシャル膜の低温製膜, 第 23 回渦糸物理国内会議, 2015/12/7~12/9 休暇村志賀島(福岡県福岡市).
4. 宍戸寛明, 木村俊, 中神崇俊, 吉田卓矢, 石田武和, 分子線エピタキシー法による  $MB_6$ (M: Sm, Sr) の作製と評価 II, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015/9/16~9/19 関西大学(大阪府吹田市).
5. H. Shishido, S. Miyajima, H. Yamaguchi, H. Nakayama, A. Fujimaki, M. Hidaka, K. Kojima, K. Oikawa, M. Harada, T. Oku, M. Arai, K. Soyama, T. Ishida, How to Capture a Single Neutron by Superconducting Detector, 12<sup>th</sup> European Conference on Applied Superconductivity, 2015/9/6~9/10, Lyon, France.
6. H. Shishido, Y. Yoneda, T. Yoshida, S. Noguchi, T. Ishida, Semi-epitaxial  $SmB_6$  Thin Films, 20<sup>th</sup> International Conference on Magnetism, 2015/7/6~7/10, Barcelona, Spain.
7. H. Shishido, S. Miyajima, H. Yamaguchi, H. Nakayama, Y. Narukami, A. Fujimaki, M. Hidaka, K. Oikawa, M. Harada, T. Oku, M. Arai, T. Ishida, Current-Biased Kinetic Inductance Detector for Neutrons, Applied Physics Letters, 15<sup>th</sup> International Superconductive Electronics Conference, 2015/7/6~7/9, Nagoya university (Nagoya, Aichi).
8. 宍戸寛明, 米田豊, 吉田卓矢, 石田武和, 分子線エピタキシー法による  $MB_6$ (M:Sm, Sr)<sub>6</sub> の作製と評価, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015/3/21~3/24 早稲田大学 (東京都新宿区).
9. H. Shishido, S. Miyajima, Y. Narukami, K. Oikawa, M. Harada, M. Hidaka, T. Oku, M. Arai, A. Fujimaki, T. Ishida, Superconducting Current Biased Kinetic Inductance Detectors for Neutrons, 2<sup>nd</sup> International Workshop on Superconducting Sensors and Detectors, 2014/11/5~11/8 上海, 中国.
10. H. Shishido, T. oshihara, D. Nagamiya, S. Noguchi, H. Fujiwara, T. Ishida, Single Crystal Growth of new Heavy Fermion Compound  $CePt_2In_7$  and  $Ce_2PtIn_8$ , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), 2014/7/7~7/11, Grenoble, France.
11. 宍戸寛明, 川井一樹, 米田豊, 吉田卓矢, 石田武和, 分子線エピタキシー法による近藤絶縁体  $SmB_6$  の成膜と評価 I, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014/3/27~3/30 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市).
12. 宍戸寛明, 吉原拓哉, 藤原秀紀, 野口悟, 石田武和, 重い電子系反強磁性体  $Ce_2PtIn_8$  の単結晶育成と物性, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013/9/25~9/28 高知大学朝倉キャンパス (高知県高知市).
13. 川井一樹, 米田豊, 吉田卓矢, 宍戸寛明, 石田武和, 分子線エピタキシー法による重い電子系  $CeB_6$  薄膜作製 I, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013/9/25~9/28 高知大学朝倉キャンパス (高知県高知市).
14. H. Shishido, K. Kawai, A. Futagami, S. Noguchi, T. Ishida, Thin Film Growth of Rare-earth Hexaboride, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), 2013/8/5 ~ 8/9, The university of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo).
15. H. Shishido, Y. Mizukami, T. Shibauchi, M. Shimosawa, S.

Yasumoto, D. Watanabe, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, H. Kontani, and Y. Matsuda, Two Dimensional Superconductivity in Heavy Fermion Artificial Superlattices, The Fourth International Workshop on the Dual Nature of  $f$ electrons (招待講演) 2012/7/4 Jibasan center (Himeji, Hyogo).

16. 宍戸寛明, 利根川翔, 橋本顕一郎, 井加田洗輔, Y. H. Lin, 池田浩章, 芝内孝禎, 芳賀芳範, 松田達磨, 山本悦嗣, 大貫惇睦, 松田祐司; URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序相におけるサイクロトロン共鳴, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ (招待講演) 2012/11/24 琉球大学研究者交流施設 (沖縄県西原町).

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

宍戸 寛明 (SHISHIDO, Hiroaki)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号：80549585