

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13832

研究課題名(和文)単原子層薄膜で超伝導臨界温度を上げる

研究課題名(英文)Enhancing the superconducting critical temperature by single layer films

研究代表者

内藤 方夫(Naito, Michio)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40155643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：Fe(Se,Te)の超伝導は、2008年の鉄砒化物超伝導体の発見直後に報告された。当初、Fe(Se,Te)のTcは高々15Kと考えられていたが、2012年に、SrTiO₃基板上に成長した単原子層薄膜で、Tcが77Kに達するという報告がなされた。一方、ごく最近、イオン液体電気二重層トランジスタ(EDLT)を用いてキャリア注入したFeSe超薄膜の超伝導化(Tc~40K)が報告された。このため、FeSe薄膜EDLTの研究を並行して行った。結果、EDLTエッチング法により、Al₂O₃基板上の数原子層薄膜がTc~50 Kを示すことを見出し、高Tc化にはSrTiO₃基板が必須とする説を覆した。

研究成果の概要(英文)：The superconductivity in Fe(Se,Te) was reported just after superconducting FeAs compounds were discovered by the Hosono group in 2008. At the beginning, the Tc of Fe(Se,Te) may not go over 15 K, but it was reported in 2012 by the Chinese groups that the Tc of monolayer FeSe films on SrTiO₃ substrates may reach 77 K. Furthermore, very recently (during the period of this Kakenhi research), it was announced by several groups including Japanese groups that Tc as high as 40 K can be reached in FeSe ultrathin films given carrier injection and/or electrochemical etching by an EDLT (Electric Dipole Layer Transistor). Therefore such experiments have also been performed in our research. As a result, we achieved Tc ~ 50 K in FeSe films consisting of several molecular layers on Al₂O₃ substrates, which demonstrate that a SrTiO₃ substrate is not prerequisite to achieve high-Tc in FeSe films.

研究分野：超伝導物質科学

キーワード：鉄系超伝導体 単原子層薄膜 FeSe 分子線エピタキシー 電気二重層トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

(1) 鉄砷化物 (FeAs を超伝導層とする物質) 超伝導体は、2008 年に東工大・細野グループにより発見され、発見からわずか二ヶ月で T_c の最高値が 56K にまで達した。一方、東工大グループの報告直後に、台湾の Wu らによって、鉄カルコゲン化物 Fe(Se,Te) でも超伝導が発見された。この物質は電荷中性の Fe(Se,Te) がファンデルワールス力によって積層している。古くから知られる物質だが、Fe を含むため超伝導性は調べられていなかった。当初、Fe(Se,Te) の T_c は高々 15K と考えられていた。しかし、2012 年に、中国グループから SrTiO₃ 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 成長した単原子層 FeSe 膜で、 T_c が 77K に達するという報告がなされた。この報告は最初は信憑性に乏しいと考えられた。この状況を変えたのは、インターカレーションにより FeSe 層間を上げると T_c が 45 K まで上昇するというオックスフォード大学グループの報告 (文献) である。現在までに、インターカレーションによる FeSe の T_c 上昇は複数の研究機関で確認されており、確立した実験事実である。

(2) 一方、本研究期間中に、日本を含む複数の研究機関から、新たな FeSe の高 T_c 化の方法が報告された (文献 ~)。この方法は、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ (Electric Dipole Layer Transistor: EDLT) により、FeSe 薄膜を電気化学的にエッチングして極薄膜化した後、ゲート電圧を印加することによりキャリア (電子) 注入するというものである。この方法で、 $T_c \sim 40\text{-}50$ K の超伝導が得られる。このため、当初計画には含めなかったが、共同研究者の迫田が、EDLT による FeSe 薄膜の電気化学エッチング・電界ドーピングの研究を並行して行った。また、FeSe に限らず、SmFeAsO 等に対しても同様な試みを行った。図 1 には EDLT の模式図を示した。

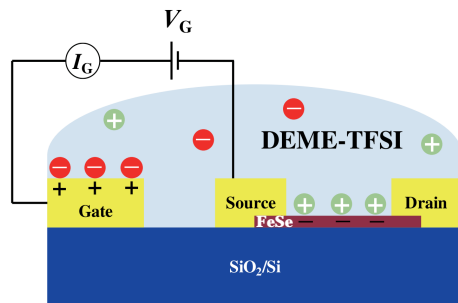


図 1 . イオン液体 (DEME-TFSI) を用いた電気二重層トランジスタの模式図 (文献)。図の向きにゲートバイアスを印加すると、FeSe に電子が注入される。

2. 研究の目的

(1) 本研究は単原子層 ~ 数原子層の

Fe(Se,Te) 薄膜を分子線エピタキシー法により成長し、まず、研究期間内にバルクで確立している FeSe インターカレーション化合物の $T_c = 45$ K を超えることを目指した。この目標は簡単なものではない。グラフェンを皮切りに原子層薄膜の研究が盛んに行われているが、これまでのグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドの表面は不活性で、保護層で覆う必要がなかった。Fe(Se,Te) は、層間はファンデルワールス結合であるものの表面は活性で、劣化防止のため保護層で覆う必要がある。基板材料・保護層材料等、界面をクリーンに保つ周辺技術の確立が必須である。

(2) FeSe 超薄膜の高 T_c が再現性良く、複数の研究機関で確認されれば、超伝導メカニズム解明にも重大な知見を与える。中国グループの研究によると、超伝導となる単原子層膜はバルクの FeSe と異なる電子状態を有すると推測されている。図 2 にその違いを示した。単原子層膜ではバルクの FeSe に見られた Γ 点のホール面が消失し、 M 点の電子面が肥大化している。これは、FeSe 膜に電子ドープがなされていることを示唆している。図 2 (b) のフェルミ面が本当であれば、正孔フェルミ面と電子フェルミ面間の磁気散乱による $s\pm$ ペアリングは原理的に起こらない。すなわち、スピンゆらぎによる超伝導発現機構は排除される。EDLT による電子注入と正孔注入で超伝導の電子・正孔対称性が破れていることが確認されれば、この推測に対する強い証拠となる。

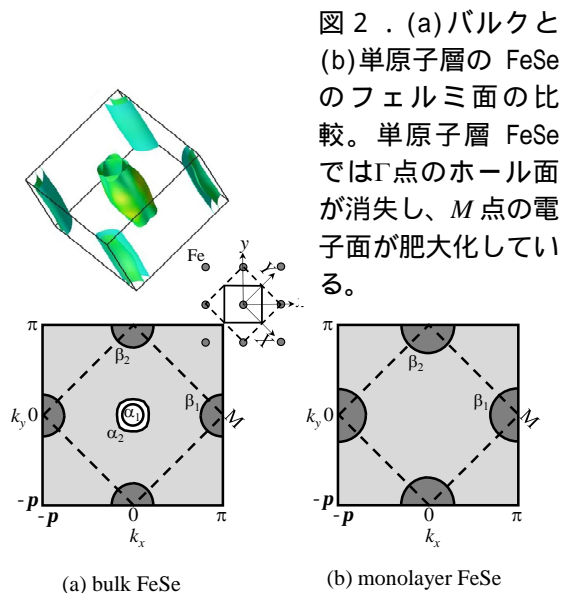


図 2 . (a) バルクと (b) 単原子層の FeSe のフェルミ面の比較。単原子層 FeSe では Γ 点のホール面が消失し、 M 点の電子面が肥大化している。

3. 研究の方法

(1) FeSe 単原子層薄膜の超伝導化を実現する。単原子層薄膜の作製法としては、当初計画通りの FeSe 単原子層膜を成長して FeTe 保護層をのせるボトムアップ的な方法と、当初計画にはなかった EDLT によってエッチングするトップダウン的な手法を併用する。

これにより T_c の層数依存性を明らかにする。EDLT では、電界を印加する温度によって、電界効果または電気化学反応（エッチング）のどちらかが主に起こる：220 K 以下では電界効果が主で、240 K 以上では電気化学反応が主になる（文献）。

(2) 中国グループは、得られた FeSe 単原子層膜に対して、大気に曝さず、低温で走査トンネル分光・角度分解光電子分光のその場観察を行っている。薄膜成長装置と高度な測定系をドッキングしたおおがかりな装置系であり、同様のことを申請者の研究室で行うことは不可能である。一方、申請者らは、銅酸化物、 MgB_2 、鉄系超伝導体に対して超伝導トンネル接合の作製・測定豊富な経験を有する。メタルマスクを用いた簡易プロセスにより超伝導体/絶縁バリア/常伝導体(SIN)接合を作製し、トンネル分光により超伝導ギャップの観測を行う。

4. 研究成果

(1) 平成 28 年度に鉄・セレン・テルルの 3 元素を同時蒸着可能な簡易 MBE 装置の製作を行い、単原子～数原子層の FeSe 膜の成長を行った。各元素の分子線フラックスの制御装置や反射電子線回折装置等がなく、成長の再現性が十分ではないが、10 nm 以下の FeSe 薄膜の成長に成功している。但し、ボトムアップ法では超伝導化には至っていない。一方、50 nm 程度の FeSe 膜をイオン液体を用いて電気化学的にエッチングし極薄膜化するトップダウン法で、サファイア (Al_2O_3) 基板上に $T_c^{on} \sim 50$ K の超伝導を得ることに成功した(図3)。中国グループは高 T_c 薄膜の実現には $SrTiO_3$ 基板が必須としているが、我々の結果はこの中国グループの主張と相容れない。

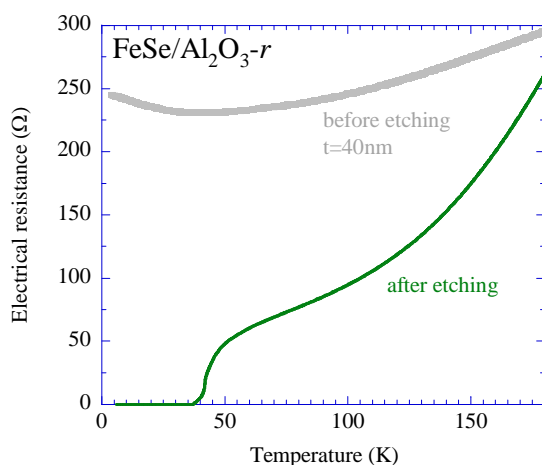


図3 イオン液体 (DEME-TSFI) による電気化学エッチング前後のサファイア基板上的 FeSe 薄膜の電気抵抗。エッチング前の薄膜は電界を印加していない。エッチング後の薄膜にもゲート電圧は印加してないが、帯電により残留電界が残っていると考えられる。

界面超伝導可能性は低く、FeSe が本来的に高い T_c のポテンシャルを持つことが示唆される。

中国グループは超伝導の発現が $SrTiO_3$ 基板界面単原子層に限られると報告している。一方で、東大(前田・上野)グループはごく最近、イオン液体による電気化学エッチングにより、イオン液体と FeSe 薄膜界面に高 T_c と高伝導性を持つ層が生じるという報告をしている(文献)。我々の膜厚依存性(=電気化学エッチング時間依存性)は後者を支持する。

(2) 鉄系超伝導体薄膜上に、トンネル接合を作製する試みを行った。過去の我々の鉄系超伝導体接合作製の経験に基づくと、鉄系超伝導体表面は導電的で、銅酸化物や MgB_2 の表面が絶縁体的であることと対照的である。導電性の表面を薄く均一な絶縁バリアで覆うことは至難である。過去に、同様な導電性表面を持つ $NbSe_2$ や $TaSe_2$ 上に接合は作製する試みが行われたが、成功の報告はない。今回、 $SmFeAsO$ を電気化学エッチングを行ったところ、図4に示すように、レイヤー・バイ・レイヤーにエッチングが進行することを示唆する結果が得られた。すなわち、エッチング

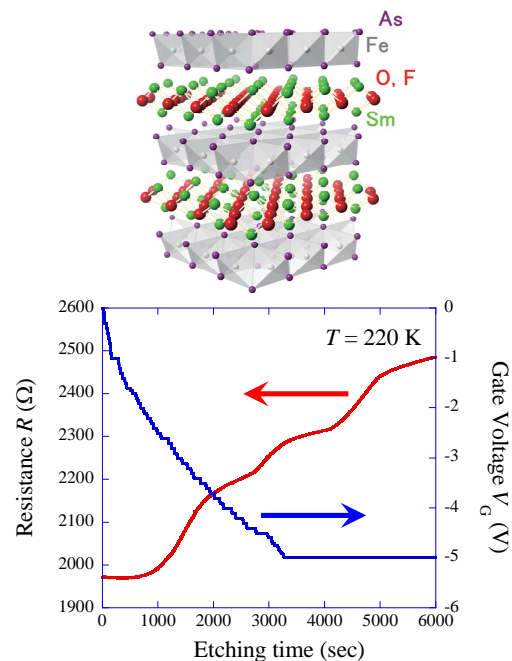


図4 電圧および時間を変えてイオン液体 (DEME-TSFI) により $SmFeAsO$ 薄膜を電気化学エッチングした際の薄膜抵抗 (R) の変化。薄膜抵抗が階段状に増大することから、レイヤー・バイ・レイヤーにエッチングが進行することが推測される。すなわち、 R の変化が大きいときには伝導層の FeAs 層がエッチされ、 R の変化が小さいときにはブロック層の SmO 層がエッチされる ($SmFeAsO$ の結晶構造を上)に示した)。

の進行に伴い、薄膜抵抗 R が段階的に増大する。 R の変化が大きいときには伝導層の FeAs 層がエッチングされ、 R の変化が小さいときにはブロック層の SmO 層がエッチングされると考えることができる。

この方法で、SmO 層が表面に出たところでエッチングを止め、メタルマスクを用いた簡易プロセスにより接合を作製したところ、接合抵抗が薄膜表面に直接作製した接合に比べ 2 桁増大し、準粒子特性に超伝導ギャップが現れた。

今回の結果は、SmFeAs(O,F) が FeAs 伝導層と Sm(O,F) 絶縁ブロック層からなる層状の結晶構造をとることが決め手になっている。我々の今回の結果は、SmFeAs(O,F) の大型単結晶が成長できれば、銅酸化物の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ と同様な固有接合の作製も可能であることを示唆している。

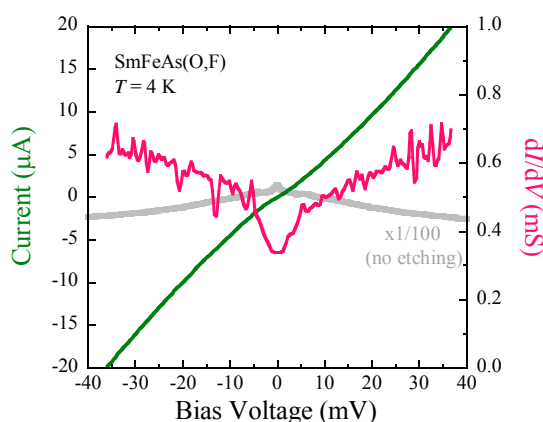


図5 電気化学エッチング前後の接合特性の比較。エッチングしていない表面に作製した接合は低抵抗で、かつ、超伝導ギャップが観測されない。エッチングした表面に作製した接合は高抵抗で、かつ、明瞭に超伝導ギャップが観測される。

<引用文献>

Burrard-Lucas et al., Nature Materials **12** (2013) 15.

B. Lei et al., Phys. Rev. Lett. **116** (2016) 077002.

J. Shioyai et al., Nature Physics **12** (2016) 42.

K. Hanazawa et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113** (2016) 3986.

S. Kouno et al., arXiv:1805.02380.

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 3 件)

M. Sakoda, K. Iida and M. Naito, “Recent progress in thin-film growth of Fe-based superconductors: Superior superconductivity achieved by thin films”, Supercond. Sci. Technol. 査読有, in press, <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aabddb>.

A. Charnukha, D. Pröpper, N.D. Zhigadlo, M. Naito, M. Schmidt, Z. Wang, J. Deisenhofer, A. Loidl, B. Keimer, A.V. Boris and D.N. Basov, “Intrinsic charge dynamics in high- T_c AFeAs(O, F) superconductors”, Phys. Rev. Lett. 査読有, **120** (2018) 087001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.087001>.

迫田 将仁、内藤 方夫、「鉄系超伝導体薄膜成長のこの 10 年と最近の進展 - 分子線エピタキシー成長を中心として - 」, 低温工学, 査読有, **52** (2017) 422-432, <https://doi.org/10.2221/jcsj.52.422>.

M. Sakoda, A. Ishii, K. Takinaka and M. Naito, “Molecular beam epitaxy growth of SmFeAs(O,F) films with $T_c = 55$ K using the new fluorine source FeF_3 ”, J. Appl. Phys. 査読有, **122** (2017) 015306-1~9, <https://doi.org/10.1063/1.4990986>.

[学会発表](計 2 件)

迫田 将仁、佐藤 晟安、内藤 方夫、「Sm-1111 の超薄膜作製と電界効果」, 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) 2018/3/19 .

迫田 将仁、菊地 素之、中島 捷、瀧中 建治、石井 陽大、内藤 方夫、「 MgB_2 と Sm-1111 の超薄膜作製と電気二重層トランジスタへの展開」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜) 2017/3/16 .

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 方夫 (NAITO, Michio)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：40155643

(2) 研究分担者

迫田将仁 (SAKODA Masahito)
東京農工大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80735556

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()