

博士論文

論文題目

鉄系超伝導体のエピタキシャル薄膜及び
人工超格子の作製とその輸送特性に関する研究

氏名 鍋島 冬樹

博士学位論文

鉄系超伝導体のエピタキシャル薄膜及び
人工超格子の作製とその輸送特性に関する研究

2014年度

東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻
相関基礎科学系 前田研究室

鍋島冬樹

目次

第1章 序論	3
1.1 鉄系超伝導体	4
1.1.1 鉄系超伝導体の特徴	4
1.1.2 超伝導の発現機構	7
1.1.3 鉄系超伝導体に関する最近のトピックス	8
1.2 鉄系カルコゲナイド超伝導体	13
1.2.1 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の物性	13
1.2.2 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜	16
1.2.3 11系に関する最近のトピックス	17
1.3 超伝導体を用いた超格子薄膜の物性	21
1.3.1 次元クロスオーバー	21
1.3.2 界面の局所的空間反転対称性の破れ	23
1.3.3 無限層構造をもつ銅酸化物を用いた超格子	25
1.3.4 鉄系超伝導体を用いた超格子	25
1.4 これまでの成果	29
1.4.1 酸化物基板上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜	29
1.4.2 CaF_2 基板上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜	34
1.5 目的	36
第2章 実験方法	38
2.1 薄膜作製方法	38
2.1.1 パルスレーザー堆積法の概略	38
2.1.2 本研究で用いたパルスレーザー堆積装置	39
2.1.3 ターゲットの作製	41
2.1.4 成膜の手順	45
2.1.5 薄膜の特性評価	46
2.2 輸送特性の測定方法	53
2.2.1 テラヘルツ伝導度測定	53
2.2.2 直流電気抵抗率及び Hall 抵抗率	61

第 3 章	FeSe 薄膜の作製とその輸送特性	63
3.1	特性評価	63
3.1.1	試料の作製条件	63
3.1.2	XRD	64
3.2	超伝導特性測定	70
3.2.1	直流電気抵抗率	70
3.2.2	Hall 抵抗率測定	75
3.2.3	テラヘルツ伝導度	78
第 4 章	FeSe_{1-x}Te_x のバルク相分離領域 (0.1 ≤ x ≤ 0.4) の薄膜の作製とその輸送特性	84
4.1	特性評価	84
4.1.1	試料の作製条件	84
4.1.2	XRD	84
4.1.3	組成分析	88
4.2	超伝導特性測定	96
4.2.1	直流電気抵抗率	96
4.2.2	FeSe _{1-x} Te _x の全組成領域の相図	100
4.2.3	Hall 係数測定	106
第 5 章	FeSe_{1-x}Te_x を用いた超格子薄膜の作製とその輸送特性	111
5.1	超格子薄膜の作製	111
5.1.1	成膜条件の最適化	112
5.2	FeSe-FeTe 超格子薄膜	114
5.2.1	超格子薄膜の作製	114
5.2.2	X 線回折	114
5.2.3	断面の透過型電子顕微鏡観察	122
5.2.4	直流電気抵抗率の温度依存性	124
5.2.5	上部臨界磁場 H_{c2} とその異方性	129
第 6 章	結論と今後の展望	135
6.1	本研究で得られた結論	135
6.2	今後の展望	137

第1章 序論

2008年2月, Kamiharaらにより鉄を含む層状化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が高い温度で超伝導転移 ($T_c = 26 \text{ K}$) を示すことが報告された [1]. この物質は磁性の象徴と言える鉄元素を電気伝導を担う層に持ちながら, 磁性を嫌う超伝導が高い温度で発現することで大きな注目を集めた. さらに, この発見の一ヶ月後には La サイトを Sm で置換した物質で, 銅酸化物高温超伝導体以外の物質では最も高い $T_c = 55 \text{ K}$ を示す [2] ことが報告された. この急激な転移温度の上昇は非常に大きな注目を集め, 鉄系の T_c は銅酸化物を超えるのか, 応用のポテンシャルはどれほどのものかを明らかにするために現在でも精力的に研究がなされている.

鉄系超伝導体の超伝導の発現機構を探ることは超伝導転移温度の上昇に向けた指針を得るといふ点から重要である. その目的のためには, 鉄系超伝導の中で最も単純な構造を持つ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の物性を調べるのが有効であろう. しかし $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は, その組成領域の半分ほどがバルク単結晶の合成が困難であるために, ほとんどその物性が知られていない. 本研究により, その領域の単結晶薄膜試料の合成に成功し, その物性についていくらかの知見を得ることができた. また新物質探索や物性制御の手段として, 人工超格子の作製を考えたとき, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は鉄系超伝導体の最小構成要素であることから, 超格子の構成物質として最適である. 本研究では, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の人工超格子を作製し, その結果, 異方性を制御することができた.

本論文の構成は以下の通りである. 第1章の残りの部分で, これまでに報告されている鉄系超伝導体, 特に鉄カルコゲナイド超伝導体の物性について簡単にまとめた後, 超伝導体を用いた超格子に関する研究についていくつか例を挙げて紹介する. 最後に所属研究室である前田研究室における本研究開始時点までの研究成果について述べた後, 本研究の目的を述べる. 第2章では, PLD 法による薄膜作製方法及び特性評価の方法, さらにテラヘルツ伝導度を始めとする種々の輸送特性の測定方法について述べる. 第3章では, エンドメンバーである FeSe の単結晶薄膜試料の作製とその物性測定の結果とその考察を述べる. 第4章では, バルク非固溶領域の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶薄膜 ($0 \leq x \leq 0.4$) の作製とその物性測定の結果とその考察を述べる. 第5章では, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ をベースとした人工超格子薄膜の作製とその物性測定の結果とその考察を述べる. 第6章では, 本研究において得られた結果を総括するとともに, 今後の展望について述べる.

1.1 鉄系超伝導体

鉄系超伝導体についてはすでに多数のレビューが存在するので、それらをあわせて参照されたい (例えば [3, 4]) .

1.1.1 鉄系超伝導体の特徴

以下に、これまでに明らかになっている鉄系超伝導体の共通するいくつかの特徴について述べる.

鉄系超伝導体の結晶構造

これまでに様々な結晶構造の鉄系超伝導体が見つかっている. これらに共通しているのは, $FePn_4$ ($FeCh_4$) の四面体が稜を共有してつながった構造を持つ $FePn$ ($FeCh$) 層が他層を介して (または直接に) 積層した構造をしていることである.

鉄系超伝導体とその結晶構造で分類したときの, 主要な4つの物質系の結晶構造を図 1.1 に示す. 図 1.1(a) に示すのは $ZrCuSiAs$ 構造をもつ物質系 (以下, 1111 系) で, 一番初めに発見された $LaFeAs(O,F)$ を含む. 1111 系は他の物質系に比べ高い T_c を持ち, 現時点で鉄系超伝導体で最も高い T_c を示す $SmFeAs(O,F)$ も 1111 系である. 図 1.1(b) は $ThCr_2Si_2$ 構造を持つ物質系 (以下, 122 系) で, 比較的高い T_c を示し, かつ容易に大きな単結晶が得られることから最も盛んに研究が行われた物質群である. 122 系の母物質は 1111 系と同様に反強磁性金属で超伝導を示さず, 元素置換で超伝導が発現するが, 122 系は3つのどの元素を置換しても超伝導が発現する [5, 6, 7, 8]. 図 1.1(c) は Cu_2Sb 型の構造を持つ物質系 (以下, 111 系) で, その代表的な物質である $LiFeAs$ は化学量論比通りの組成で超伝導 ($T_c = 18$ K) を示す [9]. $LiFeAs$ は非常に純良な (高い残留抵抗比 RRR を持つ) 結晶は得られるが, 大きな結晶が得られないために他の3つの系に比べあまり研究は進んでいない. 図 1.1(d) は PbO 構造を持つ物質系 (以下, 11 系) で, ブロック層を持たず, Fe と Ch の伝導面のみで構成されており, 鉄系超伝導体で最も単純な構造を持つ. この系で一番初めに超伝導が確認されたのは $FeSe$ [10] で, この物質は $LiFeAs$ と同じく化学量論比通りで 8 K の超伝導転移温度を示す. 上で挙げた超伝導体の他には, $FePn$ 層とペロブスカイトに類似した構造を持つブロック層が積層した構造を持つ 21113 系 (32225 系) [11] や Fe サイトに欠陥を持つ $K_xFe_{2-y}Se_2$ [12] 等がある.

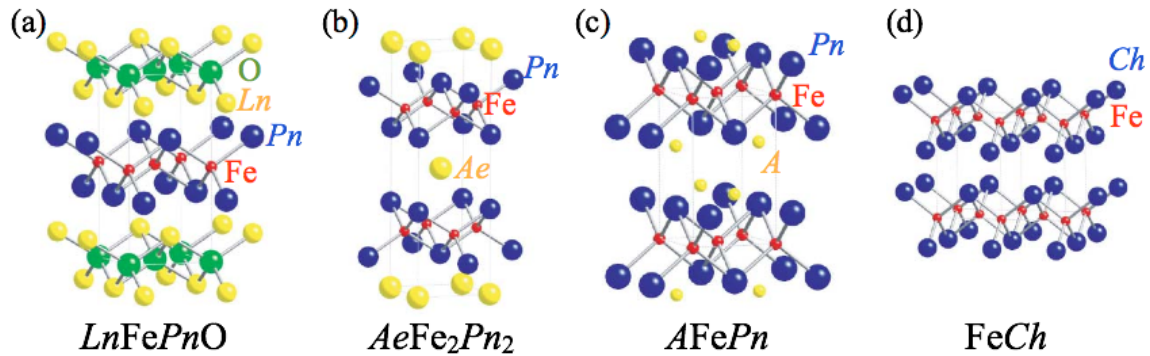


図 1.1: 主要な鉄系超伝導体の結晶構造. Pn , Ch , Ln , Ae 及び A はそれぞれ第 15 族元素 (As や P), 第 16 族元素 (Te や Se など), ランタノイド, アルカリ土類金属元素 及びアルカリ金属元素を表す.

局所構造パラメータと超伝導転移温度の関係

鉄系超伝導体の結晶構造と T_c は局所構造パラメータと相関しているということは、鉄系の研究の比較的早い段階から指摘されていた。中でも特に有力な構造パラメータは Pn -Fe- Pn (Ch -Fe- Ch) の結合角 α [13] と Fe 平面からのアニオンの高さ h [14] である (図 1.2)。どちらもあるところでピークを示し、前者では $FePn_4$ ($FeCh_4$) が正四面体のときの角度 ($\alpha = 109.5^\circ$) で、後者では $h = 1.38 \text{ \AA}$ で T_c は最大となる。Saito らによると、 $FePn_4$ が正四面体のとき軌道揺らぎが最も強くなることから、 α の経験則は軌道揺らぎメカニズムで理解できると報告している [15]。一方 Kuroki らは、スピン揺らぎモデルを用いると h が T_c を決定する重要なパラメータであることを指摘し、同時に $LaFePO$ には超伝導ギャップにノードが入るという実験結果 [16] を、パラメータ h より説明した [17]。

$FeSe_{1-x}Te_x$ 系に関して述べると、これらのパラメータでは T_c の組成依存性を説明できない。Se と Te は価数が同じなのでキャリアをドーブしないため、Se/Te 置換効果は即ち化学圧力効果だけであるが、 α も h も $FeTe$ から $FeSe$ に向かって最適な値に近づいているのに対し、 T_c は $x = 0.5$ 付近で最大になるのである。

鉄系超伝導体の電子相図

図 1.3 (左) に鉄系超伝導体の電子相図の模式図を示す。鉄系超伝導体の母物質は低温で磁気転移を示すが、銅酸化物と異なり、低温でも金属的な振る舞いを示す。磁気転移とほぼ同じ温度で構造相転移を示すが、これらはキャリア密度や印加圧力等を変

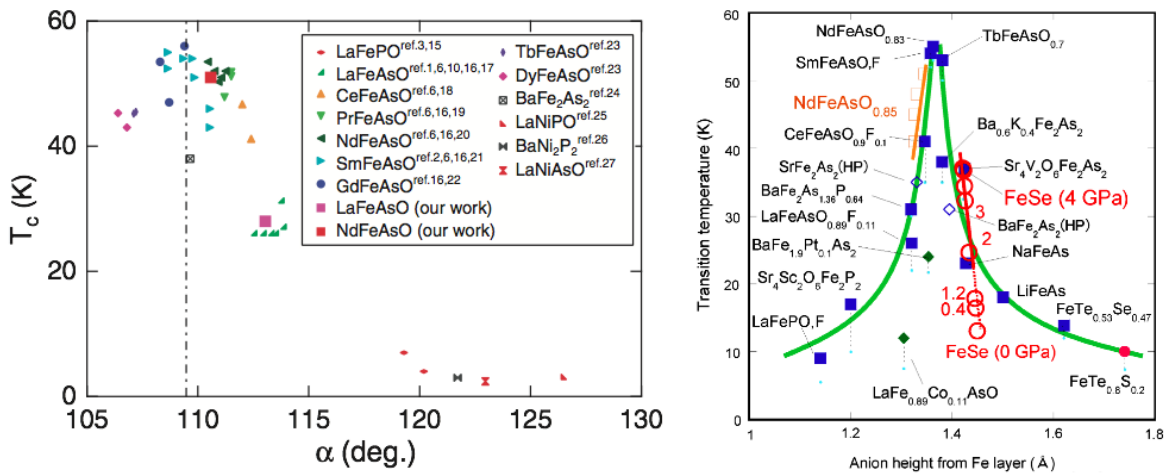


図 1.2: (左) 局所構造パラメータ α と T_c の関係 [13]. (右) h と T_c の関係 [14].

えると抑制され、超伝導が発現する。このとき構造相転移温度がわずかに磁気転移温度よりも高くなっている。

鉄系超伝導体の電子相図に関して最近の話題の1つは、LaFeAsO系における超伝導のダブルドーム構造の発見である [18] (図 1.3)。最初に報告された鉄系超伝導体はLaFeAsOの酸素サイトをフッ素置換することで電子ドーピングした物質であったが、フッ素では20%程度しかドーピングできなかった。Imuraらは水素がアニオンとして入ることを利用して [19]、より広範囲のドーピング領域の試料の作製に成功した [18]。その電子相図にはこれまで知られていた超伝導のドームよりも高ドーピング領域にもう1つのドーム構造が現れることが報告された。しかもこの2つ目のドームではこれまで最適ドーピングであると考えられていた T_c (26 K) よりも高い T_c (36 K) を示す。これは電子相図の完成が超伝導の研究に重要であることを示す結果と言える。

電子構造

LaFeAs(O,F)の超伝導の発表の後、Singhらによってこの物質のバンド計算が行われた [20]。それによると、Fermi準位の上下数eVの範囲にあるバンドはFeの3d軌道の成分(正確にはFeの3d軌道とAsの4p軌道の混成)が支配的で、Fe3d軌道由来の5つのバンドが複雑に絡み合いFermi準位付近に存在している(図 1.4(a))。またFermi面は複数存在し、Brillouinゾーンの原点(Γ 点)付近にホール面が、ゾーン境界のM点付近に電子面が現れる(図 1.4(b))。このFermi面の構造は一部の例外を除いて鉄系に共通する性質である。LaFeAs(O,F)は2次元性が強いため、 k_z 方向にはほとんど分散はなく、Fermi面はほぼ柱状である。実験的にも、角度分解光電子分光(ARPES)に

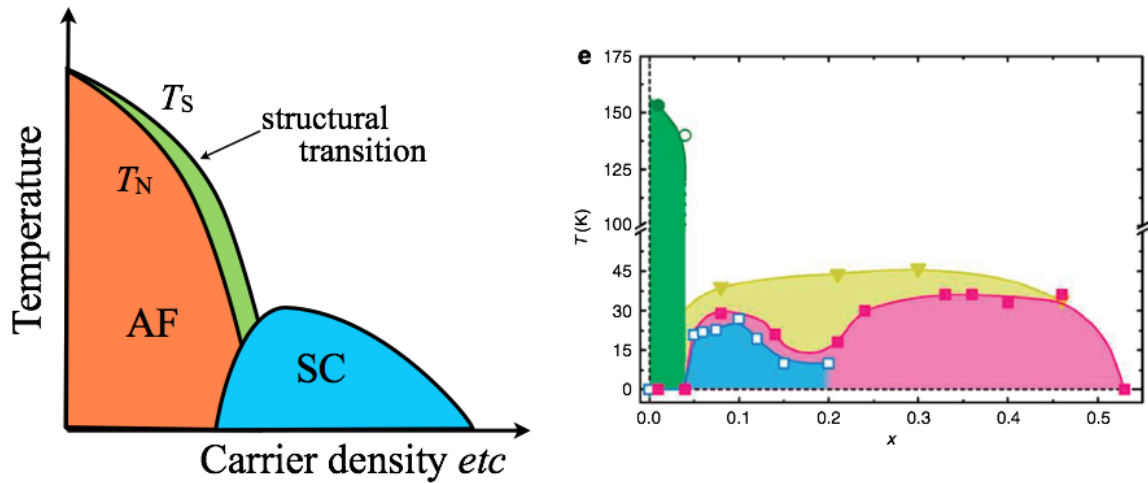


図 1.3: (左) 鉄系超伝導体の電子相図の模式図. (右) $\text{LaFeAsO}_{1-x}(\text{H,F})_x$ で見つかった超伝導のダブルドーム構造 [18].

よってこのようなバンド分散や Fermi 面が観測されている [21].

1.1.2 超伝導の発現機構

Mazin ら [22] と Kuroki ら [23] は独立に, Fermi 面間のネスティングが良いことから, 反強磁性揺らぎによる電子対形成を提唱した. 反強磁性揺らぎを媒介とする超伝導では, 電子間相互作用は斥力, 即ち $V(q) > 0$ となる. このとき, ギャップ方程式

$$\Delta(k) = - \sum_{k'} V(k' - k) \frac{\tanh(E(k)/k_B T)}{2E(k')} \Delta(k')$$

が解を持つためには, ギャップ関数が $\Delta(k)$ と $\Delta(k')$ の間で符号反転する必要がある. Kuroki らは, 5バンドモデルを用いた計算により, 電子-ホール Fermi 面間のネスティングベクトルによる反強磁性揺らぎが支配的な状況では, これらの Fermi 面間でギャップ関数の符号が反転する s_{\pm} 波対称性 (図 1.5) が実現することを報告した [23]. 鉄系超伝導体は, 1つの Fermi 面しか持たない銅酸化物超伝導体と違って複数の Fermi 面を持つので, ノードを持たずにギャップ関数の符号を反転することが可能なのである.

一方, スピン揺らぎではなく, 軌道揺らぎに注目するモデル [24, 25] も存在する. 軌道揺らぎが支配的なとき, 超伝導ギャップの対称性は符号反転のない s_{++} 波対称性となる. 符号反転のない s_{++} 波対称性を仮定すれば, 鉄系超伝導体が不純物に対して強いことは自然に理解できる. Yanagi らの理論 [25, 26] は, 超音波の実験で観測された

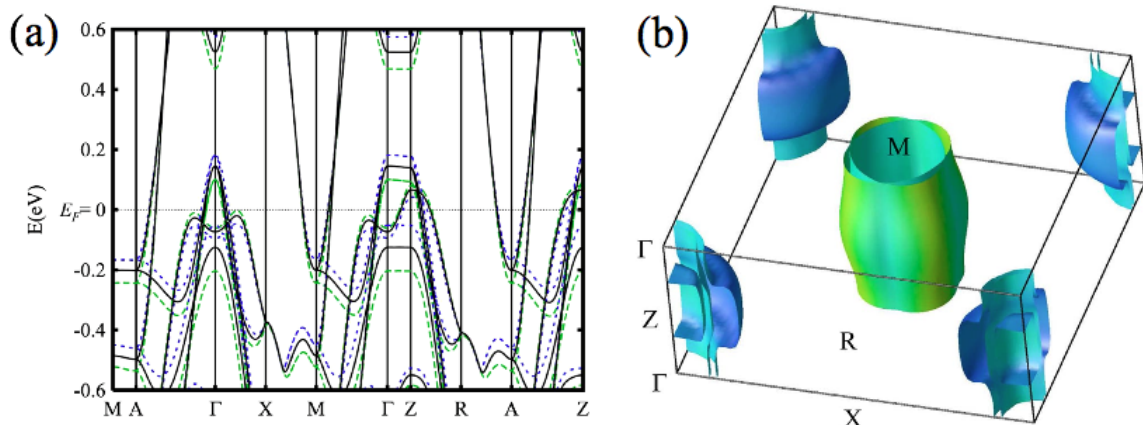


図 1.4: 鉄系超伝導体 LaFeAsO の第一原理バンド計算の結果 [20] . (a)Fermi 準位付近のバンド構造と (b)Fermi 面.

弾性定数の巨大ソフト化 [27, 28, 29, 30] を上手く再現する. また Kontani らの理論 [24] には, スピン揺らぎも軌道揺らぎも強い時には, どちらが支配的かによって実現する超伝導状態がことなることが示されている.

鉄系超伝導体は, 電子状態が複雑であり, スピン揺らぎと軌道揺らぎがどちらも強いいため, 異なる物質系で (同じ物質系内でも) 異なる超伝導状態が実現している可能性がある. 実際鉄系超伝導体には超伝導ギャップにノードを持つもの (例えば $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [31]) と, 持たないもの (例えば KFe_2As_2 [32]) が存在する. 鉄系超伝導体の各論になってしまうので, 以下では本研究の研究対象である 11 系についての実験結果を紹介する.

1.1.3 鉄系超伝導体に関する最近のトピックス

ネマティックな電子状態

鉄系超伝導体の母物質は低温で正方晶から斜方晶への構造相転移を示すが, このとき双晶境界が入ってしまう. そこで, 構造相転移温度より高い温度で一軸圧をかけたまま温度を下げることで双晶境界のない (detwin) 試料を得ることができる [33]. この detwin した試料を用いて直流電気抵抗率 [34] や光学伝導度 [35] に構造相転移温度よりわずかに高い温度から始まり低温まで, 大きな異方性が観測された (図 1.6 左). また Yi らによる detwin した $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ を用いた角度分解光電子分光の実験 [36] から, 構造相転移温度より高い温度から Fe の d_{zx}, d_{yz} 由来のバンドの分裂がみられることが報告された. この結晶の対称性の変化より先に電子の対称性が低下した状態は, 液晶の用語を用いてネマティックな電子状態と呼ばれる. ネマティックな電子状態の原因と

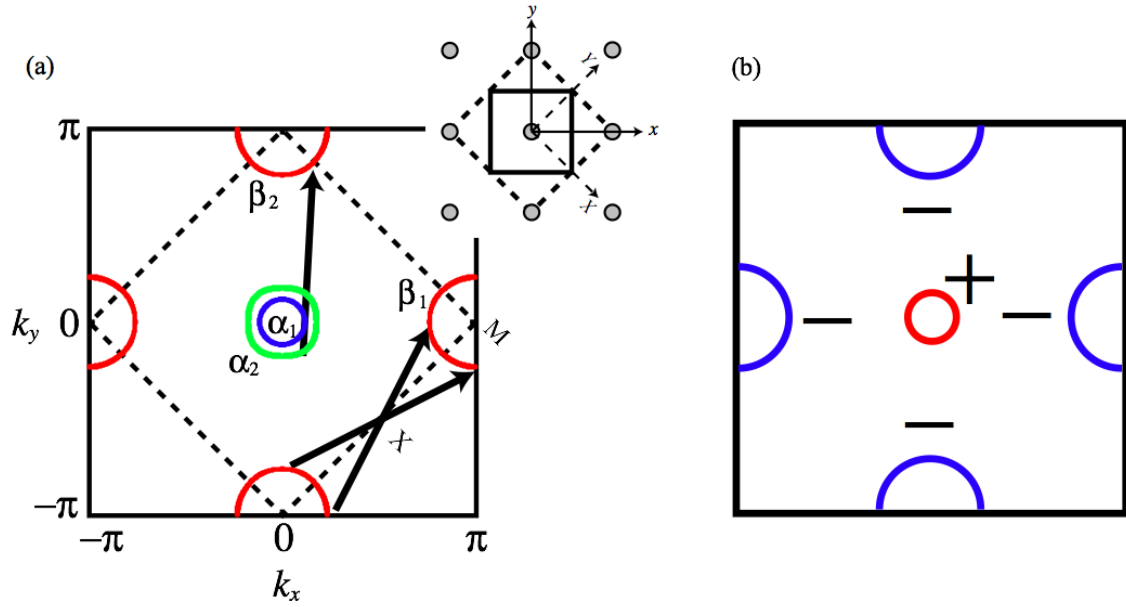


図 1.5: (a) 鉄系超伝導体の Fermi 面とネスティングベクトル. (b) s_{\pm} 波対称性.

してスピン揺らぎや軌道秩序が考えられるが、これらは互いにカップルしていてどちらが駆動力であるかを決定するのは困難である [37]. ネマティックな電子状態と超伝導にどのような関係があるのかを明らかにすることが鉄系超伝導体研究の近年の課題の一つである.

Dirac 準粒子

鉄系超伝導体の電子状態に Dirac 錐があることは、早い段階から指摘されていた [38]. 122 系の母物質である BaFe_2As_2 では実際に角度分解光電子分光によりこの存在が確認されている [39]. また同物質で観測された磁場に対して線形の磁気抵抗も Dirac 錐の存在と整合すると報告されている [40]. この Dirac 錐の伝導度スペクトルに対する寄与は、インターバンド散乱は実部がステップ関数で高周波側では周波数に対して一定になる. 実際光学伝導度スペクトルにプラトーが現れており [41], Dirac 電子による寄与が現れていると解釈されている. 一方量子振動の実験では Dirac 錐に対応する Fermi 面は見えないという報告もある [42].

このように Dirac 錐の存在についてはコンセンサスは得られていない. しかし最近, Dirac 準粒子のダイナミクスを直接観測したという報告がなされた [43]. BaFe_2As_2 に現れる Dirac 錐の Fermi 準位 (円錐の頂点から測った Fermi 準位のエネルギー) は数 meV [39, 40] であると言われているが, これは光のエネルギーで言うとテラヘルツ帯である. Imai らは BaFe_2As_2 薄膜のテラヘルツ伝導度を測定し, 磁気転移温度以下で複素伝導度の虚部 σ_2 が大きく減少することを報告した. Dirac 錐のインターバンド散乱は Fermi 準位付近の周波数では, 伝導度の虚部に負の寄与を与える. Imai らはディラックコーンの寄与を含めることで測定された伝導度スペクトルを再現した.

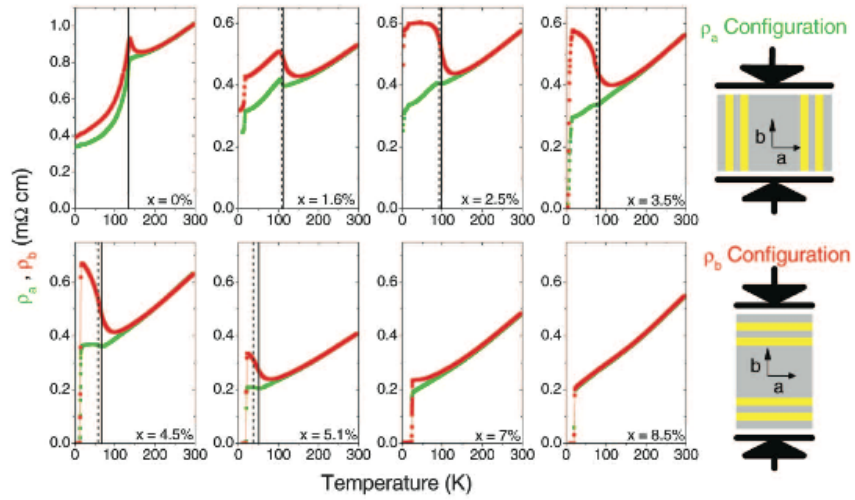


図 1.6: detwin した BaFe_2As_2 で観測された直流電気抵抗率の異方性 [34] とバンド分散の変化 [36].

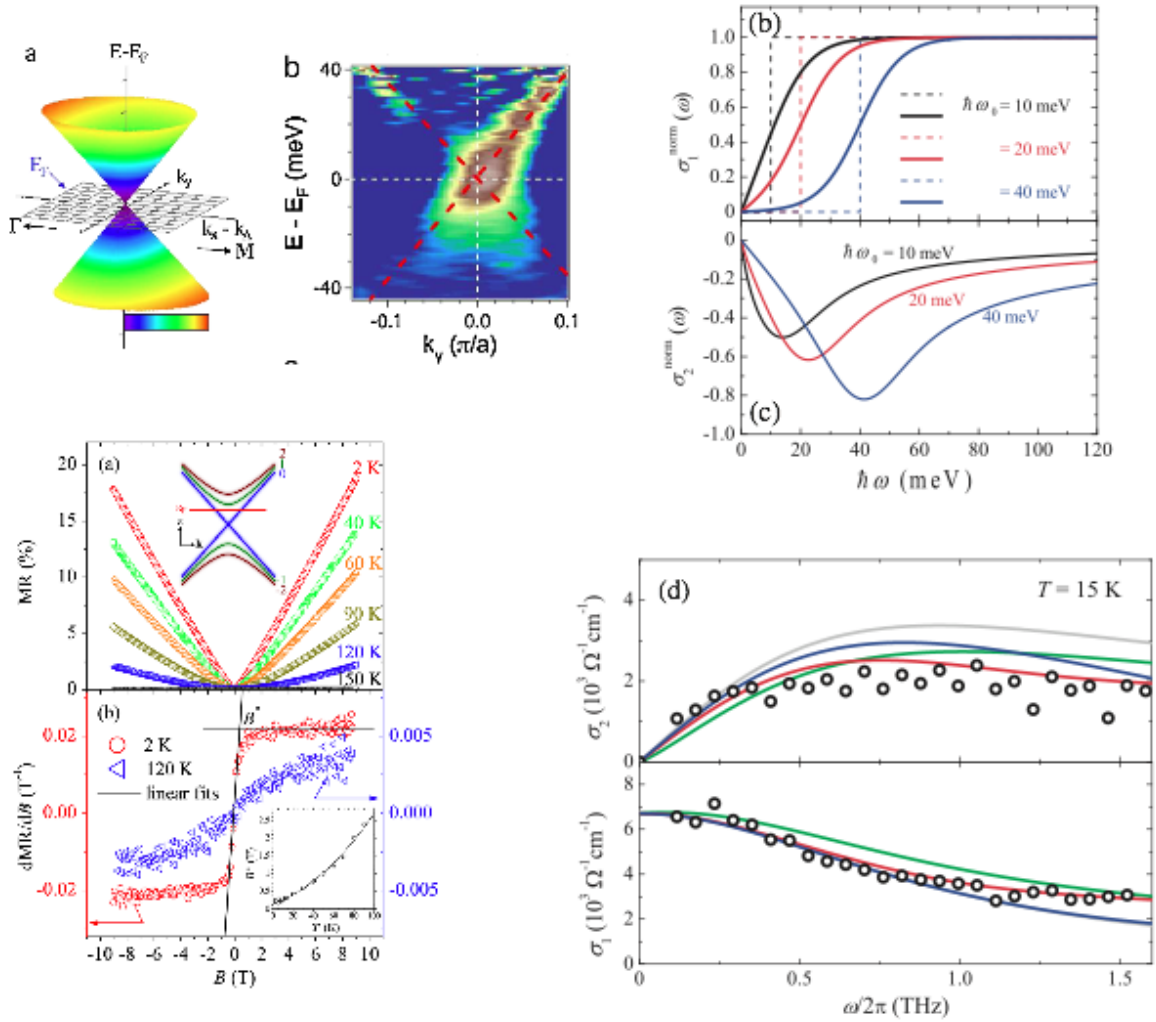


図 1.7: (左上) 角度分解光電子分光で観測された BaFe₂As₂ の線形なバンド分散 [39]. (左下) 磁気転移温度以下で観測された BaFe₂As₂ の磁場に対して線形な磁気抵抗. (右) BaFe₂As₂ 薄膜の磁気転移温度以下で観測された σ_2 の減少と Dirac 錐による寄与を入れたフィット [43].

1.2 鉄系カルコゲナイド超伝導体

鉄系超伝導体の超伝導発現機構を解明するには、鉄系の中で最も単純な構造を持つ鉄カルコゲナイド超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の物性を調べるのが有効であろう。またこの物質は、他の鉄系に比べて転移温度は低いが、静水圧下で非常に大きな T_c の上昇を示し、高 T_c 材料としてのポテンシャルは高く、応用面からも注目されている。この節では、鉄カルコゲナイド超伝導体の物性についてもう少し詳しく述べる。

1.2.1 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の物性

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の詳細な物性についてはレビュー [44] を参照されたい。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の状態相図を図 1.8 に示す。 FeSe は 90 K 付近で正方晶から斜方晶への構造相転移するが、その他の鉄系母物質と異なっていて反強磁性転移は存在しない。 FeSe は化学量論比通りの組成で 8 K の超伝導転移を示す。超伝導転移温度は Se サイトを Te で置換することで T_c は上昇し、50% 程置換したところで最高値 $T_c \sim 14$ K に達する。一方 FeTe は低温で正方晶から単斜晶への構造相転移を示し、またほぼ同じ温度で反強磁性に相転移する。この反強磁性相は他の鉄系の母物質とスピンの向きが 45° 違っている [45]。 FeTe は超伝導転移を示さないので、こちらを母物質と考えることもある。 PbO 構造の FeSe が安定な相は状態相図上で非常に小さな領域のみであり、良質な単結晶作製は非常に困難である。そのため本研究開始時点では FeSe の物性はほとんどわかっていなかった。また $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の $0.1 \leq x \leq 0.4$ の組成は固溶せず、スピノーダル分解により相分離する (図 1.8)。この相分離の領域は、単相の試料は得られたという報告は無かった。

$x \geq 0.5$ の組成では、超伝導状態に関する研究が多数行われている。角度分解光電子分光 [47] では等方的な超伝導ギャップが観測されており、また走査型電子顕微鏡 (STM/STS) による準粒子干渉実験 [48] では、各散乱ベクトルの散乱強度の磁場印加による変化は s_{\pm} 波対称性を仮定したものと一致している。これらの結果は $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ではスピン揺らぎにより超伝導が発現していることを強く支持している。

11 系の特有の問題としては過剰鉄の存在が挙げられる。11 系には Fe が入るサイトがレギュラーサイト以外にもう 1 つある [49] (図 1.10)。密度汎関数法による計算によると [50]、このサイトに入る Fe は 1 価で電子をドープする。さらに強い磁気モーメントを有し、実際過剰鉄は超伝導に強く影響する [51, 52, 53, 54, 55, 56] (図 1.10)。過剰鉄を除去する方法としては、 O_2 [57, 58, 59, 60]、 I_2 [56]、カルコゲン [61, 62] 雰囲気でのアニールする方法が報告されている。

11 系の一番の特徴は、超伝導が圧力に非常に敏感なことである。 FeSe は 4 GPa 程度の静水圧下で超伝導転移のオンセットが 30 K を超える [63, 64, 65]。Te ドープした試料でも FeSe 程ではないが T_c 大きな上昇が確認されている [66, 67, 68]。11 系は他の系に比べ T_c が低いが、高 T_c 超伝導体としてのポテンシャルは十分にある。超伝導転移温

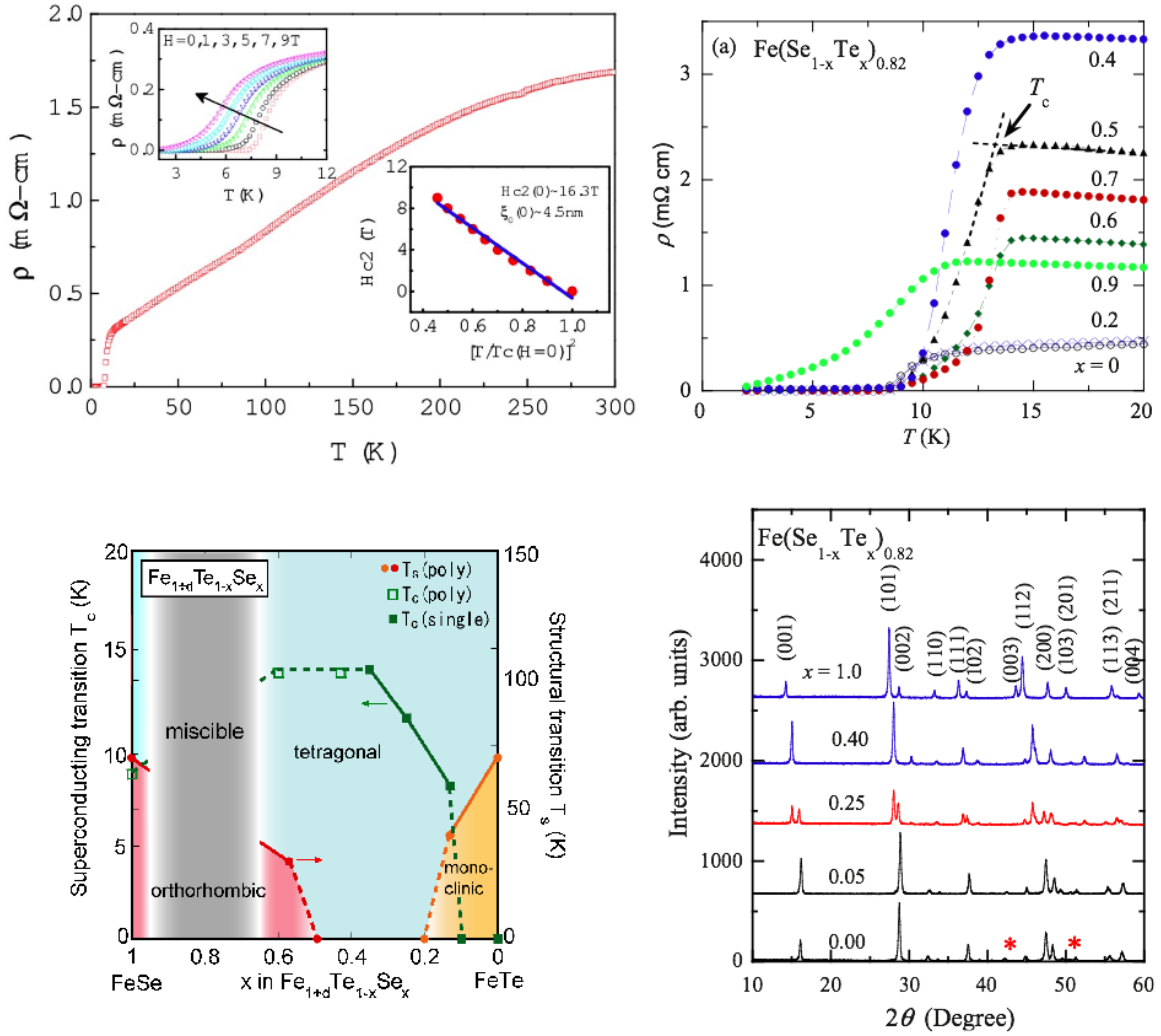


図 1.8: (左) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の状態相図 [44]. (中) 様々な組成の試料の X 線回折パターン [46]. $x = 0.25$ ではピークが 2 つに分裂している. (右) 様々な組成の試料の直流電気抵抗率の温度依存性 [46].

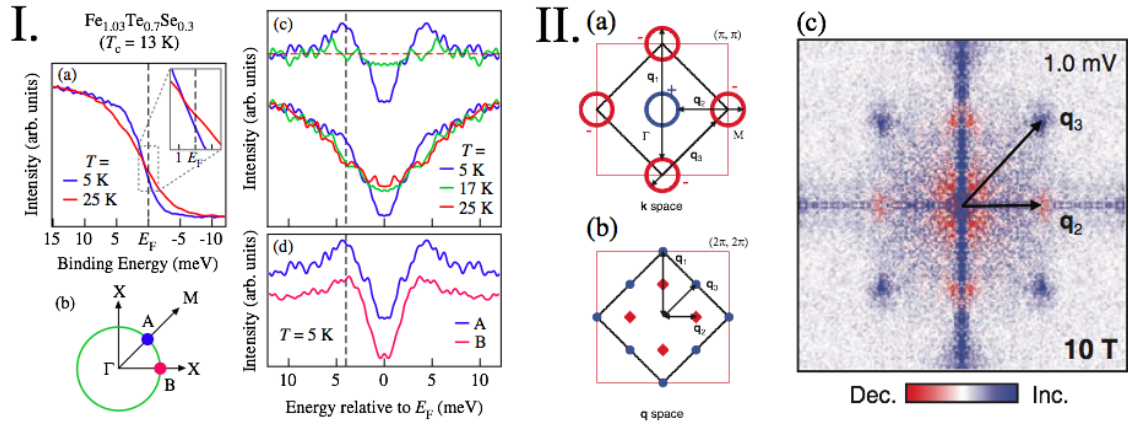


図 1.9: I. $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ の角度分解光電子分光測定の結果 [47]. 等方的な超伝導ギャップが観測された. II. $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の準粒子干渉実験の結果 [48]. (a) 波数 k 空間のフェルミ面と散乱ベクトル. (b) 散乱ベクトル空間における散乱ベクトルで, s_{\pm} 波対称性を仮定すると, 赤は符号反転散乱, 青は符号保存散乱を表す. (c) 磁場印加による各スポットの散乱強度の変化.

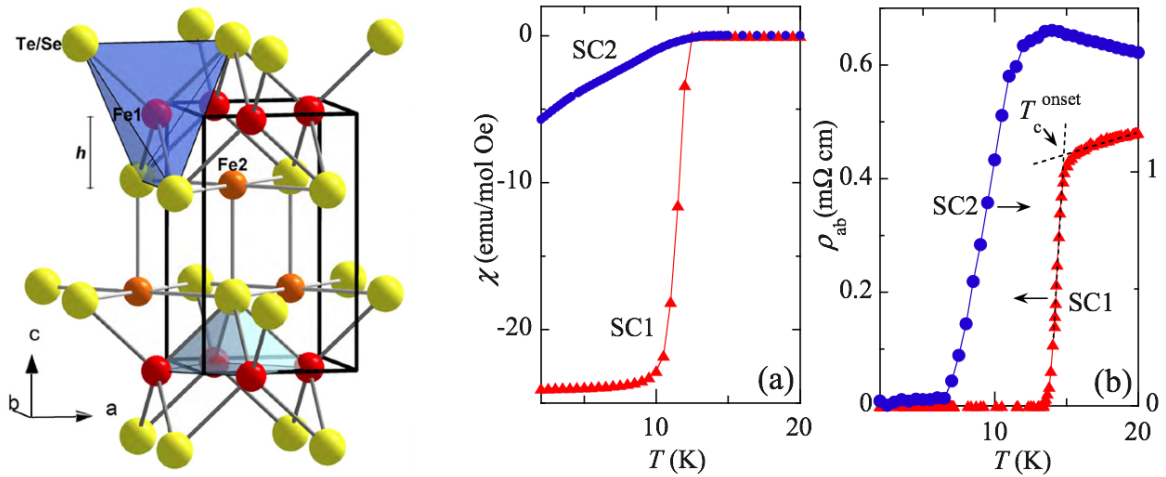


図 1.10: (左) 11 系の過剰鉄の位置 Fe_2 [54]. (中, 右) 過剰鉄の少ない試料の T_c 付近の磁化率温度依存性と直流電気抵抗率の温度依存性 [53].

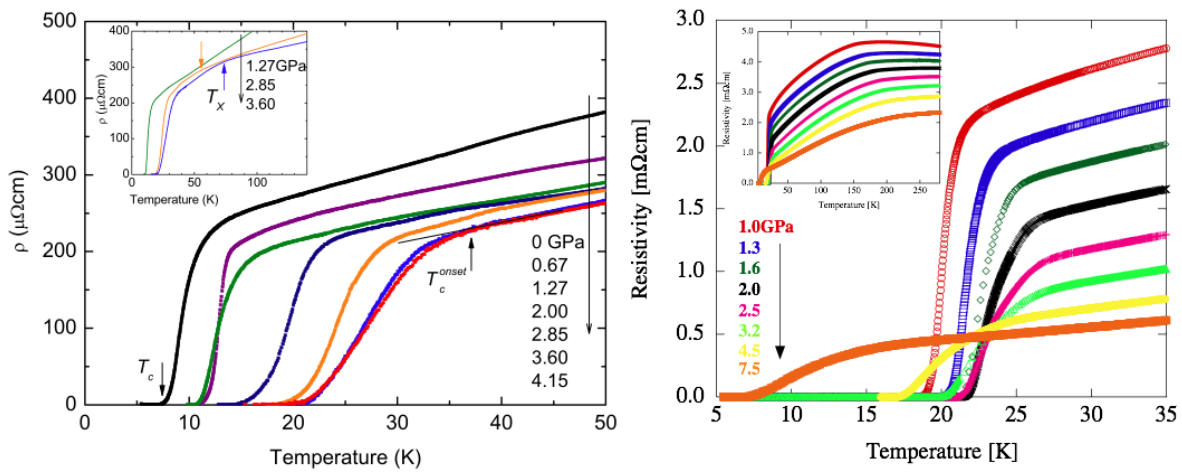


図 1.11: FeSe (左) 及び FeSe_{0.5}Te_{0.5} (右) の静水圧下の直流電気抵抗率の温度依存性 [63, 66].

度が圧力に敏感，即ち格子の歪みに敏感であるという事実は，エピタキシャル薄膜を作製して格子歪みを導入できれば高 T_c を示す試料を得ることができることを示唆している。

1.2.2 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜

FeSe_{1-x}Te_x 系は最も単純な構造を持ち，構成元素数が少ないことから，精力的に薄膜化の研究がなされてきた。また T_c が大きな圧力依存性を示すことから，基板からの格子歪みを導入することでバルクより高い T_c を持つ薄膜が得られるのではないかと期待された。FeSe_{1-x}Te_x の薄膜化の研究は，主にバルクで最も高い T_c を示す組成 FeSe_{0.5}Te_{0.5} について行われてきた。

Wu らによる最初の FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の報告 [69] を皮切りに複数のグループから 11 系薄膜の作製報告が相次いだ [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77]。中でも Bellingeri らは SrTiO₃ 基板上の FeSe_{1-x}Te_x がバルク結晶よりも高い T_c を持つことを報告していた [73]。彼らはさらに膜厚依存性を詳細に調べたところ薄膜の T_c は膜厚に依存し，200 nm 程度の膜厚において $T_c^{\text{onset}} = 21$ K を示すことを報告した [78] (図 1.12 (左))。その後，Fe や CeO₂ をバッファ層として使用した薄膜 [79, 80] でもバルクより高い転移温度が報告されている。

エンドメンバーの FeSe の薄膜もいくつか報告があるが，それらの T_c は低く，バルクに匹敵する超伝導特性を示す薄膜の報告は殆どない [72, 70, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87]。FeSe_{1-x}Te_x 薄膜と異なり，下で紹介する SrTiO₃ と FeSe における界面超伝導以外では，

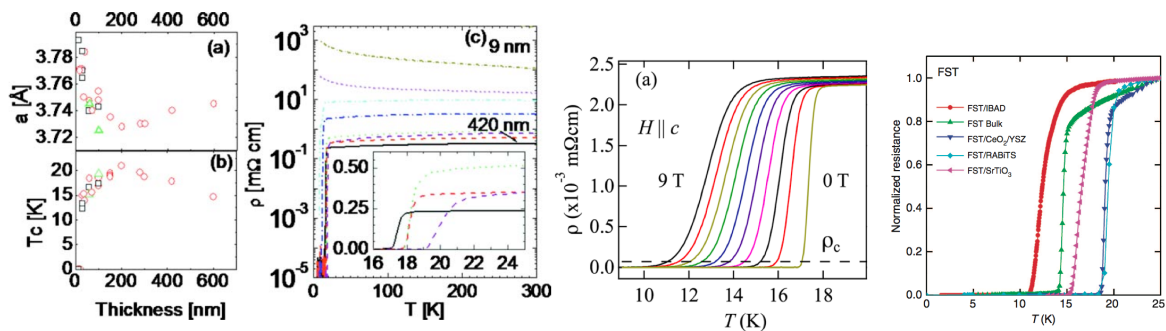


図 1.12: (左) $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の a 軸長及び T_c の膜厚依存性と電気抵抗率の温度依存性 [73]. (中) Fe バッファ層上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性 [79]. (右) CeO_2 バッファ層上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性 [80].

バルクより高い T_c は報告されていない。また FeSe 薄膜の格子定数はバルクとほとんど同じで、わずかに面内伸長歪みを受けた薄膜の報告はあるが、面内圧縮歪みの導入に成功したという報告はない。一方、バルクでは超伝導を示さない FeTe では、超伝導を示す薄膜の作製報告がいくつかある [88, 89]。超伝導発現の原因としては面内伸長歪みや酸素の侵入が指摘されている。

薄膜成長は非平衡プロセスであるから熱平衡合成法では作製できない準安定な物質も作製できることがある。Wu らは相分離領域の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜試料 ($x = 0.1, 0.3$) の作製を試みた [69]。作製された薄膜は $\theta - 2\theta$ スキャンにおける X 線回折パターンには $00l$ ピークの明らかな分裂はみられないが、相分離領域の試料のみ $00l$ ピークの半値幅が 3~4 倍程大きくなっている。この結果は相分離がわずかに抑制されかけてはいるものの、依然として残っていることを示唆している。

1.2.3 11 系に関する最近のトピックス

$A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$ など) において軒並み高い $T_c \sim 30 \text{ K}$ が報告されて以降 [12]、鉄カルコゲナイドが近年特に注目されるようになった。以下では 11 系における、インターカレーションによる T_c の大幅な上昇や、 SrTiO_3 基板と FeSe の界面における高 T_c 超伝導の可能性などについて紹介する。

インターカレーションによる転移温度の上昇

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の FeCh 層が弱いファンデルワールス力で結合しているだけなので相関に様々な金属イオンのインターカレーションが可能である [90]。しかも、これらは軒並

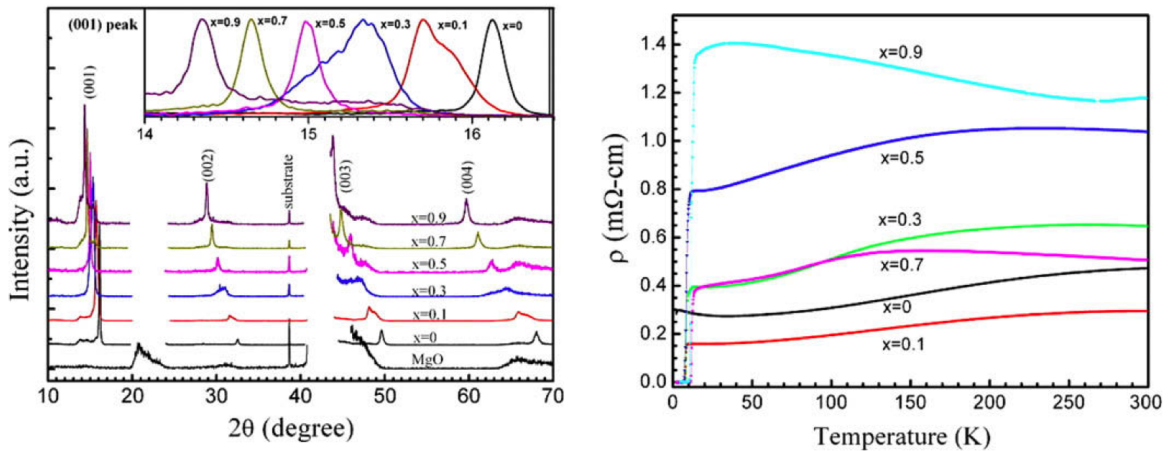


図 1.13: (左) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の X 線回折パターンと (右) 直流電気抵抗率の温度依存性 [69].

み 40 K 程度の非常に高い T_c を示す. 金属イオン以外にも様々なものが層間に入ることができ, 例えばアルカリ金属と有機溶媒分子 [91, 92, 93, 94, 95] や電氣的に中性な LiFeO_2 層 [96] などのインターカレーションが報告されており, これらもまた 40 K 程度の高い T_c を示す. これらの T_c を Fe 面間距離で整理すると図 1.14 のようになり, Fe 面間距離と超伝導に関係があることが示唆される.

SrTiO₃ と FeSe における界面超伝導

鉄系超伝導体で最高の超伝導転移温度は $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ における 56K で, この値は 2008 年以降ずっと更新されていない. ところが 2012 年, SrTiO_3 基板上に成長したモノレイヤーの FeSe 薄膜が低温で非常に大きなエネルギーギャップを持つことが報告された [97]. このエネルギーギャップは, バルクの FeSe の T_c と Δ の比を仮定すると, $T_c > 80$ K であることが示唆される. またこのエネルギーギャップは, 2 層目以上の FeSe では観測されないことから SrTiO_3 と FeSe における界面の現象であると考えられる.

最適な作製条件では SrTiO_3 基板をアニールして酸素欠損ができてコンダクティブになっており, また大気暴露できないことなどから電気抵抗の測定は難しいが, 10 層の FeTe でキャップした試料が $T_c^{\text{onset}} > 40$ K を示すことが報告されており, この現象が超伝導由来であることを示唆している [98]. また角度分解光電子分光の測定では, Bogoliubov 準粒子を示唆する, バンドの bending back が観測されており [99], この結果も超伝導を強く示唆している. ごく最近では, モノレイヤーの FeSe の電気抵抗を in situ で 4 端子法で測定したところ, T_c が 100 K を超えている可能性があるという報告もある [100]. SrTiO_3 基板上のモノレイヤー FeSe 薄膜は, ホール面を持たないことが角度分解光電

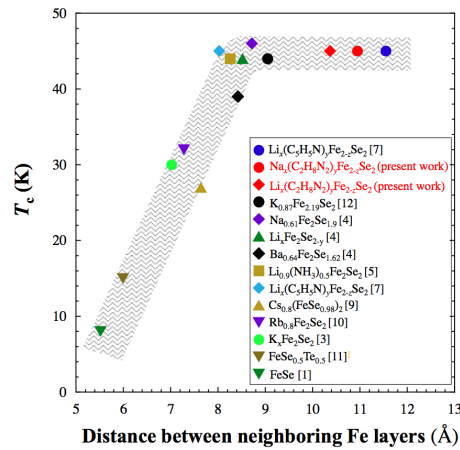


図 1.14: インターカレートされた FeSe の超伝導転移温度と Fe 面間距離の関係 [95].

子分光により報告されていて [101], これが非常に高い T_c の原因としてまず第一に挙げられるだろう. またその他にも, SrTiO₃ のフォノン [102] や面内伸長歪みも超伝導に関連していると考えられている.

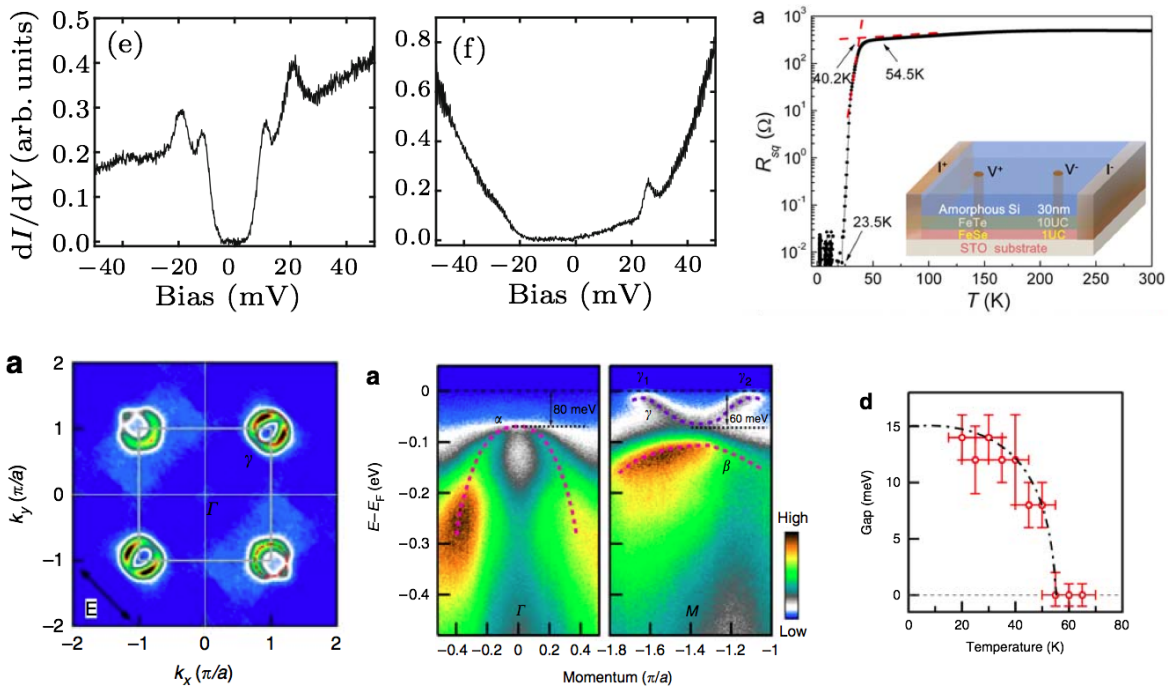


図 1.15: 上段: SrTiO₃ 基板上のモノレイヤー FeSe のトンネル分光スペクトル (左) と 2 層目の FeSe のトンネル分光スペクトル (中) [97]. 10 層の FeTe でキャップして測定した直流電気抵抗の温度依存性 (右) [98]. 下段: SrTiO₃ 基板上のモノレイヤー FeSe のフェルミ面 (左), バンド分散 (中) 及び超伝導ギャップの大きさの温度依存性 (右) [101].

1.3 超伝導体を用いた超格子薄膜の物性

本研究の目的の1つは人工超格子の作製である。超格子を作製することで次のようなことが可能となる。

- 注目する物質を薄くすることで異方的（2次元）にする。またスペーサー層の厚みを変えることで層間のカップリングを制御できる。
- 界面を増やすことで界面の影響を相対的に大きくする。

超伝導に限らず様々な分野で人工超格子の研究は行われているが、ここでは特に超伝導体の超格子に現れる様々な物性を、いくつかの実験結果例をピックアップして説明する。

1.3.1 次元クロスオーバー

超格子の研究は層状物質の物性研究に始まった。層状物質の遷移金属カルコゲナイドに有機分子をインターカレートした物質で超伝導が報告され [103] (図)，異方的な超伝導が実現していることが期待された。この物質の超伝導揺らぎは3次元であることが報告されたが、Klemm らはそのような物質でも低温では上部臨界磁場に3次元から2次元へのクロスオーバーが見られることを予言した [104]。

磁場印加による超伝導電子対破壊のメカニズムは2つあり、1つは vortex の侵入による軌道対破壊効果と、Zeeman 効果によるシングレット電子対の対破壊効果 (Pauli 対破壊効果) である。軌道対破壊効果が支配的なとき H_{c2} の立ち上がりの傾きは、 $H_{c2}(0)$ に比例する (Werthamer-Helfand-Hohenberg 理論, 以下 WHH)。

$$H_{c2}^{\text{orb}}(0) = -0.69T_c(dH_{c2}/dT)|_{T=T_c} \quad (1.1)$$

一方軌道対破壊がほとんどないときには、Pauli 対破壊効果により H_{c2} は垂直に立ち上がり、絶対零度では H_{c2} は超伝導ギャップの大きさに比例する。

$$\mu_0 H_{c2}^{\text{Pauli}}(0) = \sqrt{2}\Delta/g\mu_B \quad (1.2)$$

ただし、 g : 磁気回転比、 μ_B : Bohr 磁子である。

層状構造を持つ超伝導体の、超伝導層が積層方向のコヒーレンス長 ξ_{\perp} よりも薄く、かつスペーサー層の厚み d が ξ_{\perp} よりも厚いと、系は2次元的な振舞いを示す。このとき層に平行に磁場を印加したとき、軌道対破壊効果は抑制され、上部臨界磁場 $H_{c2\parallel}$ は Pauli 対破壊効果によって決まる。 ξ_{\perp} の温度変化を考えると、 ξ_{\perp} と d が同程度のとき、 $\xi_{\perp}(T^*) = d/\sqrt{2}$ となる温度 T^* で3次元から2次元へのクロスオーバーが観測される。Klemm らは超伝導層間のカップリングの強さ (r) を変えたときの上部臨界磁場 $H_{c2\parallel}$

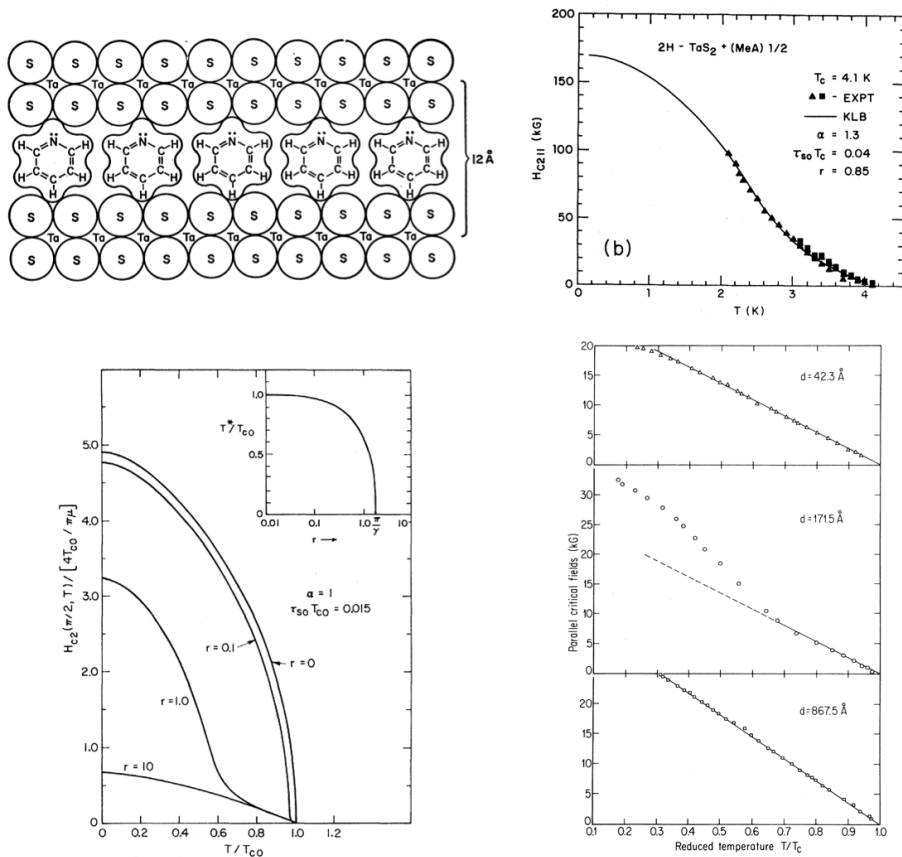


図 1.16: (左上) Gamble らによって発見されたピリジンをインターカレートした TaS₂[103]. (左下) 上部臨界磁場の温度依存性の変化 [104]. (右上) メチルアミンをインターカレートした 2H-TaS₂ の上部臨界磁場の温度依存性 [105]. (右下) Nb/Cu 超格子において観測された次元クロスオーバー [106].

の温度依存性を計算した (図 1.16 (左下)). 層間のカップリングの強さ r を変えていくと, 全温度領域で Pauli 対破壊が支配的な領域と軌道対破壊効果が支配的な領域の間では, 温度を下げていくと軌道対破壊効果が効かなくなり $H_{c2\parallel}$ が折れ曲がることがわかる. Coleman らは, 様々な有機分子をインターカレートした 2H-TaS₂ においてこのような $H_{c2\parallel}$ の振舞いを報告している [105]. また Nb と Cu の人工超格子においても次元クロスオーバーが報告されている [106].

1.3.2 界面の局所的空間反転対称性の破れ

Mizukami らは MBE 法による, 超伝導を示す重い電子系物質 CeCoIn₅ と通常金属である YbCoIn₅ を用いた超格子の作製を報告した [107]. CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子薄膜は, $n \geq 3$ の試料でゼロ抵抗が観測されている. これらの試料でバルクと同じオーダーの上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2\perp}^{\text{orb}}(0)$ が観測された (図 1.17). 上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2\perp}^{\text{orb}}(0)$ は

$$\mu_0 H_{c2\perp}^{\text{orb}}(0) = \Phi_0 / 2\pi \xi_{ab}^2 \quad (1.3)$$

で表され, また, $\xi = \hbar v_F / \Delta = \hbar^2 k_F / m^* \Delta$ であるので $\mu_0 H_{c2\perp}^{\text{orb}}(0) \propto m_{ab}^{*2}$ となる. $\mu_0 H_{c2\perp}^{\text{orb}}(0)$ が大きいことは CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子薄膜でも電子の有効質量が思いこむことを示唆する. さらに, CeCoIn₅ の面間方向のコヒーレンス長は $\xi_{\perp} \sim 2.1$ nm は, YbCoIn₅ 5層分の厚み (~ 3.7 nm) よりも小さく, CeCoIn₅ 層の厚みと同程度なので, CeCoIn₅ 層の超伝導は 2次元的になっている. 即ち, CeCoIn₅ と YbCoIn₅ の超格子を作製することで重い電子を 2次元に閉じ込めたことになる. また H_{c2} の垂直な立ち上がりは CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子で観測されていて, $\mu_0 H_{c2\parallel}$ は全温度領域で Pauli 対破壊効果が支配的であり, 2次元的な超伝導が実現していることを示唆する. (ただしバルクの CeCoIn₅ でも低温では Pauli 対破壊効果が支配的となる.) 特筆すべき点は, CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子の超伝導転移温度で規格化した上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2\parallel}$ がバルクの値に比べ 2 倍程度大きくなっていることである.

多層構造を持つ物質は全体としては反転対称性を持つが, 局所的には反転対称性が破れている. そのような局所的に反転対称性が破れている物質では空間的に変調した Rashba 型のスピン軌道相互作用が現れる. Rashba 分裂の大きさが層間のホッピングより大きいまたは同程度のとき, 局所的空間反転対称性の破れが物性に影響してくる. Rashba 相互作用があるとき, Zeeman 項は $\pm \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \mu_0 \mathbf{H}$ (ただし $\mathbf{k} = (-k_y, k_x, 0) / k_F$) であるから, Pauli 対破壊効果は抑制される. 従って, CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子は, 局所的空間反転対称性の破れによる Pauli 対破壊効果の抑制により, 大きな $\mu_0 H_{c2\parallel}$ を示している可能性がある. Shimozawa らはこれを確かめるために, より局所的空間反転対称性の破れの大きい構造を持つ CeCoIn₅(5)/YbCoIn₅(m)/CeCoIn₅(5)/YbCoIn₅(m') 超格子 (図 1.17 下) を作製し, 実際にそれらの試料の $H_{c2}(T)$ が CeCoIn₅(5)/YbCoIn₅(5) よりも WHH の振る舞いに近づくことを示した [108].

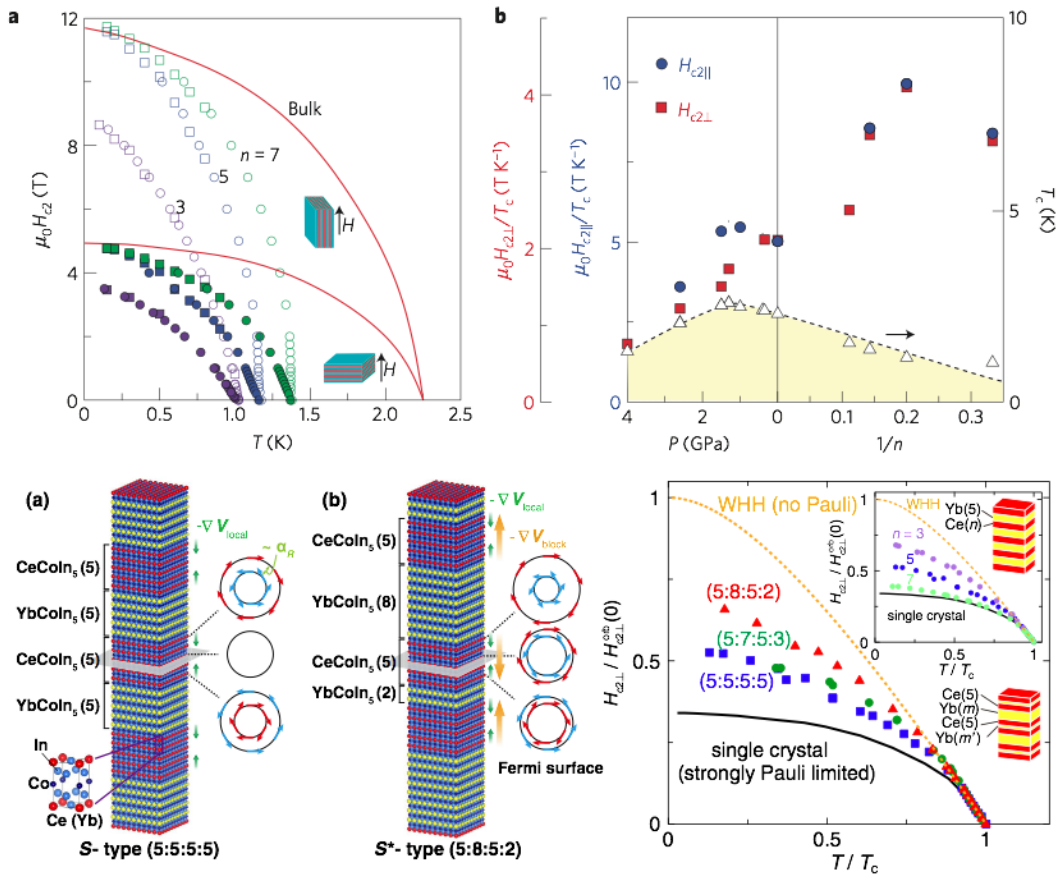


図 1.17: 上段：CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5) 超格子薄膜の上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性と (左) $1/n$ に対する規格化した上部臨界磁場 H_{c2}/T_c [107]。下段：より空間反転対称性の破れの影響が大きな構造とその構造を持つ試料の H_{c2} の温度依存性 [108]。ただし CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(m)/CeCoIn₅(n')/YbCoIn₅(m') 構造は (n:m:n':m') で表す。

1.3.3 無限層構造をもつ銅酸化物を用いた超格子

無限層構造をもつ銅酸化物はブロック層を持たず、 CuO_2 面をもつ化合物としては最も単純な構造をしている。そこで、無限層化合物を用いて人工超格子を作製することで新しい超伝導体を作成しようという試みがなされた [109, 110, 111, 112, 113, 114, 115]。Norton らは高い T_c を示す、 $\text{Ba}_2\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+2+\delta}$ のような新しい構造をもつ超伝導体の作製に成功したと主張している [112]。

銅酸化物超伝導体は CuO_2 伝導面の枚数を 1, 2, 3 枚と増やしていくと超伝導転移温度が上昇することが経験的に知られている。伝導面の枚数と T_c の関係を調べる方法として、無限層化合物人工超格子の作製は有効な手段に思えるが、銅酸化物特有の以下の問題がある。(1) 化学量論比通りの組成では (CuO_2 の価数が-2) 絶縁体であり、超伝導を示すにはキャリアドーピングが必要である。(2) 複数の CuO_2 面があるとき、一枚あたりのキャリア数が減少する。またキャリア数の偏りが生じる。(3) 頂点酸素の制御が難しい。実際頂点酸素の量によっては 2 つの絶縁体 (SrTiO_3 と CaCuO_2) を用いた超格子が超伝導を示したり、絶縁体になったりする [115]。また、 CaCuO_2 の層の数 n と T_c の関係を見ると、 n が 5 以上で T_c は一定となり超伝導が界面のみで起こっていることを示唆している。

1.3.4 鉄系超伝導体を用いた超格子

鉄系超伝導体を用いた超格子の作製の報告もすでになされている。線材応用を考えたとき鉄系超伝導体の異方性は不利であり、特に臨界電流密度の磁場方向の異方性を改善することが重要である。層状物質である鉄系超伝導体は面内方向のボルテックスに対してのピン止め力が弱い。そこで、Lee らは 122 系の Fe サイトに Co をドーピングした超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と、酸素リッチな BaFe_2As_2 (O-Ba-122 SL) または SrTiO_3 (STO SL) を交互に積層させた超格子を作製し面内方向の磁束に対するピン止め中心の導入を試みた [116]。

STO SL は面内方向の欠陥のみを導入するが、O-Ba-122 SL は面内方向だけでなく、酸化物の凝結体による柱状の欠陥も同時に導入でき、実際試料断面の透過型電子顕微鏡像にその様子ははっきりと見て取れる (図 1.19 下)。また X 線回折では、STO SL は超格子周期由来のピークが観測されている。O-Ba-122 SL で超周期ピークが観測されていないのは Co と Fe の原子散乱因子がほとんど同じであり、またドーピング量が少ない (~ 8%) ことによる。実際ロッキングカーブの半値幅は O-Ba-122 SL の方が狭く、結晶性が良いことが示唆されている。

単相の超伝導薄膜と比べて、これらの試料の臨界電流密度 j_c の磁場角度依存性は大きく変化している (図 1.19 上段右)。単相の超伝導薄膜の j_c は $H \parallel c$ のとき最も大きく、磁場方向を 90° まで傾けていくと単調に減少する。一方、STO SL は全く逆の異方

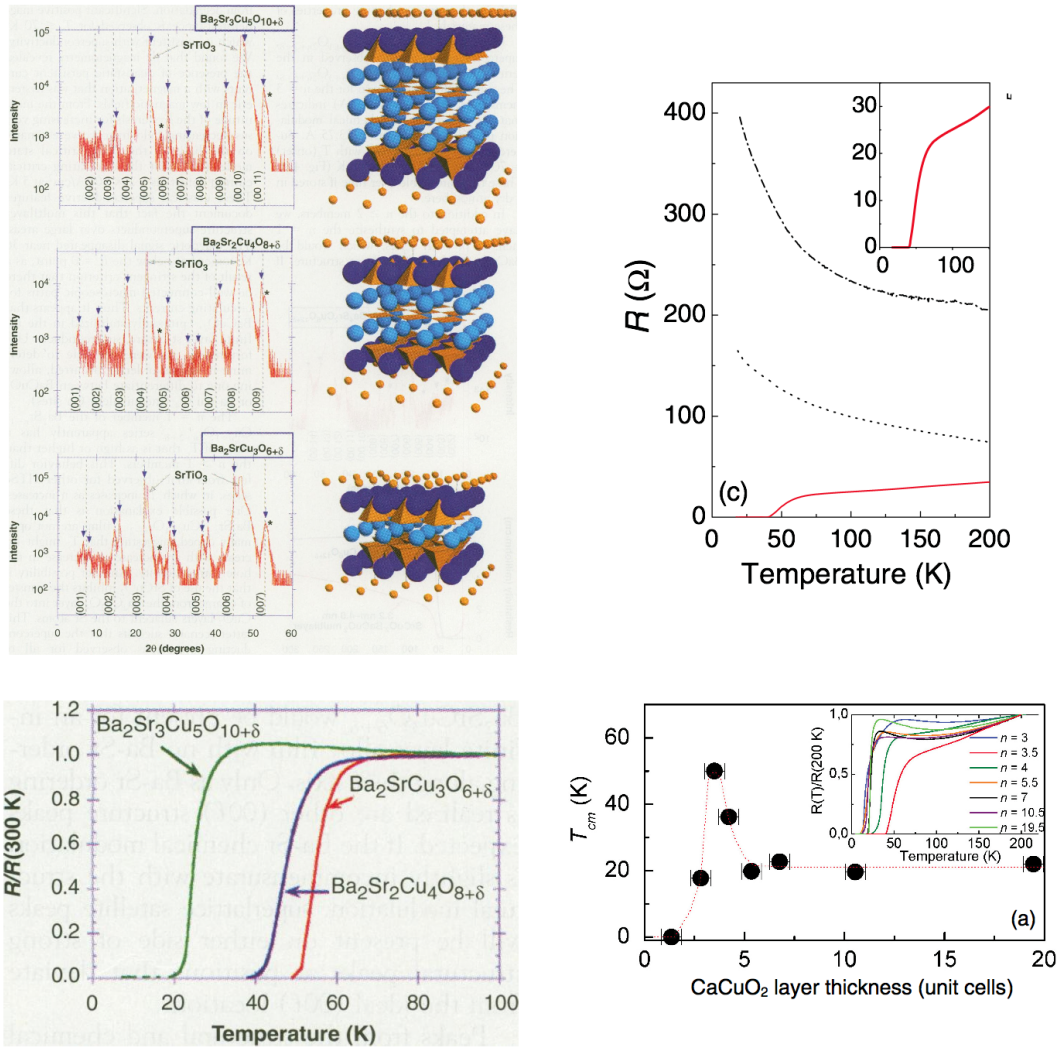


図 1.18: (左) Norton らにより作製された $\text{Ba}_2\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+2+\delta}$ の結晶構造と電気抵抗率の温度依存性 [112]. 2つの絶縁体 (SrTiO_3 と CaCuO_2) を用いた超格子における超伝導と, CaCuO_2 の層の数と T_c の関係 [115].

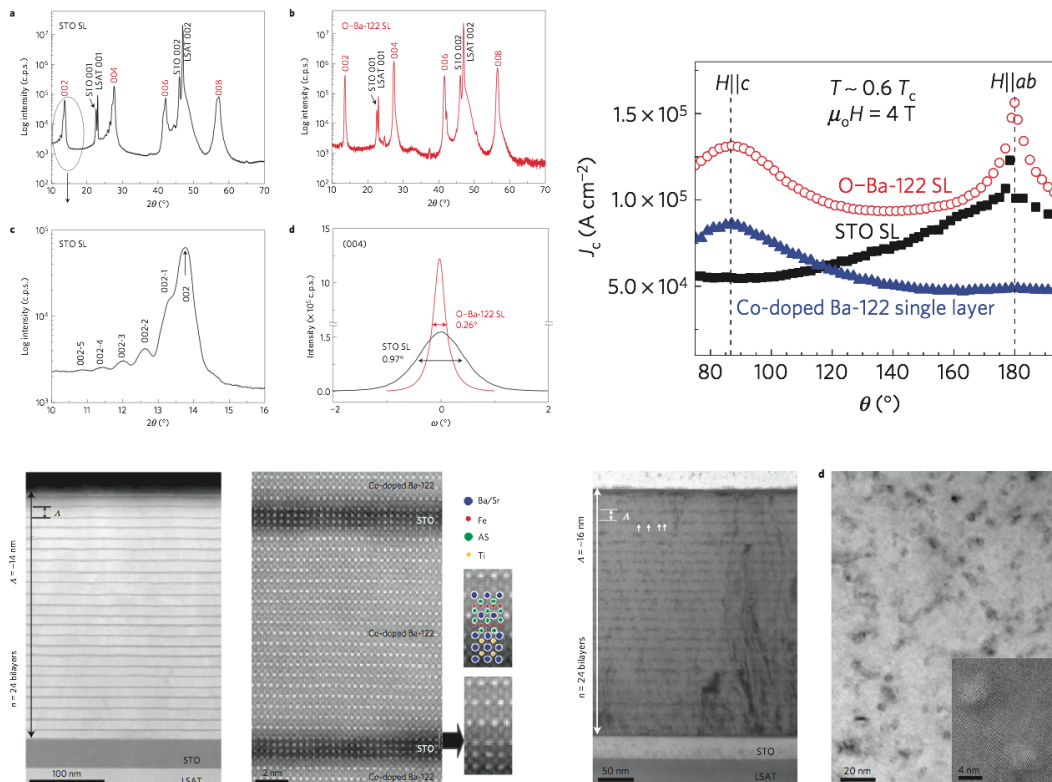


図 1.19: 鉄系超伝導体 BaFe_2As_2 をベースとする超格子の XRD (上段左), 臨界電流 j_c の磁場角度依存性 (上段右), 試料断面の透過型電子顕微鏡像 (下段) [116]. O-Ba-122 SL は母物質 BaFe_2As_2 と超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超格子で, STO SL は絶縁体 SrTiO_3 と超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超格子を表す.

性を示す。即ち、 $H \parallel c$ のとき j_c が最も小さく、 $H \parallel ab$ のとき最も大きくなるさらに、O-Ba-122 SL では、 $H \parallel c$ と $H \parallel ab$ の両方で j_c が極大値をとっている。これらの結果は超格子化により臨界電流密度の磁場方向の異方性を制御できることを示している。

1.4 これまでの成果

前田研究室では鉄系超伝導体の発見以来、接合や人工超格子への応用を目指し、バルクで最も T_c が高いと考えられている組成 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の薄膜作製の研究を行ってきた。以下では、本研究開始時点での研究成果について述べる。

1.4.1 酸化物基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜

酸化物基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の超伝導特性

最適な基板材料を明らかにするために、様々な酸化物基板に $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ を成膜した [117]。このとき使用した基板は、 MgO 、 LaAlO_3 (LAO)、 SrTiO_3 (STO)、 LaSrAlO_4 (LSAO)、 LaSrGaO_4 (LSGO)、イットリア安定化ジルコニア (YSZ)、 $(\text{LaAl})_{0.7}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.3}\text{O}_3$ (LSAT)、 Al_2O_3 の 8 種類である。LSAO 及び LSGO は (001) 面、 Al_2O_3 は (0001) 面、それ以外の基板は (100) 面上に成膜し、膜厚は約 50 nm とした。

図 1.20 に 8 種類の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の X 線回折の結果を示す。六方晶である Al_2O_3 を含めた全ての基板で c 軸配向した薄膜が得られた。一方、面内の配向性は基板材料により異なり、(1) 101 反射の ϕ スキャンで明確な 4 回対称が観測された MgO 、LAO、STO、(2) 弱い面内配向性を示した LSAO、LSGO、(3) 面内配向を示さない YSZ、LSAT、 Al_2O_3 の 3 つのグループに分けられる。グループ (1) はエピタキシャル成長をしているが、面内の格子定数は $a \sim 3.80 \text{ \AA}$ でバルクとほぼ同じであり、すでに緩和したためかエピタキシャル歪みは入っていない。

図 1.21 に 8 枚の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を示すが、その振舞いは面内配向性と対応している。 MgO 、LAO 及び STO 上の薄膜は比較的低温まで金属的な振舞いを示し高い超伝導転移温度を示す。LSAO 及び LSGO 上の薄膜は低温で電気抵抗率が大きく上昇し、超伝導転移を示すものの 2 K 以上でゼロ抵抗を示さない。LSAT、YSZ、 Al_2O_3 上の薄膜は、絶縁体的な電気抵抗率の温度依存性を示し 2 K 以上で超伝導転移を示さない。面内配向性が良いものは、超伝導特性も良いことがわかる。

基板による面内配向性の違いの原因について調べるために、透過型電子顕微鏡により基板と薄膜の界面の観察を行った。図 1.22 にの断面の透過型電子顕微鏡像を示す。超伝導特性の良い LAO、 MgO 及び STO 上の薄膜では、基板・薄膜界面は急峻で、化学反応層は見られない。一方、超伝導特性の悪い YSZ 上の薄膜では、基板・薄膜界面にアモルファス状の化学反応層が見られる。この化学反応層は基板ではなく薄膜側にある。エネルギー分散型 X 線分析による組成分析によると、界面に化学反応層のある試料では、基板から薄膜に酸素が侵入していることがわかった。

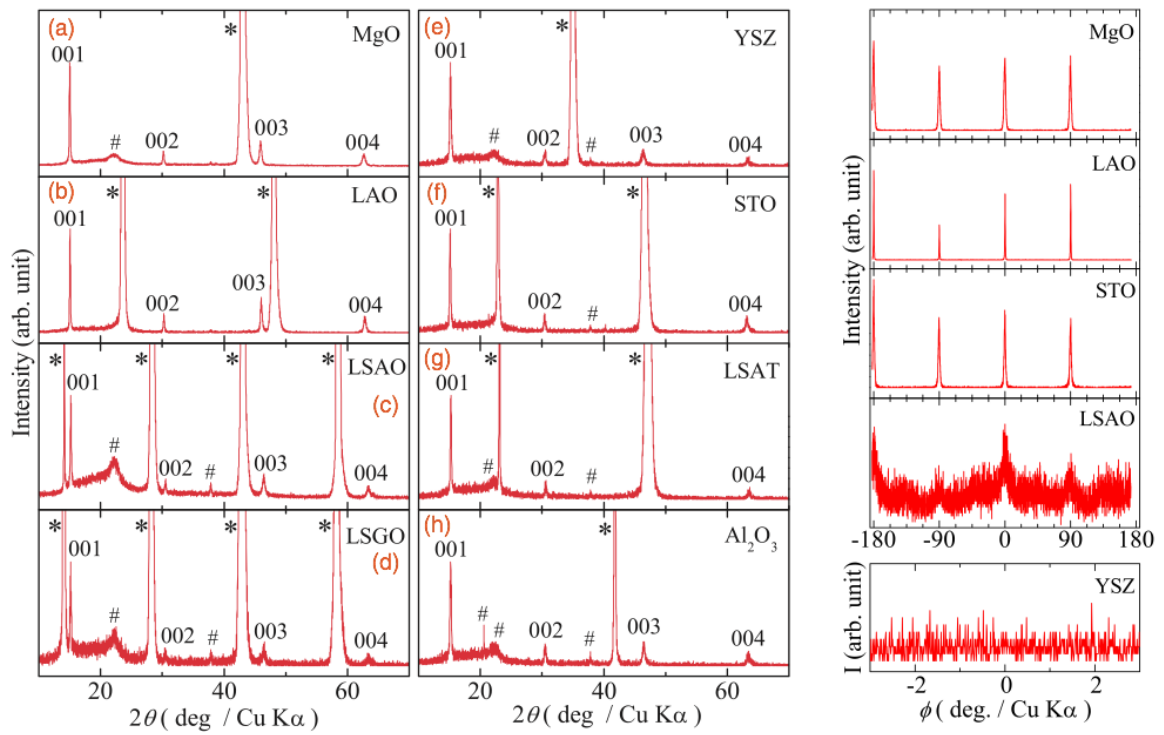


図 1.20: (左) 8 種類の酸化物基板上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の XRD パターン. (右) 101 反射の面内 XRD パターン (ϕ スキャン).

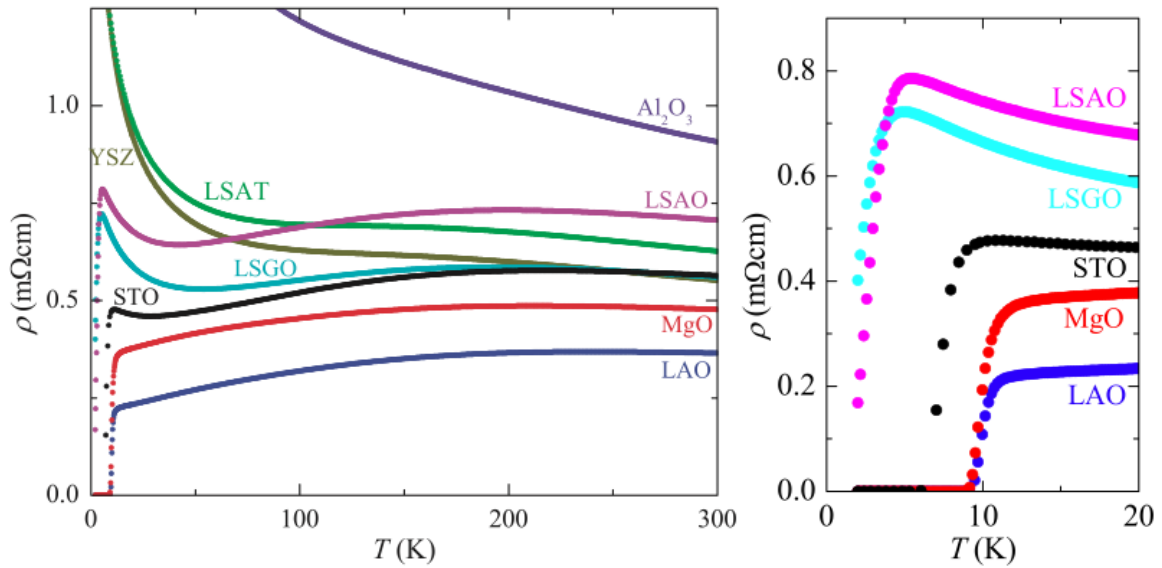


図 1.21: (左) 8 種類の酸化物基板上的 FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜の XRD パターン. (右) 101 反射の面内 XRD パターン (ϕ スキャン).

酸化物基板上的 FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の Hall 効果

MgO 及び LSAO 基板に様々な膜厚 (50 nm ~ 350 nm) の FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜を製作し, Hall 抵抗率の測定を行った [119]. これらの薄膜を, 電気抵抗率の温度依存性から以下のように 3 つのグループに分ける. 即ち (1) 電気抵抗率の温度依存性は低温まで金属的で高い超伝導転移温度を示すもの, (2) 電気抵抗率の温度依存性は高温では金属的だが, 低温で抵抗率が上昇するもの, (3) 絶縁体的な電気抵抗率の温度依存性を示すものである (図 1.23 左).

これらの薄膜の Hall 抵抗率の測定を行い, 低磁場での Hall 係数を見積もった. 低磁場の値を用いるのは, FeSe_{0.5}Te_{0.5} はマルチキャリアであり Hall 係数に非線形性が現れるためである. 図 1.23 右はこれらの薄膜の Hall 係数の温度依存性である. およそ 150 K 以上では $R_H \sim 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ で, ほとんど温度依存性を示さないことは全ての薄膜で共通であるが, 低温の振舞いは異なっている. グループ (1) は温度の低下とともに R_H は減少し符号が反転する. グループ (2) は R_H は温度の低下とともに一度減少するがその後増大し, 20 K では正の値を取る. グループ (3) はグループ (2) と似た振舞いを示すが, 低温での増大が更に大きい. Hall 係数が温度依存性を示すのは, 電子及びホール移動度が複雑な温度依存性を示すためだと考えられる. 経験則としてこれらの結果から言えることは, 低温で R_H がゼロに近いこと, 即ちホールだけでなく電子も低温で遍歴性をもつことが高い転移温度を実現するために重要であると

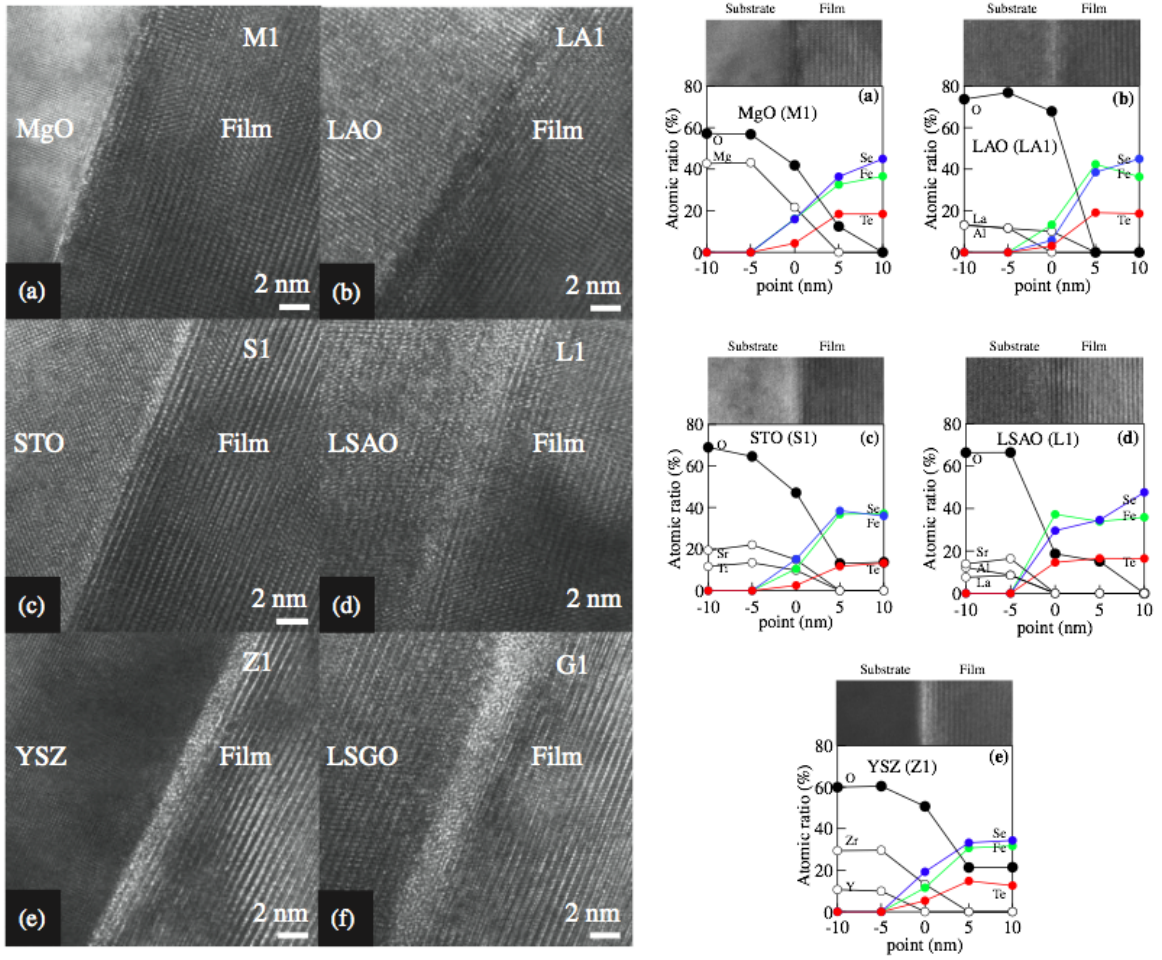


図 1.22: 酸化物基板上的 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の断面の透過型電子顕微鏡像及び組成分析の結果 [118].

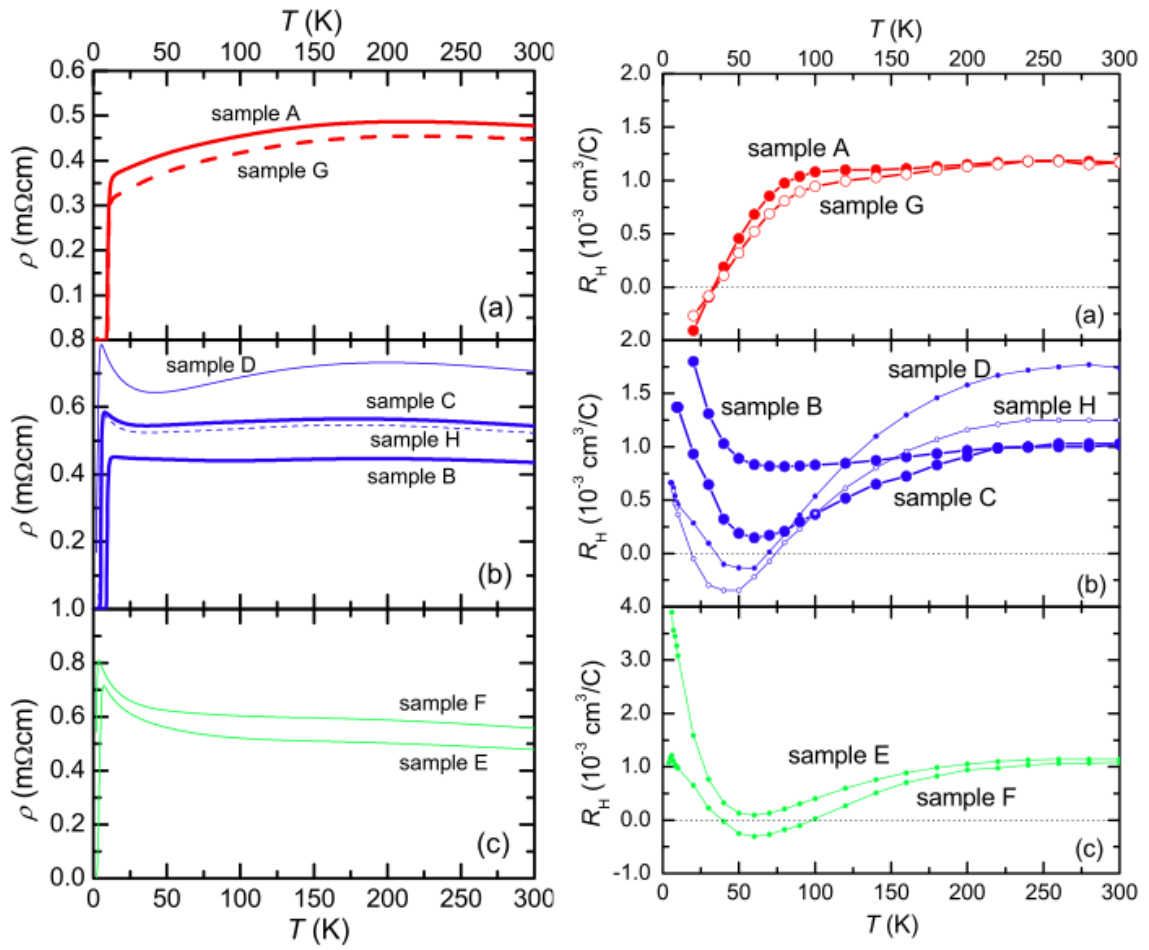


図 1.23: 酸化物基板上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率及び Hall 係数の温度依存性 [119].

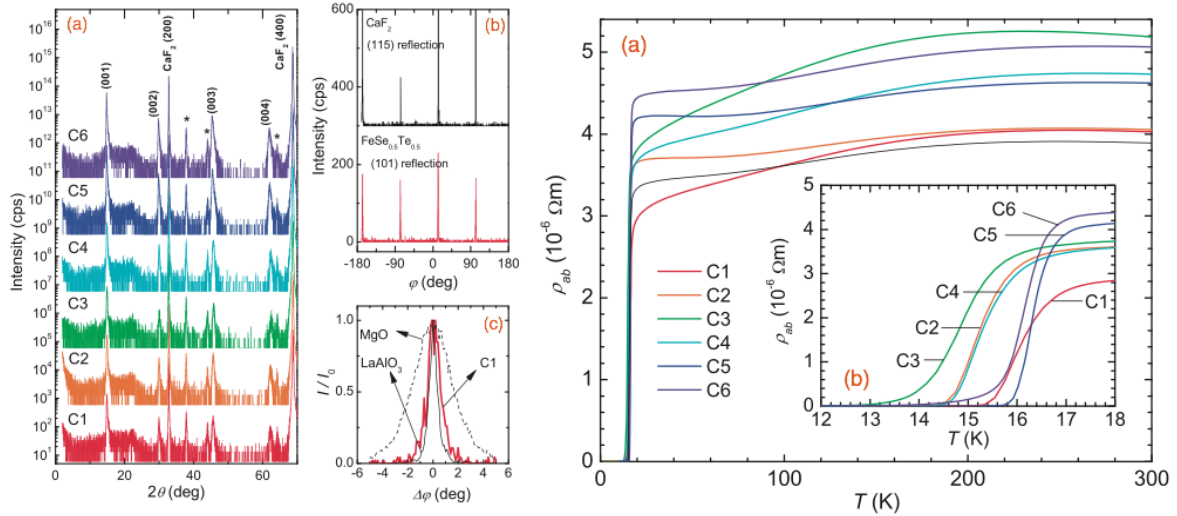


図 1.24: CaF_2 基板上的の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の XRD パターン及び電気抵抗率の温度依存性 [120].

いうことである.

1.4.2 CaF_2 基板上的の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜

薄膜への酸素の侵入が超伝導特性に悪影響を及ぼすことが分かったが, 酸化物基板では酸素の侵入の可能性が排除できないため, 非酸化物であるフッ化物基板 CaF_2 に着目した [120]. X 線回折実験から, CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜はエピタキシャル成長 (film[001] \parallel CaF_2 [100], film[100] \parallel CaF_2 [110]) することがわかった. CaF_2 の面内格子パラメータは $a/\sqrt{2} = 3.863 \text{ \AA} > a_{\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{bulk}}$ であるが, 驚くべきことに薄膜の a 軸長は $a = 3.74 \sim 3.77 \text{ \AA}$ でバルクの a 軸長より短くなっている. CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性を図 1.24 に示す. これらの薄膜は酸化物基板上の薄膜より高い超伝導転移温度を示し, さらに一部はバルク結晶よりも高い転移温度を示す. この転移温度の上昇は面内圧縮歪みによるものと考えられる.

CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜における圧縮歪みの原因について調べるために, 透過型電子顕微鏡により基板と薄膜の界面の観察を行った. 図は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の断面の透過型電子顕微鏡像である. 基板・薄膜界面に白い筋が観測され, 界面で化学反応が起きていることがわかる. この化学反応層は, 酸化物基板上の薄膜のときとは異なり, 基板側である. 組成分析によると薄膜の Se^{2-} と基板の F^- が相互拡散していることがわかった. この F^- の侵入が a 軸長の収縮と関係していると考えられる. F^- イオンの方が Se^{2-} イオンよりも小さいので, 化学圧力で a 軸長が収縮したという可能性も

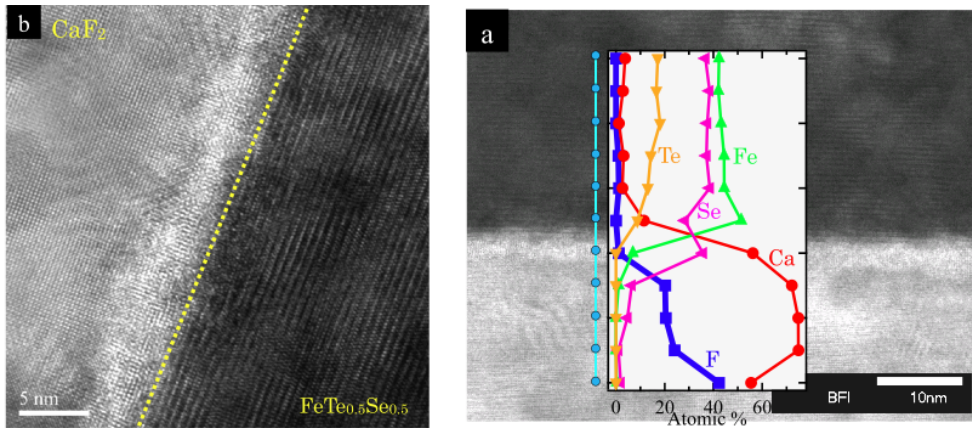


図 1.25: CaF_2 基板上的の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の断面の透過型電子顕微鏡像と組成分析の結果 [120].

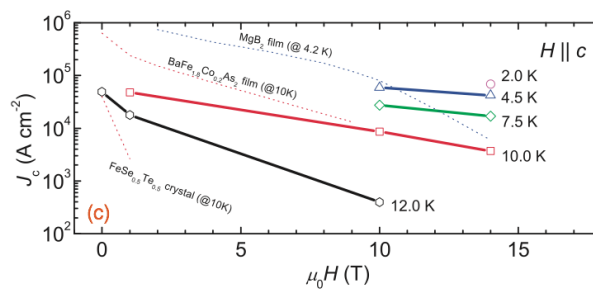


図 1.26: CaF_2 基板上的の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の臨界電流密度の磁場依存性 [120].

あるが、相互拡散は界面近傍のみで起きているので、これは考えにくい。もう一つ考えられる可能性は、成長初期段階で Se サイトを F で置換されて a 軸長が短い $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ が成長し、その上にエピタキシャルに $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ が成長することで、面内圧縮歪みを受けた $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜ができたという可能性である。

CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の線材応用へのポテンシャルを調べるために、臨界電流密度 j_c の測定を行った。臨界電流密度は、 $1\mu\text{Vcm}^{-1}$ の電場が現れるときの電流密度で定義する。図は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の臨界電流密度の磁場依存性である。 CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜は 10 K でバルク単結晶 [121] よりも 1 桁高い j_c を示し、高磁場では $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ 薄膜 [122] と同程度の j_c を示す。驚くべきは $\mu_0 H = 10$ T 以上の磁場領域で j_c の抑制が非常に小さいことである。 $T = 4.5$ K, $\mu_0 H = 14$ T において、 $j_c = 4.2 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ であり、この値は MgB_2 薄膜 [123] よりも 1 桁近く大きい。これらの結果は CaF_2 が $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の基板材料として最適であることを示している。

1.5 目的

これまではバルクで最も超伝導転移温度が高いと考えられている組成 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 付近しか注目していなかったが、前節で述べたように、これまでの研究で CaF_2 は $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の基板材料として最適であることがわかった。そこで本研究では、一度原点に立ち返り、 CaF_2 基板を用いて $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域を調べ直すことを目的とした。

鉄系超伝導体の発現機構を解明するためには、鉄系超伝導体の中で最も単純な構造を持つ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の物性を明らかにすることが重要である。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は、 $x \geq 0.5$ の領域は大きな単結晶が容易に得られることから、発見当初から精力的に研究がなされてきた。しかし、少なくとも本研究開始時点では、エンドメンバーの FeSe は単結晶作製方法が確立しておらず、また、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の領域に関しては、試料合成に成功したという報告は全くなかった。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}(\text{H,F})_x$ の超伝導のダブルドーム構造の発見 [18] などが示すように、非従来型の超伝導体を研究するためには、温度対ドーピング量平面の電子相図の完成が非常に重要である。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ではその電子相図の半分がわかっていない状態であり、相図の完成は最重要課題と言える。一般に薄膜堆積は非常に高い過飽和度で成長する非平衡成長プロセスであり、また基板との格子のミスマッチを感じながら成長するため、バルクで熱平衡プロセスでは作製できないような準安定な結晶構造を持つ物質を作製することが可能となることがある。そのため薄膜堆積法を用いれば、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) の単結晶試料を作製できる可能性がある。

本研究により、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域の単結晶試料の合成に成功し、電子状態相図が完成したので、次は $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を用いた人工超格子の作製を試みた。薄膜堆積法では、条件によっては目的物質を一層ずつ一層ずつ積層していく（レイヤー・バイ・レイヤー成長）ことが可能である。これを応用して、異なる物質を交互に積層させることで新物質を自由にデザインすることができる。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ はブロック層を持たず、2次元伝導面のみからなるため、鉄系超伝導体を用いた人工超格子の構成物質として最適である。そこで本研究の2つ目の目的は、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を用いた人工超格子薄膜を作製することである。

銅酸化物高温超伝導体では、ユニットセル内（正確には各ブロック層間）にある CuO_2 の伝導面の枚数が1枚、2枚、3枚と増えていくと超伝導転移温度 T_c もそれに従い上昇することが経験的に知られている。銅酸化物系と同じ2次元伝導面を持つ鉄系超伝導体ではどうであるかは興味のある問題であるが、鉄系超伝導体では FeAs (FeSe) 伝導面の数が1枚の物質しか見つかっていない。本研究が完成すれば、この問題の答えが得られる可能性がある。

また銅酸化物超伝導体の伝導面の枚数と T_c の関係を議論するに当たって、以下の2つの問題が存在する。

- CuO_2 は化学量論比通りの組成では絶縁体であり、超伝導を示すためにはキャリ

アをドーピングする必要がある。CuO₂ 面への直接的な化学ドーピングでは、ドーパントの不純物散乱により超伝導が破壊されてしまう。またスペーサー層からの間接ドーピングをすると、キャリア密度の不均一という問題が生じる。

- 複数の CuO₂ 面からなる層があるときその端の CuO₂ 層には頂点酸素が入る。頂点酸素の存在はその CuO₂ 面の超伝導に強い影響を与えるため、内部の CuO₂ 面と端の CuO₂ 面とで超伝導特性が不均一になってしまう。

一方、鉄系超伝導体 FeSe に関しては化学量論比通りの組成で超伝導を示す上、頂点酸素のような界面特有の問題はない。従って伝導面の枚数と超伝導の関係を調べる上で FeSe_{1-x}Te_x は超伝導層材料として最適であると言える。また SrTiO₃ と FeSe の界面において非常に高 T_c を持つ超伝導の可能性が報告されているが、この界面超伝導を線材に応用することを考えると FeSe_{1-x}Te_x の超格子作製技術の確立は非常に重要な課題であると言えよう。

本研究では、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて FeSe_{1-x}Te_x 薄膜 (特に $0 \leq x \leq 0.4$) や超格子薄膜を作製し、テラヘルツ伝導度や Hall 伝導度などの輸送特性の測定を行った。また、超格子薄膜を作製するにあたって、反射高速電子線回折 (RHEED) の回折強度振動をリアルタイム解析や、ターゲット (薄膜原料) の交換と成膜が PC による自動制御できるよう装置を拡張した。

第2章 実験方法

前章で述べたように本研究の目的は、鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の高品質薄膜・超格子薄膜の作製及びそれらの物性測定である。本章では、薄膜試料の作製方法及び輸送特性の測定方法について詳細に述べる。

2.1 薄膜作製方法

本研究で用いた薄膜試料はパルスレーザー堆積法 (PLD 法) により作製した。この節では薄膜作製方法について述べる。まず本研究で用いたパルスレーザー堆積法 (PLD 法) の概略について述べたあと、薄膜の特性評価の方法について述べる。

2.1.1 パルスレーザー堆積法の概略

パルスレーザー堆積法 (PLD 法) は、真空チャンバー内に設置した原料物質 (ターゲット) に高出力のパルスレーザー光を照射することで、原料物質をアブレーションし、対向する基板に薄膜を堆積させる成膜手法である (図 2.1)。PLD 法の特徴を以下に挙げる [124]。

- ターゲットと薄膜の組成のズレが小さい。
- MBE 法と異なり広範囲のガス圧領域で使用可。
- ターゲットの交換が容易で、in situ で異種薄膜の積層が可能。
- 光プロセスなので不純物による汚染が少ない。
- ドロップレットと呼ばれる液滴状物質が飛来し薄膜表面の平坦性を損ねる。
- 間欠的なレーザーパルスの短時間間に多数の粒子が飛来するし、一時的に過飽和度が非常に高い状態になるため、成膜温度を高くする必要がある。

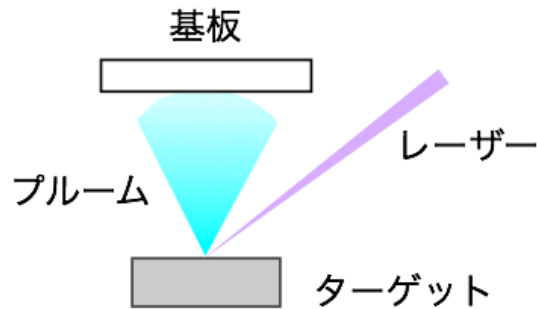


図 2.1: パルスレーザー堆積法 (PLD 法) の概念図.

最後の2つの特徴はPLD法の短所である。超格子の作製には薄膜の平坦性が非常に重要になってくるので、ドロップレットの生成は超格子の特性に大きな影響を及ぼすと思われる。本研究では、積層材料の探索及び成膜条件の最適化から始める必要があるため、試料作製の容易さを考えると、PLD法の方が本研究では圧倒的に有利である。

2.1.2 本研究で用いたパルスレーザー堆積装置

この小節では、本研究で用いたPLD装置の構成について述べる。本研究の目的の一つである超格子薄膜の作製のためには、マルチターゲット機構及びRHEEDによる成膜中リアルタイムの薄膜表面分析は必須である。しかし、本研究開始時点で所有していた成膜チャンバーは、マルチターゲット機構は有していたが、RHEEDのための電子銃及び蛍光スクリーンのポートが無かったため、新しい成膜チャンバーを導入する必要があった。そこで新旧成膜チャンバーの構成についても述べる。

パルスレーザー

本研究ではKrFのエキシマレーザー (COMPex201, Lambda Physik) を用いた。レーザー光の波長は248 nmである。ターゲットにレーザー光が当たると原子・分子がエネルギーをもらい励起される。このとき十分なエネルギーをもらったものは、そのままターゲット表面を飛び出す。また十分なエネルギーのないものは、その励起エネルギーは熱に変換されるため、ターゲット表面は加熱され蒸発する。一般にこの2つのアブレーション機構があると考えられるが、その割合はレーザー光の波長により異なる。

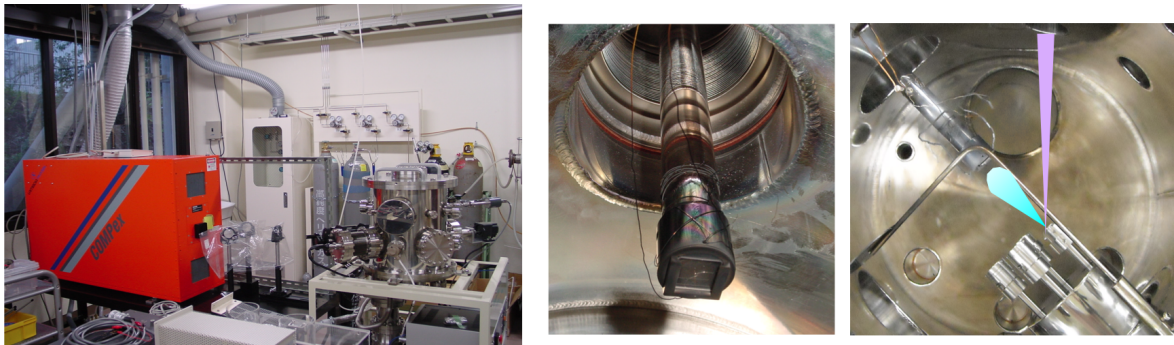


図 2.2: 旧チャンバー系の写真.

旧成膜チャンバー

旧成膜チャンバーは、基板ホルダと赤外線加熱機構と真空排気系にレーザー入射窓が付いた非常に簡単なものである (図 2.2)。基板は 12mm 角ほどのインコネル板に銀ペーストで接着し、石英ロッドの先に付いたホルダー (図 2.2 中) にセットする。ターゲットホルダーは 4 つのターゲットをセット出来る。このチャンバーの欠点として、(1) 予備室がなく、サンプル交換の度に真空を破る必要があること、(2) チャンバー上部の非常に大きい蓋を開閉するため、非常に大きな O リングを使用しており、それだけ真空度が低い (最高到達圧力 1×10^{-6} Torr) こと、(3) RHEED のための電子銃及び蛍光スクリーンを設置するポートがないことが挙げられる。第 3 章で示す FeSe 薄膜はこのチャンバーを用いて作製した。

新成膜チャンバー

超格子の作製のために新しいチャンバーを導入した (図 2.3)。ターゲットホルダは旧チャンバーと同様に 4 つのターゲットをセットできる。ターゲットの回転 (交換) はステッピングモータを用いて PC で制御できるようにした。RHEED 測定のために電子銃と蛍光スクリーンを設置し、また回折強度解析のためにスクリーンの前に CCD カメラ (Basler 社, acA645-100gm) を設置し、暗幕で覆った。このカメラは蛍光スクリーンの発光色である緑に対して最も高い感度を持つモノクロカメラである。撮影した画像は GigE インターフェイスを介して PC に取り込まれる。基板ホルダは 10 mm 角の Ni の板で、これに基板を銀ペーストで固定し、図 2.3 (右下) の左下のようなホルダ (以下、ホルダ 2 と呼ぶ) に入れる。チャンバーの加熱空間にはこれらを反対に向けてセットし、基板ホルダの裏側から加熱することになる。そのとき基板及び基板ホルダが落ちないように、金属マスクまたは板バネを用いる。金属マスクや板バネはネジでホルダ 2 に固定する。作製した薄膜の輸送特性を測定するとき、マスクを使用して 6

端子形状にしておく形状因子の計算が楽になる。しかし、通常の金属マスクを用いると、基板すれすれに入射する電子線を遮ってしまうために、RHEEDの評価ができない。そこで、RHEED測定が必要な場合には、図2.3（右下）の右下のような金属マスクを使用した。増設・改良を重ねて最終的に完成したPLDシステムは図2.4の用になっている。

新チャンバーの真空系を図2.5に示す。成長室と予備室はゲートバルブで仕切られており、サンプル交換の度に成長室を大気暴露する必要がない。このロードロック機構により、成長室の真空度を破らず、基板の移送が可能である。通常成長室の真空度は 2×10^{-8} Torrである。この真空度の値はそれほど高くないが、これはレーザーの入射窓の合成石英をOリングでシールしているためである。FeSe_{1-x}Te_xの成膜には高い繰返し周波数を用いていて、そのため入射窓のレーザーによる劣化が早いので、その度にガasketを交換するよりはOリングシールを用いる方が良いと考えたのである。

2.1.3 ターゲットの作製

本研究で用いたFeSe_{1-x}Te_xターゲットの作製方法について述べる本研究以前のターゲットは、粉末原料を錠剤化し焼結した多結晶体を用いていた[125]。しかし、原料の混合・錠剤化等の作業をAr雰囲気グローブボックス中で行っても、特にFeが非常に酸化されやすいため、どうしても多結晶ターゲットの純度は下がってしまう。そこで本研究では、Feの酸化を抑制するために、表面積の小さい粒状原料（フルウチ化学Fe(5N), Se(6N), Te(6N))を用いた。本研究では作製方法の異なる2種類のターゲットを用いた（図2.6）。

1. 粒状原料を石英管に2重に真空封入し1000度まで加熱することで、溶かし固める。この時、外側の石英管の中にゲッターとしてZrを入れる。2重に封入するのは、冷却時に試料の膨張により石英管が割れることがあるからである。溶かし固めた塊を、ターゲットホルダと同じサイズになるように内径10mmの石英管に入れ、再び2重に真空封入して加熱し、溶かし固める。原料の秤量等の作業はAr雰囲気グローブボックス中で行い、真空封入時も一切大気暴露しないで行う。2度焼成を繰り返すのは、1度目の焼成では塊に気泡が多く入るが、2度目ではこれをいくらか抑制できるからである。最後に試料をダイヤモンドカッターで適当な厚さにカットする。この時、潤滑剤としてグリセリンを用い、カット後試料はアセトンで洗浄する。
2. 1度目の焼成までは1.と同様に行い、溶かし固めた塊を乳鉢で砕いて、錠剤成型器に入れプレス機で錠剤化する。この錠剤を石英管に真空封入して700度で24時間程度焼成する。原料の秤量からここまでの作業は一切大気暴露せずに行う。

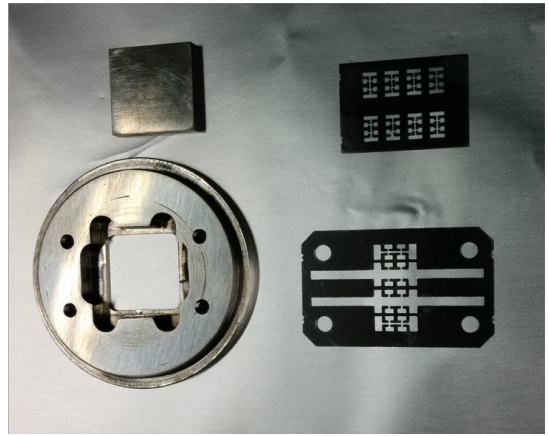
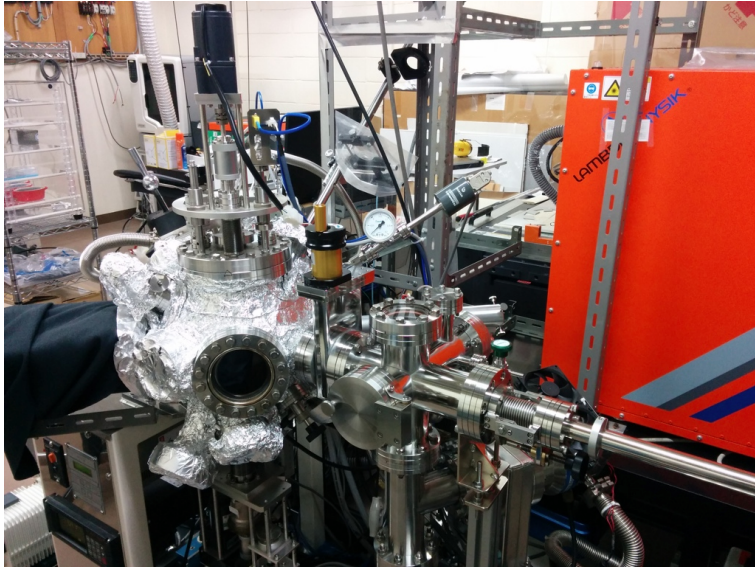


図 2.3: (左上) 新チャンバー系の写真, (右上) RHEED 用の蛍光スクリーンと CCD カメラ, (左下) ターゲットホルダと加熱空間, (右下) 基板ホルダと金属マスク.

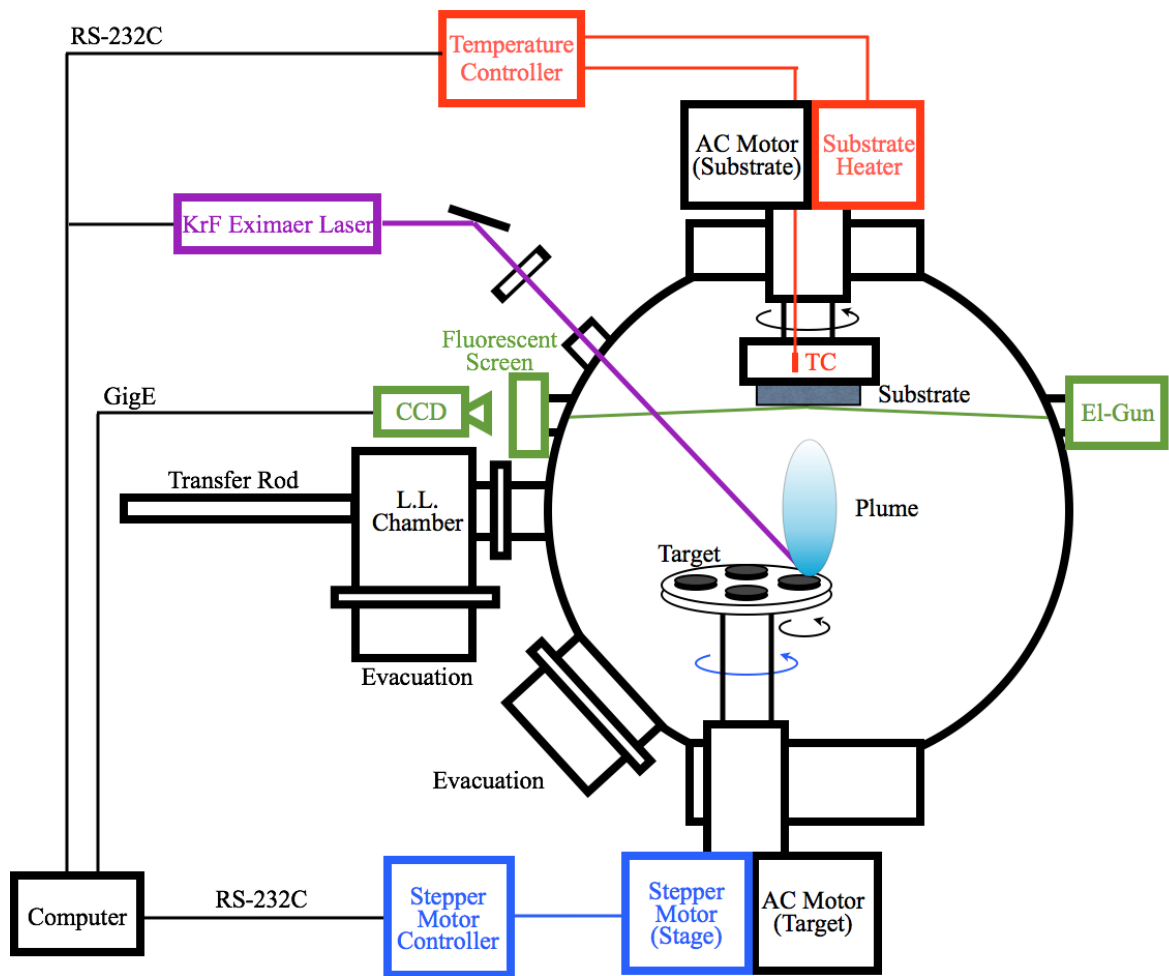


図 2.4: 本研究で用いた PLD システム。

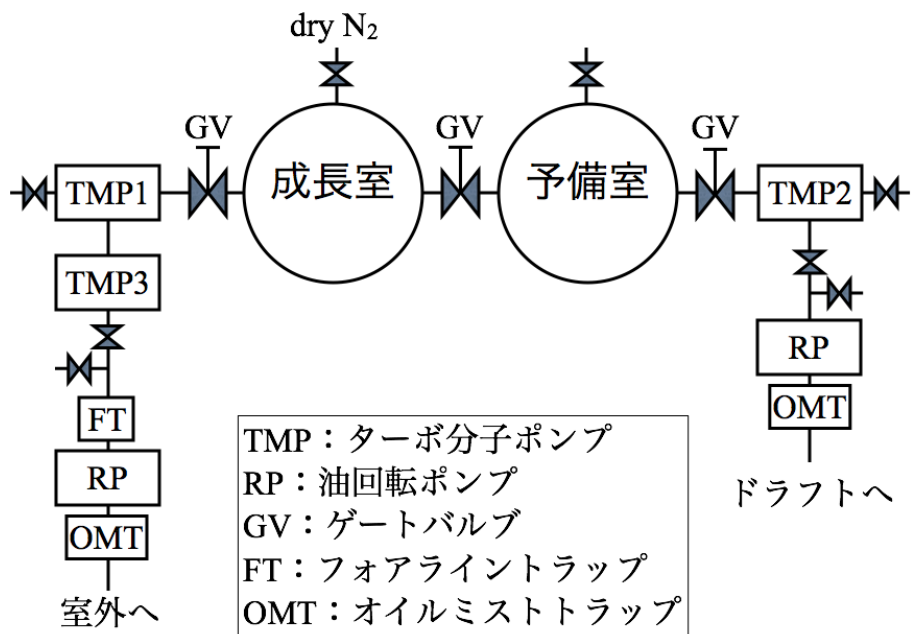


図 2.5: 新 PLD チャンバーの真空系の概略図.

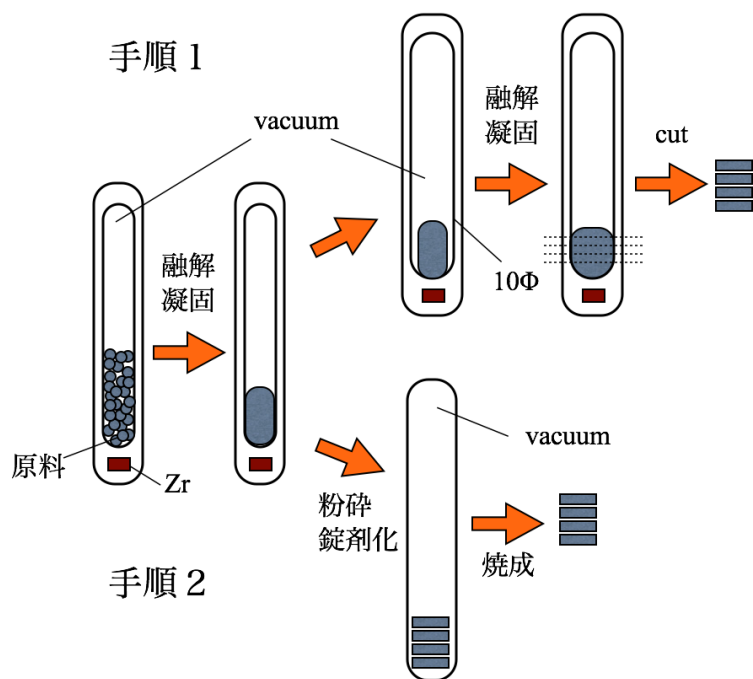


図 2.6: 本研究で用いたターゲットの 2 つの作製方法.

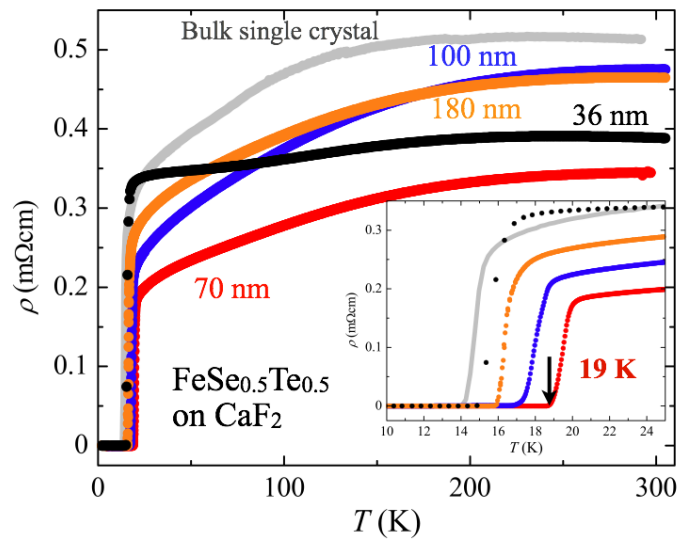


図 2.7: 新しい方法で作製したターゲットを用いて成膜した、様々な膜厚の CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性.

試料の組成によっては溶かし固めた塊は非常に固く、乳鉢で砕くのはかなり手間のかかる作業であり、方法 1の方が簡便ではあるが、組成の均一性及び平坦性は方法 2の試料の方が良い.

本研究においてターゲットの改良が非常に重要な鍵である. 実際、この新しい方法で作製した CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜は以前と比べ超伝導特性が向上し、超伝導転移温度は $T_c^{\text{zero}} \sim 19 \text{ K}$ まで上昇した. この値は、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜において本研究開始時点で報告されていた最も高い T_c の値 [78, 80] とほぼ同じである.

2.1.4 成膜の手順

次に成膜の手順について述べる.

1. 基板及び基板ホルダーは使用直前にアセトンで超音波洗浄器を用いて洗浄する. 基板は銀ペースト (SPI Supplies 社, 5063-AB) を用いてホルダーに固定する.
2. 銀ペーストが固化したらチャンバーにセットし、真空引きする.
3. 10~20 分程度待った後、(メインチャンバーに移送し)、加熱を開始する.
4. 成長温度で 1~2 時間程度待機して、基板を脱ガスする.

5. 電子銃の出力が安定するまで時間がかかるので、成膜 30 分前くらいに電子線を出してエージングしておく。
6. 成膜前にターゲットをレーザーで少しの間アブレーションして表面のゴミを飛ばす。
7. 成膜する。必要があれば RHEED の像の観察をする。
8. 成膜が終わったら、ヒーターを切って、室温付近まで温度が下がったら取り出す。

2.1.5 薄膜の特性評価

薄膜の特性評価に用いた反射高速電子線回折及び X 線回折について述べる。

反射高速電子線回折 (RHEED)

反射高速電子線回折は薄膜の表面構造のその場観察手段として最も普及した手法である。反射高速電子線回折では通常、10 ~ 50 kV で加速した電子を用いる。25 keV の電子線の波長は 0.077 Å である。低速電子線と違い、試料中の電子の平均自由行程は数十 nm と長いですが、試料表面に対してごく浅い角度で入射させることで侵入深さを抑え、表面敏感なプローブとして用いることができる。また、電子線は蒸着の過程に影響しないため、成長の試料の表面構造のその場観察が可能である。

試料の平坦性に応じて RHEED 像は変化する。図 2.8 に種々の表面状態に対応する RHEED 像の例を模式的に示す。ステップの高さ (凸凹の高低差) を h 、ステップ (凸凹の山) の幅を l とすると、逆格子点は表面に平行な方向へ $2\pi/l$ 伸び、表面に垂直な方向には $2\pi/h$ 伸びる。

1. 表面の凹凸が激しい場合逆格子点は表面に平行な方向に伸びるため、エバルト球が逆格子点を横切る度合いが増える。そのため各ラウエゾーンの付近に多数の回折線が現れる。(図 2.8(a))
2. 原子層レベルのステップが多数存在する場合逆格子点は表面に平行な方向にも垂直な方向にも伸びるため、ゼロ番目のラウエゾーンでは、エバルト球との交点が表面に垂直な方向につながる。即ちストリーク状の回折パターンが現れる。(図 2.8(b))
3. 原子層レベルで平坦な場合 (2) から平坦性を増していくと、逆格子点は表面に平行な方向の広がりが小さくなっていく。そのためゼロ番目や 1 番目のラウエゾーンにのみ回折線がスポット状に現れる。(図 2.8(c))

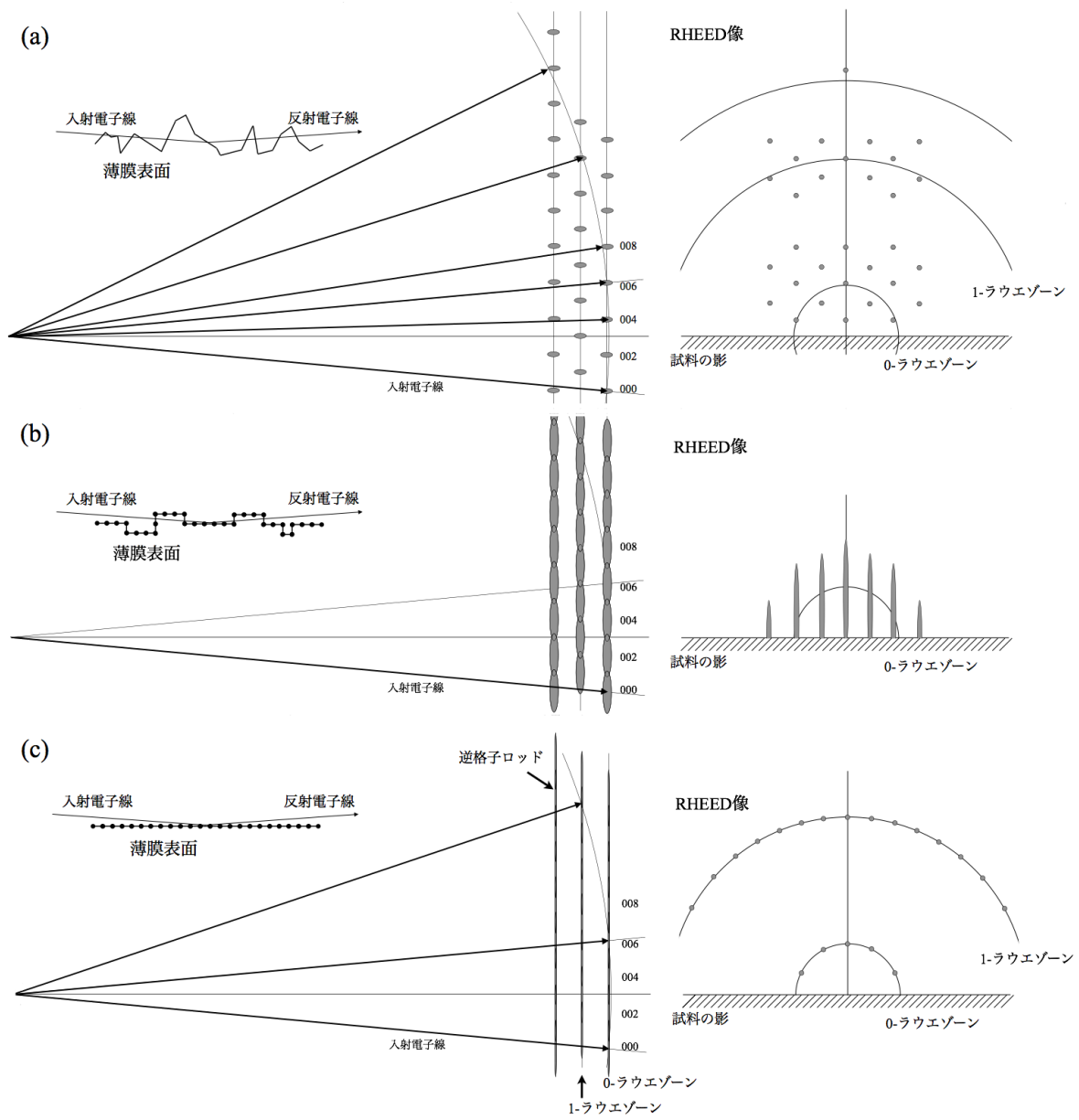


図 2.8: 試料の平坦性と RHEED 像. (a) 表面の凹凸が激しい場合. (b) 原子層レベルのステップが多数存在する場合. (c) 原子層レベルで平坦な場合.

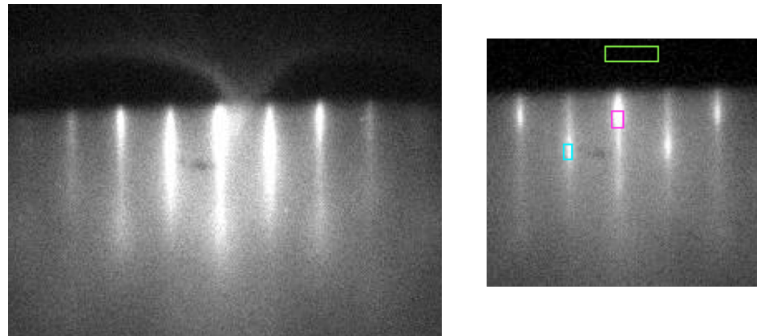


図 2.9: RHEED スクリーンに現れるプルームの影響。緑の四角形内の輝度を評価しプルームの影響が小さいものだけを取り出す。

4. 試料がアモルファスの場合ぼやけたハロー状のパターンを示す。

反射高速電子線回折の特徴の一つは、薄膜の成長をモニターできることである。平坦な層の上に新しい層が成長し始めると、始め電子線の回折強度は低下するが、次第に表面の被覆率が上昇してくると、回折強度も再び増大する。即ち、表面被覆率の相対変化に対応して、回折強度が周期的に振動する。これを観測することで、薄膜の成長レート及び被覆率がわかる。当然、振動解析が可能であるのは薄膜の成長モードがレイヤー・バイ・レイヤーの成長モードの時のみである。

RHEED 強度の振動解析は、数単位格子厚さずつ積層する必要のある超格子薄膜を作製するときには特に重要である。そのため本研究では RHEED の回折強度振動をリアルタイムで解析するためのプログラムを作成した。PCに取り込まれた画像の、ある領域の輝度の変化をリアルタイムで解析し、プロットするように LabVIEW でプログラムを作成した。PLD 法での成膜中は、レーザーがターゲットに当たる度にプルームからの電子が蛍光板に映るため (図 2.9)、プルームの影響のない画像を選び出して解析する必要がある。RHEED 強度振動解析を行った時のレーザーの繰返し周波数は最大で 10 Hz であったので、カメラのフレームレートは 40fps に設定し、一度に 4 枚の連続画像を取り込んでプルームの影響が最も小さいもの (図 2.9) を取出し、その画像を強度解析するようにした。

X 線回折

作製した薄膜の構造解析 (格子定数の評価) には X 線回折を用いた。本研究で用いた X 線は Cu の $K\alpha$ 線 ($K\alpha_1$ 線) でその波長は 1.5418 \AA (1.54056 \AA) である。一般的には、陽極で発生させた熱電子を加速し、陰極の金属に衝突させることで X 線を発生させるが、生じた X 線には陰極の金属に応じた特性 X 線と白色 X 線が含まれる。フィ

ルタや単結晶からの回折（例えばGe(220)など）を利用したモノクロメータを用いることで単色化する。薄膜試料の場合、基板による回折強度が非常に大きいため、単純なフィルタではカットしきれなかった $K\beta$ 線や白色X線がバックグラウンドに現れることがある。そのため薄膜試料の測定、特に単純な $\theta - 2\theta$ 測定などの対称配置の測定の場合は、Ge(200)単結晶モノクロメータ等を用いるのが一般的である。

本研究で作製した薄膜は正方晶で、 c 軸配向しているので、 c 軸長は $2\theta/\theta$ スキャンから求めた。面内格子定数 a の評価には、2つの方法を用いた。

・微小角入射 X 線回折 (GID)

薄膜表面に対するX線の入射角 ω を小さくして全反射させる。 $2 \times \omega = 2\theta$ を保ったまま、 $\phi - 2\theta_x$ スキャンを行い、直接($h00$)反射を観測する(図2.10中)。この測定配置の利点の一つは、入射角が小さいことでX線の侵入深さが浅いことである。これを利用すると、基板やバッファ層の影響を除いて、表面の薄膜の情報だけを選択的に取り出すことができる。ただし、本研究で測定した試料は全て、6端子形状になっており、基板面が表面に出ているため基板の回折ピークも観測される。そのため、基板と薄膜の面内格子定数が大きく異なる試料の測定に用いた。

・逆格子マップ測定

基板と薄膜の面内格子定数が近い場合は直接薄膜の($h00$)反射にアクセスすることは難しいので、(hkl)反射から面間隔を評価し、先に求めておいた c 軸長を用いて、 a 軸長を求めた。(hkl)反射の測定は非対称配置で行った(図2.10下)。面間隔の評価(回折ピーク位置の 2θ の値を求める)だけであれば、マップ測定をする必要はない。しかし、測定した(hkl)反射強度は非常に弱く、手動でスキャンを繰返しピークを見つけるよりも、一晚中測定を走らせて翌日強度マップのデータを得る方が効率的であると判断した。

透過型電子顕微鏡

基板薄膜の界面や超格子膜の各層の界面の様子を調べるために、薄膜の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。TEM測定は電力中央研究所一瀬中博士に依頼した。TEMは観察対象に電子線をあて、それを透過してきた電子が作り出す像を観測する手法である。TEMは実像と回折像を同時に得ることができるだけでなく、様々な分析装置、例えばエネルギー分散型X線分析装置などと併用することができるため材料評価のための非常に強力なプローブである。

試料から透過してきた電子線は凸レンズ(一般には磁界を利用したもの)により収束させられ像を作る(図2.11)。このとき、同じ方向に散乱(回折)した電子線は高焦点面において一点に交わることがわかる。即ち高焦点面にできる像は回折像である。

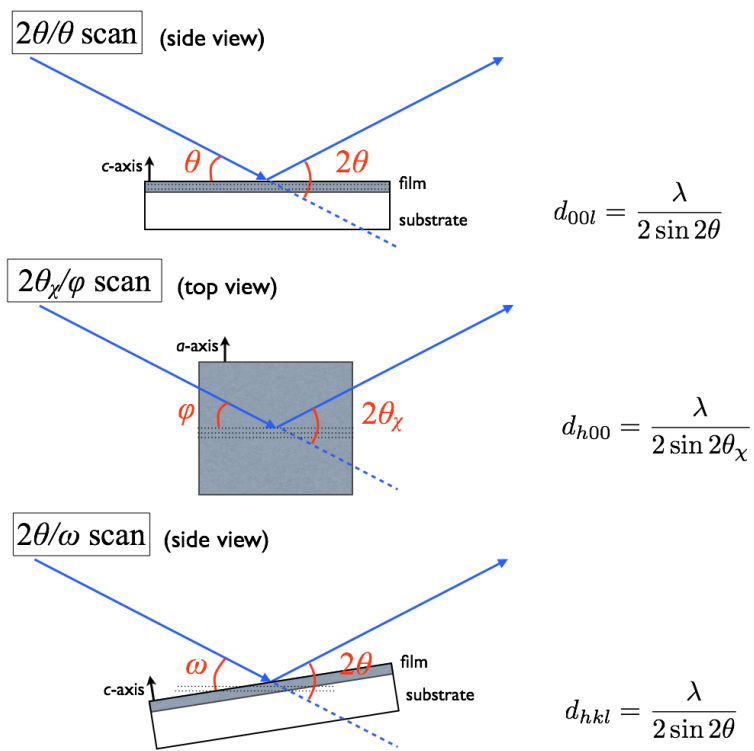


図 2.10: X線回折測定の設定。

凸レンズの倍率は大きくないので、実像または回折像をさらに数段の凸レンズで拡大する必要がある。TEMの特徴は実像または回折像に絞りを導入し、特定の場所の回折像（制限視野回折像）を得たりや特定の回折電子線を用いた結像することが可能である。特に、回折されずにまっすぐ透過してくる電子線を結像に用いた像は明視野像、用いない像を暗視野像と呼ばれる。明視野像（暗視野像）では原子のない部分が明るく（暗く）なる。

TEM像のコントラストの起源には、電子線の散乱や回折による強度コントラストと干渉による位相コントラストがある。通常の高分解能TEMで格子像（原子像）を得るためにはこの位相コントラストを利用する。このとき、像の解釈（どの点がどの原子に対応するか）はレンズの収差を考慮に入れたシミュレーションと比較する必要がある。この他に原子像を得るためによく用いられる方法の1つは、走査透過電子顕微鏡（STEM）による高角散乱環状暗視野法（HAADF：High-angle Annular Dark Field Image）である。STEMは通常のTEMと異なり、収束させ絞った電子線を試料上を操作して像を得る方法である。HAADFでは熱散漫散乱により高角に散乱された電子線を検出する。熱散漫散乱は、格子の熱振動を励起する散乱であり、その強度は原子量が大きいほど大きい。そのためSTEM-HAADFでは原子量に対応するコントラストが得られ、原子量が大きいものほど明るくなる。

TEM観察には、電子線の非弾性散乱や多重散乱を抑制するために、非常に薄く加工した試料を用いる必要がある。試料の薄膜化には集束イオンビーム（FIB）法やイオンミリングが用いられる。FIBの方が大きなイオンを用いてミリングするためダメージ層の影響が大きい。電子線を奥行方向の分解能はないため、ある程度の厚さの平均が観測される。

膜厚評価

作製した薄膜の膜厚は、電力中央研究所の段差計 Dektak 6 M stylus profiler を用いて評価した。基板が反っていることがよくあるため、薄膜の端の高さを評価した。測定は6端子形状の試料の電圧端子間の3箇所を行い、平均値を用いた。

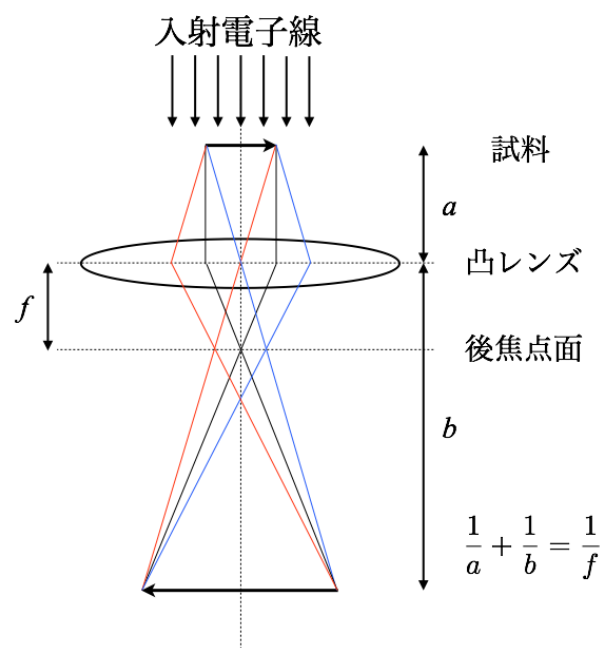


図 2.11: 凸レンズの特性.

2.2 輸送特性の測定方法

得られた薄膜の物性を評価するために直流電気抵抗率、磁気輸送特性（上部臨界磁場やホール係数）、テラヘルツ伝導度測定を行った。この節ではこれらの手法について説明する。

2.2.1 テラヘルツ伝導度測定

テラヘルツ波は一般に0.3-3.0 THzの周波数領域の電磁波を指し、赤外領域とマイクロ波領域の間にある。このエネルギー領域には超伝導ギャップがあるため、超伝導の研究に有効である。また超伝導状態でなくても鉄系超伝導体に関しては、常伝導状態の測定から反強磁性相に現れるディラック型の準粒子のダイナミクスを捉えることもできる有用なプローブと言える [43]。

テラヘルツ波の発生と検出

テラヘルツ波のエミッタ・ディテクタには様々なものがあるが、ここでは本研究で用いた半導体表面からのテラヘルツ発振及び光伝導スイッチによるテラヘルツ波検出について述べる。

・半導体表面からのテラヘルツ波発振

バルク半導体の表面にフェムト秒オーダーのパルス幅のレーザーを照射すると、半導体表面からテラヘルツ帯のパルス光が放射される。半導体表面からテラヘルツ波が発振されるメカニズムは、2つに分類され、これは用いた半導体の特性による。本研究で用いたInAsからのテラヘルツ波発振は、電子とホールの移動度の違いによるもので、Photo-Dember効果と呼ばれる [126]。表面の光励起キャリアが半導体内部に拡散するとき、電子とホールの移動度の差により、正味の電流が生じる。この電流の時間微分に対応するテラヘルツ電場が半導体表面から放射される（制動放射）のである。もう一つのメカニズムは、光励起キャリアが半導体の表面電場を感じて加速度運動することによるものである。半導体表面から発生するテラヘルツ波は、ポンプ光のエネルギーが強いほどその強度が大きくなる。

・光伝導スイッチによるテラヘルツ波検出

光伝導スイッチとは光伝導膜の上に図 2.12 のような形状の電極を付けたもので、光伝導アンテナとも呼ばれる。光伝導スイッチにパルス光を照射するとキャリアが励起されるが、これがテラヘルツ波の電場を受けることで電流が流れる。この電流を測定することでテラヘルツ波強度を得る。次に述べる時間領域分光のためには光励起キャリアの寿命はテラヘルツ光のパルス幅（ ~ 1 ps）よりも十分小さ

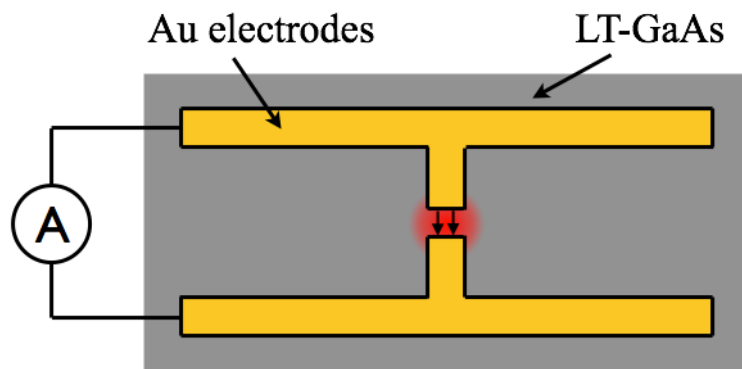


図 2.12: ダイポール型の光伝導スイッチ.

くなければならない。通常の半絶縁性 GaAs では光励起されたキャリアの寿命は数 ps であるのが、250°C の低温で成長した GaAs ではサブピコ秒の非常に短い寿命になる。光伝導スイッチはテラヘルツ波のエミッタとしても使用することができる。光伝導スイッチの2つの電極間に電圧をかけておいて、そこにパルス光を入射させると光励起キャリアが加速されまたすぐに減速する。この制動放射によりテラヘルツ波が発振するのである。

テラヘルツ時間領域分光法

テラヘルツ励起検出用の超短パルスレーザー光を、テラヘルツ波励起用のポンプ光と検出用のプローブ光に分ける。プローブ光の光路長を調整することでディテクタが動作するタイミングを変えていくと、時間領域のテラヘルツ波形を得ることができる。得られた時間領域波形をフーリエ変換することで、周波数領域の強度及び位相を得る。一般的な赤外領域の分光法では強度スペクトルしか得られないので、位相情報は Kramers-Kronig 変換から求めるために、測定領域外のスペクトルを適当に仮定する必要がある。強度及び位相の情報はどちらも、例えば透過スペクトルから複素伝導度に変換するときに必要な量であるが、時間領域分光法ではこれらを任意性なしに直接的に求めることができることが最大の特徴である。

本研究で用いたテラヘルツ伝導度測定装置

本研究で用いたテラヘルツ伝導度測定装置及び測定方法に関しては [127] に詳しい記述がある。図 2.13 に本研究で用いた透過型テラヘルツ時間領域分光装置の概略を示す。

波長 800 nm の Er ドープファイバーレーザー (IMRA, フェムトライトレーザーシステム CS-20, パルス幅 \sim 100 fs) から出た光をビームスプリッターで2つに分ける。赤線で示すポンプ光は光電流の位相検波のためのチョッパーを通して、Zn ドープした半導体 InAs 単結晶に入射し、テラヘルツパルス波を発生する。ファイバーレーザーのような出力の弱い励起光を用いる場合、エミッターは半導体を用いるよりも光伝導アンテナを用いたほうがテラヘルツ波強度は大きくなる。しかし、光伝導アンテナを用いた場合の光軸調整が難易度や電圧を印加するときに絶縁破壊してしまうリスク等を考えて、本研究では扱いの容易な半導体エミッターを用いた。発生したテラヘルツ波は2つの軸外し放物面鏡によりサンプル位置で集光され、サンプルを透過し再び2つの軸外し放物面鏡によりディテクタに集光される。

一方、青線で示すプローブ光は光路長調節用の自動ステージを経て光伝導スイッチ (ダイポール型, 大阪大学斗内研究室提供) に入射し、テラヘルツ波のディテクタとして動作させる。光伝導スイッチは過度の出力のプローブ光を照射すると壊れるため、プローブ光の出力を \sim 12 mW 程度に抑えてある。偏光ビームスプリッターの直前にある半波長板でレーザー光の偏光を変えることで、ポンプ光及びプローブ光の出力比を調節する。自動ステージのコントローラーには2軸/4軸ステージコントローラ (シグマ光機, SHOT-202) を使用した。ディテクタで検出される微小な電流信号は、電流入力プリアンプ (NF, LI-76) で増幅された後電圧信号に変換される (10^8 V/A)。プリアンプ用の電源にはプリアンプ用の直流電源 (NF, PS-70A) を用いた。電圧に変換された信号はロックインアンプ (EG&G, 5210) により位相検波され、その出力が電圧計 (HP, 34401A) で測定される。直接ロックインアンプから値を読み取っても良いが、そのままではまだ S/N 比が悪いので、あえて電圧計に出力し、ある時間積算した値を読み取っている。ロックインアンプの sensitivity と time constant はそれぞれ 300 mV, 300 ms にした。位相検波のためにライトチョッパー (NF, 5584A) を使用した。チョッピング周波数は外部電源 (YOKOGAWA, 7651) から直流電圧信号を入力することで 2 kHz に固定した。光学系は空気ばね式防震台 (神津精機, AS1209T) の上に設置し、防震台のエアータンクに常時一定圧力 (0.25 MPa) の気体を入れておくために、ミニエアーコンプレッサー (みにまるくん, AC-500) を除振台のレギュレータに常時接続し、0.3 MPa の圧力をかけている。

テラヘルツ波は水に吸収されてしまうので、湿度には特に注意する必要がある。そのため光学系全体をアクリル板で覆い、常に乾燥窒素ガスをフローした。また外気温の変化によりファイバーレーザーの出力やディテクタの感度がわずかに変化するため、室温にも気をつける必要がある。一般的な固体レーザーの場合、ペルチェ素子を用いた温度安定機構がオプションとして利用できるが、ファイバーレーザーの場合それは出来ない。そこで測定中は常に空調を動作させ部屋の気温には注意を払った。さらに、白色電球や蛍光灯の光が測定値のバックグラウンドに影響するので光学系は暗幕 (黒いビニール) で覆った。

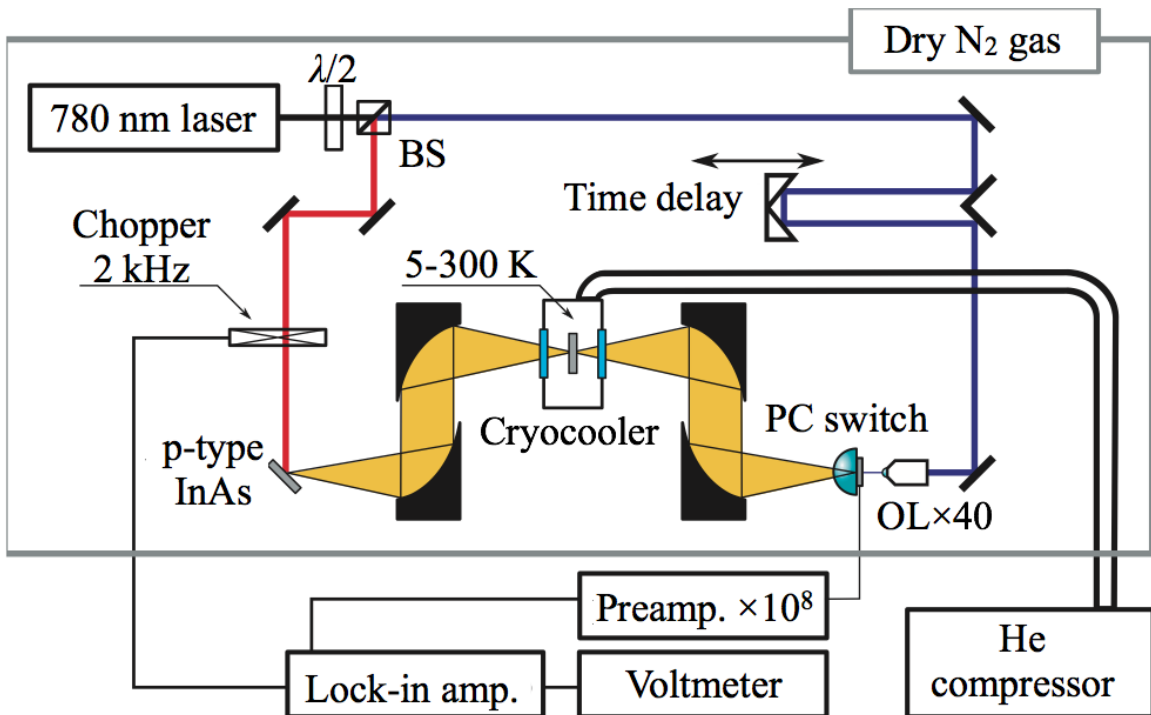


図 2.13: 本研究で用いたテラヘルツ伝導度測定システムの概略



図 2.14: テラヘルツ測定に用いる冷凍機とそれを吊る架台.

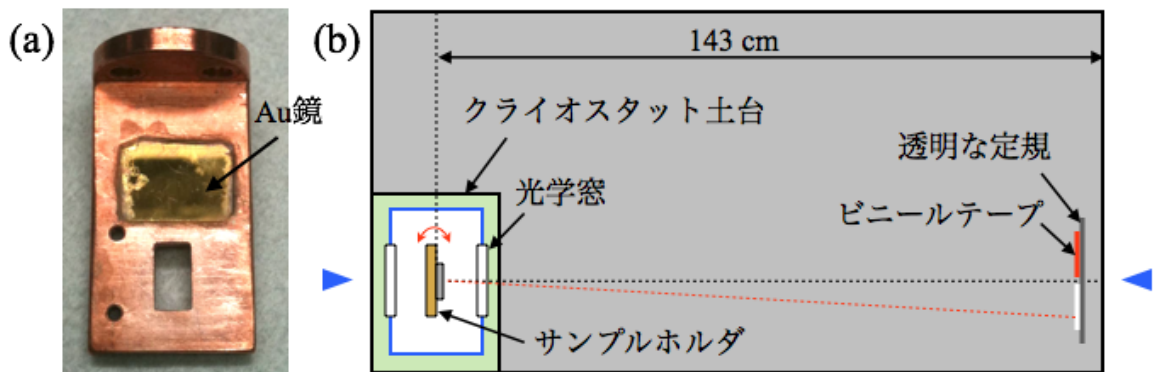


図 2.15: (a) サンプルホルダ. (b) サンプルの向きの調節方法.

本研究では低温測定のために GM (Gifford-MacMahon) 冷凍機 (Oxford 社製 Opticool) 付きのクライオスタット (住友重機械工業製 CNA-11) を用いたため, その振動には注意が必要である. クライオスタットを除振台の上に置くと, この振動によりプローブ光の集光点から光伝導アンテナがずれてしまう. そこで, 図 2.14 の様に架台で冷凍機本体を弱く釣り上げ, またコンプレッサーへつながるフレキチューブと架台を固定することで振動を逃している. またこのクライオスタットはリークがあり, そのまま動作させると最低温まで冷えない上に表面が結露してしまうので, ロータリーポンプで真空引きをしながら測定を行った. このとき真空配管のフレキシブルチューブにも少なからず振動が逃げる.

薄膜試料の透過型の分光測定では, 薄膜作製時に基板の裏に付着した銀ペーストの存在が問題になる. 特に銅酸化物のような成長温度の高い薄膜の場合, 銀ペーストが強く焼き付いてしまうため, 研磨等が必要になる. 幸いにも鉄カルコゲナイド薄膜の成長温度は低く, 銀ペーストの焼き付きは弱い. そのため溶剤 (酢酸エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル) に数分間浸し, 綿棒でこすることで銀ペーストを除去できた. 薄膜試料は図 2.14 のような治具に銀ペーストを用いて固定し冷凍機にセットする. 冷凍機とクライオスタットには回転の自由度があるため, サンプルホルダとクライオスタットの角度を調整する必要がある. そうでないと, テラヘルツ波が試料に垂直に入射しない配置になってしまう. そこでサンプルホルダに Au の鏡を付け, クライオスタットの窓に対して垂直に入射した光が, この鏡によって同じ向きに反射してくる様に図のような調整した.

解析方法

解析の流れは以下の通りである.

1. 時間領域の波形 (生データ) の積算を行う。
2. 窓関数 (Hanning) をかけ高速フーリエ変換により周波数スペクトルに変換し、透過率と位相シフト $(T, \Delta\phi)$ を得る。
3. 基板の厚み誤差の補正を行う。
4. 補正後の $(T, \Delta\phi)$ から複素屈折率及び複素伝導度を計算する。

以降で項目3及び4について少し詳しく述べる。

まず、基板の厚み誤差の補正について述べる。基板の厚み誤差の補正には、基板の複素屈折率の実部のほうが虚部よりもずっと大きいという性質 $n_{\text{sub}} \gg \kappa_{\text{sub}}$ を利用する。このとき基板の厚み誤差の影響はほぼ位相シフトのみに現れる [127]。そのため測定で得られた $(T, \Delta\phi)$ のうち、 $\Delta\phi$ のみ補正すれば良いことがわかる。 $\Delta\phi$ を補正するにあたって、測定最高温度で Hagen-Rubens 極限、即ち複素伝導度の虚部 $\sigma_2 = 0$ という仮定を用いた。Hagen-Rubens 極限は、Drude 的な応答を示す物質の低周波極限 ($\omega\tau \rightarrow 1$) を取ることに相当し、そのような物質のマイクロ波伝導度測定においては一般的に使用されている。より高周波であるテラヘルツ帯で $\omega\tau \ll 1$ となるかは自明ではない。しかし鉄カルコゲナイドに関しては測定周波数領域で σ_1 はほとんど周波数依存を示さないため ($\Delta\phi$ の補正はほとんど σ_1 に影響しない)、Hagen-Rubens 極限の仮定は有効である。Hagen-Rubens 極限では、

$$\sigma_2 \sim \omega\epsilon_1 = \omega\epsilon_0(n^2 - \kappa^2) = 0 \quad (2.1)$$

であるので、複素屈折率に直すと $n = \kappa$ という仮定をすることになる。基板の厚み誤差の影響は以下の手順で除く。

1. 後述する $(T, \Delta\phi)$ と (n, κ) の関係式 2.9 を用いて、測定の最高温度での測定値について、各周波数で実測値 $T_{\text{meas}}(T_{\text{highest}}, \omega)$ に対して $\Delta\phi$ を変化させて、 $n = \kappa$ となる $\Delta\phi_{n=\kappa}(T_{\text{highest}}, \omega)$ を求める。
2. $\Delta\phi_{n=\kappa}(T_{\text{highest}}, \omega)$ と実際の位相シフト $\Delta\phi_{\text{meas}}(T_{\text{highest}}, \omega)$ との差 $\Delta\phi_{\text{err}}(T_{\text{highest}}, \omega)$ から基板の厚み誤差 δd を評価する。 ($\delta d = c(\Delta\phi_{\text{meas}} - \Delta\phi_{n=\kappa})/n_{\text{sub}}\omega$)
3. 基板の厚み誤差は温度に依存しないので、基板の厚み誤差 δd から各温度での基板の屈折率 $n_{\text{sub}}(T, \omega)$ を用いて、基板の厚み誤差による位相シフト $\Delta\phi_{\text{err}}(T, \omega)$ を計算して、測定値 $\Delta\phi_{\text{meas}}(T, \omega)$ から差し引く。

次に $(T, \Delta\phi)$ と複素屈折率 (n, κ) の関係について述べる。試料がある程度厚さのあるバルク体 ($d \geq 0.5$ mm) の場合、試料内部での多重反射の波形を時間領域の波形から除くことができる (図 2.16 左の②)。サンプルのある場合は入射したテラヘルツ波

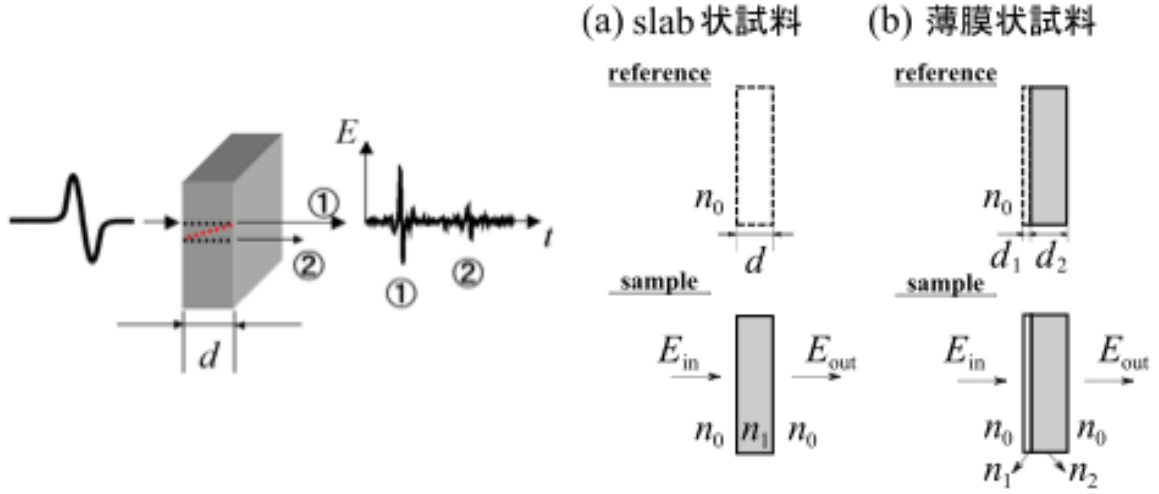


図 2.16: 透過測定のためのサンプルの配置. [127] より再掲.

(E_{in}^{s}) が空気から試料に入射する際に界面で Fresnel の透過係数 ($\tilde{t}_{0 \rightarrow 1}$) だけ透過して、試料内で減衰した後、試料から空気への入射の際に界面でもう一度 Fresnel の透過係数 ($\tilde{t}_{1 \rightarrow 0}$) がかかる。そのため、検出される THz 波 ($E_{\text{out}}^{\text{s}}$) は、

$$E_{\text{out}}^{\text{s}} = E_{\text{in}}^{\text{s}} \times \tilde{t}_{0 \rightarrow 1} \exp\left[-i \frac{(n_1 - i\kappa_1)\omega d}{c}\right] \tilde{t}_{1 \rightarrow 0} \quad (2.2)$$

と書ける。バルクの場合の Fresnel 係数は、

$$\tilde{t}_{0 \rightarrow 1} \tilde{t}_{1 \rightarrow 0} = \frac{4n_0 \tilde{n}_1}{(n_0 \tilde{n}_1)^2} \quad (2.3)$$

であるから、

$$E_{\text{out}}^{\text{s}} = E_{\text{in}}^{\text{s}} \times \frac{4n_0 \tilde{n}_1}{(n_0 \tilde{n}_1)^2} \exp\left[-i \frac{n_1 \omega d}{c}\right] \quad (2.4)$$

一方、サンプルのない場合は、

$$E_{\text{out}}^{\text{r}} = E_{\text{in}}^{\text{r}} \times \exp\left[-i \frac{\omega d}{c}\right] \quad (2.5)$$

となる。両者の比を取ると、透過率及び位相シフトと複素屈折率の関係は以下のようになる。ただし $n_0 = 1$ とした。

$$\frac{E_{\text{out}}^{\text{s}}}{E_{\text{out}}^{\text{r}}} = |\sqrt{T(\omega)}| \exp[-i\Delta\phi(\omega)] = \frac{4\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + 1} \exp\left[-i \frac{(\tilde{n}_1 - 1)\omega d}{c}\right] \quad (2.6)$$

試料の厚みが薄い薄膜試料の場合、時間領域の波形から多重反射波を除くことができなため解析に取り入れる必要がある。入射したテラヘルツ波 (E_{in}^{s}) が空気から薄

膜に入射すると Fresnel の透過係数 ($\tilde{t}_{0 \rightarrow 1}$) だけ透過して、薄膜内で減衰した後、薄膜から基板に入射する際及び基板から空気に入射する際に Fresnel の透過係数 ($\tilde{t}_{1 \rightarrow 2}$ と $\tilde{t}_{2 \rightarrow 0}$) がかかる。さらに、薄膜から基板に入射する際、Fresnel の反射係数 ($\tilde{r}_{1 \rightarrow 2}$) だけ界面で反射されるが、この反射波は薄膜と空気の界面で Fresnel の反射係数 ($\tilde{r}_{1 \rightarrow 0}$) だけ反射され再び薄膜と基板の界面に到達する。この際、2つの Fresnel の反射係数がかかり、薄膜の厚みの2倍の分だけ減衰し位相がまわる。即ち、薄膜と基板の界面で反射され再び基板との界面に戻る度に $\tilde{r}_{1 \rightarrow 2} \tilde{r}_{1 \rightarrow 0} \exp\left[-i \frac{2jn_1\omega d_1}{c}\right]$ の係数がかかることになる。薄膜の膜厚が十分に薄い場合、検出されるテラヘルツ波は

$$\begin{aligned} E_{\text{out}}^{\text{s}} &= E_{\text{in}}^{\text{s}} \times \tilde{t}_{0 \rightarrow 1} \exp\left[-i \frac{n_1\omega d_1}{c}\right] \sum_{j=0}^{\infty} (\tilde{r}_{1 \rightarrow 2})^j (\tilde{r}_{1 \rightarrow 0})^j \exp\left[-i \frac{2jn_1\omega d_1}{c}\right] \tilde{t}_{2 \rightarrow 0} \\ &= E_{\text{in}}^{\text{s}} \times \frac{8\tilde{n}_1\tilde{n}_2}{(\tilde{n}_1+1)(\tilde{n}_1+\tilde{n}_2)(1+\tilde{n}_2)} \exp\left[-i \frac{(\tilde{n}_1 d_1 + \tilde{n}_2 d_2)\omega}{c}\right] \\ &\quad \times \left(1 - \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \frac{\tilde{n}_1 - 1}{\tilde{n}_1 + 1} \exp\left[-i \frac{\tilde{n}_1\omega 2d_1}{c}\right]\right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。

一方、サンプルのない場合（基板のみの場合）は、

$$\begin{aligned} E_{\text{out}}^{\text{r}} &= E_{\text{in}}^{\text{r}} \times \exp\left[-i \frac{\omega d_1}{c}\right] \tilde{t}_{0 \rightarrow 2} \exp\left[-i \frac{\tilde{n}_2\omega d_2}{c}\right] \tilde{t}_{2 \rightarrow 0} \\ &= E_{\text{in}}^{\text{r}} \times \frac{4\tilde{n}_2}{(\tilde{n}_2+1)^2} \exp\left[-i \frac{(d_1 + \tilde{n}_2 d_2)\omega}{c}\right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

となるので、

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{out}}^{\text{s}}}{E_{\text{out}}^{\text{r}}} &= |\sqrt{T(\omega)}| \exp[-i\Delta\phi(\omega)] \\ &= \frac{2\tilde{n}_1(\tilde{n}_2+1)}{(\tilde{n}_1+1)(\tilde{n}_1+\tilde{n}_2)} \exp\left[-i \frac{(\tilde{n}_1-1)d_1\omega}{c}\right] \\ &\quad \times \left(1 - \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \frac{\tilde{n}_1 - 1}{\tilde{n}_1 + 1} \exp\left[-i \frac{\tilde{n}_1\omega 2d_1}{c}\right]\right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.9)$$

を得る。

最後に複素伝導度の計算方法について述べる。補正された測定値 ($T, \Delta\phi$) から薄膜試料の複素伝導度を計算する。式 2.9 は \tilde{n} に対して陽に解くことができないため、数値的にフィッティングさせる必要がある。数値解析にはシンプレックス法を用いた。その手順を以下に示す。

1. (n, κ) 平面（以下ではこの平面上の点を \vec{r} と表す）に適当な三角形（1st simplex）を作成する。

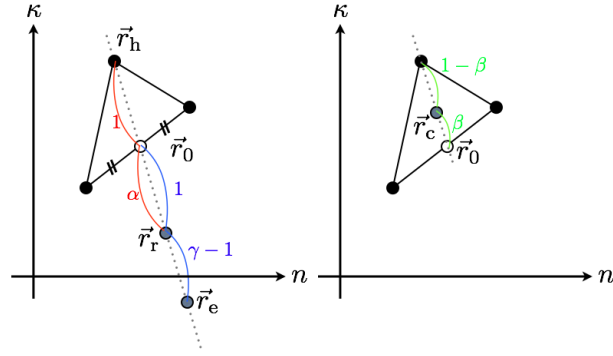


図 2.17: シンプレックス法概念図. simplex を動かす 3 つのパラメータ (α, β, γ) .

2. 式 2.9 を用いて計算した $|\sqrt{T}| \exp[-i\Delta\phi]$ の測定値からの誤差 ($Err(\vec{r})$) を各頂点で評価する. 最も誤差の大きい点を \vec{r}_h , 最も小さい点を \vec{r}_l とする.
3. 図 2.17 のように \vec{r}_h を基準とする点 $\vec{r}_r = (1 + \alpha)\vec{r}_0 - \alpha\vec{r}_h$ における測定値からの誤差を評価する.
 - $Err(\vec{r}_r) > Err(\vec{r}_h)$ の場合,
 \vec{r}_h と \vec{r}_c を交換し新しい simplex とする. ($\vec{r}_c = (1 - \beta)\vec{r}_0 + \beta\vec{r}_h$)
 - $Err(\vec{r}_h) > Err(\vec{r}_r) > Err(\vec{r}_l)$ の場合,
 \vec{r}_h と \vec{r}_r を交換し新しい simplex とする.
 - $Err(\vec{r}_l) > Err(\vec{r}_r)$ の場合,
 \vec{r}_h と \vec{r}_e を交換し新しい simplex とする. ($\vec{r}_e = (1 - \gamma)\vec{r}_0 + \gamma\vec{r}_r$)
4. 新しい simplex を用いて, 3 つの頂点での誤差の大小を比較する. これを反復することで simplex を動かし, またその大きさを縮めていくことで収束点を得る.

simplex を動かす 3 つのパラメータ (α, β, γ) の値はそれぞれ 1.01, 0.9, 1.01 とした. 得られた複素屈折率から,

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \omega\epsilon_2(\omega) = 2n\kappa\omega\epsilon_0 \\ \sigma_2(\omega) &= \omega(\epsilon_0 - \epsilon_1(\omega)) = (\kappa^2 - n^2 + 1)\omega\epsilon_0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

を用いて複素電気伝導度を得る.

2.2.2 直流電気抵抗率及び Hall 抵抗率

直流電気抵抗率及び Hall 抵抗率は 4 端子法で測定した. 薄膜試料は輸送特性評価を容易にするために, 成膜時に金属マスクを用いて 6 端子形状に成形してある. 電流パ

スに広い幅がある場合は、電流を均一にするために電極も電流パスの幅と同程度の長さにした。電極には室温硬化型の銀ペースト (DuPont, 4922N) や金ペースト (徳力, 8560) を用いた。銀ペーストよりも金ペーストの方が接触抵抗が小さく $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ との相性が良いが、乾燥に少し時間がかかるので主に銀ペーストを用いた。

低温での測定には自作電気抵抗率測定システム (300-4.2 K, ゼロ磁場のみ) と Physical Property Measurement System (Quantum Design, 以下 PPMS) を用いた。低温測定では導線の熱起電力等の影響が出るため、電流の反転を行いこれを打ち消す。PPMS の場合は 10Hz 程度の交流を用いることで、この影響を除く。Hall 抵抗率測定の場合は、薄膜の形状や電極の位置の誤差により縦抵抗の影響が少なからず出てしまうため、磁場の反転を行いこれを除いた。磁場中の測定は全て磁場を固定して行った。即ち、縦抵抗の測定では磁場固定での温度スイープ、Hall 抵抗率は各温度で磁場を段階的に変えながら測定を行った。

第3章 FeSe 薄膜の作製とその輸送特性

本研究開始時点では FeSe の単結晶育成方法は確立されておらず、その物性もほとんど報告されていなかった。そこで FeSe の単結晶薄膜を作製し、ホール係数測定とテラヘルツ伝導度測定からその物性の評価を行った。この章ではそれらの実験結果について述べる。

3.1 特性評価

この節では、FeSe 薄膜の作製条件及びそれらの特性評価について述べる。

3.1.1 試料の作製条件

FeSe における超伝導の発見からすぐに Wu らにより最初の FeSe の薄膜作製が報告された [69]。しかし、超伝導転移温度はバルクに比べて低く、特性が十分とはいえなかった。この直後に Wang らにより、以下のことが報告された [128]。

- 300°C の低温で成長した FeSe 薄膜は c 軸配向し、膜厚 d の増大により超伝導転移温度 T_c は上昇し、 $d = 1030$ nm で $T_c^{\text{zero}} = 4$ K になる。
- 500°C で成長した FeSe 薄膜は 101 配向するが、この膜の T_c は d 依存性を示さず、 $d = 140$ nm でも $T_c^{\text{zero}} = 6$ K を示す。

この報告以降、多数の FeSe 薄膜の作製報告があったが [72, 70, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] それらの T_c は低く、バルクに匹敵する超伝導特性を示す薄膜の報告は殆どなかった。マイクロ波伝導度やテラヘルツ伝導度等の物性測定に利用することを考えると膜厚は薄い方が有利な事が多い。また FeSe_{1-x}Te_x は弱いながらも異方性があるため、物性測定には c 軸配向が望ましい。即ち、 c 軸配向していてかつ膜厚が 100 nm 程度に薄くても、バルクと同等の超伝導特性を示す薄膜試料が必要である。

これまでに報告された FeSe 薄膜の格子定数はバルクとほとんど同じで、わずかに面内伸長歪みを受けた薄膜の報告 [70] はあるが、面内圧縮歪みの導入に成功したという報告はなかった。FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜では面内圧縮歪みにより T_c が上昇することがわかっ

ているが、面内圧縮歪みの導入に成功すれば FeSe でも同様な T_c の上昇が期待できるかもしれない。これまで報告された FeSe 薄膜は全て酸化物基板を用いており、フッ化物を用いた報告はなく、また FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜では CaF₂ 基板を用いることで強い面内圧縮歪みの導入に成功したという実績があったため、基板材料には CaF₂ を用いることにした。成膜温度は [128] に従い、300°C 程度の低温にすることで c 軸配向した試料試料を得ることを目指した。

以下に FeSe 薄膜の成膜条件についてまとめる。FeSe 薄膜の作製の研究を行ったとき使用した成膜チャンバーは旧成膜チャンバーであった。ターゲットには手順 2 で作製した FeSe 多結晶を用い、基板には CaF₂(100) を用いた。成膜温度、レーザーのエネルギー密度、レーザーの繰り返し周波数はそれぞれ、280°C、 ~ 2 J/cm²、10 Hz である。また成膜雰囲気は高真空中 ($\sim 10^{-6}$ Torr) であった。表 3.1 に作製した FeSe 薄膜試料の特性をまとめる。

表 3.1: 作製した FeSe 薄膜の特性.

サンプル名	膜厚 (nm)	a 軸長 (Å)	c 軸長 (Å)
C1	60	3.761	5.537
C2	75	3.747	5.549
C3	85	3.720	5.560
C4	92	3.730	5.55.567
C5	120	3.715	5.578
C6	150	3.714	5.584
C7	205	3.722	5.582
C8	235	3.730	5.579
C9	60	-	-

3.1.2 XRD

図 3.1 に作製した薄膜の $\theta - 2\theta$ スキャンの結果を示す。* は CaF₂ 基板の 200 及び 400 反射のピークを表している。測定に用いた X 線は、モノクロメータとして Cu-K β 線のフィルターしかを用いていなかったため、非常に強い CaF₂ 基板の 400 反射により、カットしきれなかった Cu-K β 線やフィルタによる吸収端の影響が、# で示すピークや 66° 付近の肩構造に現れている。それ以外のピークは薄膜からの反射であり、全て PbO 構造の FeSe で指数付けができる。全ての薄膜は c 軸配向しており、101 配向を示すピーク構造は測定誤差内で検出されていない。

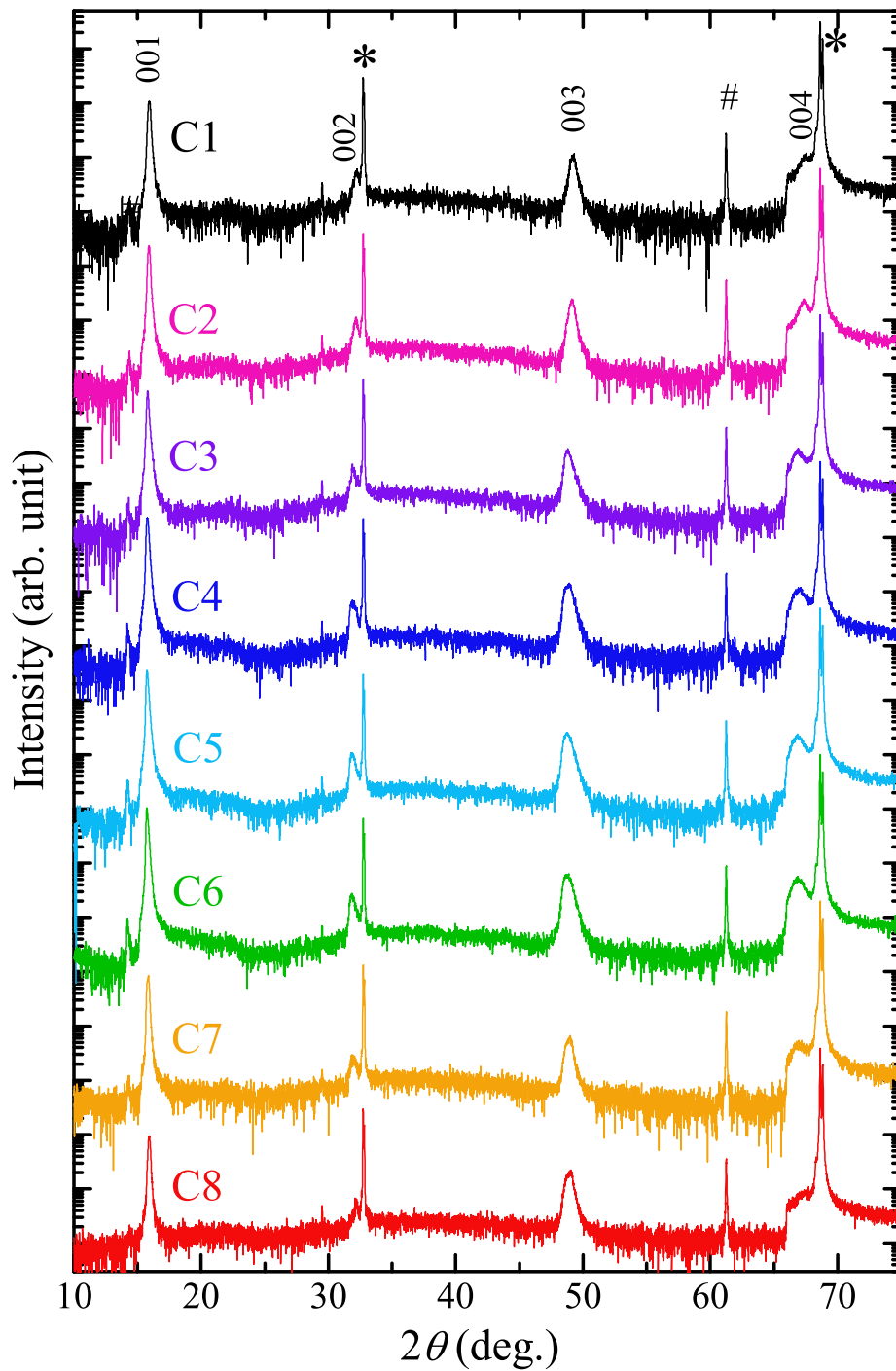


図 3.1: 作製した FeSe 薄膜試料 (C1-C8) の X 線回折の $\theta-2\theta$ スキャンにおける回折パターン. * は CaF_2 基板のピーク, # は Cu-K β 線の CaF_2 の 400 反射のピークを表す.

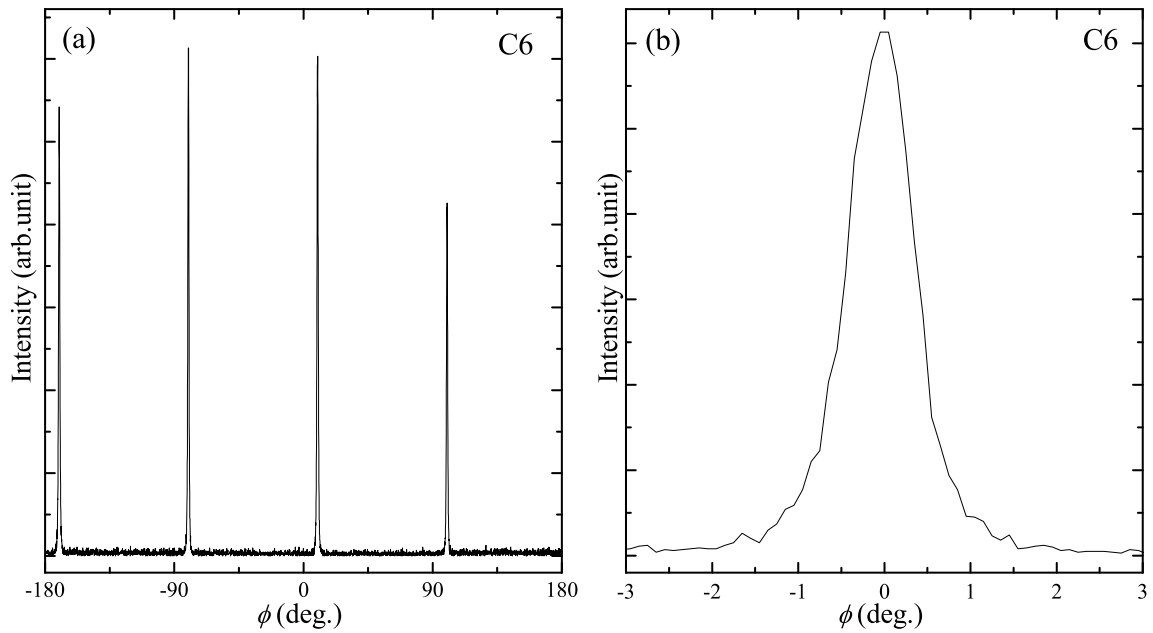


図 3.2: (a) FeSe 薄膜 (C6) の 101 反射の ϕ スキャン. (b) -80° 付近のピークの拡大.

図 3.2 に FeSe 薄膜 (C6) の 101 反射の ϕ スキャンの結果を示す. 明確な 4 回対称がみられることから面内配向も良いことがわかる. 101 反射の ϕ スキャンの半値全幅 (FWHM: Full Width at Half Maximum) は $\sim 1.0^\circ$ で, CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の結果と同程度である [120]. データでは示さないが, 面内配向は, $\text{FeSe}[100] \parallel \text{CaF}_2[110]$ であることも同時に確認しており, この結果も CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の結果と同じである. これは CaF_2 の面内格子パラメータが $a/\sqrt{2} = 3.863 \text{ \AA} \sim a_{\text{FeSe}}$ であるからである.

薄膜の格子定数

c 軸長は, $00l$ ($l = 1 - 4$) 反射から, a 軸長は, 微小角入射回折 (GID: Grazing Incidence X-ray Diffraction) の配置で $\phi - 2\theta_\chi$ スキャンにより 200 反射のピーク位置から求めた. 図 3.3 に作製した薄膜の格子定数の膜厚依存性を示す. これら全ての薄膜で, a 軸長がバルクの値 ($a = 3.775 \pm 0.02 \text{ \AA}$ [51, 129, 130]) よりもかなり短くなっていることがわかる. a 軸長が増大 (減少) すると, それに対応して c 軸長は減少 (増大) しているが, これは面内歪みに対する弾性応答 (Poisson 効果) によるものであると考えられる. これは, FeSe 薄膜に面内圧縮歪みがかかっていることを示している. FeSe 薄膜に面内圧縮歪みを導入したのは本研究結果が初めてである.

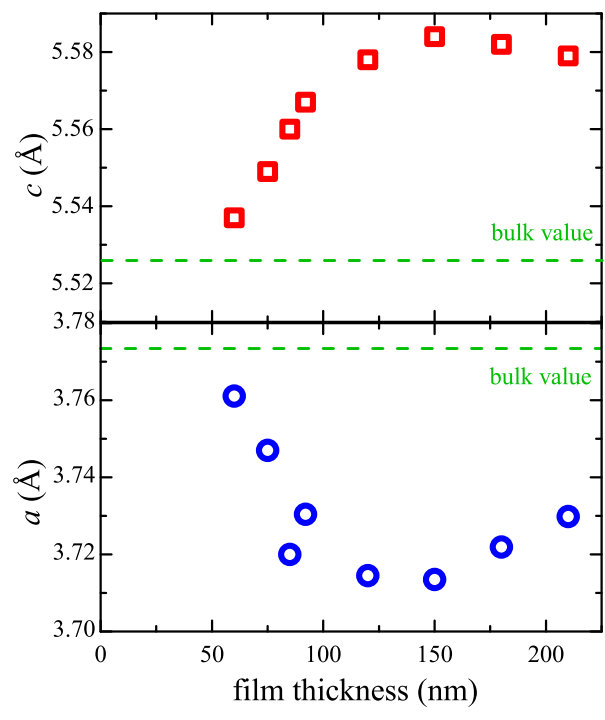


図 3.3: FeSe 薄膜 (C1-C8) の格子定数の膜厚依存性. 緑の破線はバルク単結晶の値 [51] を示す.

膜厚と面内歪みの関係

膜厚を大きくしていくと、 c 軸長 (a 軸長) ははじめ増大 (減少) するが、150 nm 以上になると減少 (増大) し始める。この振る舞いは、単純なエピタキシャル歪みとその緩和では説明出来ない。そもそも CaF_2 の面内格子パラメータ ($a/\sqrt{2} = 3.863 \text{ \AA}$) は FeSe の a 軸長より大きいことに注意する必要がある。 a 軸長の圧縮が Ichinose らによる F^- と Se^{2-} の相互拡散 [131] によるものであるとすると、薄膜への F の侵入量が各試料で異なることに由来するかもしれない。 a 軸長の異なる試料で F の侵入量の比較はできておらず、今後の課題の1つである。

Bellingeri らは、酸化物基板上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜で同様の振る舞いを確認しており、この非単調な膜厚依存性は薄膜への F の侵入は関係していない可能性もある。彼らは AFM による薄膜表面のトポグラフ測定の結果から $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ は島状成長 (Volmer-Weber type growth) することを明らかにし、非単調な膜厚依存性はこの成長モードに関連しているのではないかと指摘した [78]。島状成長の場合、島同士が結合し始めると伸長歪みを受けるが、更に成長を続けて島同士の結合した後は複雑な面内歪みの膜厚依存性を示すことがある [132]。ただし、これを明らかにするためには、さらなる詳細な研究が必要になる。

組成分析

走査型電子顕微鏡 (SEM) に付属したエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による FeSe 薄膜の組成分析を行った。また検出誤差の補正を行うため、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 及び $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 多結晶を校正試料として用いた。多結晶は、局所的な組成はずれているかもしれないが、少なくともマクロで見ればその組成は仕込み組成通りになっているはずである。図 3.4 に組成分析の結果を示す。SEM 像 (図 3.4 上段) の四角で囲った部分で組成分析を行った。 FeSe 薄膜の表面には多数の粒があり、測定は粒が殆ど無いところと、粒の上の 2 箇所を行った。図 3.4 中段は測定された EDX スペクトルで、その解析結果 (補正前) を下段に示す。

多結晶の結果を用いて補正を行った後の、薄膜の組成は、粒のない部分と粒の部分でそれぞれ、 $\text{Fe}/\text{Se} = 0.755, 1.01$ となる。粒のない部分では、 $\text{Fe} : \text{Se} \sim 3 : 4$ で Fe がかなり少ないという結果となった。薄膜試料では体積が小さい分 S/N 比が悪いが、それを考慮しても非常に大きな組成ズレである。 FeSe 薄膜の格子定数は、化学量論比通りの FeSe 単結晶の格子定数と同程度であるので [51]、 Fe の欠損の可能性がある。実際、最近 FeSe において Fe が欠損した相が超伝導を示すという報告 [133] もある。一方、粒の部分では、ほとんどターゲットと同じ組成となった。薄膜の表面の粒はおそらく成膜時のドロップレットであると考えられるが、そうするとこの部分の組成がターゲットの組成と同じであることは自然である。薄膜試料における組成ズレの原因は現時点ではわかっておらず、今後の研究の課題である。

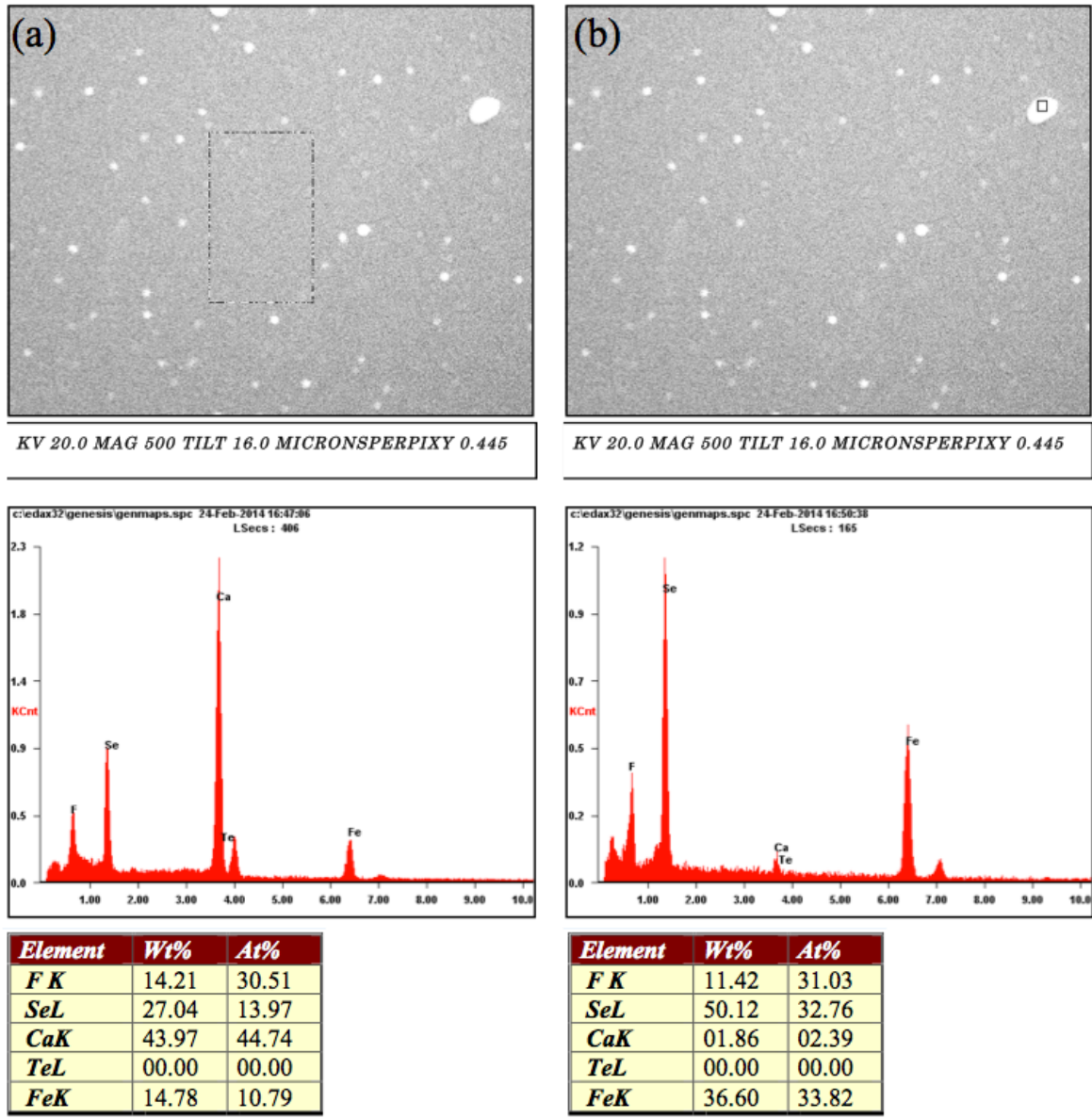


図 3.4: FeSe 薄膜 (膜厚 ~ 150 nm) の EDX による組成分析の結果. 粒の部分 (a) と粒の少ない部分 (b) の 2 箇所の結果を示す. 上から走査型電子顕微鏡 (SEM) 像, EDX スペクトル, 組成比を表す.

3.2 超伝導特性測定

この節では CaF_2 基板上の FeSe 薄膜の輸送特性について述べる。

3.2.1 直流電気抵抗率

図 3.5 に CaF_2 上の FeSe 薄膜 (C1-C8) の直流電気抵抗率の温度依存性を示す。 FeSe 薄膜の電気抵抗率は、あまり大きな温度変化を示さない $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ と異なり、金属的な温度依存性を示す。電気抵抗率は室温で $0.35 \sim 0.6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ となったが、この値は単結晶のそれよりも小さい。膜厚が 100 nm よりも小さい試料 (C1-C4) の電気抵抗率は、膜厚が薄くなるに従って増大している。残留抵抗比 (RRR : residual resistivity ratio) は $3 \sim 4$ 程度で単結晶と比べて小さく、特に最近報告されている、 $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ フラックスを用いて気相成長させた FeSe 単結晶の RRR は 100 近くもあり、この値と比べると FeSe 薄膜の値はかなり小さい。

全ての試料において、 4.2 K 以上で超伝導転移が観測され、試料 C1 を除けばゼロ抵抗も観測された。試料 C1-C4 の超伝導転移はかなりブロードだが、試料 C5-C8 は鋭い転移を示す。 c 軸配向した FeSe 薄膜において、膜厚が薄くなるほど T_c が低下するという振舞いは以前にも報告がある [86] が、本研究の結果は、そこで報告されている薄膜よりも膜厚はかなり薄くかつ高い T_c の値を示している。また 101 配向した薄膜の結果 ($140 \text{ nm} : T_c^{\text{zero}} \sim 6.5 \text{ K}$ [128], $1.5 \mu\text{m} : T_c^{\text{zero}} \sim 8 \text{ K}$ [82]) と比較しても薄くかつ T_c は高い。驚くべきは、試料 C4-C8 でバルクより高い T_c が観測されたことである。 STO 基板上の FeSe 薄膜における界面超伝導 [97] を除くと、バルクより高い T_c を示す FeSe 薄膜の報告は本研究結果が初めてである。特に試料 C6 は $T_c^{\text{onset}} = 12.35 \text{ K}$, $T_c^{\text{zero}} = 11.4 \text{ K}$ を示すが、この値はバルク単結晶の値のおよそ 1.5 倍である。超伝導転移温度の膜厚依存性は a 軸長の膜厚依存性と似ているようである。即ち転移温度は膜厚を増大するに従い上昇し、膜厚が 150 nm (C6) で最大値を示した後、徐々に低下していく。

上部臨界磁場 H_{c2} を評価するために、薄膜 C6 の、 T_c 付近の直流電気抵抗率の温度依存性を $\mu_0 H = 0.9 \text{ T}$ の磁場下で測定した (図 3.6(a))。 H_{c2} は電気抵抗率が常伝導状態の値の半分になるときの値により決定した。図 3.6(b) に H_{c2} の温度依存性を示す。 H_{c2} は温度に対して、ほとんど線形の依存性を示す。低磁場領域の初期勾配は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜に比べかなり小さく、約 $1/3$ 程度である。低磁場でわずかに下凸の温度変化を示すのは FeSe がマルチバンド・ギャップ超伝導であることに由来するかもしれない。

マルチバンド・ギャップ超伝導体において、低磁場領域の H_{c2} の温度依存性から絶対零度の値 $H_{c2}(0)$ を見積もることは困難である。しかしここでは参考値として 2 つの値を示す。等方的シングルギャップ超伝導体の $H_{c2}(T)$ を計算した Werthamer-Helfand-

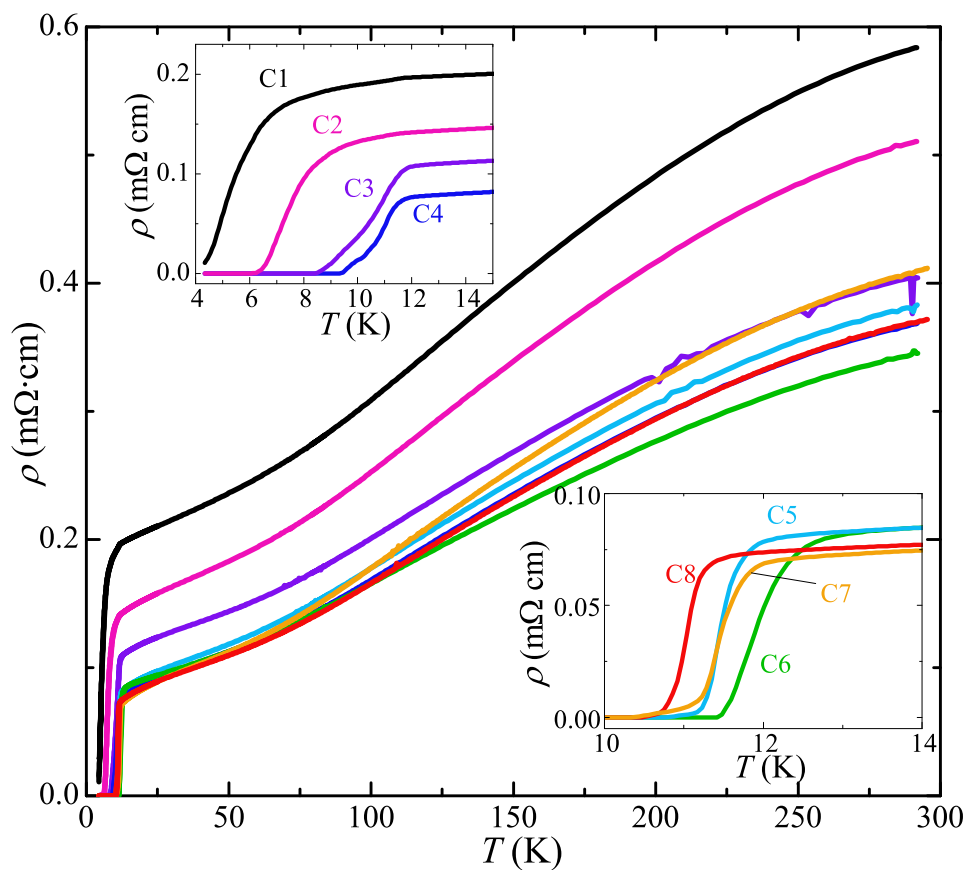


図 3.5: 作製した FeSe 薄膜試料 (C1-C8) の直流電気抵抗率の温度依存性. インセットは超伝導転移付近の拡大である.

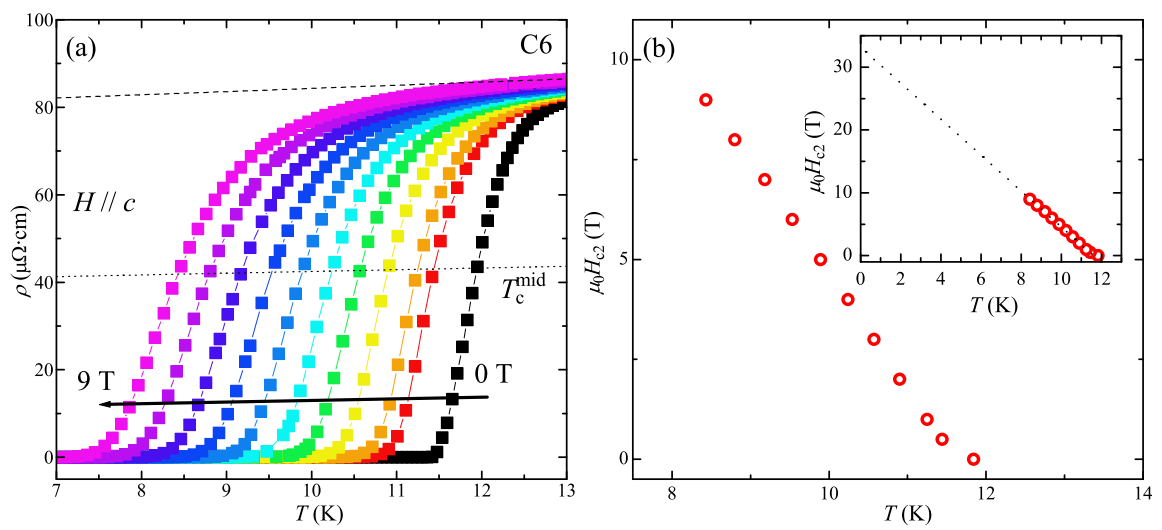


図 3.6: (a) FeSe 薄膜 (C6) の磁場中直流電気抵抗率の温度依存性. 磁場は最大 $\mu_0 H = 9\text{T}$ まで, 薄膜に対して垂直, 即ち c 軸に対して平行に印加した. 破線は超伝導転移直上の電気抵抗率の温度依存性を線形に外挿したもので, 点線はその電気抵抗率の半値を表す. (b) 直流電気抵抗率の T_c^{mid} から求めた上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性. インセットはその縮小図で, 点線は線形で外挿線を表す.

Hohenberg 理論によると,

$$H_{c2}(0) = -0.69T_c(dH_{c2}/dT)|_{T=T_c} \quad (3.1)$$

である. これを用いて $H_{c2}(0)$ を見積もると $\mu_0 H_{c2}(0) = 22.8$ T となる. また, FeSe 単結晶では H_{c2} はほとんど線形な温度変化を示すので, 線形な温度変化を仮定して $H_{c2}(0)$ を見積もると $\mu_0 H_{c2}(0) = 33$ T となる. これらの値は, これまでに報告されている単結晶試料及び薄膜試料の, 同じ方法で見積もった値と比べ大きい [83, 84]. CaF₂ 上の FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜 ($\mu_0 H_{c2}(0) = 74.5$ or 120 T) と比べかなり小さい値である [120]. WHH を仮定して見積もった $H_{c2}(0)$ から, Ginzburg-Landau コヒーレンス長 ($\mu_0 H_{c2}^{H||c} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}^2$) を見積もると $\xi_{ab}(0) \sim 38.0$ Å となる. FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜と比べ, コヒーレンス長はかなり長いことがわかる.

転移温度と異方的圧力の関係

CaF₂ 基板上的 FeSe 薄膜における T_c の上昇は面内圧縮歪みによるものと予想できる. a 軸長は面内歪みの直接的なバロメータであるが, 変化量が小さいためここでは面内歪みのパラメータとして格子定数の比 c/a を用いる. 図 3.7 に CaF₂ 基板上的 FeSe 薄膜の T_c の c/a 依存性を示す. この図には, 単結晶 [51, 129, 130] および酸化物基板上的薄膜 [82] の値も同時にプロットしてある.

CaF₂ 上の FeSe 薄膜の T_c は c/a に対して線形な依存性を示し, 面内圧縮歪みが強い (c/a が大きい) ほど T_c は増大する. 面内圧縮歪みにより T_c が上昇することは FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜と同様である. しかし, FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜と異なり, 単結晶及び酸化物基板上的薄膜の T_c の c/a 依存性は, CaF₂ 上の FeSe 薄膜のそれとは同じ c/a 依存性には従わないようである. この不一致を説明する 1 つの可能性として, ディスオーダーの影響が考えられる. 膜厚が 100 nm 以下の薄膜は, 膜厚が薄いほど残留抵抗率が大きく, 転移温度も低くなっていた. 即ち, 何かしらの理由で膜厚が薄いほどディスオーダーの量が多く, そのため転移温度が下がったと考えられる. 膜厚が 100 nm 以下の薄膜で, 超伝導転移がブロードであるのも, おそらく同じ理由であろう. 11 系では, Fe が入る付加的なサイトがあり, このサイトに入った Fe は超伝導に強く影響する. この付加的なサイトに入る Fe は過剰鉄と呼ばれ, 過剰鉄の効果は特に FeSe で顕著であるという報告がある [51]. 薄膜の表面で蒸気圧の大きな Se が抜け相対的に Fe が過剰になることで, 表面付近で過剰鉄が多くなり, そのため表面の影響がより大きくなる薄い薄膜ほど残留抵抗率が大きくなっていると考えることができる. ただし Fe が過剰となることは SEM-EDX の結果と矛盾していて, 表面で過剰鉄が多くなっているかは現時点では明らかでない. もう 1 つの可能性として, 薄膜と基板の界面近傍で相互拡散により薄膜に侵入してきた F⁻ がディスオーダーとして働いているということも考えら

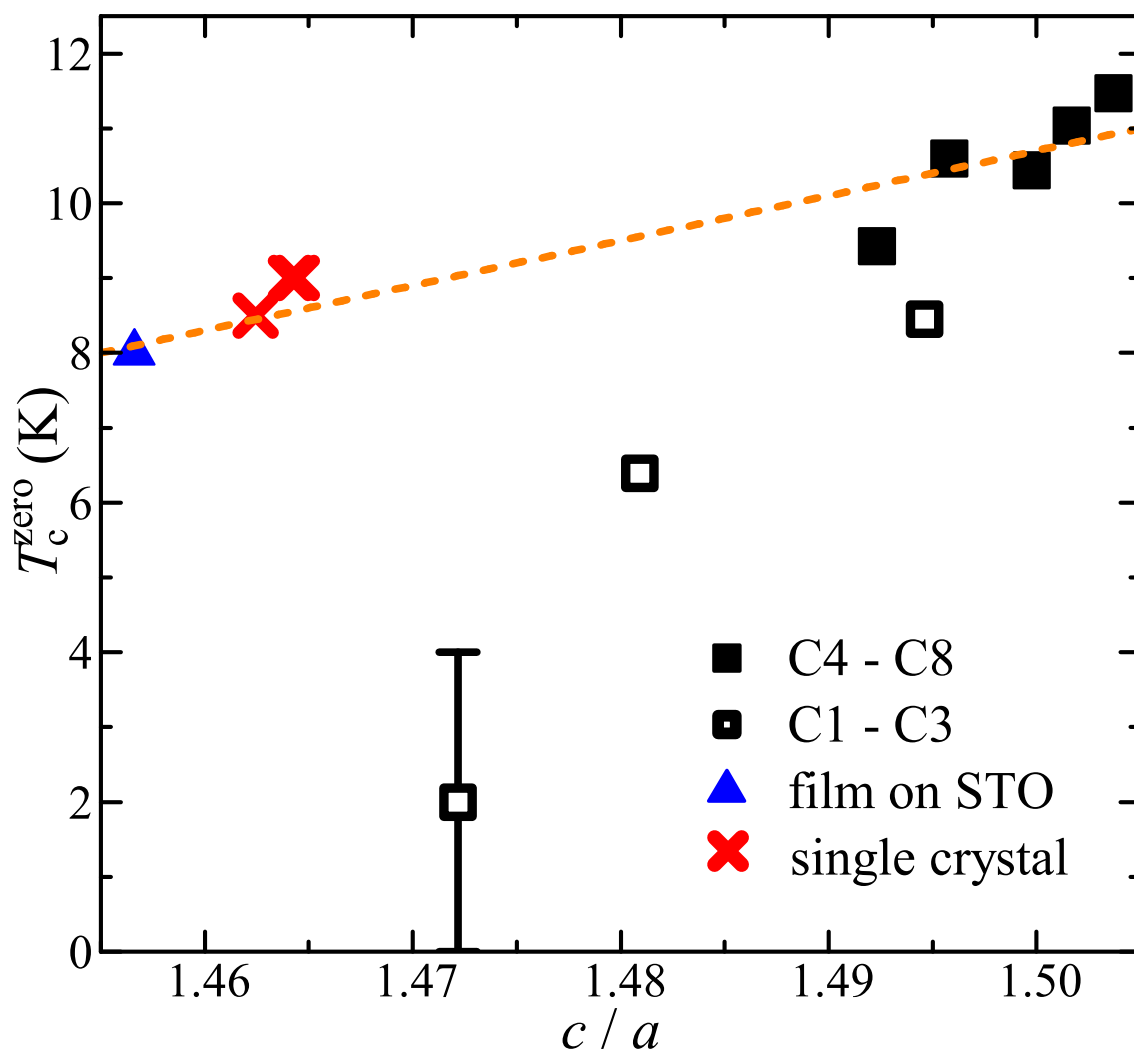


図 3.7: FeSe 薄膜 (C1-C8) の T_c の c/a 依存性. FeSe バルク単結晶及び酸化物基板上の薄膜のデータも同時にプロットしてある. 点線については本文参照.

れる。実際 F^- の侵入長 (10 nm 程度) であることが TEM-EDX 測定でわかっている [131],

もし薄い薄膜ではディスオーダーの影響で T_c が低下しているとする、それらのデータを含めて T_c の面内歪み依存性を議論すべきではない。残留抵抗率の大きな試料 C1-C3 のデータを取り除くと、バルク単結晶や酸化物基板上の薄膜のデータも含めた FeSe の T_c の c/a 依存性として、図 3.7 にオレンジの線のような面内歪み依存性が引けるだろう。この FeSe の T_c の面内歪み (異方的圧力) 依存性は、静水圧下の T_c の変化に比べかなり小さい。さらに面内歪みを強くしていても、現実的に取りうる格子定数の範囲で、静水圧下の値 ($T_c^{\text{onset}} > 30$ K [63, 64, 65]) まで T_c が上昇するとは考えにくい。従って FeSe において、転移温度の上昇のためには a 軸長の収縮と同時に c 軸長の収縮が必要であると考えられる。一方、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ では、静水圧下での T_c の上昇と薄膜での T_c の上昇は同程度であり、FeSe と $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の T_c と格子歪みの関係は大きく異なる様に思われる。

ここでは、 a および c 軸長と T_c の関係を議論したが、鉄系超伝導体ではニクトゲン (カルコゲン) と鉄の結合角 α や鉄平面からのニクトゲン (カルコゲン) の高さ h が T_c と関係していることがよく知られており、さらに詳しく静水圧と異方的圧力効果を調べるためには α や h などの局所構造パラメータも知る必要があるだろう。

3.2.2 Hall 抵抗率測定

試料 C6 の Hall 抵抗率の測定を行った。磁場は c 軸に平行に印加した。図 3.8(a) は Hall 抵抗率の磁場依存性である。FeSe 薄膜の Hall 抵抗率は磁場に対して、全温度領域で線形の依存性を示す。図 3.8(b) は Hall 係数の温度依存性である。Hall 係数は室温では $5 \times 10^{-10} \text{m}^3/\text{C}$ 程度であるが、温度の低下に従い単調に低下し、180-200 K で符号が反転する。鉄系超伝導体は複数の電子面とホール面を持ち、各キャリアの移動度の温度変化によっては、Hall 係数の符号が反転することが起こりうる。140 K 程度までは単調な振る舞いを示し変化も小さいが、120 K 付近になると急激に立ち上がり始め、20 K では $6 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{C}$ となる。

FeSe は 3 枚以上のホール面及び電子面があり、輸送特性にはこれら全ての寄与が現れる。しかし、ここでは古典的な 2 流体モデルを考える。このとき、Hall 抵抗率は、

$$\rho_{xy} = \frac{B}{e} \cdot \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + B^2 \mu_h^2 \mu_e^2 (n_h - n_e)}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + B^2 \mu_h^2 \mu_e^2 (n_h - n_e)^2} \quad (3.2)$$

で表される。CaF₂ 上の FeSe 薄膜の Hall 抵抗率は $\mu_0 H = 0-9$ T の範囲で線形な磁場依存性を示すので、低磁場極限を考えれば良い。低磁場極限で Hall 係数は、

$$R_H = \frac{1}{e} \cdot \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} \quad (3.3)$$

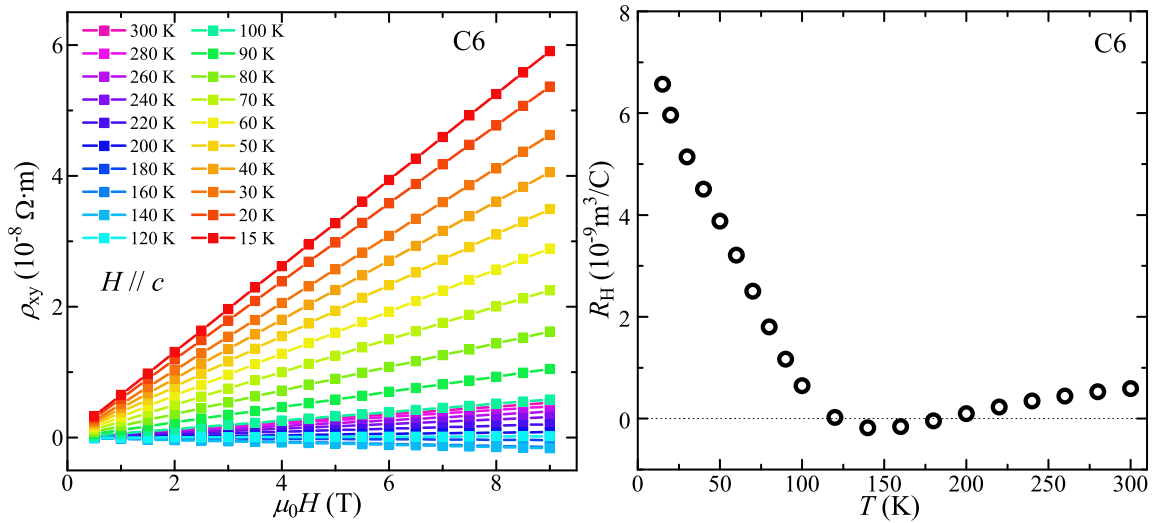


図 3.8: (左) FeSe 薄膜 (C6) の Hall 抵抗率の磁場依存性. 磁場は c 軸に平行に印加した. (右) Hall 係数の温度依存性.

で表される. それでも変数は 4 つあるため, これ以上解析するには縦の磁気抵抗率の測定が必要となる. しかし現時点では磁気抵抗率の測定は行っておらず, 今後の課題である.

STO 基板上的 FeSe 薄膜の角度分解光電子分光から, FeSe のバンド構造は 125 K 以下で変化することが報告されている [134]. このとき, M 点周りの電子面は大きく変化するが, Γ 点周りのホール面はほとんど変化しない. 光電子分光で観測されたバンド構造の変化とホール係数の急激な上昇が観測された温度は近いため, それぞれ関連している可能性が高い. もしそうだとするならば, Hall 係数の急激な上昇は, 電子の輸送現象への寄与が小さくなったことに起因すると考えられる.

最近, 非常に良質な FeSe 単結晶試料の合成方法が確立しつつあり, バルク単結晶試料を用いた Hall 効果の測定が報告された [137, 138]. 以前にも単結晶を用いた Hall 抵抗率の測定の報告はあったが, それらは劈開面が (101) であり, 磁場の印加方向が [101] であった [139]. バルク FeSe 単結晶の Hall 係数 R_H は, CaF_2 上の FeSe 薄膜と同様に 120 K 以下で上昇し始めるが, 80 K 以下になると減少し始め, 20 K では $5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ となる. さらに Hall 抵抗率は低温で磁場に対して非線形な振舞いを示し, これは CaF_2 上の FeSe 薄膜の R_H の振舞いとは大きく異なる. この薄膜とバルク結晶の間の不一致の原因は現時点では明らかではないが, 格子歪みに関連したものとするのが自然かもしれない. バルク単結晶の移動度解析によると, 低温では非常に移動度の高い少数キャリアがあることが報告されている [137]. これは, 他の鉄系超伝導体の母物質及び不足ドーブ領域で観測されている Dirac 型のバンド分散に関連するものである可能性が

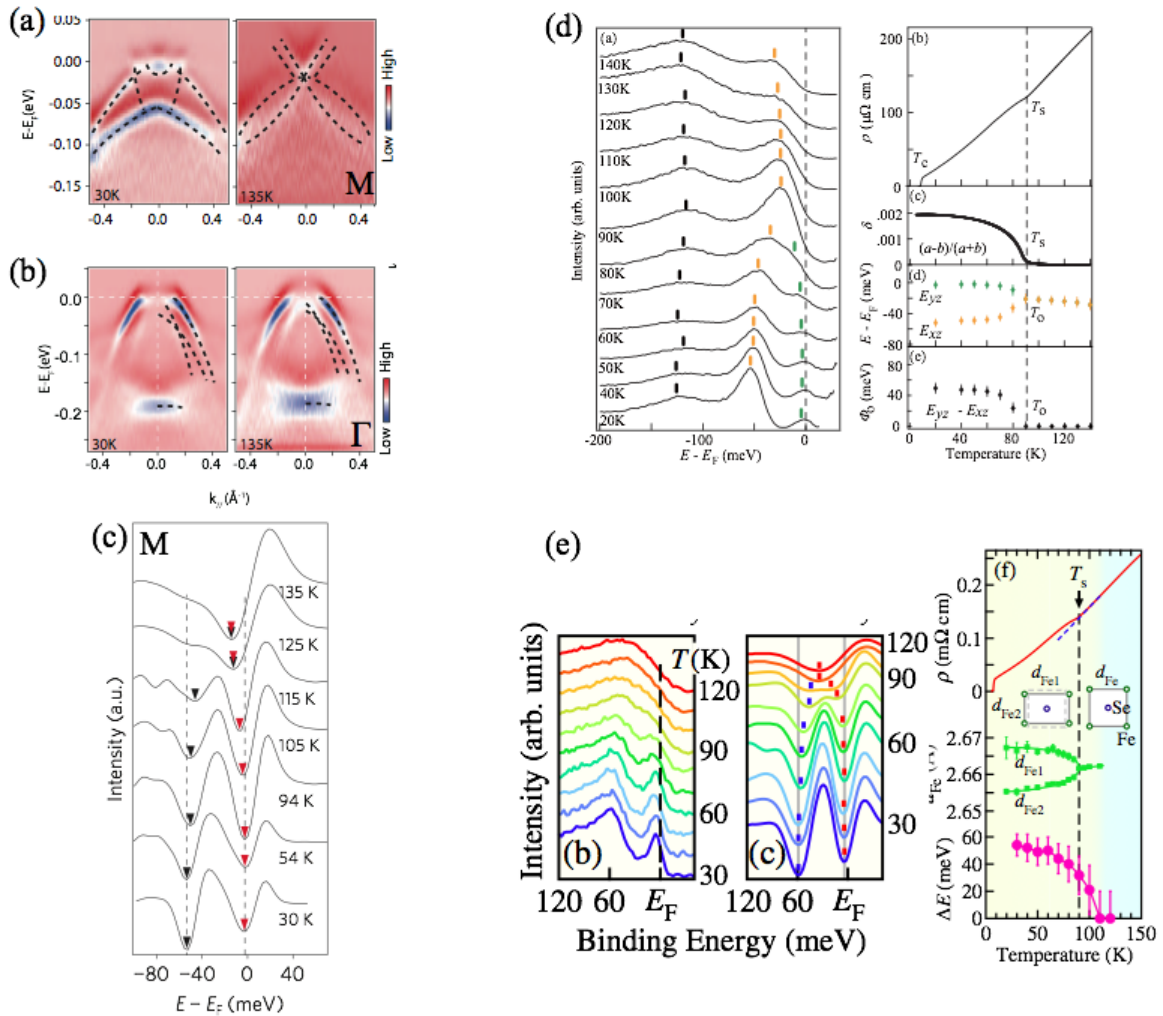


図 3.9: (a)-(c): STO 上の FeSe 薄膜 (50ML) の角度分解光電子分光の結果 [134]. (a)(b) は M 点及び Γ 点付近の 135 K 及び 30 K における光電子の二階微分強度マップ. (c)M 点でのエネルギー分布曲線. (d)(e)FeSe 単結晶の角度分解光電子分光の結果 [135, 136]. バンド構造の変化の起きる温度については (d) 90 K[135] と (e) 110 K[136] という異なる値が報告されている.

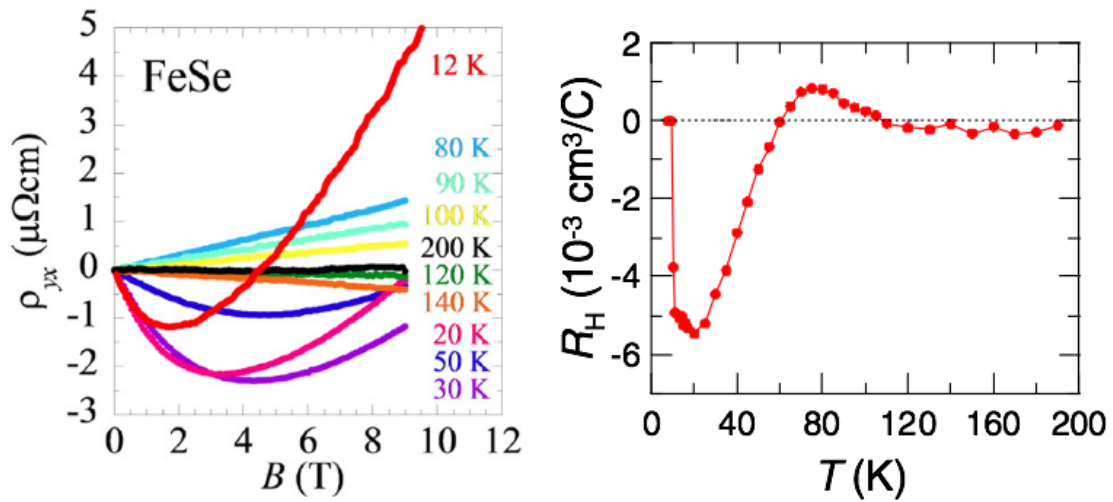


図 3.10: FeSe 単結晶の Hall 抵抗率の磁場依存性 [137] と Hall 係数の温度依存性 [138].

ある。理想的な線形の分散を持つのは Dirac 点（円錐の頂点）近傍のみであり，Fermi 準位が Dirac 点から離れるほど Dirac 型バンド分散上の準粒子の有効質量は大きくなり，それにより移動度も低下すると考えられる。もし FeSe における高移動度キャリアが Dirac 型バンド分散上の準粒子であり，格子歪みによって FeSe 薄膜では Fermi 準位が移動して Dirac 準粒子の移動度がかなり低くなっているとすれば，バルク単結晶と薄膜の間で低温での R_H の振舞いが異なることがあるかもしれない。

3.2.3 テラヘルツ伝導度

FeSe 薄膜のホール係数に見られた 100 K 付近の異常について調べるために試料 C9 のテラヘルツ伝導度の測定を行った。図 3.11 はサンプル（ CaF_2 基板上的 FeSe 薄膜）及びリファレンス（ CaF_2 基板）のテラヘルツ透過波の時間領域の波形である。サンプルとリファレンスで透過テラヘルツ波のピーク位置がずれているが，これはサンプルの CaF_2 基板とリファレンスの CaF_2 基板の厚みが違うためである。サンプルの透過波形の方が早いのは，サンプルの基板の方が薄いことを意味する。高温で Hagen-Rubens の関係が成り立つと仮定することで，この基板の厚みの差の影響を除いた。温度の低下とともにサンプルの透過波形の強度は低下していく。これは試料の金属的な振舞いと一致する。パルス波のピーク位置が降温により左にシフトしている。これが薄膜の応答によるものだとすれば，複素伝導度の虚部の増大を意味するが，基板のテラヘルツ応答も温度により変化する（図 3.11(c)）ので注意が必要である。特に CaF_2 は MgO

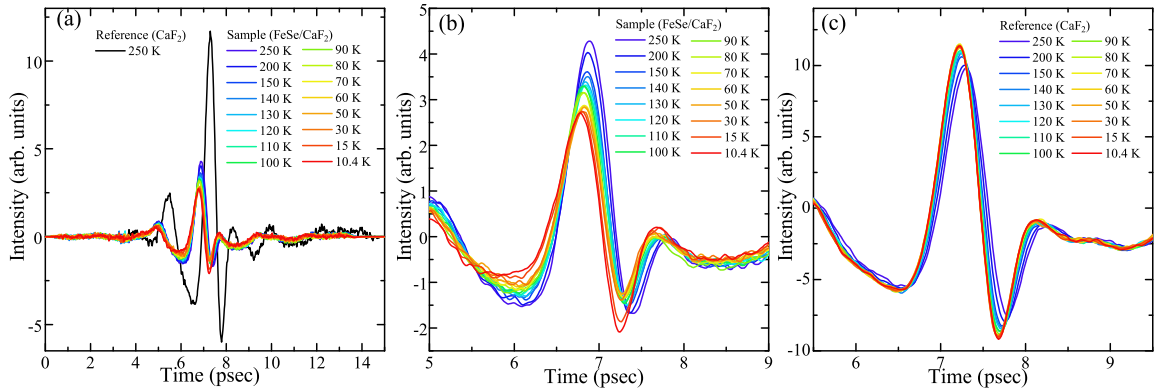


図 3.11: CaF₂ 基板上の FeSe 薄膜及び CaF₂ のテラヘルツ波の時間領域の透過波形.

や LaAlO₃ などの酸化物基板に比べ、大きな温度変化を示す。これはおそらく CaF₂ の熱膨張率が大きいことに由来すると考えられる。

図 3.12 はテラヘルツ複素伝導度の周波数依存性である。 $T > 100$ K では複素伝導度はほとんど周波数依存性を示さないが、100 K 以下になると伝導度虚部が立ち上がってきて、周波数の増大に従い実部（虚部）は減少（増大）する。鉄系超伝導体は複数の Fermi 面を持つので、本来は複数の伝導キャリアの寄与を考える必要があるが、ここでは単純に単一キャリアの Drude モデル

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \sigma_2 = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.4)$$

を仮定して、フィッティングにより各温度での 2 つのパラメータ (σ_0 と τ) を評価した。図 3.12 の灰色の線は Drude モデルによるフィットの結果である。

図 3.13 は τ と σ_0 の温度依存性である。図 3.13(b) にはテラヘルツ伝導度を測定した試料 (C9) と同じ膜厚の試料 (C1) の直流電気伝導度を同時にプロットしてある。C1 の直流電気伝導度とテラヘルツ伝導度測定から求めた C9 の σ_0 は因子 1.5 程度異なっている。これは、テラヘルツ波が当たる箇所の膜厚が、段差系で測定する箇所の膜厚の値 (60 nm) と異なることや試料間の伝導度のばらつきによると思われる。 σ_0 の温度依存性には大きな変化は見られないが、緩和時間 τ は 100 K 付近から大きく増大する。これは Hall 係数の立ち上がりと関係するかもしれない。

これまで直流電気抵抗率の振舞いに構造相転移温度 T_s での小さな異常しか見られなかったため、電子のダイナミクスにあまり大きな変化はないと考えられてきたが、実際は緩和時間に大きな変化がある事がわかった。緩和時間が大きく増大しているにも関わらず直流電気抵抗率の変化が小さいということは、キャリア密度と有効質量の比 n/m が減少していること、即ち電子構造の変化を示唆している。この変化が光電子分光で観測されたバンド構造の変化と関連しているのと考えられるのが自然であろう。ただし、

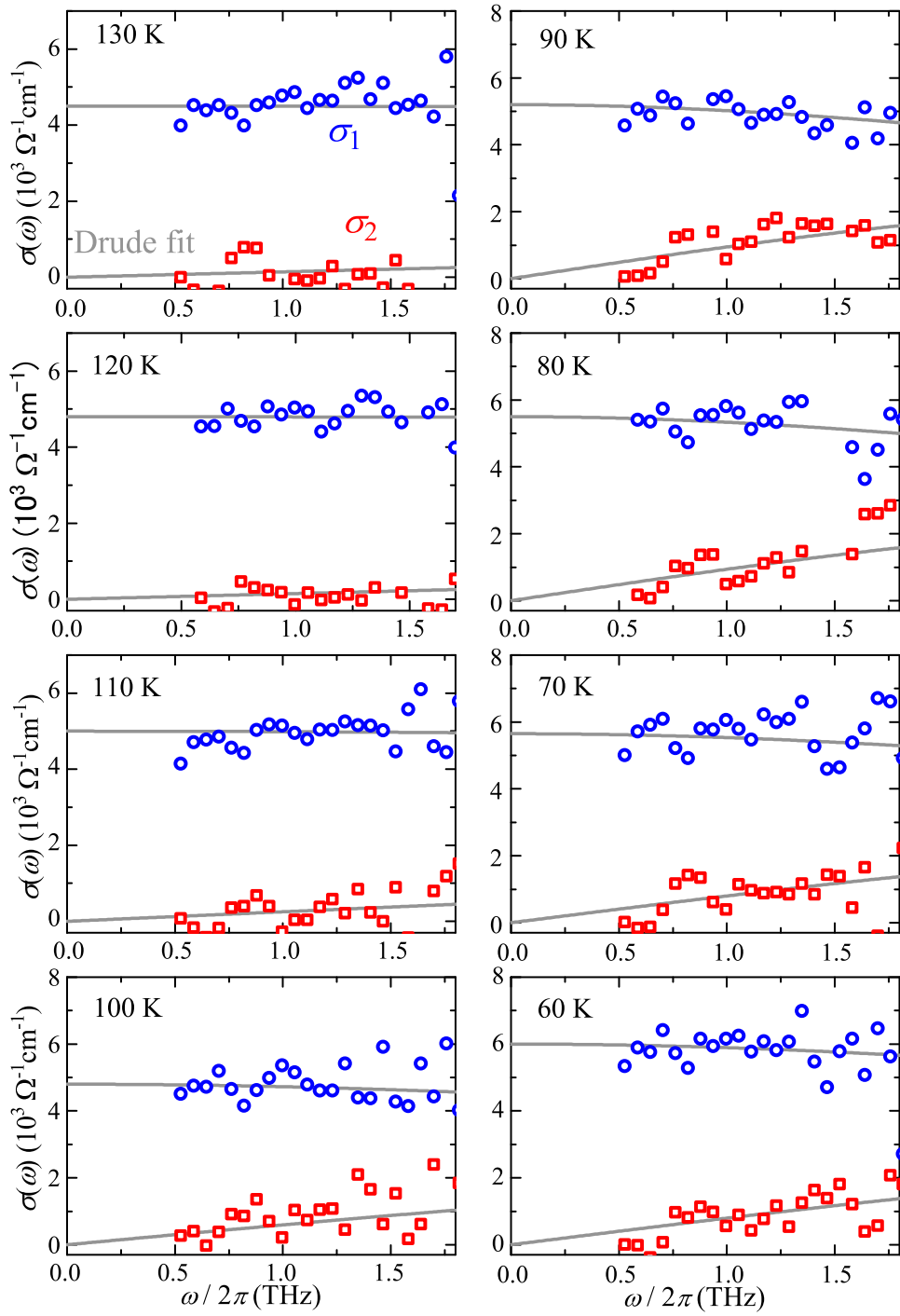


図 3.12: CaF₂ 基板上の FeSe 薄膜の複素伝導度の周波数依存性.

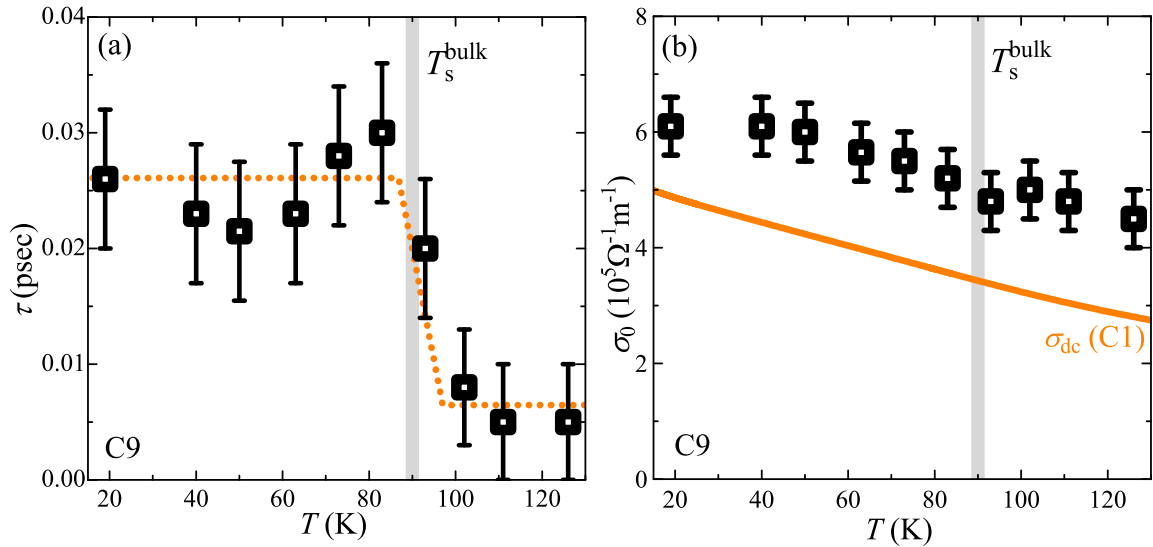


図 3.13: FeSe 薄膜のテラヘルツ伝導度の Drude モデル ($\sigma_1 = \frac{\sigma_0}{1+(\omega\tau)^2}$, $\sigma_2 = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$) を用いたフィットにより求めた τ と σ_0 . オレンジ破線は eye-guide である. (b) には C9 と同じ膜厚の薄膜 C1 の直流電気伝導度の値を同時にプロットしてある.

STO 上の FeSe 薄膜で観測されたバンド構造の変化は 125 K であり, テラヘルツ伝導度から観測された τ の増大し始める温度より少し高い [134]. 最近の FeSe 単結晶を用いた光電子分光実験によると, バンド構造の変化は構造相転移温度 $T_s = 90\text{K}$ で起きるとい報告 [135] ともう少し高温 (110 K) であるという報告 [136] の一見矛盾した 2 つの報告がなされており, 試料によってバンド構造の変化する温度が異なる可能性がある. 従ってその特徴的な温度の違いは試料間のばらつきであると考えられる. Nakayama らは, 構造相転移温度以上でのバンド構造の変化は, 他の鉄系で観測されているネマティックな電子状態と関連するのではないかと主張しており [136], 今後その電子状態の変化と超伝導との関係などに関してさらなる研究が必要であろう.

Hall 抵抗率測定及び光電子分光の結果から, 低温では電子の伝導への寄与が非常に弱くなっているということが示唆されるので, ここでは大胆に低温では電子の寄与がないと仮定して, Hall 係数及びテラヘルツ伝導度から, ホールのキャリア密度 p , 有効質量 m/m_e (m_e は自由電子の質量) 及び散乱時間 τ を評価した. 図 3.14 にその結果を示す. 20 K でそれぞれ $p \sim 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, $m/m_e \sim 1.2$, $\tau \sim 0.025\text{psec}$ となる. 有効質量が大きくないことは, FeSe は低温では電子相関がそれほど強くないことを示唆している.

以前, 様々な直流電気抵抗率の温度依存性及び超伝導転移温度を示す $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の Hall 抵抗率を測定した際, 経験則的に低温で電子とホールの両方の移動度が高い試料が高い T_c を示すことがわかった [140]. この経験則を FeSe にも応用させると, 100 K

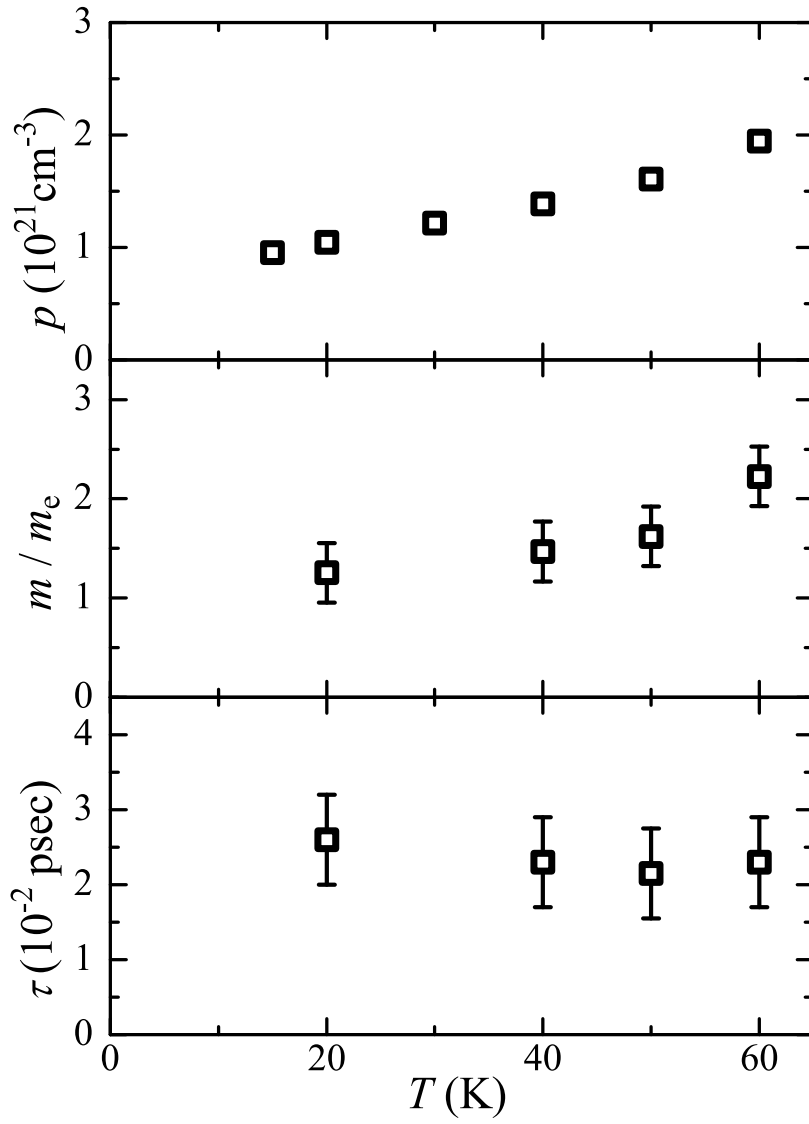


図 3.14: FeSe 薄膜の低温でのホール密度 p , 有効質量 m/m_e 及び散乱時間 τ .

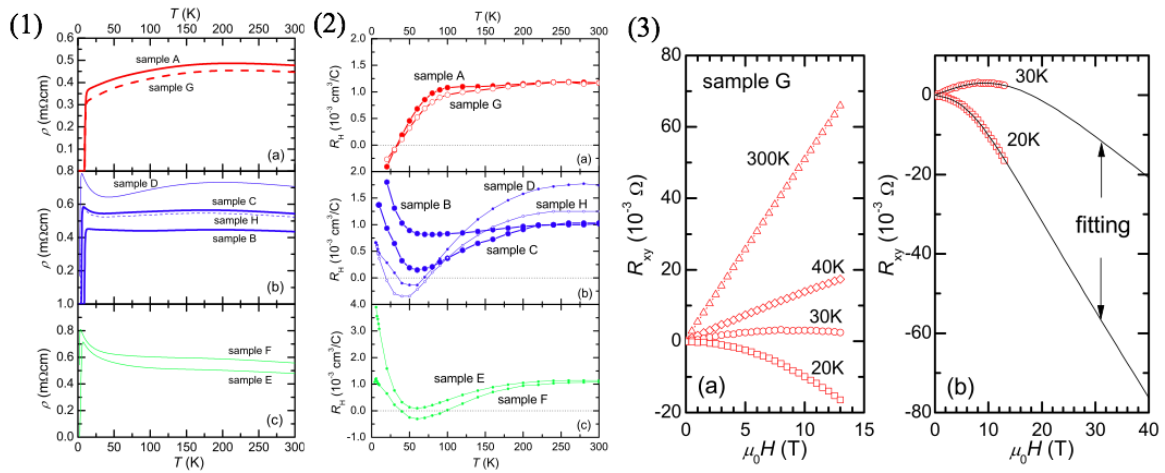


図 3.15: (1), (2) 様々な T_c を示す $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の直流電気抵抗と Hall 係数の温度依存性 [140]. (3) 金属性が良く、高い T_c を示す試料の Hall 抵抗率の磁場依存性.

以下での電子の寄与の低下，即ち光電子分光で報告されているバンド構造の変化，を抑制できれば，さらなる転移温度の上昇が期待できる．逆に考えると， FeSe の局所構造パラメータ (α や h) が $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ よりも最適な値を持つにもかかわらず， $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ よりも低い T_c を示すのはこのことに関連しているかもしれない．

第4章 FeSe_{1-x}Te_x のバルク相分離領域 (0.1 ≤ x ≤ 0.4) の薄膜の作製とその輸送特性

この章では，バルク合成法では固溶しない組成領域 0.1 ≤ x ≤ 0.4 の FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の作製及び輸送特性測定の結果について述べる。

4.1 特性評価

この章では，薄膜試料の作製条件と作製した薄膜の特性評価について述べる。

4.1.1 試料の作製条件

第3章で述べた一連の FeSe 薄膜の研究が終わった後に，成膜チャンバーを新しいものに交換した。熱電対の位置や基板ホルダの形状など以前のチャンバーとは異なるところはあったが，以前とほとんど同じ条件で以前の結果が再現出来た。FeSe 薄膜と FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜の最適成膜温度が同じ 280°C であったため，その他の組成でも最適成膜条件は変わらないと思われる。一連の薄膜を作製する直前に，x = 0.2 薄膜で繰り返し周波数や基板温度を変えて最適条件を決めた。その成膜条件は，基板温度 $T_{\text{sub}} = 280^\circ\text{C}$ ，繰り返し周波数 $f = 20$ Hz，成長速度は ~50 nm/min である。ターゲットは作製方法 1，即ち原料を溶かして固めたものをカットしただけのものを用いた。x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 の各組成で，膜厚の異なる試料を 4 枚ずつ作製した。

表に各薄膜の成膜条件をまとめる。以下では x はターゲット作製時の仕込みの Te 置換量を指す。

4.1.2 XRD

図 4.1(a) に各組成 (0.1 ≤ x ≤ 0.4) で最も膜厚の厚い薄膜 (C4) の $\theta - 2\theta$ スキャンの結果をそれぞれ示す。# は CaF₂ 基板の 200 及び 400 反射のピークを表している。T02C4

表 4.1: 作製した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の特性.

サンプル名	Te 置換量 x	膜厚 (nm)	a 軸長 (Å)	c 軸長 (Å)
T00C1	0	-	-	5.540
T01C1	0.1	23	3.724	5.635
T01C2	0.1	49	3.775	5.585
T01C3	0.1	96	3.756	5.632
T01C4	0.1	146	3.754	5.629
T01C5	0.1	-	-	-
T02C1	0.2	19	3.733	5.737
T02C2	0.2	43	3.741	5.728
T02C3	0.2	73	3.722	5.755
T02C4	0.2	147	3.772	5.694
T02C5	0.2	-	-	-
T03C1	0.3	19	3.767	5.814
T03C2	0.3	42	3.757	5.789
T03C3	0.3	93	3.750	5.808
T03C4	0.3	130	3.769	5.781
T03C5	0.3	-	-	-
T04C1	0.4	20	3.750	5.882
T04C2	0.4	52	3.763	5.872
T04C3	0.4	90	3.753	5.877
T04C4	0.4	120	3.762	5.867
T04C5	0.4	-	-	-
T05C1	0.5	36	3.736	5.968
T05C2	0.5	70	3.767	5.979
T05C3	0.5	100	3.787	5.971
T05C4	0.5	110	3.755	5.974
T05C5	0.5	135	3.739	6.020
T05C6	0.5	-	-	5.948
T06C1	0.6	91	3.752	6.066
T06C2	0.6	128	3.765	6.046
T07C1	0.7	141	3.755	6.132
T08C1	0.8	148	3.791	6.194
T09C1	0.9	12	3.770	6.268
T09C2	0.9	114	3.738	6.284
T10C1	1	-	-	6.300

にわずかに見られる $2\theta \sim 24^\circ$ のピークを除けば、他のピークは薄膜からの反射であり、全て PbO 構造で指数付けができる。 $2\theta \sim 24^\circ$ のピークは PbO 構造の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ のものではなく、同定できていない。全ての薄膜は c 軸配向しており、101 配向成分は検出されない。また、00 l 反射のピークにはバルクで見られたような分裂は見られない [46]。

図 4.2 に T02C4 の 111 反射の ϕ スキャンの結果を示す。明確な 4 回対称がみられることから面内配向も良いことがわかる。111 反射の ϕ スキャンの半値全幅 (FWHM) は 0.8° で、 CaF_2 基板上的 FeSe 薄膜及び $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の結果と同程度である [141, 120]。また面内配向も FeSe や $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜と同じで、 $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}[100] \parallel \text{CaF}_2[110]$ であることを確認した。

図 4.1(b) 及び (c) は、それぞれ $\theta - 2\theta$ の回折パターンにおける 001 及び 003 反射近傍の拡大図である。ピーク位置は x の増加に従い低角側にシフトしているが、これは Te 置換量の増大により c 軸長が増大することと一致する。バルク相分離領域の薄膜の 001 及び 003 反射のピークの半値幅 (FWHM) はそれぞれ、 $\Delta(2\theta)_{001} = 0.2 - 0.3^\circ$, $\Delta(2\theta)_{003} = 0.4 - 0.6^\circ$ であるが、この値は FeSe や $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜と同程度である。この結果は、相分離領域組成の試料のみ半値幅が大きくなっていた Wu らの結果とは対照的である [69]。 $\theta - 2\theta$ スキャンのピークに分裂がないこと、さらにその半値幅もバルク相分離組成以外の組成の薄膜とほぼ同じ値を示すことから、これらの薄膜は単相であると言える。

c 軸長は 00 l 反射 ($l=1-4$) から計算し、その値を用いて 204 反射のブラッグ角から a 軸長を計算した。図 4.3 に CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 薄膜の a 及び c 軸長の関係である。 $0 \leq x \leq 0.5$ の全試料の a 軸長の取る値のばらつきは小さく ($\sim 2\%$)、各 x における a 軸長のばらつきと同程度である。一方 c 軸長の変化の幅は $\sim 7\%$ で、各 x におけるばらつきに比べて大きい。各 x における格子定数のばらつきは組成の違いによるものではない。というのも、Se/Te 比が変わると a と c は正の相関を示すが (全試料の a 及び c 軸長の関係をみると弱いながらも正の相関があるのがわかる)、各 x においては a と c は弱い負の相関をもつ (点線) からである。負の相関を持つ原因は面内歪みとそれによるポアソン効果にあると考えられる。即ち面内格子歪みの大きさの違いにより格子定数のばらつきが生じているのである。実際これらの薄膜の a 軸長はバルクに比べて縮んでおり、全て面内圧縮歪みを受けている。図 4.4 は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の a 軸長の x 依存性とバルク結晶 [46, 67] との比較である。 $0.1 \leq x \leq 0.4$ の組成領域のバルク値はないので外挿値 (黒線) と比較すると、全ての薄膜試料の a 軸長は、バルク値よりも小さいことがわかる。

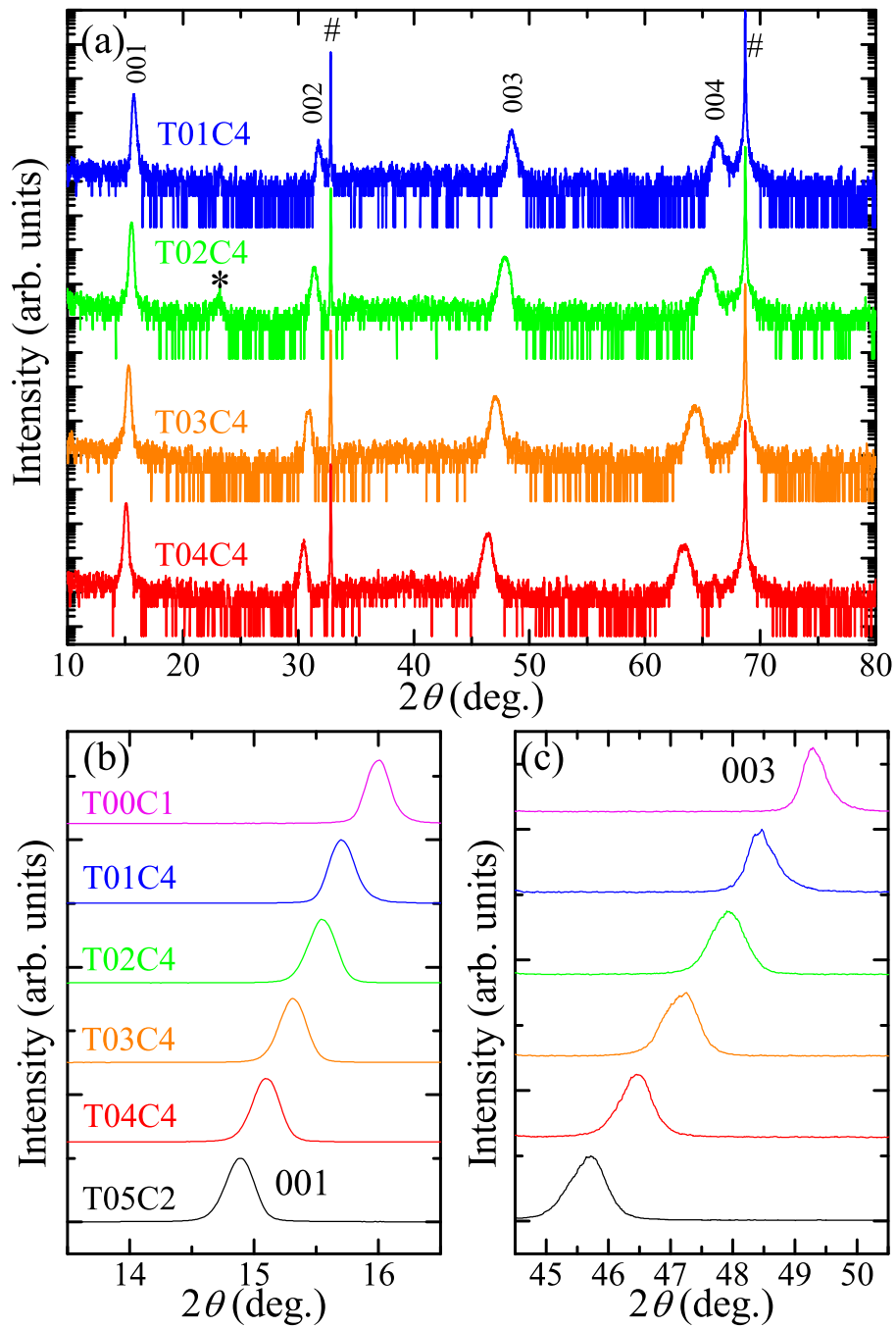


図 4.1: (a) 作製した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜試料 ($0.1 < x < 0.4$) の $\theta - 2\theta$ スキャンにおける回折パターン. # は CaF_2 基板によるピークで, * は同定できない不純物によるピークである. (b), (c) それぞれ, 001 と 003 反射付近の拡大. CaF_2 基板上の FeSe 及び $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜の結果も同時にプロットしてある.

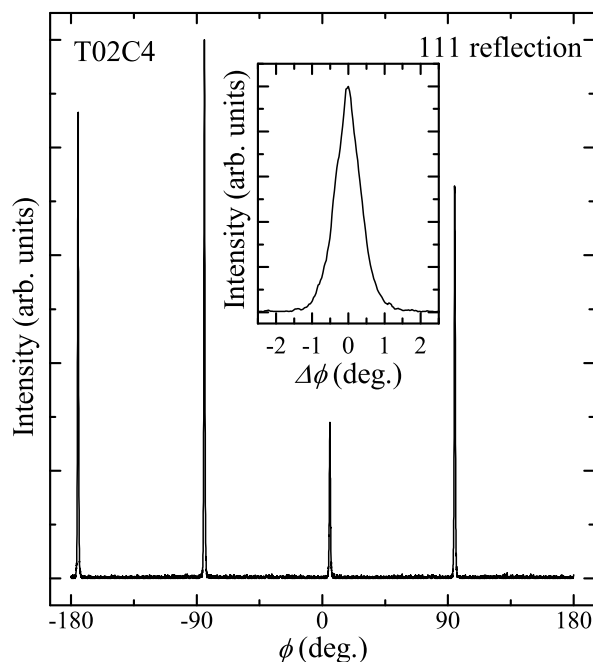


図 4.2: T02C4 の 111 反射の ϕ スキャン. インセットは -90° 付近のピークの拡大である.

4.1.3 組成分析

エネルギー分散型 X 線分析による組成の評価

作製した薄膜は単結晶であることがわかったが、相分離を抑制したと結論付けるためには、試料の組成を明らかにしなければならない。そこで走査電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) を用いて薄膜試料の組成分析を行った。図 4.5 は EDX スペクトル結果である。校正試料に用いた $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 多結晶体のスペクトルも同時に示す。Te の L 吸収端と Ca の K 吸収端のエネルギーがほとんど同じため、質量の大きい基板の元素の信号につぶれてしまい、Te の検出が出来なかった。FeSe 薄膜の結果で述べたように、Fe とカルコゲンの組成が、FeSe と同様に化学量論比通り出ない可能性がある以上、Se と Te の組成比を評価するのは不可能である。そのため CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の EDX による定量的な組成の評価は断念した。

格子定数から組成の評価

EDX では CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の組成分析は困難であることがわかった。そこで、あまり定量的な方法ではないが、格子定数から組成の評価を試みる。ただし $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の格子定数は面内格子歪みによってバルクとは大きく異なる値になるので、バル

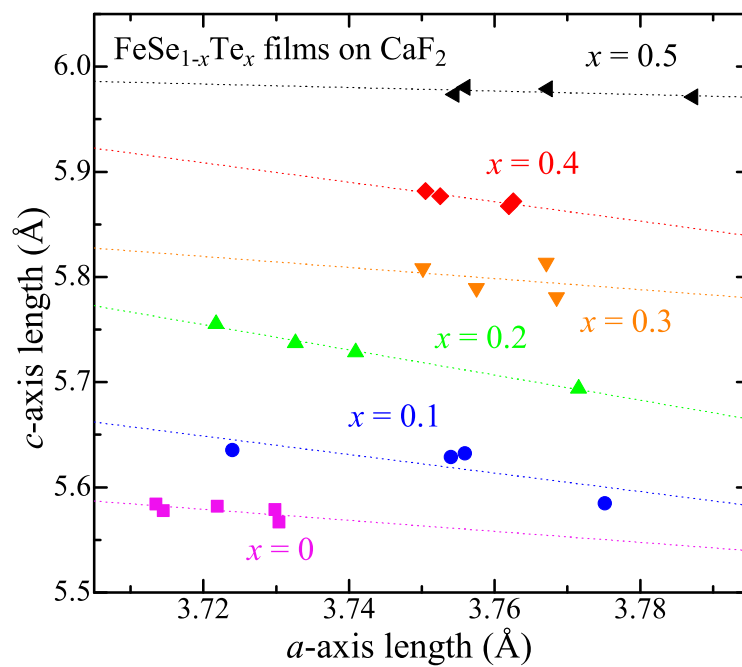


図 4.3: CaF_2 基板上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 薄膜の a 及び c 軸長の関係. 点線は各組成のデータの線形フィットの結果を示す.

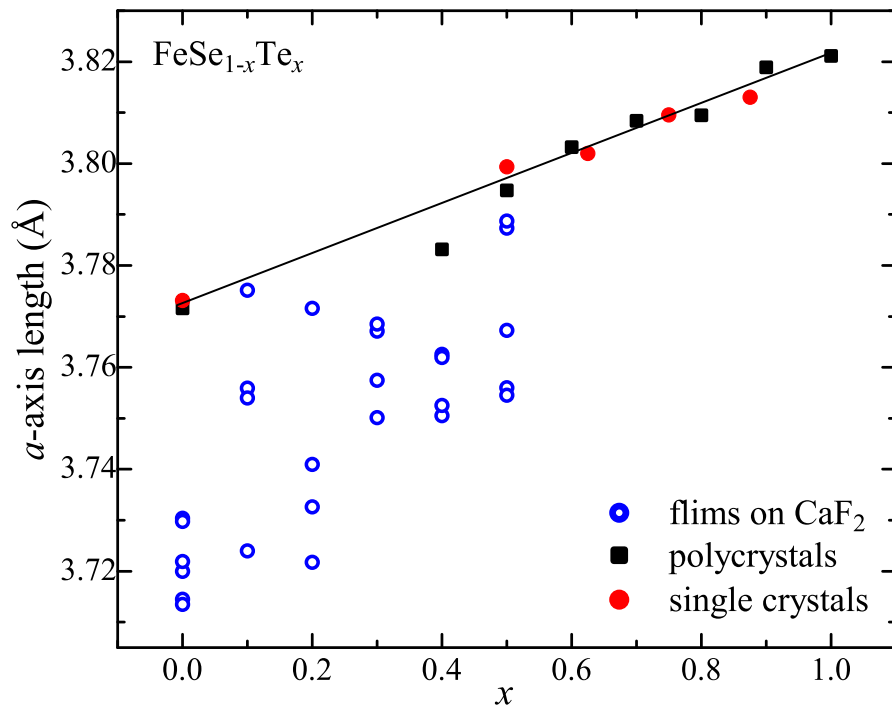


図 4.4: CaF₂ 上の FeSe_{1-x}Te_x ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の a 軸長の x 依存性とバルク結晶 [46, 67] との比較.

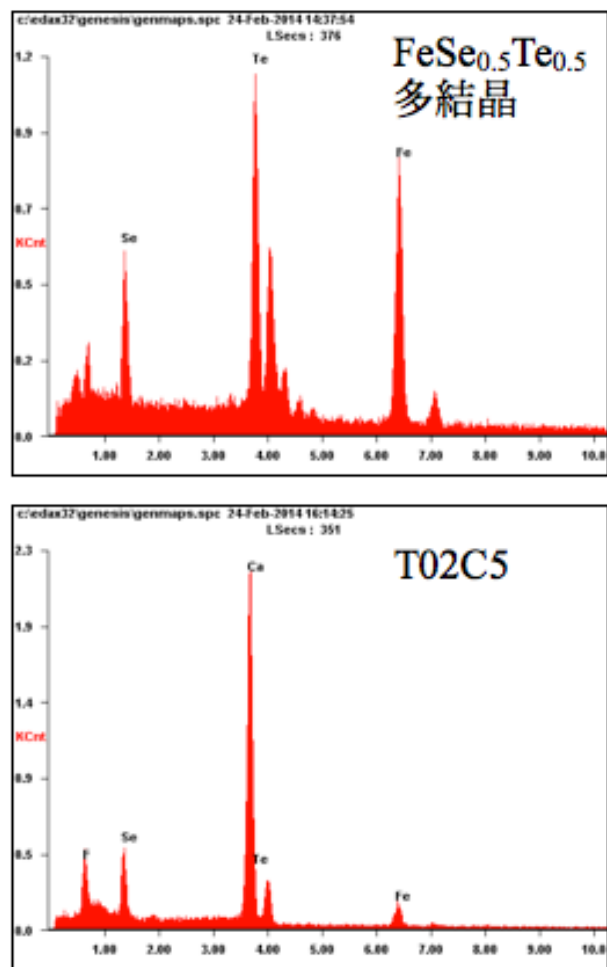


図 4.5: FeSe_{0.5}Te_{0.5} 多結晶及び T02C5 のエネルギー分散型 X 線分析の結果.

クの値を参照することはできない。そのため、組成ずれのない2つのエンドメンバーの薄膜を作製し、その格子定数からの変化を評価する必要がある。そこでエンドメンバーを含む全組成領域 ($0 \leq x \leq 1$) の試料を作製しその格子定数から評価しようと考えた。

新たに CaF_2 上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) 薄膜を作製し、X線回折の測定を行った。図4.6は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 1$) 薄膜のX線回折の結果 ($\theta - 2\theta$ スキャン) である。FeTe 薄膜は半年以上以前に作製したものを測定したため、経時劣化によってできた不純物によるものと考えられるピークが 45° 付近に見られる。また FeTe 薄膜のデータは、測定に使用した装置が異なりバックグラウンドのシグナルが大きい。 $0.6 \leq x \leq 0.8$ には、 31° 付近に不純物によるピークが見られるが、これの同定はできていない。

図4.7は全組成領域の c 軸長の x 依存性である。各 x で多少のばらつきはあるが、2つのエンドメンバーを含めてほとんど線形な x 依存性を示す。先に述べたように、各 x でのばらつきは主に面内格子歪みの強さの違いによるもので、組成のばらつきは小さいと思われる。この結果から薄膜の組成は仕込みの値 x とそれほど違っていないと言えるかもしれない。ただしバルクの c 軸長は正確には Vegard 則には従わないので注意が必要である。図4.8は、 CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜とバルクの c 軸長の x 依存性を同時にプロットしたものである。バルクと薄膜で局所構造パラメータが変化せず a 及び c 軸長のみ変化するとすれば、実際の薄膜の組成は FeSe 寄りである可能性がある。作製した薄膜の組成が仕込み量に比べ少し FeSe 寄りになっているとしても、薄膜の c 軸長は FeSe と FeTe の間の値を均等な間隔で埋めており、少なくとも $0.1 \leq x \leq 0.4$ の試料のうちの一部が相分離領域の組成を持つことは確実であろう。従って CaF_2 上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を作製することにより、相分離を抑制して単結晶試料を得ることができたと結論づけられる。

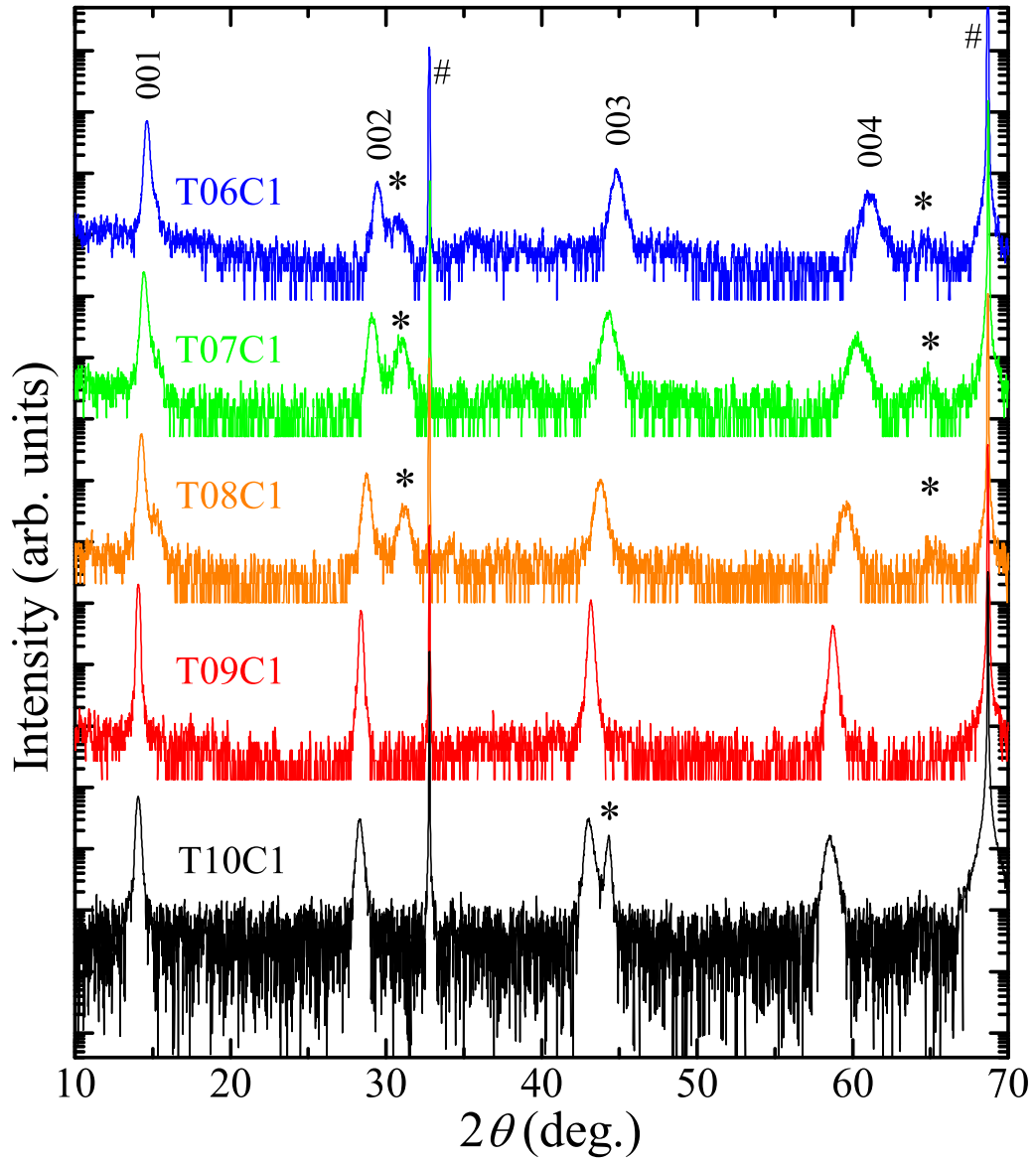


図 4.6: CaF₂ 上の FeSe_{1-x}Te_x ($0.6 \leq x \leq 1$) 薄膜の $\theta-2\theta$ スキャン回折パターン. #は CaF₂ 基板による回折ピーク. * は同定できていない不純物によるピーク.

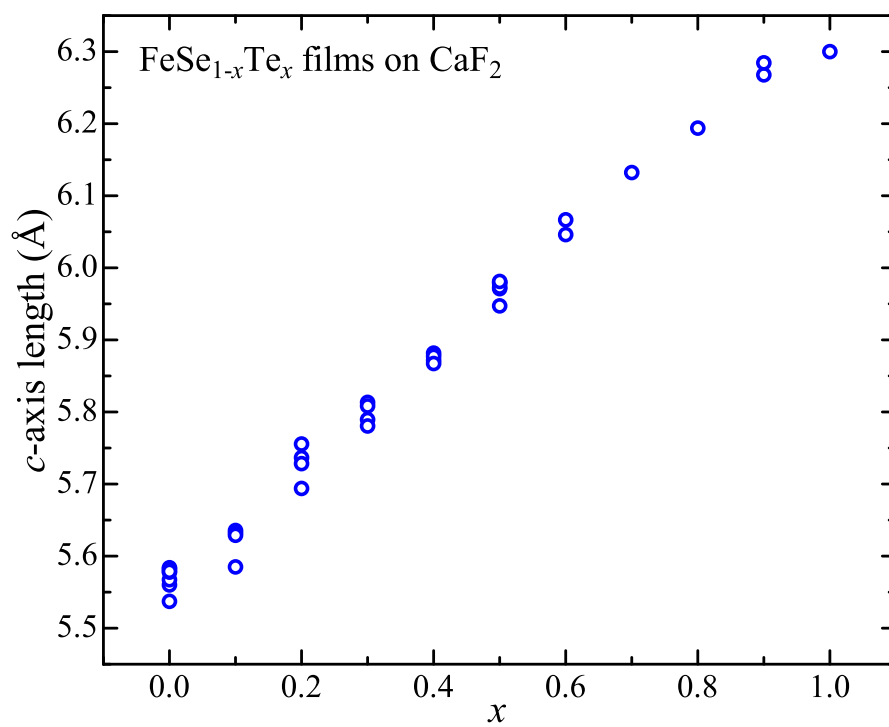


図 4.7: CaF₂ 上の FeSe_{1-x}Te_x ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の c 軸長の x 依存性.

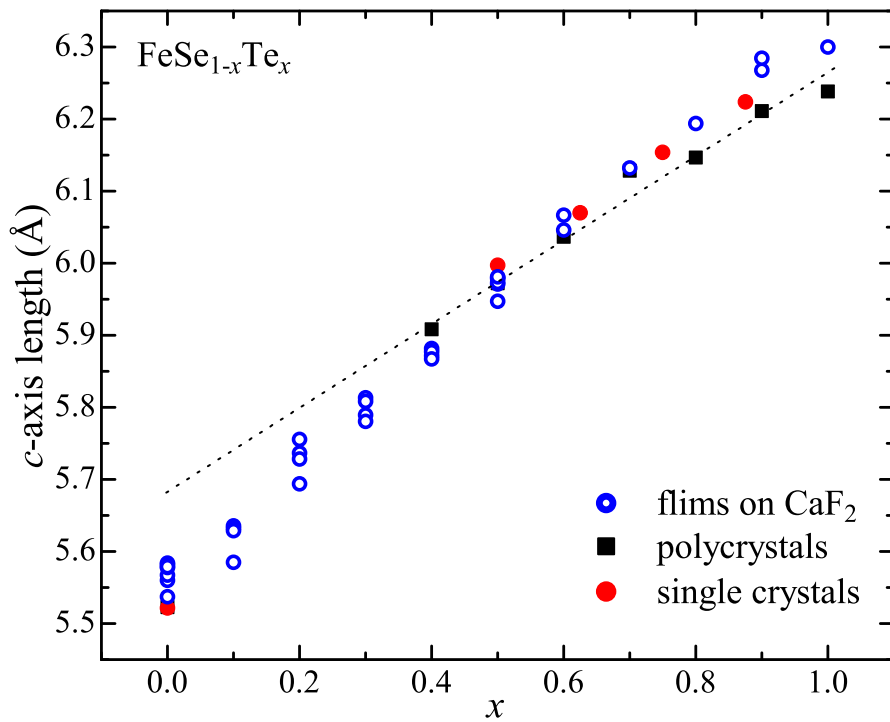


図 4.8: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の c 軸長の x 依存性とバルク結晶との比較.

4.2 超伝導特性測定

前節では、バルクでは相分離してしまう組成領域の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) の単結晶薄膜の作製に成功したことを述べた。本節では、それらの輸送特性について述べる

4.2.1 直流電気抵抗率

図 4.9 に CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性を示す。 $x = 0.1$ の電気抵抗率の温度依存性は FeSe によく似ていて、金属的な温度依存性を示す。一方、 $x = 0.4$ になると金属性が悪くなり $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の振る舞いに近づく。その間の組成では 2 種類の温度依存性が観測された。即ち、 $x = 0.1$ に似た金属的な振る舞いと、 $x = 0.4$ に似てより温度変化の小さいものである。この 2 種類の温度依存性が何に起因するものかわかっていないが、格子定数及び T_c とは相関がないようである。

これらの薄膜は全て低温で超伝導転移を示す。 $x = 0.1$ の試料では、電気抵抗率の温度依存性がそうであったように、超伝導転移温度も FeSe とほとんど同じで $T_c^{\text{zero}} = 9 \sim 11.5$ K となる。しかし、20 nm 程度の非常に薄い試料でも高い転移温度 ($T_c^{\text{zero}} = 9$ K) を示しており、この点に関しては FeSe とは異なるようにも思われる。 $x = 0.2, 0.3, 0.4$ になると転移温度は大きく上昇し、それぞれ最大で $T_c^{\text{zero}} = 20.5$ K ($x = 0.2$)、19.9 K ($x = 0.3$)、20.0 K ($x = 0.4$) である。T02C3 ではゼロ抵抗を示す温度が 20 K を超えているが、これはこれまで最適組成であると考えられてきた $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜よりも高い値である。さらにこの値は STO 基板上の FeSe 薄膜における界面超伝導を除く、これまで報告されているどの $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜よりも高い値である。

図 4.10 は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) 薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性である。 x の増大に従い、電気抵抗率の温度変化は小さくなり T_c は低下する。 CaF_2 上に作製した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性を全組成同時にプロットしたものを図 4.11 に示す。これには、各組成で最も高い T_c を示した試料のデータを採用し、電気抵抗率の値は $T = 300$ K の値で規格化してある。 Te 量の増加に従い、最も金属的な温度依存性を示す FeSe から系統的に絶縁体的な温度依存性に変化していく。興味深いのは、 $x = 0, 0.1$ は下に凸な温度依存性を示すが、 $x \geq 0.2$ では温度に対して線形または上に凸な温度依存性を示すことである。

上部臨界磁場 H_{c2} を評価するために、磁場中で電気抵抗率の温度依存性を測定した。図 4.12 に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 薄膜の磁場下の直流電気抵抗率の温度依存性を示す。磁場は c 軸に平行に印加し、 H_{c2} は電気抵抗率が常伝導状態の値の半分 (図 4.12 点線) になるときの値により決定した。9 T の磁場で、 $x = 0.1$ の T_c は 3 割程度低下し、一方 $x = 0.2 \sim 0.4$ では 1 割程度しか低下しない。また $x = 0.1$ では常伝導状態で比較的大きな磁気抵抗が現れていることがわかる。 FeSe でも同程度の磁気抵抗が見られていた。このような比較的大きな磁気抵抗は $x = 0.2 \sim 0.4$ では見られていない。

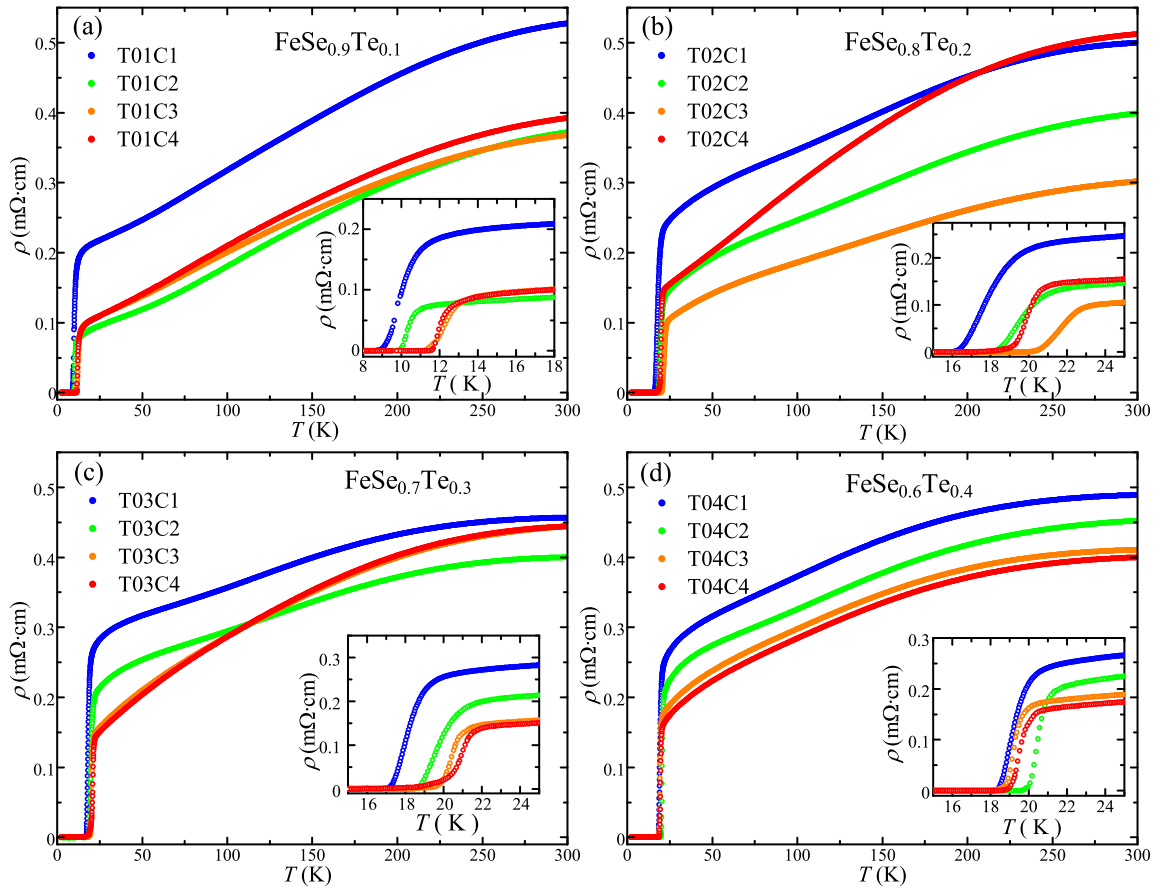


図 4.9: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性. インセットは超伝導転移温度付近の拡大である.

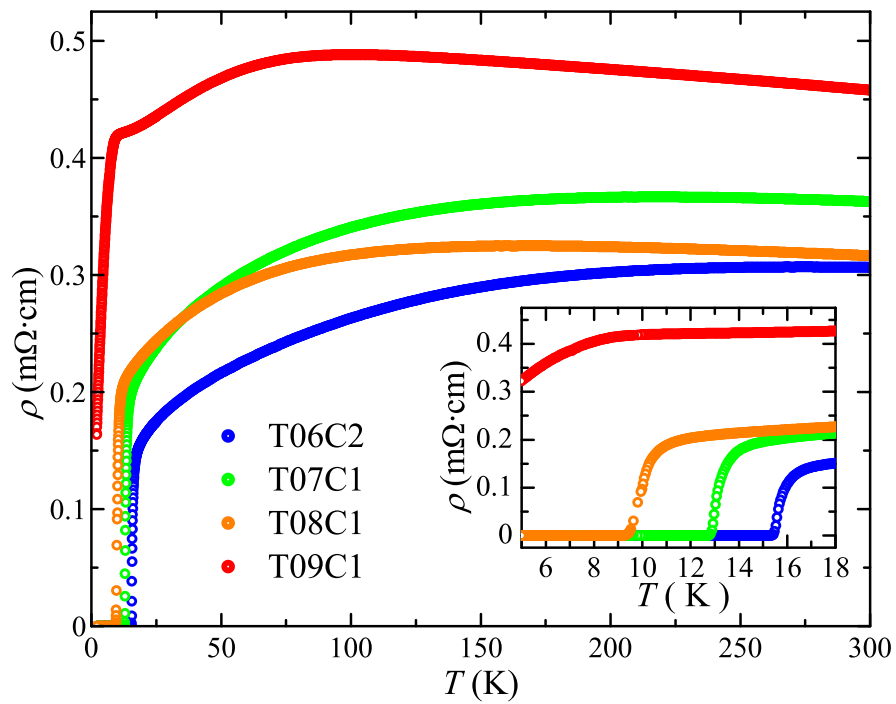


図 4.10: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) 薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性. インセットは超伝導転移温度付近の拡大である.

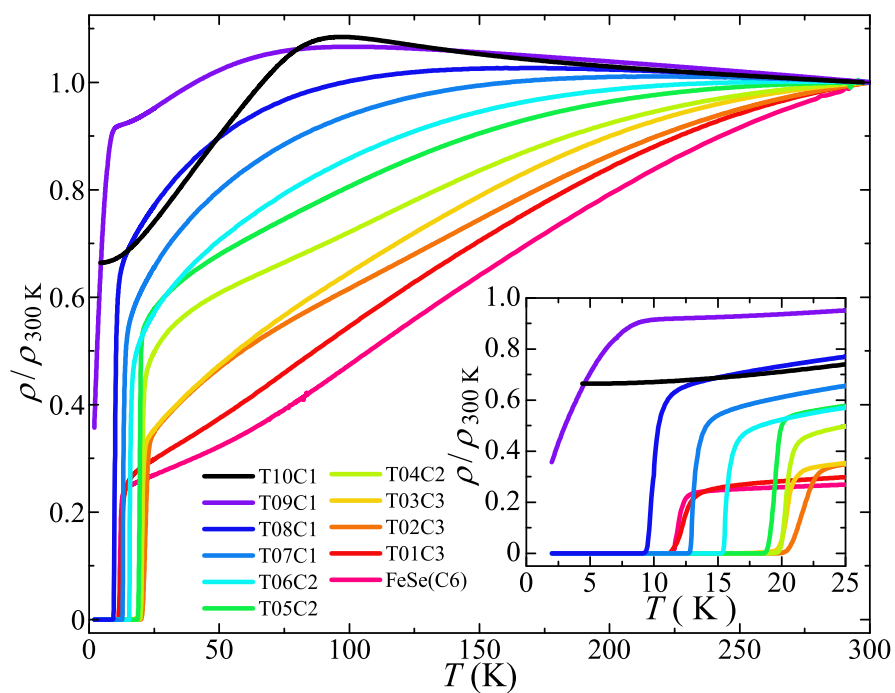


図 4.11: CaF₂ 上の FeSe_{1-x}Te_x ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の規格化した直流電気抵抗率の温度依存性. インセットは超伝導転移温度付近の拡大である.

図 4.13 に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 薄膜の臨界磁場の温度依存性を示す。横軸の温度はゼロ磁場の T_c の値で規格化している。全ての試料の H_{c2} は温度に対して線形に変化している。 $x = 0, 0.1$ と $x = 0.2 \sim 0.4$ で、温度を下げたときの H_{c2} の傾きに大きな違いがあり、 $x = 0, 0.1$ では傾きが小さい。この低磁場領域の傾きは Werthamer-Helfand-Hohenberg の理論を仮定すると、 $H_{c2}(0 \text{ K})$ に対応している。

$$\begin{aligned} H_{c2} &= -0.69T_c \left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \\ &= -0.69 \left. \frac{dH_{c2}}{d(T/T_c)} \right|_{T/T_c=1} \end{aligned} \quad (4.1)$$

WHH 理論により $H_{c2}(0 \text{ K})$ を見積もると、 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ でそれぞれ $\mu_0 H_{c2\perp} = 22.1, 55.7, 68.8, 73.4 \text{ T}$ となる。また、それらの値から、コヒーレンス長 ξ を見積もると $\xi_{ab} = 39.4, 29.6, 21.9, 21.2 \text{ \AA}$ となる。コヒーレンス長は $x = 0, 0.1$ と $x = 0.2 \sim 0.4$ の間で大きく異なっているが、これは超伝導転移温度の差によるものであろう。コヒーレンス長は超伝導ギャップの大きさ Δ と Fermi 速度 v_F でかけるが、一般に T_c が高いとき Δ も大きいのでと考えられるからである。

4.2.2 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域の相図

相分離領域の単結晶薄膜の作製に成功したので、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域の Te ドープ量相図が得られる。図 4.14 に CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の T_c の x 依存性を示す。バルク試料の値 [46, 142] も同時にプロットしている。バルク試料では $0.1 \leq x \leq 0.4$ は相分離のため試料が得られないため、図 4.14 の黒線で示すように $x = 0.5$ が最適組成となるドーム型の相図になると考えられている。一方、薄膜試料は、相分離領域の $x = 0.2$ が最適組成となるドーム型になっている。これまで $x = 0.5$ が最適組成だと考えられていたため、薄膜作製もほとんどその組成に限られてきたが、実は $x = 0.2$ が最適組成なのである。この結果は必ずしもバルクの最適組成が相分離領域にあるということを意味しない。なぜなら、薄膜試料は面内格子歪みを受けているため、構造パラメータに T_c が敏感な $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ に関しては、格子歪みにより最適組成が変わってしまっている可能性があるからである。

0.1 < x < 0.2 で見られる転移温度の大きな変化について

薄膜のデータを詳しく見てみると、 $0.1 < x < 0.2$ を境に T_c の x 依存性が変わっているようである。 $x = 0, 0.1$ では T_c はほとんど x に依存しないが、 $x \geq 0.2$ では x の増加に対して T_c は単調に減少している。即ち、 $x = 0, 0.1$ では何かしらの要因により超伝導が抑制されているようである。以下ではこの原因について考察する。

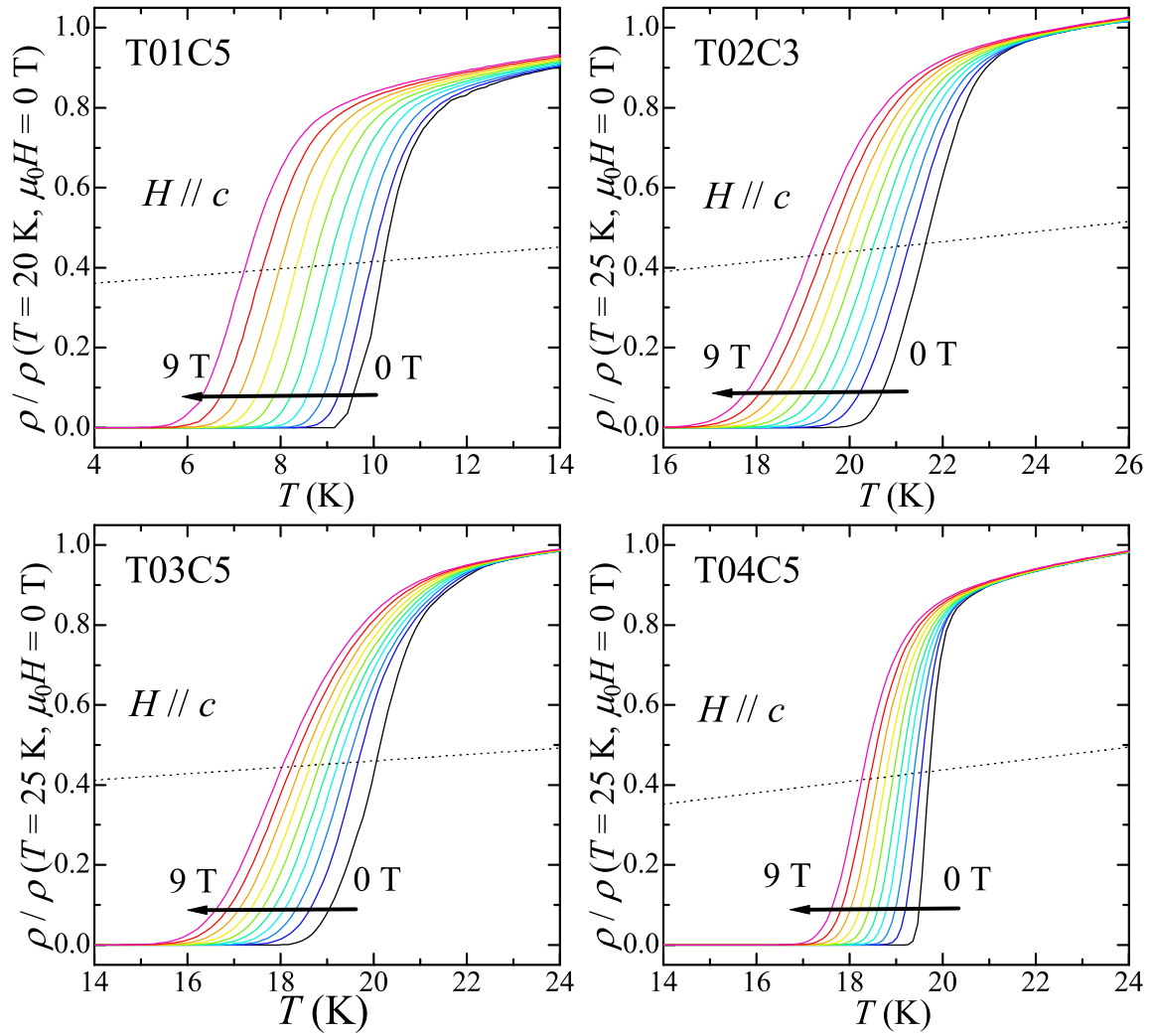


図 4.12: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 薄膜の磁場下の直流電気抵抗率の温度依存性. 磁場は c 軸に平行に印加した.

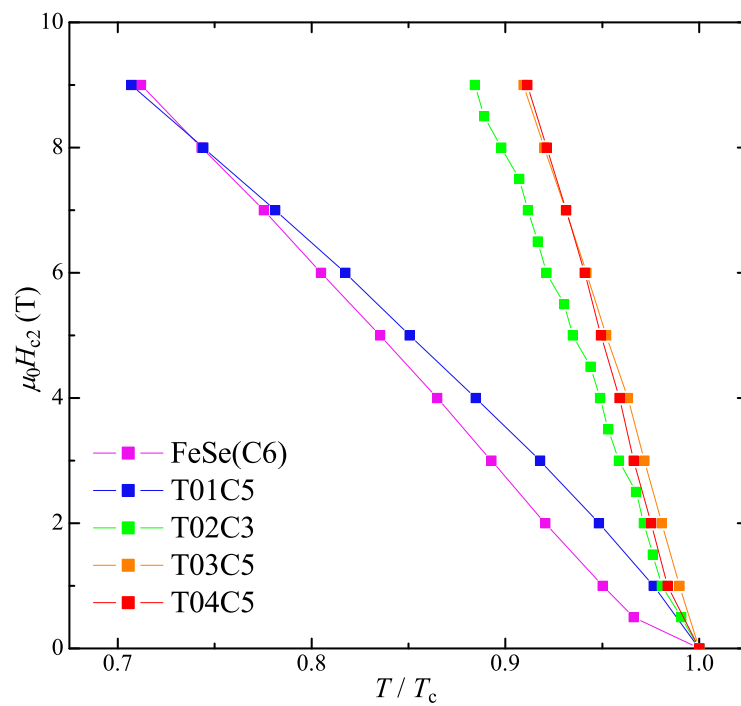


図 4.13: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 薄膜の臨界磁場の温度依存性. 温度はゼロ磁場の T_c で規格化している.

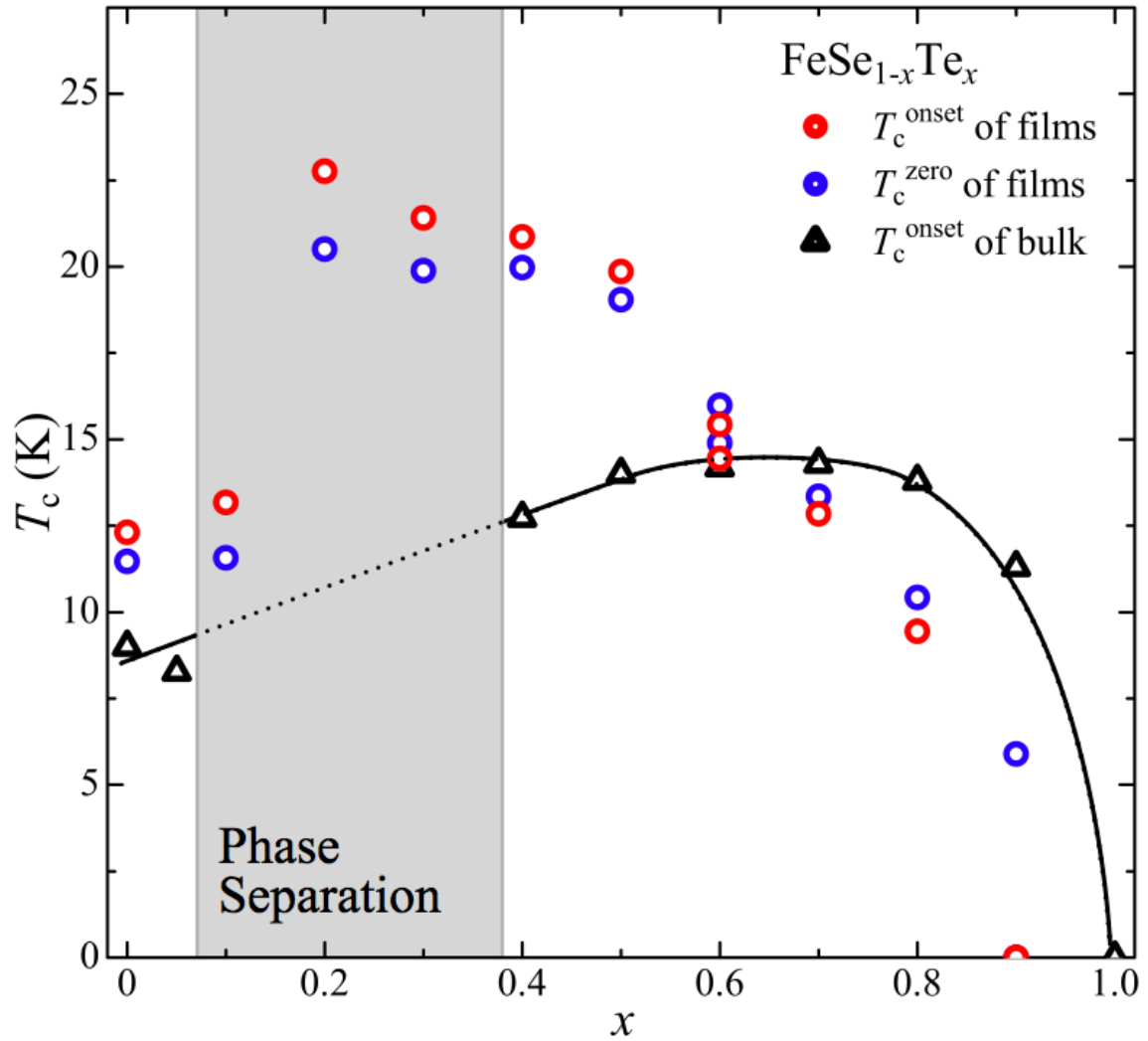


図 4.14: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜の T_c の x 依存性. バルク試料の値 [46, 142] も同時に示す.

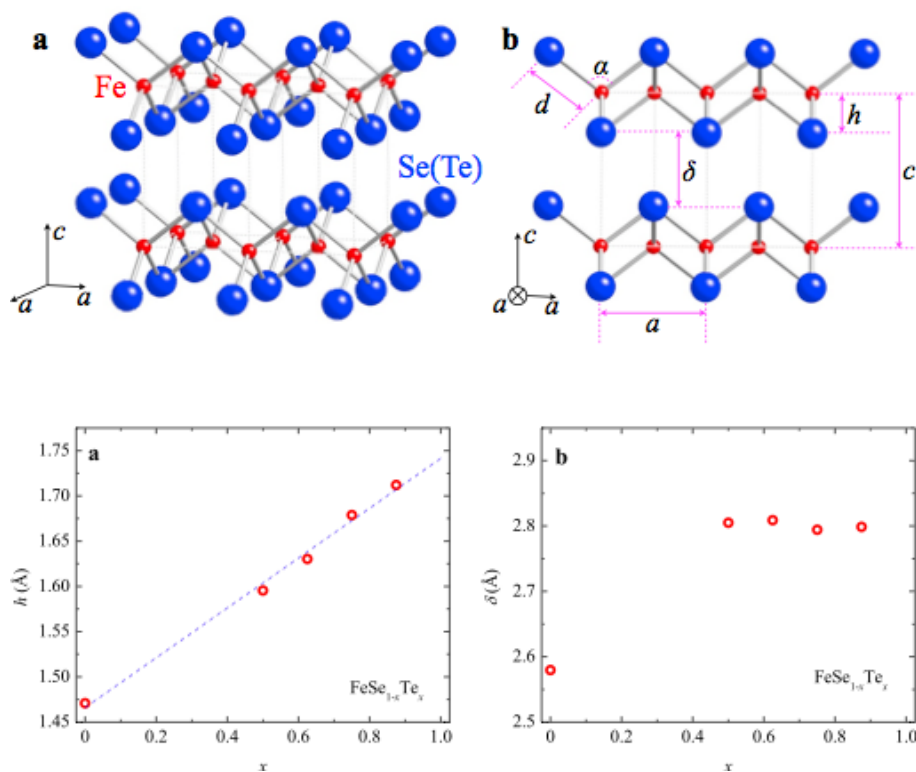


図 4.15: FeSe_{1-x}Te_x の局所構造パラメータとその x 依存性 [67].

T_c の抑制の原因として2つ候補を挙げる．一つは構造相転移である．鉄系超伝導体では一般に構造相転移もしくは磁気相転移が消失する組成が最適組成となっている．結晶の対称性が悪いことは超伝導に不利である．例えば FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の $x = 0, 0.1$ にのみ構造相転移があるならば， $0.1 < x < 0.2$ で T_c が不連続的に変化する可能性がある．FeSe バルク結晶は構造相転移を示す温度で電気抵抗率の温度依存性に下に凸の折れ曲がり（キック）が見られる [143]．FeSe 薄膜の電気抵抗率の温度依存性には鈍って入るが折れ曲がりが見られ，構造相転移の存在が示唆される．また FeSe_{0.9}Te_{0.1} でもごく僅かではあるが下凸の温度依存性を示している，一方， $x \geq 0.2$ になると電気抵抗率の温度依存性は上に凸に変わる．この変化は $x = 0, 0.1$ にのみ構造相転移があることを示唆するが，実際にその存在の有無を確かめるには，低温の X 線構造解析などの直接的なプローブによる実験が必要である．

T_c の不連続な x 依存性の原因として考えられるもう一つの候補は，局所構造パラメータの変化である．以前に報告されている，FeSe_{1-x}Te_x の局所構造パラメータのデータ [67] から，FeCh 層と FeCh 層との距離 (δ ，図 4.15 参照) を見積もると，FeSe_{1-x}Te_x ($x \geq 0.5$) では $\delta \sim 2.8$ Å でほとんど一定であるが，FeSe では $\delta \sim 2.6$ Å となっている．これは他の構造パラメータ (Ch-Fe-Ch のボンド角や Fe 平面からの Ch の高さ) がほと

んど単調に変化しているのとは対照的である。例えば、 δ が $0.1 < x < 0.2$ を境に大きく変化していれば、 T_c が不連続的に変化する可能性がある。層間距離が変わった時に、実際どの程度波動関数の重なりが変わって、どの程度超伝導に影響するのかは自明ではない。しかし、FeSeはインターカレートにより層間距離を伸ばしていくと、急激に超伝導転移温度が上昇するという報告がある[90, 91, 92, 93, 94, 95]。これらはFeSeにおいて層間距離は T_c に関連する重要なパラメータであることを示唆している。薄膜試料のX線回折法による結晶構造の精密化は非常に難しいため現時点ではその評価はできていない。図4.8に示すように、バルク結晶の c 軸長は δ の変化のために、Vegard則には従わない。 $x \geq 0.5$ の c 軸長の x 依存性を $x = 0$ に外挿した値はFeSeの値とおおよそ δ の差の分だけずれている。一方薄膜の c 軸長は x に対してほとんど線形に変化している。しかしよく見るとごく僅かであるが $0.1 < x < 0.2$ での c 軸長の変化が大きいのがわかる。これはFeSe_{1-x}Te_x薄膜試料では $0.1 < x < 0.2$ で層間距離 δ が変化していることを示唆している。ただしFeSe_{1-x}Te_x薄膜は歪みを受けていて、またその強さも試料によりまちまちなので単純に c 軸長の比較から層間距離 δ を評価するのは難しいようである。 $x = 0, 0.1$ での超伝導の抑制の原因として2つの候補を挙げたが、これらはまだ推測段階であり、低温での構造解析や結晶構造の精密化が今後の研究の課題である。

0.2 ≤ x ≤ 1 の T_c の x 依存性について

$x = 0, 0.1$ は特別な理由で T_c が抑制されているとすると、 T_c の x 依存性を議論するときには $x = 0, 0.1$ と $0.2 \leq x \leq 1$ を別に考える必要がある。 $0.2 \leq x \leq 1$ だけを見ると T_c は x の減少に従い単調に増大している。この振る舞いは、鉄系超伝導体でよく知られている T_c と構造に関する経験則で説明できる。即ち局所構造パラメータ Ch -Fe- Ch のボンド角 α やFe平面からのアニオンの高さ h の最適化である。バルクではFeSe_{1-x}Te_xは x が小さくなると α も h も最適な値に近づくが、薄膜でも同様のことが期待できる。これまでFeSe_{1-x}Te_x系はこれらの経験則は成り立たないと考えられてきた。だがそれはFeSeを含めて考えていたためである。本研究の結果はFeSe_{1-x}Te_x系でもこれらの経験則が成り立つことを示唆している。

$x \leq 0.6$ では薄膜の方がバルクよりも T_c が高くなっているが、 $x \geq 0.7$ では低くなっていることに注意する必要がある。FeSe及びFeSe_{0.5}Te_{0.5}では面内圧縮歪みで T_c が上昇すると考えられるが、 $x \geq 0.7$ で T_c が低下するのは面内圧縮歪みによるものであろうか。もしそうであるとすると、 T_c に対する面内圧縮歪みの効果が $x = 0.6$ と $x = 0.7$ の間で正から負に変化することになる。これを明らかにするためには、より直接 T_c に関係していると考えられている α や h などの局所構造パラメータの面内圧縮歪みによる変化を各組成の薄膜試料で調べる必要がある。FeTeよりの組成で T_c が低下する原因としては過剰鉄の影響も考えられる。組成がFeTeに近づくほど、超伝導を抑制する過剰鉄がより入りやすくなる。バルク結晶では、酸素雰囲気下等でのアニールにより過

剩鉄を除くことが可能であるが、薄膜では過剩鉄を除く方法は確立していない。酸素アニールでは結晶表面がぼろぼろになってしまうので、結晶の非常に薄い薄膜にこの方法を用いることはできないのである。過剩鉄の含有量の評価は難しく行っていない。

4.2.3 Hall 係数測定

$x = 0, 0.1$ と $x \geq 0.2$ の2つの組成領域の間で T_c の振舞いに大きな違いがあるように思われるが、その他の物性がどうであるかは興味深い。そこでホール抵抗率の測定を行ったので、その結果を示す。図 4.16 は CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 薄膜のホール抵抗率の磁場依存性である。磁場は c 軸に平行に印加した。格子歪みの大きさは膜厚に依存するため、測定に用いた薄膜の膜厚は 50 nm 程度とした。 $x = 0.1$ では、直流電気抵抗率の温度依存性と同様に、FeSe とよく似た振る舞いを示す。即ち、全温度領域で磁場に対して線形な依存性を示し、その傾きは室温では正の値を持つが、温度の低下とともに低下し符号が反転するが、さらに温度を下げると急激に増大する。次に $x = 0.2, 0.3$ の結果を見ると、低温でホール抵抗率が磁場に対して非線形な振る舞いを示すことがすぐに分かる。 $x = 0.2, 0.3$ ともに上に凸の磁場依存性を示しており、これは電子の方がホールよりもキャリア密度が高いことを示している。ホール抵抗率が磁場に対する非線形な振舞いが 9 T 以下の小さい磁場領域で観測されることは、電子とホールの両方の移動度が比較的拮抗していることを意味する。これは FeSe 薄膜が低温で電子の輸送現象への寄与が大きく減っていることとは対照的である。 $x = 0.4$ になると今度は全温度領域でホール抵抗率は磁場に対して線形に変化している。この振る舞いは $x = 0.5$ と同じであり、電子とホールのキャリア密度の差が小さいことに起因していると考えられる [144]。即ち、Te 置換によりホールがドーピングされたことになる。しかし、さらに $x \geq 0.5$ まで Te をドーピングすると再び電子密度がホール密度を上回る。この振る舞いは矛盾しているようにも思える。Se と Te は価数が同じなので本来キャリアをドーピングすることはないが、置換によって格子が歪むことによりバンド構造が変化して実効的にキャリアドーピングとして働いている可能性がある。このようなキャリアドーピングメカニズムの場合、置換量に対するキャリア密度の振舞いが非単調になることがあるかもしれない。

ホール抵抗率は磁場に対して非線形な振る舞いを示すので、ホール係数 R_H を見積もる際は低磁場極限の値を用いた。図 4.17 は $\mu_0 H \leq 1.5$ T の値を使って線形フィットにより求めたホール係数の温度依存性である。室温では、 x の増加によりホール係数は $7 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ から $14 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ まで増加する。 $x = 0, 0.1$ は温度の低下とともに R_H は減少し、 $x = 0.5$ では増大していく。140 K まではこのような単調な変化を示すが、更に低温になると $x = 0.1$ は、FeSe と同様にホール係数が急激に上昇し始める。FeSe と比べると上昇し始める温度は少し低く、また R_H も小さい。 $x = 0.2, 0.3$ でも低温での R_H の増大は見られるが、上昇し始める温度は更に低く増大量もかなり小さくな

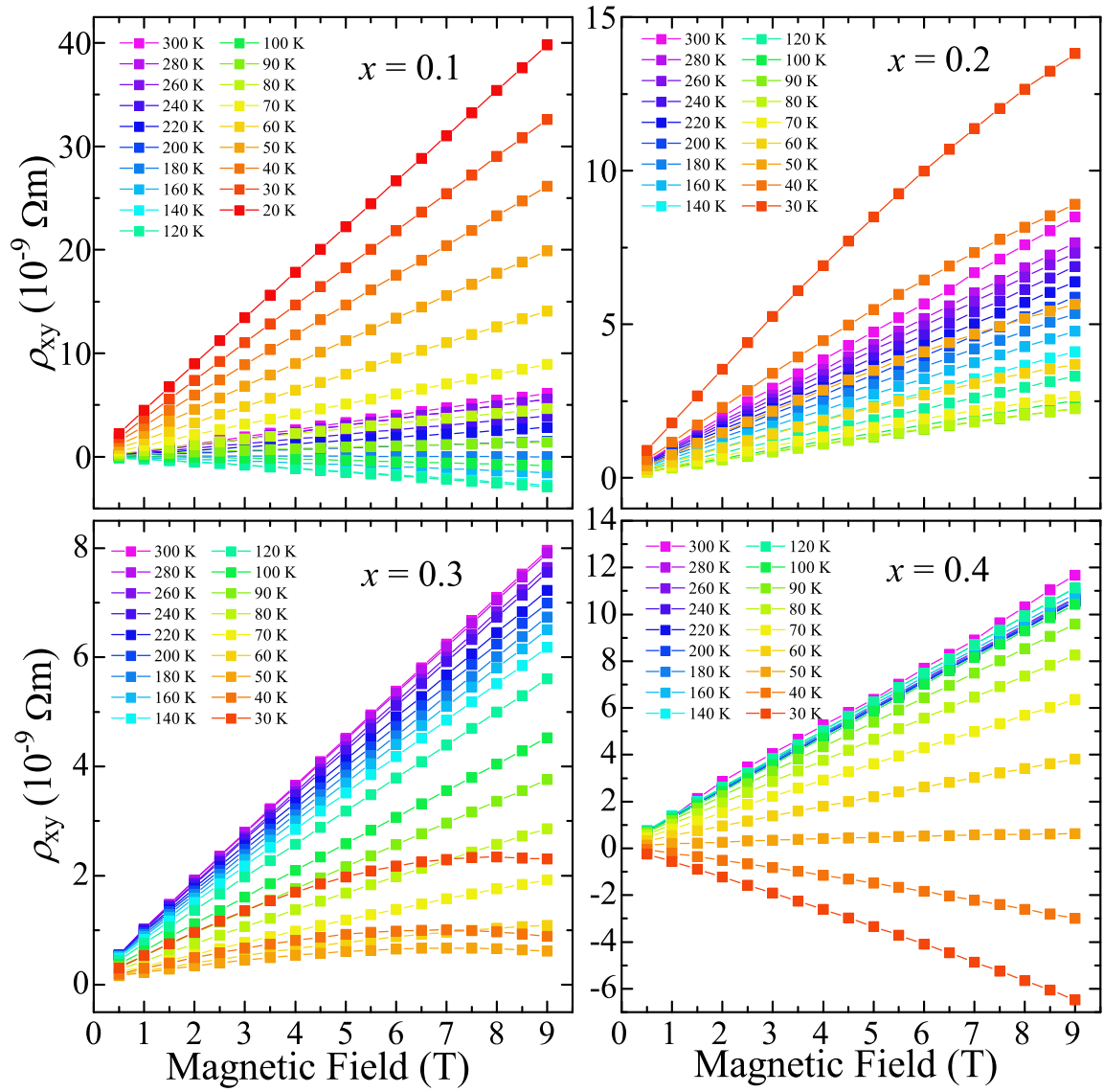


図 4.16: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 薄膜のホール抵抗率の磁場依存性.

る。 $x = 0.3$ では 100 K 付近でやや上凸になっているが、 $x = 0.4, 0.5$ になるともっと大きく折れ曲がり、最低温度まで単調に減少する。

R_H の振る舞いは x に対して系統的に変化しているようである。 FeSe では Hall 係数は 140 K から上昇に転ずるが、これは光電子分光により観測されたバンド再構成と関連している可能性が高い。 $x = 0.1, 0.2, 0.3$ では R_H の上昇が始まる温度が低下していき、それぞれ 120 K, 80 K, 40 K となっている。これらの R_H の上昇が同一の現象によるものであるとすると、バンド再構成がこれらの試料には存在し、かつバンドが再構成される温度が系統的に低下していることを意味する。このように R_H は x に対して系統的に振舞い、超伝導転移温度や磁気抵抗の振舞いとは異なるようだ。しかし、 $x = 0.2, 0.3$ での R_H の上昇は $x = 0, 0.1$ に比べると非常に小さく、同一の現象に由来するのではないかもしれない。 $x = 0.2$ の R_H の振舞いは試料により少しずつ異なり、例えば膜厚が 73 nm の $x = 0.2$ 試料と他の組成を比べると、 $x < 0.2$ と $x \leq 0.2$ で低温での振舞いが大きく異なるようにも思われる。ただし、マルチキャリアの物質では R_H は複数のキャリア密度及び移動度の複雑な関数になるため、単純に R_H の振舞いからキャリアの特性を議論するのは危険である。各キャリアの特性を評価するためには、より高磁場での測定が必要である。

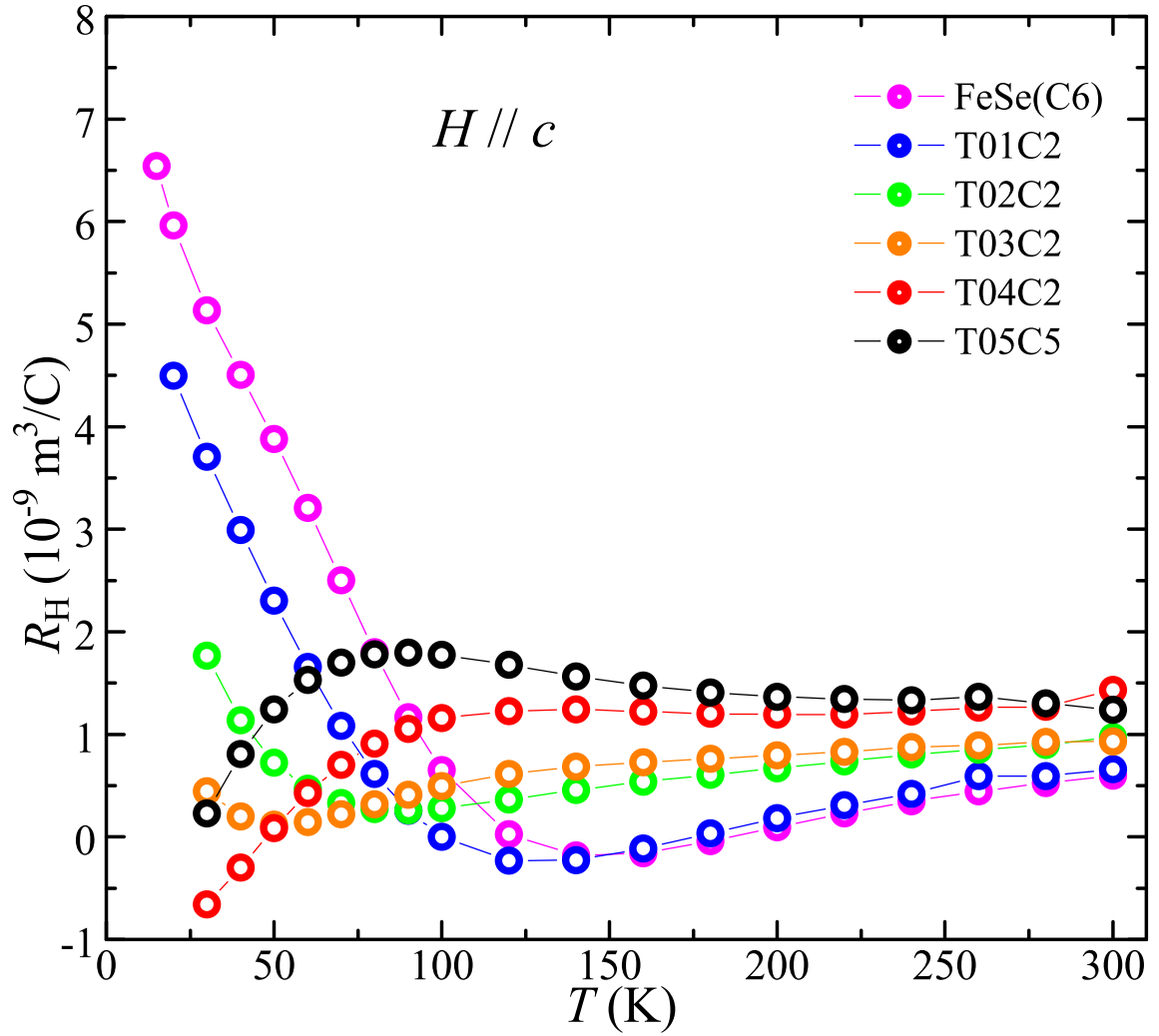


図 4.17: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 薄膜の低磁場極限で評価したホール係数の温度依存性.

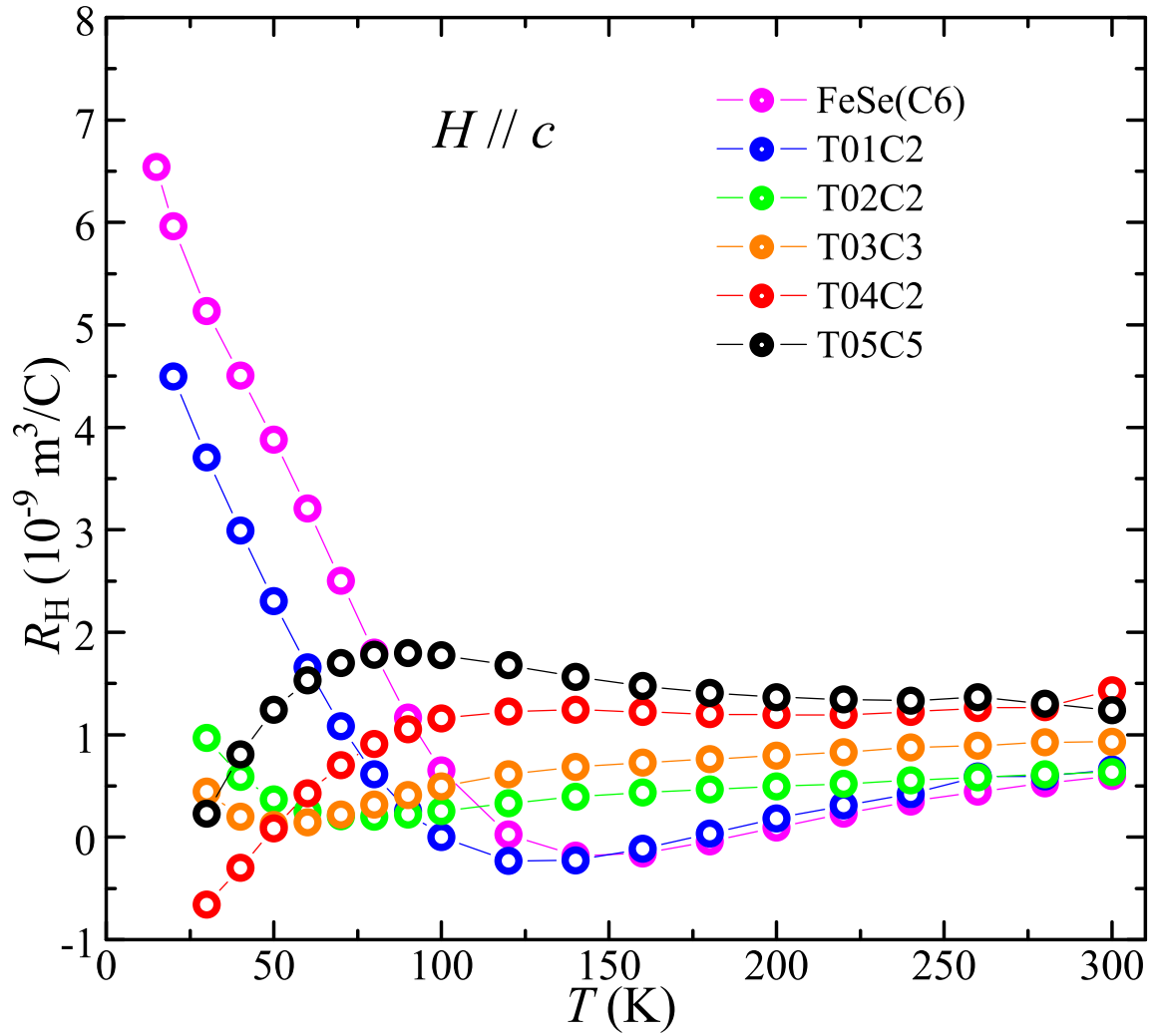


図 4.18: CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 薄膜の低磁場極限で評価したホール係数の温度依存性. $0.1 \leq x \leq 0.4$ のうち, $x = 0.2$ の試料のみ少し膜厚が大きく, 73 nm である.

第5章 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を用いた超格子薄膜の作製とその輸送特性

この章では $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ をベースとした人工超格子の作製とそれらの物性について述べる。

5.1 超格子薄膜の作製

人工超格子を作製するためには以下の2つの条件を満たす必要がある。

界面の平坦性

当然各層の厚みよりも界面の凹凸が大きい場合は超周期構造でなくなってしまう。また、凹凸が大きいと界面での元素の相互拡散も大きくなってしまう。

各構成物質の成長温度が同じであること

ある物質を堆積しているときに、もう一方の物質が分解してしまっってはいけない。正確には成長温度は異なっても良いが、2つの温度間で各構成物質が安定でなければならない。

2つ目の条件は、特に鉄カルコゲナイドベースの超格子を作製する際にネックになる。鉄カルコゲナイド薄膜はカルコゲンの蒸気圧が高いため、成長温度は非常に低く、そのため非超伝導層の候補物質はかなり絞られるからである。そこで本研究では、非超伝導体として、鉄カルコゲナイド系超伝導体の母物質である FeTe を用いた。 FeTe は低温で反強磁性金属であるが、 FeTe であれば超伝導層の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ とほぼ同じ条件で成長するので、2つ目の条件はクリアしている。

残る条件は薄膜の平坦性である。以前の成膜条件では、成長レートが速いためか、表面の平坦性は良くなかった。図5.1はこれまでの条件で作製した薄膜の段差プロファイルである。大きな山があることがわかる。これはドロップレットにしては大きく、ターゲットの欠片が飛来して付着したということも考えられるが、この山はかなり2次元的（図5.1の縦軸と横軸のスケールが 10^3 だけ違うことに注意）であることからその可能性は低いと思われる。従ってこの凸凹は成膜条件の最適化により除くことができる可能性がある。

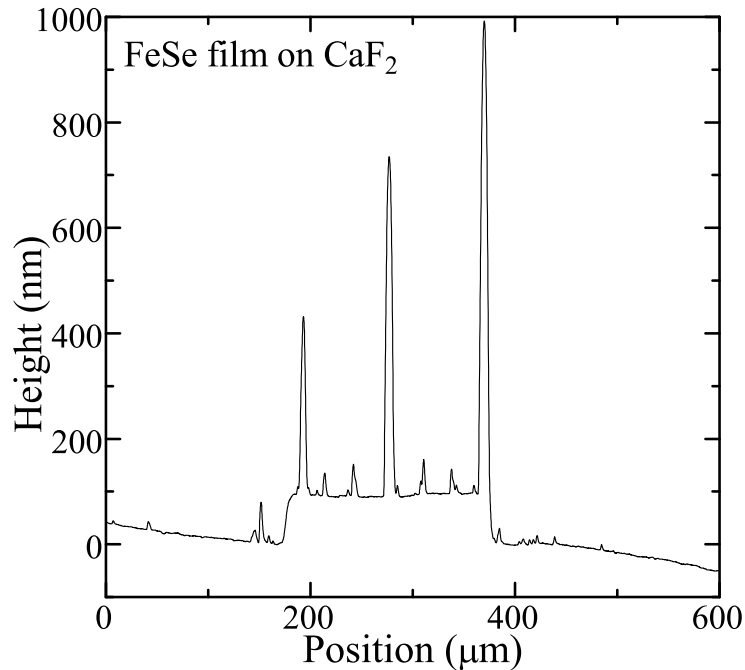


図 5.1: CaF₂ 上の FeSe 薄膜の段差プロフィール.

そこで超格子薄膜の作製にあたり、まず第一に平坦な FeSe_{1-x}Te_x 薄膜を作製するための最適条件の探索を行った。PLD 法で成膜した FeSe_{1-x}Te_x の成長モードは Volmer-Weber 型成長（島状成長）であると報告されており [78]、これは超格子の作製において不利である。しかし一方で、MBE 法ではレイヤー・バイ・レイヤーの成長が可能であるという報告があり [85]、成膜条件を最適化すれば PLD 法でもレイヤー・バイ・レイヤーの成長が可能かもしれない。この節では超格子薄膜の成膜条件の最適化についての実験結果について述べる。

5.1.1 成膜条件の最適化

これまではレーザー光の絞りを用いず、繰り返し周波数も大きくして成長レートを速くしていた。そのためか成長時に RHEED 像は観測されず、表面の配向性は良くなかった。一般に結晶成長は遅いほど結晶性がよくなるので、単純には成長レートを遅くすれば表面の結晶性も良くなることが期待できる。そこでまず、レーザー光を絞ることで成長レートを下げてみた。すると成長温度は以前と同じままで、ストリークパターンが観測された。

そこで、その温度付近で様々な条件を変えながら成膜しつつ RHEED の回折強度の時

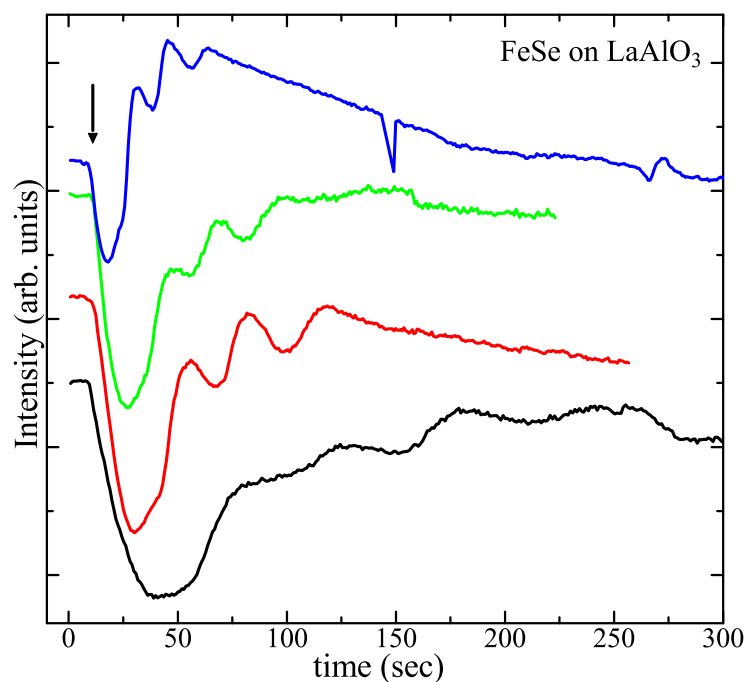


図 5.2: LaAlO₃ 上の FeSe 薄膜の成膜開始直後の RHEED 回折強度の時間変化.

間変化を追った。これまで作製した数十枚の FeSe 薄膜のなかで RHEED の回折強度が明確に振動している様に観測されたのは 3 つほどしかなく、その内のどれも 2~3 周期後には振動が見えなくなってしまう (図 5.2)。RHEED の回折強度の振動を再現性よく得るのは非常に難しく、その 1 つの原因は、レーザー窓の劣化やターゲットが削られることによるプルームの傾きなどのために成長レートの再現性が低いことが挙げられる。ターゲットは作製が容易であることから直径 10 mm の小さいものを使用していたが、その分レーザーが当たる面積が小さいため 1 回の成膜でもかなりの深さまで削られてしまう。より大きなターゲットを作製することで再現性は多少改善すると思われる。

RHEED 回折強度振動が見られない以上、成長のリアルタイム制御、即ち回折強度が m 回振動したらターゲット交換、 n 回振動したらターゲットを交換、... を繰り返すことはできない。そこで一連の超格子試料を作製する直前に単相の FeSe 薄膜を作製し、その膜厚から成長レートを逆算して、その成長レートを仮定して超格子薄膜を作製することにした。

5.2 FeSe-FeTe 超格子薄膜

5.2.1 超格子薄膜の作製

超伝導体として FeSe を，非超伝導体として FeTe を用いた $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子を作製した．FeTe は低温で反強磁性金属である．超格子薄膜は表 5.1 に示す組成を狙って作製した．基板には CaF_2 と LaAlO_3 を用い，FeSe 及び FeTe 層の厚みを変えた 3 種類の試料を作製した．SLC1 と SLLA1，SLC2 と SLLA2，SLC3 と SLLA3 はそれぞれ同時に成膜した試料である．成長レートはおよそ 1 nm/min であり，試料の膜厚が 100 nm 程度になるようにした．

表 5.1: 作製した $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜の仕込み組成．N は超周期構造の繰返し数．

サンプル名	基板	m	n	N
SLC1	CaF_2	4	4	25
SLC2	CaF_2	6	6	18
SLC3	CaF_2	8	8	12
SLLA1	LaAlO_3	4	4	25
SLLA2	LaAlO_3	6	6	18
SLLA3	LaAlO_3	8	8	12

5.2.2 X 線回折

図 5.3 及び図 5.4 に，SLC1-3 及び SLLA1-3 の X 線回折の結果を示す． $2\theta = 15, 30, 45, 60^\circ$ 付近に複数の回折ピークが見られている．これらの回折ピーク群はそれぞれ FeSe (FeTe) の $00l$ ($l = 1, 2, 3, 4$) 反射に由来するもので，複数のピークは試料の超周期構造によるものである．図 5.5 は 001 及び 002 反射ピーク群付近の拡大図である．

メインピーク ($00l_0$ で表す) のブラッグ角は，超周期構造の一ユニットで平均した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の面間の格子定数に対応する．サテライトピークの間隔は SLC1 から SLC3 (SLLA1 から SLLA3) に向かって狭まっているが，これは超周期の周期が長くなっていることを意味する．超周期構造の面間隔 Λ は以下の式から見積もることができる．

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{2 \sin \theta_{n+1}}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_n}{\lambda} \quad (5.1)$$

θ_n 及び θ_{n+1} は隣り合う 2 つのサテライトピークのブラッグ角である．作製した超格子薄膜の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の c 軸長の平均値 c_{ave} 及び超周期構造の周期 Λ を表 5.2 にまとめる．狙った組成及び構造を持つとし，FeSe 及び FeTe の格子定数はバルクの値 (それぞれ

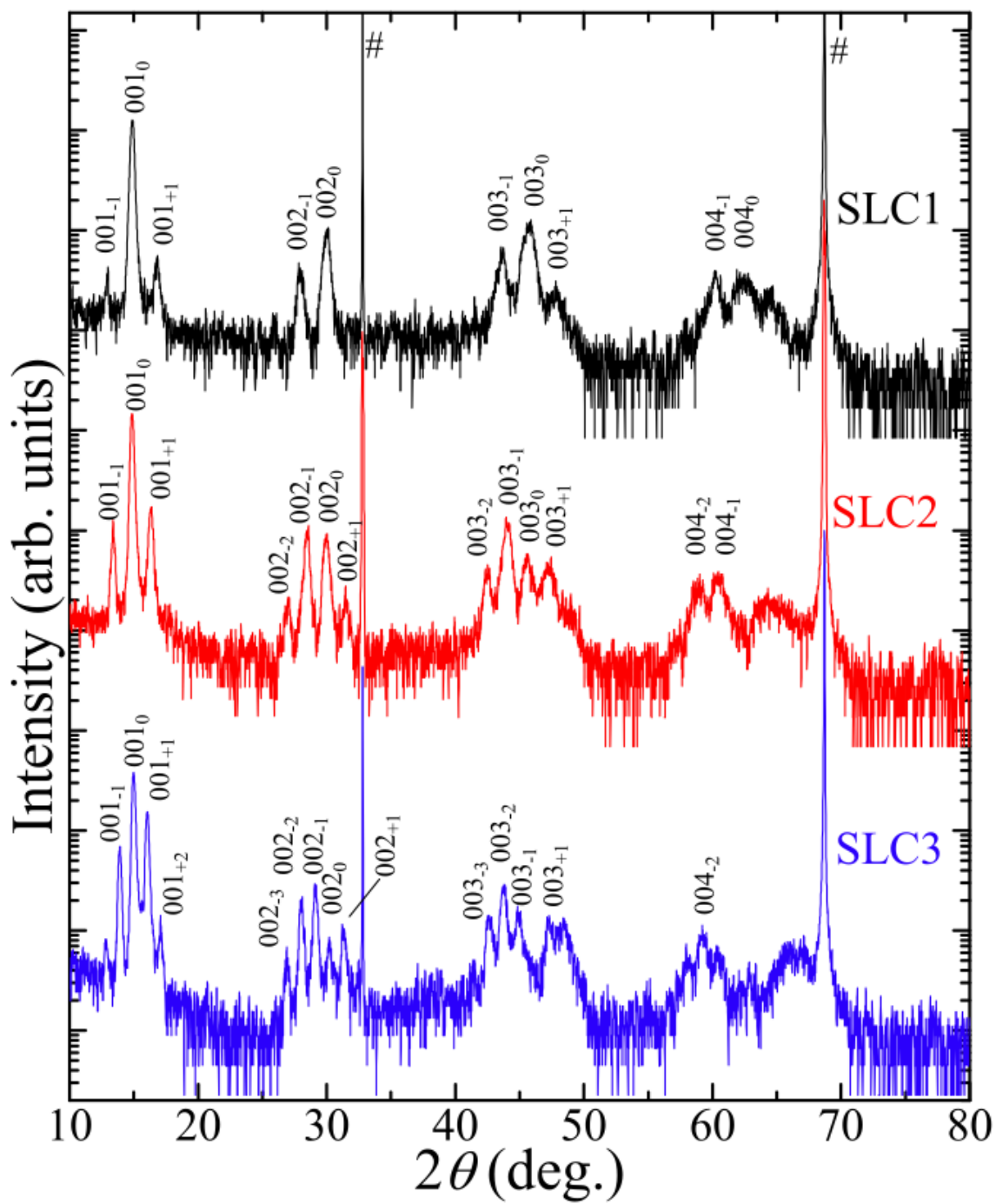


図 5.3: CaF_2 基板上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子の $\theta - 2\theta$ スキャンの X 線回折パターン。

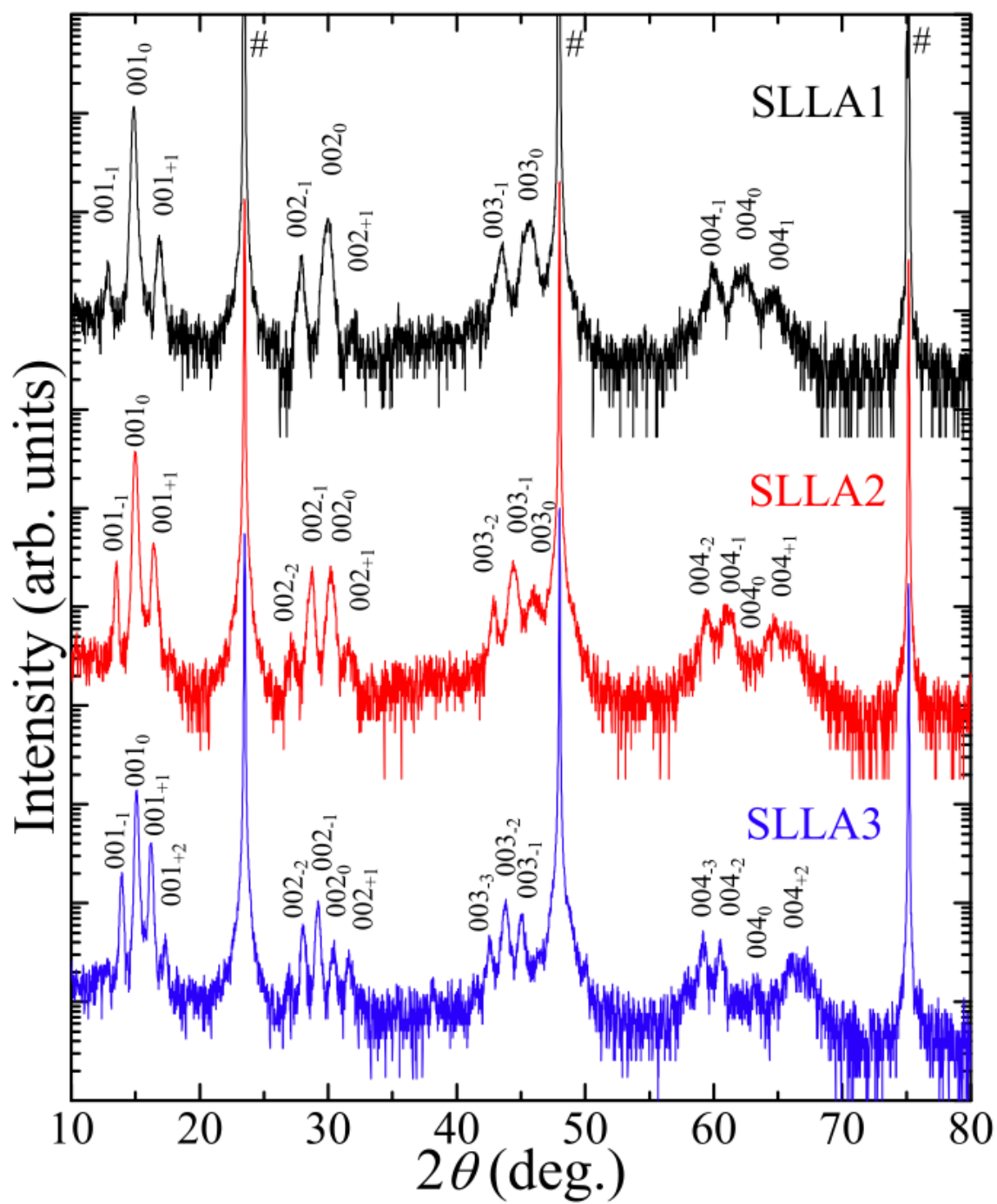


図 5.4: LaAlO_3 基板上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子の $\theta-2\theta$ スキャンの X 線回折パターン.

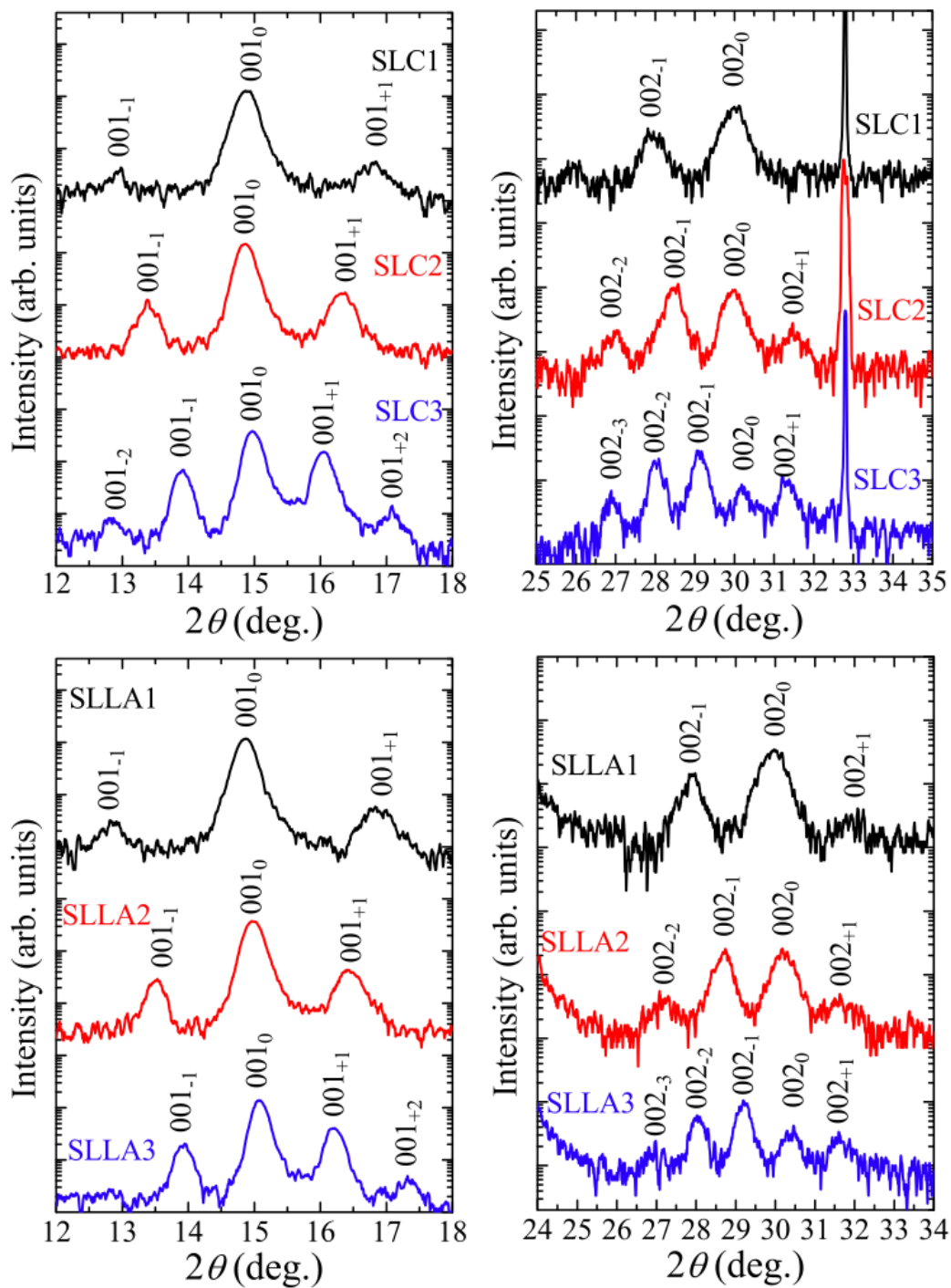


図 5.5: $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子の $\theta - 2\theta$ スキャンの X 線回折パターンの 001 及び 002 反射付近の拡大.

5.52, 6.27 Å) を用いると, c_{ave} は 5.895 Å, Λ は SLC1 (LA1), C2 (LA2), C3 (LA3) で 47.16, 70.74, 94.32 Å となるはずである. 全ての試料において Λ が期待した値よりも小さくなっており, 成長レートが予想より低かったと思われる.

表 5.2: $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜の c 軸長の平均値 c_{ave} と超周期 Λ .

サンプル名	c_{ave} (Å)	Λ (Å)
SLC1	5.95	45.5
SLC2	5.96	60.6
SLC3	5.91	83.2
SLLA1	5.96	45.3
SLLA2	5.92	61.8
SLLA3	5.87	77.0

XRD シミュレーション

更に詳しく積層構造 (各層の厚さ等) を評価するために $\theta - 2\theta$ 回折パターンをシミュレーションと比較してみた. 超格子のモデルとしては, 界面の効果を無視した単純なステップモデル

$$I(Q) = I_e |F_{\text{FeSe}}(Q) + F_{\text{FeTe}}(Q) \exp(iQD_{\text{FeSe}})|^2 \left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(iQk\Lambda) \right|^2 \quad (5.2)$$

を用いた. 界面での元素の拡散は無視してある. F_{FeSe} 及び F_{FeTe} は FeSe 層及び FeTe 層の結晶構造因子である. Fe, Se 及び Te の原子散乱因子 f は文献値 [145] を以下の式で近似して用いた.

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^2 \left[a_i \exp\left(-\frac{b_i \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) - a_i \right] + Z \quad (5.3)$$

a_i 及び b_i ($i = 1, 2$) は定数で Z は原子量である. 表 5.3 はフィッティング結果で, 図 5.6 は Fe, Se 及び Te の原子散乱因子及びフィッティング曲線である.

図 5.7 に, このモデルに使用した超格子の構造パラメータを示す. FeSe 薄膜は歪みを受けるので格子定数がバルクとは異なる値を持ち, また局所構造パラメータもバルクと同じであるという保証はないが, そもそも単純なステップモデルを用いている以上, それらまで考慮に入れるのはシミュレーションを複雑にするだけなので, FeSe 及び FeTe の構造パラメータはバルクのものを用いた. 従ってシミュレーションの式 5.2 における変数は各層の膜厚 (m, n) のみである.

表 5.3: 原子散乱因子のフィッティング結果.

元素	a_1	b_1	a_2	b_2
Fe	14.92096	5.18956	3.41871	45.91522
Se	5.9038	39.95157	16.11009	4.93059
Te	24.18449	4.67065	7.56776	39.24764

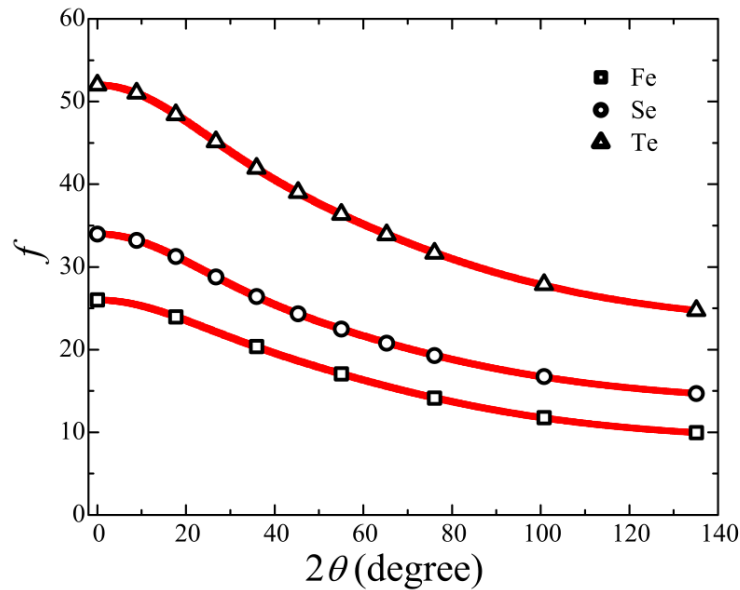


図 5.6: Fe, Se 及び Te の原子散乱因子. 黒のシンボルは文献値, 赤線はシミュレーションに用いたフィッティング曲線を表す.

図 5.8 に $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子 (SLLA3) の $\theta - 2\theta$ スキャンの X 線回折パターンと $(m, n) = (8, 6)$ のシミュレーション結果を示す. 測定値及びシミュレーション結果はメインピークの強度で規格化している. メインピークと 2 つのサテライトピークの 2θ 値や 2 つのサテライトピークの強度の大小関係はこのシミュレーションで再現出来ている. 表 5.4 に X 線回折シミュレーションから評価した $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子超格子薄膜の超周期構造をまとめた. 同時に成膜した試料同士はほぼ同じ積層構造を持っており, また多少狙った構造とは異なるが, FeSe 及び FeTe 層の厚みは SLC1 から 3 (SLLA1 から 3) にかけて系統的に厚くなっている.

メインピークに対するサテライトピークの強度比はシミュレーション結果と比べかなり小さくなっている. これは Se/Te の相互拡散や, 超格子周期の空間的不均一性などに由来すると考えられる. また各ピーク位置のわずかなズレやピークがシミュレー

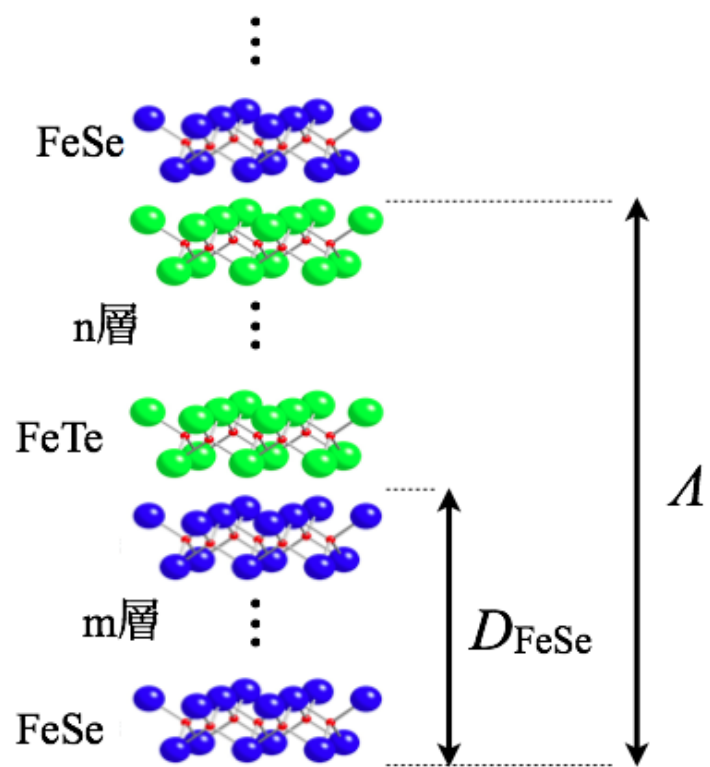


図 5.7: $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子のステップモデル 5.2 に使用したのパラメータ.

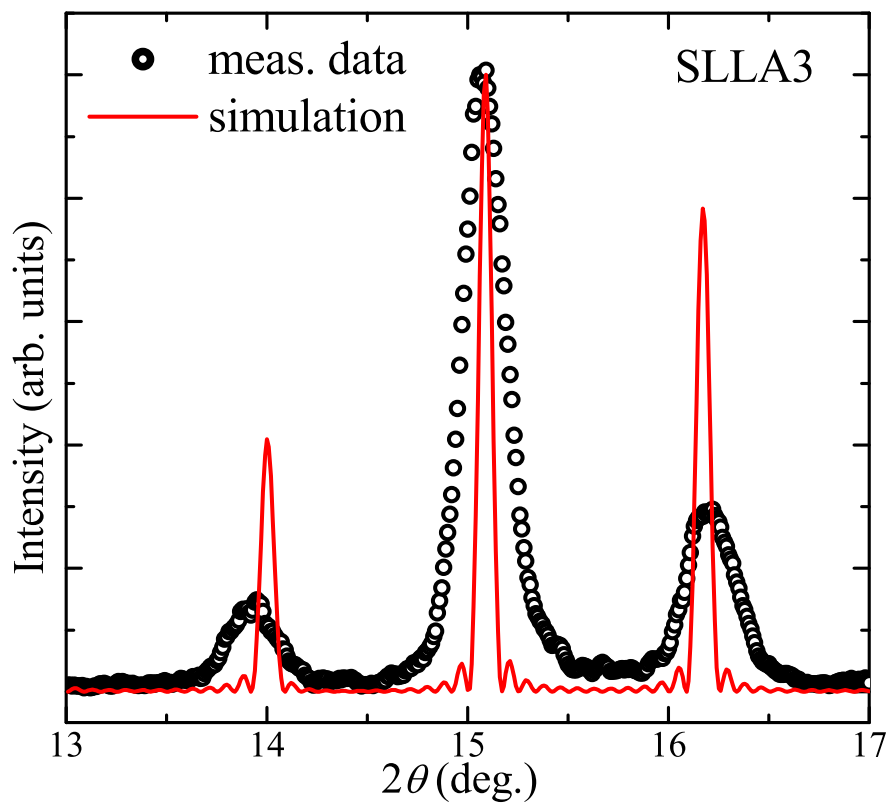


図 5.8: $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子 (SLLA3) の $\theta - 2\theta$ スキャンの X 線回折パターンと $(m, n) = (8, 6)$ のシミュレーションの比較. 測定値及びシミュレーション結果はメインピークの強度で規格化している.

ション結果に比べブロードになっていることも、相互拡散や超格子周期の不均一性に由来していると思われる。

表 5.4: X線回折シミュレーションから評価した $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子超格子薄膜の超格子周期構造。

サンプル名	基板	m	n	N
SLC1	CaF_2	4	4	25
SLC2	CaF_2	5	5	18
SLC3	CaF_2	8	6	12
SLLA1	LaAlO_3	4	4	25
SLLA2	LaAlO_3	5	5	18
SLLA3	LaAlO_3	8	6	12

5.2.3 断面の透過型電子顕微鏡観察

超格子薄膜の積層構造や界面状態について詳細に調べるために、試料断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) をもちいて観察した。測定は電力中央研究所一瀬中上席研究員に依頼した。図 5.9(a) は SLLA3 の断面の TEM 像である。薄膜部分は比較的明るい部分と暗い部分が交互に積層していることがわかる。図 5.9(b) は SLLA3 の基板と薄膜の界面付近の拡大像である。この像にも明るい部分と暗い部分が交互に並んでいるのがわかる。明るい部分の方が暗い部分の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ よりも c 軸長が長いことがこの像から直接わかるが、これは $2n-1$ 層目に FeSe を、 $2n$ 層目に FeTe を積層したことと一致している。図 5.11 は SLLA3 の断面のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による、各元素のスペクトル強度のマップである。Fe は均一な強度が出ているが、Se 及び Te は強度が強い層が交互に現れている。即ち、組成分析からも FeSe と FeTe が交互に積層していることがわかった。

原子分解 TEM 像を詳しく見てみると、過剰鉄が写っていることがわかる。図 5.10 は SLLA3 の断面の原子分解 TEM 像である。青矢印で示すのは Fe サイトであり、オレンジ矢印で示すのはカルコゲンサイトであるが、これらのレギュラーサイトの他に、稀にカルコゲンとカルコゲンの間に原子が写っている (黄矢印)。ピンクの曲線は、破線で示す部分のコントラストのラインプロファイルであり、確かにカルコゲン間に原子が存在していることがわかる。このサイトは Fe が入りうる 2 つ目のサイトで、このサイトに入った Fe は過剰鉄と呼ばれる。カルコゲンが白い層が FeTe 層で、暗い層が FeSe 層であるが、過剰鉄は FeTe 層でしか観測されない。これまでも TEM で過剰鉄

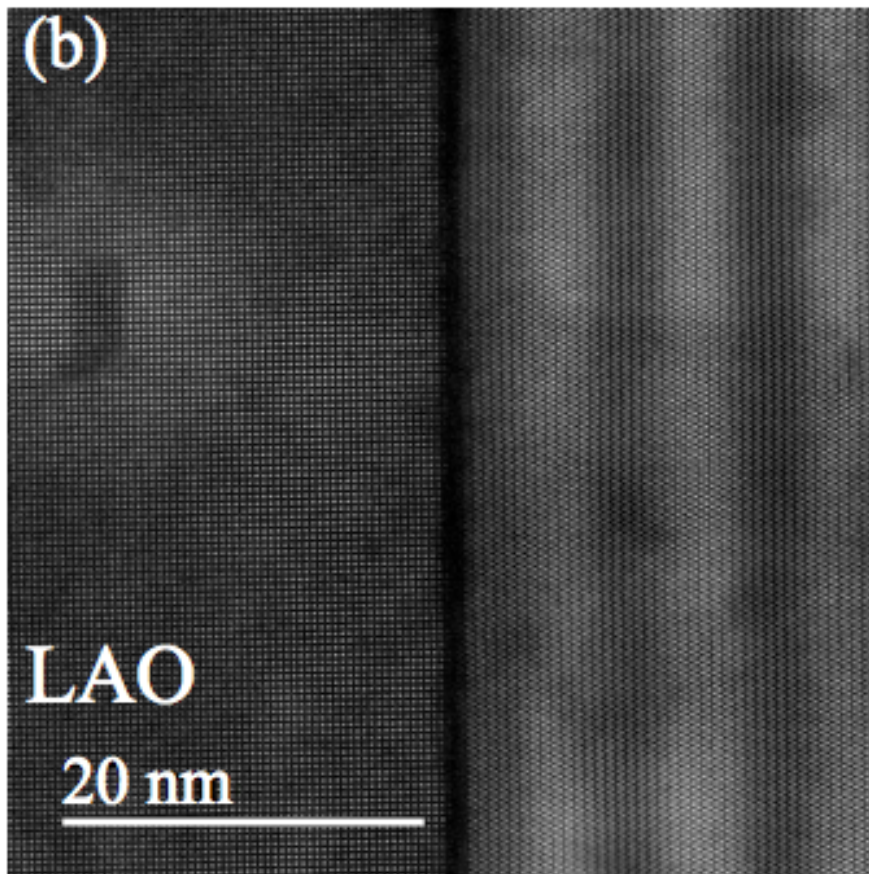
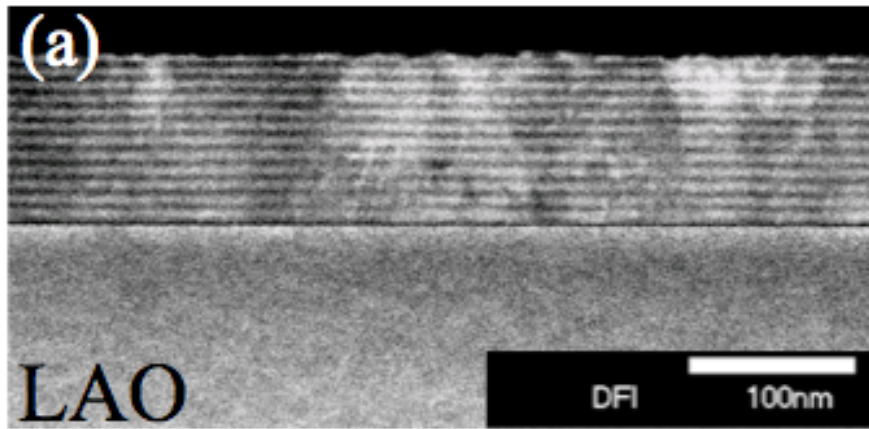


図 5.9: (a) LaAlO_3 基板上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜 (SLLA3) の断面の TEM 像. (b) は基板と薄膜の界面近傍の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像.

を観測したという報告はあるが [146], 過剰鉄が FeTe 層にのみ選択的に入るということを直接観測したのはこの結果が初めてである。

積層構造があることは分かったが, FeSe 層と FeTe 層の界面ははっきりとは見えない。これは Se/Te の相互拡散によるものと考えられる。更に詳しく積層方向の元素分布を見るために組成のライン分析を行った。図 5.12 に SLLA3 の基板薄膜界面付近の元素のライン分析の結果を示す。上段はライン分析を行った場所を示し, 下段は各位置におけるそれぞれの元素の組成を表している。O はかなりの量が薄膜でも検出されているが, これはバックグラウンドの影響である。薄膜部分で Fe の組成はほとんど一定で, Se と Te は交互にその組成が増減する。その周期は約 8 nm であり, これは XRD で見積もった超周期構造の周期と合致する。組成のライン分析の結果を詳しく見ると, Se と Te の組成の増減幅は薄膜の堆積方向に向かって大きくなっており, Se/Te の拡散量が小さくなっていることがわかる。これは薄膜成長時に熱平衡による Se/Te 拡散がある程度起きていることを示唆している。

FeSe (FeTe) 層で Te (Se) の組成は減少しているが, ゼロにはなっていない。これは FeSe (FeTe) 層の内部にまで Te (Se) が侵入していることを示唆する。基板と薄膜界面での拡散や欠陥がほとんどないと考えられる Fe や La や Al が, 界面付近でゼロから一定値に立ち上がるのにおよそ 3 ~ 4 nm の幅があり, これは測定装置の空間分解能によるものである。少なくとも FeSe/FeTe 界面付近では Se/Te の拡散があることが TEM 像から確認されており, これと EDX 測定の空間分解能を考えると FeSe (FeTe) 層内部で Te (Se) が検出されることが説明できるかもしれない。しかし, 超格子膜の一層目 (図 5.12 の (a) の 25 nm, (b) の 4-6 nm 付近) では Te 組成量が一定になっていることに注意する必要がある。これは空間分解能の影響では説明できない。なぜならその場合 Te は単調な変化になるからである。

5.2.4 直流電気抵抗率の温度依存性

図 5.13 は $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子の直流電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は室温の値で規格化してある。すべての試料の電気抵抗率は金属的な温度依存性を示し, 低温で超伝導転移を示す。表 5.5 にそれらの超伝導転移温度をまとめた。全ての薄膜の T_c はバルクの FeSe ($T_c^{\text{zero}} \sim 8$ K) と同等かまたはそれ以上の T_c を示している。FeSe 層及び FeTe 層の膜厚が薄くなるほど, T_c が上昇する傾向があることがわかる。また CaF_2 と LaAlO_3 を比べると, CaF_2 上の試料の方が T_c が高い。 CaF_2 上の試料は全て, バルクより高い T_c を示す CaF_2 上の FeSe 薄膜 ($T_c^{\text{zero}} \sim 12$ K) よりも高い転移温度を示す。さらに SLC1 はバルクの最適組成である $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($T_c^{\text{zero}} \sim 14$ K) よりも高い T_c を持つ。

さて, これらの超格子薄膜が FeSe を別個に成膜したときよりも高い T_c を示す理由について考える。1 つは超格子化効果である。即ち, FeSe よりも高い T_c をもつ新物質が

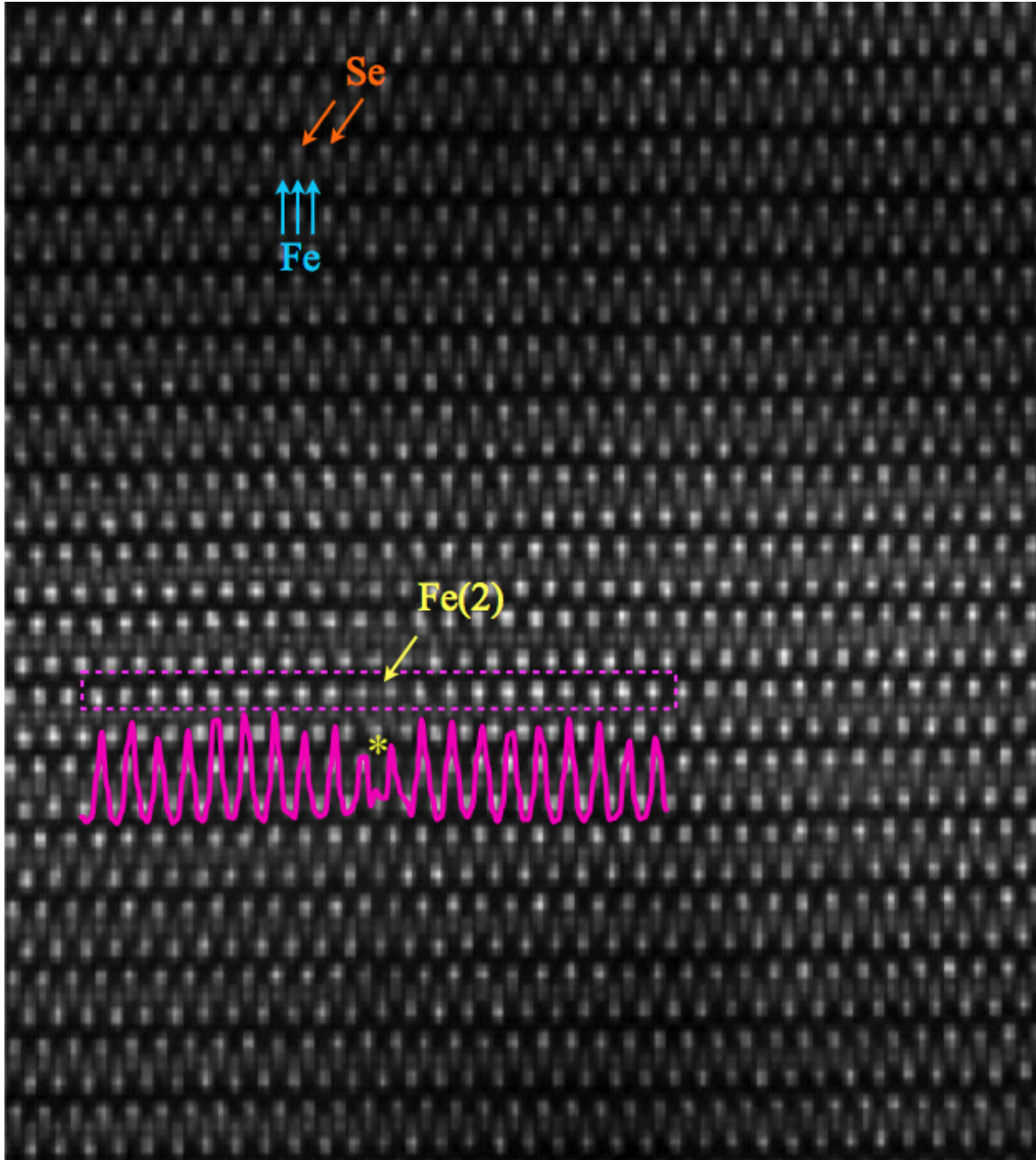


図 5.10: SLLA3 の断面の TEM 像と過剰鉄.

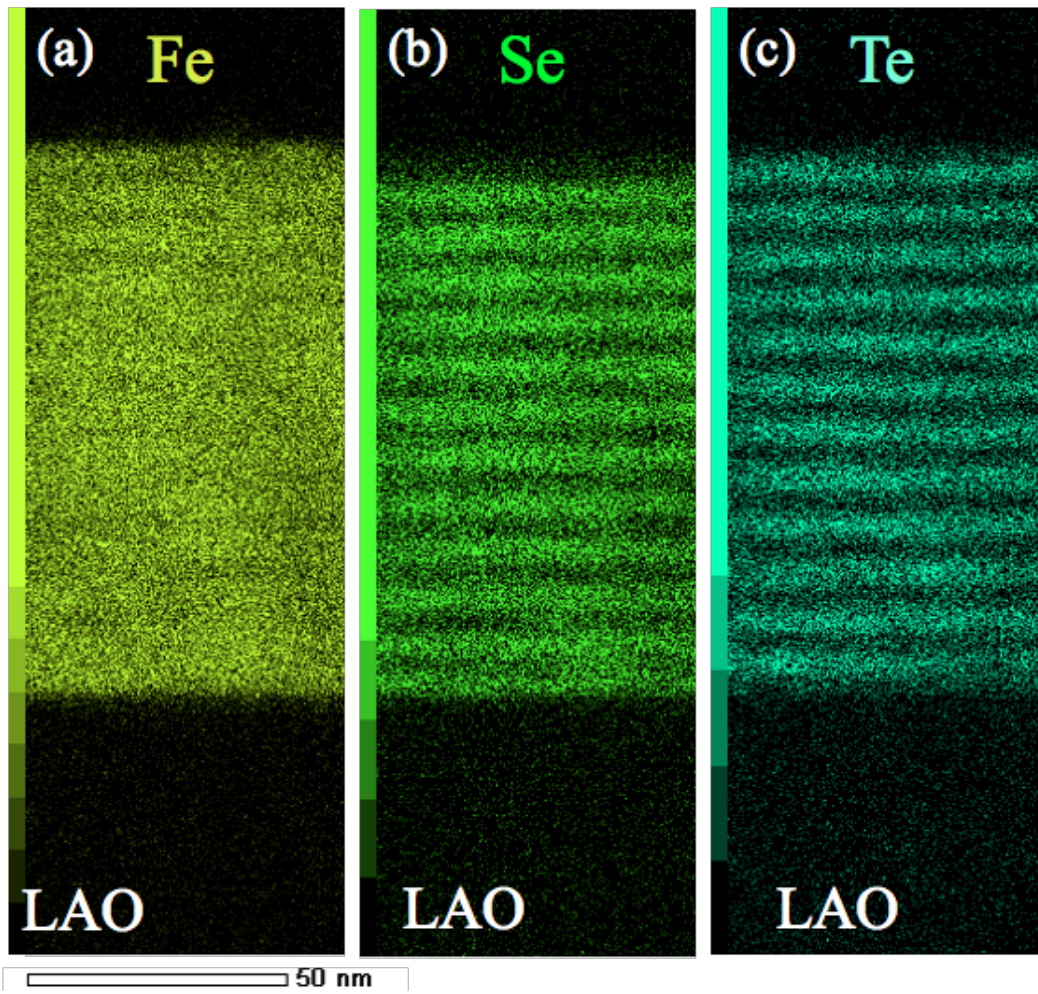


図 5.11: LaAlO_3 基板上的の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜 (SLLA3) の断面の元素マップ. (a)(b)(c) はそれぞれ Fe, Se, Te 元素のマップを示す.

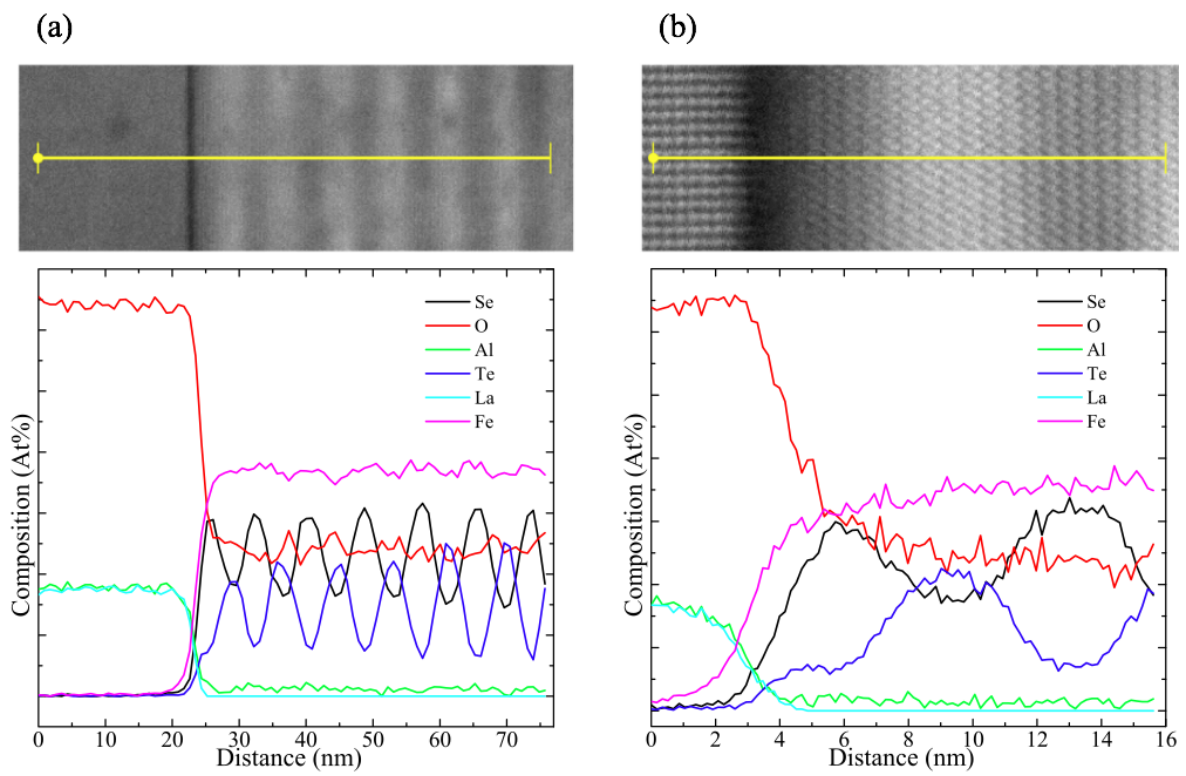


図 5.12: LaAlO₃ 基板上と (FeSe)_m(FeTe)_n 超格子薄膜 (SLLA3) 界面付近の断面の元素のライン分析.

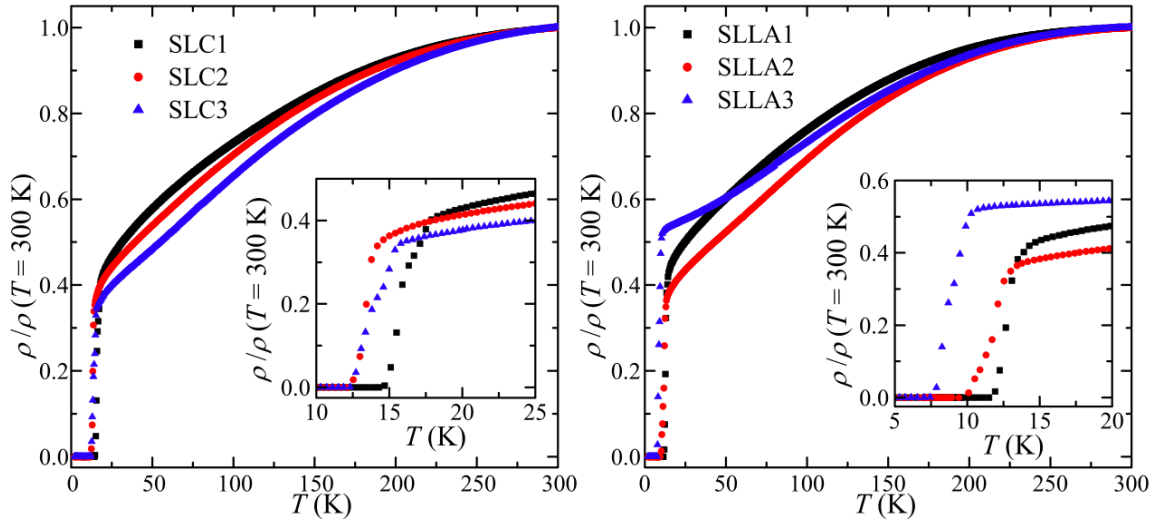


図 5.13: $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子の 300 K で規格化された直流電気抵抗率の温度依存性. インセットは超伝導転移付近の拡大である.

生成したということである. これが真実であれば非常に興味深い結果であるが, そうであると断定するためにはその他の可能性を全て排除する必要がある. この他に考えられる可能性としては, 面内格子歪みの効果及び Se/Te 拡散の影響が挙げられる. FeSe は面内圧縮歪みにより T_c が上昇することは第 3 章で述べた. 従って, 超格子薄膜で強く面内圧縮歪みがかかっているならば高い T_c を示す可能性がある. LaAlO_3 よりも CaF_2 上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子の方が高い T_c を示すが, これは面内格子歪みの大小に関係すると思われる. 実際, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単相膜では LaAlO_3 よりも CaF_2 上の薄膜の方が強い面内格子歪みを受ける. ただし, 同じ基板上の試料間での T_c の違いを面内歪みの大小で説明できるかどうかは自明ではない. 現時点で面内格子定数は測定できておらず,

表 5.5: $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子超格子薄膜の超伝導転移温度.

サンプル名	T_c^{onset} (K)	T_c^{zero} (K)
SLC1	17.5	14.5
SLC2	13.5	12.3
SLC3	15.2	12.3
SLLA1	13.0	11.6
SLLA2	12.5	9.8
SLLA3	10.0	7.5

(FeSe)_m(FeTe)_n 超格子の T_c の違いと面内格子歪みの関係はわかっていない。

(FeSe)_m(FeTe)_n 超格子が高い T_c を示す原因として考えられる最も可能性の高いものは Se/Te の拡散の影響である。組成のライン分析から、界面近傍のみでなく FeSe (FeTe) 層の内部にまで Te (Se) が侵入していることがわかっている。FeSe_{1-x}Te_x では FeSe よりも、Se サイトを Te で置換した組成の方が T_c が高いため、FeSe 層への Te の侵入により T_c が上昇した可能性がある。SLLA3 の 6-7 層目の FeSe 及び FeTe 層の組成 (図 5.12 左の 74nm 及び 70 nm の組成) を見積もると、それぞれ FeSe_{0.84}Te_{0.16} 及び FeSe_{0.37}Te_{0.63} である。この組成を FeSe_{1-x}Te_x 薄膜の全組成領域の相図と比較すると図 5.14 の様になる。FeTe 層に Se がより多く置換されているため、FeTe 層の方が T_c が高いため、FeTe 層が (FeSe)_m(FeTe)_n 超格子の超伝導層になっている可能性がある。また T_c は低い FeSe 層も超伝導になっていると考えられ、実際は T_c が積層方向に周期的に増減するような構造になっているのかもしれない。FeSe 層及び FeTe 層が薄くなると、Se/Te の拡散の影響は大きくなると考えられ、各層の組成もより均一になり、より T_c が高い組成を持つことになる。これは、SLC1 (SLLA1) から SLC3 (SLLA3) へ T_c が減少することと一致する。上の議論は、バルクの FeSe_{1-x}Te_x 薄膜と同じ T_c を示すと仮定したものであるが、超格子薄膜では FeSe 層及び FeTe 層は 4~8 層であり、そのように非常に薄い試料でも同様の T_c (とその組成依存性) を示すかどうかは明らかではない。

5.2.5 上部臨界磁場 H_{c2} とその異方性

超格子化することで、バルクに比べて異方的な超伝導が実現している可能性がある。そこで上部臨界磁場 H_{c2} の異方性を調べるために、磁場中で CaF₂ 基板上の (FeSe)_m(FeTe)_n 超格子薄膜 (SLC1-3) の直流電気抵抗率の温度依存性を測定した。図 5.15 に、磁場 ($\mu_0 H_{c2} = 0 - 9$ T) 下の SLC1-3 の直流電気抵抗率の温度依存性を示す。左 (右) の図は磁場を c 軸に平行 (垂直) に印加したときの結果である。磁場による転移温度の低下は磁場を c 軸に平行に印加したときの方が大きい。これは単相の試料の振舞いと同一である。SLC2 の超伝導転移は 2 段になっているので、この影響を除くため上部臨界磁場 H_{c2} は直流電気抵抗率が常伝導状態の 10% になる温度から決定した。

図 5.16 に SLC1-3 の上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性を示す。横軸の温度は試料それぞれの超伝導転移温度で規格化している。3 つの試料で磁場を c 軸に垂直に印加したときの上部臨界磁場 $H_{c2\parallel}$ の立ち上がりの傾きはほとんど変わっていないことがわかる。また立ち上がりは垂直でない。したがって、 $H_{c2\parallel}$ には軌道対破壊効果が支配的であり、面間のコヒーレンス長 ξ が超伝導層の厚みより小さいこと、即ち 2 次元超伝導にはなっていないことが示唆される。一方、磁場を c 軸に平行に印加したときの H_{c2} ($H_{c2\perp}$ の傾きは SLC1, SLC2, SLC3 と系統的に小さくなっている。 H_{c2} を見積もる際、磁場を固定し温度掃引の測定を行ったため、異方性の評価は H_{c2} の立ち上がりの傾きの比較

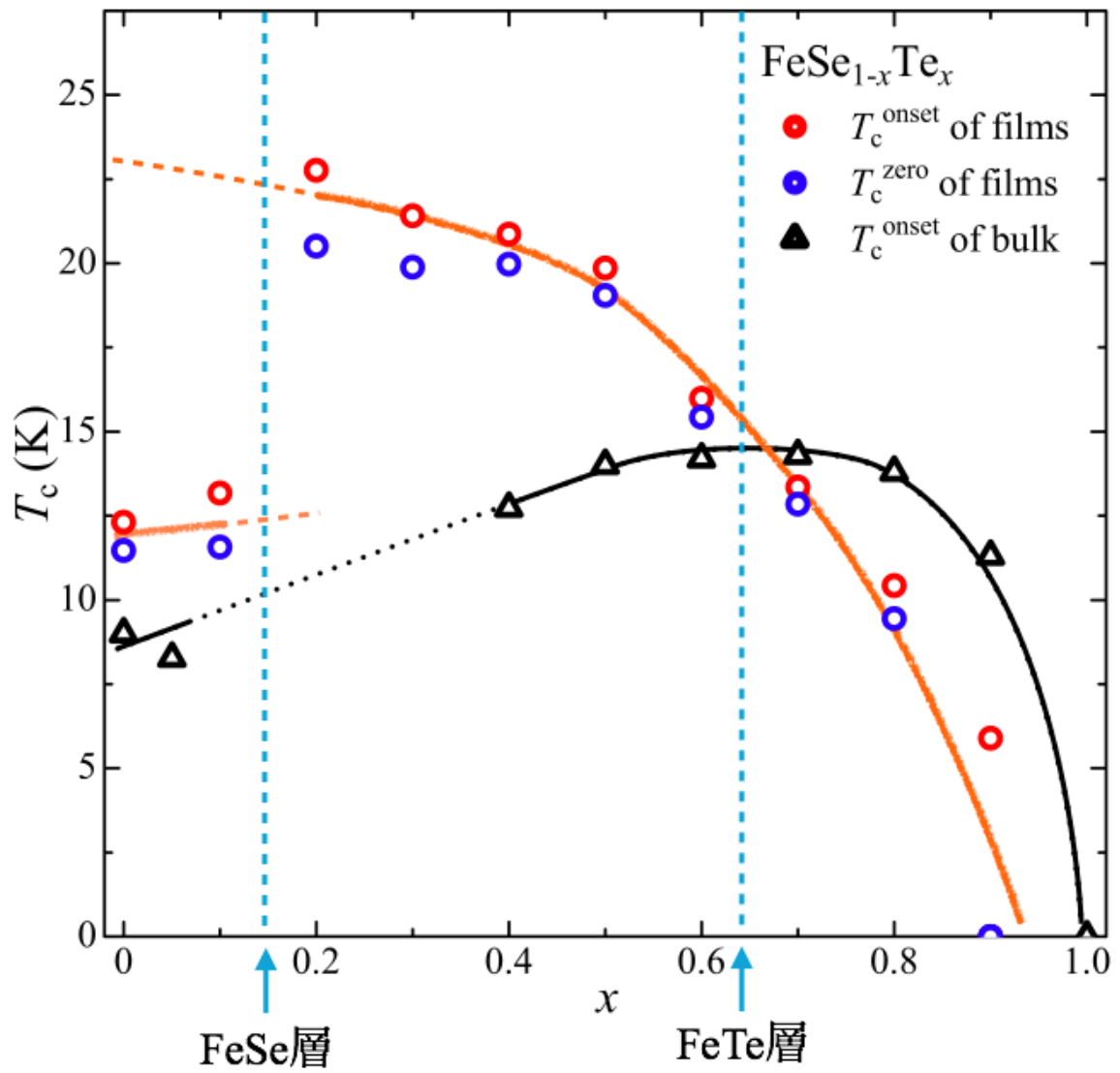


図 5.14: $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の電子相図と FeSe 及び FeTe 層の組成.

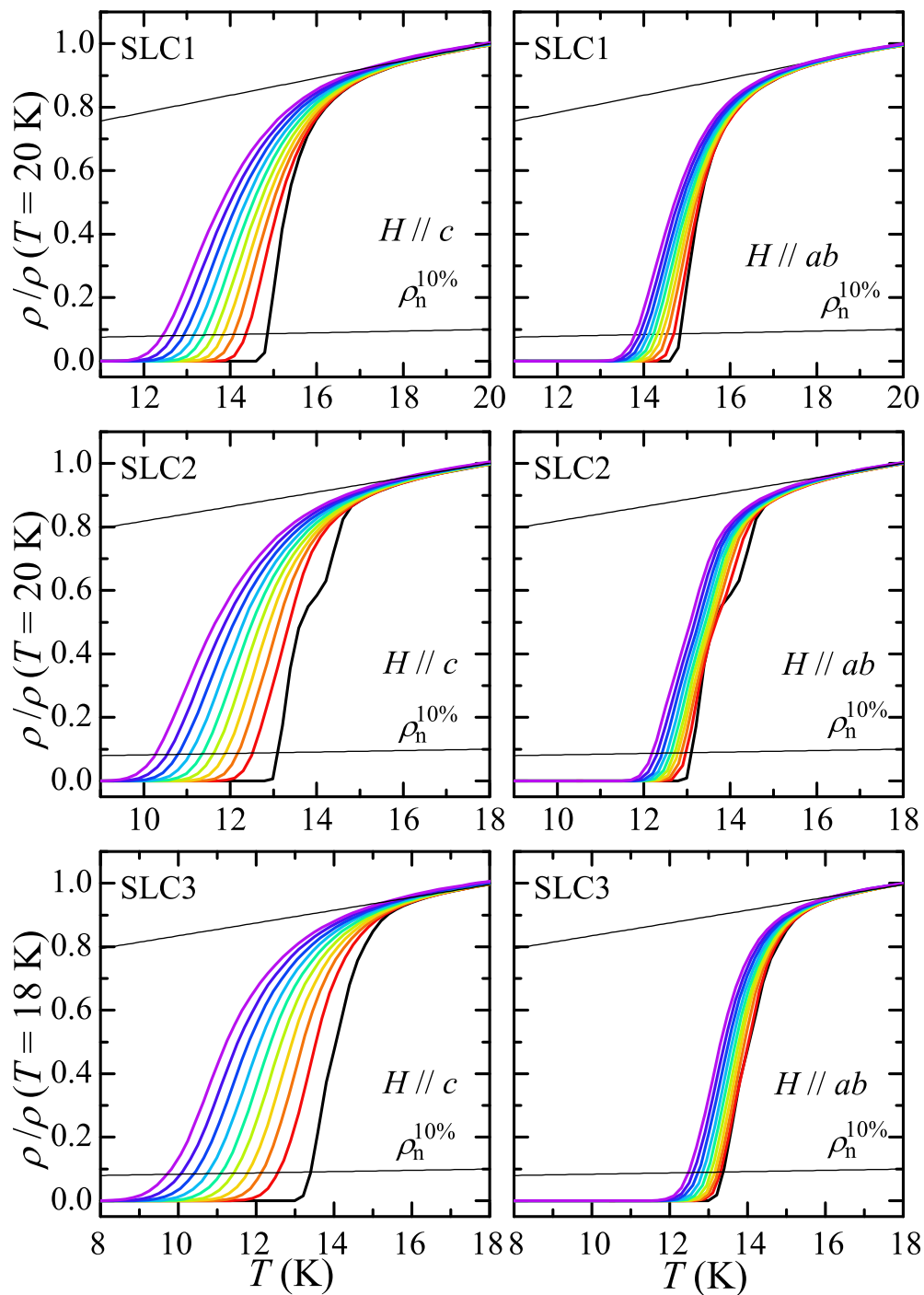


図 5.15: CaF_2 基板上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜 (SLC1-3) の磁場中電気抵抗率の温度依存性. 左 (右) は磁場を c 軸に平行 (垂直) に印加した時の結果である.

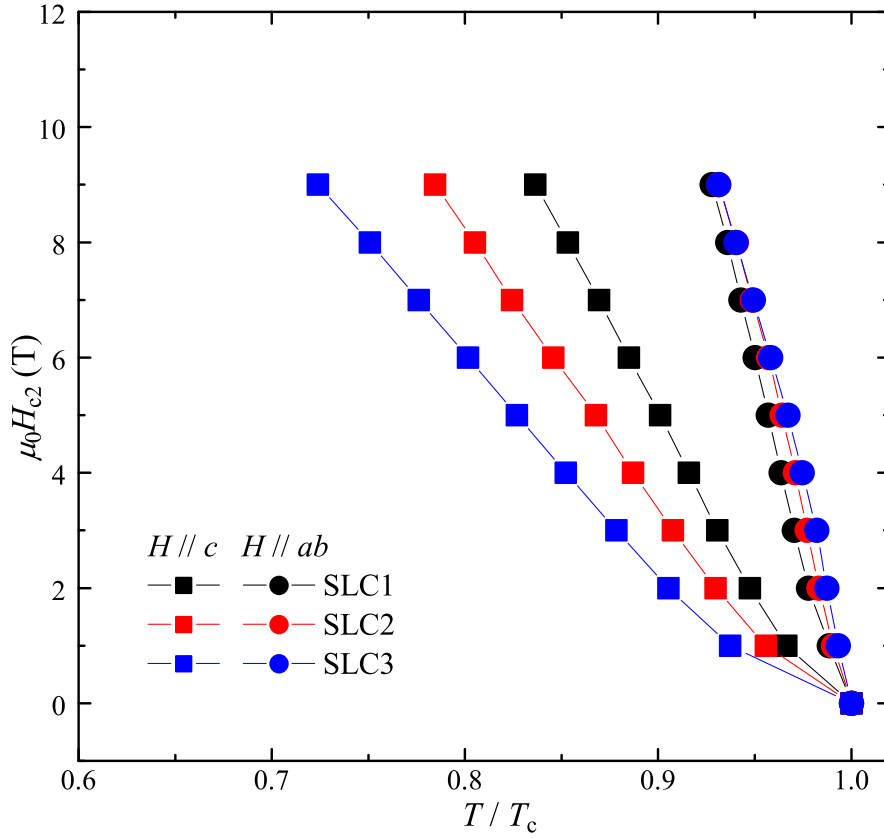


図 5.16: CaF_2 基板上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜 (SLC1-3) の上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性. 温度は超伝導転移温度で規格化している.

から行う. 前章でも述べたが, 横軸を T/T_c でとったときの H_{c2} の立ち上がりの傾きは Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) の理論を採用すると, $H_{c2}(0 \text{ K})$ に対応している. CaF_2 基板上的 FeSe 薄膜と同様に, $H_{c2\perp}(T)$ はわずかに下に凸になっているため, 初期勾配を見積もる際は $H_{c2\perp}(T = T_c)$ 以外のデータを線形フィットすることにより評価した. $H_{c2\parallel}(T)$ に関しては全データを線形フィットに用いた.

図 5.17 に WHH モデルで求めた $H_{c2}(0 \text{ K})$ とそれらから求めた Ginzburg-Landau コヒーレンス長 $\mu_0 H_{c2\perp} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}^2$, $\mu_0 H_{c2\parallel} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}\xi_c$ をプロットした. $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶 ($\mu_0 H_{c2\perp} = 56.5 \text{ T}$, $\mu_0 H_{c2\parallel} = 131 \text{ T}$) [147] と比べると薄膜の上部臨界磁場はどちらも小さい. 図 5.18 に SLC1-3 の GL コヒーレンス長の異方性 $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c$ を示す. SLC1 が最も異方性が小さく, $\gamma = 2.12$ となった. この値は $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ バルク単結晶の異方性 $\gamma = 2.33$ 及び CaF_2 上の単相 FeSe 薄膜の異方性 $\gamma \sim 2.3$ と同程度である [147]. それと比較して SLC2, SLC3 の異方性はかなり大きく, 異方性の最も大きな SLC3 で

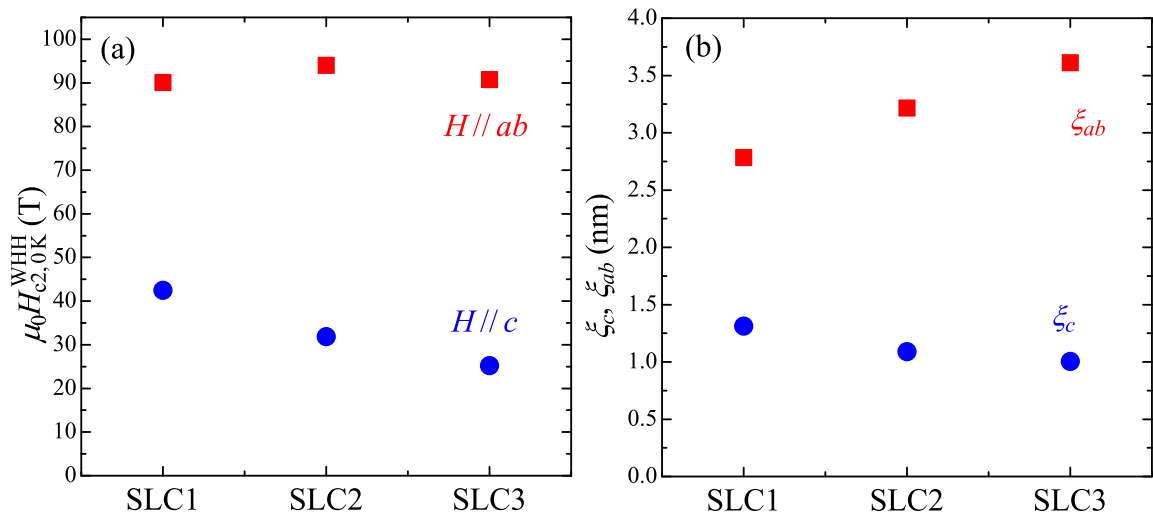


図 5.17: CaF_2 基板上的 $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜 (SLC1-3) の (a) $H_{c2}(0\text{ K})$ と (b) GL コヒーレンス長 ξ .

は $\gamma = 3.7$ である。

異方性の増大は、超格子構造にしたことによるものと考えられる。SLC3, C2, C1 と等方的になりバルク値に近づく振舞いは単純には理解できない。その1つの理由は、作製した $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子は超伝導層及び非超伝導層（どちらが FeSe 層でどちらが FeTe 層かは分からないが）の厚みをそれぞれ同じだけ変化させているので、超伝導層が厚くなって等方的になる効果と、非超伝導層が厚くなって異方的になる効果と2つの効果があると考えられるからである。ただし、Se/Te 拡散の影響で異方性の変化は説明できるかもしれない。即ち、FeSe 層及び FeTe 層が薄くなると、Se/Te の拡散の影響は大きくなると考えられ、各層の組成もより均一になるため、異方性が小さくなるということである。

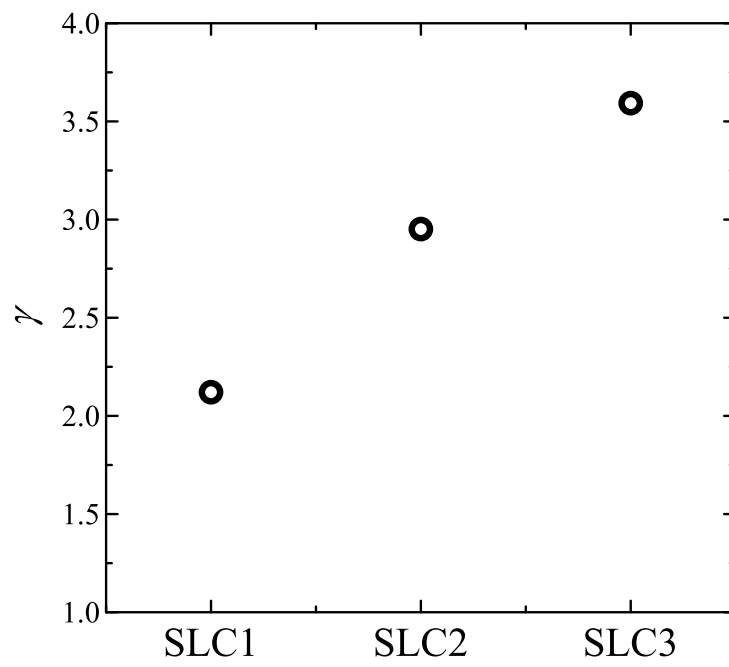


図 5.18: CaF_2 基板上的の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子薄膜 (SLC1-3) の上部臨界磁場の異方性 $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c$

第6章 結論と今後の展望

6.1 本研究で得られた結論

本研究は、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の基板材料として最適である CaF_2 を用いて $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域を調べ直すこと、さらに超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ と非超伝導体を交互に積層させた人工超格子を作製することを目的とした。以下に各章の結論をまとめる。

FeSe 単結晶薄膜の作製とその物性

本研究開始時点ではバルクでは作製が困難とされていた、FeSe の単結晶薄膜試料の作製に成功した。また FeSe 薄膜に初めて面内圧縮歪みの導入に成功した。面内圧縮歪みにより超伝導転移温度は上昇し、FeSe と SrTiO_3 の界面超伝導以外では、世界で初めてバルクより高い T_c を示す FeSe 単結晶薄膜試料を得ることができた。

FeSe の T_c の異方的な圧縮歪みに対する応答は、静水圧下の T_c の上昇に比べかなり小さいことがわかった。これは FeSe における T_c の上昇には a 軸長と共に c 軸長も収縮させることが重要であることを示唆する。一方 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ では圧縮歪みを受けた薄膜と静水圧下の T_c は同程度であり、FeSe とは大きく異なっている。

ホール抵抗率及びテラヘルツ伝導度測定から、ホール係数及び σ_2 に 100 K 付近で異常がみられた。これらは両方とも、角度分解光電子分光で観測されたバンド構造の再構成によるものと考えられる。ホール係数の振舞い及びバンド構造の変化から FeSe は低温では電子の寄与がかなり小さくなっていることが示唆される。低温でホールの有効質量を見積もると $m^*/m_e \sim 1$ であり、FeSe は少なくとも低温では電子相関はそれほど強くないことが示唆される。また $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の結果から、低温での電子の寄与の低下は超伝導に不利であり、従って、FeSe における低温での電子の寄与の低下、バンド構造の再構成を抑制できれば高い転移温度を実現できる可能性があることが示唆される。

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の相分離領域の組成の薄膜試料の作製とその物性

バルク合成法では固溶しないため合成することができない組成領域 ($0.1 \leq x \leq 0.4$) に着目し、その組成領域の薄膜試料を作製した。XRD の $\theta - 2\theta$ スキャンにおける 00 l 反射のピークには、明らかなピークの分裂や半値幅の増大等はみられず、試料は単結

晶であることが分かった。EDXによる組成分析は困難であったため c 軸長から組成を評価したところ、試料の組成は $0.1 \leq x \leq 0.4$ の領域にあることが分かった。これらの事実は、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜において、相分離を抑制し、miscibility gap を埋めることに成功したことを示唆する。これにより、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域の単結晶薄膜の作製が可能になった。超伝導転移温度は $x = 0.2$ で最大 ($T_c^{\text{onset}} \sim 23 \text{ K}$, $T_c^{\text{zero}} = 20.5 \text{ K}$) となることがわかった。これはこれまで考えられてきた最適組成と異なる。またこの T_c は、 FeSe/STO における界面超伝導を除けば、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ において常圧下で最も高い値である。

T_c は Te 量 x が 0.1 と 0.2 の間で不連続的に変化しており、 $x = 0, 0.1$ では何らかの要因で T_c が下がっていることが示唆される。 T_c の抑制の原因の候補としては、構造相転移または FeCh レイヤー間の間隔 δ の収縮などが考えられる。 T_c の不連続性以外にも、磁気抵抗の有無、ホール係数の振舞いなどが $x = 0, 0.1$ と $x \geq 0.2$ で異なるという結果が得られた。

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ をベースとした人工超格子の作製

成長条件を見直すことで、RHEED の強度振動が数周期程度観測される程度まで最適化できた。そこで、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ をベースとした人工超格子として最も単純である、超伝導体として FeSe を非超伝導体として FeTe を用いた $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子を PLD 法により作製した。作製した薄膜試料は XRD では明確なサテライトピークが観測されたことから超周期構造を有することがわかった。XRD パターンとシミュレーションを比較することで超格子のおおよその構造を評価できた。また断面の透過型電子顕微鏡でも積層構造は観測されが、それらの界面ははっきりと観測されず、カルコゲンの相互拡散があることが示唆される。断面 TEM の EDX による組成分析によると FeSe 層内部にも Te が侵入している可能性が示唆されている。

作製した超格子薄膜は全て超伝導転移を示し、その値は FeSe 及び FeTe を別個に成膜したものよりも高い。単相薄膜よりも高い T_c を示す原因としては、3つの可能性が考えられる。一つは超格子化することで高い T_c を持つ新物質が生成したこと、もう一つは強い面内圧縮歪みがかかることによる T_c の上昇であるまた最も可能性の高いものとしては、 Se/Te の相互拡散により生成した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ が高い T_c を示しているということが考えられる。

作製した $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子のコヒーレンス長の異方性を調べたところ、 FeSe 層及び FeTe 層の膜厚の変化に対して異方性は系統的に変化し、異方性の大きいものではバルクの値のおよそ 1.5 倍の異方性を示すことがわかった。異方性の増大は、超格子構造にしたことによるものであると考えられる。各層の膜厚の変化に対して異方性が系統的に変化する理由は明らかではないが、このことは Se/Te の相互拡散の影響で説明できる可能性がある。

6.2 今後の展望

今後の課題

まず第一に、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜における $x = 0, 0.1$ での T_c の抑制の原因を解明することが課題の1つとして挙げられる。そのためにはまず、その原因として考えられる構造相転移及び FeCh レイヤー間の間隔 δ について調べる必要がある。構造相転移の有無を調べるためには低温での X 線構造解析が必要となり、また δ の評価には X 線回折による精密構造解析が必要である。

さらに構造相転移および δ 以外の T_c 抑制の候補として、軌道秩序が挙げられる。FeSe 純良単結晶を用いた角度分解光電子分光実験から、FeSe におけるバンド構造の再構成は軌道秩序によるものであることが示唆されている [135, 136]。FeSe 単結晶ではバンドが再構成される温度と一致する温度から大きな縦磁気抵抗が生じており [137]、それらの間の関連性が示唆される。FeSe 及び $\text{FeSe}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 薄膜では低温で観測された比較的大きな磁気抵抗が軌道秩序状態への転移によるものだとすると、大きな磁気抵抗は $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) では観測されていないので、 $x = 0, 0.1$ では軌道秩序状態が発現していて $0.2 \leq x \leq 0.4$ では軌道秩序が消失していることが示唆される。即ち、 $x \leq 0.1$ では軌道秩序によって T_c が低下しているというシナリオも考えられる。今後詳細に磁気輸送特性測定や光電子分光測定を行うことでこのことを明らかにすることができるはずである。

超格子薄膜作製に関しても多くの課題が残っている。究極的には各層の厚みを1層ずつで制御できるようにしたい。そのためには界面でのカルコゲンの相互拡散を抑えることや平坦性を向上させる必要がある。相互拡散の問題を回避するためには、非超伝導体層にカルコゲン化合物以外の物質を用いる、または Te を含まないセレン化合物を用いるのが有効であると考えられる。また、平坦性を向上するためには成長レートをさらに下げることが有効であると考えられる。そのためには蒸気圧の高いカルコゲンを供給するためにカルコゲン雰囲気成膜またはアニールをする必要がある。これを達成するには、例えばカルコゲン蒸着装置を増設し、PLD との複合成膜をする等の方法が考えられる。

今後の展望

今後の展望として2つのトピックスを挙げる。1つはBCS-BECクロスオーバーである。BCS理論では、低温で電子対が形成され同時にある種の Bose-Einstein 凝縮 (BEC) 状態になることで超伝導現象が説明される。電子間の引力相互作用を強くしていくと、電子は対を成して分子ボゾンとして振る舞うようになり、低温では分子ボゾンの BEC が起きる。BCS 領域から連続的に BEC 領域に移行し、その中間領域は BCS-BEC クロスオーバー領域と呼ばれる。BCS-BEC クロスオーバーは主に冷却原子系の超流動転移

で研究されているが、荷電粒子系（超伝導転移）についてはほとんど研究されていない。FeSe_{1-x}Te_x は超伝導ギャップ程度の非常に小さい Fermi 準位 $E_F \sim \Delta$ を持ち BCS-BEC クロスオーバー領域にあることが示唆されている [148]。また、FeSe_{1-x}Te_x はスピン軌道相互作用のエネルギーもこれらと同程度であるという非常に稀な物質である。これらを調べるために系統的な試料が渴望されていたが、本研究はまさに FeSe_{1-x}Te_x の系統的な試料の提供を可能にしており、荷電粒子における BCS-BEC クロスオーバーの研究の発展に貢献できるはずである。

もう1つは界面超伝導である。FeSe と SrTiO₃ 基板の界面で液体窒素温度以上の高い T_c を示す超伝導が発現している可能性が示唆されている [97]。界面超伝導を線材に応用するためには、多数の界面を作る必要がある。その1つの方法は超格子化である。FeSe を用いた超格子薄膜作製の研究が進展すれば、この界面超伝導を線材に応用することが可能になるかもしれない。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、多くの方にお世話になりました。簡単に紹介させて頂くとともに、感謝の意を表します。

先ず、前田京剛 教授（東大 総合文化）には、本研究を行なう機会を与えて頂きました。また指導教官として多くの場面でご指導頂き、大変感謝しております。

今井良宗 助教（前田研）には、成膜チャンバーの改修や画像解析等の測定プログラムの開発など、多くの場面でご協力頂きました。共同研究者である電力中央研究所の塚田一郎 博士、花輪雅史 博士、小宮世紀 氏の各氏には、薄膜の特性評価や輸送測定においてご協力頂きました。また、一瀬中 博士には透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた薄膜試料の断面観察においてご協力頂きました。これらの方々のご協力は、本研究の遂行に欠かせないものであり、ご協力頂き大変感謝しております。

低温センターの石坂彰 氏および松葉健 博士には、低温測定に必要な寒剤の安定供給にご尽力頂きました。前田研秘書である鈴木智子 氏には、学振科研費の管理などにおいて、自分達が研究に専念できるようサポートして頂きました。

石井悠衣 博士（現 大阪府立大 森研 助教）、中村大輔 博士（現 東大物性研 嶽山研 助教）、高橋英幸 氏、秋池孝則 氏（現 日本無線）には、研究室の先輩として様々な場面で相談に乗って頂きました。特に中村さんにはテラヘルツ分光測定の改良やデータ解析法に関して事有るごとにご助言を頂きました。また高橋さんには LabVIEW による測定プログラムの構築において助言頂きました。

前田研の吉中泰輝 氏（現 旭硝子）、岡田達典 氏、越田真史 氏（現 東大総合文化 加藤（雄）研）、巖美基 氏、澤田雄一 氏、佐々木遼 氏、須貝駿貴 氏、上野研の林昭吾 氏（現 TOTO）とはセミナーなどで一緒に勉強し、また、研究以外でも楽しい時間を過ごすことができました。特に、同い年の吉中君・岡田君とは、研究のことや私生活のことなど、様々な話をし、互いに切磋琢磨する良い環境が作れました。また、共同研究者でもある澤田君はの協力のおかげで、11 系単結晶薄膜の合成が飛躍的に進展しました。これらの方々のご協力により、研究生生活を楽しく送ることができました。感謝いたします。

本研究の一部は、日本学術振興会の研究課題（研究課題名「鉄系超伝導体ヘテロ接合・超格子の作製とそれを用いた超伝導発現機構の研究」）として助成を受けたものです。この助成のおかげで、様々な機会で発表し、装置の改良を行なうことが出来ました。

最後に、これまで支えてくださった祖父母・両親・兄妹と、私生活を支えてくれた妻の美咲に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [2] Z. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao: *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.
- [3] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono: *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (2009) 062001.
- [4] 前田京剛, 今井良宗, 高橋英幸: *固体物理* **46** (2011) 453.
- [5] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107006.
- [6] A. Sefat, R. Jin, M. McGuire, B. Sales, D. Singh, and D. Mandrus: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 117004.
- [7] Z. Ren, Q. Tao, S. Jiang, C. Feng, C. Wang, J. Dai, G. Cao, and Z. Xu: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 137002.
- [8] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao: *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 382203.
- [9] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 060505.
- [10] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, and M. K. Wu: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** (2008) 14262.
- [11] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H.-H. Wen: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 220512.
- [12] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 180520.

- [13] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 083704.
- [14] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano: *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054013.
- [15] T. Saito, S. Onari, and H. Kontani: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 144510.
- [16] J. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. Analytis, J.-H. Chu, A. Erickson, I. Fisher, and A. Carrington: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 147001.
- [17] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 224511.
- [18] S. Iimura, S. Matsuishi, H. Sato, T. Hanna, Y. Muraba, S. W. Kim, J. E. Kim, M. Takata, and H. Hosono: *Nat. Commun.* **3** (2012).
- [19] T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, N. Igawa, K. Kodama, S.-i. Shamoto, and H. Hosono: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 024521.
- [20] D. J. Singh and M.-H. Du: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 237003.
- [21] D. H. Lu, M. Yi, S. K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J. H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, and Z. X. Shen: *Nature* **455** (2008) 81.
- [22] I. Mazin, D. Singh, M. Johannes, and M. Du: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 057003.
- [23] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 087004.
- [24] H. Kontani and S. Onari: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 157001.
- [25] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054518.
- [26] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi, and Y. Ōno: *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 123707.
- [27] M. McGuire, A. Christianson, A. Sefat, B. Sales, M. Lumsden, R. Jin, E. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. Brill, R. Hermann, M. Sougrati, F. Grandjean, and G. Long: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 094517.

- [28] R. Fernandes, L. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. McGuire, B. Sales, A. Sefat, and J. Schmalian: *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 157003.
- [29] T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, and M. Sato: *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 073702.
- [30] M. Yoshizawa, D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. Uchida: *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 024604.
- [31] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang: *Europhys. Lett.* **83** (2008) 47001.
- [32] J. Dong, S. Zhou, T. Guan, H. Zhang, Y. Dai, X. Qiu, X. Wang, Y. He, X. Chen, and S. Li: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 087005.
- [33] M. Tanatar, E. Blomberg, A. Kreyssig, M. Kim, N. Ni, A. Thaler, S. Bud'ko, P. Canfield, A. Goldman, I. Mazin, and R. Prozorov: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 184508.
- [34] J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. De Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, and I. R. Fisher: *Science* **329** (2010) 824.
- [35] M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, and S. Uchida: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108** (2011) 12238.
- [36] M. Yi, D. Lu, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W.-S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108** (2011) 6878.
- [37] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian: *Nat. Phys.* **10** (2014) 97.
- [38] S. Ishibashi, K. Terakura, and H. Hosono: *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 053709.
- [39] P. Richard, K. Nakayama, T. Sato, M. Neupane, Y.-M. Xu, J. H. Bowen, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, X. Dai, Z. Fang, H. Ding, and T. Takahashi: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 137001.

- [40] K. K. Huynh, Y. Tanabe, and K. Tanigaki: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 217004.
- [41] M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, Y. Yoshida, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, and S. Uchida: Phys. Rev. B **81** (2010) 104528.
- [42] T. Terashima, N. Kurita, M. Tomita, K. Kihou, C.-H. Lee, Y. Tomioka, T. Ito, A. Iyo, H. Eisaki, T. Liang, M. Nakajima, S. Ishida, S. Uchida, H. Harima, and S. Uji: Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 176402.
- [43] Y. Imai, F. Nabeshima, D. Nakamura, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, and A. Maeda: Journal of the Physical Society of Japan **82** (2013) 043709.
- [44] Y. Mizuguchi and Y. Takano: Journal of the Physical Society of Japan **79** (2010) 102001.
- [45] S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. Lynn, J. Hu, Y.-L. Huang, F.-C. Hsu, K.-W. Yeh, M.-K. Wu, and P. Dai: Phys. Rev. B **79** (2009) 054503.
- [46] M. H. Fang, H. M. Pham, B. Qian, T. J. Liu, E. K. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, and Z. Q. Mao: Phys. Rev. B **78** (2008) 224503.
- [47] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, G. Chen, J. Luo, N. Wang, H. Ding, and T. Takahashi: Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 197001.
- [48] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki, and H. Takagi: Science **328** (2010) 474.
- [49] L. Zhang, D. Singh, and M. Du: Mater. Res. Bull. **10** (1975) 169.
- [50] L. Zhang, D. Singh, and M. Du: Phys. Rev. B **79** (2009) 012506.
- [51] T. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. Hor, J. Allred, A. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. Ong, and R. Cava: Phys. Rev. B **79** (2009) 014522.
- [52] W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. Green, P. Zajdel, M. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E. Vehstedt, J. Yang, H. Pham, L. Spinu, and Z. Mao: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 247001.
- [53] T. Liu, X. Ke, B. Qian, J. Hu, D. Fobes, E. Vehstedt, H. Pham, J. Yang, M. Fang, L. Spinu, P. Schiffer, Y. Liu, and Z. Mao: Phys. Rev. B **80** (2009) 174509.

- [54] R. Viennois, E. Giannini, D. van der Marel, and R. Černý: *Journal of Solid State Chemistry* **183** (2010) 769.
- [55] P. L. Paulose, C. S. Yadav, and K. M. Subhedar: *EPL (Europhysics Letters)* **90** (2010) 27011.
- [56] E. E. Rodriguez, C. Stock, P.-Y. Hsieh, N. P. Butch, J. Paglione, and M. A. Green: *Chem. Sci.* **2** (2011) 1782.
- [57] H. Hu, J.-M. Zuo, M. Zheng, J. Eckstein, W. Park, L. Greene, J. Wen, Z. Xu, Z. Lin, Q. Li, and G. Gu: *Phys. Rev. B* **85** (2012) 064504.
- [58] Y. Kawasaki, K. Deguchi, S. Demura, T. Watanabe, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano: *Solid State Communications* **152** (2012) 1135 .
- [59] Y. Sun, T. Taen, Y. Tsuchiya, Z. X. Shi, and T. Tamegai: *Superconductor Science and Technology* **26** (2013) 015015.
- [60] Y. Sun, Y. Tsuchiya, T. Taen, T. Yamada, S. Pyon, A. Sugimoto, T. Ekino, Z. Shi, and T. Tamegai: *Sci. Rep.* **4** (2014).
- [61] Y. Sun, Y. Tsuchiya, T. Yamada, T. Taen, S. Pyon, Z. Shi, and T. Tamegai: *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 093705.
- [62] Y. Sun, Y. Tsuchiya, T. Yamada, T. Taen, S. Pyon, Z. Shi, and T. Tamegai: *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 115002.
- [63] S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi, and Y. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 063704.
- [64] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser: *Nat. Mater.* **8** (2009) 630.
- [65] H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, and J. Akimitsu: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 205119.
- [66] K. Horigane, N. Takeshita, C. Lee, H. Hiraka, and K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 063705.
- [67] K. Horigane, H. Hiraka, and K. Ohoyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 074718.

- [68] N. C. Gresty, Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, M. T. McDonald, J. B. Claridge, D. Giap, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, Y. Ohishi, M. Takata, M. J. Rosseinsky, S. Margadonna, and K. Prassides: *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 16944. PMID: 19863098.
- [69] M. K. Wu, F. C. Hsu, K. W. Yeh, T. W. Huang, J. Y. Luo, M. J. Wang, H. H. Chang, T. K. Chen, S. M. Rao, B. H. Mok, C. L. Chen, Y. L. Huang, C. T. Ke, P. M. Wu, A. M. Chang, C. T. Wu, and T. P. Perng: *Physica C* **469** (2009) 340.
- [70] Y. F. Nie, E. Brahim, J. I. Budnick, W. A. Hines, M. Jain, and B. O. Wells: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 242505.
- [71] T. G. Kumary, D. K. Baisnab, J. Janaki, A. Mani, A. T. Satya, R. M. Sarguna, P. K. Ajikumar, A. K. Tyagi, and A. Bharathi: *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 095018.
- [72] Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, S. Zhang, B. Xu, and B. R. Zhao: *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 235702.
- [73] E. Bellingeri, R. Buzio, A. Gerbi, D. M. S. Congiu, M. R. Cimberle, M. Tropeano, A. S. Siri, A. Palenzona, and C. Ferdeghini: *Superconductor Science and Technology* **22** (2009) 105007.
- [74] W. Si, Z. W. Lin, Q. Jie, W.-G. Yin, J. Zhou, G. Gu, P. D. Johnson, and Q. Li: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 052504.
- [75] P. Mele, K. Matsumoto, Y. Haruyama, M. Mukaida, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Kiss, and A. Ichinose: *Superconductor Science and Technology* **23** (2010) 052001.
- [76] Y. Imai, R. Tanaka, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 023101.
- [77] S. Huang, C. Chien, V. Thampy, and C. Broholm: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 217002.
- [78] E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marré, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, and C. Ferdeghini: *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 102512.
- [79] K. Iida, J. Hänisch, M. Schulze, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, L. Schultz, and B. Holzapfel: *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 202503.

- [80] W. Si, S. J. Han, X. Shi, S. N. Ehrlich, J. Jaroszynski, A. Goyal, and Q. Li: *Nat. Commun.* **4** (2013) 1347.
- [81] T.-K. Chen, J.-Y. Luo, C.-T. Ke, H.-H. Chang, T.-W. Huang, K.-W. Yeh, C.-C. Chang, P.-C. Hsu, C.-T. Wu, M.-J. Wang, and M.-K. Wu: *Thin Solid Films* **519** (2010) 1540 . 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF).
- [82] S.-G. Jung, N. Lee, E.-M. Choi, W. Kang, S.-I. Lee, T.-J. Hwang, and D. Kim: *Physica C: Superconductivity* **470** (2010) 1977 .
- [83] M. Jourdan and S. ten Haaf: *Journal of Applied Physics* **108** (2010) .
- [84] L. Chen, C.-F. Tsai, Y. Zhu, Z. Bi, and H. Wang: *Physica C: Superconductivity* **471** (2011) 515 .
- [85] C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, Z. Li, L. Wang, K. He, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 020503.
- [86] R. Schneider, A. Zaitsev, D. Fuchs, and H. v. Löhneysen: *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 257003.
- [87] C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, L. Wang, K. He, X. Chen, J. Hoffman, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue: *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 137004.
- [88] Y. Han, W. Li, L. Cao, X. Wang, B. Xu, B. Zhao, Y. Guo, and J. Yang: *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 017003.
- [89] W. Si, Q. Jie, L. Wu, J. Zhou, G. Gu, P. Johnson, and Q. Li: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 092506.
- [90] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, and W. Y. Wang: *Sci. Rep.* **2** (2012) 426.
- [91] E.-W. Scheidt, V. Hathwar, D. Schmitz, A. Dunbar, W. Scherer, F. Mayr, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, and A. Loidl: *Eur. Phys. J. B* **85** (2012) 279.
- [92] A. Krzton-Maziopa, E. V. Pomjakushina, V. Y. Pomjakushin, F. von Rohr, A. Schilling, and K. Conder: *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 382202.

- [93] M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J. Corkett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell, and S. J. Clarke: *Nat. Mater.* **12** (2013) 15.
- [94] T. Hatakeda, T. Noji, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 123705.
- [95] T. Noji, T. Hatakeda, S. Hosono, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike: *Physica C: Superconductivity* **504** (2014) 8 . Proceedings of the 26th International Symposium on Superconductivity.
- [96] X. F. Lu, N. Z. Wang, G. H. Zhang, X. G. Luo, Z. M. Ma, B. Lei, F. Q. Huang, and X. H. Chen: *Phys. Rev. B* **89** (2014) 020507.
- [97] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue: *Chin. Phys. Lett.* **29** (2012) 37402.
- [98] Z. Wen-Hao, S. Yi, Z. Jin-Song, L. Fang-Sen, G. Ming-Hua, Z. Yan-Fei, Z. Hui-Min, P. Jun-Ping, X. Ying, W. Hui-Chao, F. Takeshi, H. Akihiko, L. Zhi, D. Hao, T. Chen-Jia, W. Meng, W. Qing-Yan, H. Ke, J. Shuai-Hua, C. Xi, W. Jun-Feng, X. Zheng-Cai, L. Liang, W. Ya-Yu, W. Jian, W. Li-Li, C. Ming-Wei, X. Qi-Kun, and M. Xu-Cun: *Chinese Physics Letters* **31** (2014) 17401.
- [99] S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou: *Nat. Mater.* **12** (2013) 605.
- [100] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia: *Nat. Mater.* **14** (2015) 285.
- [101] D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou: *Nat. Commun.* **3** (2012).
- [102] J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y. T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D. H. Lee, and Z. X. Shen: *Nature* **515** (2014) 245.

- [103] F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm, and T. H. Geballe: *Science* **168** (1970) 568.
- [104] R. Klemm, A. Luther, and M. Beasley: *Phys. Rev. B* **12** (1975) 877.
- [105] R. Coleman, G. Eiserman, S. Hillenius, A. Mitchell, and J. Vicent: *Phys. Rev. B* **27** (1983) 125.
- [106] I. Banerjee, Q. Yang, C. Falco, and I. Schuller: *Phys. Rev. B* **28** (1983) 5037.
- [107] Y. Mizukami, H. Shishido, T. Shibauchi, M. Shimosawa, S. Yasumoto, D. Watanabe, M. Yamashita, H. Ikeda, T. Terashima, H. Kontani, and Y. Matsuda: *Nat. Phys.* **7** (2011) 849.
- [108] M. Shimosawa, S. K. Goh, R. Endo, R. Kobayashi, T. Watashige, Y. Mizukami, H. Ikeda, H. Shishido, Y. Yanase, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 156404.
- [109] T. Kawai, Y. Egami, H. Tabata, and S. Kawai. *Nature* 349, 200, 1991.
- [110] M. Laguës, X. M. Xie, H. Tebbji, X. Z. Xu, V. Mairret, C. Hatterer, C. F. Beuran, and C. Deville-Cavellin: *Science* **262** (1993) 1850.
- [111] X. Li, T. Kawai, and S. Kawai: *Japanese Journal of Applied Physics* **33** (1994) L18.
- [112] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. R. Thompson, and D. K. Christen: *Science* **265** (1994) 2074.
- [113] G. Balestrino, S. Martellucci, P. Medaglia, A. Paoletti, G. Petrocelli, and A. Varlamov: *Phys. Rev. B* **58** (1998) R8925.
- [114] G. Balestrino, G. Pasquini, and A. Tebano: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 1421.
- [115] D. Di Castro, M. Salvato, A. Tebano, D. Innocenti, C. Aruta, W. Prellier, O. Lebedev, I. Ottaviani, N. Brookes, M. Minola, M. Moretti Sala, C. Mazzoli, P. Medaglia, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, M. Cirillo, and G. Balestrino: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 134524.
- [116] S. Lee, C. Tarantini, P. Gao, J. Jiang, J. D. Weiss, F. Kametani, C. M. Folkman, Y. Zhang, X. Q. Pan, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, and C. B. Eom: *Nat. Mater.* **12** (2013) 392.

- [117] Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta: *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 043102.
- [118] M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiya, I. Tsukada, T. Akiike, Y. Imai, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, and A. Maeda: *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 053101.
- [119] I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, T. Akiike, R. Tanaka, Y. Imai, and A. Maeda: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054515.
- [120] I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, S. Komiya, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, and A. Maeda: *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 053101.
- [121] V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, C. Kant, M. Klemm, H.-A. Krug von Nidda, F. Schrettle, and A. Loidl: *The European Physical Journal B* **79** (2011) 289.
- [122] K. Iida, S. Haindl, T. Thersleff, J. Hänisch, F. Kurth, M. Kidszun, R. Hühne, I. Mönch, L. Schultz, B. Holzapfel, and R. Heller: *Applied Physics Letters* **97** (2010) .
- [123] C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi, L. J. Belenky, X. Song, L. D. Cooley, M. T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X. Y. Cai, S. D. Bu, S. E. Babcock, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, K. Inumaru, M. K. Haas, and R. J. Cava: *Nature* **411** (2001) 558.
- [124] 応用物理学会超伝導分科会スクールテキスト, 2004.
- [125] 秋池孝則. 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文, 2011.
- [126] P. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai, and X.-C. Zhang: *Journal of Applied Physics* **91** (2002) 5533.
- [127] 中村大輔. 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 博士論文, 2011.
- [128] M. Wang, J. Luo, T. Huang, H. Chang, T. Chen, F. Hsu, C. Wu, P. Wu, A. Chang, and M. Wu: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 117002.
- [129] M. de Souza, A.-A. Haghighirad, U. Tutsch, W. Assmus, and M. Lang: *The European Physical Journal B* **77** (2010) 101.

- [130] R. Hu, H. Lei, M. Abeykoon, E. Bozin, S. Billinge, J. Warren, T. Siegrist, and C. Petrovic: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 224502.
- [131] A. Ichinose, F. Nabeshima, I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, T. Akiike, Y. Imai, and A. Maeda: *Superconductor Science and Technology* **26** (2013) 075002.
- [132] R. Koch, D. Hu, and A. Das: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 146101.
- [133] T.-K. Chen, C.-C. Chang, H.-H. Chang, A.-H. Fang, C.-H. Wang, W.-H. Chao, C.-M. Tseng, Y.-C. Lee, Y.-R. Wu, M.-H. Wen, H.-Y. Tang, F.-R. Chen, M.-J. Wang, M.-K. Wu, and D. Van Dyck: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111** (2014) 63.
- [134] S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, J. Jiang, T. Zhang, X. Lai, T. Xiang, J. Hu, B. Xie, and D. Feng: *Nat. Mater.* **12** (2013) 634.
- [135] T. Shimojima, Y. Suzuki, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, K. Ono, H. Kumigashira, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, H. v. Löhneysen, H. Ikeda, and K. Ishizaka: *Phys. Rev. B* **90** (2014) 121111.
- [136] K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan, T. Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, and T. Takahashi: *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 237001.
- [137] K. K. Huynh, Y. Tanabe, T. Urata, H. Oguro, S. Heguri, K. Watanabe, and K. Tanigaki: *Phys. Rev. B* **90** (2014) 144516.
- [138] S. Kasahara, T. Watashige, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Mizukami, R. Endo, H. Ikeda, K. Aoyama, T. Terashima, S. Uji, T. Wolf, H. von Löhneysen, T. Shibauchi, and Y. Matsuda: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111** (2014) 16309.
- [139] H. Lei, D. Graf, R. Hu, H. Ryu, E. S. Choi, S. W. Tozer, and C. Petrovic: *Physical Review B* **85** (2012) 094515.
- [140] I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, T. Akiike, R. Tanaka, Y. Imai, and A. Maeda: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054515.
- [141] F. Nabeshima, Y. Imai, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 172602.

- [142] T. Noji, T. Suzuki, H. Abe, T. Adachi, M. Kato, and Y. Koike: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 084711.
- [143] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 057002.
- [144] I. Tsukada, F. Nabeshima, A. Ichinose, S. Komiya, M. Hanawa, Y. Imai, and A. Maeda: Japanese Journal of Applied Physics **54** (2015) 043102.
- [145] 仁田勇. X線結晶学, 1959.
- [146] Y. Zhu, L. Chen, J. Ciston, and H. Wang: The Journal of Physical Chemistry C **117** (2013) 7170.
- [147] S. Khim, J. Kim, E. Choi, Y. Bang, M. Nohara, H. Takagi, and K. Kim: Phys. Rev. B **81** (2010) 184511.
- [148] Y. Lubashevsky, E. Lahoud, K. Chashka, D. Podolsky, and A. Kanigel: Nat. Phys. **8** (2012) 309.