

論文の内容の要旨

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

背景、目的

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 ($T_c = 26$ K) を示すことが報告された [1]. 鉄系超伝導体の 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う点から重要である. その目的のためには, 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非常に重要であると言える. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 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, 発見当初から非常に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, $0.1 \leq x \leq 0.4$ の領域は固溶せず, 試料合成に成功したという報告は全くなかった. 非従来型の超伝導体を研究するためには, 電子相図の完成が非常に重要であるが, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ では相図の半分がわかっておらず, 相図の完成は最重要課題と言える.

前田研究室では, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ の薄膜作製の研究を行っており, 以前の研究から CaF_2 基板が最適な基板材料であることがわかっていた. 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 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域の薄膜を作製することにした. 一般に薄膜は基板による格子歪みを受け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, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) の単結晶試料も作製できる可能性がある. また薄膜堆積法では, 成膜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 (層状成長) ことが可能である. この事を利用すると, 異なる物質を交互に積層していくことで新しい物質を自由にデザインすることができる. ブロック層を持たず2次元伝導面のみからなる $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は, 鉄系超伝導体の最小構成要素であり, 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と言える.

以上の点を踏まえて, 本研究の目的は以下の通りである.

1. CaF_2 基板上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の全組成領域の単結晶薄膜試料を作製し, その輸送特性を調べる.
2. 超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ と非超伝導物質を交互に積層させて, 人工超格子を作製する.

これらを実現するためパルスレーザー堆積法（PLD 法）を用いて $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜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。

実験方法

パルスレーザー堆積法を用いて CaF_2 または LaAlO_3 基板上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜 ($0 \leq x \leq 0.4$) 及び $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子を作製した。作製した試料は X 線回折により特性評価を行い、輸送特性の測定を行った。直流電気抵抗率および Hall 伝導度の測定は通常の 4 端子法により行った。テラヘルツ伝導度は透過型配置の時間領域分光法により測定した。また超格子試料に関しては反射高速電子線回折 (RHEED) や断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察も行った。

結果及び考察 1 : $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) の作製と輸送特性の評価

X 線回折の評価により、 CaF_2 上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜 ($0 \leq x \leq 0.4$) は c 軸配向していることがわかった。FeSe 薄膜はバルクと比べて a 軸長が収縮して、 c 軸長は伸長しており、面内圧縮歪みの導入に成功したことを示している。 $\theta - 2\theta$ スキャンの $00l$ 反射のピークの半値幅は $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ と同程度であり、単相の試料が得られたことが示唆される。また $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の c 軸長は FeSe と FeTe を含めて系統的に変化しており、組成も仕込みの組成と大きく変わっていないことが示唆される。即ち、これまで固溶しないと考えられてきた組成 $0.1 \leq x \leq 0.4$ を持つ単結晶薄膜の作製に成功したことがわかった。図 1(a) に CaF_2 基板上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜試料 ($0 \leq x \leq 1$) の規格化した直流電気抵抗率の温度依存性を示す。FeSe 薄膜は a 軸長の収縮により上昇し、最大で $T_c^{\text{onset}} = 12.35$ K, $T_c^{\text{zero}} = 11.4$ K を示し、これはバルクの T_c のおよそ 1.5 倍である。図 1(b) に CaF_2 基板上の $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜 ($0 \leq x \leq 1$) の T_c の組成依存性を示す。 $x = 0.2$ で T_c は最大値を示し、 $T_c^{\text{onset}} = 23$ K, $T_c^{\text{zero}} = 20.5$ K である。最適組成は相分離領域にあることがわかった。これはこれまで考えられていた最適組成 $x \sim 0.5$ と異なる。また $x = 0.2$ の薄膜の T_c は、 SrTiO_3 と FeSe の界面超伝導を除いて、常圧下でこれまでに報告されている値の中で最も高い値である。

T_c の組成依存性をよく見ると、 T_c は Te 量 x が 0.1 と 0.2 の間で不連続になっていることがわかる。これは、 $x \leq 0.1$ では何らかの要因で T_c が下がっていることを示唆している。鉄系超伝導体では、局所構造パラメータが T_c を決定するという経験則が知られていて、それが $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ でも成り立つのであれば組成が FeSe に近くなるほど T_c が上がるはずである。作製した薄膜では、 $x \geq 0.2$ ではこの経験則が成り立つが、 $x \leq 0.1$ では成り立たない。即ちこの経験則からも $x \leq 0.1$ における T_c の抑制が示唆される。 T_c の抑制の原因の候補として構造相転移や FeCh 層間の間隔の収縮が考えられる。現時点では薄膜試料の精密構造解析や低温構造解析は行っておらず、これは今後の課題である。

FeSe 薄膜の Hall 抵抗率及びテラヘルツ伝導度の測定から、ホール係数及び τ 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のが自然であろう。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と考えられる。また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。更に $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 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る [5]。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。実際最も高い転移温度を示す $x = 0.2$ では、Hall 係数の低温での発散的振る舞いは強く抑制されている。

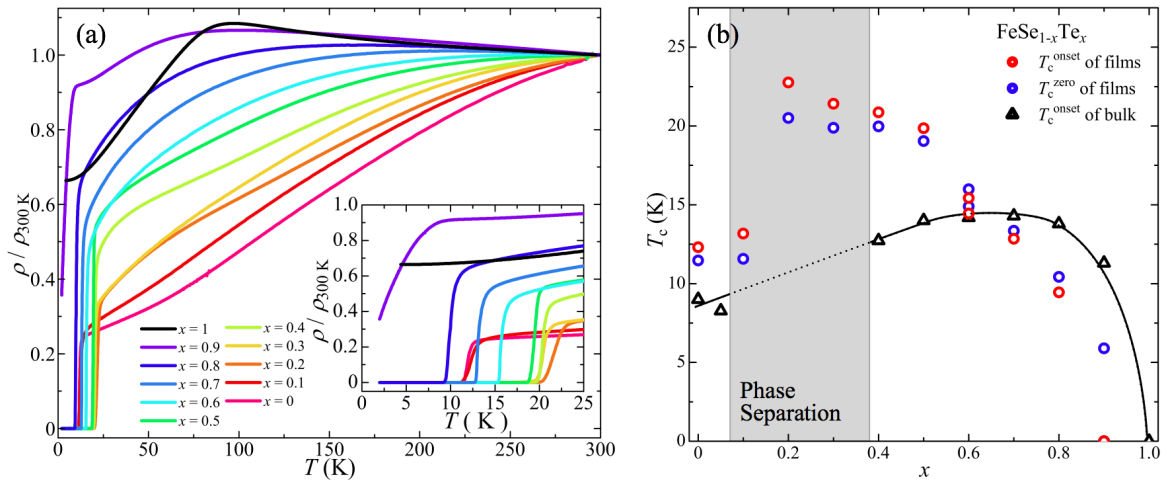


図 1: (a) CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の規格化した直流電気抵抗率の温度依存性. インセットは超伝導転移付近の拡大である. (b) CaF_2 基板上的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の全組成領域の電子相図. 比較のためバルクの値 [3, 4] もプロットしてある.

結果及び考察 2: $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ をベースとした超格子の作製と輸送特性の評価

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を用いた超格子として最も単純な構造をもつ, $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子を LaAlO_3 と CaF_2 基板上にそれぞれ 3 種類ずつ作製した. 図 2(a) は X 線回折 ($\theta - 2\theta$ スキャン) の結果である. 明確なサテライトピークが観測されることから, 超周期構造を持つことが示唆される. XRD パターンとシミュレーションの結果から, 試料 SLC1, SLC2, SLC3 はそれぞれ $(m,n) = (4,4), (5,5), (8,6)$ という構造をもつと思われる. また断面 TEM でも積層構造は観測されていたが, それらの界面ははっきりと見えないので, Se と Te の相互拡散があることが示唆される. さらに EDX による詳細な組成分析によると界面だけでなく 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, しかも転移温度は, FeSe 及び FeTe を別個に成膜した時よりも高いことがわかった. また FeSe 層及び FeTe 層が薄いほうが高い T_c を示すことがわかった. この T_c の上昇の原因には 3 つの可能性が考えられる. 1 つは超格子化により T_c の高い新物質が生成したということであり, もう 1 つは強い面内歪みにより T_c が上昇したということである. 最も可能性が高いのは Se と Te の相互拡散により高い T_c を出す $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ が生成したという可能性である. 各層の厚みが薄いほうが Se と Te の拡散の影響が大きく, 最適組成に近い $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ が生成しているのかもしれない.

更に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を超格子化することによって異方性が増大したことがわかった. 超格子薄膜試料のコヒーレンス長の異方性は系統的に変化し, SLC1 はバルクと同程度の異方性を示すが, SLC3 はその値の約 1.5 倍の異方性を示すことがわかった. 各層の厚みが薄いほうが異方性が小さくなる原因は明らかではない. 1 つ考えられる可能性は, Se と Te の拡散の影響である. 即ち, 各層の厚みが薄いほうが拡散の影響が大きく, 組成がより均一になり等方的になったということである. 従って, 相互拡散を抑制できればさらに異方性を増大させることが可能であると考えられる.

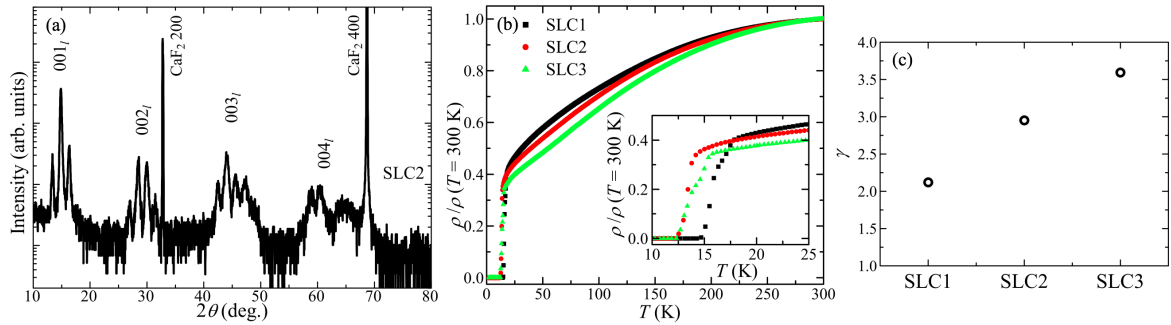


図 2: (a) CaF_2 上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子超格子 (SLC2) の X 線回折パターン. (b) CaF_2 上の $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子超格子の規格化した直流電気抵抗率の温度依存性. (c) コヒーレンス長の異方性 $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c$ の超格子試料間の比較.

結論

CaF_2 または LaAlO_3 基板上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜 ($0 \leq x \leq 0.4$) 及び $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子を作製し、それらの物性の評価を行った. CaF_2 上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を作製することで、これまでバルクでは合成困難と考えられてきた組成 ($0 \leq x \leq 0.4$) の単結晶薄膜試料の作製に成功した. FeSe 薄膜では世界で初めて面内圧縮歪みの導入に成功し、その結果バルクよりも高い T_c を示すことがわかった. Te 置換した薄膜ではバルク非固溶領域に最も高い T_c を示す組成 ($x = 0.2$) があることが分かった. さらに T_c は Te 量 x が 0.1 と 0.2 の間で不連続になっており、 $x = 0, 0.1$ では何らかの要因で T_c が抑制されていることが示唆される. また $(\text{FeSe})_m(\text{FeTe})_n$ 超格子を作製したところ、X 線回折では超周期構造を示唆するサテライトピークが観測され、また断面 TEM でも周期的な積層構造が観測された. 超格子薄膜は低温で超伝導転移を示し、それらは FeSe 及び FeTe を別個に成膜した時よりも高い T_c を示すことがわかった. 高い T_c を示す原因として、最も可能性が高いものは Se と Te の相互拡散の影響である. 超格子化によりコヒーレンス長の異方性を増大させることに成功し、バルクのおよそ 1.5 倍の値をもつ試料が得られた.

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] 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.
- [4] T. Noji, T. Suzuki, H. Abe, T. Adachi, M. Kato, and Y. Koike: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 084711.
- [5] I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, T. Akiike, R. Tanaka, Y. Imai, and A. Maeda: Phys. Rev. B **81** (2010) 054515.