

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「局所構造制御による鉄砒素超伝導薄膜の物性制御基盤技術の構築」

研究終了報告書

氏名 生田 博志

所属・役職 名古屋大学大学院工学研究科・教授

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

良質な超伝導薄膜は基礎物性測定に用いる試料としても、またジョセフソン素子などの超伝導接合作製等においても、必要不可欠である。本研究では分子線エピタキシー(MBE)法による鉄系超伝導体の薄膜成長を目指して研究を進めた。これまでに発見された鉄系超伝導体の中で最高の超伝導転移温度(T_c)を示すのは $LnFeAs(O,F)$ (Ln :ランタノイド、以下 $Ln-1111$)系であり、最高で $T_c=56$ K を有する。したがって、薄膜成長の観点からも、最も重要な系である。しかし、この系は 5 つの元素から構成され、複数のアニオンを含むため、結晶成長が非常に困難である。実際、単結晶試料でも、 $Ln-1111$ 系は未だに得られる結晶のサイズは限られている。薄膜成長については、本研究の開始時にはパルスレーザー蒸着(PLD)法による $La-1111$ 薄膜の論文が 2 つのグループから報告されていた。一方のグループは、 $La-1111$ 相の成長に成功したものの、フッ素ドーピングには成功しておらず、得られた薄膜は超伝導転移を示さなかった。また、もう一方のグループでは室温で蒸着したのちに外に取り出して石英管中に封入して高温焼成するという手法で $T_c \sim 11$ K の薄膜を報告していた。しかし、これは本来の T_c よりも低い上、不純物等を含んでおり、膜質が高くない。また、超伝導接合作製には、超伝導薄膜のその場(*in-situ*)成長を実現することが非常に重要である。

そこで本研究では、 $Ln-1111$ 系超伝導薄膜の *in-situ* 成長を目指して研究を開始した。最初に各原料の蒸気圧等を調べて適切な原料を選定した。また、2 つないし 3 つの原料の組み合わせで成膜を行い、得られる相を調べた。その上で、これらの実験から得られた知見を参考に、 $GaAs$ を基板とし、主に $Ln=Nd$ の系で様々な条件で成膜を行った。その結果、まずフッ素がドーピングされていない母相薄膜の成長に MBE 法では初めて成功した。また、さらに成長条件を変えて調べたところ、成長時間を延ばすことで超伝導薄膜が得られることがわかり、世界で初めて $Ln-1111$ 超伝導薄膜の *in-situ* 成長に成功した。

このようにして $Ln-1111$ 超伝導薄膜の *in-situ* 成長に成功したが、これは成長時間を延ばすことで実現したものであり、まだ制御性が十分にあるとは言えない。そこで、次にこれら超伝導薄膜の成長機構を調べたところ、成長初期にフッ素が $GaAs$ 基板と反応して消費されたこと、および成長後期には $NdOF$ 相が成長してそこからフッ素が拡散することがポイントであることがわかった。そこで、これらの知見に基づき制御性よく超伝導薄膜を得る手法を確立することに取り組み、 Ga をフッ素ゲッターに用いたフッ素供給量の制御法や、 $Nd-1111$ 層上に意図的にフッ化物層を成長して拡散によりフッ素をドーピングする手法などを開発した。これにより $GaAs$ 以外にも様々な基板上に $Ln-1111$ 超伝導薄膜を制御性よく成長することが可能になった。特に、基板依存性を調べた結果、 CaF_2 でバルク試料に匹敵する $T_c=56$ K (オンセット)の薄膜を得ることに成功し、 CaF_2 が鉄系超伝導体薄膜の基板として有効であることを明らかにした。

以上により、 $Ln-1111$ 系の高い T_c を有する超伝導薄膜の成長手法を確立することができた。しかし、将来的な超伝導接合作製のためには、表面層が超伝導相である薄膜が望ましい。また、超伝導接合作製には、薄膜表面の平坦性も非常に重要である。そこで、超伝導接合作製の作製に耐えうる高品位の $Nd-1111$ 薄膜の成長を目指して、さらに詳細な検討を行った。その結果、表面に $NdOF$

層を形成することなく超伝導薄膜を得る手法として、 FeF_3 をフッ素源とする *in-situ* アニール法を開発した。また、表面平坦性と成膜条件の関係を詳細に調べ、表面粗さが酸素圧に特に敏感であることなどを明らかにした。

一方、本研究では T_c が比較的高いにもかかわらず、これまで報告例のなかった $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ 薄膜の成長にも取り組んだ。この系はバルク試料の研究から非常に結晶性が高いことが知られており、デバイス応用の観点からも興味深い。そこで、それまでの経験に基づいて成膜条件の最適化を行った結果、系統的に P 置換量が変化した一連の薄膜の成長に成功し、超伝導組成ではいずれも鋭い超伝導転移を示す良質な薄膜が得られた。また、成膜条件を最適化した結果、 $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ を基板にした時に最高でオンセットが 30 K、ゼロ抵抗が 28.5 K の T_c を持つ試料が得られた。

(2) 顕著な成果

① $\text{LnFeAs}(\text{O,F})$ 系超伝導薄膜の *in-situ* 成長に世界で初めて成功した

概要： 現在知られている鉄系超伝導体で最高の T_c を持つ $\text{LnFeAs}(\text{O,F})$ 系は、本研究以前にはその場(*in-situ*)成長で超伝導薄膜が得られた例はなく、報告されていた薄膜の膜質も高くなかった。本研究では MBE 法を用いて詳細に成長条件を最適化した結果、世界で初めて $\text{LnFeAs}(\text{O,F})$ 薄膜の *in-situ* 成長に成功した。

② $\text{NdFeAs}(\text{O,F})$ 高 T_c 超伝導薄膜の成長手法の確立

概要： 本研究では、 $\text{NdFeAs}(\text{O,F})$ 超伝導薄膜を制御性よく成長する手法を確立した。特に CaF_2 が基板として有効であることを示し、バルク試料に匹敵する超伝導特性を有する薄膜の成長に成功した。これがきっかけで他の研究グループでも CaF_2 基板上に鉄系超伝導体の成長が行われ、やはり良好な超伝導薄膜が得られている。

③ $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ 薄膜の成長に世界で初めて成功した

概要： $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ は T_c が比較的高く、またバルク体の研究から高い結晶性を持つことが知られているにもかかわらず、薄膜成長の報告例がなかった。本研究では MBE 法で薄膜成長を行い、バルク体試料に匹敵する高い T_c を持ち、鋭い超伝導転移を示す薄膜を得ることに成功した。

§ 2. 研究実施内容

1) NdFeAsO 薄膜の MBE 成長

$LnFeAs(O,F)$ (Ln :ランタノイド、以下 Ln -1111)系超伝導薄膜の成長に向け、最初に GaAs 基板上への FeAs 単体膜の成長と、 $Ln=Nd$ とした時の各原料分圧の見積もり、さらには 2 ないし 3 元素の様々な組み合わせでの成膜を行った時に得られる相を調べた。次に、これらの結果を参考に、 Nd_2O_3 、Fe、As を原料に GaAs 基板上に Nd-1111 薄膜の成長を試みた。得られた薄膜をオージェ電子分光法や電子線マイクロアナライザー(EPMA)により評価し、成膜条件にフィードバックした結果、Nd:Fe 比をほぼ所定の値で基板上に堆積する条件を確定した。また、成膜レートが低いことがわかったため、蒸気圧の高い NdF_3 を蒸着源に加え、最終的に Nd:Fe の組成比を調整した。その上で、原料供給速度や酸素分圧、基板温度依存性などを様々に変え、Nd-1111 相が生成される条件を探った。このような薄膜成長を 100 枚ほど繰り返して最適化した結果、MBE 法では初めて 1111 相の単相膜を得ることに成功した²⁾。

図 1 に、Fe と NdF_3 の分子線圧、基板温度、成長時間をキャプションに示した値に固定し、酸素と As の分子線圧を様々に変化させて成長した薄膜の評価結果をまとめる²⁾。図の○で示した条件では、不純物相のない単相の Nd-1111 薄膜が非常に高い再現性で得られた。これらの薄膜は面内 4 回対称性を持ち、 c 軸が基板に垂直に成長した単相エピタキシャル膜である。しかし、この最適条件から少しでもはずれると、単相膜は得られない。特に、As の分子線圧を下げるか、酸素の分子線圧を上げると、1111 相に起因する X 線ピークが全く見られなかった。このように、単相の 1111 薄膜は相図上の非常に狭い領域でのみ形成されることがわかった。

2) NdFeAs(O,F)超伝導薄膜の *in-situ* 成長

上記の最適条件で GaAs 基板上に 1 時間成長して得られた薄膜は単相ではあったが、超伝導転移は示さなかった。そこで、さらに様々に成膜条件を変えて成長を行った結果、成膜時間を延ばすことで超伝導薄膜が得られることがわかった⁴⁾。図 2 に、基板温度を 650°C とし、図 1 の最適条件で成膜時間 t_g だけを様々に変えて成長した薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。図に示されているように、 $t_g \leq 4$ h の薄膜は低温では温度低下とともに抵抗率が上昇した。ところが、 $t_g=5$ h と 6 h の薄膜は金属的な温度依存性を持ち、超伝導転移を示した。 T_c は $t_g=6$ h の薄膜でオンセットが 48 K、ゼロ抵抗温度が 42 K であった。挿入図の磁化率測定の結果からも、 $T_c=40$ K 程度の超伝導転移が確認でき、体積分率も大きいことが分かる。これらの薄膜は、 Ln -1111 系では世界で初めて *in-situ* 成長で得られた超伝導薄膜である。また、この時点で報告されていた全ての鉄系超伝

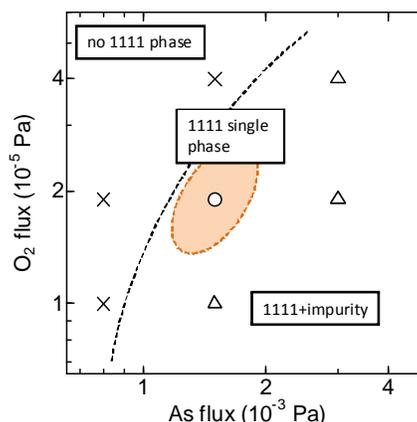


図 1: Fe と NdF_3 の分子線圧を 1.9×10^{-6} Pa、 2.7×10^{-6} Pa とし、基板温度 650°C ないし 670°C で、様々な As と O_2 の分子線圧で GaAs 基板上に 1 時間成長した薄膜の評価結果。○は単相 Nd-1111 膜、△は Nd-1111 相と若干の不純物の混在、×は Nd-1111 相が全く観測されなかったことを示す²⁾。

導薄膜の中でも最高の T_c を示す薄膜であった⁴⁾。

次に、成膜時間の違いでフッ素がドーピングされた理由を明らかにするために、これらの薄膜を詳細に評価した。まず走査型電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により、基板に用いた GaAs に多くの空洞 (ピット) が観測され、フッ素が基板の Ga と反応していることが分かった。また、オージェ電子分光法による深さ分析を行った結果、図 3 に示すように、超伝導を示した薄膜では NdFeAs(O,F) の上に、NdOF 層が成長していることも分かった。これらのことから、次のような成長過程により超伝導薄膜が得られたことが分かった⁴⁾。
 ①成長初期ではフッ素が GaAs 基板をエッチングすることにより消費され、結果的にフッ素置換のない Nd-1111 相が成長する。
 ②Nd-1111 層が厚くなると基板表面にフッ素が到達しないためにフッ素供給過剰となり、NdOF 相が成長する。
 ③この NdOF 相がフッ素供給源となり、Nd-1111 相にフッ素が拡散して置換が生じて、超伝導が発現した。

なお、同様の手法を $Ln=La$ の系にも適用したところ、やはり超伝導薄膜が得られることに成功した⁶⁾。

3) Ga のフッ素ゲッター作用と NdFeAs(O,F) 薄膜の超伝導特性の基板依存性

上記のように、本研究では Ln -1111 超伝導薄膜の *in-situ* 成長に世界で初めて成功したが、過剰に供給されているフッ素が初期に GaAs 基板と反応して消費されたことが一つのポイントであった。したがって、この手法をそのまま適用しても他の基板の上に Ln -1111 薄膜は成長せず、フッ素量の制御が必要であることが予想される。また、フッ素ドーピングは NdOF 層からのフッ素拡散によって実現したが、結晶成長が Nd-1111 相から NdOF 相に自然に切り替わることを利用している。しかし、制御性よく超伝導薄膜を得るには、このような成長時間に依存した手法では不十分である。

そこで、まずフッ素量制御法の検討を行った。上記のように、フッ素は GaAs 基板と反応するが、これを逆手に取ると、Ga によってフッ素を取り除けることが考えられる。そこ

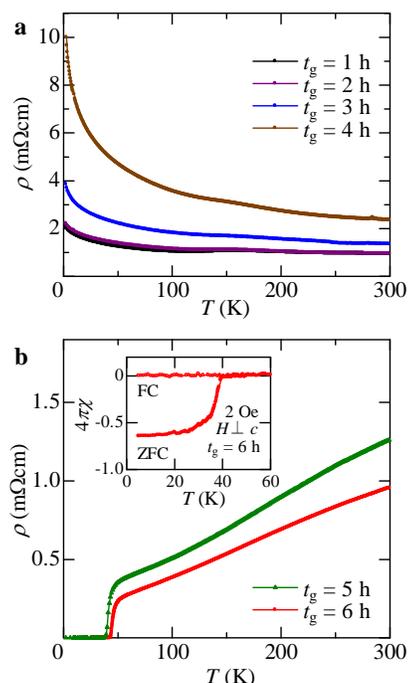


図 2: 成長時間を変えて成長した NdFeAs(O,F) 薄膜の抵抗率の温度依存性。a. $t_g=1, 2, 3, 4$ h. b. $t_g=5, 6$ h. 図の挿入図は $t_g=6$ h の薄膜の磁化率の温度依存性⁴⁾。

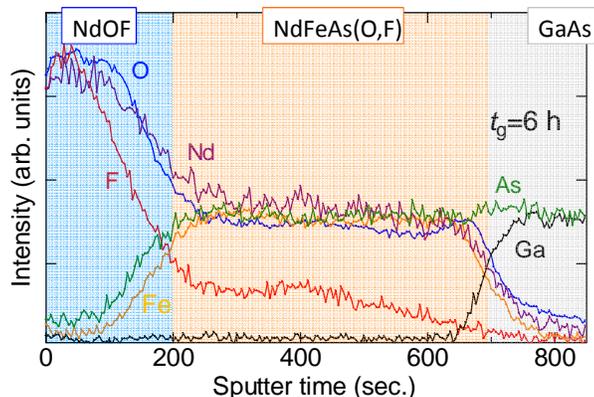


図 3: GaAs 基板上に 6 時間成長した NdFeAs(O,F) 薄膜のオージェ電子分光法による深さ分析の結果⁴⁾。

で、薄膜成長時に Ga を同時供給したところ、GaAs 基板のエッチングを抑制し、かつ単相の Nd-1111 薄膜の成長に成功した¹²⁾。したがって、Ga が有効なフッ素ゲッターとして作用することがわかる。次に、このようにして成長した、フッ素がドーピングされていない Nd-1111 薄膜上に意図的に NdOF 層を成長したところ、超伝導薄膜が得られた。つまり、基板との反応の有無により自然に成長相が変化するのではなく、意図的に NdOF 層を成長することで、制御性よくフッ素ドーピングされた Nd-1111 超伝導薄膜の成長が可能になった¹²⁾。

この手法は、GaAs 基板以外にも適用可能である。基板の選択肢が増えれば応用の幅が広がることが期待できる。また、他の鉄系超伝導体では、薄膜の超伝導特性に顕著な基板依存性がみられている。実際、我々も他の TRIP チームとの共同研究で Fe(Se,Te)薄膜の構造解析を行い、 T_c が格子定数 a と c の比 c/a に強く依存していることが分かった^{3,7)}。そこで、様々な基板上に Nd-1111 超伝導薄膜の成長を行った^{8,13)}。図 4 に 4 種類の基板上に同じ成長条件で成長した薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。いずれも超伝導転移を示したが、特に CaF₂ 基板上に成長した薄膜はオンセット T_c が 56 K、ゼロ抵抗温度が 52 K であり、バルク試料に匹敵する非常に高い T_c の薄膜が得られた。このことから、CaF₂ が鉄系超伝導体薄膜の基板材料として非常に有効であることがわかった。格子定数を測定したところ、CaF₂ 上に成長した薄膜には格子ミスマッチにより面内圧縮が加わっていることが分かり、これが T_c が高い理由であることが考えられる。また、他の鉄系超伝導体と同様、 T_c が c/a と良く相関していることなども明らかになった¹³⁾。

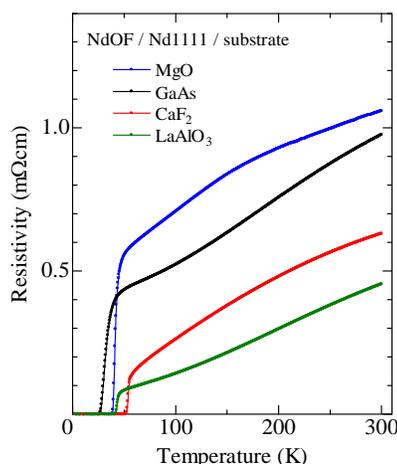


図 4: 様々な基板上に成膜した NdFeAs(O,F) 薄膜の抵抗率の温度依存性¹³⁾。

4) Nd-1111 薄膜の高品位化

以上のように、高い T_c を有する薄膜を成長する手法が確立できた。ただし、この手法では超伝導化のために Nd-1111 相上に NdOF 層を成長する必要がある。一方、超伝導接合作製には、表面層が超伝導相である薄膜が望ましい。また、接合作製には薄膜表面の平坦性が高いことも重要である。そこで、超伝導接合作製に耐えうる高品位薄膜を目指して、さらに詳細な検討を行った。

まず、NdOF 層を用いずにフッ素ドーピングする手法を検討した。その結果、FeF₃ が比較的低温でフッ素を放出することを見出し、これを用いた *in-situ* でのフッ素アニール法を確立した。具体的には、Nd-1111 薄膜を成長後、その薄膜に FeF₃ を原料にフッ素照射を行った。その結果、図 5 に示すように、超伝導転移を示す薄膜が得られ、 T_c はフッ素照射条件に依存して変化した。また、格子定数 c を横軸に相図を描くと、バルク試料でフッ素量を変化させた時と同様の相図が得られた。以上のことから、表面に NdOF 層を形成せずに、フッ素ドーピングに成功したことが分かる。

一方、Nd-1111 薄膜の表面平坦性を評価したところ、成長条件によっては表面粗さがかなり大きいことがわかった。そこで、成膜条件と表面平坦性の関係を詳細に調べたところ、表面平坦性は特に成長時の酸素圧に敏感に依存することがわかった。この知見に基づいて成膜条件を最適化した結果、表面粗さが RMS 値で 1 nm 程度の Nd-1111 薄膜(フッ素ノドープ)が得られるようになった。特に、MgO 基板上に成長した薄膜は、図 6 に示すように、RMS=0.55 nm と非常に平坦であった。フッ素アニールを施して超伝導化すると表面平坦性が若干低下するが、それでも RMS=1.0 nm と、接合作製が可能なレベルであることがわかった。

5) Ba(Fe,Co)₂As₂ および BaFe₂(As,P)₂ 薄膜の MBE 成長

$AEFe_2As_2$ ($AE=Ba, Sr$) 系の薄膜成長は、既に多くの報告例がある。しかし、Co 置換により超伝導を発現した $AE(Fe,Co)_2As_2$ 薄膜はこれまでパルスレーザー蒸着(PLD)法による作製例しかなかった。また、P 置換系 $AEFe_2(As,P)_2$ は、Co 置換に比べて高い T_c が期待できるにも関わらず、まだ薄膜作製の報告がなかった。この系は P 置換量で超伝導対称性が変化するという主張もあり、物理的にも興味深い。また、バルク試料の研究から非常に結晶性が高いことが知られており、接合作製に適した良質な結晶性の薄膜が得られることが期待できる。そこで、本研究ではこれらの系の MBE 法による薄膜成長にも取り組んだ。

まず、母相の BaFe₂As₂ 薄膜の成長を行った。この組成については既に先行研究があるので、これを参考に成膜を行い、単相薄膜が得られる条件を決定した。その上で Co 置換した薄膜を成長し、オンセットが 25 K、ゼロ抵抗温度が 18 K の T_c を持つ薄膜を得た。これは、MBE 成長では初めての Ba(Fe,Co)₂As₂ 超伝導薄膜である。次に、BaFe₂(As,P)₂ 薄膜の成長に取り組んだ。P の供給源としては、GaP を原料に、Ga と P の蒸気圧差を利用して Ga のみトラップして P₂ の分子線を得る手法を使用した。図 7 に、P の置換量を変えて LaAlO₃ 基板上に成長した一連の薄膜の抵抗率の温度依存性を示すが、系統的に抵抗率の値が変化していることが分かる。また、最高でオンセットが 28 K、ゼロ抵抗が 25.5 K の T_c を持つ試料が得られ、Co 置換系に比べて高い T_c の薄膜が得られた。 T_c や格子定数と P 置換量の関係はバルク試料とよく一致しており、系統的に P 置換量が増えた薄膜が得られたことが分かる。さらに、成膜条件を細かく変化させ、(La,Sr)(Al,Ta)O₃ を基板にした時には最高でオンセットが 30 K、ゼロ抵抗が 28.5 K の T_c を持つ試料が得られた。表面粗さも RMS=1.1 nm であり、超伝導接合作製に十分な平坦性を有していることが分かった。

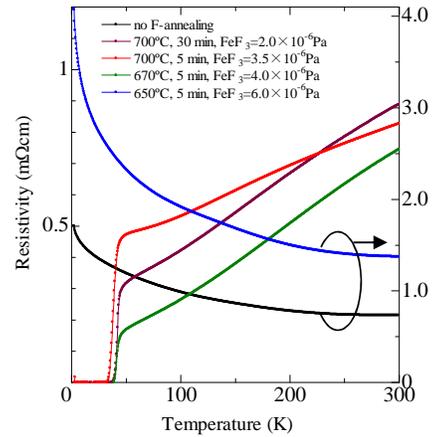


図 5: 様々なアニール条件で *in-situ* 作製した Nd-1111 薄膜の抵抗率の温度依存性。

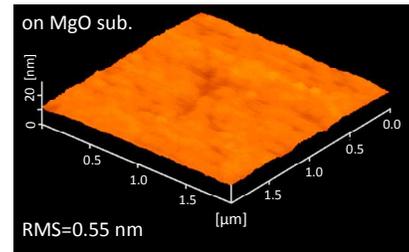


図 6: MgO 基板上に成長した Nd-1111 薄膜の AFM 像。

6) 鉄系超伝導体の分光法測定

偏光ラマン散乱は対称性を直接観測する手段であり、これを利用して超伝導対称性を求めることが出来る。本研究では $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ 単結晶 ($T_c=25$ K) の測定を行い^{5,10)}、 B_{2g} 対称で 75 cm^{-1} に超伝導ギャップに起因するピークを観測した。2-軌道の強束縛バンドモデルでの計算では大きな散乱強度は A_{1g} 対称であることが期待されるが、超伝導対称性が運動量空間の対称性だけでなく、多重軌道超伝導体であることによる軌道の組み合わせの対称性との直積で決まると考えると実験との矛盾は解決する。また、ラマン散乱で観測される超伝導ピークが正孔のギャップエネルギーより低いことから、このピークは超伝導の対破壊ピークではなく S_{\pm} 超伝導の時だけ現れる共鳴ピークであると考えられる。これは S_{\pm} 超伝導は運動量空間での対称性が A_{1g} であることと矛盾しない。高エネルギーの磁気励起スペクトルは BaFe_2As_2 の正常相の磁気励起スペクトルと同じであることから、短距離相関磁気励起は超伝導になっても変化しないで残っていることを示している。また、母相の BaFe_2As_2 試料の測定も行い、2-マグノン・ラマンピークが 10 K では 2200 cm^{-1} に観測された¹¹⁾。これは、低エネルギーのニュートロン散乱でスピン波の速度から求めた交換相互作用を使って計算した結果と矛盾しない。密度波転移以下では超伝導ギャップと同じ B_{2g} 対称スペクトルに異方的ギャップが開くことが明らかになった。

一方、本研究で成長に成功した Nd-1111 エピタキシャル薄膜の超伝導ギャップと f -電子の結晶場電子レベルの測定も行った。その結果、 $T_c=41$ K の膜で 155 cm^{-1} の大きさの超伝導ギャップを観測した。さらに、Nd の f -電子の結晶場レベルのラマン散乱が超伝導相と正常相で異なることも見出した。また、 $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ 薄膜については TRIP の他の研究グループに提供し、この系では初めてとなるテラヘルツ波測定を開始している。

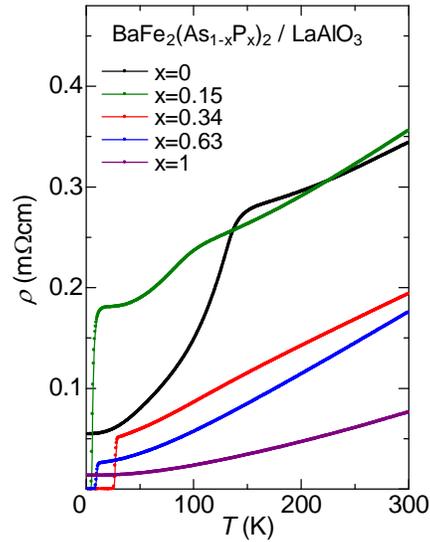


図7: LaAlO_3 基板上に P 置換量を系統的に変化させて成長した薄膜の抵抗率の温度依存性。

§ 3. 研究実施体制

生田グループ

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	生田 博志	名古屋大学工学研究科	教授	H.20.10～H24.3
	竹田 美和	名古屋大学工学研究科	教授	H.20.10～H24.3
	宇治原 徹	名古屋大学工学研究科	准教授 (H.23.4より教授)	H.20.10～H24.3
	田淵 雅夫	名古屋大学 VBL (H23.8より名古屋大学 SRC)	准教授 (H23.8より特任教授)	H.20.10～H24.3
	竹中 康司	名古屋大学工学研究科	准教授	H.20.10～H24.3
*	上村 彦樹	名古屋大学工学研究科	RA	H.21. 4～H24.3

② 研究項目

- ・ 分子線エピタキシー法による NdFeAs(O,F)薄膜の成長
- ・ NdFeAs(O,F)薄膜の超伝導特性の評価
- ・ 分子線エピタキシー法による Ba(Fe,Co)₂As₂ および BaFe₂(As,P)₂ 薄膜の成長
- ・ Ba(Fe,Co)₂As₂ および BaFe₂(As,P)₂ 薄膜の超伝導特性の評価

(2) 水貝グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	水貝 俊治	名古屋大学理学研究科	教授	H.20.10～H22. 3
	岡崎 浩三	名古屋大学理学研究科	助教	H.20.10～H21.12

② 研究項目

- ・ Fe 系超伝導体の赤外・ラマン分光測定

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

① 発表総数(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 9 件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際 (欧文) 4 件)

③ 論文詳細情報

1. K. Takenaka, R. Watanabe, H. Yamada, M. Tabuchi, Y. Takeda, and H. Ikuta, “Effect of Ln-Site Disorder on T_c of Oxypnictide Superconductor $LnFeAsO_{1-x}F_x$ ($Ln=Nd, Ce-Gd$, and

- La-Dy)” J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 073701 (4 pages) DOI: 10.1143/JPSJ.78.073701.
- *2. T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta, “Epitaxial Growth of NdFeAsO Thin Films by Molecular Beam Epitaxy” Appl. Phys. Express **2** (2009) 093002 (3 pages) DOI: 10.1143/APEX.2.093002.
MBE 法により NdFeAsO 単相薄膜の成長に成功した成果を報告した。成長条件と得られる相の関係を調べ、1111 単相薄膜が非常に高い再現性で得られる成長条件を明らかにした。これは、MBE 法で 1111 相薄膜が得られた世界で初めての報告である。
3. Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta, "Systematic Comparison of Eight Substrates in the Growth of FeSe_{0.5}Te_{0.5} Superconducting Thin Films", Appl. Phys. Express, **3** (2010) 043102 (3 pages) DOI: 10.1143/APEX.3.043102.
- *4. T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta, "In-situ growth of superconducting NdFeAs(O,F) thin films by Molecular Beam Epitaxy", Appl. Phys. Lett., **97** (2010) 042509 (3 pages) DOI: 10.1063/1.3464171.
MBE 法を用いて *in-situ* 成長により 1111 系超伝導薄膜を実現した成果を報告した論文である。これは、世界で初めて超伝導の 1111 系薄膜の *in-situ* 成長の報告である。また、得られた薄膜の超伝導転移温度は、それまで報告されていた全ての鉄系の超伝導薄膜の中でも最高の値である。
5. S. Sugai, Y. Mizuno, R. Watanabe, T. Kawaguchi, K. Takenaka, H. Ikuta, K. Kiho, M. Nakajima, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, "The Nodal SDW Gap and the Superconducting Gap in BaFe_{2-x}Co_xAs₂", J. Supercond. Nov. Magn. **24** (2011) 1185-1189 DOI: 10.1007/s10948-010-1106-0.
6. T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta, "Epitaxial Growth of LaFeAs(O,F) Thin Films by Molecular Beam Epitaxy", Physica C **471** (2011) 1174 - 1176 DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.151.
7. M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiya, I. Tsukada, T. Akiike, Y. Imai, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, and A. Maeda, “Substrate Dependence of Structural and Transport Properties in FeSe_{0.5}Te_{0.5} Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 053101 (9 pages) DOI: 10.1143/JJAP.50.053101.
- *8. T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda and H. Ikuta, “Molecular Beam Epitaxy Growth of Superconducting NdFeAs(O,F) Thin Films Using a F-getter and a Novel F-doping Method”, Appl. Phys. Express, **4** (2011) 083102 (3 pages) DOI: 10.1143/APEX.4.083101.
Ga をフッ素のゲッターとすることでフッ素量制御が可能であること、また、Nd-1111 層上に意図的に NdOF 層を成長することで、拡散によりフッ素ドーピングが可能であることを示した。この手法により、制御性よく超伝導薄膜の成長が可能になり、また GaAs 以外の基板上へ

の 1111 相薄膜の成長が可能になった。

9. I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, S. Komiya, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta and A. Maeda, "Epitaxial Growth of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Thin Films on CaF_2 Substrates with High Critical Current Density", *Appl. Phys. Express*, **4** (2011) 053101 (3 pages) DOI: 10.1143/APEX.4.053101.
10. S. Sugai, Y. Mizuno, K. Kiho, M. Nakajima, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, and S. Uchida, "Pairing symmetry of the multi-orbital superconductor $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ " (submitted).
11. S. Sugai, Y. Mizuno, R. Watanabe, K. Takenaka, H. Ikuta, Y. Takayanagi, N. Hayamizu, and Y. Sone, "Magnetic and Electronic Raman Scattering at the Nodal Spin-Density-Wave Transition in BaFe_2As_2 " (submitted).
12. H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta, "Suppressing pit formation during the growth of $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ thin films on GaAs" (submitted).
13. H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, and H. Ikuta, "Substrate dependence of the superconducting properties of $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ thin films" (submitted).

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 2 件、海外 0 件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法による鉄系超伝導体薄膜の成長に取り組んだ。現時点で T_c が最高である $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ 系 (Ln : ランタノイド)、特に $\text{Ln}=\text{Nd}$ の系を中心に研究を進めたが、実際に研究を開始してから、この系の薄膜成長が予想していたよりもはるかに困難なものであることがわかった。そのため、最初の NdFeAsO 薄膜が得られるまでに予想以上の時間を要し、フッ素ドーブにより超伝導薄膜を得るまでにはさらに時間を必要とした。また、最初の超伝導薄膜は、成長時間とともに成長相が変化したことで得られたものであった。そのため制御性に難があり、制御性よく超伝導薄膜を得る手法を確立するには、さらに解決すべき課題が多くあった。しかし、その場(*in-situ*)成長で $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ 系超伝導薄膜を得る手法は、今のところ本研究で確立した手法のみである。 $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ は単結晶成長でもまだ大きな結晶が得られておらず、これが物性測定を行う上で障害になっている。また、鉄系超伝導体で最高の T_c を有する本系での超伝導接合の作製を目指すことは、応用の観点からも重要である。このような状況にあつて、良質な薄膜試料は非常に重要であり、本研究によって高 T_c の超伝導薄膜の成長が可能になった意義は極めて大きいと言える。実際、これらの成果により、複数の学術賞を受賞することができた。また、本研究では $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ 超伝導薄膜の成長にも取り組んだが、この系は $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ 系より T_c はやや低い

ものの、結晶性が非常に高いことが知られている。したがって、デバイス応用には有望な材料の一つであり、この系の薄膜成長手法を確立したことも、非常に大きな成果と言える。

今後は得られた薄膜を用いた物性測定と共に、超伝導接合の作製を目指すことが重要である。鉄系超伝導体薄膜を用いた超伝導接合は、現時点ではまだ $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ についての報告が 2 つのグループからなされているだけである。より T_c の高い、 LnFeAs(O,F) や $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ で様々な形態の超伝導接合を実現することが、鉄系超伝導体の応用上のポテンシャルを明らかにするために必要である。特に、鉄系超伝導体の特徴として、 GaAs 等の III-V 族半導体と結晶構造上の類似性があり、親和性が高いことが期待される。実際、本研究でも GaAs 基板の上に NdFeAs(O,F) 薄膜のエピタキシャル成長に成功している。これをさらに進めれば、III-V 族半導体やそのヘテロ構造と、鉄系超伝導体を接合させることが考えられる。将来的には、このような鉄系超伝導体の特徴を活かした新規のデバイス作製にも研究が発展することを期待している。

(5-2) その他

薄膜成長の研究は、超高真空装置の保守や高額な消耗品の購入を必要とするために、研究費の確保が常に頭の痛い問題である。その点、本事業に採択されたことでこの問題はかなり緩和でき、研究そのものに多くの精力を注ぐことができた。その結果として、大きな成果を上げることができたと思っている。可能であれば、今後も引き続き本制度を充実させて、我が国の科学技術の進展に資していただきたいと思う。