

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「分子線エピタキシー法を用いた鉄系超伝導体周辺物質の探索」

研究終了報告書

氏名 内藤 方夫

所属・役職 東京農工大学工学府物理システム工学専攻・教授

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究は、鉄系超伝導体の分子線エピタキシー成長技術確立し、その技術を基礎として鉄系超伝導体周辺物質の探索を行うことを目的とした。また、高品質エピタキシャル薄膜技術の確立により、新物質探索だけでなく、ジョセフソン素子を基礎とする超伝導エレクトロニクス基盤技術の確立も目指した。とくに、鉄ニクタイト系は構造中に閃亜鉛鉱構造と同じ正四面体ユニットを含んでいるため、化合物半導体と基本的に格子整合する。FeAs 系/GaAs/FeAs 系といったオールエピタキシャルのサンドイッチ接合が容易に思い浮かぶ。また、鉄ニクタイト系周辺物質には反強磁性体、強磁性体も数多くあるために、化合物半導体スピントロニクス分野との融合も視野に入る。

一方で、JST-TRIP のプロジェクトが始まった 2008 年秋の段階では、毒性元素 (As, Se) を含む四～五元の鉄系超伝導体の薄膜成長は、25 年前の高温超伝導銅酸化物の薄膜成長以上の困難さを予想させた。本研究では、申請者が長年取り組んできた「組成制御分子線エピタキシー法」により、薄膜成長を行った。最初はもっとも簡単な結晶構造の 11 系の FeSe から始め、3 年半の間に 122 系(AE,K)Fe₂As₂、1111 系 RFeAs(O,F)へと展開し(図1)、本プロジェクトの終了時点で、多くの既知物質の高品質薄膜を作製する技術確立するに至っている。しかし、新物質探索という視点からは十分な挑戦が行えなかった。計画書に提案した 122 系へアルカリ金属 (Na, K) に代わりに Cu⁺、Ag⁺をドーピングする試みや窒化物材料合成への展開は継続して行う予定である。

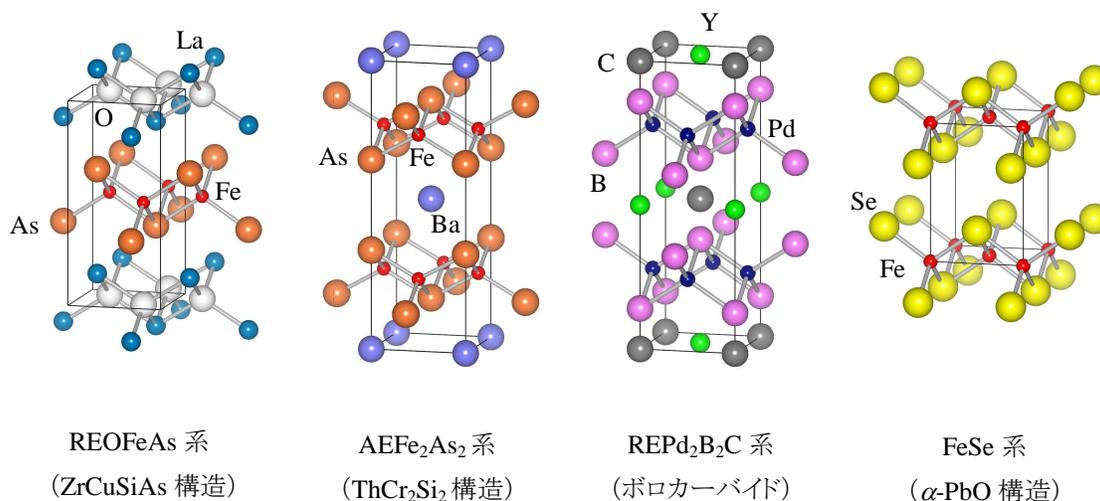


図 1. 鉄ニクタイト周辺物質の結晶構造

(2) 顕著な成果

① 122 系 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂、Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ 高品質エピタキシャル薄膜成長

概要: ~300°C の低温成長により、カリウム(K)を含む 122 系のエピタキシャル薄膜成長に成功した。K 源として大気中で安定な In₁₁K₈を用いることで、K 置換量を系統的にふるることが可能になり、122

系に対してエピタキシャル薄膜を用いて電子相図の作成を行った。

②F 拡散法による 1111 系 SmFeAsO 薄膜の超伝導化

概要:フッ素(F)を含まない母物質 SmFeAsO 薄膜上に SmF₃を堆積し、650°C程度でアニールすることで F を薄膜中に拡散し、超伝導化する方法を確立した。この方法により得られた CaF₂ 基板上の SmFeAs(O,F)薄膜において、バルクの T_c を超える T_c^{on} (T_c^{end}) = 57.8K (56.4K)を達成した。

③As-grown SmFeAs(O,F)超伝導薄膜の MBE 成長

概要:②の F 拡散法では高品質薄膜が得られるものの、積層デバイス作製が困難である。Sm 単体と SmF₃ を同時供給することにより、ポストアニールを必要としない1ステッププロセスで Sm FeAs(O,F)超伝導薄膜を成長する技術を確立した。 T_c^{on} (T_c^{end}) の最高は 54 K (50 K)である。

§ 2. 研究実施内容

2-1. 122 系 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ のエピタキシャル薄膜成長

低 As 圧成長²⁾

122 系鉄ニクタイトの MBE 成長は、真空チャンバ中(～10⁻⁹ Torr)で、単体原料 Ba(Sr), Fe, As および K の蒸発源である In₁₁K₈ を抵抗加熱蒸発することにより行った。カチオンのうち、Ba(Sr), Fe は電子衝撃発光分光により、K は原子吸光分光により、フラックス量を制御した。K を含む 122 系の成長では、成長温度 (T_s) が 350°C 以上では、膜中に蒸気圧の高い K が全く取り込まれない。このため、 T_s を 350°C 以下に下げることがあるが、 T_s を下げるとともに c_0 は取り込まれず、成長の低温化とともに As 供給量 (=As 圧、 p_{As}) を低減する必要がある。図 2 は、カチオンのフラックス量と成長温度 (310°C) を固定し、 p_{As} (セル温度 (T_{As})) により制御) をふったときの Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ 薄膜の特性をまとめたものである。 T_{As} が 155-160°C (チャンバのイオンゲージでは As 圧が 1 - 1.5 x 10⁻⁶ Torr) で、X 線回折強度が鋭い極大を示す(図 2(a))。また、 c 軸長 (c_0) は T_{As} の低減 (p_{As} の低下) とともに長くなる傾向がある。バルク試料に対する研究から、Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ では x とともに c_0 が長くなることが知られているから、図 2(b) は成長時の p_{As} の低下とともに膜中に取り込まれる K の量が増えること示している (T_{As} = 165°C で $x \sim 0.45$, T_{As} = 140°C で $x \sim 0.55$ である)。薄膜の T_c^{on} はあまり変わらないが、ゼロ抵抗温度 (T_c^{end}) は結晶性とともに高くなる傾向を示す(図 2(c))。すなわち、結晶性の高い薄膜ほど超伝導転移が鋭い。

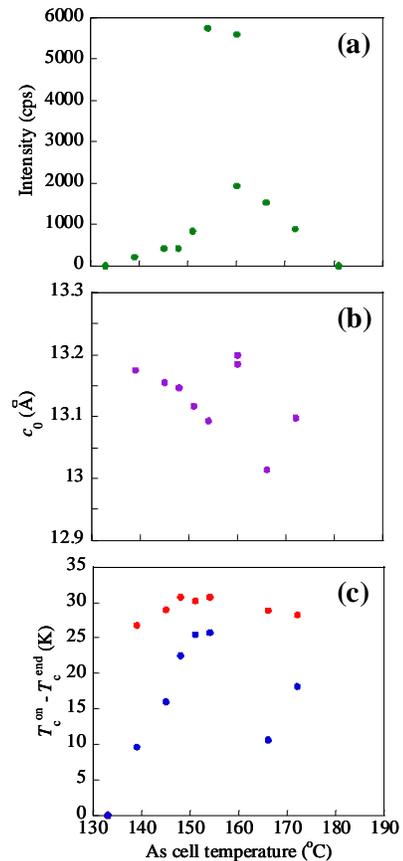


図 2. As 圧を系統的に変化させ成長した Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ 薄膜の特性。(a)(002)X 線回折ピーク強度、(b) c 軸長、(c) $T_c^{on} - T_c^{end}$ 。

超伝導特性のカリウム置換量依存性⁴⁾

In_{11}K_8 を K 蒸発源として用いることにより、安全性だけでなく、K のフラックス量制御の安定性も改善した。それにより、K 置換量 x を系統的に振ることが可能になった。図 3 は K 置換量を変えたときの $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜の抵抗率の温度依存性である。K を含む 122 系薄膜は、大気に曝すと、短時間 (x にも依るが、数十秒から数分) で劣化する。このため、薄膜を真空チャンバから取り出してすぐに、トルエンに溶かしたポリスチレン樹脂 (導線の被覆剤、商品名 ‘Q-dope’) で薄膜表面を被覆している。しかし、この塗布も劣化を完全に止めるには不十分で (とくに高 x の薄膜)、抵抗率の絶対値は系統的な x 依存性を示さない。そのため、図 3 には、300K の抵抗 $R(300\text{K})$ で規格化した $R(T)/R(300\text{K})$ の温度依存性を載せた。この規格化により、 $x = 0.0 \sim 0.7$ では、残留抵抗比 ($\text{RRR} = R(300\text{K})/R(T_c^+)$) が x とともに単調に増大するふるまいを見ることができる。また、 $x = 0.7$ では RRR は 17 に達する。図 4 には、このようにして得られた $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜に対する T_c の x 依存性を示した。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ では T_c^{on} の最高値 (38 K) が得られるのは $x \sim 0.3$ であるが、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ では T_c^{on} の最高値 (33.5 K) が得られるのは $x \sim 0.4$ である。最高の T_c を与える置換量が $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ と $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ で異なることは、以下のように推測している。鉄ニクタイトの多くが $T_N = 100 \sim 200$ K で磁性 (スピン密度波 (SDW)) を伴う構造相転移を示す。Ba-122 と Sr-122 両系の電子相図を比較すると、 BaFe_2As_2 では $T_N = 140$ K、 SrFe_2As_2 では $T_N = 200$ K と 60 K 高く、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ では $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ よりも SDW 相が大きな x まで広がっている。SDW は超伝導と競合するため、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ において SDW を抑制して超伝導を発現するにはより大きな x が必要となる。

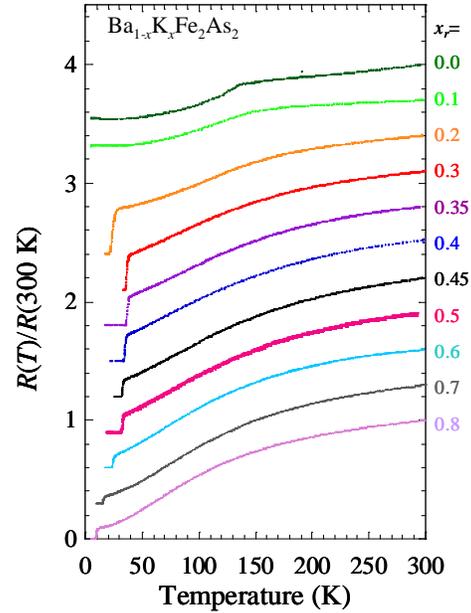


図 3. K 置換量を変えたときの $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜の抵抗率-温度特性。

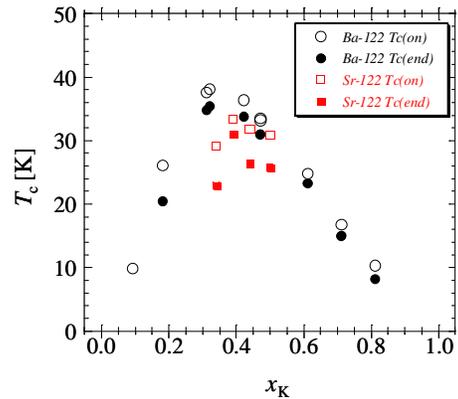


図 4. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜の $T_c^{\text{on}} - T_c^{\text{end}}$ の x 依存性。

2-2. 1111 系 $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ のエピタキシャル薄膜成長

フッ素拡散による高 T_c 高 J_c SmFeAs(O,F)の作製⁵⁾

1111系 $REFeAs(O,F)$ は鉄系超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度を持つ。なかでも、 $RE = Nd, Sm$ では $T_c \sim 55$ Kに達する。名大・生田グループは、1111系 $NdFeAs(O,F)$ のMBE成長において、成長後半に薄膜表面に生成するNdOF層が膜内へのフッ素供給および膜内からのフッ素抜け抑制の2つ重要な役割を果たしていることが明らかになった。我々は、母物質SmFeAsO上に堆積したSmF₃からF拡散させる手法により、高品質SmFeAs(O,F)超伝導薄膜が得られることを示した。母物質SmFeAsO薄膜の作製は、真空チャンバ中 (10^{-9} torr)でFe, Sm, As単体原料を抵抗加熱によって蒸発させ、酸素源として分子酸素を用いた。F拡散は、SmF₃を基板温度650°Cで200-300 Å堆積した後、30 min その温度に保持することにより行った。母物質SmFeAsO薄膜の結晶性は、成長時の酸素分圧に極めて敏感である。図5に酸素分圧を系統的に変えて作製した一連のSmFeAsO薄膜のX線パターンを示した。酸素流量が最適値(0.19 sccm)から±0.02 sccmずれただけで、X線回折ピーク強度は半減する。

図6に種々のフッ化物および酸化物基板上で作製したSmFeAs(O,F)薄膜の超伝導特性を比較した。CaF₂基板上の薄膜は T_c^{on} (T_c^{end}) = 57.8K (56.4K)とバルクの T_c を凌ぐ値を示す。図6から見て取れるように、フッ化物基板上では、いずれも T_c^{on} が55Kを超えるのに対して、酸化物基板上では T_c^{on} は50K程度にとどまっている。この理由として、Sm-1111薄膜と酸化物基板との

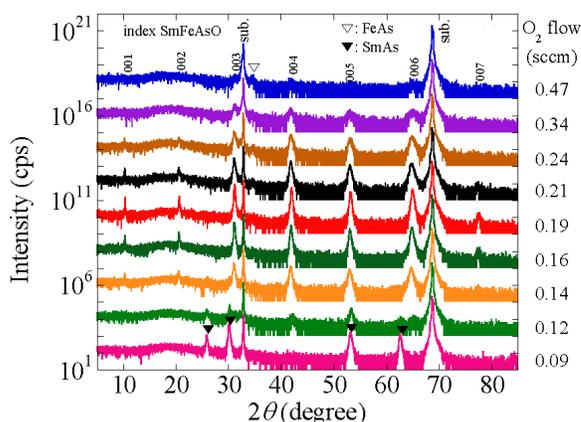


図5. 成長時の酸素流量を系統的に変化させてCaF₂基板上に成長した母物質SmFeAsOのX線回折パターン。酸素流量が0.19±0.02 sccmの狭い範囲でのみ高い結晶性の薄膜が得られる。

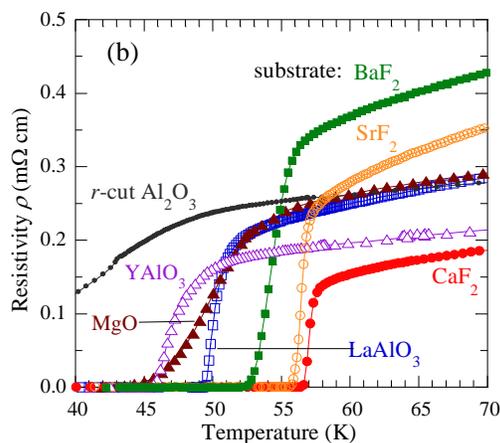
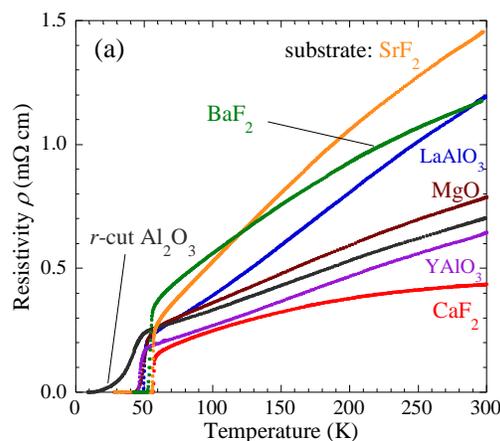


図6. フッ素拡散法により作製したSmFeAs(O,F)薄膜の超伝導特性の基板依存性。(a)抵抗率-温度曲線、(b)超伝導転移の拡大図。

相互拡散が挙げられる。SmFeAsO の構成元素のうち、Sm、Fe とともに酸素との強い親和性を持つため、成長およびポストアニール中に酸化物基板中の酸素が薄膜に浸透する。これにより、結晶性の低下とポストアニール後の薄膜中のフッ素濃度の低下を招き、超伝導特性が劣化すると考えている。フッ化物基板の場合には、酸素の代わりにフッ素が薄膜に浸透する。これは、後述するように、フッ化物基板上の母物質 SmFeAsO がポストアニールなしに超伝導転移を示すことから明らかである。フッ化物基板の高い T_c については、フッ化物基板とSmF₃オーバーレイに挟まれたSmFeAs(O,F)薄膜に、バルク試料で許容されるF濃度限界を超えて、Fが導入されるためではないかと考えている。フッ化物基板上のSmFeAs(O,F)薄膜は高い T_c だけでなく、臨界電流密度特性も優れている。図7は、東大/岸尾・下山研の協力により測定された磁化特性から見積もった臨界電流を示したものである。自己磁場で1 MA/cm²を超えるとともに、 J_c の磁場依存性が弱く、高磁場まで高い J_c を保つ。これは単結晶のSmFeAs(O,F)で得られている特長と一致している。

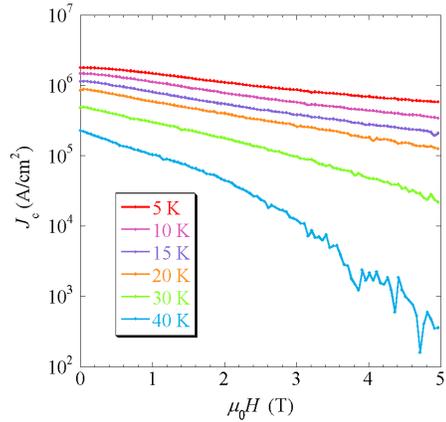


図7. CaF₂基板上に作製されたSmFeAs(O,F)薄膜の磁場中の J_c 特性。自己磁場で1 MA/cm²を超えるとともに、 J_c の磁場依存性が弱く、高磁場まで高い J_c を保つ。

エピタキシャル歪みの効果⁵⁾

CaF₂基板を用いるとエピタキシャル歪みにより、薄膜が面内方向に圧縮され、 c 軸方向に伸長する。高い結晶性のSmFeAsO薄膜では、 a 軸長(a_0)はCaF₂の $a_0/\sqrt{2} = 3.863 \text{ \AA}$ にほぼ一致し、バルクの a_0 から0.07-0.08 Å(約2%)縮む。それに伴い、ポアソン効果で c 軸長(c_0)は0.15-0.20 Å(約2-3%)伸びる。銅酸化物と比べると、FeAs系にはより大きなエピタキシャル歪みの導入が可能である(銅酸化物では高々1%)。当初、我々はCaF₂基板上の薄膜の高 T_c^{on} がエピタキシャル歪みによるものではと推測したが、その後の検討により、この推測には現在では否定的である。何故なら、図8に示すように、CaF₂基板上の薄膜は歪みの小さいほど高い T_c^{on} を持つこと、また、SrF₂、BaF₂基板上のほとんど歪んでいない薄膜も高い T_c^{on} を示すからであ

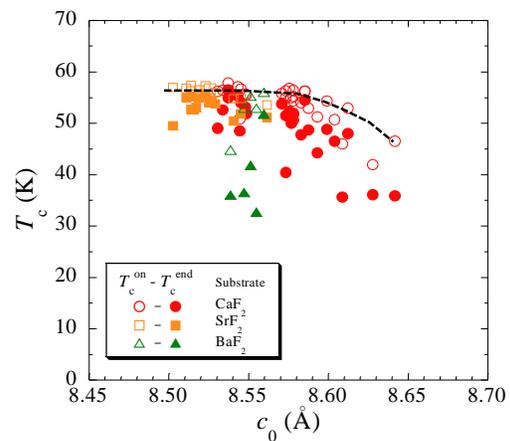


図8.フッ化物基板の薄膜の T_c のエピタキシャル歪み依存性。横軸はフッ素拡散後の薄膜の c 軸長で、エピタキシャル歪みとともに伸長する。実験結果は歪みとともに T_c が低下することを示している。

る。

As-grown 超伝導薄膜⁶⁾

上記の F 拡散による 1111 系の超伝導化は単膜を用いた応用には適用可能であるが、積層応用には適さない。積層応用には、as-grown 超伝導薄膜を1ステップで作製することが必須である。そのためには、成長中のフッ素の供給方法が大きな問題となる。分子線エピタキシー装置に F₂ ガスを導入することは現実的でないから、フッ素源としては固体ソースを用いるしかない。我々は、(1)フッ化物基板から F を拡散する方法、(2)Sm 単体と SmF₃ を共蒸着する方法、(3)FeF₃ の熱分解により原子状の F を供給する方法、等を試みている。(1)の方法に対する結果を図9に示す。CaF₂<SrF₂<BaF₂の順に T_c が上昇していることから、この順でF拡散量が増加すると推測される。

Sm 単体と SmF₃ を共蒸着する(2)の方法を用いた場合、成長時の p_{As}、p_{O2}、および、Sm:SmF₃ 比を精密に制御することで、ほぼ単相の SmFeAs(O,F) 薄膜の MBE 成長に成功した(図 10)。得られた SmFeAs(O,F)薄膜は c₀ = 8.478 Å で、c 軸長からはフッ素がおよそ酸素サイトの 10-20%を置換していることが示唆される。これまでに得られている最高の T_c^{on} (T_c^{end}) は 52.6K (49.3K)である。しかし、母物質 SmFeAsO の成長と比べると、単相膜が得られる成長ウィンドウはさらに狭い。また、単相化できたのは、CaF₂ バッファ/LAO 基板を用いたときのみで、CaF₂ 基板や LaAlO₃ 基板上では、SmAs, SmOF が主な不純物として現れ、現在まで単相化できていない(図 10)。FeF₃ の熱分解により原子状の F を供給する(3)の方法はごく最近開始したばかりで、未だまとまった結果に至っていないが、これまでに T_c^{on} ~ 30 K の SmFeAs(O,F) 薄膜が得られている。

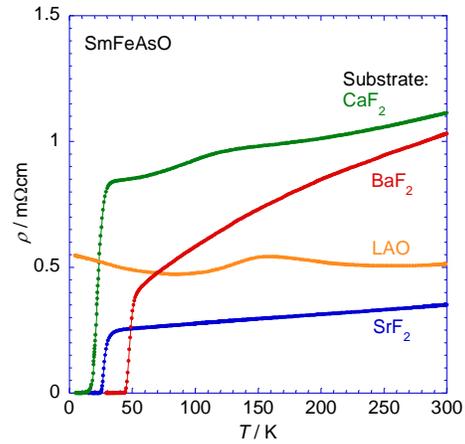


図 9. 各種フッ化物基板上に作製した as-grown SmFeAsO の特性。酸化物基板では超伝導の兆候は見えないが、フッ化物基板では超伝導のオンセットが観測され、BaF₂ 基板上の薄膜は T_c ~ 50K を示す。

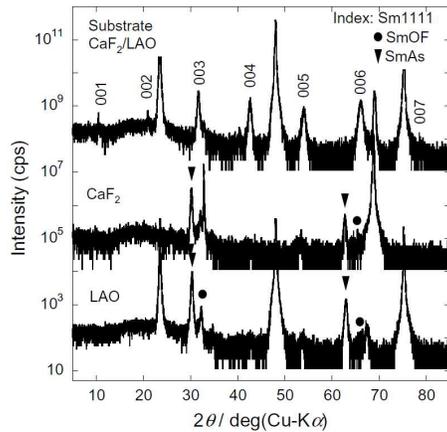


図 10. Sm と SmF₃ の共蒸着により得られた as-grown SmFeAs(O,F)薄膜の X 線回折パターン、CaF₂ バッファ層を敷いた LAO 基板上でのみほぼ単相薄膜が得られている。

§ 3. 研究実施体制

(1)「農工大」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	内藤 方夫	東京農工大学	教授	H20.10～
	上田 真也	東京農工大学	助教	H20.10～

② 研究項目 「分子線エピタキシー法を用いた鉄系超伝導体周辺物質の探索」

- ・ 122 系 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 、 $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ 高品質エピタキシャル薄膜成長
- ・ 1111 系 $SmFeAs$ (O, F) 高品質エピタキシャル薄膜成長
- ・ 周辺新超伝導物質、とくに、窒化物超伝導体の探索

§ 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) 8 件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際 (欧文) 1 件)

③ 論文詳細情報

1. S. Agatsuma, T. Yamagishi, S. Takeda, M. Naito, “MBE growth of FeSe and $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ ”, *Physica C* 470 (2010) 1468-1472, DOI:10.1016/j.physc.2010.05.140.

*2. S. Takeda, S. Ueda, T. Yamagishi, S. Agatsuma, S. Takano, A. Mitsuda, M. Naito, “Molecular beam epitaxy growth of $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ and $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ”, *Applied Physics Express* 3 (2010) 093101, DOI:10.1143/APEX.3.093101.

～300°Cの低温成長により、カリウム(K)を含む 122 系のエピタキシャル薄膜成長に世界で初めて成功した。

3. S. Ueda, T. Yamagishi, S. Takeda, A. Agatsuma, S. Takano, A. Mitsuda, M. Naito, “MBE growth of Fe-based superconducting films”, *Physica C* 471 (2011) 1167-1173, DOI:10.1016/j.physc.2011.05.150.

*4. T. Yamagishi, S. Ueda, S. Takeda, S. Takano, A. Mitsuda, M. Naito, “A study of the doping dependence of T_c in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ and $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ films grown by molecular beam epitaxy”, *Physica C* 471 (2011) 1177-1180, DOI:10.1016/j.physc.2011.05.152.

K 源として大気中で安定な $In_{11}K_8$ を用いることで、K 置換量を系統的にふることが可能になり、122 系に対してエピタキシャル薄膜を用いた電子相図の作成を行った。

*5. S. Ueda, S. Takeda, S. Takano, A. Yamamoto, M. Naito, “High- T_c and high- J_c $SmFeAs$ (O,F) films on fluoride substrates grown by molecular beam epitaxy”, *Applied Physics Letters* 99 (2011)

232505, DOI:10.1063/1.3664632.

母物質 SmFeAsO 薄膜上に SmF₃ を堆積し、650°C 程度でアニールすることで F を薄膜中に拡散し、超伝導化する方法を確立した。この方法により得られた CaF₂ 基板上の SmFeAs(O,F) 薄膜で、バルクの T_c を超える T_c^{on} (T_c^{end}) = 57.8K(56.4K) を達成した。

6. S. Ueda, S. Takeda, S. Takano, A. Mitsuda, M. Naito, “Molecular beam epitaxy growth superconducting Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ and SmFeAs(O,F)”, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 010103, DOI:10.1143/JJAP.51.010103.

7. S. Takeda, S. Ueda, S. Takano, A. Yamamoto, M. Naito, “Growth of superconducting SmFeAs(O,F) epitaxial films by F diffusion”, Superconductor Science and Technology 25 (2012) 035007, DOI:10.1088/0953-2048/25/3/035007.

8. S. Takano, S. Ueda, S. Takeda, H. Sugawara, M. Naito, “Substrate effect on structure and superconductivity in SmFeAs(O,F) epitaxial films”, Physica C 475 (2012) 10-13, DOI:10.1016/j.physc.2012.01.008.

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 1件、海外 0件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

研究成果のポイントとして、122 系 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂、Sr_{1-x}K_xFe₂As₂、1111 系 SmFeAs(O,F) のエピタキシャル薄膜成長を達成したこと、とくに、後者においてバルク T_c を超える T_c^{on} (T_c^{end}) = 57.8K (56.4K) 達成したことをあげる。多元化合物の薄膜成長は 21 世紀のナノテク分野のキーテクノロジーの一つである。ポストシリコンの太陽電池材料の CIGS 系 (Cu(In,Ga)Se₂) の薄膜太陽電池などの例からもわかるように、四元・五元化合物の分子線エピタキシー成長技術は薄膜基盤技術として重要である。1986 年の銅酸化物高温超伝導体の発見をきっかけに 1980 年代後半から 1990 年代前半にかけて複合酸化物の薄膜成長技術は急速に進展した。しかし、これらの高度な技術は、高温超伝導ファイバーの収束とともに 1990 年代後半以降衰退してしまっている。

一方で、科学および社会に及ぼすインパクトの観点からは、鉄系周辺材料で 77K を超える新材料を創出できなかったことは反省すべき点である。銅酸化物以外の $T_c > 77$ K の超伝導体材料の開発は、閉塞状況にある超伝導材料開発の打破に決定的に重要である。今後も地道な努力を継続する。

今後の研究展開については、1つの方向は確立した薄膜技術を基盤として超伝導デバイス作製開発へ展開を図ることである。この計画については、TRIP の主要な薄膜メンバーと連携し、戦略的国際科学技術協力推進事業・日本-EU 共同研究「鉄系超伝導体デバイスの物理的・工学的基盤の構築」の枠組みの中で進める。もう一つの方向は新材料探索である。TRIP の当初の我々の目標として掲げた窒化物超伝導材料の探索までは、期間内に成し遂げることはできず、窒化

物 MBE 装置の立ち上げにとどまっている。幸い、平成 23 年度の先端的低炭素化技術開発 (ALCA) に採択されたので、新超伝導材料探索を継続していく。

(5-2) その他

TRIP プロジェクトが 2008 年秋にスタートしたときには、複雑な結晶構造の鉄系超伝導体のエピタキシャル薄膜が分子線エピタキシー法で成長できるかは半信半疑であった。銅酸化物の薄膜成長の長い経験があったとはいえ、当初、As・Se の毒性に対する検討や Cu に比べてはるかに反応活性な Fe の蒸発源に関する試行錯誤に思いのほか時間を取られた。研究が軌道に乗る前に最初の TRIP 会議(2009 年 2 月、葉山湘南国際村)が開催され、最も簡単そうな 11 系の FeSe の MBE 成長の予備的な結果を報告したのがつい先日のように思い出される。その後、我々の研究は 122 系、1111 系へと展開していくが、TRIP の領域会議がタイムリーかつ貴重な情報発信や収集の場になった。

まず、122 系については、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 、 $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ 薄膜成長のカリウム源として、当初危険を承知でカリウム金属を使用していた。反応性が非常に高いカリウムの取り扱いには常に危険が伴い、カリウムが塊として残っている場合には真空チャンバをベントするだけでも細心の注意を払わなければならない。実際に、我々もエフュージョンセル内でカリウムの小爆発を経験し、カリウム金属を蒸発源として使うことは安全性の観点から問題があると判断し、中止した。代替のカリウム源として In-K 合金を考えましたが、バルク合成の経験の浅い我々の実験室で In-K 合金塊を作製することは容易ではない。2009 年の 12 月の TRIP 会議(東大)で、カリウムを扱っているバルク研究者に作製を依頼したところ、TRIP メンバーではない九州大学の光田暁弘准教授から応諾を貰い、その後 122 系成長の研究が一気に加速した。

1111 系については、名古屋大学の生田研究室が上述の葉山の会議で最も構造の複雑な 1111 系の MBE 成長への挑戦を表明し、その半年後の 2009 年 7 月の TRIP 会議(秋葉原)で早くも相形成に成功したことを報告した。この報告が我々に 1111 系成長に着手する勇気を与えてくれた。

新物質探索で 77K 超えという目標は持ち越しとなったが、3 年半充実した研究が遂行できたと考える。福山総括を始めとする領域アドバイザーの方々、および、JST の古川雅士・中村幹両氏の支援に対して感謝の意を表したい。