

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「鉄ニクタイト系超伝導体の薄膜を用いた高周波伝導度
スペクトロスコピーによる物性解明及び新物質開発」

研究終了報告書

前田 京剛

東京大学大学院総合文化研究科・教授

§1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本プロジェクトの狙いは、鉄ニクタイト系超伝導体の物理測定に耐えうる高品質単結晶薄膜を作製し、それらを用いて、薄膜試料でないといけない物性研究を行うことである。特に、(1)マイクロ波からテラヘルツまでの複素電気伝導度スペクトロスコープによる低エネルギー電荷励起の完全理解、(2)薄膜化および新物質開発による転移温度の上昇、(3)ジョセフソン接合の作製とそれに基づくデバイス応用のポテンシャルの評価を行う。また、バルク単結晶を用いたマイクロ波領域での表面インピーダンス測定などの物性評価も適宜行い、薄膜を用いた研究にフィードバックする。

本課題採用後に研究を開始し、鉄ニクタイト系の超伝導体を取り扱うための環境整備から研究を開始した。平成 20-21 年度は、鉄系超伝導体の高品質な薄膜作製に注力し、研究を進めた。その結果、プロジェクト開始から半年程度で $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を 8 種類の酸化物基板上に作製することに成功し、基板からの酸素の侵入を防ぐことが良質な薄膜を作製するためのキーであることを世界に先駆けていち早く明らかにした。この知見をもとに、非酸化物基板を使用することが有効であると考え、比較的マッチングのよい $\text{CaF}_2(100)$ 面上に 製膜を行ったところ、バルク単結晶を上回る T_c を有する薄膜が再現性よく得られた。低温高磁場下での J_c は 20K 以上の T_c を持つ $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ のそれを凌駕しており、応用的に高いポテンシャルを持つことを示している。平成 21 年度後半からは、薄膜試料やバルク単結晶を用いた物性測定を開始し、以下のようなことを明らかとした。

- (1) ホール効果: 電子状態を明らかにする目的で、6 端子形状に製膜された薄膜のホール効果の測定を行った。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の測定から、常温での支配的なキャリアはホールであること、温度の低下とともにホール係数は減少し、低温では負に符号反転すること、また、100K 以上のホール係数の温度依存性と超伝導転移温度との間に強い相関があることなどを明らかにした。また、 FeTe 薄膜で、超伝導が発現する試料、しない試料各々で易動度を比較した。超伝導試料では低温まで正孔の易動度が有限に残ることがわかり、超伝導発現のためには、正孔・電子両方の遍歴性が必須であることが示された。この結果は、バンド間散乱が超伝導発現に重要な役割を果たすことを示唆している。
- (2) テラヘルツ領域の伝導度スペクトロスコープ: Co 量の異なる $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 薄膜で行った。最適ドープ域の試料では、超伝導ギャップの大きさなどの超伝導体の基礎パラメータを明らかにした。母物質 BaFe_2As_2 では、反強磁性転移温度(T_N)以上では Drude model に従う典型的な周波数依存性を観測する一方、 T_N 以下では伝導度の実部は Drude 的であるのに虚部のみ強く抑制されたようなスペクトルが得られた。これは、光学伝導度で用いられているローレンツ振動子では再現できず、Dirac cone 上の準粒子のバンド間の散乱を考慮することでよく説明できることがわかった。反強磁性と超伝導が共存する不足ドープ域の試料でも、電気伝導度の虚部が T_N 付近から急激に減少する振る舞いを観測した。この振舞も、Dirac cone 上の準粒子によるものとして説明することができる。
- (3) マイクロ波表面インピーダンス測定: 測定には、化学量論比的な組成を持ち、純良単結晶を得ることが可能な LiFeAs と最も単純な結晶構造を持つ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の単結晶を用いた。磁場侵入

長の温度依存性から、前者の超伝導ギャップにノードがないことを、また、後者では不純物散乱によるギャップレス状態が実現していることを見いだした。さらに、超流体密度の温度依存性が両物質で大きく異なること、その違いは温度依存の効果を考慮した準粒子の平均自由行程とコヒーレンス長の大小関係を用いて説明できることを明らかにした。前述のホール効果や後述の不純物効果の結果をあわせて考えると、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ では電子面とホール面で符号が異なる、いわゆる s_{\pm} の対称性であることが強く示唆される。

(2) 顕著な成果

① $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の作製と基板依存性の解明

概要: 8 種類の酸化物基板上に同一条件で $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を作製した結果、特定の基板では基板から薄膜に酸素が侵入していることがわかり、その酸素が超伝導特性を阻害する要因であることを明らかとした。さらに、非酸化物基板 CaF_2 上に作製した薄膜では、基板からの酸素の侵入を完全に断つことができ、バルクを上回る T_c を再現性よく得ることができた。

② LiFeAs , $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶のマイクロ波表面インピーダンス測定による超伝導対称性の解明

概要: 磁場侵入長の温度依存性から、 LiFeAs は超伝導ギャップにノードがないことを、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は不純物散乱によるギャップレス状態が実現していることを見いだした。また、両物質では超流体密度の温度依存性が大きく異なっており、それが、温度依存の効果を考慮した準粒子の平均自由行程とコヒーレンス長の大小関係を用いて説明できることを明らかにした。ホール効果や後不純物効果の結果をあわせて考えると、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ では電子面とホール面で符号が異なる、いわゆる s_{\pm} の対称性であることが強く示唆される。

③ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 薄膜を用いたテラヘルツ伝導度測定からみた超流体および準粒子ダイナミクス

概要: 母物質 BaFe_2As_2 薄膜の伝導度スペクトルは、反強磁性転移温度より高温では、Drude モデルで説明できるが、反強磁性相では、虚部のみが抑制されたような特異なものであった。これは、Dirac cone 上に存在する準粒子のバンド間の散乱を考慮することで説明できることがわかった。

§2. 研究実施内容

[グループ全体]

発足後、数回にわたるグループミーティングを行い、方針・計画を策定し、早速研究を開始した。大まかに言って、前田グループでは、PLD 法による11系薄膜作製、単結晶測定、マイクロ波・ミリ波・テラヘルツ領域での交流伝導度測定、塚田グループでは、1111系 LaFeOP 薄膜作製、磁場中直流電気輸送特性、薄膜評価、新物質薄膜合成などに役割分担を行い、必要に応じて、他研究機関との共同研究という形で研究を遂行した。

[前田グループ]

(1) 砒素化合物を扱うための環境整備

当初予算計画を変更し、グローブボックス、ドラフトチャンバー等を導入し、必要な学内手続きなども済ませた。これで、東大チームでも砒素化合物の取り扱いが可能になった。

(2) PLD 法による $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の作製(原著論文 1, 2, 4, 9 として発表)

鉄系超伝導体の中で最もシンプルな結晶構造を持つ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ に着目し、その薄膜の作製を行った結果、作製方法を確立し、安定して良質な薄膜を得ることに成功した。また、8 種類の酸化物基板と 1 種類の非酸化物基板上に $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜を作製し、その超伝導特性、結晶構造、微細構造を調べた結果、以下のことを明らかにした。本成果は、原著論文 1, 3-6, 8, 13 として発表した。

- 全ての基板で c 軸配向した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜が成長することを確認した。
- 薄膜の超伝導特性は、薄膜の格子定数の比 c/a 、および、面内配向性の良し悪しと強く相關する(図 1)。
- 基板による薄膜の特性の違いは、単純な格子不整合では理解することができない。
- 断面 TEM 観察により、一部の基板を用いた場合、成長初期段階でアモルファス状の層が形成されることを確認した(図1)。この層の中には、基板からこのような中間層は、超伝導特性がよくない基板で共通してみられており、基板から薄膜への酸素の侵入が超伝導特性を阻害する要因であると考えられる。
- 完全に基板からの酸素の侵入を防ぐことができる非酸化物基板の中で比較的マッチングのよい $\text{CaF}_2(100)$ 面上に製膜を行った結果、バルク単結晶を上回る 15K 程度の T_c を持つ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の作製に成功した(図1)。

(3) LiFeAs , LiFe(As,P) , $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶の表面インピーダンス測定

鉄系超伝導体の中で、化学量論比的な組成を持ち、純良単結晶を得ることが可能な LiFeAs , LiFe(As,P) と最も単純な結晶構造を持つ $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ に着目し、超伝導ギャップ構造や準粒子のダイナミクスについて議論することを目的に、空洞共振器摂動法を用いて表面インピーダンス測定を行った結果、次のことを明らかにした。本成果は、原著論文 7, 11, 14 として、発表した。また、測定に用いた LiFeAs , LiFe(As,P) 単結晶は、東大物性研の上床、瀧川両グループから提供を受けた。

- LiFeAs と $\text{LiFeAs}_{1-x}\text{P}_x(x\sim 0.03)$ の磁場侵入長は、低温で熱活性型の温度依存性を示し、超伝導ギャップにノードが存在しないことを明らかにした。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の場合は、低温で温度の 2 乗に比例する振る舞いを観測した。これは、不純物散乱に起因するギャップレス状態を示唆している。
- LiFeAs の超流体密度の温度依存性は、2 つの超伝導ギャップの存在を仮定した単純なモデルでフィットできた。一方、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の場合、複数のギャップを仮定しても超流体密度の温度変化を説明することはできなかった(図 2)。この物質間の違いの原因は、平均自由行程とコヒーレンス長の大小関係を考えることにより理解できることがわかった。
- 電気伝導度の実部は T_c 以下で、ブロードなピークを持つ。これは、いわゆるコヒーレンスピーク

ではなく、準粒子の緩和時間の増大に起因するものである。特に、LiFeAs は NMR の結果から電子相関はそれほど強くないと指摘されており、これは電子相関の強さによらず、 T_c 以上で非弾性散乱が支配的な系で共通した振る舞いであることを示唆している。

- ・ コヒーレンスピークが存在しないことは、電子面とホール面とでギャップの符号が異なるためにコヒーレンスファクターがキャンセルされる、と解釈することができる。これは、鉄系超伝導体の対波動関数の対称性として有力視されている s_{\pm} 対称性と矛盾しない。

(4) Ba(Fe,Co)₂As₂ 薄膜を用いた THz 伝導度スペクトロスコピー (原著論文 12 として発表)

Ba(Fe,Co)₂As₂ 薄膜を用いて、THz 伝導度スペクトロスコピーを行った。なお、測定に用いた薄膜は、東京工業大学の細野グループにより提供を受けた。最適ドープの薄膜試料の超伝導状態における透過率から、超伝導ギャップ (Δ) を計算すると、 $\Delta(0\text{ K}) = 2.8\text{ meV}$ であった (図3(a),(b))。これは光電子分光の結果から類推すると、M 点周りの電子面のギャップに相当すると考えられる。次に、母物質 BaFe₂As₂ では、反強磁性転移温度 (T_N) 以上では Drude model に従う典型的な周波数依存性を観測する (図3(c)) 一方、 T_N 以下では伝導度の実部は Drude 的であるのに虚部のみ強く抑制されたようなスペクトルが得られた。これは、光学伝導度で用いられているローレンツ振動子では再現できず、Dirac cone 上の準粒子のバンド間の散乱を考慮することでよく説明できることがわかった (図3(d))。反強磁性と超伝導が共存する不足ドープ域の試料でも、電気伝導度の虚部が T_N 付近から急激に減少する振る舞いを観測した。この振舞も、Dirac cone 上の準粒子によるものとして説明することができる。

(5) LiFeAs 単結晶の磁場中表面インピーダンス測定

(2)で行ったゼロ磁場下での測定に引き続き、フラックスフロー抵抗とボルテックスコア内の電子状態を議論するために、LiFeAs 単結晶の磁場中における表面インピーダンス測定を行った。その結果、フラックスフロー抵抗は磁場の大きさに比例しており (図4)、超伝導ギャップにノードがないことを示唆している。一方、その傾きは通常の s 波超伝導体で予言されている傾きよりも大きいものであった。これは、典型的なマルチギャップ超伝導体である MgB₂ とよく似た振る舞いであることから、マルチギャップの特徴を反映したものであると考えられる。鉄系超伝導体で有力視されている s_{\pm} 対称性と考えると、フラックスフロー抵抗の傾きには波動関数の符号によらず、超伝導ギャップが単一か複数かのみで決まっていると考えられる。さらに、粘性係数からボルテックスコア内の電子状態を評価したところ、所謂 "moderately clean" の状態にあることがわかった。コア内の準粒子の平均自由行程は、ボルテックスコアの半径 (コヒーレンス長) 程度であり、マイスナー相の準粒子 (コアの外の準粒子) の平均自由行程より遥かに小さい。これは、銅酸化物高温超伝導体で見られた描像と酷似しており、すべての超伝導体に共通した振る舞いであると考えられる。本成果は、平成 23 年 11 月に論文誌に投稿し、平成 23 年 12 月時点では審査中である。

(6) FeSe_{0.4}Te_{0.6} 単結晶の Co 置換効果 (原著論文 15 として発表)

鉄系超伝導体の発見以来、不純物効果をもとに超伝導対称性を議論する研究が行われている。一部の不純物効果の先行研究では、 T_c の減少率が、 s_{\pm} 対称性を仮定したときに残留抵抗の増加から予想される T_c の減少率よりも格段に小さいことから、符号反転のない s_{++} 波の対称性を報告し

ている。しかし、それらの研究の多くは、多結晶体で行われており、電気抵抗率は粒界の影響を強く受けるために、不純物ポテンシャルの指標である残留抵抗を、正確に測定することは困難である。そこで、我々は Fe(Se,Te) の Fe の一部を Co で置換した $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶を作製し、その輸送特性を測定し、 T_c の減少率と残留抵抗率を同時に評価した。Co 置換量の増加に伴い、 T_c は系統的に減少し(-0.75K/[Co %])、また Co を 4% 置換したときの残留抵抗率 ρ_0 の増加は $50 \mu \Omega \text{cm}$ 以下であることがわかった(図5)。これらの結果は、 s_{\pm} 対称性と矛盾しないことがわかった。

[塚田グループ]

(1) 所内における砒素の取り扱いのための環境整備

電力中央研究所は神奈川県在京浜工業地帯の西端に位置するため工場レベルの厳しい毒物規制を受け、材料合成に際して砒素を取り扱う上でハードとソフトの両面からの環境整備をゼロから行う必要があった。この環境整備のため、実験室のダクト工事、ドラフトチェンバに対する警報設備の追加などを行った。

(2) PLD 法用ターゲットとしての LaFePO 系超伝導体の多結晶焼結体の作製方法の検討

砒素の使用が可能になるまでの間、規制対象外であるリンを含む LaFePO 系超伝導体の合成を開始した。PLD 成長に用いるためターゲット作製条件を検討し、大別して2種類ある合成ルートと比較検討した結果、より焼結性のよくなる合成ルートを確認した。

(3) LaFePO 系超伝導体薄膜の PLD 法による成長条件の最適化

現有の PLD 装置で LaFePO 薄膜の成長を開始し、基板温度、基板材料、レーザーパワー、繰り返し周波数などの最適化を行った。超伝導を示すエピタキシャル薄膜はまだ実現していないが、レーザーパワーをあげることで、基板材料に含まれる酸素による酸化の抑制が鍵となることを見出した。しかし、最終的に他グループにおける MBE 法での LaFeAsO 系薄膜成長がうまくいくようになったことを受け、1111 系材料の PLD 法での成長は困難であり、物性測定に耐えうる薄膜成長は困難であると判断し、LaFePO 薄膜成長研究は停止した。

(4) FeTe 薄膜の作製(原著論文 9, 10 で発表)

FeTe 薄膜成長を開始し、いくつかの論文によって報告されているように、60-70K に見られる一次構造相転移が抑制された非超伝導薄膜試料を得ることに成功した。一方で、成長条件を少し変えることで、11K にオンセット T_c を持ち超伝導を示す FeTe 薄膜についても得ることができた。両者の電子構造の違いをホール効果測定によって調べたところ、非超伝導試料では低温では正孔の易動度がほぼゼロに等しく電子のみが電気伝導を担っているのに対し、超伝導試料では低温における正孔の易動度が有限に残り、電子と共存していることが分かった(図 6)。これは超伝導の発現のためには正孔と電子の両方の遍歴性が必要であることを示唆し、 s_{\pm} 波もしくは s_{++} 波の対称性を支持する結果となった。

(5) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜のホール効果測定(原著論文 2, 10 で発表)

磁場に対して非線形なホール抵抗に着目しながら $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜のホール効果測定を継続して行い、様々な基板上に作製した 40 以上もの試料についての測定結果を一同に並べてみると、

高温側のホール係数の値が下がるほど T_c が上がるという傾向が明らかとなった(図6). この結果の意味するところを考察しながら, 高 T_c を与える電子状態(主にバンド伝導部分)に関する本質的な条件の抽出を行った.

(6) 新規基板材料の探索(原著論文 13 で発表)

前田グループで作製したバルク単結晶を上回る T_c を有する良質な薄膜試料において臨界電流密度の評価を開始し, 10T で 59000 A/cm^2 , 14T で 42000 A/cm^2 (4.5K) という高い J_c を示した. この高磁場中での値は 20K 超の T_c を有する $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 薄膜の J_c よりも高く, 鉄カルコゲナイド超伝導体の薄膜線材としての可能性を示している.

(7) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ バルク単結晶作製

ブリッジマン法を用いた $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶 ($x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) の作製を引き続き行い, 育成方法に改良を加え(原料の純度, 析出温度, 時間, アニール温度など), 二相への分離が抑制された均質な単結晶試料を得るためのレシピを確立した(WDX により確認). これらの単結晶試料において, 磁化率, 比熱, 抵抗率, ホール効果の測定を行い, FeTe を出発点とした場合の Se ドープ効果についてその詳細を明らかにしつつある.

(8) 基板材料の化学的性質の統一的理解(原著論文 16 で発表)

フッ化物基板で良質の $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜成長に成功したことを受け, 11 系鉄カルコゲナイド材料の薄膜成長における基板材料の化学種と 11 系材料との相性に関する経験則を見出した.

(9) $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 周辺物質の薄膜化の検討

11 系材料も 4.2K での諸特性が比較的応用に向いていることが判り素子応用への道筋も開けつつある. そこで 11 系とヘテロ接合可能な薄膜新材料の探索を行い, バルクでは別構造をとる FeS の PbO 型結晶への変形の可能性を検討した.

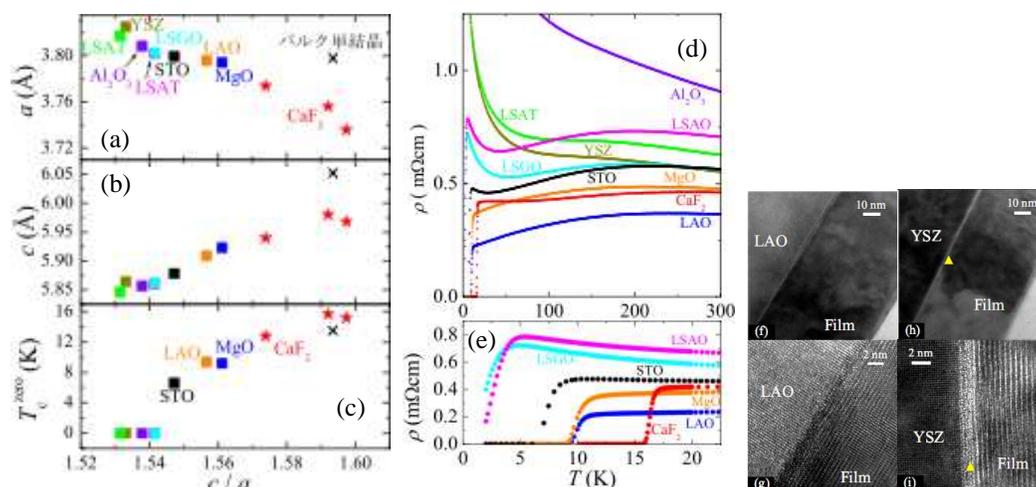


図 1.9 種類の異なる基板上に育成した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の格子定数[(a),(b)]および T_c [(c)]と格子定数の比 c/a との関係と電気抵抗率の温度依存性[(d),(e)]. LaAlO_3 (LAO) 基板と Y:ZrO_2 (YSZ) 基板上に作製した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の断面 TEM 像[(f)-(i)].

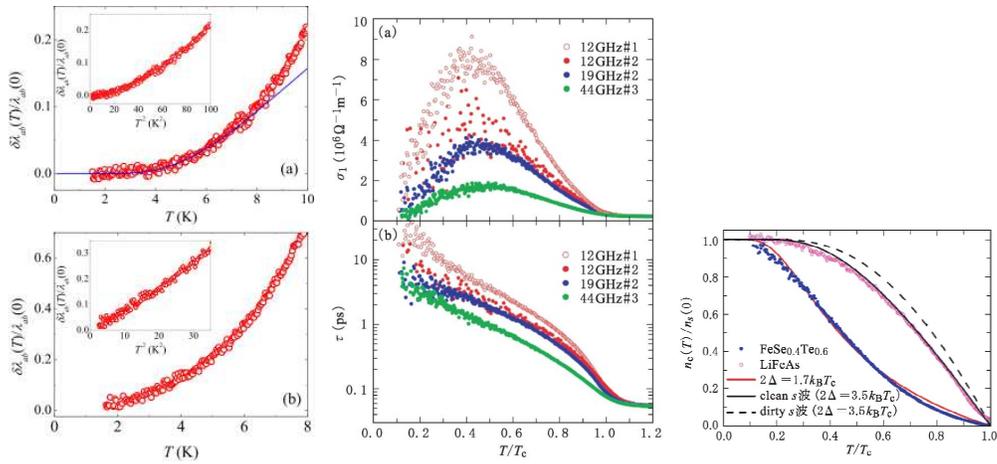


図 2. LiFeAs と $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶の磁場侵入長の温度依存性 (左図).

$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶の電気伝導度の実部と準粒子の緩和時間の温度依存性 (中図).

LiFeAs と $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶の超流体密度の温度依存性の比較 (右図)

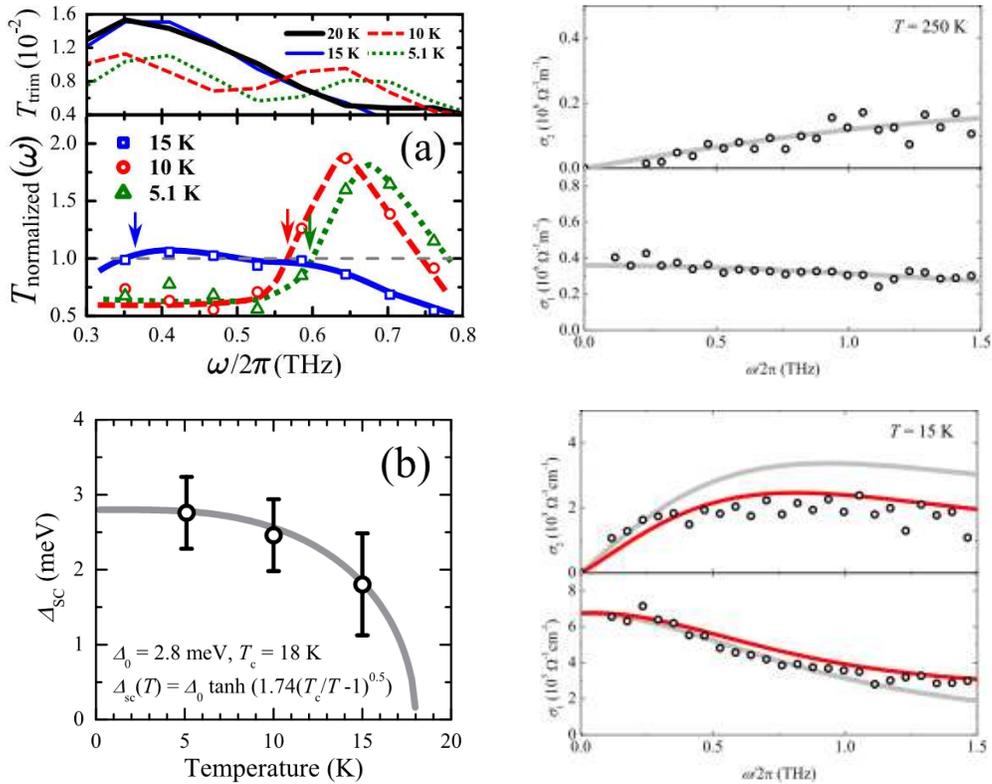


図 3. Co をドーブした BaFe_2As_2 の透過率の周波数依存性(a)と透過率から求めた超伝導ギャップの温度依存性(b). 母物質 BaFe_2As_2 の電気伝導度の周波数依存性(c) $T = 250$ K, (d) $T = 15$ K]. 灰色の実線は Drude モデルによるフィッティング, 赤色の実線は, Dirac cone 上の準粒子のインターバンド散乱の効果을考慮したモデルによるフィット曲線.

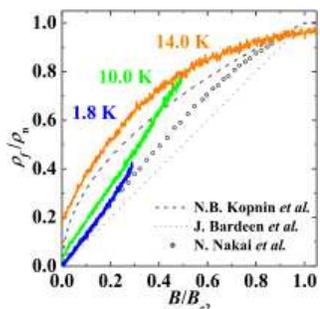


図 4. LiFeAs のフラックスフロー抵抗の磁場依存性.

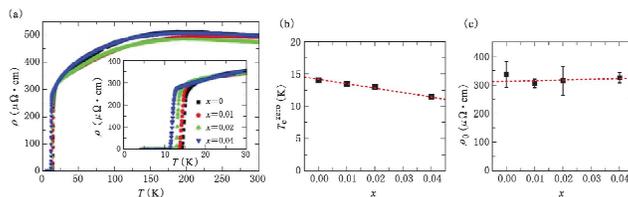


図 5. $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$ 単結晶における(a)電気抵抗率の温度依存性と、(b) T_c 及び(c)残留抵抗率の Co 濃度依存性.

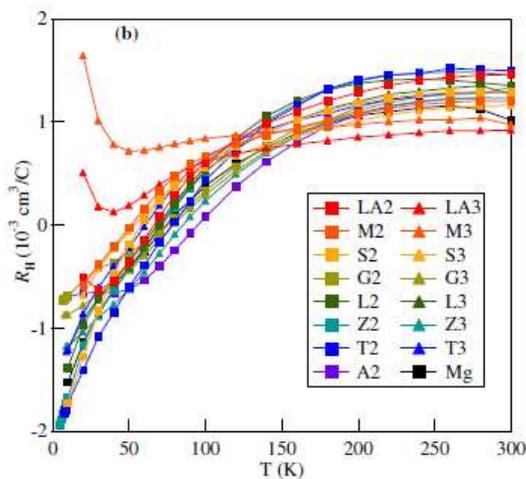
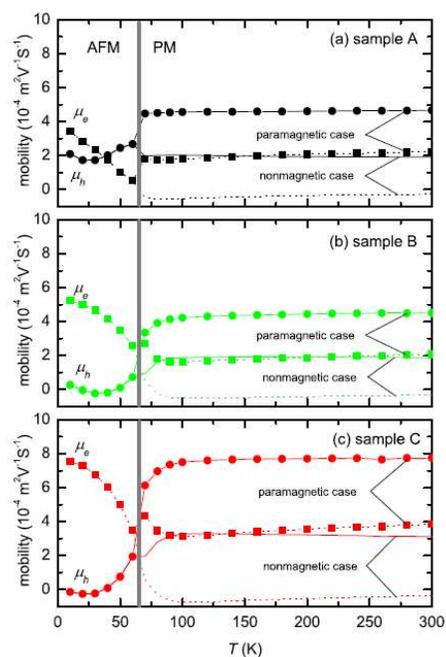


図 6. FeTe 薄膜の正孔と電子の易動度の温度依存性 (左図, 試料Aは超伝導が発現し, 試料B, Cは超伝導が発現しない). これまでに測定した $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜のホール係数の温度依存性のまとめ (右図).

§ 3. 研究実施体制

(1) 前田グループ (東大総合文化)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	前田 京剛	東京大学	教授	H20年10月～
	今井 良宗	東京大学	助教	H20年10月～
	中村 大輔	東京大学	D1	H20年10月～ H23年3月
	秋池 孝則	東京大学	M1	H21年4月～ H23年3月
	高橋 英幸	東京大学	M1	H21年4月～
	鍋島 冬樹	東京大学	B4	H21年9月～
	岡田 達典	東京大学	B4	H22年10月～
	小林 祐介	東京大学	B4	H22年10月～

② 研究項目

題目「鉄ニクタイト系超伝導体の薄膜を用いた高周波スペクトロスコープとその応用」のもと、時系列順に以下のことを行った。

- A) 砒素化合物を扱うための環境整備 (今井・前田)
- B) PLD法による $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の作製方法の確立 (今井・秋池)
- C) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜の基板依存性の解明 (今井・秋池・鍋島・前田)
- D) LiFeAs , LiFe(As,P) , $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 単結晶の表面インピーダンス測定 (高橋・岡田・今井)
- E) LiFeAs 単結晶の磁場中表面インピーダンス測定 (岡田・前田)
- F) $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ 薄膜を用いた THz 伝導度スペクトロスコープ (中村・今井・鍋島・前田)
- G) $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 単結晶の Co 置換効果 (小林・鍋島・前田)

(2) 塚田グループ (電中研)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	塚田 一郎	電力中央研究所	上席研究員	H20年10月～
	花輪 雅史	電力中央研究所	主任研究員	H20年10月～
	小宮 世紀	電力中央研究所	主任研究員	H20年10月～

② 研究項目

題目「鉄ニクタイト系超伝導体の薄膜による新物質開発とバルク単結晶合成」のもと、時系列順に以下のことを行った。

- A) 実験環境の整備：(塚田・花輪・小宮)
- B) 1111系 LaFePO 薄膜の PLD 成長 (花輪・塚田)
- C) 多結晶焼結体の作製技術の確立 (小宮)

- D) 11 系 Fe(Se,Te)薄膜の直流輸送特性評価 (塚田・花輪)
- E) 11 系 Fe(Se,Te)バルク単結晶の作製技術の確立 (小宮)
- F) 11 系 Fe(Se,Te)薄膜用基板材料の選定 (塚田・花輪)
- G) 高品質 11 系 Fe(Se,Te)バルク単結晶の直流輸送特性評価 (小宮・塚田)
- H) 11 系周辺物質の薄膜化の検討 (花輪)

§ 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) 3件、国際(欧文) 16件):
- ② 未発行論文数 (“accepted”, “in press”等) (国内(和文) 0件、国際(欧文) 0件)
- ③ 論文詳細情報

1) Y. Imai, R. Tanaka, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda,

“Growth of thin films FeSe_{0.5}Te_{0.5} with PbO-type structure by pulsed laser deposition”

Jpn. J. Appl. Phys. 49, 023101 /1-5(2010). [DOI : 10.1143/JJAP.49.023101]

* 2) I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, Y. Imai, T. Akiike, R. Tanaka, and A. Maeda,

“Hall effect in Fe(Se_{0.5}Te_{0.5}) thin films”,

Physical Review B 81, 054515 /1-6(2010). [DOI : 10.1103/PhysRevB.81.054515]

FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜のホール係数の温度依存性を測定した結果、常温での支配的なキャリアはホールであるが、温度の低下とともにホール係数は減少し、低温では負に符号反転する傾向がみられ、そのオンセット温度は、 T_c と相関していることを発見した。また、最低温でのホール係数の挙動は、 T_c とは直接の相関はないが、抵抗率の発散具合とは強く相関していることを明らかにした。

* 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”

Applied Physics Express 3, 043102/1-3 (2010).[DOI : 10.1143/APEX.3.043102]

8 種類の酸化物基板に同一条件で FeSe_{0.5}Te_{0.5} 薄膜を作製した結果、薄膜の超伝導特性は、薄膜の格子定数の比 c/a と強く相関し、単純な基板と薄膜の格子不整合では理解することができないことを明らかにした。また、断面 TEM 観察により、一部の基板を用いた場合、成長初期段階でアモルファス状の層が形成され、基板から酸素が混入していることを確認した。このような中間層は、

超伝導特性がよくない基板で共通してみられており、基板から薄膜への酸素の侵入が超伝導特性を阻害する要因であることを強く示唆している。

- 4) A. Maeda, K. Ota, Y. Imai, D. Nakamura, R. Tanaka, H. Kitano, I. Tsukada, M. Hanawa, L. B. Gomez, K. Hamada, R. Takemura, M. Ohmaki, M. Suzuki, T. Machi, and K. Tanabe
“Experimental Studies to Realize Josephson Junctions and Qubits in Cuprate and Fe-based Superconductors”
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 23, 775-779 (2010).
[DOI : 10.1007/s10948-010-0687-y]
- 5) Y. Imai, R. Tanaka, T. Akiike, H. Takahashi, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda,
“Growth of thin films $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ with PbO-type structure by pulsed laser deposition method”,
Physica C 470 S305-S306 (2010). [DOI : 10.1016/j.physc.2009.12.045]
- 6) Y. Imai, T. Akiike, R. Tanaka, H. Takahashi, M. Hanawa, I. Tsukada, and A. Maeda
“Growth of superconducting $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films by Pulsed Laser Deposition”,
Physica C470 1038-1041 (2010). [DOI : 10.1016/j.physc.2010.05.029]
- * 7) Y. Imai, H. Takahashi, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, N. Nakai, Y. Nagai, Y. Uwatoko,
M. Machida, A. Maeda
“Microwave Surface Impedance Measurements of LiFeAs Single Crystals”,
J. Phys. Soc. Jpn. 80, 013 70/1-4 (2011). [DOI: 10.1143/JPSJ.80.13704]
化学量論比的な組成を持ち、純良単結晶を得ることが可能な LiFeAs に着目し、空洞共振器摂動法を用いて表面インピーダンス測定を行った結果、磁場侵入長は、低温で熱活性型の温度依存性を示し、超伝導ギャップにノードが存在しないことを明らかにした。超流体密度の温度依存性は、2つの超伝導ギャップの存在を仮定した単純なモデルでフィットできた。電気伝導度の実部において、 T_c 以下で、準粒子の緩和時間の増大に起因するブロードなピークを観測した。
- 8) 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 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films”,
Jpn. J. Appl. Phys. 50, 053101/1-9 (2011). [DOI: 10.1143/JJAP.50.053101]
- 9) I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, A. Ichinose, T. Akiike, Y. Imai, and A. Maeda
“Mobility Analysis of FeTe Thin Films”,
J. Phys. Soc. Jpn. 80, 023712 /1-4 (2011). [DOI: 10.1143/JPSJ.80.023712]
- 1 0) I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, A. Ichinose, T. Akiike, Y. Imai, and A. Maeda
“Hall effect of FeTe and $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ thin films”,
Physica C 471, 625 -629 (2011). [DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.012].
- 1 1) Y. Imai, H. Takahashi, T. Okada, T. Yoshinaka, S. Komiya, K. Kitagawa, K. Matsubayashi,
I. Tsukada, Y. Uwatoko, and A. Maeda
“Microwave Surface Impedance Measurements of LiFeAs , $\text{LiFe}(\text{As,P})$ and $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Single

- Crystals”,
 Physica C 471, 630-633 (2011). [DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.013].
- 1 2) D. Nakamura, T. Akiike, H. Takahashi, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, T. Katase,
 H. Hiramatsu, H. Hosono, S. Komiya, and I. Tsukada
 “Terahertz Conductivity Measurement of FeSe_{0.5}Te_{0.5} and Co-doped BaFe₂As₂ Thin Films”,
 Physica C 471, 634-638 (2011). [DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.014.]
- 1 3) I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichionse, S. Komiya, T. Hikage,
 T. Kawaguchi, H. Ikuta, and A. Maeda
 “Epitaxial growth of FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films on CaF₂ substrates with high critical current
 density”,
 Appl. Phys. Express 4, 053101/1-3 (2011). [DOI: 10.1143/APEX.4.053101].
- 1 4) H. Takahashi, Y. Imai, S. Komiya, I. Tsukada, A. Maeda
 “Anomalous Temperature Dependence of the Superfluid Density Caused by Dirty-to-Clean
 Crossover in FeSe_{0.4}Te_{0.6} Single Crystals”;
 Physical Review B 84 , 132503/1-5 (2011). [DOI : 10.1103/PhysRevB.84.132503]
- 1 5) F. Nabeshima, Y. Kobayashi, Y. Imai, I. Tsukada, A. Maeda
 “Effect of Co Impurities on Superconductivity of FeSe_{0.4}Te_{0.6} single crystals”
 Jpn. J. Appl. Phys. 51, 010102 /1-4 (2012). [DOI : 10.1143/JJAP.51.010102]
- 1 6) M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiya, I. Tsukada, Y. Imai, and A. Maeda
 “Empirical Rule of Selection of Substrate Material for Iron Chalcogenide Superconducting
 Thin
 Films”
 Jpn. J. Appl. Phys. 51, 010104/1-6 (2012). [DOI: 10.1143/JJAP.51.010104]

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数(国内 0件、海外 0件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究によって、鉄系超伝導体の高品質薄膜作製について、最も重要な知見のひとつを得ることができたと自負している。実際、CaF₂を基板とする製膜は、その後、急速に他グループへも波及しており、今後、鉄系超伝導体にとどまらず、他の物質に対しても、大変重要なプロトタイプとなるであろうことを確信している。また、これらの研究は、Japan-EUプロジェクトの採択として評価されていることの認識も重要である。加えて、鉄系超伝導体が実用材料としてどれだけのものになるかは、今後の同プロジェクトでの研究が成否を決するといっても過言ではない。

薄膜作製と並行してバルク単結晶作製も行い、それぞれの長所を生かしながら、電流磁気効果、

不純物置換効果, 交流伝導度スペクトロスコピーを行い, それらの結果を総合的に判断することにより, 少なくとも, 11系鉄系超伝導体では, バンド間の相互作用が本質的な役割を演じるペアリング機構, 特に異なるバンド間で超伝導秩序パラメーターに符号変化のある s_{\pm} 型の超伝導が起こっているという可能性が高いという結論を得ることができた。しかしながら, このことは, 他の鉄系超伝導体(1111系, 122系など)でも同じタイプの超伝導波動関数があるということを直ちには意味しない。鉄系超伝導体では複数のバンドがフェルミ面を構成し, その詳細は, それぞれの物質に大きく依存する。そこでは, 磁氣的相互作用, 軌道揺らぎが互いに拮抗するような状況が実現しているので, 超伝導波動関数の構造がどのようなものであるかは, 各物質で異なる可能性も否定できない。このような側面が鉄系超伝導体の最も特徴的な側面であり, 銅酸化物超伝導体と最もよい対照をなすところである。我々がこのような認識に立つことができたのが, まさに鉄系超伝導体に出会い, 研究を行うことのできた物理学上の最大の意義といってよい。従って, 鉄系超伝導体研究では, それぞれの物質における同様の測定によるデータの蓄積, すなわち, 長いタイムスパンを必要とする地道な取り組み(物理学では, 「銅鉄主義」と呼ばれ, しばしば忌み嫌われる)が, 今後もまだまだ大変重要な意味を持ち, 従って, 我々のような, TRIPの研究グループの中でも, 数少ない, 提案採択後, 初めて実際に鉄系超伝導体の研究を開始した後発グループにも, まだまだ, 最先端への寄与をし続ける機会が与えられうると考える。今後も, Japan-EUプロジェクトを活発に推進したい。

(5-2) その他

TRIP研究費は, 細かい制約が少なく, 年度繰越などにも配慮がなされ, 大変使いやすかったと思います。そして, TRIP研究費のおかげで, 大変よい環境で, ゼロから鉄系超伝導体の研究をスタートさせることができて, よい形でこのコミュニティーに加わることができたと, 深く感謝しております。今後も, このような研究費への応募のチャンスが与えられることを希望いたします。その場合, 過度に巨額な予算で極めて限られた数のグループをサポートするのではなく, 例えば, その10分の1の規模の予算で10倍の数の研究グループをサポートしていただけるような形で(それでも, 科学研究費補助金と比較すると, 十分巨額だと思います), なるべくいろいろなサブジェクトにおいて研究支援をしていただけるチャンスを与えていただけますよう, お願いいたしますと思います。