

「鉄系超伝導体デバイスの物理的・工学的基盤の構築」

平成 23 年度実施報告書

研究代表者

生田 博志 名古屋大学大学院工学研究科・教授

1. 研究実施の概要

本研究では、薄膜成長、基礎物性、超伝導接合などの研究グループの協力のもと、鉄系超伝導体デバイス応用の基盤を確立することを目指している。今年度は開始初年度であり、10 月より研究を開始したため半年の研究期間であった。主には、鉄系超伝導体薄膜の高品位化、超伝導接合作製の開始、分光測定のための準備や単結晶試料を用いた比較実験、および鉄系超伝導接合の理論的研究に取り組んだ。

薄膜成長では、超伝導転移温度 T_c が最も高い 1111 系の最大の課題であるフッ素ドーピング手法に名古屋大学と東京農工大のグループがともに取り組み、新たな*in-situ*フッ素アニール法や CaF_2 をバッファにした LaAlO_3 を基板とする手法などが有効であることがわかった。また、超伝導接合を形成する上で重要である表面平坦性の向上に関しても、成長時の酸素圧が重要であることがわかった。122 系に関しては、本研究では当初は予定していなかったが、P置換 122 系の非常に結晶性の高い薄膜が得られることを名古屋大学のグループが示し、接合作製材料として有望である可能性が明らかになった。11 系については、電中研グループがPLD装置の高真空化や、東京大学のグループと共同で表面平坦性向上のためにTEM観察などと組み合わせた成長条件の最適化に取り組んだ。さらに、東京農工大のグループは、ケミカルビームエピタキシー法による大面積 MgB_2 薄膜の高品位化に取り組む、抵抗率や T_c 向上などの成果を得た。

接合作製については、名古屋大学でP置換した 122 系で粒界接合の作製に成功し、臨界電流密度 J_c が報告されているCo置換 122 系の同一傾角における値よりも高いことがわかった。1111 系での接合作製も名古屋大学で開始しているが、今年度はまだ良好な絶縁層を形成するには至らず、来年度以降引き続き取り組んでいく。さらに、東京大学と電中研グループは 11 系のヘテロ構造の作製に向けた準備を開始した。TEM観察の結果、11 系薄膜が非常に強い異方的成長を行うことを見出し、積層型接合に適した性質を有していることなどが明らかになった。さらに、 MgB_2 では東京農工大のグループが CaF_2 をバリアとすることで従来の Al_2O_3 よりも良好な結果が得られることを明らかにした。

分光測定については、東京大学でテラヘルツ以下の周波数領域の高周波応答、大阪大学で光学測定とラマン測定に取り組んでいる。今年度は、薄膜測定のための整備と、比較対象である単結晶の測定を中心に進めた。特に、122 系の母物質から不足ドーパ領域の応答を詳細に調べた。さらに、東京大学では名古屋大学の作製した P 置換 122 薄膜を用いた測定も開始した。理論的な研究では、名古屋大学のグループが 2 軌道モデルを用いて様々な対称性の常伝導・超伝導接合の準粒子電流・ジョセフソン電流の計算を行った。また、多軌道超伝導体のトンネル効果を計算するための有効モデルの構築、および軌道ゆらぎに基づく超伝導発現モデルに関する研究を進めた。これらの計算を進め、今後の実験グループの実験結果との比較検討を行う

予定である。

2. 研究実施体制

グループ名	研究代表者又は 主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
生田グループ	生田 博志	名古屋大学大学院工学研究科・結晶材料工学専攻・教授	高品位 $Lr-1111$ 薄膜のMBE成長および超伝導接合の作製
内藤グループ	内藤 方夫	東京農工大学工学府物理システム工学専攻・教授	分子線エピタキシー法によるオール鉄ニクタイトおよびオール二硼化マグネシウムジョセフソン接合の作製
前田グループ	前田 京剛	東京大学大学院総合文化研究科・広域科学専攻・教授	鉄系超伝導体のマイクロ波-テラヘルツ領域の光学的性質の研究, 11系薄膜およびその超格子作製の研究
田島グループ	田島 節子	国立大学法人大阪大学・大学院理学研究科・教授	鉄系超伝導体の光学的性質
塚田グループ	塚田 一郎	(財)電力中央研究所・材料科学研究科・上席研究員	鉄系超伝導体接合素子の表面・界面の微視的構造評価と直流磁気輸送評価
田仲グループ	田仲 由喜夫	名古屋大学大学院工学研究科・マテリアル理工学専攻・准教授	鉄系超伝導のトンネル現象の理論

3. 研究実施内容

■生田グループ(名古屋大学)

Ln-1111 薄膜の高品位化

生田グループではこれまで $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ (Ln -1111, Ln : ランタノイド) 薄膜の研究に精力的に取り組む、世界に先駆けてバルク試料と同等の超伝導転移温度を有する Ln -1111 薄膜の成長に成功している。しかし、これまでの手法では Ln -1111 薄膜へのフッ素ドーピングのために 1111 層上に LnOF 等のフッ化物層を成長する必要がある。これは積層型超伝導接合を作製するには障害となる。また、良好な接合界面を形成するには Ln -1111 層表面の平坦性が非常に重要である。そこで、新たなフッ素ドーピング手法の開発と、表面平坦性と成膜条件の関係を明らかにすることを目的に研究を進めた。

Ln -1111 相へのフッ素ドーピングは容易ではなく、成長段階でフッ素ドーピングされた Ln -1111 相を得ることは現在のところ非常に困難である。これまでの手法も、母相の 1111 相を成長後にその上に積層したフッ化物層からの拡散によりフッ素ドーピングを実現している。そこで、それに代わる手法として、母相の成長後に *in-situ*でのフッ素アニールを試みた。そのためにはフッ素源が必要であるが、 F_2 が比較的低温でフッ素を放出し、フッ素源として利用できることを見出した。そこで、これをフッ素源として、*in-situ*でのフッ素アニールを行った。図 1 左に、いくつかの条件でフッ素アニールした薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。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ている。また、これらの薄膜の c 軸長がフッ素アニールにより減少していることも確認した。図 1 右に、抵抗率の温度依存性から決定した相図を、横軸に c 軸長をとって示す。バルク試料での報告と同様の結果が得られたことがわかる。また、薄膜表面にフッ化物層を形成するこれまでの手法に比べて、フッ素量の制御に優れていることもわかった。以上の結果から、薄膜表面への異相の成長を必要としない、新たなフッ素ドーピング手法を確立することができたとと言える。

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。図 2 に、 GaAs 基板上に成長した、母相 Nd -1111 薄膜表面の平均 2 乗粗さを示すが、表面平坦性は成長時の酸素圧に特に敏感であった。また、基板依存性も見られ、 MgO 基板上に成長した薄膜はさらに平坦性が向上した。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したが、以上の知見に基づいた最適化により、フッ素化後も平均 2 乗粗さが 1.0 nm 程度の超伝導薄膜を得ることが可能になった。

Ln-1111 トンネル接合の試作

本年度は Nd -1111 薄膜を用いたトンネル接合作製の試みも行った。MBE蒸着源の制約から、当初は Nd -1111 薄膜を成長後に真空槽外に取り出し、別の真空蒸着装置を用いて絶縁層と対向電極を形成する *ex-situ* プロセスで、超伝導/絶縁体/金属(SIN)接合作製を試みた。絶縁層として CaF_2 、対向電極に Au を蒸着後、リソグラフィ

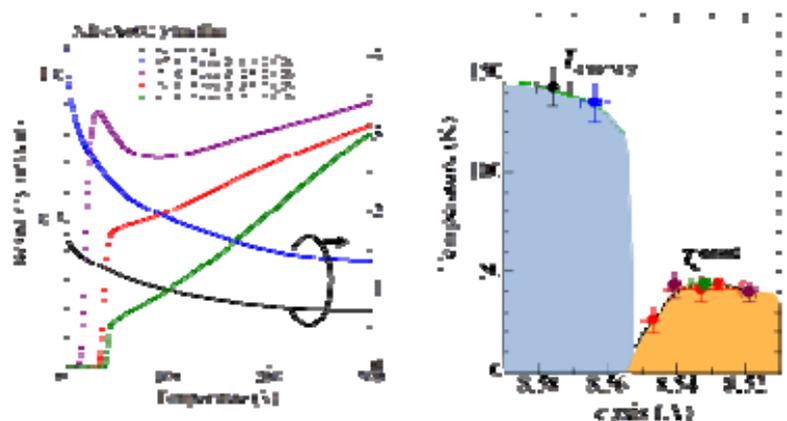


図 1 *in-situ* フッ素アニール法によりフッ素ドーピングした Nd -1111 薄膜の抵抗率の温度依存性(左)と相図(右)。

一とイオンミリングにより接合形状に加工し、測定を行った。しかし、このようにして作製したトンネル接合は接合抵抗が低いために良好なトンネル特性を得ることが出来ず、絶縁層膜厚を様々に変えても改善しなかった。その後、MBE装置でのCaF₂成膜が可能になったので、Nd-1111 薄膜を成長後に、その上に*in-situ*でCaF₂薄膜を成長した。反射高速電子線回折(RHEED)観察からCaF₂が3次元成長していること、また、走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、CaF₂がピラミッド状に成長していることが分かった。これは、CaF₂が<110>方位に成長しやすいためだと考えられ、良好な絶縁層とならなかった原因と考えられる。今後は<100>成長の条件を探索するとともに、MgO等の他の絶縁材料を試みる予定である。

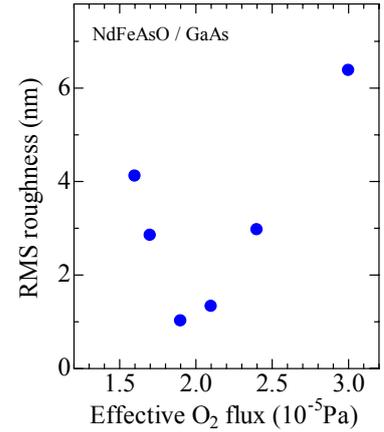


図2 GaAs 基板上に成長したNd-1111 薄膜表面の平均2乗粗さの、成長時の酸素圧依存性。

BaFe₂(As,P)₂薄膜成長及び接合作製

P置換したBaFe₂As₂は、 T_c が最大31 Kに達するとともに、バルク単結晶の結晶性が非常に高いことが報告されている。これまでこの系の超伝導薄膜の作製例は報告されていなかったが、我々は最近、MBE法で一連のBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂薄膜の成長に成功した。そこで本研究では、MgOバイクリスタル基板を用いてこの系の粒界接合を作製し、その特性を評価することにも取り組んだ。

傾角が24°のMgOバイクリスタル基板上に $x=0.24$ のBaFe₂(As_{1-x}P_x)₂薄膜を成長し、(103)ピークのφスキャンにより、基板の傾角に等しい二つの結晶粒界が得られたことを確認した。このP組成は、バルク試料の最適ドーパ量よりも小さいが、 T_c はバルクの最適組成に近い29 Kであった。これは、MgO基板との格子不整合性により結晶が歪み、 T_c 最大組成が低P組成側にずれるためである。この結晶粒界上にフォトリソグラフィおよびイオンミリングによりブリッジ構造をパターンニングした。プロセスを最適化した結果、幅10~40μmの粒界接合を安定して作製できるようになった。図3に、幅30μmの粒界接合の様々な温度でのI-V特性を示す。I-V特性は、ジョセフソン接合で期待されるRSJモデルと、磁束フローモデルの和でよく記述できる。また、接合抵抗は小さく、既に報告されているBa(Fe,Co)₂As₂と同様、結晶粒界が金属的であることを示している。一方、I-V特性から決定した臨界電流密度(J_c)は、4.2 Kで 1.1×10^6 A/cm²に達した。Ba(Fe,Co)₂As₂の J_c は銅酸化物高温超伝導体のYBa₂Cu₃O_yより傾角依存性が弱く、大傾角粒界ではむしろ J_c がYBa₂Cu₃O_yを上回ることが報告されている。上記のBaFe₂(As,P)₂の J_c は、Coドーパ系の同一傾角での値の3倍以上であり、Pドーパ系が優れた粒界特性を有していることを示している。これは、この系の結晶性が高いことが理由として考えられる。今後、さらに組成依存性や傾角度依存性を調べる予定である。さらに、微細加工法が確立できたので、今後は同様の手法を1111薄膜にも適用する予定である。

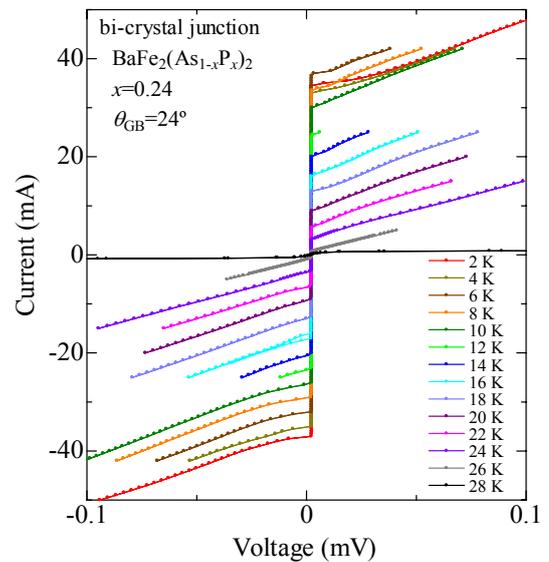


図3 BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ ($x=0.24$)の傾角24°の粒界接合の様々な温度でのI-V特性

■内藤グループ（東京農工大学）

1. オール鉄ニクタイトジョセフソン接合作製と評価

1-1. 接合作製に向けた SmFeAs(O,F)の1ステップ成長

鉄系超伝導体のジョセフソン接合作製するには、エピタキシャル薄膜のその場成長（1ステップ成長）が必須の要素技術である。農工大グループは、FeAs-122系の(Sr,K)Fe₂As₂・(Ba,K)Fe₂As₂薄膜については1ステップ成長技術を確立しているが、FeAs-1111系のSmFeAs(O,F)薄膜については、フッ素を含まない母物質薄膜に、その上に堆積したSmF₃からフッ素を拡散させるという2ステップ成長に頼っていた。当該年度は、SmFeAs(O,F)の1ステップ成長技術の確立を目指した。フッ素を含まないSmFeAsO薄膜成長では、成長ウィンドウは狭いものの、酸化物LaAlO₃・YAlO₃、フッ化物CaF₂・SrF₂のいずれの基板上でも、再現性良く高品質エピタキシャル薄膜が得られる。これに対して、フッ素を含むSmFeAs(O,F)の1ステップ成長は容易ではない。まず、フッ素の供給源が大きな問題となる（F₂ガスを真空チャンバに導入することは現実的ではない）。今回は、手始めにSmF₃を共蒸着することによりフッ素源とした。Sm、Fe、Asに少量（Smに対して10-15%）のSmF₃を加えるだけであるが、成長の様子は一変する。図1に、LaAlO₃、CaF₂、および、CaF₂バッファ層を敷いたLaAlO₃と3つの基板上に成長した薄膜の結果を比較した。LaAlO₃、CaF₂に直接成長した薄膜では1111相が全く確認されず、超伝導の兆候も皆無、または、微弱である。CaF₂バッファ層を敷いたLaAlO₃基板上の薄膜でのみ、1111相が確認され（図に示した薄膜では不純物相が消せていないが）、鋭い超伝導転移（ $T_c^{\text{on}}(T_c^{\text{end}}) = 51.5\text{ K}(48.0\text{ K})$ ）が観測される（原著論文4）。成長条件を詰めることにより不純物相をほぼ消すことは可能であるが、そのウィンドウはピンポイントであり、十分な再現性が得られない。ごく最近、名古屋大学グループがFeF₃（ $\rightarrow\text{FeF}_2 + \text{F}$ ）をフッ素の供給源として用いて良好な結果を得ており、今後はFeF₃をフッ素源とする1ステップ成長も試みる。

2. オールMgB₂ジョセフソン接合作製と評価

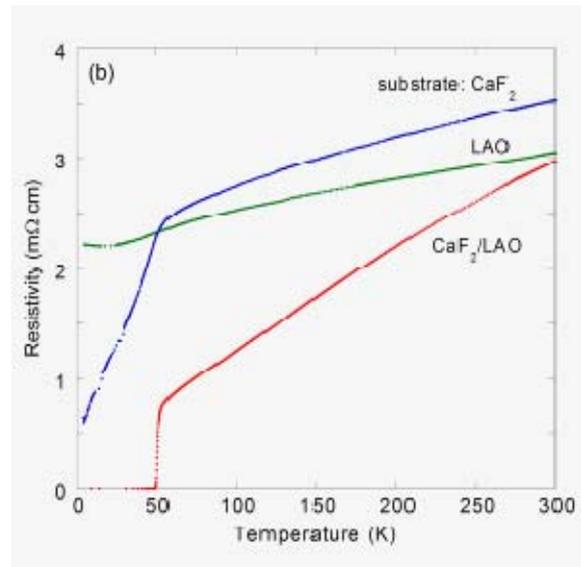
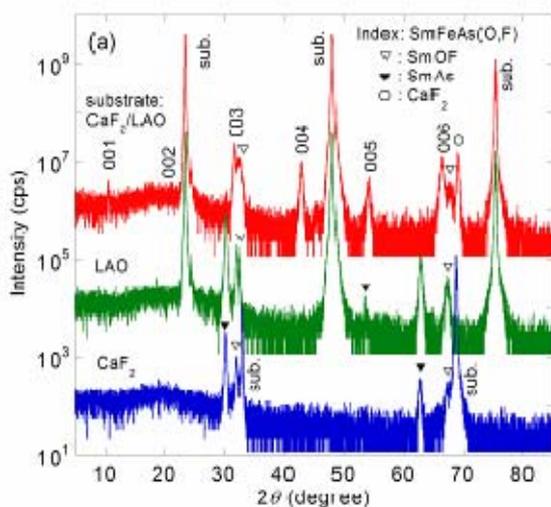


図1. 1ステップ成長によるSmFeAs(O,F)薄膜の特性：(a)X線回折パターン、(b) $\rho-T$ 曲線。LaAlO₃、CaF₂基板上では1111相は成長しないが、CaF₂バッファを敷いたLaAlO₃上では1111相が成長し、良好な超伝導特性が得られる。

2-1. MgB₂のMBE成長と接合作製

MgB₂ ($T_c \sim 40$ K) は、 T_c こそ銅酸化物に比べて低い、二元化合物、シンプルな結晶構造、通常金属、弱異方性、長コヒーレンス長といった利点を有するために、超伝導応用に有望な材料である。微細加工が容易なことから、超伝導エレクトロニクス応用に向けた試みが発見当初からなされてきた。2004-2005年頃にはプロトタイプのオールMgB₂-SIS接合も実現されたが、一方で接合の T_c が20 K程度と低い、ジョセフソン電流密度 J_c が低いといった問題が現在でも未解決である。農工大チームは長らくMBE法によるMgB₂薄膜成長と接合作製の研究開発を行ってきた。これまでに、酸化物バリア（おもにAl₂O₃）を用いたオールMgB₂接合作製を行ってきたが、接合特性の制御ができていない。この原因として、Al酸化の際の酸素（大気）曝露により下部MgB₂表面に形成される高抵抗の自然バリア（MgO、BO_x）が接合特性の劣化（ J_c の低下）と再現性の低下を招いていると推測している。そのため、当該年度は、大気曝露の不要なバリア材としてフッ化物（CaF₂）を試みた。その結果を表1と図2に示す。CaF₂をバリアに用いた接合では、Al₂O₃バリアに比べて J_c が大きく改善するとともに、準粒子特性には明瞭な超伝導ギャップが観測される。また、再現性も向上した。今後、CaF₂以外のフッ化物（例えばKFやBaF₂など）も試みる予定である。

表1. MgB₂/CaF₂/MgB₂ジョセフソン接合特性のCaF₂バリア厚依存性。

CaF ₂ バリア厚	20 Å	40 Å	60 Å
J_c [A/cm ²]	11.2	1.2	—
$R_n A$ [Ωcm ²]	—	0.057×10^{-3}	4.0×10^{-3}
$I_c R_n$ [mV]	—	0.068	—

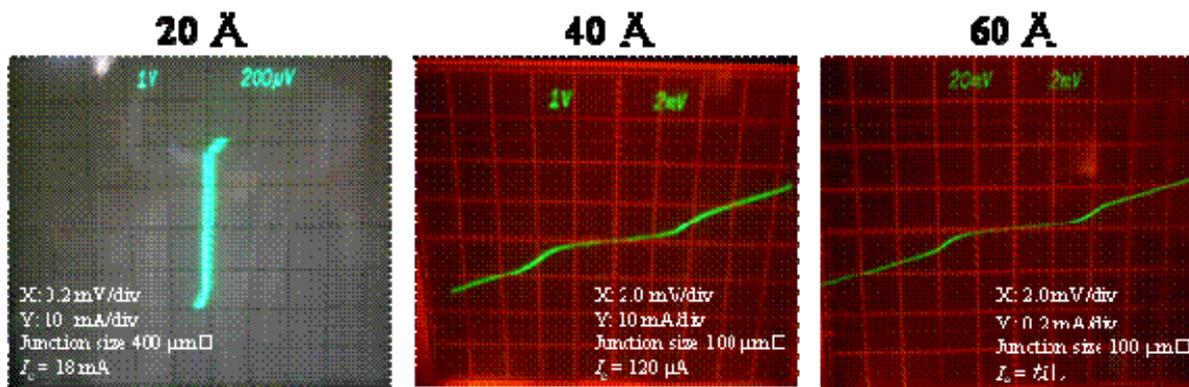


図2. MgB₂/CaF₂/MgB₂ジョセフソン接合のI-V特性のCaF₂バリア厚依存性：（左）20 Å、（中）40 Å、（右）60 Å。20 Åの接合は抵抗が低すぎて、準粒子特性が見えていない。

2-2. MgB₂薄膜のケミカルビームエピタキシー

農工大チームは、デカボラン (B₁₀H₁₄) の熱分解を利用したケミカルビームエピタキシー法による、高J_c のMgB₂薄膜の作製も並行して行っている。この薄膜は接合目的というよりは、大面積薄膜を用いた受動マイクロ波応用、および、長尺線材応用を念頭に置いており、本Jpn-EUの共同研究の枠組みの中で、素子応用の基礎となる高周波特性、線材応用の基礎となる臨界電流密度特性を明らかにしていく。MgB₂薄膜の成長には高いMg蒸気圧が必要なために、銅酸化物薄膜に対して開発されたポケットヒータを用いたKinder法を採用している。当該年度は、成長温度 (T_s) とMg蒸気圧を決めるMgセル温度 (T_{Mg}) の2つのパラメータをふって成長条件を詰める努力を行い、その途中経過を図3に示す。抵抗率 ($\rho(300\text{ K}) \approx 10\ \mu\Omega\text{cm}$)、残留抵抗比 ($\rho(300\text{ K}) / \rho(T_c^+) \approx 4.3$)、転移温度 ($T_c^{\text{on}} (T_c^{\text{end}}) = 39.7\text{ K} (38.8\text{ K})$) と、オリジナルな混合化学気相成長法 (HPCVD) と遜色のない値が得られている。また、ケミカルビームエピタキシー成長のMgB₂薄膜の詳細な特性評価 (結晶性、臨界電流密度) も本Jpn-EU共同プロジェクトの中で進行中であり、図3の四軸X線回折の結果はDresdenグループによって得られたものである。MgB₂薄膜がほぼ完全に面内配向した、単結晶薄膜であることが確認されている。

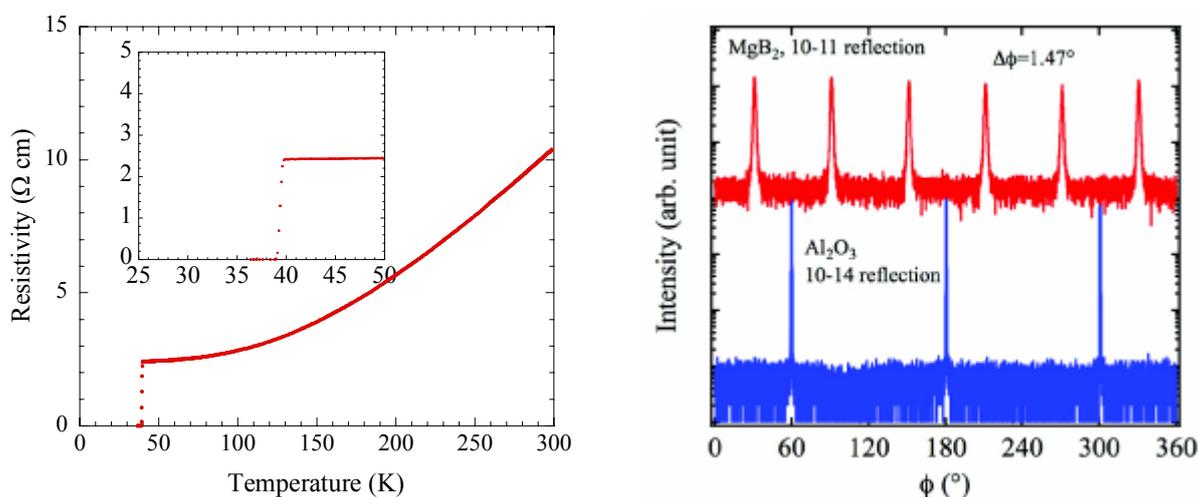


図3. デカボラン (B₁₀H₁₄) の熱分解を利用したケミカルビームエピタキシー法により作製したMgB₂薄膜の特性。(左) 抵抗率の温度依存性、(右) 四軸X線回折による薄膜の面内配向の評価。薄膜の面内配向はほぼ完全で、 T_c もオンセットで約40 K、転移幅も1 K以下である。

■前田グループ（東京大学）

前田グループの本プロジェクトにおけるテーマは、鉄系超伝導体のマイクロ波-テラヘルツ領域の光学的性質の研究、ならびに11系薄膜およびその超格子作製の研究であり、平成23年度は、(1) 11系薄膜の高品質化の継続、(2) 各種鉄系超伝導体薄膜のTHz以下の周波数領域での高周波応答の2項目を研究計画書に記した。すなわち、本年度は(1) 11系薄膜の高品位化から開始し、ジョセフソン接合作製の基本となる良質なヘテロ接合の実現を目指した基礎的研究、(2) 既に一部の鉄系超伝導体に対して実施してきたテラヘルツ以下の周波数領域における高周波応答の研究を、試料範囲を拡大して行う。後者はジョセフソン接合ができた暁に予定しているマイクロ波応答評価のための基礎データ採取の意味も兼ねることを目的とした。

(1) 11系薄膜の高品質化に関しては、本研究開始時点で達成されていたCaF₂基板上的製膜が安定して行えるようになったが、部局内の不測の事態から製膜装置を別の建物に移動せねばならなくなり、その時点で研究が止まっている。

(2) 本研究の開始前に既存のPLD装置の改造が終わり、一度の成長において複数のターゲットを切り替えて成長に供することが可能となった。そこでマルチターゲットの特性を生かしたヘテロ接合および超格子作製を試みた。組み合わせは化学組成を通して超伝導転移温度 T_c を制御されたFe(Se,Te)を中心に、FeTe, Fe(Te,S)などの11系材料、基板材料としても用いられるCaF₂フッ化物などを各種試行し、ヘテロ接合の基礎構造評価を行ったが、現時点で超格子構造を確認するに至っていない。

(3) 一方、テラヘルツ以下の周波数領域における高周波応答に関しては、本プロジェクト開始時点でデータのあった、不足ドーピング122系試料に加えて、母物質Fe122系(図1)について複素電気伝導度の測定を行った(試料提供: 東工大細野研究室)(図2)。

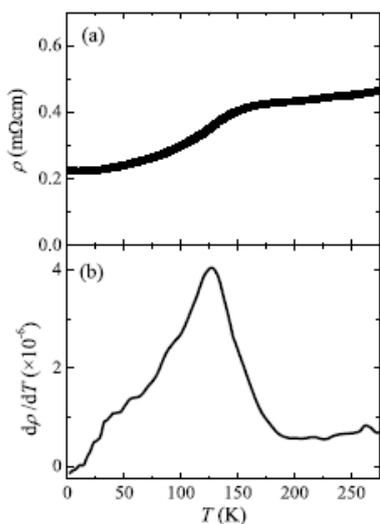


図1 BaFe₂As₂薄膜の直流電気抵抗率の温度依存性とその温度微分。

観測されたディラック電子による複素電気伝導度の虚数部に対する負の寄与が、より明確な形で観測され、不足ドーピング試料の実験結果に基づいて我々が行った主張の正しさがよりはっきり裏付けられた(図3)[招待講演4]。改めて、強調すると、このようなディラック電子の電荷ダイナミクスを明確に捕えることができたのはテラヘルツ領域の電気伝導度ならではのメリットと言える。

さらに、生田グループよりこれまで測定例がなく、かつ十分な品質のBaFe₂(As,P)₂系薄膜試料の提供を受け、テラヘルツ領域の電気伝導度測定を行った。この物質では、常伝導状態の測定のみ成功した。それによると、ドルーデ成分のみが観測され、ディラック成分は観測されなかった。この物質はかなりドーピングが進んだ状態であるので、この結果は、これまでの我々の描像と整合するものである。[口頭講演10]

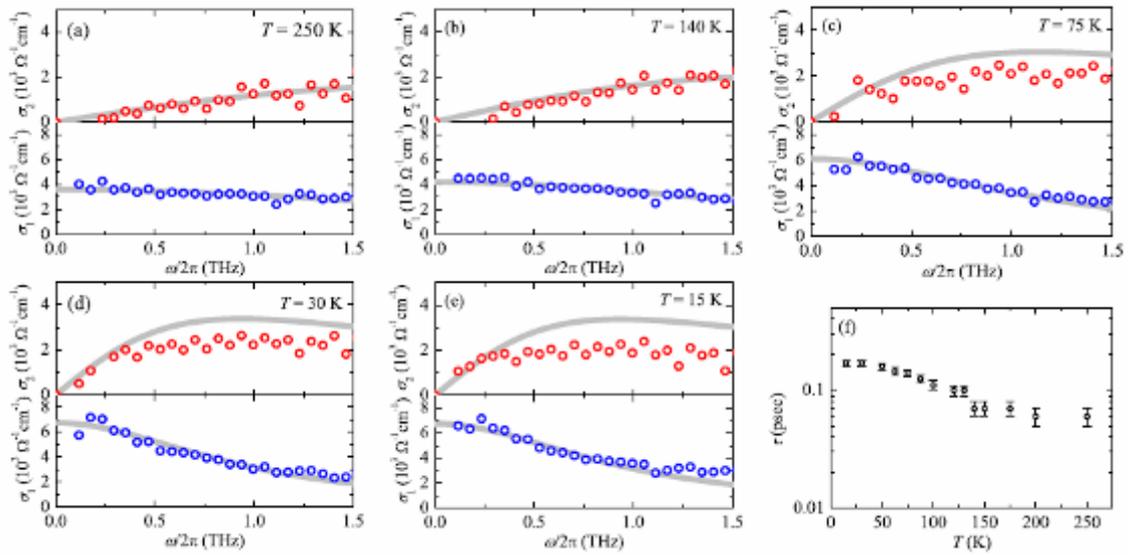


図2 BaFe₂As₂の (a)-(e) さまざまな温度における複素電気伝導度の周波数依存性と (f) ドルーデモデルで求めた準粒子の緩和時間の温度依存性。

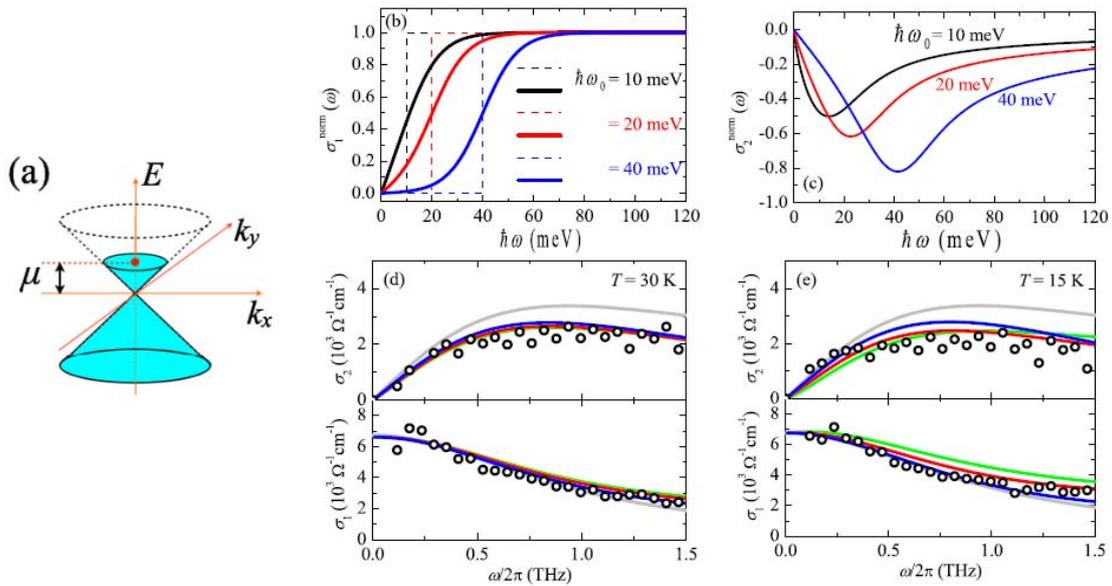


図3 (a) ディラック準粒子の模式図。(b) ディラック準粒子による複素電気伝導度(理論モデル)。(c) 30 K, 15 K での複素電気伝導度の周波数依存性をディラック電子の寄与を考慮してフィッティングを行った結果。

■田島グループ（大阪大学）

【本年度の研究目的及び内容】

- ① 薄膜試料での光学スペクトル測定及びラマン散乱スペクトル測定のための最適な測定手法を確立する。
- ② 薄膜試料の結晶性や均一性に関する情報を収集し、高品質薄膜作製のプロセス改良に資する。
- ③ 鉄系超伝導体のさまざまな素励起について、薄膜試料と単結晶試料の測定結果を比較し、薄膜試料の普遍性及び特殊性を調べる。

【実施内容及び成果】

1) 鉄系超伝導体薄膜の光学スペクトルの研究

今年度は、薄膜透過率測定のための測定環境の整備を行った。具体的には、中赤外領域の測定のためのクライオスタット窓材 (ZnSe) を購入して準備し、低温測定のための温度制御装置を更新して精度よく温度を制御した測定ができるようになった。

2) 鉄系超伝導体薄膜のラマン散乱分光

鉄系超伝導体の薄膜試料評価を効率的に進めるために、ラマン分光器の改良を行った。冷凍機、クライオスタット、循環冷却水チラーを更新、導入することで、以下の点について試料評価の能力を向上させることができた。

(i) 冷却能力の向上による測定温度範囲の拡大

既存の冷凍機における最低到達温度は温度計表示で 10K であり、鉄系超伝導体の評価にとって不足であった。冷凍機の更新で設計上の最低到達温度が 4.2K、実測で 3K 台にまで達するようになり、超伝導転移温度の低い試料についても超伝導状態の評価が可能となった。

(ii) 光学系の改良による感度向上

既存のクライオスタットでは開口角の制限から感度が低めになっていた。クライオスタットの更新によって開口角を大きく取れるようにデザインを変更するとともに、集光レンズ等を更新して集光効率を高めた。これらの変更によって従来比で約 3 倍の感度が得られるようになった。

(iii) 位置分解能の向上

薄膜試料の均一性などの評価に際して問題となる位置分解能についても改善された。位置分解能の決定要因として特に問題があった①GM 型冷凍機の振動、②XYZ ステージの精度、について改善を行った。①については振動の少ない冷凍機を導入することで振動を約半分に減らすことができた。②については、老朽化でガタつきが目立っていた XYZ ステージを更新することにより位置のずれが抑えられるようになった。

(iv) 循環冷却水チラーによる経費削減

冷凍機の排熱に用いる冷却水として水道水を利用していたが、当然ながら水道代がかかり経費の点で問題となっていた。チラーの導入によって循環冷却水が利用可能となったことで、効率的な研究経費の利用が可能となった。

3) 鉄系超伝導体単結晶の光学的性質との比較

薄膜試料との比較のために、単結晶試料の光学スペクトルやラマン散乱スペクトルを測定しておく必要がある。今年度は、 AFe_2As_2 ($A=Ba, Sr, Eu$)系の単結晶について、面内偏光の光学反射スペクトルの測定を

行った。薄膜試料については、まだ測定できていない。

まず典型的な母物質である BaFe_2As_2 の面内光学反射スペクトルから計算した光学伝導度スペクトルを図1に示す。青の線が実験結果から計算された伝導度スペクトルである。室温では2種類のキャリアに相当する2つのDrude成分と一つのLorentz型振動子で記述できた。温度を下げると、構造相転移とスピン密度波(SDW)状態への転移が起こり、フェルミ面にエネルギーギャップが開くことが知られている。図1の右図(10Kのデータ)から、この相転移は一つのDrude成分のみを壊し、二つの吸収ピーク(即ち二つのギャップ励起)を作ることがわかる。赤で示した鋭いDrude成分は残り、これが、系が磁気秩序相に転移した後も金属的な伝導を保っている原因と考えられる。

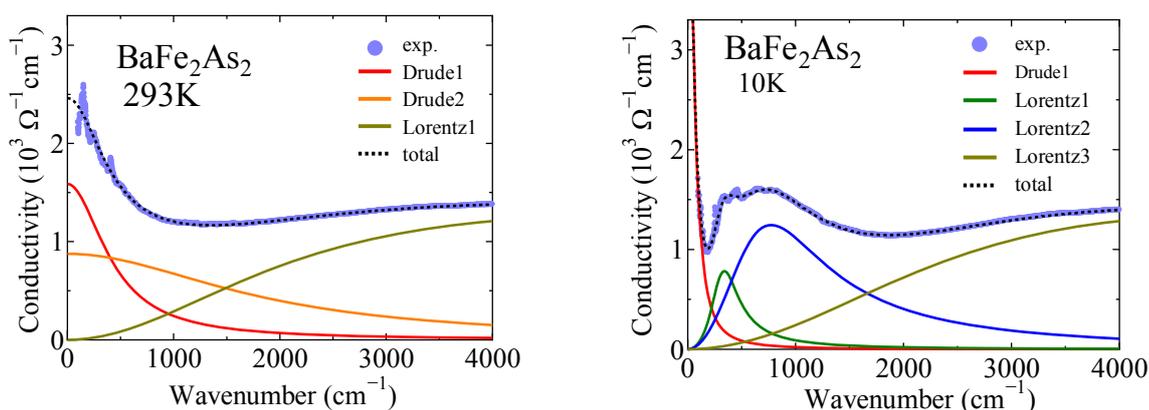


図1 BaFe_2As_2 の伝導度スペクトル(実験結果とDrude-Lorentzian modelによるフィッティング曲線)

同様な測定を SrFe_2As_2 や EuFe_2As_2 に対しても行い、更にFeの一部をCoで置換し意図的にSDW転移温度を下げた $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ についても測定した。その結果、図2のようにSDW転移温度と低温で出現する光学吸収ピークエネルギーの間に比例関係があることが明らかになった。このことから、二つのピークがSDW秩序に起因したものであることがわかる。理論計算においても二つの励起エネルギーが予想されており、我々の結果はそれを支持するものである。

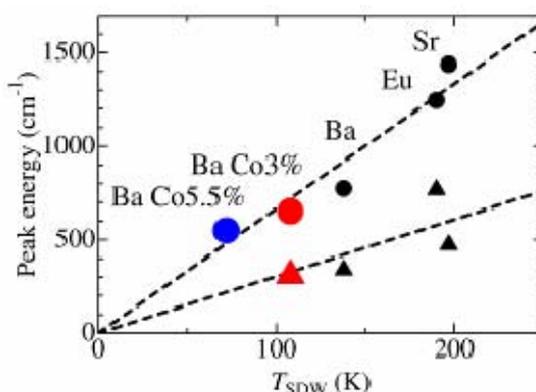


図2 122系超伝導体の光学スペクトルに見られる二つの吸収ピークエネルギーとSDW温度

■塚田グループ（電力中央研究所）

（研究題目）

鉄系超伝導体接合素子の表面・界面の微視的構造評価と直流磁気輸送評価

（研究目的）

既に PLD 法を用いた 11 系超伝導体薄膜の作製技術を確認しつつあるが、今後ヘテロ接合を作製するにあたっては、分子層レベルでの薄膜表面の平坦性の確保が何より重要で、その点注目した単体薄膜の高品位化がさらに必要である。また、今後ジョセフソン素子を作製するにあたり、11 系超伝導体と適切なヘテロ接合が組める金属、半導体、絶縁体材料の開拓が必要である。そこで、11 系材料の根幹となる FeTe およびその化学置換物質の薄膜成長を行い、表面の平坦化に向けた成長条件の最適化とそれらの材料の基本輸送特性の評価および断面 TEM などを用いた微細構造評価を行う。

（研究方法および結果）

23 年度は予定した 2 項目および 24 年度開始予定であった 1 項目を実施した。以下に順に結果を述べる。

新規 PLD 装置の立ち上げ

当グループではこれまで酸化物薄膜成長用の PLD 装置を利用して FeTe 薄膜作製を行ってきたが、鉄系材料全般に酸素に対して敏感に特性が変化するため、薄膜成長にはなるべく酸素のない環境での製膜が望ましい。そこで、使用済みの超高真空対応チャンバーを鉄系超伝導体薄膜専用 PLD 装置として使うため、装置改造を行った。

11 系超伝導体周辺物質の薄膜化と評価

これまでに確立した、市販の単結晶基板上への FeTe 薄膜のエピタキシャル成長技術を発展させ、同材料の周辺物質の薄膜による探索として、FeS 薄膜の成長について調べた。硫化鉄 FeS はありふれた材料であるが、超伝導体である FeSe や FeTe がとる PbO 型結晶構造とは異なり、通常は六方晶である。しかし、FeS に対し仮想的に PbO 型結晶構造を仮定したバンド計算があり、FeSe や FeTe と非常によく似たバンド構造を持つことが予想されている。PbO 型構造をとる正方晶 FeS の合成例は過去にもあるが、電子物性測定を目的とした結晶成長の報告はない。そこで、11 系薄膜成長で実績のある 4 回対称をもった単結晶基板上に正方晶 FeS の成長を試みてきた。今のところ、一般的な六方晶 FeS ターゲットを用いた限りでは、正方晶の FeS の成長には成功していないが、今後はターゲット組成の変更や成長条件の最適化を進めて実

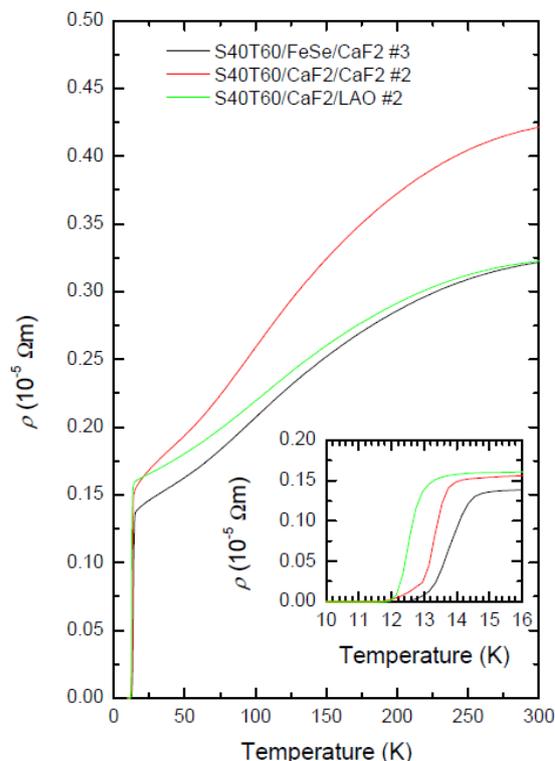


図1 CaF₂バッファおよびFeSeバッファを介して成長したFeSc_{0.6}Te_{0.4}薄膜のRT特性

現を目指す。

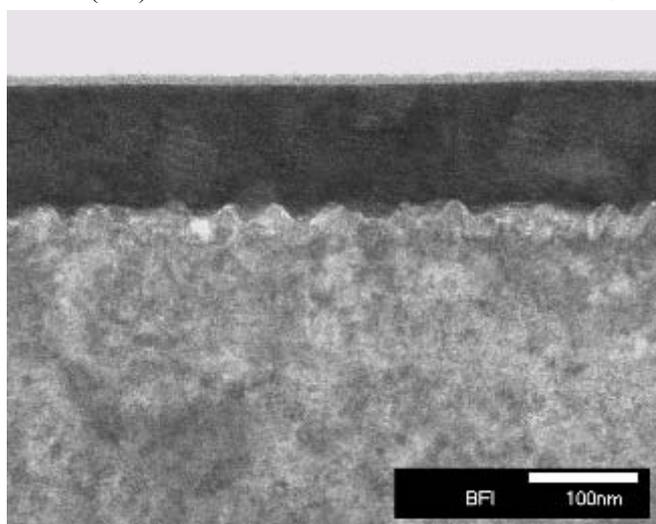
11 系薄膜のヘテロ接合の作製と評価

従来作製してきたFe(Se,Te)薄膜(これは前田グループによって作製されたもの)やFeTe薄膜(当グループで作製したもの)をもとに、異種材料を積層するヘテロ構造作製を行った。手始めに、ジョセフソン接合作製の際の有力な絶縁体層材料となるCaF₂をPLD成長し 11 系材料とヘテロ接合を調べた。これは東大前田グループに依頼して作製してもらった。基板はこれまでに 11 系薄膜成長に適していることを見出したCaF₂およびLaAlO₃で、PLD法によりその上にCaF₂を成長したのち、FeSe_{0.6}Te_{0.4}薄膜を成長した。

それらの薄膜の抵抗率の温度依存性を測定したところ、FeSe_{0.5}Te_{0.5}と比較してより金属的な温度依存性を示した(図1)。またT_cはゼロ抵抗で 12Kを超え、FeSe_{0.5}Te_{0.5}ほどではないにせよ、FeSe_{0.6}Te_{0.4}組成としては高いT_cである。そこで薄膜のホール係数を測定すると、140K前後で急激に温度依存性が変わることが見出された。電子相転移の可能性も示唆されるこの現象は、FeSe_{0.5}Te_{0.5}にはみられず、11 系材料の電子状態の謎を紐解く鍵として、今後詳細に調べる。

断面 TEM による各種鉄系超伝導体薄膜の微細構造評価

前項で述べたCaF₂バッファおよびFeSeバッファのFeSe_{0.6}Te_{0.4}薄膜について断面TEMによるヘテロ構造観察を開始した。その一例を図2に示す。まずCaF₂基板にホモエピタキシャル成長したCaF₂バッファ層の表面の凹凸が顕著であることが確認された。これはCaF₂は[110]方向に成長速度が速く、結果として(111)面で囲まれたピラミッド形状の成長が優位となった結果であると考えられる。このこと自体は、他



グループでもCaF₂をMBE成長したところRHEED観察により3次元構造を現すスポットが現れるという報告があり、それとコンシステントである。それ以上に興味深いのは、凹凸の激しいCaF₂バッファ層の上にさえもFeSe_{0.6}Te_{0.4}が2次元成長し、最表面では平坦性が回復していることにある。これは、11系薄膜が非常に強い異方的成長をすることを意味しており、同材料自身は積層型接合に向けた性質を有していることを意味している。

図2 CaF₂基板上にCaF₂バッファ層を介して成長したFeSe_{0.6}Te_{0.4}薄膜の断面TEM像

■田仲グループ(名古屋大学)

タイトバインディングモデルに基づく超伝導接合の理論

タイトバインディングモデルを用いて得られた単純な 2 軌道モデルにおいて、常伝導金属・鉄系超伝導モデル(s+-モデル、s++モデル、Node が入った場合)接合系における準粒子電流、ジョセフソン電流の計算を開始した。現段階として、Recursive Green 関数に基づく計算のプログラムが構成されて、準粒子電流、ジョセフソン電流の数値計算を行っている。

ジョセフソン接合においては、まずは従来型の s 波と 2 バンドで構成される s+-波接合において計算を行った。従来型の s 波を 1 バンドモデルで構成する場合と 2 バンドモデルで構成する場合を試してみたところ、2 バンドモデルの場合にジョセフソン電流の位相差依存性が $\sin(2\phi)$ になるという異常な場合が存在することが明らかになりなりつつある(図 1)。現在、その条件及び原因を調べているところである。

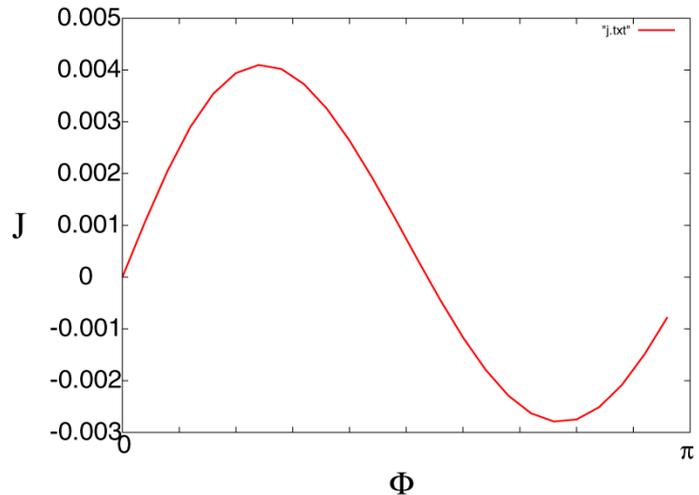


図 1:S/S+-接合におけるジョセフソン電流の位相差依存性

有効理論モデルに基づく多軌道超伝導のトンネル効果の理論

格子モデルは数値計算に時間がかかるため、フェルミ面のごく近くの情報に基づく理論計算が必要となる。田仲はGolubov(Twente 大学)、浅野(北大)とオランダ Twente 大学で議論して、Sacramento、Devyatov らによって提案された方法が有望ではないかという可能性が考えられたので、これをチェックした。その結果、従来から知られている単一バンドモデルで成り立つ Blonder, Tinkham, Klapwijk 理論を自然に拡張して、多軌道のモデルを計算できる方法が比較的簡単にできる可能性があることがわかった。この方向で現在プログラムを作成中である。数値的にリカーシブ Green 関数を求める方法と相補的であり、お互いを比較することで様々な結果が得られる事が期待される。現在得られている結果において、s++モデルと s+-モデルではそれぞれ違いが表れている。s+-モデルにおいてはギャップ内に形成されるミッドギャップ状態に対応するエネルギーで鋭いピークをコンダクタンスは持つことが明らかになった。

軌道揺らぎに基づく超伝導発現機構、超伝導特性の理論

大成は紺谷(名大)と協力して軌道揺らぎによる超伝導発現機構を研究した。鉄原子の振動により電荷四重極相互作用が生じ、軌道揺らぎが増大し、それにより従来型の s 波が出現する可能性があることを示した。また、最近クーロン相互作用によるバーテックス補正を自己無撞着に取り込むことにより異なる四重極感受率がお互いを増大することが分かった。この機構により鉄原子の振動で引き起こされるものと同様な電荷四重極相互作用が増大するため、鉄の振動が弱い場合においても電荷四重極相互作用が重要になり従来型の s 波が出現する可能性が高いと考えている。更に同じ電荷四重極揺らぎにより、テトラからオルソへの構造転移を説明することが出来るため、四重極揺らぎ(軌道揺らぎ)が鉄系超伝導体において重要であると考えている。

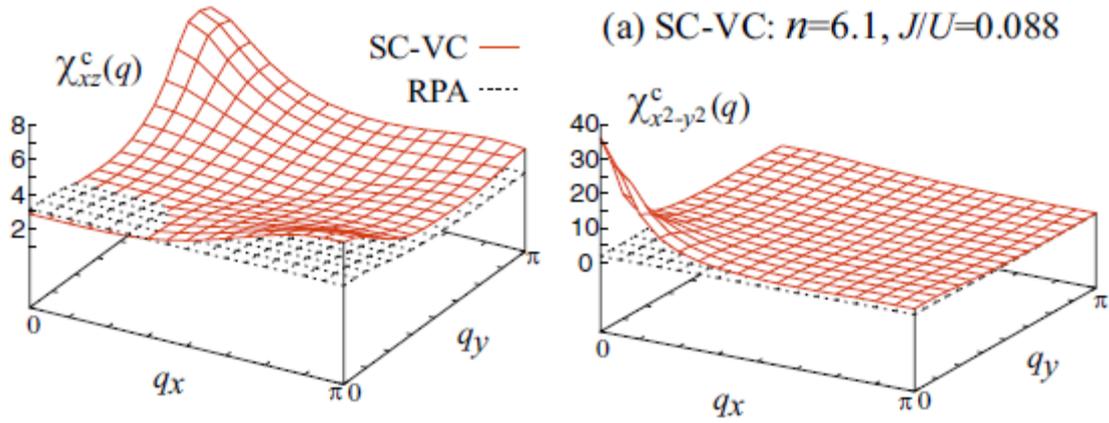


図 2: バーテックス補正によって増大された四重極感受率 (軌道揺らぎ)

また、実験で観測される中性子散乱のスペクトルは s+-波によるレゾナンスピークではなく、従来型の s 波による dissipation less mechanism により説明が可能であることや、四重極相互作用により増大される軌道揺らぎにより抵抗率 (図3) や熱起電力 (図 4) に非フェルミ流体的振る舞いが現れることを示した (原著論文 7)。これは実験結果を良く再現する。

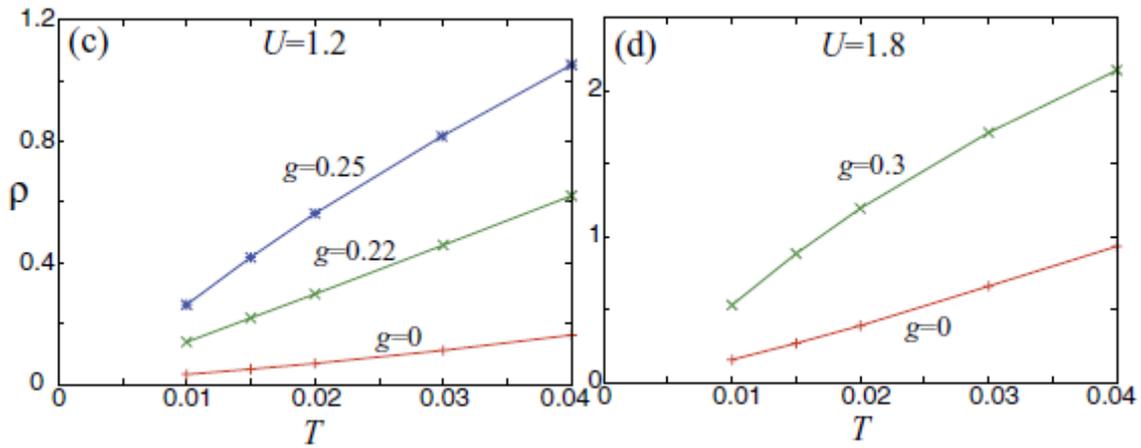


図3: 抵抗率の温度依存性

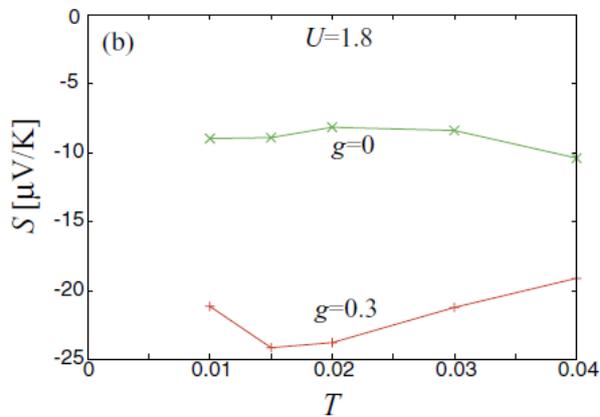


図 4: 熱起電力 \$S\$ の温度依存性

4. 原著論文発表

- *1. H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda and H. Ikuta, "Substrate dependence of the superconducting properties of NdFeAs(O,F) thin films", Solid State Commun. **152**, 735 (2012)
様々な基板上に同一条件でNdFeAs(O,F)の母相及び超伝導薄膜を成膜して特性比較を行った。特に、CaF₂基板で超伝導転移温度の高い薄膜が得られることを示し、格子定数の変化から示唆される格子ひずみとの関係を論じた。
2. D. Nakamura, Y. Imai, A. Maeda, and I. Tsukada, "Superconducting Fluctuation investigated by THz Conductivity of La_{2-x}Sr_xCuO₄ Thin Films", J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 044709 (2012)
3. N. Haberkorn, B. Maiorov, I. O. Usov, M. Weigand, W. Hirata, S. Miyasaka, S. Tajima, N. Chikumoto, K. Tanabe and L. Civale, "Influence of random point defects introduced by proton irradiation on critical current density and vortex dynamics of Ba(Fe_{0.925}Co_{0.075})₂As₂ single crystals", Phys. Rev. B **85**, 014522 (2012)
4. S. Ueda, S. Takeda, S. Takano, and M. Naito, "As-Grown Superconducting SmFeAs(O,F) Thin Films by Molecular Beam Epitaxy", Applied Physics Express (in press)
5. T. Kobayashi, S. Miyasaka and S. Tajima, "Single crystal growth and physical properties of SrFe₂(As_{1-x}P_x)₂", J. Phys. Soc. Jpn. (in press)
6. A. Takemori, S. Saijo, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, A. Nakao, H. Nakao, R. Kumai and Y. Murakami, J. Phys. Soc. Jpn. "Correlation between T_c and Transport Properties in RFeP_{1-x}As_xO_{1-y}F_y", (in press)
7. S. Onari and H. Kontani, "Non-Fermi-liquid transport phenomena and superconductivity driven by orbital fluctuations in iron pnictides: Analysis by fluctuation-exchange approximation", Phys. Rev. B (accepted)

5. 受賞等

今井良宗, 第31回(2011年秋季)応用物理学会講演奨励賞

以上