

超高真空中での電気伝導測定により単層セレン化鉄薄膜の高温超伝導を検出

東京工業大学理学院物理学系の一ノ倉聖助教、平原徹准教授、物質理工学院応用化学系の清水亮太准教授、一杉太郎教授らの研究グループは、単層セレン化鉄（FeSe、用語 1）薄膜の高温超伝導を超高真空（用語 2）中の直接電気伝導測定により検出した。

基板の伝導性を抑制しながら原子レベルで表面を平坦化し、超高真空中で単層 FeSe を成膜。さらに超高真空環境のまま基板の絶縁性が良く保たれている領域を見定め、独立に駆動する 4 つの探針を接触させて低温電気伝導を測定した。その結果、電流が薄膜中のみを流れており、かつ 40 ケルビン（ -233°C ）で明瞭な超伝導転移を示すことが明らかとなった。

超伝導体は強磁場の発生（リニアーマーターカー、MRI など）から量子計算に至る幅広い応用が期待され、高温で転移する超伝導体の探索が続いている。FeSe 単層の超薄膜を酸化物基板上に作製すると、基板からの電子供給によって高温超伝導が発現するが、これまでに報告された超伝導転移温度にはばらつきがあり、統一的な見解が得られていなかった。

●研究の背景

多くの金属は冷却すると、ある温度以下で電気抵抗がゼロになる超伝導現象を示す。転移温度は通常、絶対零度（0 ケルビン、 -273°C ）に近い極低温だが、高温超伝導体と呼ばれる物質群では 70 ケルビン（ -203°C ）以上の比較的高温において超伝導が生じる。この温度は液体窒素のような安価な冷媒で到達できるため、革新的な高機能材料として期待されている。

高温超伝導体には銅酸化物系と鉄系の 2 大物質群があり、どちらも層状の結晶構造をしている。かつて、これらはバルク（塊）状の単結晶として作製されていたが、近年、超高真空環境での薄膜成長技術の進歩により、半導体基板上に大面積の超伝導薄膜を作製できるようになった。

通常の超伝導体の場合は薄膜にすると転移温度が低下してしまう。しかし驚くべきことに、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 基板上に鉄系超伝導体の一種であるセレン化鉄 (図 1) を作製する際、最も薄い単層の厚さ (Se-Fe-Se=セレン・鉄・セレンの 3 層) とするとバルクの超伝導転移温度 8 ケルビン (-265° C) と比べて 30° C 以上高温で超伝導になることが 2012 年に報告された。

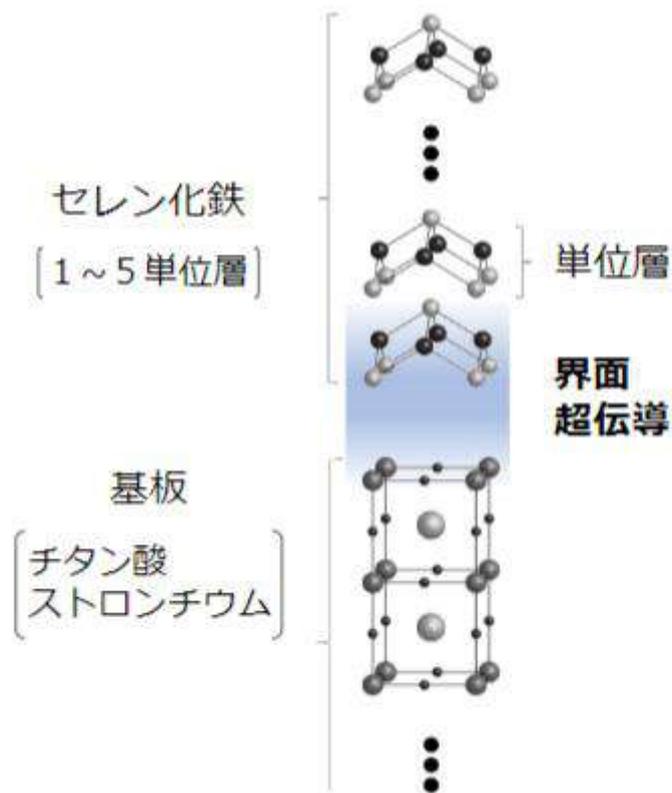


図 1. セレン化鉄薄膜の結晶構造の模式図。セレン化鉄と基板の界面付近において電子移動による高温超伝導が生じていると考えられる。

このような原子層薄膜はむき出しのまま超高真空装置から空气中へ取り出すと直ちに劣化してしまうため、超高真空から取り出さずに表面の電子の状態を調べる電子分光法と、上から保護膜でカバーしたうえで空气中に取り出し基板セレン化鉄単位層チタン酸ストロンチウム 1~5 単位層界面超伝導で電気の流れ

る性質を調べる電気伝導測定の主には2通りの手段によって研究されてきた。

2015年には中国のグループが109ケルビン(-164°C)での高温超伝導を報告した。これは、保護膜を用いずに超高真空中かつ低温で電気伝導を測定するという困難な実験であり、追試した報告はこれまでなかった。また、SrTiO₃基板を流れた電流も同時に検出していたため、常伝導状態の抵抗も低く、原子層厚さの薄膜が示す超伝導転移の特徴を明瞭に観測することはできていなかった。このように、足掛け8年以上にわたりSrTiO₃基板上の単層FeSeの超伝導転移温度に関して、統一の見解が得られていなかったといえる。

●研究成果

東京工業大学の研究グループは下記の3条件を設け、SrTiO₃基板上のFeSe薄膜の研究を行った。

- (1) FeSeの成膜前に超高真空中で基板表面を原子レベルで平坦化する。
- (2) 成膜したFeSe薄膜の超高真空中(その場)での電気伝導測定を行う。
- (3) FeSe薄膜の厚さを変化させ、超伝導特性の膜厚依存性を検証する。

上記の(1)と(2)は相反する要求である。この研究では絶縁性のSrTiO₃基板を用いたが、平坦化のために熱処理を行うと酸素の欠損が生じ、基板が伝導性を持ってしまう。そこで本研究では、酸素欠損を基板の片方の端に集め、さらに図2aに示す「独立駆動4探針電気伝導測定装置」を用い、酸素欠損が生じていない絶縁性の保たれた領域を選んで電気伝導測定を行った(図2b)。

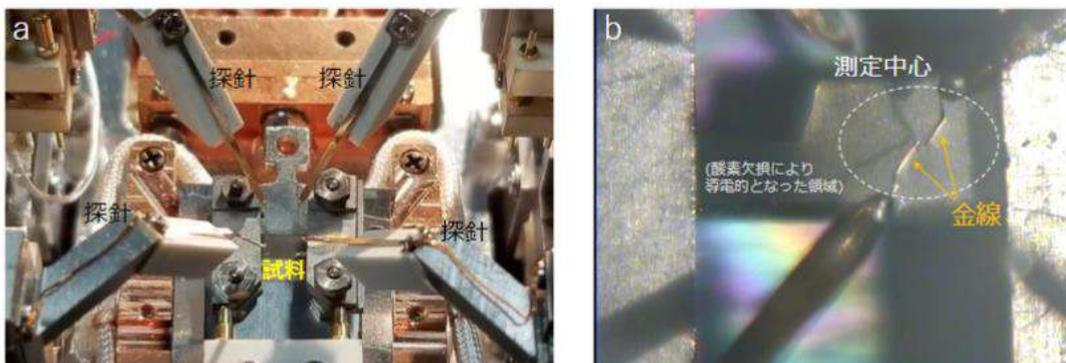


図2. (a)独立駆動4探針電気抵抗測定装置の写真。4本の探針をそれぞれ独立に動かすことができる。(b)実際の電気伝導測定中の試料と探針の拡大画像。基板上で、左よりの黒ずんだ部分は酸素欠損が蓄積して導電性がある領域である。

そこで独立駆動機構を用いて右寄りの領域で測定を行っている。この写真では2本の探針を試料に接触させており、先端の金線がよく見える。

まず、常伝導状態で探針間の距離を変化させて測定を行うことで、今回の実験では電流が基板には流れていないことを確認することができた。そして液体ヘリウム（用語7）を用いて装置を冷却した。その際、熱収縮によって探針と試料の接触が変化する影響を、探針先端の材料として金を用いることで軽減した。その結果、図3に示すように40ケルビン（ -23°C ）で急激な電気抵抗の減少、すなわち超伝導転移が生じる様子を明瞭に観測することができた。

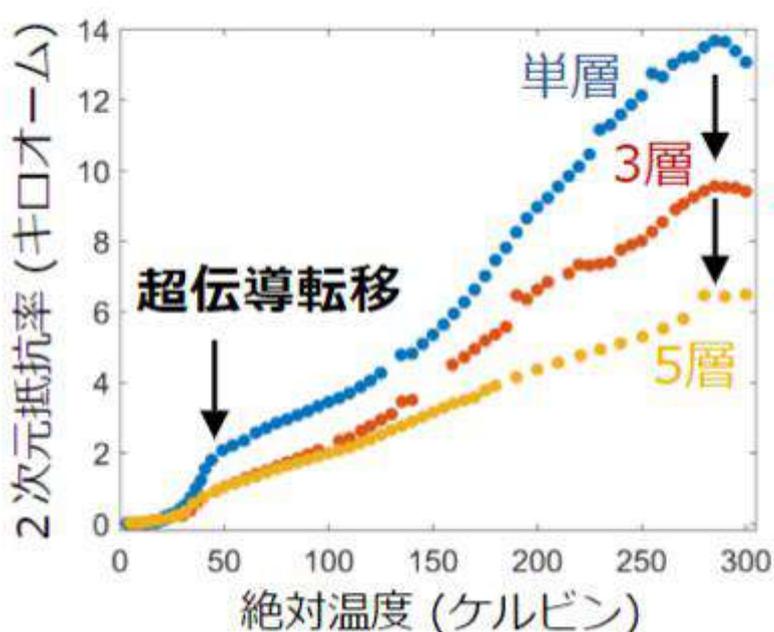


図3. セレン化鉄超薄膜（厚さ：単層、3層、5層）の電気抵抗の温度依存性。40ケルビンでの急激な抵抗変化が超伝導の発現を意味している。また、この転移温度は5層まで変化しないことがわかった。

2015年の中国のグループの報告では基板の伝導を同時に検出していたため超伝導転移による抵抗変化が小さく、再現性に疑問が持たれていたが、本研究では2キロオームに渡る明確な抵抗変化を観測した。これは酸素欠損の影響を十分に抑制し、基板の影響を排除できたことによる、より明確な超伝導転移の証拠である。さらにFeSe薄膜の膜厚を増やしたところ、膜厚が3層、5層でも転移温度が40ケルビン程度の超伝導を観測した。このように厚さによらず転移温度が一

定であることは、図1のように高温超伝導がFeSeそのものよりもFeSeとSrTiO₃基板との界面で生じていることを裏付けている。

今回の転移温度は40ケルビン止まりだったが、むしろこれまでの超伝導転移温度のばらつきの議論に重要な知見を与えている。先行研究と本研究の結果を俯瞰的にみると、転移温度は測定手法や保護膜の有無よりも基板の導電性に応じて変化している傾向があった。導電性基板では不純物ドーピングにより基板全体に電子が供給されているが、その電子が界面に蓄積し、転移温度の上昇に寄与している可能性が示唆される。

【用語説明】

(1) セレン化鉄(FeSe) : 2008年に東京工業大学の細野秀雄名誉教授の研究グループが発見した鉄系超伝導体の中で一番単純な結晶構造を持つ物質で、高温超伝導の起源の解明に有用であると言われている。

(2) 超高真空 : 通常の大気圧より低い圧力の気体で満たされた空間の状態のこと。魔法瓶の断熱などで真空は広く用いられるが、本研究で用いた超高真空状態では宇宙空間に匹敵するほど気体の密度が小さい。

論文情報

タイトル : Interfacial Superconductivity in FeSe Ultrathin Film on SrTiO₃ Probed by in situ Independently-Driven Four-Point-Probe Measurements

雑誌 : Physical Review Letters

DOI : 10.1103/PhysRevLett.124.227002

日本語原文

<https://www.titech.ac.jp/news/2020/047226.html>