

# 電気二重層トランジスタを用いた FeSe の膜厚・キャリア制御と高温超伝導

金属材料研究所 野島 勉 (nojima@imr.tohoku.ac.jp)  
塩貝 純一  
塚崎 敦

## 1. はじめに

鉄ニクタイト、鉄カルコゲナイド層を伝導層に持つ、いわゆる鉄系超伝導体は、銅酸化物に次ぐ高い超伝導転移温度  $T_c$  を示すことや、通常磁性を連想させる Fe 原子が超伝導の中心を担うことといった特異性から、その物性研究が広く進展してきた [1-5]。数多くある鉄系超伝導体の中で、最も単純な結晶構造を持つ FeSe は (図 1(a))、バルクでの  $T_c$  は約 9 K と比較的低いものの、圧力[6-8]、薄膜化[9]、インターカレーション[10, 11]により超伝導特性が大きく変化すること、ネマティック電子状態や BCS-BEC クロスオーバー等の特徴ある物性を示すことから [12-14]、様々な手法で多様な研究が展開されている。

上記に加え FeSe において注目すべき特性として、この物質の極薄膜における高  $T_c$  化が挙げられる。2012 年に、分子線エピタキシー法 (MBE 法) によって SrTiO<sub>3</sub> (001) 基板上に成長した、FeSe の単原子層膜において、*in-situ* での走査型トンネル分光 (STM) や角度分解光電子分光 (ARPES) で測定された超伝導ギャップから、 $T_c$  が約 65 K と見積もられることが中国のグループを中心に報告された [15-20]。また、FeSe 単原子層上に FeTe/Si (非超伝導体) の保護層を堆積した試料で行なわれた *ex-situ* での電気輸送測定では、オンセット  $T_c \sim 40$  K の超伝導転移が観測されている [15, 16, 21, 22]。高  $T_c$  の起源として、発見当初から、SrTiO<sub>3</sub> 基板からの FeSe 層への電子移動 [16, 19, 23]、FeSe に比べ格子定数の大きな SrTiO<sub>3</sub> を用いたことによる格子歪みとバンド構造の変化 [17, 18]、SrTiO<sub>3</sub> 基板との電子格子相互作用 [24]、といった FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 界面の特殊性に着目した事項が提案されている。しかしながら、限られた条件下での報

告例のため、高  $T_c$  化のための本質的な条件は未だ議論の最中である。我々は、後述する電気二重層トランジスタ (Electric-double-layer transistor: EDLT) が有する機能である、静電的キャリアドーピングと電気化学的エッチングを組み合わせた新たな実験手法を開発し、FeSe 薄膜における超伝導転移の基板材料、膜厚、および電場 (キャリアドーピング) 依存性を系統的に評価するとともに高  $T_c$  化条件の検証を行った。その結果、これまでの報告例の再現だけでなく、その発現機構に対して新たな知見を得たので、その結果を報告する [25]。

## 2. 電気二重層トランジスタの多機能性

EDLT は、金属-絶縁体-半導体型電界効果トランジスタ (FET) の絶縁体部分を、イオン液体や電解液といったイオンを含む液体に置き換えたデバイスである。この構造において、試料とゲート電極の間にゲート電圧  $V_G$  を印加することにより、イオン液体中の正負イオンがそれぞれゲート電極表面と試料表面に接近し、電気二重層と呼ばれる非常に薄い擬似的な平行コンデンサ構造を形成する (図 1(b))。その厚さはイオン液体もしくは溶媒のサイズ (0.5~1 nm 程度) であるため、わずか数 V の  $V_G$  を印加するだけで、数 10 MV/cm という強力な表面電場を生じる。EDLT では、この強電場によって、通常の FET に比べ 2 桁ほど大きな  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> 以上のキャリア濃度を静電的に誘起できる。実際、この手法を用いて、様々な電場誘起超伝導が報告されている [26-32]。

一方で、静電的キャリア誘起のための条件を超える高い  $V_G$  や高温領域で生じる、イオン液体と試料との電気化学反応も EDLT の特徴の一つと言える

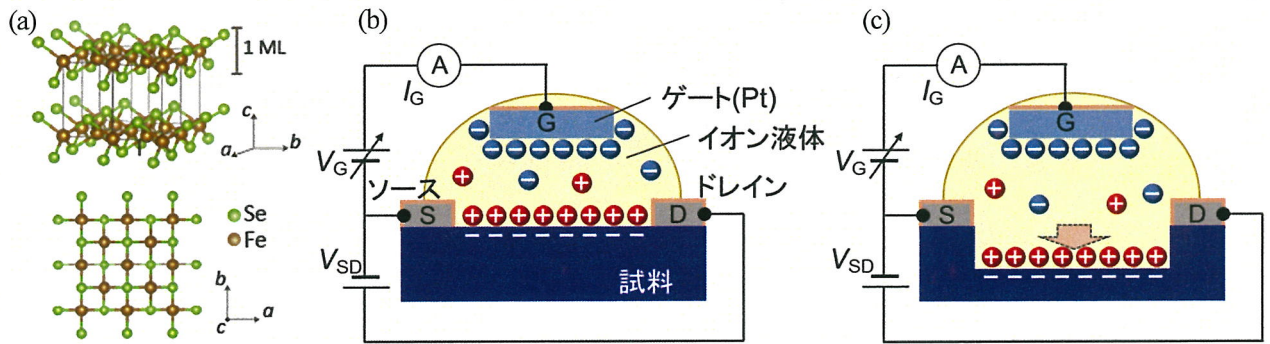


図1. (a)FeSeの結晶構造。(b)静電的キャリアドーピング時、(c)電気化学的エッチング時における)電気二重層トランジスタの模式図。

[33-35]。この電気化学反応の形態はイオン液体と対象物質の組み合わせによって様々であるが、FeSeの場合には、FeSe層間の弱いファンデルワールス結合に起因してエッチングとして作用するのではないかと、という直感が研究当初からあり、実際に本研究で確認された(図1(c))。したがって、この電気化学的エッチングをうまく利用することで、単一試料で厚さを制御しながら、電気伝導測定を含めた種々の物性測定を行うことが原理的に可能となる。

### 3. キャリア・膜厚制御の実験方法

実験に用いたFeSe EDLTデバイス用の試料には、パルスレーザー堆積法で作製した初期膜厚13-18 nmのFeSe薄膜を用いた。基板材料依存性を調べるため、これまで報告のあるSrTiO<sub>3</sub>(001)に加え、MgO(001)基板の薄膜試料も用意した。X線回折結果より、試料はどちらの基板においてもc軸配向しており、通常の回折ピークに加えて、膜厚に依存したラウエフリンジも観測された。よって初期条件として、相応に平坦な薄膜を得ることができた。

これらの薄膜を電気抵抗が測定できるよう整形・端子付けした後、Pt板ゲート電極とイオン液体(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: DEME-TFSI)を組み合わせると図1(b)のようなEDLTデバイスを作製した。

EDLTを用いた静電的キャリア制御および電気化学的エッチング(膜厚制御)の使い分けは、図2に示すV<sub>G</sub>-温度相図に基づいて行った。図2中の太破線は電気化学反応が顕著になるゲート閾電圧V<sub>th</sub>を示す。静電的キャリア制御を行う場合には、V<sub>th</sub>(T)

曲線より低温・低電圧側の領域内(図2中緑色背景)でV<sub>G</sub>を制御する。一方、電気化学的エッチングを行う場合には、V<sub>th</sub>(T)曲線より高温・高電圧側の領域内(第3図(b)中青色背景)にT又はV<sub>G</sub>を制御すればよい。本研究では一貫して、静電的キャリア制御をT=220 KでV<sub>G</sub>を変化させることにより、電気化学エッチングをV<sub>G</sub>=5 VでTを245 K付近まで上昇させて一定時間保持することにより、それぞれ行った。エッチング中の膜厚の変化Δdは、保持時間中のI<sub>G</sub>を時間積分した積算電荷量Qに比例すると仮定して見積もった。実際に完全にエッチングした場合の単位面積当たりのΔdとQの関係は定量的に再現性があること、またエッチングの途中で一旦試料を取り出し、X線回折のラウエフリンジ周期変化から見積もったΔdとQの関係も上記に従うことを確認している。

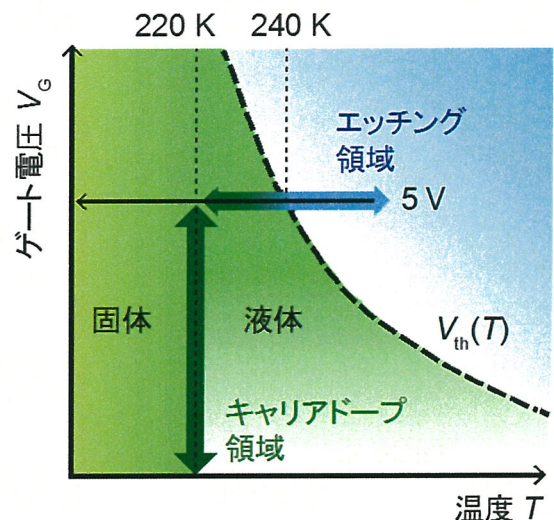


図2. EDLTデバイス動作に関するゲート電圧(V<sub>G</sub>) vs. 温度(T)相図。

## 4. 実験結果と考察

### 4-1. FeSe EDLT における超伝導転移の膜厚依存性

図 3(a)に、SrTiO<sub>3</sub> 基板上的 FeSe に対する各膜厚  $d$  での面抵抗の温度依存性  $R_s(T)$  を示す ( $R_s(T)$  は 100 K での値で規格化してある)。ここで各  $R_s(T)$  測定は  $V_G = 5$  V に固定して  $T = 245$  K でのエッチングの度合いを小刻みに制御しながら、その都度、行った。初期膜厚 (13 nm) の状態では、バルクでの FeSe の超伝導転移を反映した電気抵抗値の低下がオンセット温度  $T_c^{\text{on}} = 8$  K 付近で観測される。 $d$  の減少とともに、金属性が向上 ( $R_s(T)/R_s(100\text{ K})$  の傾きが増大) し、 $d \cong 10$  nm において  $T_c^{\text{on}} \sim 30$  K を持つ高温超伝導のみを示す一段の転移となる。その後、 $d$  のさらなる減少とともに、金属性および  $T_c^{\text{on}}$  はさらに上昇し、やがて単原子層厚さに相当する  $d \cong 0.6$  nm において  $T_c^{\text{on}} = 43$  K となり、約 30 K でのゼロ抵抗が観測される。 $d \cong 0.6$  nm での振る舞いは、FeTe/Si 層をキャップ層にもつ FeSe の MBE 単原子層膜での報告結果とほぼ一致する[15, 16, 21, 22]。よって、エッチングというトップダウン的手法を用いても、MBE 法というボトムアップ的手法で得られた結果を再現できることが実証された。図 3(a)で注意したいのは、電場をかけた状態では  $d \leq 10$  nm の厚膜において、すでに高温超伝導と言える振る舞いが観測されている点である。これは本研究において得られた新しい知見である。

驚くべきことに MgO 基板上的 FeSe においても  $d$  の減少とともに金属性の向上と  $T_c^{\text{on}}$  の上昇が起こり、やがて  $d \cong 0.6$  nm において  $T_c^{\text{on}} = 39$  K (ゼロ抵抗 30 K) の超伝導転移が観測された。これまで、FeSe 単原子層の高温超伝導に関する主たる報告例は SrTiO<sub>3</sub> もしくは Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 基板上的 FeSe 膜であることから、高い  $T_c$  を発現させる要因として SrTiO<sub>3</sub> 自身の特性や FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 界面の特異性に着目した議論が数多くなされてきた [24]。よって図 3(b)の結果は、FeSe の高温超伝導に関するこれまでの先入観に修正を与える重要な結果といえる。

### 4-2. FeSe の高温超伝導の電界効果

§ 4-1 の実験では、常に  $V_G = 5$  V が印加されてお

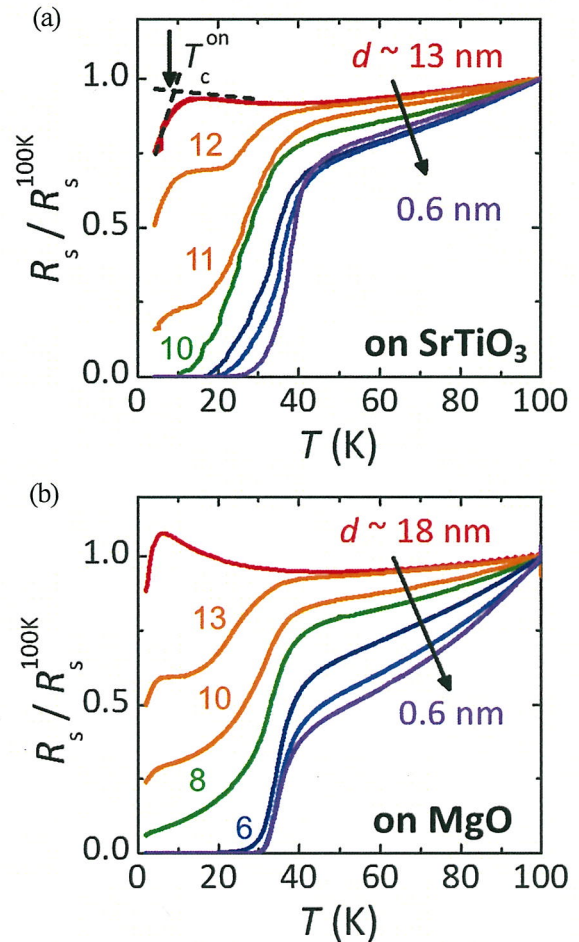


図 3. 各膜厚 (エッチング状態) における FeSe の面抵抗  $R_s$  の温度依存性 (100 K の  $R_s$  の値で規格化)。 (a) SrTiO<sub>3</sub> 基板上、(b) MgO 基板上的 FeSe EDLT のデータ。文献 [25] より転載。

り、エッチングによって  $d$  が減少した後も、電場が印加された静電的電子ドープ状態が維持されていた。そこで高温超伝導状態における正味の電界効果を調べるため、エッチングの生じない  $T = 220$  K で  $V_G$  を変化させて電荷量を調整しながら  $R_s(T)$  測定を繰り返した。図 4(a)に SrTiO<sub>3</sub> 基板上的  $d \cong 0.6$  nm の FeSe 薄膜に対する  $R_s(T)$  の  $V_G$  履歴をそれぞれ示す。この試料では  $V_G$  を 5 V、3 V、0 V と順に変化させても、超伝導転移の様子はほとんど変化しない。この結果は、一旦単原子層厚さになると、電界を印加しない状態でも、高  $T_c$  を得るために必要な電子キャリアが FeSe 中にドープされていることを表している。特に  $V_G = 0$  V でも高い  $T_c^{\text{on}} = 46$  K が維持される現象は、これまで報告されてきた MBE 法による SrTiO<sub>3</sub> 基板上的 FeSe 単原子層膜の結果を再現したと捉える

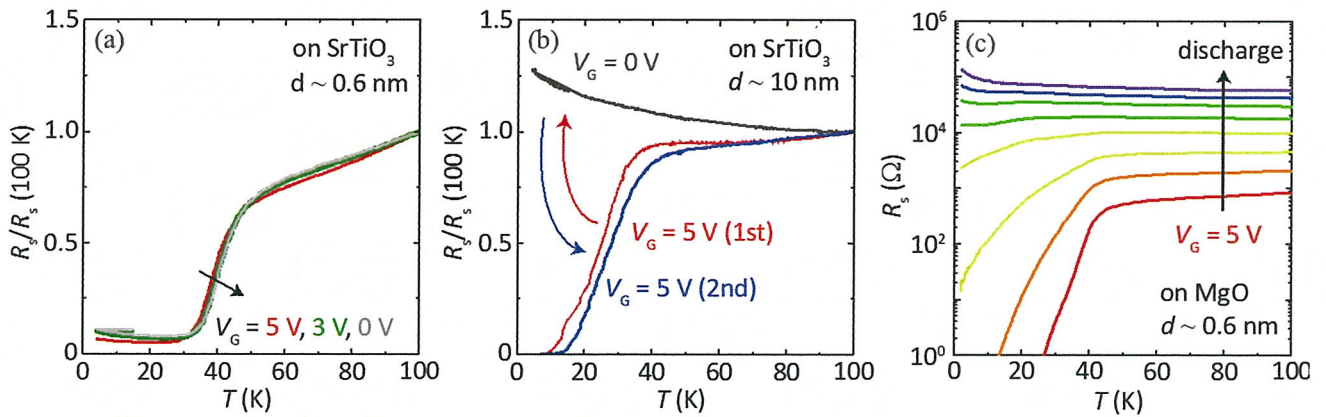


図4.  $T=220\text{ K}$  でのゲート電圧  $V_G$  の変化による面抵抗  $R_s(T)$  の変化の履歴。(a) SrTiO<sub>3</sub> 基板上的の厚さ 0.6 nm の FeSe 薄膜 ( $V_G=5\text{ V} \rightarrow 3\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$  と変化)。(b) SrTiO<sub>3</sub> 基板上的の厚さ 10 nm の FeSe 薄膜 ( $V_G=5\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow 5\text{ V}$  と変化)。(c) MgO 基板上的の厚さ 0.6 nm の FeSe 薄膜に ( $V_G=5\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$  と連続変化)。文献 [25] より転載。

ことができる。

一方、図 4(b) に示す比較的厚い  $d \cong 10\text{ nm}$  の試料では、 $V_G$  を 5 V から 0 V に減少させることにより、 $R_s(T)$  は絶縁体的なふるまいに転じる。その後、再度  $V_G=5\text{ V}$  を印加すると、最初の  $V_G=5\text{ V}$  の場合とほぼ同じ  $T_c^{\text{on}} \sim 40\text{ K}$  の超伝導転移が観測される。この結果は、試料がある程度厚い場合には、単原子層の場合と異なり、電界効果によって高温超伝導が引き起こされることを意味する。

図 4(c) に MgO 基板上的の  $d \cong 0.6\text{ nm}$  の FeSe 薄膜における  $R_s(T)$  の電界効果を代表例として示す。 $V_G=5\text{ V}$  で蓄積した電荷を  $T=220\text{ K}$  近傍、 $V_G=0\text{ V}$  の状態で徐々に放電させ、その都度  $R_s(T)$  測定を行った。蓄積された電荷の減少とともに超伝導体から絶縁体へと転移することがわかる。したがって、MgO 基板上的の FeSe 膜で観測される高温超伝導は、電界効果による電子ドーピングのみ誘起されることがわかる。他の  $d$  においても同様な結果が得られた。特に単原子層厚さの FeSe ( $d \cong 0.6\text{ nm}$ ) において、電界効果なしでは超伝導が発現しないことは、SrTiO<sub>3</sub> 上の FeSe 単原子層膜の結果と良い対比を成す。これは SrTiO<sub>3</sub> の場合は底面の基板からも FeSe への電子ドーピングが起こることを意味する [16, 23]。

#### 4.3. EDLT 実験からの知見と高温超伝導の起源

本研究により、

(1) SrTiO<sub>3</sub> と MgO の両基板上で同様な  $T_c \sim 40\text{ K}$  級の高温超伝導が電界効果により実現できる

(2) 単原子層より十分厚い状態でも電界効果により高温超伝導は誘起可能である

(3) SrTiO<sub>3</sub> 上の FeSe 単原子層膜のみが電界効果なしでも高温超伝導化する

という知見が新たに得られた。特に(1)(2)はごく最近報告されている、MBE FeSe 薄膜 [36] や FeSe EDLT [37, 38] における、比較的厚い試料における高温超伝導の観測例とも整合する。以上のことは、FeSe の 40 K 級高温超伝導の発現には、当初提案された基板や厚さの特異性より、むしろ電子ドーピング、もしくはこれに付随する電子構造の変化が最も重要な寄与をしていることを示唆する。

ここで我々の試料でどのように高温超伝導が発達するかを考察する。バルクの FeSe は最も単純には、図 5 の点線で模式的に示す、ブリルアンゾーン中心の  $\Gamma$  点周りのホールポケットとゾーンコーナーの M 点周りの電子ポケットが電気伝導を担う半金属である。一方、ARPES で報告される高温超伝導を示す FeSe (単原子層) / SrTiO<sub>3</sub> では、バンドが低エネルギー側へシフトし、その結果、 $\Gamma$  点周辺のホールポケットがなくなり、M 点周辺の電子面が増大した電子状態が実現している (第 5 図の実線) [17-20]。本研究で高温超伝導が現れる厚さでは、電界効果による電子ドーピングにより、この M 点周辺の電子面が増大した電子状態が試料全体にわたって実現されていると考えることは妥当であろう。つまりキャリア数の少ない FeSe での電界効果の有効深さは少なくとも MgO の 6 nm 程度 (10 ユニットセル) に及ぶと推測

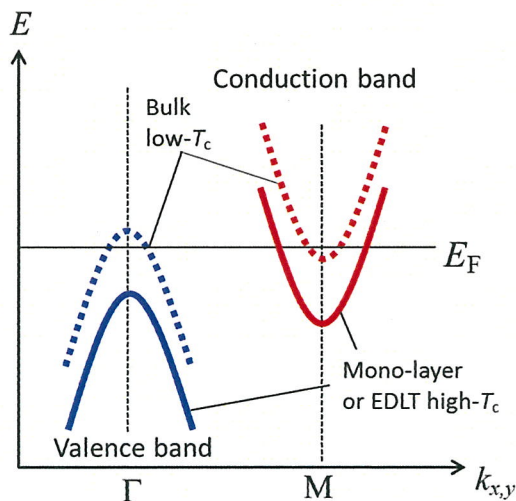


図5. FeSeのフェルミエネルギー近傍の簡略化したバンド構造の模式図。点線はバルク FeSe, 実線は高温超伝導を示す FeSe 原子層と FeSe EDLT の報告例と予想を示す。

される。一方、エッチングの進んでいない厚い状態では、強い電場がかかる領域は表面付近に限られるため、内部にはバルクと同様な半金属的な電子状態が残って、薄膜試料全体としては高温超伝導が安定しない（発達できない）、と考えると実験結果をうまく説明できる。さらに SrTiO<sub>3</sub> 基板の試料では基板と試料の界面近傍でも、電荷移動の効果により M 点近傍の電子面が発達し MgO の場合に比べ厚い試料(10 nm)でも高温超伝導が実現されると考えると、基板依存性の実験結果が説明可能である。

## 5. まとめ

本研究では、電気二重層トランジスタのもつ多機能性（静電的キャリアドーピングと電気化学的エッチング）を用いることにより、FeSe 極薄膜における高温超伝導の理解に向けた新たなアプローチを行った。本手法を用いて FeSe の超伝導転移の試料膜厚、基板材料、電場（電子ドーピング）依存性を系統的に明らかにすることにより、これまで提案されてきた SrTiO<sub>3</sub> 基板の特異性や1ユニットセルという膜厚自体は転移温度 40 K を超える FeSe の高温超伝導の本質ではなく、電界効果や電荷移動によって起こる電子ドーピングとそれに伴うバンド変調が、超伝導発現に重要な寄与を与えることが明らかになった。今後本手法を用いた更なる電子ドーピングやホール効果等の他の物性

測定を系統的に進めることで、FeSe の高温超伝導機構の本質に迫れるものと期待している。

## 謝辞

本研究は金属材料研究所 伊藤恭太、三橋駿貴両氏との共同研究である。また低温物質科学実験室の田中駿、大内拓両氏にも多大な実験協力をしていただいた。本研究の一部は科研費特別推進研究(25000003)、新学術領域研究(22103004)、挑戦的萌芽研究(15K13354)の助成を受けた。

## 参考文献

- [1] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 062001.
- [2] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 1589.
- [3] S. Haindl, *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **77** (2014) 046502.
- [4] H. Hosono and K. Kuroki, *Physica C* **514** (2015) 399–422.
- [5] F.-C. Hsu *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** (2008) 14262.
- [6] S. Medvedev *et al.*, *Nat. Mater.* **8** (2009) 630.
- [7] Y. Mizuguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 152505.
- [8] S. Margadonna *et al.*, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 064506.
- [9] Y. Imai *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) 1937.
- [10] J. Guo, *et al.*, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 180520.
- [11] M. Burrard-Lucas *et al.*, *Nat. Mater.* **12** (2013) 15.
- [12] T. M. McQueen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 057002.
- [13] T. Imai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 177005.
- [14] S. Kasahara *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** (2014) 16309.
- [15] Q.-Y. Wang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **29** (2012) 037402.
- [16] W. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 060506(R).
- [17] D. Liu *et al.*, *Nat. Commun.* **3** (2012) 931.
- [18] S. Tan *et al.*, *Nature Mater.* **12** (2013) 634.
- [19] S. He *et al.*, *Nat. Mater.* **12** (2013) 605.

- [20] X. Liu *et al.*, Nat. Commun. **5** (2014) 5047.
- [21] Y. Sun *et al.*, Sci. Rep. **4** (2014) 6040.
- [22] W.-H. Zhang *et al.*, Chin. Phys. Lett. **31** (2014) 017401.
- [23] J. He *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111** (2014) 18501.
- [24] J. J. Lee *et al.*, Nature **515** (2014) 245.
- [25] J. Shiogai *et al.*, Nat. Phys. **12** (2016) 42.
- [26] K. Ueno *et al.*, Nat. Mater. **7** (2008) 855.
- [27] K. Ueno *et al.*, Nat. Nanotech. **6** (2011) 408.
- [28] J. T. Ye *et al.*, Nat. Mat. **9** (2010) 125.
- [29] J. T. Ye *et al.*, Science **338** (2012) 1193.
- [30] K. Ueno *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 032001.
- [31] A. T. Bollinger *et al.*, Nature **472** (2011) 458.
- [32] X. Leng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 027001.
- [33] H. Yuan *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 18402.
- [34] K. Ueno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 252107.
- [35] T. Nojima *et al.*, Phys. Rev. B **84** (2011) 020502(R).
- [36] Y. Miyata *et al.*, Nat. Mater. **14** (2015) 775.
- [37] B. Lei *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116** (2016) 077002.
- [38] K. Hanzawa *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113** (2016) 3986.