

機械的に剥離した歪みフリーFe(Se,Te)薄膜の超伝導特性

日大生産工(院)¹, 日大生産工², 物材研³, カールスルーエ工科大⁴, CNR-SPIN⁵
○増田 廉¹ 飯田 和昌² 松本 凌³ 高野 義彦³ Kai Walter⁴
Alexandra Jung⁴ Jens Hänisch⁴ Alberto Martinelli⁵

1. 諸言

鉄系超伝導体は2008年に発見されて以降、精力的に研究されている¹⁾。鉄系超伝導体群の中でも11系と呼ばれるFeSeやFe(Se,Te)は伝導層のみで構成され、最も単純な構造を有する。そのため、鉄系超伝導体の特性を支配している要因を抽出しやすいと考えられる。

鉄系超伝導薄膜は成長させる基板との格子、あるいは熱膨張係数の不整合により、超伝導転移温度 T_c が大きく変化することが報告されている²⁾。また T_c だけでなく、上部臨界磁場 H_{c2} も歪により大きく変化することが報告されている³⁾。

一般に、無歪み試料として比較対象とされるのは、同じ組成と仮定されたバルク単結晶である⁴⁾。しかし、薄膜は非平衡状態で成長するため、平衡に近い状態で成長したバルク単結晶との比較は適切でない。理想的な比較対象物質は同一の成長条件で作製した薄膜を基板から分離させたフリースタンディング薄膜である。

そこで、本研究ではFe(Se,Te)薄膜を基板から機械的に剥離させた薄膜と劈開させた薄膜を作製し、それらの構造と超伝導特性を評価した。特に、 H_{c2} の傾きである dH_{c2}/dT は他の鉄系超伝導体でも報告されているように T_c に比例することがわかった。これはFe(Se,Te)が $s\pm$ 波であることを強く示唆する結果である。

2. 実験方法および評価方法

2.1 Fe(Se,Te)薄膜の作製手法

本研究では10 mm×10 mmのSrTiO₃(001)(以下、STOとする)基板を使用した。基板をクリスタルカッターで5 mm×5 mmにカットし、さらにアセトンに浸し超音波洗浄を行った。薄膜作製にはパルスレーザー堆積(PLD)法を用いた。レーザーはKrFエキシマレーザー(波長248 nm)、エネルギー密度は1.2 J/cm²に固定した。本研究で使用したPLD用ターゲットの諸元をTable 1に示す。

はじめに、CeO₂中間層を約20 nm成膜した。成膜条件は酸素圧 $p_{O_2}=1$ Pa、基板温度は600°C、周波数は1 Hzとした。冷却後、CeO₂中間層付基板を超高真空チャンバー(ベース圧力 1×10^{-7} Pa)に移動させ、Fe(Se,Te)薄膜を成長させた。成膜条件は基板温度300°C、周波数は5 Hzとした。Table 1. The PLD targets of CeO₂ and Fe(Se,Te) used in this study.

目的層	膜	ターゲット
中間層	CeO ₂	焼結体(豊島製作所)
超伝導層	FeSe _{0.5} Te _{0.5}	溶融凝固法 ⁵⁾ (CNR-SPIN)

2.2 フリースタンディング薄膜の作製手法

作製した薄膜から二通りの方法でフリースタンディング薄膜を得た。一つ目はカミソリの刃を用いる手法である。カミソリの刃をFe(Se,Te)薄膜の角に当てることで超伝導層が剥離し、フリースタンディング薄膜を得た。二つ目はエポキシ樹脂を用いる手法である。石英基板上にエポキシ樹脂を塗布、Fe(Se,Te)薄膜を貼り付けてエポキシ樹脂を十分に固化させるために10時間保持した。その後、基板を剥がすことで超伝導層が劈開し、フリースタンディング薄膜を得た。以降、剥離した薄膜をFilm B、劈開した薄膜をFilm Cとする。

2.3 微細構造の評価

薄膜の微細構造を調べるため、走査電子顕微鏡を用いた。

2.4 X線回折法による結晶構造評価

薄膜の異相及び格子定数を調べるため、名古屋大学にあるX線回折装置(rint2000, 理学電気)を用いた。X線源はCu-K α (波長1.542 Å)を用い、測定範囲は $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ とした。

2.5 電気抵抗の温度依存性

作製した薄膜にマスクを施し、スパッタリング装置(サンヨー電子)で金を蒸着させた。その後、直流(DC)抵抗サンプルパックに両面テープ

Superconducting properties of the mechanically exfoliated strain-free
Fe(Se,Te) film

Len MASUDA, Kazumasa IIDA, Ryou MATSUMOTO, Yoshihiko TAKANO
Kai WALTER, Alexandra JUNG, Jens HÄNISCH and Alberto MARTINELLI

を張り付け、その上に薄膜を固定した。4つの電極パット（それぞれI⁺, I⁻, V⁺, V⁻）と薄膜部分にアルミ線を置き、銀ペーストで固定した。

電気抵抗の温度依存性は、物質材料研究機構・ナノフロンティア超伝導材料グループにある物理特性測定システムPPMS(Quantum Design Japan)を用いて評価した。測定温度範囲は5 K ≤ T ≤ 30 Kで温度スweepは、2 K/min.とした。また、試料の c 軸平行に磁場を印加した状態で測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 Fe(Se,Te)薄膜の結晶構造評価

X線回折測定の結果をFig. 1に示す。Fig. 1から、単相かつ c 軸配向したFe(Se,Te)薄膜が成長したことがわかる。As-grown 薄膜と比較して、Film B, Film Cの00 l ピークの回折強度が弱いのは、基板からFe(Se,Te)が剥がれ落ち、回折に寄与する体積割合が減少したためだと考えられる。Film BはCeO₂の00 l ピークの回折強度が変化していないことから、Fe(Se,Te)はCeO₂中間層から剥離したと考えられる。Film CはFe(Se,Te)の00 l ピークのみが観測されるため、Fe(Se,Te)のみが劈開したと言える。また、Film B, Film Cの00 l ピークはAs-grown 薄膜に比べて高角側にシフトしていることがわかる。これは面内歪みが緩和され、ポアソン効果によって c 軸長が短くなったためだと考えられる。Film B, Film Cの c 軸長はそれぞれ5.982 Å, 5.975 Åであり、どちらもバルク単結晶の c 軸長5.965 Å⁴⁾に近い値を示した。

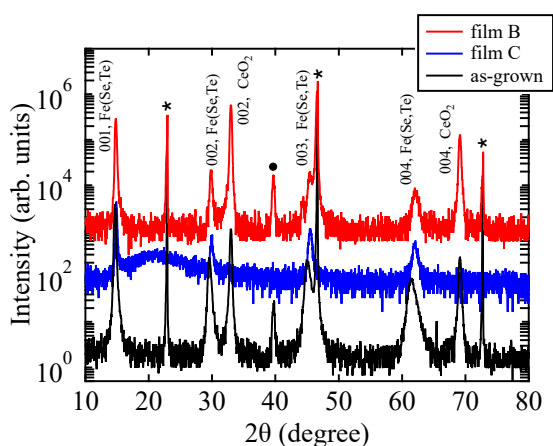


Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of Fe(Se,Te) grown on CeO₂-buffered SrTiO₃: film B, film C and as-grown. The respective symbols “*” and “•” indicate the SrTiO₃ substrate and the sample holder.

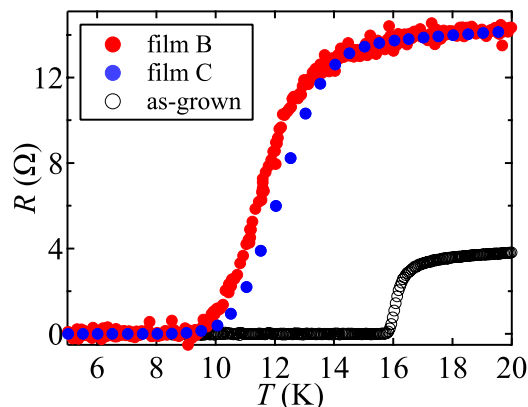


Fig. 2 Temperature dependencies of the resistance of Fe(Se,Te) grown on CeO₂-buffered SrTiO₃: film B, film C and as-grown.

Table 2. T_c and c -axis lattice parameters of Fe(Se,Te) grown on CeO₂-buffered SrTiO₃: as-grown, film B, film C, and bulk crystal⁴⁾.

Sample	T_c (K)	c (Å)
As-grown	17	6.027
Film B	14	5.982
Film C	15	5.975
Bulk ⁴⁾	14	5.965

3.2 電気抵抗測定結果

電気抵抗の温度依存性をFig. 2に示す。as-grown 薄膜の T_c は約17 Kを示したのに対し、film B, film Cは約14 K, 約15 Kを示した。なお、この値は同じ組成比を持つバルク単結晶の T_c である14 K⁴⁾に近い。

作製した薄膜の c 軸長と T_c をTable 2に示す。 c 軸長と T_c からFilm BとFilm Cは歪みのない薄膜と結論できる。

3.3 薄膜の H_{c2}

常伝導状態の抵抗の50%を H_{c2} とした。それぞれの試料における H_{c2} の比較をFig. 3に示す。なお規格化温度でプロットした。歪みがあるAs-grown 薄膜が最も高い H_{c2} を示した。一方、Film Bとfilm Cは H_{c2} が低く、ほぼ同じ傾きを示した。

次に、 H_{c2} の傾きを T_c でプロットした結果をFig. 4に示す。比較のため、FeSe_{0.7}Te_{0.3}のデータも示す。 H_{c2} の傾きが T_c でスケールされることがわかる。

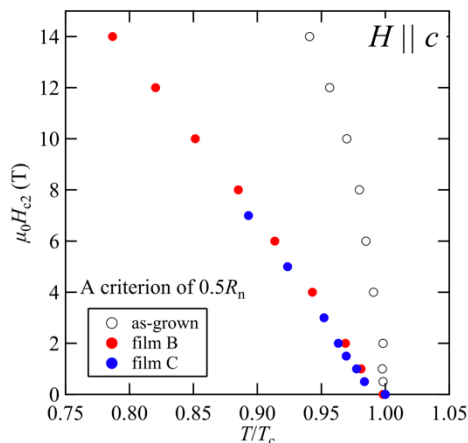


Fig. 3 Comparison of upper critical field H_{c2} .

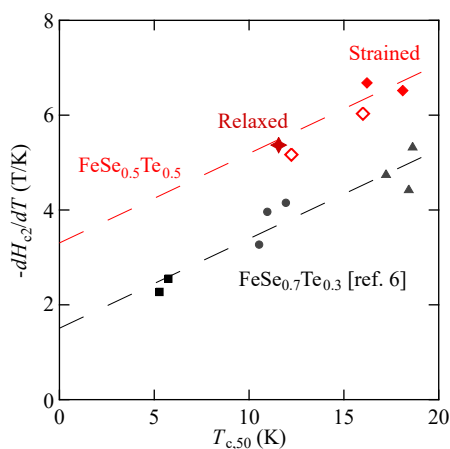


Fig. 4 The slope of H_{c2} for various Fe(Se,Te) as a function of T_c .

この結果は、Kogan が報告したように、比熱の飛びである ΔC が T_c^3 に比例するのと同様に $-\left.\frac{dH_{c2}}{dT}\right|_{T=T_c} \propto T_c$ の関係が成立し、鉄系超伝導体でユニバーサルに観測される⁷⁾。すなわち Fe(Se,Te) が $s_{\pm}$ 波であることを強く示唆する結果である。

4. 結言

本研究では、2つの手法により歪みフリー Fe(Se,Te) 薄膜の作製を行い、それらの物性を評価した。 c 軸長と T_c から、2つの手法で作製した薄膜には歪みがないと結論できる。なお、エポキシ樹脂を用いた手法が再現性に優れていた。

dH_{c2}/dT は他の鉄系超伝導体でも報告されているように T_c に比例することがわかった。これは Fe(Se,Te) が $s_{\pm}$ 波であることを強く示唆する結果である。

参考文献

- 1) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- 2) S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides, *Phys. Rev. B* **80**, 064506 (2009).
- 3) C. Tarantini, A. Gurevich, J. Jaroszynski, F. Balakirev, E. Bellingeri, I. Pallecchi, C. Ferdeghini, B. Shen, H. H. Wen, and D. C. Larbalestier, *Phys. Rev. B* **84**, 184522 (2011).
- 4) K. Terao, T. Kashiwagi, T. Shizu, R. A. Klemm, and K. Kadowak, *Phys. Rev. B* **100**, 224516 (2019).
- 5) A. Palenzona, A. Sala, C. Berinini, V. Braccini, M. R. Climberle, C. Ferdeghini, G. Lamura, A. Martinelli, I. Pallecchi, G. Romano, *Supercond. Sci. Technol.* **25** 115018(2012).
- 6) F. Yuan, V. Grinenko, K. Iida, S. Richter, A. Pukenas, W. Skrotzki, M. Sakoda, M. Naito, A. Sala, and M. Putti, *New J. Phys.* **20** 093012 (2018).
- 7) V. G. Kogan, *Phys. Rev. B* **81**, 184528 (2010).