

# FeSe 系超伝導薄膜における 超高密度ナノロッドの作製と磁束ピンニング特性制御

九州工業大学 大学院工学研究院物質工学研究系 堀出朋哉

Fabrication of High Density Nanorods and Control of Vortex Pinning  
in FeSe based Superconducting Films

Tomoya Horide

Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology

Fe 系超伝導体の臨界電流密度の向上には、ナノスケールの非超伝導領域である磁束ピンニングセンターを導入する必要がある。第二相をナノスケールに微細に分散させたナノコンポジット構造が有効であり、本研究ではシンプルな構造を持つ Fe(Te,Se) において第二相を添加し、薄膜構造を制御する。薄膜作製はパルスレーザー蒸着によって行った。Fe(Te,Se) ターゲットの上に導入する材料のペレットを固定し、ターゲットを回転させながらレーザー照射することで周期的に添加材料をアブレーションした。SrTiO<sub>3</sub> 添加量 3-10%、400-550°C の成膜温度という成膜条件の範囲において、Fe(Te,Se)+SrTiO<sub>3</sub> 薄膜において *c* 軸配向した Fe(Te,Se) マトリックスが形成できた。500°C で成膜した Fe(Te,Se)+SrTiO<sub>3</sub> 薄膜で  $T_c = 8.2$  K を観察した。本試料において SrTiO<sub>3</sub> 導入により不可逆磁場の振る舞いの変化は観察できたが、大きなピンニング効果を観察するには安定性や組成変化の観点からさらに添加材料を探索する必要がある。

For improvement of critical current density of Fe-based superconductors, introduction of nanoscale non-superconducting regions is required to pin quantized vortices. A nanocomposite structure containing finely dispersed second phases at the nanoscale is effective for this purpose, and in this study, Fe(Te,Se) films added with a second phase material was prepared using pulsed laser deposition. A sector of a second phase material was put on a Fe(Te,Se) target, and the second phase material was ablated periodically by irradiating the laser on the rotation target. A *c*-axis oriented Fe(Te,Se) matrix was formed in the Fe(Te,Se)+SrTiO<sub>3</sub> thin films, and  $T_c=5.8-8.2$  K was observed in the Fe(Te,Se)+SrTiO<sub>3</sub> thin films depending on a deposition temperature. The SrTiO<sub>3</sub> introduction varied the behavior of irreversibility temperature, and further development of second phase materials and fabrication process is necessary in order to observe a significant pinning effect.

## 1. はじめに

2008 年に Fe 系超伝導体が発見され、その超伝導線材への応用を目指した研究が行われている<sup>1)</sup>。超伝導線材応用に向けて臨界電流密度 ( $J_c$ ) の向上が必要である。Y 系超伝導材料 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (RE=Gd,Sm)) は  $J_c$  特性が高いが、異方性が大きい。一方、Fe 系超伝導体は低温高磁場で比較的大きな超伝導電流を流せる<sup>1)</sup>。Fe 系超伝導体におい

てさらに高い  $J_c$  特性を実現することができれば超伝導線材としての可能性を議論できるようになる。

$J_c$  を向上させるためには、非超伝導領域をナノスケールに分散させ磁束ピンニングセンターとして機能させ磁束運動を抑制する必要がある。高い臨界温度 ( $T_c$ ) を維持しながらナノ介在物を高密度に導入することで高磁場中の  $J_c$  特性が向上することが YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) 膜の研究から明らかとなっている<sup>2)</sup>。YBCO における磁束ピンニング制御において、ナノロッドを導入したナノコンポジット構造が用いられてきた。薄膜作製時の非平衡状態を利用することで高度な組織制御が可能となり、第二相をナノスケールに微細に分散させたナノコンポジット構造が作製できる。しかし Fe 系超伝導体ではナノコンポジット構造作製の報告が限られており<sup>3)</sup>、ナノコンポジット構造作製が確立しているとは言えない。

本研究では Fe 系超伝導体の中で Fe(Te,Se) に着目し、Fe(Te,Se) に第二相を添加した薄膜を作製する。Fe(Te,Se) は、組成や構造制御により臨界温度 ( $T_c$ ) が 20 K 級となること<sup>4)</sup>、シンプルな結晶構造であること、4.2 K で 1 MA/cm<sup>2</sup> 級の  $J_c$  が実現できること<sup>5)</sup>、 $J_c$  異方性が小さいことを特徴としている。Fe(Te,Se) においてナノコンポジット作製基盤技術を確立することができれば、他の複雑な構造の Fe 系超伝導体やその他のカルコゲナイド材料に展開することも期待される。

YBCO と Fe(Te,Se) では相安定性が異なり成膜条件も異なるため、添加した材料が Fe(Te,Se) マトリックスの結晶成長に及ぼす影響について議論しなければならない。また YBCO では、ナノコンポジット構造により酸素量に変化して臨界温度 ( $T_c$ ) が減少することが報告されている。Te や Se を含む Fe(Te,Se) でも第二相添加により組成が変化し、 $T_c$  に影響を及ぼすことが予測される。本研究では Fe(Te,Se) 薄膜に酸化物を導入し、その構造への影響を議論する。さらに、組成やマトリックス構造をもとに超伝導特性を議論する。

## 2. 実験方法

薄膜作製はパルスレーザー蒸着 (PLD) によって行った。Fe(Te,Se) ターゲットは Fe、Se、Te 粉末を混合し、真空管に封入し、焼結させた。Fe:Te:Se=1:0.7:0.3 とした。Fe(Te,Se) ターゲットの上に銀ペーストを用いて導入する材料の焼結片を固定し、ターゲットを回転させながらレーザー照射することで周期的に添加材料をアブレーションした。PLD では KrF エキシマレーザー (波長 = 248 nm) を用い、圧力は  $(1-4) \times 10^{-3}$  Pa、ターゲット基板間距離は 5.2 cm、周波数は 10 Hz、基板は CaF<sub>2</sub>(100) とした。この手法を用いて SrTiO<sub>3</sub> (STO)、CeO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> を Fe(Te,Se) 薄膜中に導入した。さらに最も安定性が高いと考えられた STO については、成膜温度と STO の面積分率を変化させ、Fe(Te,Se)+STO 薄膜を作製した。

構造評価は X 線回折により行った。金電極をスパッタにより形成したうえで、Physical Property Measurement System (PPMS) を用いて 4 端子法により特性評価を行った。抵抗-温度曲線 ( $R-T$  曲線) を 0-9 T で測定し、 $T_c$  および不可逆温度 ( $T_{irr}$ ) を決定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 添加材料が Fe(Te,Se) マトリックス構造に及ぼす影響

添加材料を選択するために、添加量を面積分率で 10% として、酸化物 (STO、CeO<sub>2</sub>、

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ) を  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  薄膜に導入した。低温で成膜した場合、拡散が不十分で添加材料がマトリックスの成長を乱す可能性がある。十分な拡散によりマトリックス構造を形成するために、成膜温度は  $500^\circ\text{C}$  とした。次節の図 1 で議論するように  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  薄膜では (00 $l$ ) 面のピークが観察され、 $c$  軸配向した  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  膜が作製された。しかし他の酸化物を導入した時は (00 $l$ ) 面のピークがみられなかった。STO 以外の酸化物は  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  の成長を大きく乱し、 $c$  軸配向膜が作製できなくなる。添加材料の選択が  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  薄膜成長には重要であり、本研究では添加材料として STO を選択した。

### 3.2 成膜条件を変化させて作製した $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$ 薄膜の構造

成膜温度を  $500^\circ\text{C}$  とし、STO の添加量を変化させて  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  薄膜を作製した。 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%, 10%) の XRD 結果を図 1 (a) に示す。 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  (00 $l$ ) のピークが観察された。 $\text{FeSe}+\text{STO}$  膜中に STO ナノロッドを作製できることを透過型電子顕微鏡観察により確認している。透過型電子顕微鏡による詳細な組織観察が必要ではあるが、 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  薄膜中でも STO がナノロッドなどのナノ介在物を形成し、比較的安定に存在できた可能性が考えられる。 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%) では  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (10%) と比較して  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  (00 $l$ ) のピーク強度が大きく、 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  薄膜と同程度のピーク強度を示した。格子定数  $c$  は STO 添加量を増加させると大きくなることも分かった。これはナノコンポジット構造によるひずみまたは組成変化によると考えられる。

薄膜構造の成膜温度依存性を議論するために、成膜温度を  $400\text{--}550^\circ\text{C}$  と変化させて  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%)/ $\text{CaF}_2$  を作製した。これらの薄膜の XRD 結果を図 1 (b) に示す。 $400\text{--}500^\circ\text{C}$  では  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  (00 $l$ ) の強いピークが観察されたが、 $550^\circ\text{C}$  ではピーク強度が弱くなり始めている。 $550^\circ\text{C}$  という高温で成膜したことにより Te や Se 量が減少したことで、 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  の結晶性が劣化したと考えられる。このように STO 添加量 3-10%、 $400\text{--}550^\circ\text{C}$  の成膜温度という成膜条件の範囲において、 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  薄膜において  $c$  軸配向した  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  マトリックスが形成できた。

### 3.3 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$ 薄膜の $T_c$ 特性

成膜温度を  $500^\circ\text{C}$  とし、STO の添加量を変化させて作製した  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  薄膜の  $R\text{--}T$  曲線を図 2 (a) に示す。 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (10%) では半導体的な  $R\text{--}T$  曲線を示したが、 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%) では金属的な  $R\text{--}T$  曲線を示した。 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%) の  $T_c$  は  $8.2\text{ K}$  であり、 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$  薄膜の  $T_c$  よりも  $1\text{--}2\text{ K}$  程度低い値であった。

成膜温度を  $400\text{--}550^\circ\text{C}$  と変化させて作製した  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%)/ $\text{CaF}_2$  の  $R\text{--}T$  曲線を図 2 (b) に示す。 $400^\circ\text{C}$  で成膜した薄膜では二段階転移しており、 $T_c$  は  $5.8\text{ K}$  であった。高

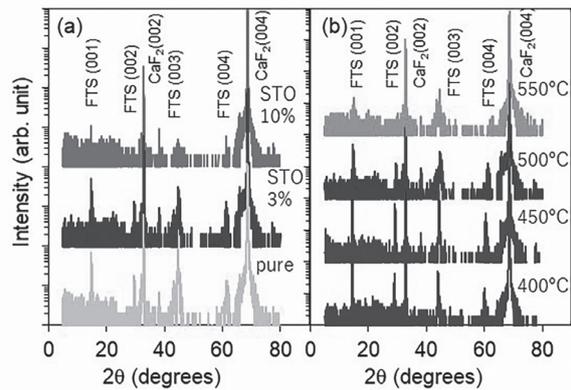


Fig. 1 XRD results for the  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})/\text{CaF}_2$  and  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%, 10%)/ $\text{CaF}_2$  films. (b) XRD results for the  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})+\text{STO}$  (3%)/ $\text{CaF}_2$  films deposited at substrate temperatures of  $400\text{--}550^\circ\text{C}$ .

温で成膜すると超伝導転移が急峻になり 450-500°C で成膜した Fe(Te,Se)+STO(3%) は二段階転移を見せず、 $T_c$  は 8.2 K まで増加した。さらに成膜温度を 550°C まで上げると、Te や Se 量が減少したため  $T_c$  が低下した。

Fe(Te,Se) 薄膜では、STO の分布を考慮せずに Se や Te 量を最適化できるため、低温 (400 °C) で  $T_c$  が最大になった。一方、Fe(Te,Se)+STO では STO の添加量が多いと  $T_c$  が観察されず、STO の添加量が 3% のときは 500°C で  $T_c$  が最大となった。このように STO 導入により最適条件が変化している。STO の分布と Te 量や Se 量がともに影響する Fe(Te,Se)+STO では STO の分布の影響が強く、基板温度が低くなると  $T_c$  が低下した。STO 分布が強く影響することは 10% の添加で超伝導転移が観察できなくなることから確認できる。このように STO の添加が Fe(Te,Se) マトリックスの成長及び超伝導特性に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

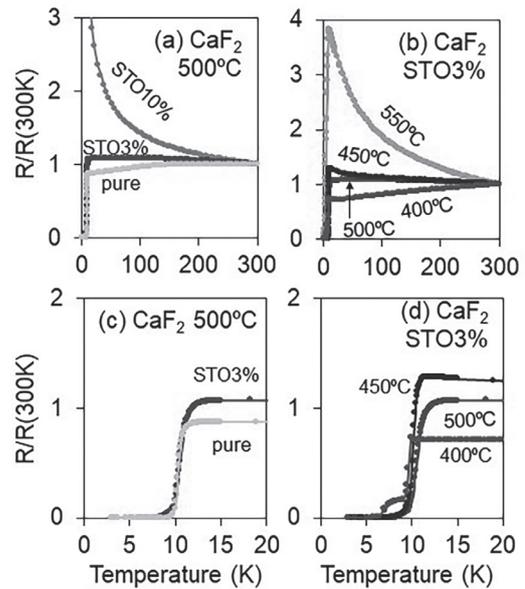


Fig. 2 (a)  $R$ - $T$  curves for the Fe(Te,Se)/CaF<sub>2</sub> and Fe(Te,Se)+STO(3%, 10%)/CaF<sub>2</sub> films deposited at a substrate temperature of 500 °C. (b)  $R$ - $T$  curves for the Fe(Te,Se)+STO(3%)/CaF<sub>2</sub> films deposited at substrate temperatures of 400-500 °C. (c) and (d) are an enlarged views of (a) and (b).

### 3.4 Fe(Te,Se)+STO薄膜の磁束ピンニング特性

図3に500°Cで作製した Fe(Te,Se)+STO(3%) と Fe(Te,Se) の不可逆磁場曲線を示す。Fe(Te,Se)+STO(3%) では Fe(Te,Se) よりも低い不可逆温度となった。しかし  $B \propto (1-T_{irr}/T_c)^n$  と表したときの指数  $n$  は、STO 導入により大きくなった。これは STO 導入により高磁場のピンニングが変化した可能性を示している。今回は STO 添加の  $T_c$  への影響が大きいため、不可逆温度の向上までは見られなかった。YBCO+ BaZrO<sub>3</sub> (BZO) ナノコンポジットでも BZO 導入量が少ない時は  $T_c$  劣化効果や有効断面積の影響により  $J_c$  がいったん減少し、その後 BZO 導入量を増加させると特に高磁場で  $J_c$  が向上している<sup>6)</sup>。大きなピンニング効果を観察するには安定性や組成変化の観点からさらなる添加材料探索が必要である。

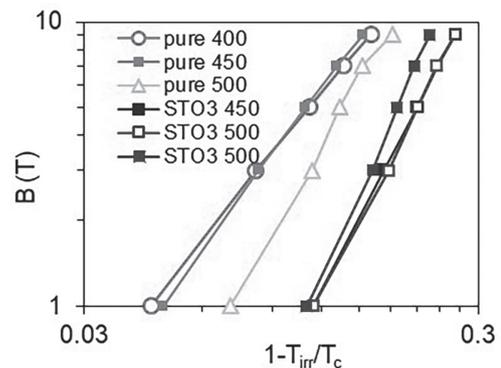


Fig. 3  $B$ - $(1-T_{irr}/T_c)$  curves for the Fe(Te,Se)/CaF<sub>2</sub> and the Fe(Te,Se)+STO(3%)/CaF<sub>2</sub> films

## 4. 結論

パルスレーザー蒸着を用いて、さまざまな酸化物を導入した Fe(Te,Se) 薄膜を作製した。今回検討した中では STO は Fe(Te,Se) の成長を乱さない、比較的安定して存在できる添

加材料であることがわかった。3-10%、400-550°Cの成膜温度という成膜条件において、*c*軸配向したFe(Te,Se)マトリックスを有するFe(Te,Se)+STO 薄膜を作製できた。500°Cで成膜したFe(Te,Se)+STO 薄膜で  $T_c = 8.2$  Kを観察した。本試料においてSTO 導入により不可逆磁場の振る舞いの変化は観察できたが、大きなピンニング効果を観察するには安定性や組成変化の観点からさらに添加材料を探索する必要がある。

## 5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝します。

## 6. 参考文献

- 1) H. Hosono, A. Yamamoto, H. Hiramatsu, Y. Ma, Mater. Today **2018**, 21, 278-302.
- 2) X. Obradors, T. Puig, Supercond. Sci. Technol. **2014**, 27 044003.
- 3) C. Tarantini, S. Lee, F. Kametani, J. Jiang, J. D. Weiss, J. Jaroszynski, C. M. Folkman, E. Hellstrom, C. B. Eom, D. C. Larbalestier, Phys. Rev. B **2012**, 86, 214504.
- 4) E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marrè, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, C. Ferdeghini, Appl. Phys. Lett. **2010**, 96, 102512.
- 5) V. Braccini, S. Kawale, E. Reich, E. Bellingeri, L. Pellegrino, A. Sala, M. Putti, K. Higashikawa, T. Kiss, B. Holzapfel, and C. Ferdeghini, Appl. Phys. Lett. **2013**, 103, 172601.
- 6) A. Ichinose, K. Naoe, T. Horide, K. Matsumoto, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, Supercond. Sci. Technol. **2007**, 20, 1144–1150.