

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13336

研究課題名(和文)フレキシブル基板を用いた機能性材料の歪みによる物性制御

研究課題名(英文)Controlling the functionality of thin films prepared on flexible, metal technical substrates

研究代表者

飯田 和昌 (IIDA, Kazumasa)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90749384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：フレキシブルな金属基板(MgO中間層付き)上に超伝導薄膜を成膜し、低温でも機械的に大きな歪みを薄膜に印加できる小型デバイスを作成した。このデバイスを用いて、鉄系超伝導BaFe<sub>1.92</sub>Co<sub>0.08</sub>As<sub>2</sub>薄膜の抵抗を圧縮歪みを印加しながら測定したところ超伝導転移温度が低下する傾向が観測された。またMgO, CaF<sub>2</sub>単結晶基板上に成膜したBa(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>薄膜の電子相図を作成した。それぞれ面内伸長・圧縮歪みの影響を反映し、単結晶の電子相図を全体的に低Coあるいは高Co側へと移動させたものと一致した。

研究成果の概要(英文)：Superconducting thin films were prepared on flexible metal substrates in order to induce a huge in-plane strain at cryogenic temperatures. For this purpose, we have fabricated a small device based on piezo electric materials. We demonstrated a successful tuning of the superconducting transition temperature of BaFe<sub>1.92</sub>Co<sub>0.08</sub>As<sub>2</sub> thin films by compressive in-plane strain. Additionally, we have constructed the electronic phase diagrams of Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> thin films on MgO and CaF<sub>2</sub> single crystalline substrates. It was found that MgO substrate induces tensile in-plane strain whereas CaF<sub>2</sub> substrate yields in-plane compressive strain. The resultant phase diagrams are observed to various shift in comparison of the single crystal, i.e., low Co region by tensile in-plane strain and high Co region by compressive in-plane strain, respectively.

研究分野：超伝導

キーワード：動的歪み 鉄系超伝導薄膜 ピエゾ効果 電子相図

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ピエゾ基板の上に機能性材料を成長させ、逆ピエゾ効果を使った動的歪みにより物性を制御する研究が報告されている。ピエゾ効果が最も大きく現れる材料は  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$  (PMN-PT)で、現在ではピエゾ基板として汎用的に使われている。例えばPMN-PT上にエピタキシャル成長した  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  は歪みの効果でキュリー温度が約 20 K も変化する[C. Thiele *et al*, *Phys. Rev. B* **75**, 054408 (2007)]。申請者もこの手法を適用し、近年発見された鉄系超伝導体 (Co ドープ  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ) をパルスレーザー堆積 (PLD) 法により  $\text{SrTiO}_3$  中間層付き PMN-PT 基板に成長させ、動的歪みによる超伝導転移温度 ( $T_c$ ) の変化を報告した [S. Trommler, K. Iida *et al*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010)]。しかし PMN-PT は低温で動作が緩慢になり、超伝導転移温度の変化が小さいことが分かった。また、PMN-PT は約 650°C から徐々に分解することが報告されており、650°C 以上の成長温度が必要な機能性材料を PMN-PT 上に成膜することは不可能であった。一方、申請者は PLD 法により 2 軸配向した MgO 中間層付き金属基板上に Co ドープ  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  鉄系超伝導体薄膜の成長に成功した [K. Iida *et al*, *Appl. Phys. Express* **4**, 013103 (2010)]。この金属基板は厚みが 0.1 mm 程で可撓性に富み、銅酸化物超伝導テープ線材に使用されている。従って、このような金属基板の上に機能性薄膜を成長させることが出来れば、低温でもより大きな面内圧縮あるいは引っ張り歪みを機械的に加えることが可能になる。また金属基板上にピエゾ材料が成膜出来れば、低温環境下でも歪みを加えることで大きな電圧が現れ、これを応用した新規デバイスの可能性も広がるものと考えられる。さらに、MgO 中間層付き金属基板は高温でも安定であるため、高

い成長温度が必要な機能性材料も成膜が可能となる。このように可撓性に富んだ金属基板を用いることで、従来とは全く次元の異なる高いレベルでの歪み印加が可能であり、機能制御の新たな手法と成り得るものと考えられる。本研究ではモデル材料として近年発見された鉄系超伝導体に注目し、超伝導特性を面内歪みにより制御することを目的とする。

### 2. 研究の目的

歪みを印加すると物性が変化するのは古くから様々な材料で良く知られており、近年、逆ピエゾ効果を使った動的歪みにより物性を制御する研究が報告されている。申請者は鉄系超伝導体をピエゾ基板の上に成膜し、超伝導転移温度がピエゾ基板に加える電圧、すなわち機械的な圧力により変化することを報告した。しかし、ピエゾ素子は低温で動作が緩慢になり、大きな面内圧力を薄膜に加えることは難しい。この問題を解決し、従来とは全く次元の異なる高いレベルの歪みを印加するために、申請者は可撓性に富んだ金属基板上に薄膜を作製するという着想に至った。この方法は低温でも薄膜に大きな歪みを機械的に加えることが可能になる。本研究では上述した高レベルな歪みを人口的に制御し、モデル材料として鉄系超伝導体の物性制御を目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、3つの取り組みを行った。

- (1) 低温でも十分な大きさの歪みを印加できるデバイスの作成。
- (2) 2 軸配向した MgO 中間層付き金属基板上への機能性薄膜の作製。
- (3) MgO,  $\text{CaF}_2$  単結晶基板上へ成膜した  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  薄膜の電子相図の作成。

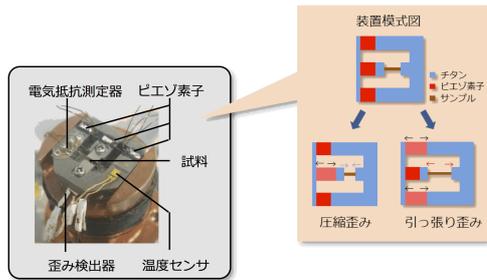


図 1 作成した歪み印加デバイスの外観写真と、歪み印加時の模式図。

#### 4. 研究成果

(1) 低温でも十分な大きさの歪みを印加できるデバイスの作成

本デバイス(図1)の作成は、C. Hicks らの論文 [Rev. Sci. Instrum. **85**, 065003 (2014)]を参考に行った。この装置の大きな特徴は、3つのピエゾ素子が並列に組み込まれていることである。デバイスの両端に設置されたピエゾ素子にプラス(伸長歪み)、中間に設置されたピエゾ素子にマイナスのバイアス電圧(圧縮歪み)を印加することで低温でも大きな歪みを印加することが可能となる。この装置の動作テストの結果を図2に示す。110 Vのバイアス電圧を印加すると約 1.2  $\mu\text{m}$ の変位が得られた。またデバイス作成と同時に、伝導冷却システムの立ち上げも行い、約 5 Kまでの輸送特性評価が可能となった。

(2) 2軸配向した MgO 中間層付き金属基板上への機能性薄膜の作製

Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  薄膜は、共同研究先の

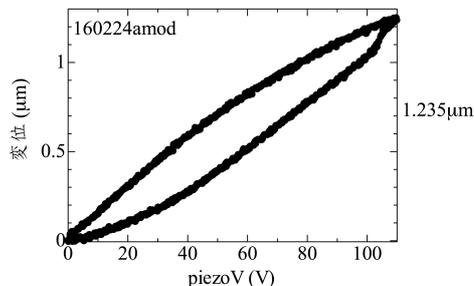


図 2 試料をマウントしていない状態におけるデバイスの動作テストの結果。110 V 印加時に約 1.2  $\mu\text{m}$  の変位が得られた。

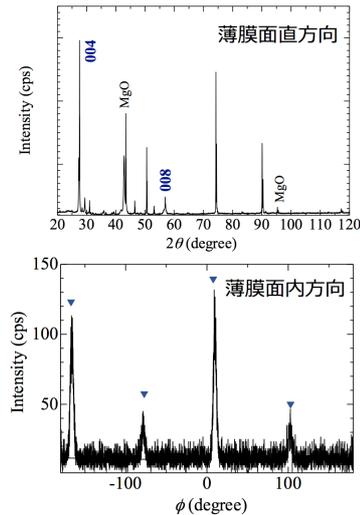


図 3 金属基板上に作製した Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  薄膜の X 線回折測定結果。

Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Technical Physics へ修士課程学生が研究滞在を行い作製した。図3に PLD 法で、2軸配向した MgO 中間層付き金属基板上に作製した Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  薄膜の X 線回折測定結果を示す。Co 添加量は超伝導転移温度が最も高くなる 8%とした。図3から Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  薄膜はエピタキシャル成長しているのが分かる。また MgO 中間層との配向関係は、 $(001)[100]\text{BaFe}_2\text{As}_2|| (001)[100]\text{MgO}$  である。しかし、面内 X 線のピーク半値幅は大きく約  $5^\circ$ 程度であった。

次に、(1)で作成したデバイスに(2)で得られた薄膜の抵抗の歪み依存性を図4に示す。この薄膜試料は低温でもゼロ抵抗を示さなかったため、測定温度を  $T=8\text{ K}$  で固定し、歪みを印加しながら抵抗測定を行った。図4より圧縮歪みにより抵抗が上昇しているのが分かる。この結果から、面内圧縮歪みにより超伝導転移温度が低温側に移動したと考えられる。これは、P ドープされた  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  単結晶に  $[100]$  に平行に圧縮歪みを加えた結果と定性的に同じである [Phys. Rev. B **86**, 134507 (2012)]。一方、伸長歪みによる抵抗の変化はほぼ観測されなかった。

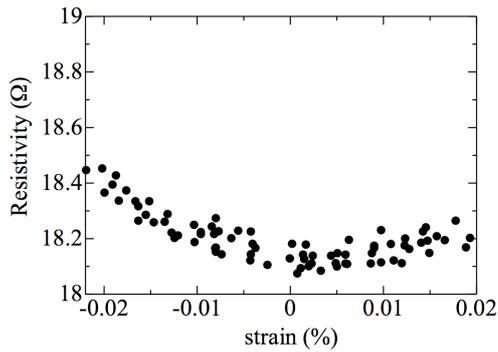


図4 最適 Co ドープされた  $T=8$  K における抵抗の歪み依存性の測定結果。

(3) MgO, CaF<sub>2</sub> 単結晶基板上へ成膜した Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の電子相図の作成歪みの影響により電子相図がどのように変化するかを調べるために、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜を MgO, CaF<sub>2</sub> 単結晶基板上へ成膜した。MgO 基板は伸長歪みを、CaF<sub>2</sub> 基板は圧縮歪みを薄膜に印加することが X 線回折測定の結果から明らかになった。図 5(a)と(b)に MgO, CaF<sub>2</sub> 単結晶基板上へ成膜した Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の電子相図を示す。伸長歪みが印加された場合、単結晶試料と比較して反強磁性転移温度( $T_N$ )は低くなり、また超伝導ドームは低 Co 側へと移動した。一方、圧縮歪みが印加された場合には、反強磁性転移温度は高くなり、超伝導ドームは高 Co 側へと移動した。図 5(c)と(d)は、常伝導状態における抵抗率  $\rho_n$  を  $\rho_n = \rho_0 + AT^n$  でフィッティングした際に得られた指数  $n$  を Co 添加量  $x$

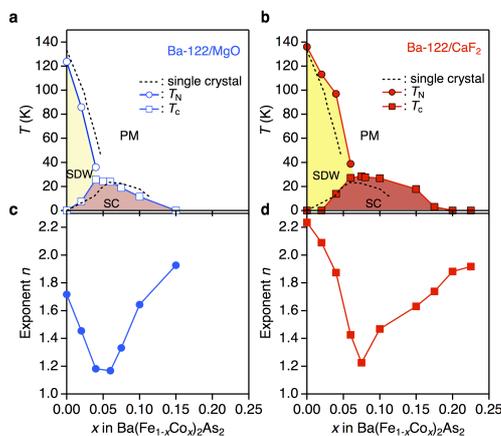


図 5 MgO, CaF<sub>2</sub> 単結晶基板上へ成膜した Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の電子相図。

でプロットした結果である。この結果から、 $n$  が 1 近傍に近づく、すなわち非フェルミ液体的な振る舞いを示す組成領域では、最も高い  $T_c$  を示すことが分かる。

バンド計算の結果より Fe 3d の  $xz/xy$  軌道の  $k_z$  の分散と  $T_N$  に強い相関があることが分かった。すなわち、圧縮歪みが印加されると  $k_z$  の分散が小さくなり  $T_N$  が上昇する。一方、伸長歪みが印加されると  $k_z$  の分散が大きくなり  $T_N$  が低下する。それと同時にフェルミ面は 3 次元的になる。これは Co を添加した場合と同じ傾向である。

以上のように薄膜を用いた歪みによる物性の制御を目的に研究を行った。金属基板上に機能性材料を成膜し、低温での歪みによる物性の変化を観測することが出来た。しかし、金属基板上へ成膜された薄膜は、MgO 中間層の結晶性、具体的にはモザイシティが 5°程度であるため、薄膜の歪みが大幅に緩和している可能性がある。したがって今後は、中間層の結晶性を向上させる必要がある。一方、MgO, CaF<sub>2</sub> 単結晶基板上に成膜した Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の電子相図は、それぞれ面内伸長・圧縮歪みの影響を反映し、単結晶(無歪み)の電子相図を全体的に低 Co あるいは高 Co 側へと移動させたものと一致した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ①. K. Iida et al, Hall-plot of the phase diagram for Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, Nature Scientific Reports 6, 28390/1-9 (2016). DOI:10.1038/srep28390 (査読あり)

[学会発表] (計 2 件)

- ①. 川口 直樹, 浦田 隆広, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志, Ca(Mn,Zn)<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> の磁気相図と磁気輸送特性, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016.09.16, 金沢大学 (石川県)
- ②. 松本 利希, 川口 昂彦, 畑野 敬史, 原田 俊太, 飯田 和昌, 宇治原 徹, 生田 博志, 強磁場スパッタ法によるマンガン窒化物薄膜の作製, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.03.20,

- 東京工業大学（東京都）
- ③. 川口 直樹, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志, Zn 部分置換による  $\text{CaMn}_2\text{Bi}_2$  単結晶の強磁性誘起とその物性, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.03.22, 東京工業大学（東京都）
- ④. 飯田 和昌, Large Split between Nematic and Magnetic Transition in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  Strained Films, 28th International Symposium on Superconductivity, 2015.11.17, タワーホール舟掘（東京都）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯田 和昌 (IIDA, Kazumasa)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：90749384

### (2) 研究協力者

Ruben Hühne, Dmitry Efremov, Stefan-Ludwig Drechsler  
Institute for Solid State and Materials Research  
Dresden, Institute for Metallic Materials

Vadim Grinenko  
Technical University Dresden

Bernhard Holzapfel, Jens Hänisch  
Karlsruhe Institute of Technology, Institute for  
Technical Physics