

Diss. ETH No. 20874

The role of anisotropy in iron-pnictides addressed by Focused Ion Beam sample fabrication

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
PHILIP JOHANNES WALTER MOLL
Dipl. Phys. ETH
born 28 August 1984
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. B. Batlogg, examiner
Prof. Dr. J. Blatter, co-examiner
Dr. Ross McDonald, co-examiner

2012

Chapter 1

Abstract

The capability to measure microscopic samples and overcome the experimental issues arising from small sample size, small masses and small signals is of key importance in the research of novel materials, challenging scientists to push measurement techniques to their limit. The aim of this thesis is to explore the potential of a Focused Ion Beam (FIB) as a new tool to facilitate resistivity measurements on microscopic samples by depositing micron-sized electric contacts, as well as to microstructure the material. The FIB has two main modes of operation: (1) structures can be cut into the sample material with a sub- μm precision, and (2) metal used for electric contacting can be locally deposited with similar precision. A more detailed description of the FIB process is given in Section 8.1.

This newly developed FIB technique was applied to crystals of the iron-pnictides, a recently discovered class of high temperature superconductors. Typical for many novel compounds in condensed matter physics, single crystals of these materials are only available as small crystallites, about the size of the diameter of a human hair. The main scientific focus of this doctoral thesis is to uncover the superconducting transport properties of $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$, which shows the highest T_c of 55K at optimal fluorine doping in the pnictides. These are of theoretical interest for the still ongoing debate about the pairing mechanism and order parameter symmetry, since the performed experiments shed light on the microscopic structure of the order parameter in real space (Section 6), as well as of direct technological consequence as technologically relevant parameters such as critical fields and currents are probed.

Whenever a new class of high-temperature superconductors such as the iron-pnictides is discovered, one of the main questions concerns its potential for application. With a T_c below the boiling temperature of liquid nitrogen, a major application prospect for this material would be high field magnets. To be suitable for high magnetic field operation,

the superconducting material must show three key properties: (1) Tolerate high magnetic fields, i.e. have a large H_{c2} , (2) Sustain large amount of currents, i.e. have a large j_c , and (3) not be prohibitively anisotropic. To assess its potential applicability, in this study all of these key properties have been reliably measured in microscopic crystals employing Focused Ion Beam based structuring and contacting. As it turned out, all of these criteria are met, indicating that the single crystal behavior of SmFeAs(O,F) is not a 'showstopper' on the path towards the application of SmFeAs(O,F) in wires.

As SmFeAs(O,F) single crystals grow as thin platelets, a special sample preparation scheme was developed to measure resistivity along the c-direction, i.e. perpendicular to the thin plate. To that end, a novel process of sample fabrication had to be invented: a cross-sectional sheet was cut out of the crystal, flipped onto a substrate, contacted by FIB metal deposition and in a last step structured into a suitable measurement geometry. This particular design is optimized to measure resistivity in three individual parts of the same crystal along the two crystal orientations, in-plane and out-of-plane, in one micron-sized crystal (See Section 4). This type of sample performed well even in the experimentally extraordinarily challenging environment of pulsed magnetic fields. A similar design, optimized for j_c measurements, features a current-bottleneck instead of a regular bar-shape used for resistivity measurements. The resistance bars for critical current measurements were FIB tailored down to a cross-section of the order of only $500nm \times 500nm$, thereby reaching very high current densities in excess of a MA/cm^2 by applying only moderate currents of a few mA.

A favorable combination of high critical fields as well as critical current densities at low temperatures ($>2 MA/cm^2$) was observed, and j_c remained high in fields up to 35T. Concerning the transport behavior of SmFeAs(O,F) in extreme magnetic fields, no resistance could be measured at temperatures below 15K in fields up to 40T for fields perpendicular to the plates, which is the configuration of strongest suppression of superconductivity. For in-plane fields, even by applying enormous fields up to 65T, superconductivity could not be suppressed below 40K, indicating a strong tolerance of magnetic fields. In addition, the comparison of the critical currents along both crystallographic orientations revealed an almost isotropic behavior of high critical currents at low temperatures, nearly independent of the current orientation in the crystal. This behavior is indeed surprising, given the normal state anisotropy of around 10 at T_c and the pronounced layered structure of the material. Details of the experiments can be found in Chapter 4.

As all of these results indicate a moderately anisotropic, three-dimensional superconductor at low temperatures, the observation of Josephson vortex behavior in SmFeAs(O,F)

for fields precisely aligned with the FeAs planes came as a surprise. Josephson vortices are coreless vortices - as opposed to Abrikosov vortices having a normal core of size ξ - that exist in the regions of suppressed order parameter of a Josephson junction. Such a suppression may occur if the length scale of order parameter modulations, given by ξ , becomes smaller than the unit cell. Therefore, the crystal structure of SmFeAs(O,F) acts as a microscopic stack of Josephson junctions at low temperature, with a suppression of the order parameter in the Sm(O,F) sheets. A more detailed discussion of the novel Josephson behavior is given in Section 6.

During the development of the FIB sample preparation techniques it became quickly evident that the FIB is not limited to microscopic crystals. It was most successfully applied to macroscopic crystals, which would be large enough to allow for traditional methods of resistivity measurements. The reason to sculpture large samples with the FIB is to increase the sample voltage signal by tailoring it into a long and thin meander structure. At a given resistivity ρ , the absolute signal voltage U scales with the sample length L and cross-section A according to Ohms law: $U = RI = \rho(L/A)I$. Using a FIB to microcut a crystal into a long and thin, meander-like shape can dramatically increase the L/A geometry factor and thus increase the signal at constant current. In fact, as most crystals grow in a bulk fashion, much higher L/A ratios can be achieved by FIB microshaping than an as grown crystal could ever show. A high geometry factor is of particular importance when measuring clean metals of highest quality with low resistivity in low temperature, low cooling power environments such as a dilution refrigerator: sample selfheating is an important concern and thus currents have to be limited. As an example for the large variety of materials prepared by the FIB, the case study for the famous heavy-fermion superconductor URu₂Si₂ is presented in chapter 7. URu₂Si₂ undergoes at 17K a transition into a still mysterious, so called "hidden order" phase. At lower temperatures deep in the hidden order state, URu₂Si₂ shows a multitude of field induced metamagnetic transitions, until eventually at a large magnetic field of 39.5T for $H \parallel c$ the hidden order is destroyed. This state is a very good metal and characterized by a nearly vanishingly small resistance. Without the FIB enhancement of L/A , the resistivity in this state is unmeasurably small for typical crystals. With FIB sculpturing, however, the resistivity in the high field state was easily measureable and, for the first time, a rich spectrum of Shubnikov-deHaas oscillations was observed in the high field state. These quantum oscillation experiment provide insight into the reconstruction of the Fermi Surface and the reduction of quasiparticle mass enhancement in the high field state. Furthermore, it evidences the high quality of FIB prepared samples as these oscillations are extremely sensitive to crystal purity.

Chapter 2

Zusammenfassung

Die komplexe Chemie neuartiger Materialien mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften erschwert die Materialsynthese, und oft lassen sich auch mit grossem Aufwand nur mikroskopisch kleine Kristalle züchten. Die geringe Masse und Grösse dieser Proben stellt die moderne Festkörperphysik vor immer neue Herausforderungen, insbesondere da konventionelle Messmethoden für makroskopische Proben entwickelt wurden. Diese Entwicklung erfordert eine ständige Erweiterung der Empfindlichkeit bestehender Messmethoden. Eine wichtige Zielsetzung dieser Dissertation ist die Miniarisierung von traditionellen Methoden zur Messung elektrischer Transporteigenschaften, wie z.B. elektrischem Widerstand oder Hall-effekt, mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB, Focused Ion Beam). Dieses Gerät nutzt einen auf wenige Nanometer fokussierten Ga-Ionenstrahl um (1) Materialien mit sub- μm Präzision zu strukturieren und (2) Metalle mit vergleichbarer Präzision lokal zu deponieren, um die mikroskopischen Proben elektrisch zu kontaktieren. Eine genaue Beschreibung der FIB Technik und der neu entwickelten Methodik ist im Kapitel 8.1 zu finden.

Diese neue FIB-basierte Probenpräparation wurde mit grossem Erfolg auf die jüngste Klasse der Hochtemperatursupraleiter, die Eisen-Pniktide, angewendet. Wie oft bei neu entdeckten Materialien sind auch von diesem Supraleiter nur winzige Kristalle verfügbar, weit dünner als ein menschliches Haar. Bei derart kleinen Proben sind traditionelle Kontaktmethoden wie Silber-epoxy oder Federkontakte für diese Kristalle nicht geeignet, und erforderten damit die Entwicklung der FIB-basierten Methoden. Neben dieser Entwicklung neuer Messmethoden liegt der wissenschaftliche Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der Transporteigenschaften von $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$, das unter allen Eisen-Pniktiden mit 55K die höchste Übergangstemperatur zeigt und damit auch für technische Anwendungen interessant ist. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen

deutlich eine Modulation des Ordnungsparameters ψ innerhalb der kristallographischen Einheitszelle (Kapitel 6). Diese Modulation hat direkte Auswirkungen auf das Verhalten von magnetischen Flussschläuchen, und liefert einen Einblick in die lokale Struktur der Supraleitung, der bei der Erklärung des noch immer nicht vollständig verstandenen Paarungsmechanismus und der Symmetrie des Ordnungsparameters hilfreich sein kann. Aus praktischer Sicht zeigen die direkten Messungen der kritischen Ströme entlang verschiedener Kristallrichtungen das grosse Potential von SmFeAs(O,F) für Anwendungen.

Wenn eine neue Klasse Hochtemperatursupraleiter entdeckt wird, ergeben sich neben den theoretischen Fragen nach der Ursache und den Mechanismen der Supraleitung direkt auch Fragestellungen der praktischen Anwendung. Die Parameter Sprungtemperatur T_c , oberes kritisches Feld H_{c2} und kritischer Strom j_c grenzen den möglichen Anwendungsbereich eines Materials ein. Mit einem maximalen T_c unter dem Siedepunkt von Stickstoff sind Kabel für Hochfeldmagnete eines der wichtigsten potentiellen Anwendungsbereiche von SmFeAs(O,F). Für diesen Einsatz in starken Magnetfeldern sind drei Grundvoraussetzungen erforderlich: (1) Toleranz gegenüber starken Magnetfeldern, also ein hohes H_{c2} , (2) die Fähigkeit, hohe Stromdichten auch in starken Magnetfeldern zu tragen, also ein grosses j_c , und (3) eine möglichst geringe Anisotropie. Alle drei Faktoren wurden in dieser Arbeit dank der neuen FIB-basierten Technik in mikroskopisch kleinen Einkristallen zuverlässig gemessen. Es hat sich herausgestellt, dass SmFeAs(O,F) diese Voraussetzungen klar erfüllt und im Laufe dieser Arbeit wurden keine weiteren Probleme der intrinsischen elektronischen Struktur in den Kristallen gefunden, die gegen eine Anwendung von SmFeAs(O,F)-basierten Kabeln in Magneten sprechen würden.

Typischerweise wachsen SmFeAs(O,F) Einkristalle als dünne Plättchen ($< 10\mu m$), und diese unvorteilhafte Form erschwert elektrische Messungen zusätzlich neben der geringen Gesamtgrösse. Um Fragen der elektronischen Anisotropie beantworten zu können, musste eine Methodik entwickelt werden, die präzise Messungen des elektrischen Widerstands nicht nur entlang sondern auch durch das dünne Plättchen ermöglicht, also entlang der kristallographischen c-Achse: Mit Hilfe des FIB wurde ein Querschnitt aus dem Kristall geschnitten, diese Scheibe ex situ auf ein Substrat transferiert und danach in einem weiteren FIB-Schritt elektrisch kontaktiert und schlussendlich in eine geeignete Form mikrostrukturiert. Dieser sehr erfolgreiche Prozess wurde optimiert um die Leitfähigkeit entlang der c-Achse und in der (a,b)-Ebene an drei nur wenige Mikrometer voneinander entfernten Orten in einer Vierpunktgeometrie zu messen (Siehe Kapi-

tel 8.2). Diese Probenstruktur konnte dank des hohen Widerstands im Normalzustand sogar in der experimentell anspruchsvollen Umgebung gepulster Magnetfelder bis zu 65T sehr erfolgreich eingesetzt werden. Ein ähnliches Design wurde durch Verjüngung auf eine Querschnittsfläche von nur etwa 500nm x 500nm zwischen den Spannungskontakten für Messungen des kritischen Stroms optimiert. Diese Verjüngung fungiert als Flaschenhals für den Strom und stellt sicher, dass die höchste Stromdichte in der Probe in der Verjüngung erreicht wird. Durch diese nanoskopische Querschnittsfläche konnten die hohen kritischen Stromdichten bei tiefer Temperatur, über 2 MA/cm², mit nur einigen mA erzeugt werden.

Insgesamt wurde eine Kombination aus sehr hohen oberen kritischen Feldern und kritischen Stromdichten bei tiefen Temperaturen gefunden, und dadurch das technologische Interesse an SmFeAs(O,F) bestätigt. Besonders interessant für Hochfeldanwendungen ist der fast feldunabhängige Verlauf der kritischen Ströme in Feldern bis zu 35T. Bei Messungen des Magnetowiderstands von SmFeAs(O,F) in gepulsten Feldern wurden keine Anzeichen von Widerstand bei Temperaturen unter 15K in Feldern bis zu 40T gefunden, bei einer Orientierung des Feldes senkrecht zu den FeAs Schichten, die die Supraleitung am effektivsten unterdrückt. Für Felder parallel zu den Schichten konnte die Supraleitung unterhalb von 40K nicht einmal mit extremen Feldern von 65T unterdrückt und somit die hohe Magnetfeldtoleranz eindrucklich gezeigt werden. Zusätzlich sind die kritischen Ströme für beide Stromrichtungen - entlang der FeAs Schichten sowie senkrecht dazu - hoch und fast isotrop bei tiefen Temperaturen in Feldern bis zu 14T. Im Blick auf die deutliche Anisotropie des Normalzustands dieser Schichtstruktur von 10 bei T_c war dieses fast isotrope Verhalten unerwartet (Kapitel 4).

Da alle Untersuchungen auf einen fast isotropen Supraleiter deuten, kam die Beobachtung von Josephson Flussschläuchen bei präzise entlang der FeAs Schichten ausgerichteten Feldern überraschend. Josephson Flussschläuche existieren in Bereichen unterdrückten Ordnungsparameters zwischen supraleitenden Schichten und haben daher keinen normalleitenden Kern mit einem Durchmesser von $\sim \xi$ wie gewöhnliche Abrikosov Flussschläuche, sondern zeigen sich als eine lokale Reduktion des Ordnungsparameters in einem Josephson-Kontakt. Diese Unterdrückung des Ordnungsparameters innerhalb einer Einheitszelle kann sich nur ausbilden wenn die Kohärenzlänge ξ kleiner als die Gitterkonstante ist. In Folge verhält sich SmFeAs(O,F) bei tiefen Temperaturen wie eine Schichtstruktur, die aus mikroskopischen Josephson-Kontakten aufgebaut ist (Kapitel 6).

Bei der Entwicklung der FIB-Methodik stellte sich das Potential der Technik jenseits der Kontaktierung mikroskopischer Proben auch für makroskopische Kristalle heraus. Auch diese wurden sehr erfolgreich mit dem FIB zu hochqualitativen Proben verarbeitet, obwohl die Grösse der ursprünglichen Kristalle auch konventionellere Methoden der Kontaktierung zugelassen hätte. Die Möglichkeit, eine Probe in jede beliebige Form zu schneiden ohne die physikalischen Eigenschaften des Kristalls zu verändern ist ein klarer Vorteil der FIB-Mikrostrukturierung. Insbesondere ist es möglich, den absoluten Widerstand einer Probe durch Veränderung ihres Geometriefaktors Länge/Querschnitt (L/A) bei konstantem spezifischen Widerstand ρ auf gewünschte Werte einzustellen und damit das Spannungssignal in einer Widerstandsmessung zu optimieren: $U = RI = \rho(L/A)I$. Mit dem FIB konnten diese makroskopischen Kristalle in sehr lange Mäander-Strukturen mit geringem Querschnitt, also mit gegenüber des unstrukturierten Kristalls stark erhöhtem L/A , geschnitten werden. Dadurch kann die Spannung, die über die Probe abfällt, bei konstantem Strom um einen grossen Faktor L/A erhöht und so Messungen an sehr reinen Materialien mit verschwindend geringem spezifischen Widerstand ρ erst ermöglicht werden. Diese Signaloptimierung ist besonders wichtig in experimentell anspruchsvollen Messumgebungen, wie zum Beispiel bei Tieftemperatur in Mischkryostaten: Selbstheizeffekte an den Kontakten limitieren den maximalen Strom der Probe oft auf ein Niveau, das durch den kleinen Widerstand der makroskopischen Kristalle keine messbare Spannung mehr ergibt.

Als ein Beispiel für die Vielzahl verschiedener Materialien die erfolgreich mit dem FIB verarbeitet wurden, werden Messungen an dem schwere Elektronen System URu_2Si_2 in Kapitel 7 vorgestellt. Bei 17K findet in URu_2Si_2 ein elektronischer Phasenübergang in eine noch immer rätselhafte Phase statt. Die Natur der Wechselwirkung und die gebrochene Symmetrie in der Tieftemperaturphase sind trotz intensiver Forschung bis heute nicht eindeutig geklärt, und daher hat man diese Phase mangels eines besseren Namens "Hidden Order (HO)" Phase getauft. Bei tiefsten Temperaturen zeigt URu_2Si_2 in der HO Phase verschiedene metamagnetische Übergänge in hohen Feldern, bis bei extremen Feldern $H||c$ von 39.5T die HO entgültig unterdrückt und das System paramagnetisch wird. Der Widerstand dieser Hochfeldphase ist sehr gering, und bisherige Versuche seine Fermifläche mit Hilfe von Quantenoszillationen (Shubnikov-deHaas Effekt) zu vermessen sind an den geringen Spannungssignalen makroskopischer Kristalle in dieser Phase gescheitert. Dank der Verstärkung des Signals über den L/A Faktor durch das FIB ist es nun jedoch erstmalig gelungen, die Winkel- und Temperaturabhängigkeit der Quantenoszillationen in dieser Hochfeldphase auszumessen. Die Shubnikov-deHaas Oszillationen zeigen deutlich eine Reduktion der effektiven Masse

durch die Unterdrückung der HO Phase in hohen Feldern. Der Vergleich der Fermiflächen mit Bandstrukturrechnungen bei verschiedener Valenz des Uran erlaubt auch Rückschlüsse auf den Grad der Lokalisierung der f-Elektronen. Zusätzlich zeigen diese Quantenoszillationsexperimente deutlich, dass der Ionenbeschuss während der FIB-Verarbeitung des Materials keine nennenswerten Defekte im Inneren der Probe erzeugt, da diese quantenkohärenten Oszillationen schon bei kleinsten Störstellenkonzentrationen verschwinden und nur in reinsten Materialien beobachtet werden können.