

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04646

研究課題名(和文) 第3世代超伝導線材実現のための基盤研究

研究課題名(英文) Fundamental studies for realizing the 3rd generation superconducting wires

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) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体の中で超伝導転移温度が高いNdFeAs(O,F)と超伝導対破壊電流が高いBaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub>を研究对象物質として選定し、これらの粒内・粒界特性を調べた。その結果、NdFeAs(O,F)の[001]-tilt対称傾角粒界において臨界電流が低下する粒界角度は、他の代表的な鉄系超伝導体[Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>やFe(Se,Te)]とほぼ同じ約9度であった。また、BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub>テープ線材の輸送特性評価の結果、低傾角粒界が磁束ピンニングセンターとして働き、臨界電流特性が向上することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄系超伝導体の粒界特性を明らかにすることは超伝導線材開発だけでなく、バルク磁石開発にも重要な知見となる。今回、鉄系超伝導体の中で最初に発見されたLnFeAs(O,F)[Ln: ランタノイド元素]の粒界特性を明らかにすることで、粒界における超伝導臨界電流の低下が始まる粒界角度(臨界角度)が、代表的な鉄系超伝導体であるBa(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>やFe(Se,Te)とほぼ同じであった。従って、鉄系超伝導体の超伝導ギャップ対称性は、全ての系で同じである可能性がある。工学的には、銅酸化物超伝導体に比べて、臨界角度が約2倍大きく、面内配向度の制限が緩くなるので線材作製時におけるコスト低減につながる。

研究成果の概要(英文)：Among the iron-based superconductors, NdFeAs(O,F) and BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> were selected to characterize their intra- and inter-grain properties. The grain boundary angle at which the critical current density decreases exponentially of NdFeAs(O,F) is around 9 degree, which is almost the same value as other iron-based superconductors like Ba(Fe,Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and Fe(Se,Te). Additionally, in BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub>, it was clarified that low-angle grain boundaries act as flux pinning centers and, hence, improve the critical current characteristics.

研究分野：固体物性・薄膜成長

キーワード：鉄系超伝導薄膜 粒界特性 臨界電流特性 テープ線材 分子線エピタキシー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体の発見は、超伝導と磁性は競合するという従来の概念を覆し、どのような機構で超伝導が発現するのか大いに注目を集めている。一方で、鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体に比べて、異方性(物性値が結晶方位の向きにより異なる)が小さく、低温で上部臨界磁場  $H_{c2}$  が大きい(すなわち、大きな磁場中でも超伝導状態が保たれる)ことから強磁場発生用の線材応用としても注目を集めている。鉄系超伝導体の中でも  $LnFeAs(O,F)$  [ $Ln$ : ランタノイド元素]は、 $T_c$  が高いことから、冷凍機冷却で運用する際の温度マージンが大きく稼げ、応用上有利な材料である。また、 $BaFe_2(As,P)_2$  は  $T_c=30$  K と  $BaFe_2As_2$  系の中でも 2 番目に  $T_c$  が高く、対破壊電流密度  $J_d$  (クーパー対を破壊する究極の電流密度)が  $4.2$  K で  $117$  MA/cm<sup>2</sup> と最も大きいことから魅力ある系である。

超伝導線材応用を目指した研究の上で最も重要な研究の一つに、研究対象となる材料の粒内・粒界特性を調べる事が挙げられる。しかし、 $LnFeAs(O,F)$  は結晶成長が難しく、結晶性が高く、 $T_c$  の高いエピタキシャル薄膜の作製報告は限られている。従って、 $LnFeAs(O,F)$  の粒内特性の報告は少なく、粒界特性に関してはほとんどなかった。また、鉄系超伝導体薄膜の粒内特性を向上させる報告も限られていた。

### 2. 研究の目的

上述の背景のもと、本研究では  $NdFeAs(O,F)$  と  $BaFe_2(As,P)_2$  を研究対象物質として選定し、第 3 世代超伝導線材実現のための基盤研究を行った。具体的には、 $NdFeAs(O,F)$  の粒内・粒界特性を調べ、これら特性の向上を目指した。また、 $BaFe_2(As,P)_2$  テープ線材の磁束ピンニング特性の理解を目指した。

### 3. 研究の方法

(1)  $NdFeAs(O,F)$  薄膜は、分子線エピタキシー(MBE)法により作製した。超伝導を誘起させるためにフッ素ドーピングを行う必要があるが、薄膜成長時に F をドーピングするのが困難のため、NdOF 積層法を用いた。具体的には、まず母相の  $NdFeAsO$  を成長させ、その後に NdOF を積層させた。積層時に NdOF から F が  $NdFeAsO$  に拡散し、 $NdFeAs(O,F)$  が形成される。薄膜成長後、X線回折(XRD)による構造解析、透過型電子顕微鏡(TEM)による組織観察を行った。粒界特性は、図 1 に示すような [001]-tilt 対称バイクリスタル薄膜を用い、粒界をまたいで流れる臨界電流密度  $J_c$  の粒界傾角 ( $\theta_{GB}$ ) 依存性を定量的に評価することで調べた。輸送特性評価は薄膜にマイクロブリッジを形成し、電流( $I$ )-電圧( $V$ )特性を測定して行った。粒内特性の向上を目指し、室温で  $\alpha$  粒子照射を行った。また超伝導状態と常伝導状態の異方性を調べるために [001] 方向が [100] 方向に数度傾斜したオフ基板の上に薄膜を成長させ、傾斜方向およびそれに垂直な方向にマイクロブリッジを作製し (T-ブリッジと L-ブリッジとする)、それぞれのブリッジの抵抗率 ( $\rho_T, \rho_L$ ) を測定した。 $ab$  面内の抵抗率  $\rho_{ab}$  は  $\rho_{ab} = \rho_L$ 、 $c$  軸方向の抵抗率は  $\rho_T = \rho_{ab} \cos^2 \alpha + \rho_c \sin^2 \alpha$  から求めた。ここで  $\alpha$  は基板のオフ角である。

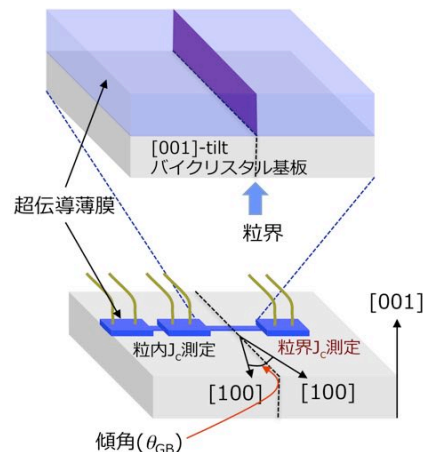


図 1 [001]-tilt 対称バイクリスタル薄膜の模式図。

(2) 2 軸配向した MgO 中間層付きハステロイ基板(以下、IBAD-MgO と呼ぶ) 上にパルスレーザー堆積 (PLD) 法により作製された  $BaFe_2(As,P)_2$  薄膜を、東京工業大学細野・神谷・平松・片瀬研究室から提供して頂いた。この薄膜にマイクロブリッジを形成し、米国立強磁場研究所で輸送特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) $NdFeAs(O,F)$ の粒界特性

XRD による構造解析の結果から、 $NdFeAs(O,F)$  は [001]-tilt 対称 MgO バイクリスタル基板上にエピタキシャル成長した。 $NdFeAs(O,F)$  バイクリスタル薄膜の  $4.2$  K における粒界  $J_c(J_c^{GB})$  と粒内  $J_c(J_c^{Grain})$  の比の粒界傾角 ( $\theta_{GB}$ ) 依存性を図 2 に示す(図 2 の青い四角)。 $\theta_{GB}=6^\circ$  で  $J_c^{GB}$  は  $J_c^{Grain}$  に比べて 30% も減少している。TEM による組織観察の結果、粒界近傍の  $NdFeAs(O,F)$  と基板の MgO がフッ素により侵食されていた。従って、

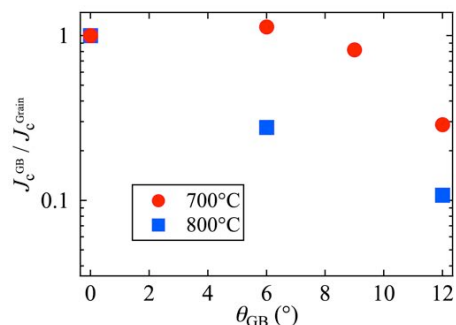


図 2  $NdFeAs(O,F)$  の粒界  $J_c$  の粒界傾角 ( $\theta_{GB}$ ) 依存性。NdOF の成長温度を  $800^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  に下げると粒界特性は向上した。測定温度は  $4.2$  K である。

得られた結果は NdFeAs(O,F) 本来の粒界特性を反映していないと結論できる。そこで、フッ素による粒界へのダメージを低減させるために、NdOF の積層温度を 800°C から 700°C に下げて粒界へのダメージを軽減しつつ NdFeAsO へフッ素ドーピングを行った。その結果、 $T_c$  は 45 K と若干低下したものの、粒界特性は向上した(図 2)。また粒界  $J_c$  が指数関数的に減衰を始める角度である臨界角  $\theta_c$  は 8.5° であった。この角度は、他の鉄系超伝導体である Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> や Fe(Se,Te) とほぼ同じ角度である。従って、NdFeAs(O,F)、Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、Fe(Se,Te) の超伝導ギャップの対称性は全て同じ可能性がある。

### (2) NdFeAs(O,F) 薄膜への $\alpha$ 粒子照射

NdFeAs(O,F) 薄膜への  $\alpha$  粒子照射 ( $\Phi=4 \times 10^{14}, 2 \times 10^{15}, 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) による  $T_c$ ,  $H_{c2}$ ,  $J_c$  の変化を調べた。単結晶と異なり、最大照射量  $\Phi=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で  $T_c$  は 3.2 K しか低下しなかった。 $T_c$  近傍における  $H_{c2}$  の傾き ( $dH_{c2}/dT$ ) は、磁場印加方向によって異なる振る舞いを示した。外部磁場が試料の  $c$  軸に平行 ( $H \parallel c$ ) な場合、照射量の増加に対して  $dH_{c2}/dT$  は 3.6 T/K から 4.5 T/K まで緩やかに増加した。一方、外部磁場が  $ab$  面内 ( $H \parallel ab$ ) に平行に印加された場合、 $\Phi=2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  まで  $dH_{c2}/dT$  は 14 T/K で一定だが、 $\Phi=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で突然 19 T/K と大きくなった。従って、NdFeAs(O,F) 薄膜をダーティな超伝導にするためには、 $\Phi=5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の照射量が必要と結論できる。一方、 $H \parallel c$  のピン力密度  $F_p (=J_c \times H)$  の最大値は  $\Phi=2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の照射量で、4.5 T から 6 T に変化しただけであった。それとは対称的に  $H \parallel ab$  では、 $F_p$  は常に照射量に対して減少した。以上の結果から、 $\alpha$  粒子照射により、点欠陥は導入されるものの、 $c$  軸相関ピンを弱める効果もあると考えられる。

### (3) オフ基板に成膜された NdFeAs(O,F) の輸送特性

図 3 に T-ブリッジと L-ブリッジの抵抗率 ( $\rho_T, \rho_L$ ) 測定から求めた  $ab$  面内の抵抗率  $\rho_{ab}$  と  $c$  軸方向の抵抗率  $\rho_c$  の温度依存性を示す。単結晶試料による結果と異なり  $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  共に金属的であった。また  $T_c$  直上における抵抗率の異方性  $\gamma = \rho_c / \rho_{ab}$  は約 250 程度で、単結晶により得られる値 ( $\gamma \sim 10$ ) に比べて大きい。

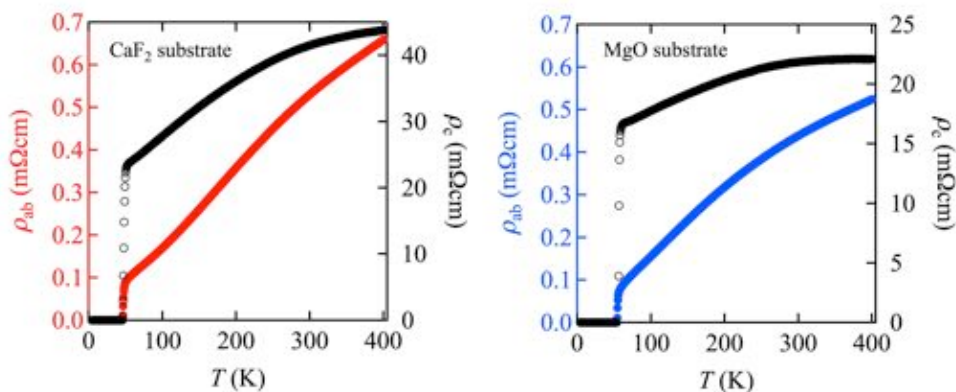


図 3 CaF<sub>2</sub>, MgO オフ基板に成膜した NdFeAs(O,F) の  $ab$  面内の抵抗率  $\rho_{ab}$  と  $c$  軸方向の抵抗率  $\rho_c$  の温度依存性。

図 4 に自己磁場における  $J_c$  の温度依存性と 4.2 K における  $J_c$ - $H$  特性を示す。外部磁場は試料の  $c$  軸に平行 ( $H \parallel c$ ) に印加している。比較のため、通常の MgO 基板の上に成長させた薄膜のデータも示す。全温度・磁場領域で、オフ基板の上に成長させた試料の  $J_c$  が大きいことがわかる。TEM による

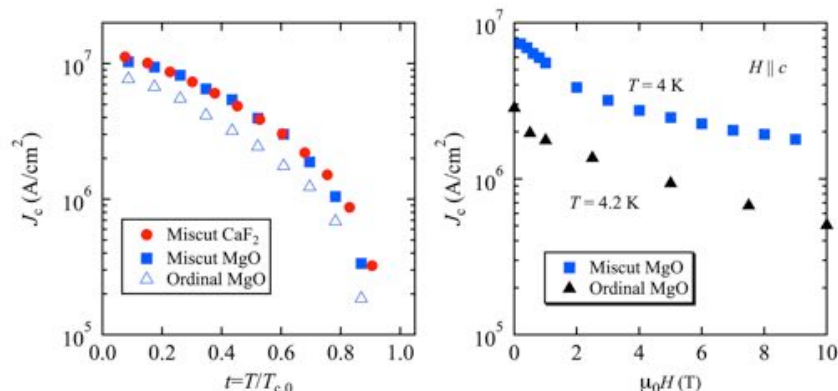


図 4 (左) 自己磁場における  $J_c$  の温度依存性。(右) 4.2 K における  $J_c$ - $H$  特性。

組織観察の結果、オフ基板の上に成長した NdFeAs(O,F) 薄膜内部には、多くの積層欠陥が観察された。これらの欠陥が磁束ピンニングセンターとして働き、臨界電流特性の向上につながったと考えられる。

(4) IBAD-MgO 基板上に成長した  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  薄膜の強磁場中における輸送特性  
 抵抗率測定の結果から、 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  薄膜の  $T_c$  は 28.3 K であった。図 5 に 4.2 K, 各磁場強度  
 における  $E$ - $J$  曲線を示す。a) と b) は  $H\parallel c$ , c) と d) は  $H\parallel ab$  である。なお  $J_c$  は  $E_c=1 \mu\text{V}/\text{cm}$  の電界基  
 準で決定した。 $H\parallel c, \parallel ab$  共に 10 T までは高  $E$  領域で直線から外れている。これは、粒界に沿っ  
 て、量子化磁束が動くことに起因 (磁束フロー状態) する。従って、この磁場領域における  $J_c$   
 は粒界によって制限されることを意味する。この傾向は、外部磁場が 12.5 T 以上で消える。す  
 なわち、この磁場領域では  $J_c$  は粒内の磁束ピンニングによって決まる。図 6 に図 5 から求めた  $J_c$ - $H$   
 曲線とそれに対応するピン力密度  $F_p$  示す。a) が  $H\parallel c$ , b) は  $H\parallel ab$  である。 $H\parallel c$  の規格化されたピ

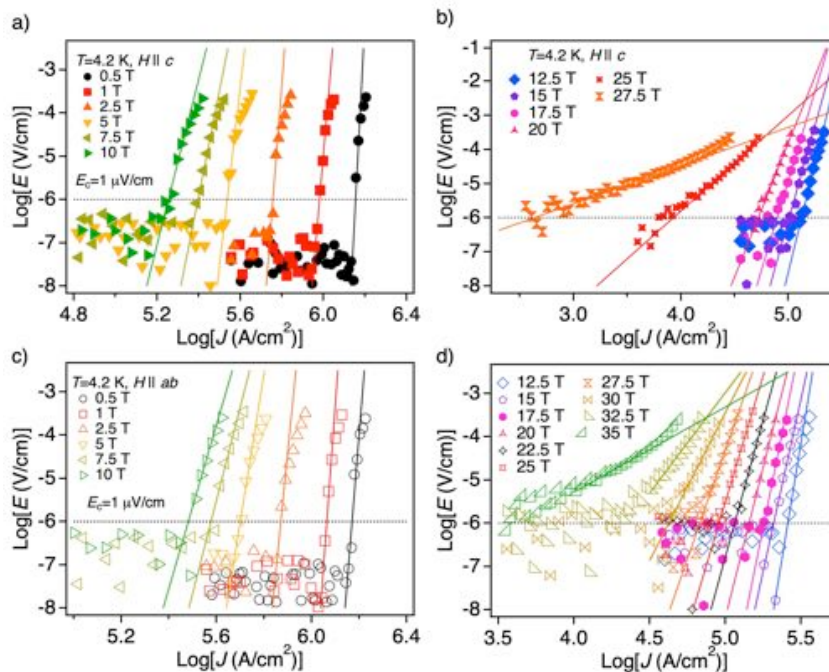


図 5 4.2 K, 各磁場強度における  $E$ - $J$  曲線。a) と b) は  $H\parallel c$ , c) と d) は  $H\parallel ab$  である。

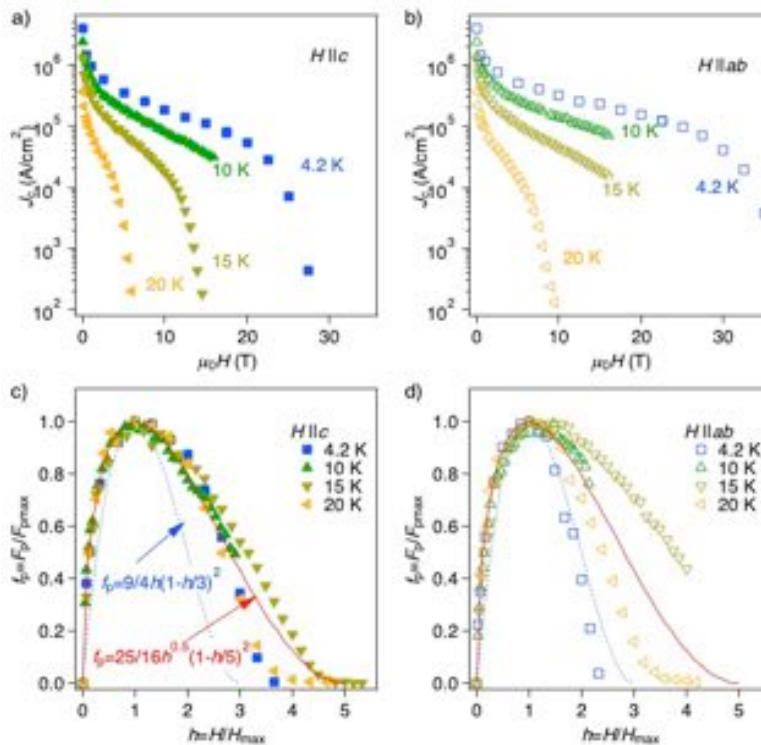


図 6 図 5 から求めた  $J_c$ - $H$  曲線(a, b)とそれに対応するピン力密度  $F_p$  の磁場依存性(c, d)。  $F_p$  は  
 最大値で規格化している。また磁場も  $F_p$  が最大となる磁場で規格化している。

ン力密度  $f_p$  のデータは、全温度・磁場領域で赤い実線の理論曲線に乗ることがわかる。支配的な磁束ピンニングセンターが 2 次元欠陥の場合、理論曲線は  $f_p=25/16h^{0.5}(1-h/5)^2$  で表される。一方、点欠陥の場合、理論曲線は  $f_p=9/4h(1-h/3)^2$  で表される(図 6 の青い点線)。従って、 $H||c$  の支配的な磁束ピンニングセンターは 2 次元欠陥、すなわち粒界であると結論できる。一方、 $H||ab$  では低磁場領域のデータは  $f_p=25/16h^{0.5}(1-h/5)^2$  で表されるが、ピークより高磁場領域では測定温度により変化している。すなわち、ピンニング機構が温度により変化していることを意味している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① S. Kauffmann-Weiss, K. Iida, C. Tarantini, T. Boll, R. Schneider, T. Omura, T. Matsumoto, T. Hatano, M. Langer, S. Meyer, J. Jaroszynski, D. Gerthsen, H. Ikuta, B. Holzapfel, J. Hänisch, Microscopic origin of highly enhanced current carrying capabilities of thin NdFeAs(O,F) films, *Nanoscal Advances in press* (2019), (査読有) (doi:10.1039/C9NA00147F)
- ② J. Hänisch, K. Iida, R. Hühne, C. Tarantini, Fe-based superconducting thin films – Preparation and tuning of superconducting properties, *Supercond. Sci. Technol.* in press (2019). (査読有) (doi: 10.1088/1361-6668/ab1c00)
- ③ K. Iida, T. Omura, T. Matsumoto, T. Hatano, H. Ikuta, Grain boundary characteristics of oxypnictide NdFeAs(O,F) superconductors, *Supercond. Sci. Technol.* **32**, 074003 (2019). (査読有) (doi: 10.1088/1361-6668/ab1660)
- ④ K. Iida, Y. Sugimoto, T. Hatano, T. Urata, M. Langer, B. Holzapfel, J. Hänisch, H. Ikuta, Novel method to study strain effect of thin films using a piezoelectric-based device and a flexible metallic substrate, *Appl. Phys. Express* **12**, 016503 (2019). (査読有) (doi: 10.7567/1882-0786/aaf6e6)
- ⑤ M. Sakoda, K. Iida, M. Naito, Recent progress in thin-film growth of Fe-based superconductors: superior superconductivity achieved by thin films, *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 093001 (2018). (査読有) (doi: 10.1088/1361-6668/aabddb)
- ⑥ K. Iida, J. Hänisch, C. Tarantini, Fe-based superconducting thin films on metallic substrates: Growth, characteristics, and relevant properties, *Appl. Phys. Rev.* **5**, 031304 (2018). (査読有) (doi: 10.1063/1.5032258)
- ⑦ J. Hänisch, K. Iida, H. Ikuta (以下 8 名, 2 番目), Vortex glass-liquid transition and activated flux motion in an epitaxial, superconducting NdFeAs(O,F) thin film, *MRS Communications* (2018). (査読有) (doi: 10.1557/mrc.2018.207)
- ⑧ T. Omura, T. Matsumoto, T. Hatano, K. Iida, H. Ikuta, Fabrication of grain boundary junctions using NdFeAs(O,F) superconducting thin films, *J. Phys. Conf. Ser.* **1054**, 012024 (2018). (査読有) (doi: 10.1088/1742-6596/1054/1/012024)
- ⑨ F. Yuan, V. Grinenko, K. Iida (以下, 12 名, 3 番目), Universal scaling behavior of the upper critical field in strained FeSe<sub>0.7</sub>Te<sub>0.3</sub> thin films, *New J. Phys.* **20**, 093012 (2018). (査読有) (doi: 10.1088/1367-2630/aade66)
- ⑩ C. Tarantini, K. Iida, H. Ikuta (以下 6 名, 2 番目), Effect of  $\alpha$ -particle irradiation on a NdFeAs(O,F) thin film, *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 0340021 (2018). (査読有) (doi: 10.1088/1361-6668/aaa821)
- ⑪ F. Yuan, K. Iida (以下, 13 名, 2 番目), The influence of the in-plane lattice constant on the superconducting transition temperature of FeSe<sub>0.7</sub>Te<sub>0.3</sub> thin films, *AIP Advances* **7**, 065015 (2017). (査読有) (doi: 10.1063/1.4989566)
- ⑫ S. Richter, F. Kurth, K. Iida (以下 9 名, 3 番目), Superconducting properties of Ba(Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> thin films in high magnetic fields, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 022601 (2017). (査読有) (doi: 10.1063/1.4973522)
- ⑬ K. Iida, H. Sato, C. Tarantini, J. Hänisch, J. Jaroszynski, H. Hiramatsu, B. Holzapfel, H. Hosono, High-field transport properties of a P-doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> film on technical substrate, *Sci. Rep.* **7**, 39951 (2017). (査読有) (doi: 10.1038/srep39951)

[学会発表] (計 20 件)

- ① 飯田和昌, 鉄系超伝導体テープ線材: 粒界特性と  $J_c$  の向上, 鉄系超伝導体発見 10 周年記念合同シンポジウム, 応用物理学会 超伝導分科会第 57 回研究会 (2018) (招待講演)
- ② K. Iida, Flux pinning in oxypnictide thin films, CIMTEC 2018 (2018) (招待講演)
- ③ K. Iida, Misorientation dependence of inter-grain transport properties for oxypnictide superconductors, ICSM2018 (2018) (招待講演)
- ④ K. Iida, Electric double layer transistor in NdFeAsO and grain boundary junctions of NdFeAs(O,F), 2nd workshop Itinerant magnetism and superconductivity (2017) (招待講演)
- ⑤ K. Iida, Intrinsic vortex pinning and critical current scaling in NdFeAs(O,F), IWRS2017 (2017) (招待講演)

〔図書〕（計 0 件）

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：生田博志

ローマ字氏名：IKUTA Hiroshi

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：30231129

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：イェンツ ヘーニッシュ、ホルツアプフェル ベルナルド、キアラ タランティ  
ーニ、ヤン ヤロジンスキー、デビッド ラバレスティ

ローマ字氏名：Jens Hänisch, Bernhard Holzapfel, Chiara Tarantini, Jan Jaroszynski, David Larbalestier

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。