

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02681

研究課題名(和文)液体ヘリウムフリー中温超伝導線材の実用化基盤研究

研究課題名(英文) Fundamental studies on the practical use of liquid helium-free, medium-temperature superconducting wires

研究代表者

飯田 和昌 (IIDA, Kazumasa)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：90749384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸素サイトの一部を水素で置き換えた高温鉄系超伝導体NdFeAs(O,H)のエピタキシャル薄膜作製と物性評価を行なった。その結果、NdFeAs(O,H)は酸素サイトをフッ素で置き換えたNdFeAs(O,F)に比べて高い超伝導特性を有していることが明らかとなった。しかし、外部磁場に対する臨界電流密度 J_c の減衰が大きいので、何らかの方法で磁場中特性を向上させる必要がある。また粒界傾角が6度で既に粒界 J_c が減衰をはじめているものの、絶対値は6.2 MA/cm²と鉄系超伝導体の中では1桁以上大きい。したがって、NdFeAs(O,H)は鉄系超伝導材料の中でも応用に適している材料と結論できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄系超伝導体の中でも最も転移温度の高いLnFeAs(O,H) (Ln: ランタノイド元素)の物性を明らかにすることは、これまで大きな単結晶が作製されなかったため遅れていた。そのような中、NdFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜を作製し、物性を明らかにしたことは学術的に意義は大きい。さらに応用研究で重要となる臨界電流特性などの評価を行なったことは工学的にも意義があると言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have fabricated epitaxial thin films of the high- T_c iron-based superconductor NdFeAs(O,H), in which the oxygen site is partially replaced by hydrogen, and evaluated the physical properties of NdFeAs(O,H). As a result, NdFeAs(O,H) has higher superconducting properties (e.g. critical current density J_c , irreversibility field and low anisotropy), than NdFeAs(O,F). However, the decay of J_c with external magnetic fields was large, hence it is necessary to improve the in-field J_c . Although the inter-grain J_c has already begun to decay at a grain boundary angle of 6 degree, the absolute value was 6.2 MA/cm², which is more than one order of magnitude higher than that in iron-based superconductors. Therefore, NdFeAs(O,H) is a suitable material for application among iron-based superconductors.

研究分野：物性，薄膜工学

キーワード：鉄系超伝導 トポクティック反応 水素 臨界電流

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体の中でも超伝導転移温度 T_c が最も高い, $LnFeAsO$ (Ln : ランタノイド元素) は基礎物性, 応用研究の観点からも非常に興味深い物質である. 本研究が開始された当時, 酸素サイトの一部を水素で置き換えた $SmFeAs(O,H)$ が東工大のグループから報告され, 我々のグループも $NdFeAs(O,H)$ エピタキシャル薄膜の作製に成功した. この成功をきっかけに, $NdFeAs(O,H)$ エピタキシャル薄膜の作製条件の最適化, これら薄膜を用いた基礎物性評価を幅広く行った. また双結晶基板の上に $NdFeAs(O,H)$ 薄膜を作製して, 粒界特性の評価まで終えることができた.

2. 研究の目的

研究対象物質として酸素サイトの一部を水素で置き換えた $NdFeAs(O,H)$ 薄膜の人工単一粒界を作製し, 粒界特性を調べることを目的とした. 一方, 本系は研究開始した当初に作製が成功したばかりで, プロセスの最適が行われていなかった. そこで, 人工単一粒界の作製の前に, プロセスの最適化を行った. そして高品位 $NdFeAs(O,H)$ 薄膜を用い, この系の物性を明らかにすることも目的とした.

3. 研究の方法

母相 $NdFeAsO$ を分子線エピタキシー(MBE)法により作製した. 作製した薄膜と CaH_2 粉末を小型のアルミナ坩堝に入れ, それらを石英管に入れて真空封入した. この石英管を様々な熱処理条件(熱処理温度 T_a と保持時間)を変化させ, 条件最適化を行なった. これら薄膜を, 通常の $MgO(001)$ 基板, $[001]$ 方向が $[100]$ 方向に数度傾斜した MgO オフ基板, $[001]$ -tilt 対称 MgO 双結晶基板の上に作製し, 評価を行なった. なお, 真空封入する準備は, Ar グローブボックス中で行なった. 水素置換量の定量が難しいため, 本研究では c 軸長の長さを水素量のパラメータとして活用した. なおキャリア濃度はホール効果測定により単一キャリアモデルを使って求めた.

4. 研究成果

水素ドーパ量の最適な条件を探すため, 保持時間を 8 時間で固定し, 熱処理温度を変化させた. その結果, 熱処理温度は $500^\circ C$ 前後が最適であることがわかった. なお, 熱処理温度を $520^\circ C$ 以上に上げると, 石英管の内圧が上昇し破裂し, 試料を作製することができなかった. 次に熱処理の温度を $490^\circ C$ に固定し, 保持時間を変化させた. その結果, 約 20 時間までは薄膜の c 軸長が単調に減少したが, 20 時間以上保持すると c 軸長は変化しなかった. したがって, 水素を十分にドーパするためには 20 時間以上の保持時間が必要である.

次に作製した薄膜のキャリア濃度をホール効果測定で調べた. ここでは単一キャリアモデル用い, $50 K$ のデータからキャリア密度を算出した. その結果, フッ素ドーパ試料よりも, 約 2 倍上キャリア密度が大きかった. 以上より, 水素ドーパにより, フッ素ドーパより多くのキャリアドーパを実現できたと言える.

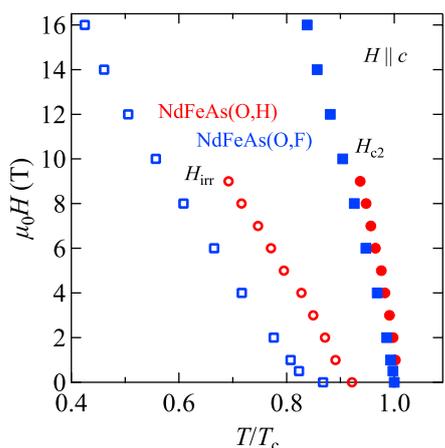


図 1: $NdFeAs(O,H)$ 薄膜の H_{c2} と H_{irr} の温度依存性. データは $T_{c,90}$ の値で規格化している. 比較のため, $NdFeAs(O,F)$ 薄膜のデータも載せた.

次に, 熱処理温度 $490^\circ C$, 保持時間 36 時間の条件で作製した $NdFeAs(O,H)$ 薄膜の超伝導特性の評価を行なった. 図 1 に $NdFeAs(O,H)$ 薄膜の上部臨界磁場 H_{c2} と不可逆磁場 H_{irr} の規格化温度 (T/T_c) 依存性を示す. なお磁場は結晶の c 軸に平行に印加した. 比較のため, $NdFeAs(O,F)$ のデータも示す. H_{c2} は $NdFeAs(O,H)$, $NdFeAs(O,F)$ とともにほぼ同じであるが, H_{irr} は $NdFeAs(O,H)$ の方が大きい. キャリア量の違いによる H_{irr} の振舞いの変化は銅酸化物超伝導体でも報告されている. オーバードープされた銅酸化物超伝導体ではキャリア量が増加したことで, 常伝導状態の抵抗率の異方性が減少して超伝導を担う層間の結合が強くなり, H_{irr} が高温側にシフトする. $LnFeAsO$ 系の異方性も銅酸化物超伝導体と同様にキャリア量の増加により減少した可能性がある. 実際, $NdFeAs(O,H)$ の常伝導状態における異方性は, $NdFeAs(O,F)$ に比べて小さくなった.

図 2 に $NdFeAs(O,H)$ 薄膜の臨界電流密度 J_c の磁場依存性を示す. 測定温度は $4 K$ で外部磁場は c 軸に平行に印加した. $NdFeAs(O,H)$ の自己磁場中にお

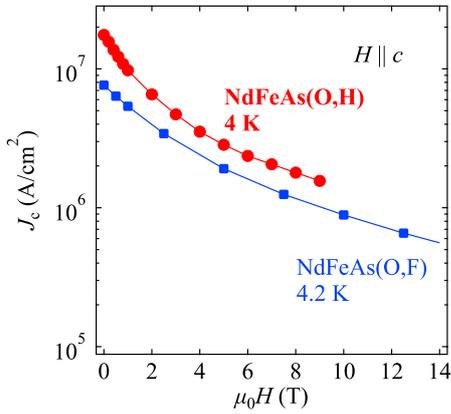


図 2: NdFeAs(O,H)と NdFeAs(O,F) 薄膜の J_c - H 特性. 外部磁場 c 軸に平行に印加した.

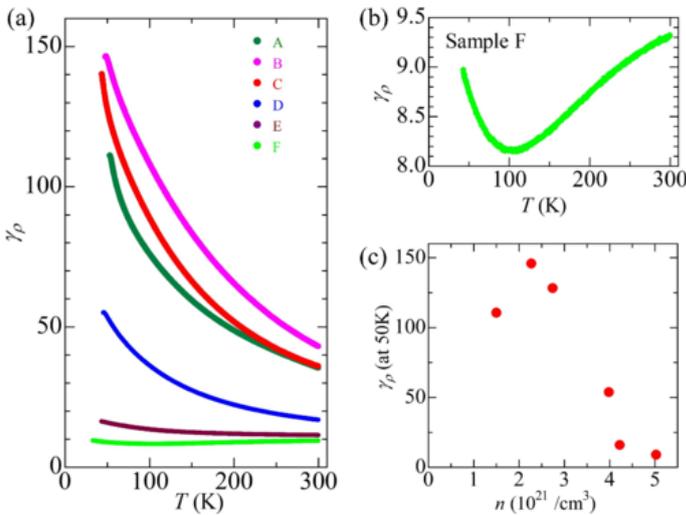


図 3: (a) 抵抗率の比 $\gamma_\rho = \rho_c/\rho_{ab}$ の温度依存性. 試料番号 A から F までは, キャリ密度が少ない順に対応している. (b) 試料 F の γ_ρ の温度依存性. (c) 50 K における γ_ρ のキャリア濃度依存性.

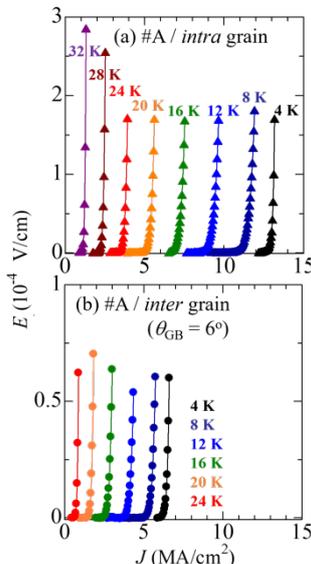


図 4: 各測定温度における (a) 粒内と (b) 粒界の E - J 曲線.

ける J_c は 17 MA/cm^2 を記録した. 一方, 外部磁場に対して, J_c は急激に減衰した. この傾向は NdFeAs(O,F) と同様である. 磁場中特性の向上には, ピン止め力の向上が不可欠である. しかし, 現状では人工的にピンニングセンターを導入することが困難であり, 今後の課題である.

次に [001] が [100] 方向に数度傾斜したオフ基板の上に NdFeAs(O,H) を作製し, 異方性の評価を行なった. この実験では水素量の異なる 6 枚 (試料番号 A から F) の薄膜を作製した. なおキャリア密度は 50 K の値をホール効果測定より見積もった. 図 3(a) に抵抗率の比 γ_ρ の温度依存性を示す. キャリア量が最も大きい F の薄膜 ($5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$) の γ_ρ が最も小さく, 図 3(b) に示すように 100 K で約 8 まで低下した. 一方, T_c が最も高い B, C の薄膜の γ_ρ は最も大きく約 150 近い値を示した. 図 3(c) は 50 K における γ_ρ をキャリア密度でプロットした結果である. $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 近傍で, γ_ρ は最大値をとり, その後, キャリア量の増大とともに減少した. なお, NdFeAs(O,F) に比べて NdFeAs(O,H) の γ_ρ は小さい. これはキャリア量の増大により, フェルミ面がより 3 次的に近づいたことが原因と考えられる. 以上のように, NdFeAs(O,H) は電磁異方性が小さく, J_c や H_{irr} も大きいことから応用の観点から非常に有望な材料であると言える.

最後に [001]-tilt MgO (角度 6°) の上に NdFeAs(O,H) を作製した. 図 4(a) (b) がそれぞれ粒内 (intra grain), 粒界 (inter grain) のデータを表す. 4 K における粒内の J_c は 12 MA/cm^2 を記録した. 一方, 粒界の J_c は 6.2 MA/cm^2 を示した. したがって, 粒界 J_c / 粒内 J_c の比は約 0.5 程度となった. すなわち, 粒界傾角が 6° でも既に粒界 J_c が減衰しており, これまで報告されている鉄系超伝導体の臨界傾角が 9° とは異なる結果となった. この原因はあくまでも類推だが, 粒界部にダメージが入っている可能性が考えられる. 今後, 微細構造観察を行い原因を究明していく必要がある. 一方で, 粒界 $J_c = 6.2 \text{ MA/cm}^2$ は他の鉄系超伝導材料と比較しても 1 桁以上, 大きな値である.

以上より, NdFeAs(O,H) は NdFeAs(O,F) に比べて高い超伝導特性を有していることが明らかとなった. しかし, 外部磁場に対する J_c の減衰が大きいので, 何らかの方法で磁場中特性を向上させる必要がある. また粒界傾角が 6° で既に粒界 J_c が減衰をはじめているものの, 絶対値は 6.2 MA/cm^2 と鉄系超伝導体の中では 1 桁以上大きい. したがって, NdFeAs(O,H) は鉄系超伝導材料の中でも応用に適している材料と結論できる.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chen M. Y., Iida K., Kondo K., H?nisch J., Hatano T., Ikuta H.	4. 巻 6
2. 論文標題 Inter- to intra-layer resistivity anisotropy of NdFeAs(O,H) with various hydrogen concentrations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 54802
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.6.054802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Iida Kazumasa, Haenisch Jens, Kondo Keisuke, Chen Mingyu, Hatano Takafumi, Wang Chao, Saito Hikaru, Hata Satoshi, Ikuta Hiroshi	4. 巻 11
2. 論文標題 High Jc and low anisotropy of hydrogen doped NdFeAsO superconducting thin film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5636 ~ 5636
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-85216-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kondo Keisuke, Motoki Seiya, Hatano Takafumi, Urata Takahiro, Iida Kazumasa, Ikuta Hiroshi	4. 巻 33
2. 論文標題 NdFeAs(O,H) epitaxial thin films with high critical current density	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 09LT01 ~ 09LT01
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6668/aba353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 M. Y. Chen , K. Iida , K. Kondo, T. Hatano, H. Ikuta
2. 発表標題 Resistivity anisotropy of NdFeAs(O,H) thin films grown on vicinal-cut substrates
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Mingyu Chen, Keisuke Kondo, Takafumi Hatano, Takahiro Urata, Kazumasa Iida and Hiroshi Ikuta
2. 発表標題	Anisotropy of the in-plane and out-of-plane resistivity of F- and H-doped NdFeAsO
3. 学会等名	The 34 th Internation Symposium on Superconductivity (ISS2021) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Mingyu Chen, Keisuke Kondo, Takafumi Hatano, Takahiro Urata, Kazumasa Iida and Hiroshi Ikuta
2. 発表標題	Transport Anisotropy of NdFeAs(0,F) and NdFeAs(0,H)
3. 学会等名	International Conference on Quantum Liquid Crystals 2021 (QLC2021) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Mingyu Chen, Keisuke Kondo, Takafumi Hatano, Kazumasa Iida, Hiroshi Ikuta
2. 発表標題	Resistivity anisotropy of NdFeAs(0,H) thin films grown on vicinal-cut substrates
3. 学会等名	The 15th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	畑野敬史, 近藤圭祐, 本木聖也, 浦田隆広, 飯田和昌, 生田博志
2. 発表標題	トポタクティック反応による鉄系超伝導体NdFeAs(0,H)薄膜の作製と物性評価
3. 学会等名	日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名 近藤圭祐, 陳明宇, 畑野敬史, 飯田和昌, 生田博志
2. 発表標題 NdFeAsO薄膜の電気輸送特性と電子濃度依存性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Evgeny Talantsev, Kazumasa Iida
2. 発表標題 The self-field critical current, the superfluid density and the upper critical field in iron-based superconductors: p-wave scenario
3. 学会等名 Applied Superconductivity Conference 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazumasa Iida, Keisuke Kondo, Seiya Motoki, Mingyu Chen, Takafumi Hatano, Jens Haenisch, Chiara Tarantini, Jan Jaroszynski, Chao Wang, Hikaru Saito, Satoshi Hata, Hiroshi Ikuta
2. 発表標題 NdFeAs(O,F) epitaxial thin films with high critical current density
3. 学会等名 Applied Superconductivity Conference 2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Iida, K. Kondo, M. Chen, T. Hatano, C. Wang, H. Saito, S. Hata, J. Haenisch, H. Ikuta
2. 発表標題 Effect of Hydrogen Doping on the Superconducting Properties of NdFeAsO
3. 学会等名 The 33rd International Symposium on Superconductivity (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Iida, K. Kondo, M. Chen, T. Hatano, C. Wang, H. Saito, S. Hata, H. Ikuta
2. 発表標題 Superconducting properties of heavily electron doped NdFeAsO epitaxial thin films
3. 学会等名 30th Annual Meeting of MRS-J (International Symposium) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陳 明宇, 近藤 圭祐, 畑野 敬史, 浦田 隆広, 飯田 和昌, 生田 博志
2. 発表標題 ミスカット基板を用いたNdFeAs(0,H)薄膜の抵抗率異方性の測定
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	畑野 敬史 (Hatano Takafumi) (00590069)	名古屋大学・工学研究科・准教授 (13901)	
研究 分担者	生田 博志 (Ikuta Hiroshi) (30231129)	名古屋大学・工学研究科・教授 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Karlsruhe Institute of Technology			