

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 4 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709058

研究課題名(和文)鉄系超伝導体の高品質薄膜成長機構の解明と高性能化技術の創製

研究課題名(英文)Clarification of growth mechanism of high-quality iron-based superconductor films and construction of growth technique of films exhibiting high performance

研究代表者

平松 秀典(Hiramatsu, Hidenori)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：80598136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：4種類の励起波長を採用したパルスレーザー堆積法を用いて、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Coの高品質薄膜が得られる条件を検討し、レーザーの波長が異なった場合であっても、最適な成長速度はすべて同じ0.3 nm/secで一定であることを明らかにした。さらに高い臨界温度が期待できるBaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Pにその最適プロセスを適用し、本研究課題の目標値である臨界電流密度(J<sub>c</sub>)10 MA/cm<sup>2</sup>にほぼ匹敵する7 MA/cm<sup>2</sup>にまでの高性能化に成功した。さらに、実際に応用に使われている金属テープ基板にも適用し、15 Tの強磁場下において最大で0.1 MA/cm<sup>2</sup>の実用レベルのJ<sub>c</sub>を達成した。

研究成果の概要(英文)：Using pulsed laser deposition (PLD) employing 4 types of pulsed lasers, we explored the growth condition to obtain high quality BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Co thin films, and found that the optimum growth rate is constant to be 0.3nm/sec even if we employ different pulsed lasers for PLD. Further, we applied this optimized process to growth of BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:P that we can expect higher critical temperature (~30 K) than that of BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Co (~20 K). Consequently, we succeeded in achieving high-performance critical current density of 7 MA/cm<sup>2</sup>, which is almost the same as the level of the final target (10 MA/cm<sup>2</sup>) for this research. Additionally, we fabricated the films on practically applied metal-tape substrates and achieved high performance practical level J<sub>c</sub> of 0.1 MA/cm<sup>2</sup> at 15 T.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：パルスレーザー堆積法 エピタキシャル成長 超伝導 磁束ピンング 臨界電流

### 1. 研究開始当初の背景

2008年に鉄系超伝導体が発見されたことにより、1986年の銅酸化物超伝導体以来の第二の高温超伝導フィーバーが起きた。現在、物質のバリエーションや物性の理解、そして応用を目指した薄膜研究も進展を続けている。鉄系超伝導体ならではの (i) 超伝導特性の結晶方位異方性が小さい、(ii) 50 テスラを超える大きな上部臨界磁場、という特長が生かせる超伝導デバイスへの応用を目標に、研究代表者は発見の直後から、エピタキシャル薄膜に関する研究に参画した。当初は、将来応用のために必要不可欠なエピタキシャル薄膜の作製が世界中の注目となったが、その結晶相を薄膜という試料形態で得ることすら困難である、という状況下であった。

研究代表者は、パルスレーザー堆積法(PLD法)に対して、一般的には紫外光レーザーを用いるところに、不純物の選択的蒸着を防ぐ狙いで可視光レーザーを用いるといった独自の工夫を施すことにより、世界初のエピタキシャル薄膜を報告し、超伝導特性の特異な異方性を明らかにした。また、その独自のPLD法を駆使しながら改良を続け、高い臨界電流密度( $J_c$ 、超伝導を維持できる最大の電流密度)を実現し、ジョセフソン接合や超伝導量子干渉素子の動作にも世界に先駆けて成功した。このデバイス研究を通じて、銅酸化物がモット絶縁体であるのに対し、母物質が金属的な鉄系超伝導体はジョセフソン素子としては十分な信号強度が得られないため、高性能化は困難と判断した。

そこで、「既存の超伝導体ではかなわないデバイス」として、鉄系超伝導体の特長である上述の(i)と(ii)を最大限に生かせるデバイスは超高磁場発生マグネット用の「薄膜線材」と考えた。そして、超伝導線材研究を行うために最も重要となる、結晶粒界における臨界電流密度を系統的に調べ、鉄系超伝導体は9度の結晶粒界の臨界角度( $\theta_c$ )までその臨界電流密度( $J_c$ )が落ちず、銅酸化物超伝導体YBCOの2倍になることを明らかにした。

研究代表者によるこの成果は、線材作製の際の結晶配向度の制限を大幅に低減させることができることを意味し、既存材料にはない鉄系超伝導体ならではの第3の特長と位置づけられた。更に、既存材料では配向度が低く適用できないような、品質の悪い金属テープ基板を用いた場合でも、その高 $\theta_c$ を反映して、単結晶基板上と同じ性能を発揮するテープ状の薄膜線材の試作にも成功し、上述の結果を実証した。

本研究開始当初は、鉄系超伝導体薄膜の作製に世界中の多くのグループが成功していたが、高 $J_c$ 薄膜の作製に成功していたのは、研究代表者とアメリカとドイツの計3グループに限られていた。そして、研究代表者以外の2グループは、格子不整合を緩和するため基板と薄膜の間にSrTiO<sub>3</sub>やFeの薄いバッファ層が必要である、

と報告している。バッファ層を使うことなく、1 MA/cm<sup>2</sup>を超える高 $J_c$ 試料を絶縁性単結晶基板上に直接成長で作製可能なのは研究代表者のみであった。

研究代表者が他のグループと大きく異なる点は、PLD法の励起レーザーとして、他の2グループは一般的な紫外レーザーを用いているのに対して、可視光レーザーを用いていることであった。彼らの提唱するバッファ層はどちらも薄膜形成後には良導体となることから、特にキャリア輸送特性の評価に支障を来す。しかし、研究代表者は絶縁性の単結晶基板上に直接成長できることから、輸送特性の直接評価を世界で唯一可能としており、それが世界に先駆けた多くの発見につながった。また、この独自のPLD技術は、水誘起超伝導、非平衡薄膜成長による電子ドーピング効果の解明、といった薄膜ならではの物性発見にもつながった。

### 2. 研究の目的

- ・独自に開発した可視光レーザーを使ったPLD法が世界で唯一のバッファ層無しでの直接成長でも高性能化につながっている起源を解明する。
- ・高臨界電流密度化(目標値 $J_c = 10\text{MA/cm}^2$ )

### 3. 研究の方法

薄膜のエピタキシャル成長機構の解明と新しい高性能化/高品質化技術の確立のために、研究代表者が独自に開発したPLD法とは異なる励起波長で鉄系超伝導体薄膜を合成し、最適化を試みることで重要な薄膜成長パラメータを見だし、最終的には高臨界電流密度化への条件へと最適化する。

### 4. 研究成果

4種類のパルスレーザー励起波長(波長: 193(ArF)、248(KrF)、532(2 $\omega$ -YAG)、1064 nm(1 $\omega$ -YAG))を採用したPLD法を用いて、鉄系超伝導体BaFe<sub>2</sub>A<sub>2</sub>:Coの高品質薄膜が得られる条件を検討した。

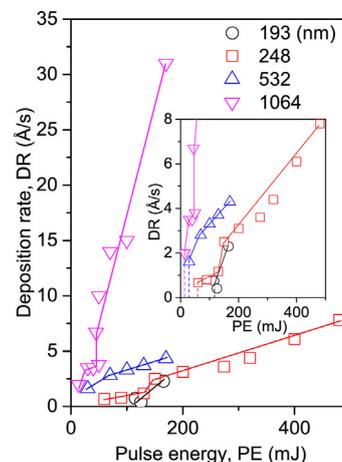


図1: 異なる4種類の波長のレーザーを用いてBaFe<sub>2</sub>A<sub>2</sub>:Co薄膜を作製した際の成長速度のパルスエネルギー依存性。

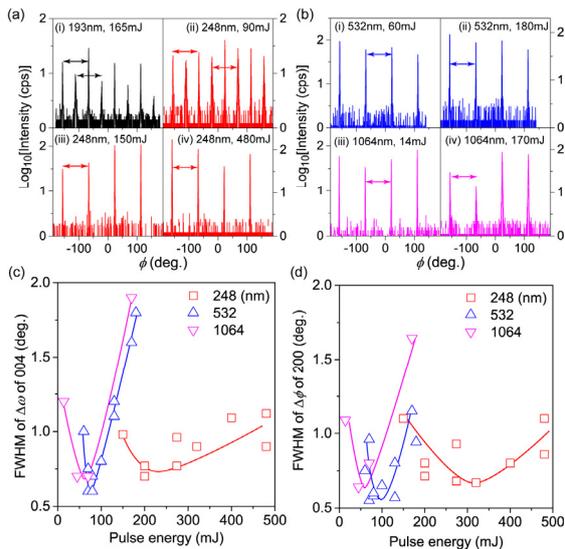


図 2: 異なる 4 種類の波長のレーザーを用いて BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Co 薄膜を作製した際の面内 XRD パターンと XRD ロッキングカーブの半値幅。

表 1: 異なる 4 種類の波長のレーザーを用いた場合の BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Co 薄膜作製の最適条件のまとめ。

Laser wavelength (nm)	248	532	1064
$R_{\text{obs}}$ (%)	24	34	52
Pulse width (ns)	20	5	10
Spot area ( $10^{-2}$ cm <sup>2</sup> )	3.0	3.1	3.1
Optimum pulse energy (mJ)	200 – 300	70 – 100	40 – 50
Deposition rate ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	3.1 – 3.6	2.8 – 3.3	3.5 – 3.8
Photon number per pulse, PN ( $10^{17}$ )	2.5 – 3.8	1.9 – 2.7	2.2 – 2.7
Excitation energy density ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	6.7 – 10	2.2 – 3.2	1.3 – 1.6
Peak power density, PPD ( $10^8$ W/cm <sup>2</sup> )	3.3 – 5.0	4.5 – 6.4	1.3 – 1.6

そして、レーザーの波長が異なった場合であっても、最適な成長速度はすべて同じ 0.3 nm/sec でほぼ一定であることが明らかとなった (図 1, 2・表 1)。

この得知見をもとに、さらに高い臨界温度が期待できる P 添加 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に最適プロセスを適用し、さらなる高性能化を目指した。そして、P 添加系では、これまでよりも遙かに高い成長温度が必要であることを見だし、その実現のためのシステムの立ち上げから行った (図 3)。そして、高い磁場中 (9 T) では最高の 1 MA/cm<sup>2</sup> を越える性能を示す薄膜の作製に成功した。さらに、その臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性の磁場中の異方性を調査したところ、膜の成長方向 (c 軸方向) に沿った効果的な磁束ピン止め中心が自然に成長していることがわかり、応用上重要となる等方的な特性を有することを明らかにした (図 4)。そして、本研究課題の目標値である臨界電流密度 10 MA/cm<sup>2</sup> にほぼ匹敵する 7 MA/cm<sup>2</sup> にまでの高性能化に成功した。

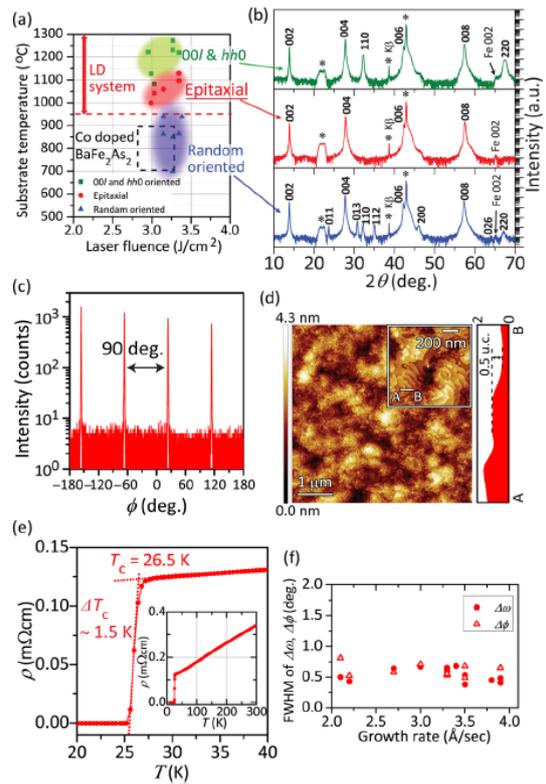


図 3: 見いだした最適条件により MgO 単結晶基板上に作製した BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:P 薄膜の品質と超伝導特性。

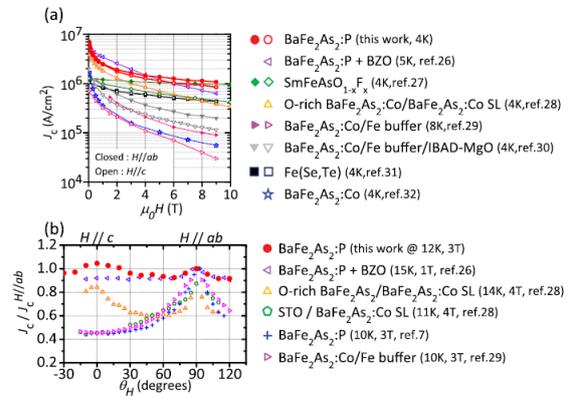


図 4: 作製した BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:P 薄膜の臨界電流密度の外部磁場依存性と角度依存性の既存材料との比較。

そこで、膜成長する基板を MgO から LSAT に変更してその効果を検討したところ、LSAT 基板上に製膜した P 添加 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、MgO 基板上の膜に比べて悪い結晶性 ( $\Delta\omega = 1.1^\circ$ ,  $\Delta\phi = 1.5^\circ$ ) を示した。走査型透過電子顕微鏡による断面観察から、この起源は、LSAT-膜界面における反応層の形成によって生じる多数のドメイン境界によるものと結論付けた (図 5)。

見いだしたこれらの試料作製条件を、実際

に応用に使われている金属テープ基板に適用し、15 T の強磁場下において最大で  $0.1\text{MA}/\text{cm}^2$  の実用レベルの  $J_c$  を達成した。

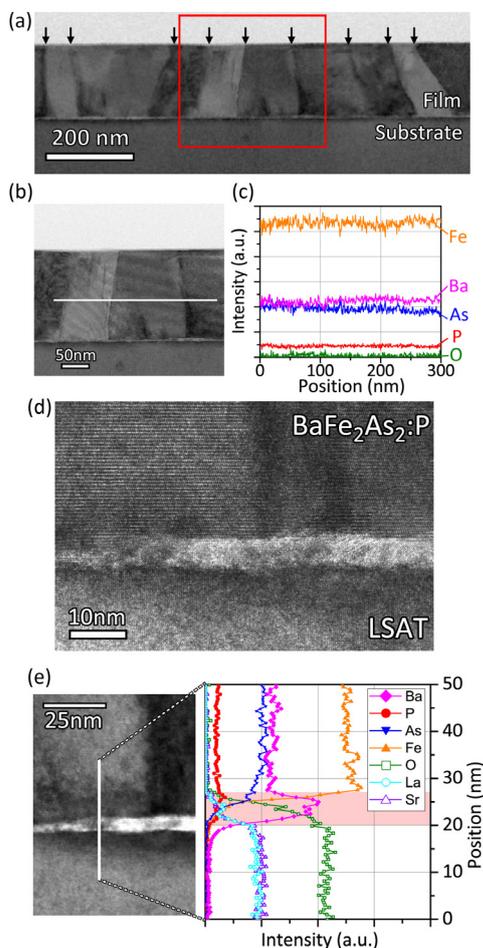


図 5: LSAT 単結晶基板の上に作製した  $\text{BaFe}_2\text{As}_2\text{:P}$  薄膜の走査型透過電子顕微鏡による断面観察結果。

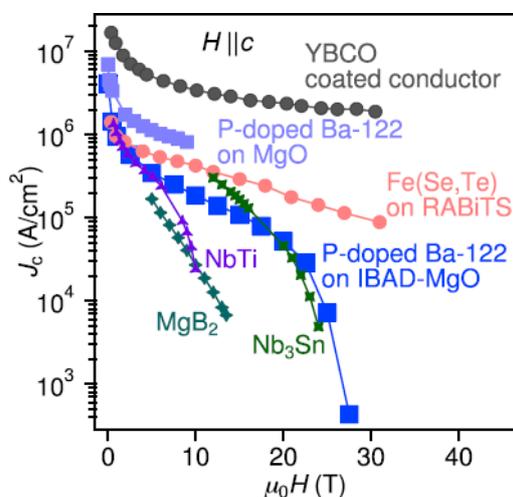


図 6: 金属テープ基板に作製した  $\text{BaFe}_2\text{As}_2\text{:P}$  薄膜の臨界電流密度の外部磁場依存性 (図中

の P-doped Ba-122 on IBAD-MgO) の既存材料との比較。

### 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 9 件)

1. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono, “Critical factor for epitaxial growth of cobalt-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  films by pulsed laser deposition” Appl. Phys. Lett., 査読有 vol. 104, pp. 172602-1 – 172602-5 (2014). DOI: 10.1063/1.4874609
2. H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “High critical-current density with less anisotropy in  $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$  epitaxial thin films: Effect of intentionally grown c-axis vortex-pinning centers” Appl. Phys. Lett., 査読有 vol. 104, pp. 182603-1 – 182603-5 (2014). DOI: 10.1063/1.4875956
3. H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “Vortex Pinning Property of Phosphorous-Doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  Epitaxial Films: Comparison between (La,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> and MgO Substrates” IEEE Trans. Appl. Supercond., 査読有 vol. 25, pp. 7500305-1 – 7500305-5 (2015). DOI: 10.1109/TASC.2014.2368073
4. T. Hatakeyama, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “Novel solid-phase epitaxy for multi-component materials with extremely high vapor pressure elements: An application to  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ ” Appl. Phys. Express 査読有 vol. 9, pp. 055505-1 – 055505-3 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.055505
5. K. Hanzawa, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “Electric field-induced superconducting transition of insulating FeSe thin film at 35 K” Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 査読有 vol. 113, pp. 3986 – 3990 (2016). DOI: 10.1073/pnas.1520810113
6. H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “Enhanced critical-current in P-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  thin films on metal substrates arising from poorly aligned grain boundaries” Sci. Rep., 査読有 vol. 6, pp. 36828-1 – 36828-10 (2016). DOI: 10.1038/srep36828
7. K. Iida, H. Sato, C. Tarantini, J. Hänisch, J. Jaroszynski, H. Hiramatsu, B. Holzapfel, and H. Hosono, “High-field transport properties of a P-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  film on technical substrate” Sci. Rep., 査読有 vol. 7, pp. 39951-1 – 39951-10 (2017).

- DOI: 10.1038/srep39951
8. K. Hanzawa, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “Key Factors for Insulator–Superconductor Transition in FeSe Thin Films by Electric Field” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 査読有 vol. 27, pp. 7500405-1 – 7500405-5 (2017). DOI: 10.1109/TASC.2016.2639738
  9. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Kamiya, and H. Hosono, “BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x = 0.22–0.42) thin films grown on practical metal-tape substrates and their critical current densities” *Supercond. Sci. Technol.*, 査読有 vol. 30, pp. 044003-1 – 044003-6 (2017). DOI: 10.1088/1361-6668/aa621c
- [学会発表] (計 25 件)
1. 平松 秀典, 佐藤 光, 片瀬 貴義, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “PLD 法による Co 添加 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> エピタキシャル成長の励起波長依存性と膜質の決定要因” 第 61 回 (2014 年春季) 応用物理学春季学術講演会, 神奈川, 3/17 – 20 (2014).
  2. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono “Superconductivity of indirectly electron-doped and isovalent-doped 122-type epitaxial films” *Energy Materials Nanotechnology Summer Meeting 2014 (EMN 2014): Iron and Iridium based Superconductivity*, Cancun, Mexico, June 9 – 12 (2014). 招待講演
  3. H. Hiramatsu and H. Hosono “Progress in Epitaxial Thin Films of 122-type Iron-pnictide Superconductors: Non-equilibrium Impurity Doping and Critical Current Density” *13th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC2014): the 6th Forum on New Materials*, Montecatini Terme, Tuscany, Italy, June 15 – 19 (2014). 招待講演
  4. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono “Thin Film Growth and Device Fabrication of Iron-Based Layered Materials: High-Performance Superconducting Films and Electric Double-Layer Transistors” *The 27th International Symposium on Superconductivity 2014 (ISS 2014)*, Tokyo, Japan, Nov. 25 – 27 (2014). 招待講演
  5. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono “Excitation laser dependence and control factor for crystallinity of cobalt-doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> epitaxial films by pulsed laser deposition” *Applied Superconductivity Conference 2014 (ASC2014)*, Charlotte, North Carolina, USA, August 10 – 15 (2014).
  6. H. Sato, H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono “Strong vortex pinning and isotropic critical current density in BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> epitaxial films grown by pulsed laser deposition” *Applied Superconductivity Conference 2014 (ASC2014)*, Charlotte, North Carolina, USA, August 10 – 15 (2014).
  7. 佐藤 光, 平松 秀典, 片瀬 貴義, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “PLD 法による鉄系超伝導体 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の膜質決定要因の解明と等方的な高臨界電流密度の実現” 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会, 名古屋, 9/24 – 9/26 (2014).
  8. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono “Thin Films and Devices of Iron-based Layered Compounds” *4th Annual World Congress of Advanced Materials 2015 (WCAM2015)*, Chongqing, China, May 27 – 29, 2015. *4th Annual World Congress of Advanced Materials 2015 (WCAM2015)*, Chongqing, China, May 27 – 29 (2015). 招待講演
  9. H. Hiramatsu, H. Sato, T. Katase, T. Kamiya, and H. Hosono “Progress in Thin Films and Devices of Iron-based Layered Materials” *Energy Materials and Nanotechnology Qingdao Meeting 2015 (EMN Qingdao Meeting 2015): Iron and Iridium based Superconductivity*, Qingdao, China, June 14 – 17 (2015). 招待講演
  10. 平松 秀典, 佐藤 光, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜における特異な圧力効果と電子輸送特性” 日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会, 福岡, 9/15 – 9/18 (2015).
  11. 佐藤 光, 平松 秀典, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “PLD 法による IBAD-MgO 基板上への P 添加 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜成長” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 9/13 – 9/16 (2015).
  12. H. Hiramatsu and H. Hosono “Heteroepitaxial growth of layered pnictides and chalcogenides films” *Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (3CG 2015): Epitaxial Thin Films and Nanostructures*, Hong Kong, December 14 – 17 (2015). 招待講演
  13. 平松 秀典, 佐藤 光, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “金属 IBAD テープ基板上に作製した鉄系超伝導体 BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> 薄膜の臨界電流特性” 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 佐賀, 1/7 – 1/8 (2016).
  14. H. Hiramatsu and H. Hosono “Electric Double-Layer Transistors Using Iron-Based Layered Compounds” *Energy Materials and Nanotechnology Prague Meeting 2016 (EMN Prague Meeting 2016): Iron and Iridium based Superconductivity*, Prague, Czech Republic, June 21 – 24 (2016). 招待講演
  15. H. Hiramatsu and H. Hosono “Electric

- filed-induced phase transition of insulating iron-selenides” International Symposium on Revolutionary Atomic-Layer Materials, Sendai, Japan, October 21 – 22 (2016). 招待講演
16. H. Hiramatsu and H. Hosono 1st Asian International Cryogenic Materials Conference and Cryogenics and Superconductivity Society of Japan 50th Anniversary Conference (1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference), Kanazawa, Japan, November 7 – 10 (2016). 招待講演
  17. H. Hiramatsu, K. Hanzawa, H. Sato, T. Kamiya, and H. Hosono “Superconductor transition from insulating FeSe thin films induced by electric double-layer transistor” Applied Superconductivity Conference 2016 (ASC2016), Denver, Colorado, USA, September 4 – 9 (2016).
  18. K. Hanzawa, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono “Molecular beam epitaxy growth of insulator-like FeSe thin films for direct induction of insulator-superconductor transition by electric field” Applied Superconductivity Conference 2016 (ASC2016), Denver, Colorado, USA, September 4 – 9 (2016).
  19. K. Hanzawa, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono “Relationship Between Surface Degradation and Electric Field-Induced Superconductivity for Insulator-Like FeSe Epitaxial Films” The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), Nagoya, May 11th – 13th (2016).
  20. H. Kinjo, H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono “Vortex Pinning Properties of Slightly Over-Doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:P Epitaxial Films” The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), Nagoya, May 11th – 13th (2016).
  21. Y. Yamaguchi, K. Hanzawa, T. Hanna, Y. Toda, S. Matsuishi, H. Hiramatsu, and H. Hosono “Difference in Electronic Structures of Superconducting and Insulator-Like FeSe Epitaxial Films” The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), Nagoya, May 11th – 13th (2016).
  22. 平松 秀典, 佐藤 光, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “金属テープ基板上に作製した鉄系超伝導体 BaFe<sub>2</sub>(As,P)<sub>2</sub> 薄膜における臨界電流特性のP濃度依存性” 第55回セラミックス基礎科学討論会, 岡山, 1/12 – 1/13 (2017).
  23. 半沢 幸太, 平松 秀典, 神谷 利夫, 細野 秀雄 “異なるチャンネル成長条件で作製した絶縁性 FeSe を用いた電気二重層トラ
- ンジスタ” 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 岡山, 1/12 – 1/13 (2017).
24. 半沢幸太, 平松秀典, 神谷利夫, 細野秀雄 “絶縁性 FeSe 薄膜における電界誘起超伝導に関するチャンネル層の影響” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 3/14 – 3/17 (2017).
  25. 小林賢介, 中尾朗子, 真木祥千子, 山浦淳一, 片瀬貴義, 佐藤光, 佐賀山基, 熊井玲児, 村上洋一, 平松秀典, 細野秀雄 “Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造” 日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪, 3/17-3/20 (2017).
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
  - 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
- ホームページ等  
<http://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/>
6. 研究組織
- (1)研究代表者
- 平松 秀典 (HIRAMATSU Hidenori)
- 東京工業大学・科学技術創成研究院・フロンティア材料研究所・准教授
- 研究者番号：80598136