テーマ解説

人工ナノ粒子導入による $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 薄膜の磁場中超伝導特性向上三浦 正志^{*1}Enhanced In-field Properties in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Thin Films with BaZrO_3 NanoparticlesMasashi MIURA^{*1}

Synopsis: This paper reviews our study on in-field superconducting properties and thermally activated vortex motion (creep) in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ (Ba122:P) thin films with BaZrO_3 nanoparticles fabricated on a MgO single crystal using pulsed laser deposition (PLD). We demonstrated that introducing controlled uniformly dispersed BaZrO_3 nanoparticles into Ba122:P films significantly improves its in-field superconducting properties without degrading crystallinity, critical temperature and self-field critical current density (J_c). The nanoparticles doped Ba122:P films show an increase in J_c at all magnetic-field orientations and significantly reduced vortex creep, indicating that nanocomposite films could be a promising candidate for in-field applications.

Keywords: iron-based film, flux pinning, critical current density, nanoparticles, pulsed laser deposition (PLD)

(Some figures in this article may appear in colour only in the electronic version)

1. はじめに

東工大の細野秀雄教授のグループによって 2006 年に LaFePO ¹⁾、2008 年に LaFeAsO ²⁾ など鉄系超伝導体が発見され、基礎物理だけでなく応用の面でも注目を浴び、多くの研究者が研究を行っている。鉄系超伝導材料の中でも BaFe_2As_2 (Ba122) は、異方性が小さく、比較的臨界温度 (T_c) が高く³⁾、パルスレーザー蒸着法 (PLD) や分子線エピタキシー (MBE) 法などの気相法を用いて安定的に作製できることが確認されている⁴⁻⁷⁾。エネルギー高効率利用に貢献することが期待されている超伝導磁石を用いた風力発電機や電力貯蔵装置 (SMES) などの磁場応用に向けて、超伝導材料の線材化が必要となる。高温超伝導体である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) などでは、クーパー対の対称性が d 波であるため、結晶粒界の角度が 5 度以上で臨界電流密度 (J_c) が急激に低下することが知られている⁸⁾。そのため、パウダー・イン・チューブ (PIT) 法などを用いて RE123 材料の線材化が難しいため、金属基板上にバッファ層、中間層、超伝導層を重ねたコート線材の開発が主になっている⁹⁻¹¹⁾。一方、Ba122 などの鉄系超伝導材料は、クーパー対の対称性が s 波的と考えられ、結晶粒界に

対する J_c の低下が RE123 に比べて小さいことが報告されている¹²⁾。それ故、PIT 法による線材化の研究が盛んに行われている¹³⁻¹⁶⁾。また、PLD 法や MBE 法などの薄膜化技術により基板に対して 2 軸配向したエピタキシャル薄膜の実現により PIT 法 Ba122 線材に比べて J_c 特性が高いことが報告されている⁴⁻⁷⁾。最近では、RE123 線材同様に金属基板上に Ba122 薄膜を蒸着したコート線材でも特性が高いことが報告されている^{17,18)}。

磁場応用に向けては、磁場中 J_c 特性を向上させることが線材化と同じくらい必要とされている。そのためには、ローレンツ力による量子化磁束の運動を磁束ピンニング点導入により抑制する必要がある。RE123 線材においては、PLD 法、有機金属気相堆積法 (MOCVD)、金属有機化合物分解法 (MOD) などの手法を用いて磁束のサイズと同程度のナノメートルサイズの非超伝導相を導入する研究が盛んに行われている¹⁹⁻²⁶⁾。一方、Ba122 系鉄系超伝導薄膜における人工欠陥導入による磁場中 J_c 向上の研究は、米国 Wisconsin 大によって $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (Ba122:Co) への c 軸欠陥による $J_c(H||c)$ の向上²⁷⁾や c 軸欠陥と超格子欠陥のハイブリット欠陥導入による磁場中 J_c 特性の向上²⁸⁾などが報告されてきた。最近では、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜においてイオン照射により磁場中特性が向上することが報告されている²⁹⁾。筆者らは、比較的 T_c が高い $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ (Ba122:P) に着目し、PLD 法を用い Ba122:P 薄膜作製を行ってきた。その結果、As/P 組成、薄膜作製条件を最適化することで $T_c=28.9$ K、 $J_c=3$ MA/cm² (5 K, 自己磁場) と高い超伝導特性を示す Ba122:P 薄膜の作製に成功した³⁰⁾。

Received August 14, 2017

^{*1} 成蹊大学大学院 理工学研究科

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

Graduate School of Science and Technology, Seikei University,

3-3-1 Kichijoji-Kitamachi, Musashino, Tokyo 180-8633, Japan

E-mail: masashi-m@st.seikei.ac.jp

DOI: 10.2221/jcsj.52.448

また、更なる磁場中 J_c 向上に向けて、Ba122:P 薄膜内部に BaZrO₃ (BZO) ナノ粒子の導入を試み、その結果、5 K だけでなく 15 K においても等方的かつ高い磁場中 J_c を得ることに成功した³¹⁾。

本稿では、著者らがこれまで作製方法・超伝導材料の異なる MOD 法 RE123 薄膜及び PLD 法 Ba122:P 薄膜に導入した BZO ナノ粒子がそれぞれの超伝導薄膜の磁場中超伝導特性に及ぼす影響について比較しながら、Ba122 系超伝導薄膜における人工磁束ピンニング点について述べる。

2. 実験結果

2.1 ナノ粒子導入 Ba122:P 薄膜の作製及び諸特性

PLD 法に用いる焼成ターゲットは、BaFe₂(As_{0.66}P_{0.33})₂、BaFe₂(As_{0.66}P_{0.33})₂ + 1 mol.% BaZrO₃、BaFe₂(As_{0.66}P_{0.33})₂ + 3 mol.% BaZrO₃ の 3 種類を作製した。Ba 金属 (99.99%, chunk)、Fe 金属 (99.9%, #300 mesh pass)、As 粉末 (99.9999%, ~ 3 μ m grain) と P 粉末 (99.999%, #600 mesh pass) をグローブボックス内で調合し、真空中石英管に封入し 650°C で 10 時間、その後、900°C で 24 時間焼成した。Ba122:P 薄膜 (~80 nm 膜厚) は、MgO(100) 基板上に PLD 用ターゲットを用いて第二高調波 Nd:YAG レーザ (wavelength: 532 nm) を用いて 10 Hz、10⁻⁴ Pa、800°C で成膜した。

MOD 法 RE123 薄膜は、CeO₂/Y₂O₃/LaMnO₃/ion-beam-assisted deposition (IBAD)-MgO/Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy™ C276 基板上に Y-, Gd-, and Ba-trifluoroacetates、Cu-naphthenate を 0.77 : 0.23 : 1.5 : 3 比で混合した溶液を塗布、仮焼、本焼成し作製した。RE123+BZO 薄膜の BZO 添加量は、0~12 vol.% と変化させ導入した。詳細な焼成条件は、参考文献 25 を参照して頂きたい。

作製した RE123 及び Ba122:P 薄膜の結晶構造及び超伝導特性評価に X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 法を用いた。 T_c 、 J_c は四端子法を用いて、電気抵抗率の温度依存性および電流-電圧特性 (閾値 1 μ V/cm) から算出した。上部臨界磁場 (H_{c2}) と不可逆磁場 (H_{irr}) は、それぞれ 0.90 ρ_N and 0.01 ρ_N 閾値した (ρ_N は、常伝導状態の抵抗率)。薄膜表面観察には、高解像度光学顕微鏡、微細構造観察には走査透過型電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy, STEM)、組成分析をエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) を用いて行った。

Fig. 1 に BaZrO₃ 添加量に対する (a) RE123 及び (b) Ba122:P 薄膜の c 軸方向の結晶性 ($\delta\omega$)、面内配向性 ($\delta\phi$)、 T_c 及び自己磁場 J_c (J_c^{sf}) 特性を示す。Fig. 1 より BZO 添加量を増加させても RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜の両方において結晶性、 $T_{c,zero}$ がほぼ変わらないことから、BZO 導入により母相の結晶性や組成に影響を及ぼさないことが確認された。一方、 J_c^{sf} は、BZO 添加量を増加に

従って、いずれの超伝導薄膜でも向上していることが分かる。これは BZO ナノ粒子導入により自己磁場であっても強いピンニング効果を有するためと考えられる^{32,33)}。

2.2 ナノ粒子導入 RE123 及び Ba122:P 薄膜の微細構造

Fig. 2 に (a) RE123+BZO (12 vol.%) 及び (b) Ba122:P+BZO (12 vol.%) 薄膜断面の STEM 像及び Zr 組成分析結果を示す³¹⁾。Zr 組成分析結果より RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜のいずれにおいても Zr つまり BZO ナノ粒子が薄膜全体に分布していることが分かる。複数の断面 TEM 及び平面 TEM 像より RE123+BZO 薄膜における BZO ナノ粒子の平均サイズ d は、25 nm、密度 $n \sim 50 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であることが確認された。一方、Ba122:P+BZO 薄膜における BZO ナノ粒子の平均サイズ d は、8 nm、密度 $n \sim 68 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であることが確認された³¹⁾。また、 θ - 2θ 測定結果や微細構造解析における回折パターンより RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜のいずれにおいても BZO ナノ粒子は、母相に対してエピタキシャル (整合) ではなくランダム (不整合) であることが確認されている^{31,34)}。

また、Fig. 2 の拡大断面 STEM 像より BZO ナノ粒子 (縦矢印) の周りには、積層欠陥 (横矢印) が確認された。同様の結果は、異なるナノ粒子材料導入 YBCO 薄膜で確認されている³⁵⁾。これらの積層欠陥は、 $H||ab$ におけるピンニング点として知られている。

Fig. 1 Structural and superconducting properties for (a) RE123+BZO and (b) Ba122:P+BZO NPs films.

Fig. 2 Cross-sectional STEM images and elemental maps of Zr for (a) RE123+BZO and (b) Ba122:P+BZO NPs films³¹⁾.

Fig. 3 Schematic images of microstructure for (a) RE123+BZO and (b) Ba122:P+BZO NPs films.

Fig. 3に微細構造観察より得られた(a) RE123+BZO及び(b) Ba122:P+BZO 薄膜における磁束ピンニング点の候補となる欠陥を示す。RE123+BZO 薄膜は、Fig. 3(a)に示すように BZO ナノ粒子の他に、 c 軸相関ピンニング点である双晶欠陥、 ab 面ピンニング点である積層欠陥が存在する²⁵⁾。一方、Ba122:P+BZO 薄膜には、BZO ナノ粒子以外に柱状成長する PLD 薄膜にナチュラルに導入される転位が存在する (Fig. 3(b))。特にスパイラル成長により成長した薄膜には、刃状転位の他に螺旋転位が存在する³⁶⁾が、本研究で作製した Ba122:P+BZO 薄膜は、スパイラル成長でないため、刃状転位が主な c 軸相関ピンニング点と考えられる³⁷⁾。

2.3 ナノ粒子導入 RE123 及び Ba122:P 薄膜の臨界磁場

Fig. 4に (a) RE123+BZO (12 vol.%) 及び (b) Ba122:P+BZO (12 vol.%) 薄膜の $H||c$ 、 $H||ab$ における臨界磁場 (H_{c2}) 及び不可逆磁場 (H_{irr}) の温度依存性を示す^{25,31)}。 H_{c2} に着目すると RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜のいずれにおいても BZO ナノ粒子を導入していない薄膜と微細構造が異なるにもかかわらず非常に似た H_{c2} - T 特性を示すことが分かる。

また、超伝導異方性パラメータ ($\gamma_H = H_{c2}(ab)/H_{c2}(c)$) を求めた結果、RE123 薄膜においては、BZO ナノ粒子の有無に関わらずに $\gamma_H \sim 5$ ($t = T/T_c = 0.9$) を示すことが確認されている²⁵⁾。また、Ba122:P 薄膜においても、BZO ナノ粒子の有無に関わらずに $\gamma_H \sim 1.55$ ($t = T/T_c = 0.9$) を示し、 H_{c2} の角度依存性特性と非常によく一致することが確認された³¹⁾。このようにいずれの超伝導材料においても人工欠陥として非超伝導相を導入した際に、母相のキャリア濃度に大きな影響を及ぼさない場合には、微細構造が異なっても H_{c2} は変化しないことが分かる。

一方、実用上の臨界磁場となる H_{irr} は、人工欠陥の有無によって異なる特性を示す。 H_{irr} が高いことは、 $J_c \neq 0$ つまり実用できる領域が広いことを意味する。 H_{irr} に着目すると RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜のいずれにおいても BZO ナノ粒子を導入していない薄膜に比べて、 $H||ab$ においても H_{irr} の向上を示すが、 $H||c$ においては高い H_{irr} を示すことが確認された。 $H||c$ と $H||ab$ での H_{irr} の向上率が違う理由としては、2.4 節で述べる J_c の磁場印加角度依存性と同様の傾向を示すことからピンニング力の違いによるものだと考えられる。その要因として (1) $H||c$ と $H||ab$ における BZO ナノ粒子による磁束ピンニング力の違いと (2) $H||c$ と $H||ab$ におけるナチュラル欠陥の違いが考えられる。(1)に関しては、 $H||c$ では量子化磁束は、 $2\xi_{ab}$ の直径を有する円柱であり、パスタの形状で表すとスパゲッティ形状に対して $H||ab$ では、 $2\varepsilon(\theta)\xi_{ab}$ (c 軸方向) と $2\xi_{ab}$ (ab 面方向) とパスタの形状で表すとリングイーンのような形状に量子化磁束の形状が変化する。ここで $\varepsilon(\theta)$ は、超伝導

Fig. 4 Normalized temperature ($t = T/T_c$) dependence of H_{c2} and H_{irr} for (a) RE123+BZO and (b) Ba122:P+BZO NPs films.

異方性パラメータ γ を用いて $\varepsilon(\theta)=[\cos^2(\theta)+\gamma^2\sin^2(\theta)]^{1/2}$ と表すことができる。量子化磁束の形状変化に対して BZO ナノ粒子は、等方的で磁場印加角度に対して変わらない。そのため、異方性が大きいほど磁場印加角度に対して量子化磁束の形状変化が大きく、等方的な BZO ナノ粒子の磁束ピンニング点としての効果が変化し、 $H\parallel ab$ で最もピンニング力が小さくなるためと考えられる。詳細は、参考文献 26 を参照していただきたい。もう一つの要因である(2)は、Fig. 3 に示したように RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜のいずれにおいても存在する c 軸相関ピンニング点である双晶欠陥(or 刃状転位)と ab 面ピンニング点である積層欠陥の形状の違いが影響していると考えられる。 $H\parallel c$ では、双晶欠陥(or 刃状転位)+BZO ナノ粒子、 $H\parallel ab$ では、積層欠陥+BZO ナノ粒子のハイブリット欠陥が有効な磁束ピンニング点となる。双晶欠陥と刃状転位は、基板直上から薄膜表面までつながった c 軸相関ピンニング点であるのに対して、積層欠陥は Fig. 3 に示すようにいずれの RE123、Ba122:P 薄膜においても端から端までつながっておらず途切れて存在する。つながって存在する双晶欠陥や刃状転位に比べて、つながっていない積層欠陥は、BZO ナノ粒子によってピン止めされている磁束以外の磁束をピン止めるピンニング点としてはピンニング力が弱いことが考えられる。

2.4 ナノ粒子導入 RE123 及び Ba122:P 薄膜の磁場中 J_c 特性

現在、燃料電池自動車の開発により水素ステーションに水素を液体水素 (20.3 K) で貯めることが計画され、一部のステーションでは試験的に実施されている。もし仮に、鉄系超伝導線の 20.3 K における磁場中 J_c 特性が NbTi (4.2 K) と同程度の特性を得ることができれば、水素が拓く低炭素かつエネルギー高効率利用社会に貢献する発電機、電力貯蔵装置、送電ケーブル、変圧器などの機器へ応用が可能と考えられる。現在、鉄系超伝導材料の磁場中特性は、4.2 K での測定結果に関するものが多いが、鉄系超伝導の応用を考えると 4.2 K ではなく 20.3 K に近い温度で NbTi (4.2 K) などの実用線材にどれだけ近づけられるかが鍵となる。本稿では、過冷却液体水素温度に近い 15 K での Ba122:P 薄膜の磁場中 J_c 特性について述べたいと思う。

Fig. 5 に (a) RE123+BZO 及び (b) Ba122:P+BZO 薄膜の磁場中 J_c 特性 ($H\parallel c$) を示す³¹⁾。比較のために NbTi 線材 (4.2 K)³⁸⁾、MgB₂ 薄膜 (15 K)³⁹⁾、超格子欠陥導入 Ba122:Co 薄膜 (16 K)²⁸⁾の特性もプロットした。

RE123+BZO 薄膜に着目すると、RE123 薄膜に比べてすべての磁場においても高い磁場中 J_c 特性を示す。また、2 T 程度まで NbTi 線材 (4.2 K) や MgB₂ 薄膜 (15 K) と同等程度の高い磁場中 J_c 特性であることが分かる。

一方、Ba122:P+BZO 薄膜は、Ba122:P 薄膜や超格子欠陥導入 Ba122:Co 薄膜 (16 K) の特性²⁸⁾よりも十分高い磁場

中 J_c 特性を示した。また、15 K において NbTi 線材 (4.2 K) や MgB₂ 薄膜 (15 K, $\mu_0 H > 1$ T) より高い磁場中 J_c 特性を示したことは、これらに代わる超伝導材料として期待できることを意味する。

超伝導線の磁場応用を考えた場合、ソレノイドコイルなどのコイルにすることが想定される。これらに適した超伝導線材としては、磁場印加角度に対して等方的かつ高い J_c を有する材料が求められる。異方性は異なるが、Ba122 材料 ($\gamma_H \sim 1.5$) は、RE123 材料 ($\gamma_H \sim 5$) 同様に $H\parallel c$ での J_c が最低値を示すため、 c 軸方向に人工欠陥を導入する研究がはじめに行われたが、 $H\parallel c$ での J_c は向上するが、 $J_{c,min}$ はそれほど向上しないことが確認されていた^{27,28)}。そこで、等方的な形状を有する BZO ナノ粒子が J_c の磁場印加角度依性性に及ぼす影響を調べた。Fig. 6 に (a) RE123+BZO (77 K, 1 T) 及び (b) Ba122:P+BZO (15 K, 1 T) 薄膜³¹⁾の J_c の磁場印加角度依存性を示す。図より RE123+BZO 薄膜は、RE123 薄膜に比べて等方的かつすべての磁場印加角度においても高い J_c 特性を示す。一方、Ba122:P+BZO 薄膜も Ba122 薄膜に比べて等方的かつ高い J_c 特性を示すことが分かる。また、15 K、1 T において $J_{c,max}$ ではなく $J_{c,min}$ で

(a) RE123+BZO NPs

(b) Ba122:P+BZO NPs

Fig. 5 $J_c(H\parallel c)$ for (a) RE123+BZO (77 K) and (b) Ba122:P+BZO NPs films (15 K).

Fig. 6 Angular dependence of J_c for (a) RE123+BZO (77 K, 1 T) and (b) Ba122:P+BZO NPs films (15 K, 1 T).

1.5 MA/cm² を超える非常に高い J_c を得たことは、鉄系への人工欠陥導入が磁場中 J_c 向上に有効な手段であることを意味する。以上のことより RE123 及び Ba122:P 薄膜のいずれにおいても BZO ナノ粒子がすべての磁場印加角度に対しても磁束ピンニング点として有効であることが分かった。また、各角度における BZO ナノ粒子のピンニング力の違いについて 2.3 節で述べたとおりである。

2.5 ナノ粒子による磁束ピンニング解析ツール

応用に適した磁場中特性をデザインするためには、どのような磁束ピンニング点が必要かを解析する必要がある。そのひとつの手法として、導入前の磁場中 J_c 特性 ($J_{c,standard}$) に対して導入後の磁場中 J_c 特性 ($J_{c,defect}$) の向上率 ($\Delta J_c = J_{c,defect}/J_{c,standard}$) の計算が挙げられる。

Fig. 7(a)に $t=T/T_c=0.20$ と $t=0.60$ における Ba122:P の $\Delta J_c (=J_{c,BZO}/J_{c,standard})$ の磁場依存性を示す³¹⁾。比較のために同様の t における RE123 薄膜の $\Delta J_c (=J_{c,BZO}/J_{c,standard})$ の磁場依存性を示す。Ba122:P 薄膜における $t=0.20$ 及び $t=0.60$ での ΔJ_c の磁場依存性は非常に似た特性を示すことが分かる。更に、最大の ΔJ_c を示す磁場 ($\mu_0 H(\Delta J_{c,max})$) がいずれの温度においても 3.5 T であることが確認された。一方、RE123 薄膜における $t=0.20$ 及び $t=0.60$ での ΔJ_c の磁場依存

Fig. 7 (a) The J_c ratio ($\Delta J_c = J_{c,BZO}/J_{c,standard}$) for Ba122:P films at $H||c$. For comparison, the data for RE123 films are included. (b) Solid and open symbols are $H(\Delta J_{c,max})$ at $H||c$ for Ba122:P films at $t \sim 0.60$ and RE123 films at $t \sim 0.70$. Inset: Schematic of a possible configuration of each vortex line is pinned by an array of nanoparticles³¹⁾.

性は非常に異なる特性であることが分かる。高温 ($t=0.60$) では、向上率が高く、その最大の ΔJ_c を示す磁場 ($\mu_0 H(\Delta J_{c,max})$) が 3 T であるのに対して、低温では、向上率が非常に低いことが確認された。これらの結果より RE123 薄膜における BZO ナノ粒子よりも Ba122:P 薄膜における BZO ナノ粒子の方が広い温度範囲で有効に磁束の運動を抑制していることが分かる。これらの違いは、BZO ナノ粒子のサイズの違いで理解できる。Ba122:P 薄膜内部における BZO ナノ粒子の平均サイズ $d \sim 8$ nm である。これに対して、5 K 及び 15 K における磁束のサイズ ($2\xi_{ab}$) は、それぞれ 5 nm ($d/2\xi_{ab}=1.6$)、8 nm ($d/2\xi_{ab}=1.0$) と 5~15 K の範囲で磁束をピンニングするに適したナノ粒子サイズである。

一方、RE123 薄膜における BZO の平均サイズ $d \sim 25$ nm である。65 K における磁束のサイズ ($2\xi_{ab}$) は、8.1 nm ($d/2\xi_{ab}=3.1$) とまだ有効なサイズであると考えられる。しかし、低温である 26 K では磁束サイズは、5 nm であり、BZO ナノ粒子のサイズは 5 倍である。ナノ粒子密度が

$n \sim 5 \times 10^{22}/\text{m}^3$ と高密度であっても、サイズが大きい場合には、ナノ粒子内で磁束が動くためピンニング効果が低くなると考えられる。これらの結果より、導入するナノ粒子のサイズは、必要とする温度での磁束サイズの 0.7 倍から 3 倍程度が有効なサイズと考えられる²⁶⁾。

次に、最大の ΔJ_c を示す磁場 ($\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}})$) に着目する。Fig. 7(a)より $t=0.20$ 及び $t=0.60$ における Ba122:P 薄膜の $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}})$ は、いずれにおいても 3.5 T である。3.5 T における磁束間距離 $a_f \sim 26$ nm と BZO ナノ粒子ナノ粒子同士の間隔 $L \sim 24$ nm とほぼ同程度である。RE123 薄膜において BZO ナノ粒子密度が増えると ΔJ_c が向上するだけでなく、 $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}})$ の値も増加することが確認されている³¹⁾。これらのことより $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}})$ は、ナノ粒子密度と相関があることが分かる。Fig. 7(b)に Ba122:P 薄膜 ($t \sim 0.60$) and RE123 線材 ($t \sim 0.70$) における $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}})$ と BZO ナノ粒子密度の関係を示す。いずれの超伝導材料においても $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}}) \sim n^{1/3-1/2}$ の関係が成り立つことが分かる。特に $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}}) \sim n^{1/2}$ は、 $a_f \sim L$ の磁場において最大の ΔJ_c を示すことを意味する (Fig. 7(b)の挿入図参照)。この関係は、Koshelev らによるナノ粒子による理論計算より得られた密度と磁束間隔の関係式と一致する⁴⁰⁾。

以上のようにナノ粒子による磁束ピンニング特性は、ナノ粒子のサイズ・密度と量子化磁束の異方性・サイズとのバランスで決まり、ナノ粒子サイズは $0.7 \leq d/2\xi_{ab} \leq 3$ ²⁶⁾、ナノ粒子密度は、応用磁場に対して $\mu_0 H(\Delta J_{c,\text{max}}) \sim n^{1/3-1/2}$ となるように結晶性、組成に影響を与えずに超伝導薄膜・線材内に導入するのが望ましいと考えられる。

2.6 ナノ粒子導入 RE123 及び Ba122:P 薄膜の磁束クリープ特性

一般的に、超伝導体における J_c は時間とともに減少する。この時、磁束クリープレート (磁束の熱振動) S は $S = -d\ln(J)/d\ln(t)$ と表すことができ、実験的に求めることができる。理想的には、この値が小さいほど、超伝導マグネットを作った際に、永久電流モードで使うことができ、応用上重要なパラメータとなる。

Fig. 8 に (a) RE123+BZO (77 K, $H||c$ 0.3 T)⁴¹⁾ 及び (b) Ba122:P+BZO (15 K, $H||c$ 1 T, 1.5 T)⁴²⁾ 薄膜の磁束クリープレートの温度依存性 ($H||c$) を示す。RE123+BZO 及び Ba122:P+BZO 薄膜のいずれにおいても BZO ナノ粒子を導入していない薄膜に比べて、低い磁束クリープ特性を示す。これらのことより鉄系超伝導材料においても人工欠陥である BZO ナノ粒子導入により磁束の熱振動を抑制したためと考えられる。

Fig. 9 に様々な超伝導材料の $t=0.25$ 、1 T ($H||c$) における磁束クリープレートのギンツブルグ数 ($G_i \propto \gamma^2 T_c^2 \lambda^4 / \xi^2$) 依存性を示す⁴²⁾。図より分かるように NbTi、Nb₃Sn、MgB₂ などの金属系超伝導体は、 G_i が小さく、磁束クリープが小さいため、実際に永久電流モードでのマグネット応

(a) RE123+BZO NPs

(b) Ba122:P+BZO NPs

Fig. 8 Temperature-dependent creep rate (S) for (a) RE123+BZO (77 K, $H||c$ 0.3 T) and (b) Ba122:P+BZO NPs films (15 K, $H||c$ 1 T, 1.5 T)⁴²⁾.

Fig. 9 Creep at reduced temperature $T/T_c=1/4$ and field of $\mu_0 H=1$ T for different superconductors plotted versus $G_i^{1/2}$. The solid symbols indicate materials for which the microstructure has been modified by either irradiation or incorporation of inclusions. The solid gray line represents the limit set by $G_i^{1/2} T/T_c = G_i^{1/2} / 4$ ⁴²⁾.

用が実現している。一方、図より RE123 のように G_i が大きい材料は、BZO ナノ粒子を磁束ピンニング点を導入した RE123+BZO 薄膜においても磁束クリープレートが他の金属系超伝導体に比べても高く、磁束クリープを下げるには限界があることが分かってきた⁴²⁾。

初期の $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ や Ba122:K を含む 122 系鉄超伝導材料では、組成制御の難しさや結晶性の問題から磁束クリープが比較的大きいことが確認されていた。しかし、最近、筆者らが組成・結晶性を制御し作製した Ba122:P 薄膜は、他の Ba122 に比べて非常に小さい磁束クリープ特性を示すことが確認された。更に、図から分かるように Ba122:P+BZO 薄膜は、BZO ナノ粒子を導入することで NbTi の値に近い値まで磁束クリープを低減することに成功した。

3. おわりに

本稿では、筆者らが取り組んできた鉄系超伝導薄膜への人工ナノ粒子導入による磁場中特性向上に関する研究結果について Y 系超伝導薄膜と比較しながら紹介した。鉄系超伝導体は、LaFeAsO ($T_c=26$ K) の発見から来年でちょうど 10 年になる。既に Ba122 に関しては PIT 法による線材化、PLD 法によるコート線材化など研究が行われている。もし、これらの鉄系超伝導線材の磁場中特性が液体水素温度 (20.3 K) で、4.2 K で実用されている金属系超伝導材料を超える特性が得られれば、これらに代わる材料となると期待されている。今回、紹介したように Ba122 材料は人工欠陥導入により J_c 特性の向上や磁束クリープの低減が可能であることが証明された。また、最近では、高品質な Ba122:Co 薄膜⁴³⁾や本研究同様に BZO 導入による Ba122:Co 薄膜の磁場中 J_c 向上⁴⁴⁾が報告されている。今後、鉄系超伝導材料である 11 型、111 型、1111 型などの Ba122 とは異なる結晶構造でも人工欠陥導入による磁束ピンニング研究が進むことによって、鉄系超伝導材料全体の更なる特性向上につながると期待できる。

本研究の鉄系超伝導体に関する研究の一部は、日本学術振興会 最先端研究開発支援プログラム (FIRST プログラム) からの支援により、国際超電導産業技術研究センター (現: 超電導センシング技術研究組合) の田辺圭一所長の研究グループとの共同研究で行われたものである。また、成蹊大学における鉄系超伝導体に関する研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業・若手研究 (A) (No. 26709076) から研究支援を受け実施した。また、米国ロスアラモス国立研究所における鉄系超伝導体に関する研究は、米国エネルギー省 (DOE), Basic Energy Sciences (BES), Materials Sciences and Engineering Division の支援を受けて実施したものである。鉄系超伝導体に関する共同研究者である田辺圭一博士、安達成司博士、Dr. Boris Maiorov、Dr. Serena

Eley、Dr. Leonardo Civalé に感謝申し上げる。

参 考 文 献

- 1) Y. Kamihara, et al.: "Iron-based layered superconductor: LaOFeP," J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10012
- 2) Y. Kamihara, et al.: "Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K," J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296
- 3) M. Putti, et al.: "New Fe-based superconductors: properties relevant for applications," Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 034003
- 4) T. Katase, et al.: "Biaxially textured cobalt-doped BaFe_2As_2 films with high critical current density over 1 MA/cm² on MgO-buffered metal-tape flexible substrates," Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 242510
- 5) K. Iida, et al.: "Epitaxial growth of superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ thin films on technical ion beam assisted deposition MgO substrates," Appl. Phys. Express. **4** (2011) 013103
- 6) H. Hiramatsu, et al.: "Critical factor for epitaxial growth of cobalt-doped BaFe_2As_2 films by pulsed laser deposition," Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 172602
- 7) T. Kawaguchi, et al.: "The strain effect on the superconducting properties of $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ thin films grown by molecular beam epitaxy," Supercond. Sci. Technol. **27** (2014) 065005
- 8) For a review, D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart: "Superconducting transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals," Phys. Rev. B **41** (1990) 4038-4049
- 9) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: "In-plane aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates," Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 769-771
- 10) A. Goyal, et al.: "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals," Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1795-1797
- 11) Y. Shiohara, T. Taneda and M. Yoshizumi: "Overview of materials and power applications of coated conductors project," Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 010007
- 12) T. Katase, et al.: "Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors," Nat. Commun. **2** (2011) 409
- 13) J.D. Weiss, et al.: "High intergrain critical current density in fine-grain $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ wires and bulks," Nat. Mater. **11** (2012) 682-685
- 14) Y. Ma, et al.: "Progress in wire fabrication of iron-based superconductors," Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 113001
- 15) Z. Gao, K. Togano, A. Matsumoto and H. Kumakura: "Achievement of practical level critical current densities in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2/\text{Ag}$ tapes by conventional cold mechanical deformation," Sci. Rep. **4** (2014) 4065
- 16) K. Togano, Z. Gao, A. Matsumoto, A. Kikuchi and H. Kumakura: "Fabrication of $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes by ex situ PIT process using Ag-Sn alloy single sheath," Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 015012
- 17) H. Sato, H. Hiramatsu, T. Kamiya and H. Hosono: "Enhanced critical-current in P-doped BaFe_2As_2 thin films on metal substrates arising from poorly aligned grain boundaries," Sci. Rep. **6** (2016) 36828
- 18) H. Hiramatsu, H. Sato, T. Kamiya and H. Hosono: " $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ($x=0.22-0.42$) thin films grown on practical metal-tape substrates

- and their critical current densities,” *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 044003
- 19) S.R. Foltyn, et al.: “Materials science challenges for high-temperature superconducting wire,” *Nat. Mater.* **6** (2007) 631-642
 - 20) J.L. MacManus-Driscoll, et al.: “Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$,” *Nat. Mater.* **3** (2004) 439-443
 - 21) V. Selvamanickam, et al.: “Critical current density above 15MAcm^{-2} at 30K, 3T in $2.2\mu\text{m}$ thick heavily-doped (Gd,Y) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor tapes,” *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 072002.
 - 22) K. Matsumoto and P. Mele: “Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors,” *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 014001
 - 23) J. Gutiérrez, et al.: “Strong isotropic flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ films derived from chemical solutions,” *Nat. Mater.* **6** (2007) 367-373
 - 24) B. Maiorov, et al.: “Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,” *Nat. Mater.* **8** (2009) 398
 - 25) M. Miura et al.: “Upward shift of the vortex solid phase in high-temperature superconducting wires through high density nanoparticle addition,” *Sci. Rep.* **6** (2016) 20436
 - 26) M. Miura, et al.: “Tuning nanoparticle size for enhanced functionality in perovskite thin films deposited by metal organic deposition,” *NPG Asia Mater.* **9** (2017) e447
 - 27) S. Lee, et al.: “Template engineering of Co-doped BaFe_2As_2 single-crystal thin films,” *Nat. Mater.* **9** (2010) 397-402
 - 28) S. Lee, et al.: “Artificially engineered superlattices of pnictide superconductors,” *Nat. Mater.* **12** (2013) 392
 - 29) T. Ozaki, et al.: “A route for a strong increase of critical current in nanostrained iron-based superconductors,” *Nat. Commun.* **7** (2016) 13036
 - 30) M. Miura, et al.: “Anisotropy and superconducting properties of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ films with various phosphorus contents,” *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 093101
 - 31) M. Miura, et al.: “Strongly enhanced flux pinning in one-step deposition of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.66}\text{P}_{0.33})_2$ superconductor films with uniformly dispersed BaZrO_3 nanoparticles,” *Nat. Commun.* **4** (2013) 2499
 - 32) E.H. Brandt: “Large range of validity of linear elasticity of the vortex lattice in high- T_c superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1105-1108
 - 33) A. Gurevich: “Pinning size effects in critical currents of superconducting films,” *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) S128-S135
 - 34) M. Miura, et al.: “Enhancement of flux pinning in epitaxial TFA-MOD $\text{TFA-MOD Y}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ with nanoparticles coated conductors,” *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 051701
 - 35) T.G. Holesinger, et al.: “Progress in nano-engineered microstructures for tunable high-current, high temperature superconducting wires,” *Adv. Mater. Prog. Rep.* **20** (2008) 391-407
 - 36) M. Miura, et al.: “Dislocation density and critical current density of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films prepared by various fabrication processes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L701-L704
 - 37) M. Miura, et al.: unpublished (2017)
 - 38) L.D. Cooley, P.J. Lee and D.C. Larbalestier: “Flux-pinning mechanism of proximity-coupled planar defects in conventional superconductors: evidence that magnetic pinning is the dominant pinning mechanism in niobium-titanium alloy,” *Phys. Rev. B* **53** (1996) 6638-6652
 - 39) C.G. Zhuang, et al.: “Significant improvements of the high-field properties of carbon-doped MgB_2 films by hot-filament-assisted hybrid physical-chemical vapor deposition using methane as the doping source,” *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 082002
 - 40) A.E. Koshelev and A.B. Kolton: “Theory and simulations on strong pinning of vortex lines by nanoparticles,” *Phys. Rev. B* **84** (2011) 104528
 - 41) S. Eley, M. Miura, B. Maiorov and L. Civale: “Universal lower limit on vortex creep in superconductors,” *Nat. Mater.* **16** (2017) 409-413
 - 42) M. Miura, et al.: “Mixed pinning landscape in nanoparticle-introduced $\text{YGdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films grown by metal organic deposition,” *Phys. Rev. B* **83** (2011) 184519
 - 43) P. Yuan, et al.: “Vortex pinning properties in Co-doped BaFe_2As_2 thin films with a high critical current density over 2MAcm^{-2} at 9 T,” *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 025001
 - 44) J. Lee, et al.: “High critical current density over 1MAcm^{-2} at 13 T in BaZrO_3 incorporated $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ thin films,” *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 085006

三 浦 正 志

1980 年 5 月生。2005 年 名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了。2006 年 日本学術振興会 DC 特別研究員(名古屋大学)。2007 年 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程短縮修了。2007 年 日本学術振興会 PD 特別研究員((公財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所)。2009 年 米国ロスアラモス国立研究所 Superconductivity Technology Center 客員研究員。2010 年 米国ロスアラモス国立研究所 Director's Postdoctoral Fellow。2012 年 成蹊大学大学院 准教授を経て、2017 年 成蹊大学大学院 理工学研究科 教授。2014 年第 28 回独創性を拓く先端技術大賞 フジサンケイビジネスアイ賞、2016 年 平成 28 年度全国発明表彰 21 世紀発明賞、2017 年 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞。現在、RE 系及び Fe 系超伝導線材の磁場応用に向けた磁束ピンニング機構と超伝導特性に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、日本金属学会会員。博士(工学)。