

(平成 24 年度 研究実施報告)

# 国際科学技術共同研究推進事業 (戦略的国際共同研究プログラム)

研究領域「超伝導」

研究課題名「SUPER-IRON: 鉄系超伝導体における材料ポテンシャルの開拓」

平成24年度実施報告書

下山 淳一

(東京大学大学院工学系研究科・准教授)

## 1. 研究実施内容

### 1-1. 研究実施の概要

鉄系超伝導体は 2008 年の発見以降、新たな実用的な超伝導材料候補物質として注目を集めているが、材料開発の可能性などを検討するための有効な情報が極めて少ない。これは主に高純度な多結晶試料の合成が難しいことと、臨界電流特性改善の観点からの研究例が多くないことによる。銅酸化物超伝導体においてはその発見以後、材料化に至るまで約 20 年を要したが、この間に、試料の高純度化、基礎的な物性の理解と材料化技術の進歩によって、徐々に材料としてのポテンシャルが高められてきた。同様な材料化研究の進展が鉄系超伝導体においても期待でき、そこには銅酸化物超伝導体およびその材料の研究開発の経験、知見が生かせる。しかしながら、この 1~2 年、線材開発の鉄系超伝導体としては革新的な報告があるものの、実用レベルには約 2 桁も低いものでしかない。本研究チームでは鉄系超伝導体の材料化に向けてのポテンシャルの開拓を主題に掲げている。様々な鉄系超伝導体について合成手法、ピンニング力改善、粒界特性制御の技術を高め、材料化に適うレベルの臨界電流特性の実現および材料化に有望な新規超伝導体の創製を日欧の計 9 グループの共同で目指している。具体的な達成目標としては、以下の 6 点を掲げている。

- a. 粒間結合に優れた高純度多結晶体の開発
- b. 粒界をまたぐ臨界電流特性の微視的なモデルの構築
- c. 粒界方位と  $J_c$  の関係の把握
- d. 鉄系超伝導体人工超格子の開発
- e. 照射技術によるピンニングセンター導入技術の確立
- f. 線材性能として輸送電流において  $J_c > 10^5 \text{ A/cm}^2$  (5 T)

上記 f の目標に対しては、EU 側の IFW-Dresden のグループが金属基体上の鉄系超伝導薄膜において  $J_c$  が  $10^5 \text{ A/cm}^2$  (4 K, <9 T) を達成した。しかし、厚さ 100 nm の超薄膜であり、実用的な臨界電流値には遠い。さらに、鉄系超伝導体の液体ヘリウム温度以上での材料応用の可能性も拓かれなければならないことが 25 年 1 月の中間ヒアリングにおいて議論され、 $10^5 \text{ A/cm}^2$  を超える  $J_c$  の実現は冷凍機冷却で比較的容易に実現できる 15~20 K, 5 T にハードルを自主的に高めるなど、目標を少しずつ修正しながら研究を遂行している。

本プロジェクトを開始した 23 年度には日本側の各グループはまず合成設備や各種評価装置の導入と立ち上げを行い、24 年度に本格的な人、試料の交流による共同研究が始まった。24 年度の研究によって、単結晶、良質な焼結体や熔融凝固体を用いた研究からは超伝導特性の決定因子の解明やその向上に関わる知見が加わり、バルクにおける高  $J_c$  粒界の存在も見えてきた。特に、各種ドーピングによる物性の変化が定量的に理解できるようになったことは、材料ポテンシャルを開拓するうえで重要な進展と考えられる。これを生かすべく金属シース線材の製造技術も確立できてきた。一方、新物質探索においては BiS 層という新しい超伝導層を持つ物質群を発見し、Ca122 相類縁の新超伝導体の存在が確定し、その新しい構造も間もなく明らかになるとうとしている。

25 年度は日本-EU 間の共同研究体制を一層活用し、目標達成の目途を明確にしていくとともに、鉄系超伝導体の材料としての可能性を物性値として、また理論的側面からも究める研究を行う予定である。

## 2. 研究実施体制

### 2-1. 日本側の研究実施体制

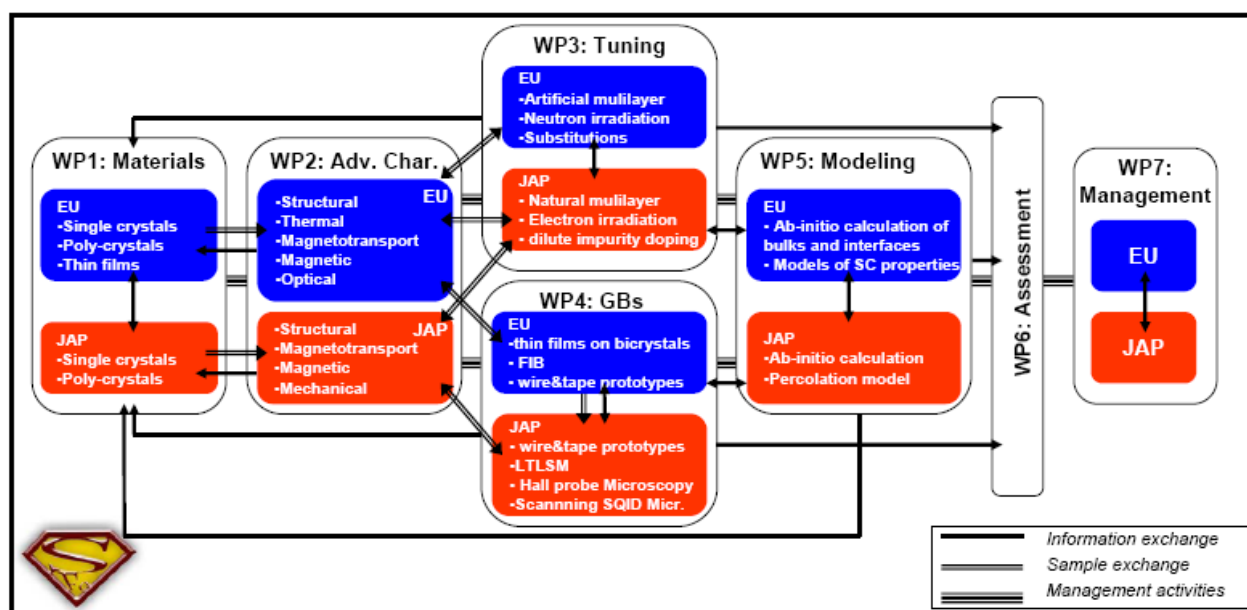
| 研究代表者/<br>主な共同研究者 | 氏名    | 所属           | 所属部署               | 役職       |
|-------------------|-------|--------------|--------------------|----------|
| 研究代表者             | 下山 淳一 | 東京大学         | 大学院工学系研究科          | 准教授      |
| 主な共同研究者           | 木須 隆暢 | 九州大学         | 大学院システム情報<br>科学研究院 | 教授       |
| 主な共同研究者           | 永崎 洋  | (独)産業技術総合研究所 | 電子光技術研究部門          | グループ長    |
| 主な共同研究者           | 高野 義彦 | (独)物質材料研究機構  | 環境・エネルギー材<br>料部門   | グループリーダー |

### 2-2. 相手側の研究実施体制

| 研究代表者/<br>主な共同研究者 | 氏名                    | 所属              | 所属部署    | 役職  |
|-------------------|-----------------------|-----------------|---------|-----|
| 研究代表者             | Marina Putti          | CNR-SPIN、ジェノバ大学 | 物理学科    | 准教授 |
| 主な共同研究者           | Laszlo Forro          | ローザンヌ大学         | 物理学科    | 教授  |
| 主な共同研究者           | Dirk Jorendt          | ミュンヘン大学         | 無機固体化学科 | 教授  |
| 主な共同研究者           | Bernhard<br>Holzapfel | IFW ドレスデン       | 超伝導材料部門 | 部門長 |
| 主な共同研究者           | Michael<br>Eisterer   | ウィーン工科大学        | 低温物理学科  | 講師  |

### 2-3. 両国の研究実施体制

以下に日本側および相手側の研究体制を表す図、および WP と研究期間を対応させた表を示す。



図、SUPER-IRON における研究体制

表、 SUPER-IRON における WP1~5 と各研究機関との対応

| WP# | Name of WP                           | Groups (Japan)     | Groups (EU)         |
|-----|--------------------------------------|--------------------|---------------------|
| WP1 | Iron-based material preparation      | AIST, UT, NIMS     | LMU, IFW, EPFL, CNR |
| WP2 | Advanced Characterization            | NIMS, KU, UT, AIST | CNR, IFW, TUW, EPFL |
| WP3 | Tuning of Superconducting Properties | UT                 | TUW, IFW, LMU, CNR  |
| WP4 | The issue of Grain Boundaries        | KU, UT             | IFW, EPFL, CNR      |
| WP5 | Modelling                            | UT, AIST           | CNR, IFW, TUW       |

UT: 東京大学、KU : 九州大学、AIST : 産総研、NIMS : 物材機構、CNR : CNR-SPIN、EPFL : ローザンヌ大学、LMU : ミュンヘン大学、IFW : IFW ドレスデン、TUW : ウィーン工科大学

### 3. 原著論文発表

#### 3-1. 原著論文発表

##### ① 発行済論文数

|          |                   |
|----------|-------------------|
|          | うち、相手側チームとの共著 (※) |
| 国内誌 0 件  | ( 0 件)            |
| 国際誌 24 件 | ( 0 件)            |
| 計 24 件   | ( 0 件)            |

<東大グループ>

T-1. J. Shimoyama, H. Ogino, A. Yamamoto, K. Kishio, "Irreversibility lines of layered Fe-based superconductors with thick blocking layers" Solid State Communications, vol. 152, Issue 8, 640-643, 2012, doi:10.1016/j.ssc.2011.12.021

T-2. K. Aoki, S. Horii, M. Haruta, H. Ogino, J. Shimoyama, "Determination factor of magnetic anisotropy in layered iron-based pnictide and its related compounds" Physics Procedia, vol. 27, 164-167, 2012, doi:10.1016/j.phpro.2012.03.436

T-3. H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, "Relationship Between Crystal Structures and Physical Properties in Iron Arsenides with Perovskite-type Layers" Physics Procedia, vol. 36, 722-726, 2012, doi: 10.1016/j.phpro.2012.06.274

T-4. K. Machida, H. Ogino, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama, "New Layered Nickel Arsenides  $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ ,  $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$  and  $(\text{Ni}_2\text{As}_2)(\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{O}_8)$ " Physics Procedia, vol. 36, 727-730, 2012, doi: 10.1016/j.phpro.2012.06.275

T-5. Y. Tomita, H. Kotegawa, Y. Tao, H. Tou, H. Ogino, S. Horii, K. Kishio, and J. Shimoyama, "NMR investigation of the iron-based superconductors  $\text{Ca}_4(\text{Mg,Ti})_3\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{8-y}$  and  $\text{Ca}_5(\text{Sc,Ti})_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_{11-y}$ " *Physical Review B*, vol. 86, 1-6, 134527, 2012, doi:10.1103/PhysRevB.86.134527

<産総研グループ>

A-1. C. H. Lee, K. Kihou, A. Iyo, H. Kito, P.M. Shirage, H. Eisaki, "Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors", *Solid State Commun.* Vol. 152, p.644, 2012 (DOI: 10.1016/j.ssc.2011.12.012)

A-2. P. Steffens, C. H. Lee, N. Qureshi, K. Kihou, A. Iyo, H. Eisaki, and M. Braden, "Splitting of resonance excitations in nearly optimally doped  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_2\text{As}_2$ : an inelastic neutron scattering study with polarization analysis", *Phys. Rev. Lett.* Vol. 110, Article Number: 137001, 2013 (DOI:10.1103/PhysRevLett.110.137001)

A-3. M. Nakajima, S. Uchida, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki, "Growth of  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  single crystals ( $0 \leq x \leq 1$ ) by  $\text{Ba}_2\text{As}_3/\text{Ba}_2\text{P}_3$ -flux method", *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 81, Article Number: 104710, 2012 (DOI: 10.1143/JPSJ.81.104710)

A-4. M. Nakajima, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, T. Ito, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida, "Effect of Co doping on the in-plane anisotropy in the optical spectrum of underdoped  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ", *Phys. Rev. Lett.* Vol. 109, Article Number: 217003, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.217003)

A-5. S. Ishida, M. Nakajima, T. Liang, K. Kihou, C-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, Y. Tomioka, T. Ito, and S. Uchida, "Effect of Doping on the Magnetostructural Ordered Phase of Iron Arsenides: A Comparative Study of the Resistivity Anisotropy in Doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  with Doping into Three Different Sites", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp.3158–3163, 2013 (DOI: 10.1021/ja311174e)

A-6. Parasharam M. Shirage, Kunihiro Kihou, Chul-Ho Lee, Nao Takeshita, Hiroshi Eisaki, and Akira Iyo, "Disappearance of Superconductivity in the Solid Solution between  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6)(\text{Fe}_2\text{As}_2)$  and  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6)(\text{Fe}_2\text{P}_2)$  Superconductors", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134, pp 15181–15184, 2012 (DOI: 10.1021/ja305548s)

A-7. H. Kinouchi, H. Mukuda, Y. Kitaoka, P. M. Shirage, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Eisaki, and A. Iyo, "Emergent phases of nodeless and nodal superconductivity separated by antiferromagnetic order in iron-based superconductor  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ :  $^{75}\text{As}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR studies", *Phys. Rev. B* Vol. 87, Article Number: 121101(R), 2013 (DOI:10.1103/PhysRevB.87.121101)

<物材機構グループ>

- N-1. Y. Kawasaki, K. Deguchi, S. Demura, T. Watanabe, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano, “Phase diagram and oxygen annealing effect of  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  iron-based superconductor”, *Solid State Commun.*, Vol. 152, No. 13, p1135-1138, 2012 (DOI: 10.1016/j.ssc.2012.04.002)
- N-2. H. Okazaki, T. Watanabe, T. Yamaguchi, Y. Kawasaki, K. Deguchi, S. Demura, T. Ozaki, Saleem. J. ENHOLME, Y. Mizuguchi, H. Takeya and Y. Takano, ” Evidence of Inhomogeneous Superconductivity in  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  by Scotch-Tape Method”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 81 Article Number: 113707, 2012(DOI: 10.1143/JPSJ.81.113707 )
- N-3. S. Demura, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Hara, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, E-J. Saleem, Y. Mizuguchi, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano, “Electrodeposition as a new route to synthesize superconducting  $\text{FeSe}$ ”, *Solid State Commun.*, Vol. 154, pp.40-42, 2013 (DOI: 10.1016/j.ssc.2012.10.020)
- N-4. M. Fujioka, T. Ozaki, H. Okazaki, E-J. Saleem, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano, “Effect of the Indium Addition on the Superconducting Property and the Impurity Phase in Polycrystalline  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ”, *J. Phys Soc. Jpn.*, Vol. 82, Article Number: 024705, 2013 (DOI: 10.7566/JPSJ.82.024705 )
- N-5. H. Kotegawa, Y. Tomita, H. Tou, Y. Mizuguchi, H. Takeya and Y. Takano, “Weak Spin Fluctuation with Finite Wave Vector and Superconducting Gap Symmetry in  $\text{KxFe}_{2-y}\text{Se}_2$ :  $\text{Se}^{-77}$  Nuclear Magnetic Resonance”, *J. Phys Soc. Jpn.*, Vol. 81, Article Number: 104712, 2012 (DOI: 10.1143/JPSJ.81.104712 )
- N-6. M. Nagao, Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Watauchi, I. Tanaka, and Y. Takano, “Inducement of Superconductivity in  $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$  by Sulfuric Acid Treatment”, *J. Phys Soc. Jpn.*, Vol. 81, Article Number: 085005, 2012(DOI: 10.1143/JPSJ.81.085005 )
- N-7. K. Deguchi, D. Sato, M. Sugimoto, H. Hara, Y. Kawasaki, S. Demura, T. Watanabe, S. Denholme, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, T. Soga, M. Tomita and Y. Takano, “Clarification as to why alcoholic beverages have the ability to induce superconductivity in  $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ ”, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 25 Article Number: 084025, 2012 (DOI: 10.1088/0953-2048/25/8/084025)
- N-8. T. Ozaki, K. Deguchi, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, T. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano, “Fabrication of binary  $\text{FeSe}$  superconducting wires by diffusion process”, *J. Appl.*

Phys., Vol. 111, No. 11, Article Number: 112620, 2012(DOI: 10.1063/1.4726243)

N-9. T. Ozaki, H. Takeya, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, Y. Kawasaki, H. Hara, T. Watanabe, T. Yamaguchi and Y. Takano, "One-step synthesis of  $K_xFe_{2-y}Se_2$  single crystal for high critical current density", Euro. Phys. Lett., Vol. 98, No.2, Article Number: 27002, 2012(DOI: 10.1209/0295-5075/98/27002)

N-10. S. Demura, T. Ozaki, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, H. Hara, T. Yamaguchi, H. Takeya and Takano, Yoshihiko," Electrochemical Synthesis of Iron-Based Superconductor FeSe Films", J. Phys Soc. Jpn., Vol. 81, Article Number: 043702, 2012 (DOI: 10.1143/JPSJ.81.043702 )

N-11. H. Izawa, Y. Mizuguchi, T. Ozaki, Y. Takano and O. Miura," Evolution of Tetragonal Phase in the FeSe Wire Fabricated by a Novel Chemical-Transformation Powder-in-Tube Process" , Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, Article Number: 010101, 2012 (DOI: 10.1143/JJAP.51.010101 )

N-12. T. Ozaki, Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Kawasaki, T. Watanabe, H. Okazaki, H. Hara, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano,"Enhancement of superconducting properties in FeSe wires using a quenching technique" , J. Appl. Phys., Vol. 111, Article Number: 013912, 2012 (DOI: 10.1063/1.3673826 )

② 未発行論文数

|        |                   |
|--------|-------------------|
|        | うち、相手側チームとの共著 (※) |
| 国内誌 0件 | ( 0件)             |
| 国際誌 2件 | ( 0件)             |
| 計 2件   | ( 0件)             |

※本共同研究の相手国チーム研究者との共著に限る  
<東大グループ>

1. S.J. Singh, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino and K. Kishio, "Significant enhancement of the intergrain coupling in lightly F-doped SmFeAsO superconductors", Supercond. Sci. Technol., in press.
2. S.J. Singh, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino and K. Kishio, "Effects of Mn and Ni doping on the superconductivity of SmFeAs(O,F)", Physica C, in press.

以上