

**Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ 多結晶超伝導体の
臨界電流密度特性**

小田部研究室

06232083

村上 晃司

平成 22 年 2 月 19 日

電子情報工学科

目次

第 1 章	序章	1
1.1	はじめに	1
1.2	FeAs 系超伝導体	2
1.3	粒間、粒内の臨界電流密度	2
1.4	研究の目的	3
第 2 章	実験	4
2.1	試料	4
2.2	実験方法	4
2.2.1	残留磁化	4
2.2.2	充填率	10
第 3 章	結果と考察	11
3.1	残留磁化の測定結果とその考察	11
3.2	充填率の計算結果とその考察	13
第 4 章	まとめ	15
	参考文献	17

表目次

2.1	試料の諸元	4
-----	-----------------	---

目次

2.1	: 減磁した際に流れる粒間・粒内の電流のモデル	5
2.2	: 試料に四方向から磁束線が進入した場合の電流が流れる微小幅 dx に囲まれた領域	5
2.3	: 粒子に磁束線が進入した場合の電流が流れる微小幅 dr に囲まれた領域	7
2.4	: m_R - B_m 曲線	8
2.5	: m_R の B_m に対する変化率	8
3.1	: # 1, 2 の m_R - B_m 特性	11
3.2	: # 1, 2 の m_R の変化率	12
3.3	: # 1, 2 の粒間・粒内 J_c の温度依存性	13

第 1 章

序章

1.1 はじめに

1907 年、オランダの物理学者カメリン・オンネス (Kamerlingh Onnes) はヘリウムの液化に成功し、1911 年には液体ヘリウムの極低温によって、水銀の電気抵抗が 4.2 K 付近で突然限りなく 0 に近くなるという超伝導現象を発見した。それ以降様々な元素、合金、化合物から超伝導現象が確認された。超伝導現象発現のメカニズムは不明であったが、1957 年には BCS 理論によりその特徴である完全反磁性やエネルギーギャップが説明され、超伝導の発現機構が明らかになっていった。また、その一方で限りなく 0 に近い電気抵抗という工学的な魅力から、超伝導の実用化に向けた研究もなされてきた。超伝導への転移温度を臨界温度 (T_c) といい、水銀の T_c は 4.2 K と非常に低く、冷媒としてコストの高い液体ヘリウムを使うことから、 T_c の高い超伝導物質を発見することが、実用化に向けた当面の目標となった。1930 年の初めて元素以外の超伝導体が発見以降、元素系超伝導体よりも高い T_c を持つ化合物や合金が研究され、1986 年にはベドノルツ (Johannes G. Bednorz) とミュラー (Karl Alex Müller) により、30 K という記録的な T_c を持つ銅を含む酸化物が発見され、世界中で銅酸化物超伝導体の研究が始った。翌年の 1987 年には T_c が液体窒素沸点 (77 K) を超える銅酸化物超伝導体が発見され、同年 T_c は 100 K を超えるまで上昇した。しかし、高い T_c を持つ銅酸化物超伝導体は、従来の金属超伝導体と比べ、電気抵抗 0 で流せる電流密度の最大値である臨界電流密度 J_c が低い傾向にあり、実用化に向けて J_c 向上の研究がなされている。

近年の新しい超伝導体の発見として、2001 年に青山学院大学の秋光らのグループにより、金属系超伝導体として最も高い T_c (39 K) を持つ MgB_2 が発見された。また、2006 年には東京工業大学の細野らのグループにより、鉄を主成分とするオキシニクタイト化合

物 LaOFeP が 4 K で超伝導性を示すということが発見された。

1.2 FeAs 系超伝導体

先に述べたように、2006 年に東京工業大学の細野らのグループによって鉄を主成分とするオキシニクタイト化合物 LaOFeP が超伝導性を示すということが発見され、2007 年には Fe を Ni に置き換えた LaONiP が超伝導性を示すことも発見された。これらの T_c は 4 K 程度と非常に低いものではあるが、LaOFeP において、プニコゲン元素である P を As に置き換えた LaOFeAs に F をドーピングした物質が、26 K の高い T_c を持つ超伝導体であることが 2008 年に同グループによって発見された。組成の一部を変更しただけで T_c が一挙に上昇したことから鉄のオキシニクタイト化合物は注目を集め、この発見以降様々な類型化合物が超伝導性を示すことが報告された。中でも La を Sm に置き換えた $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ の T_c が 50 K を超え、銅酸化物系超伝導体を除いて最高値を持つことが発見された。また、これまでの研究で、この鉄を主成分としたオキシニクタイト化合物は主に REOFeAs の 1-1-1-1 系と AFe_2As_2 の 1-2-2 系の二種類の組成を持つことが発見されている。ここで RE は希土類金属元素を、A はアルカリ金属元素を表し、その結晶構造は、超伝導層である FeAs 層とブロック層である RO 層または A 層が交互に積層した構造となっている。これら FeAs 系の超伝導体は母物質そのものでは超伝導性を示さず、F 置換や O 欠陥によるキャリアドーピングを行うことではじめて超伝導性を示すという特徴を持ち、さらに RO 層を CaF で置き換えた CaFeAsF において、超伝導層である主成分の Fe の一部を Co で置換した物質でも超伝導性を示すという、今までの超伝導体にはないユニークな特徴も発見されている。これらの特徴から、FeAs 系超伝導体は今までに発見された金属系超伝導体や銅酸化物超伝導体とは異なる、第三の超伝導物質系に分類されており、今後、 T_c のさらなる向上や J_c などのポテンシャルの解明、新物質の探索などの分野で、その発展に注目が集まっている。

1.3 粒間、粒内の臨界電流密度

FeAs 系超伝導体の多結晶バルク試料においては、結晶粒間の弱結合のため、超伝導電流については粒間を流れるものと粒内で閉じて流れるものの二種類の存在が確認されている [1]。ここではそれぞれを粒間電流、粒内電流と呼ぶこととする。このことから FeAs 系超伝導体の多結晶バルク試料に外部磁場を印加していった場合、試料の中心まで磁束が進入する磁場すなわち中心到達磁場 (B_p) は粒間電流によるものと粒内電流によるものの二

種類が存在し、試料の残留磁化の最大経験磁場 (B_m) に対する変化率を見ると二つのピークが確認できる。 B_p とこのピークとの関係については後ほど詳細を述べる。これまでの研究から低磁場で現れるピークは粒間電流によるものであり、高磁場で現れるピークは粒内電流によるものであることが分かっている。よって本研究では磁気モーメントの測定を行い、 B_m に対する変化率から B_p を見積もり、粒間と粒内の臨界電流密度 (それぞれ J_c^{global} 、 J_c^{local} とする) を導出した。

1.4 研究の目的

FeAs 系超伝導体は、発見されて間もないということもあり、そのポテンシャルの解明や新物質探索などによる T_c の向上など今後の発展に多くの期待が集まっている。これまで新物質探索の研究は盛んに行われてきているが、一方でそのピンニング構造の解明やキャリアドーピングの最適化についての研究も精力的に行われてきている。本研究では、 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ について、粒間の弱結合を改善するため、銀を 20wt% 添加した多結晶焼結体バルク試料を用意し T_c や J_c^{global} 、 J_c^{local} の評価を行い、銀の添加が与える影響を考察することを目的とする。

第 2 章

実験

2.1 試料

本研究で評価した試料は中国科学院電工研究所で作製された 122 系の $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の多結晶バルク試料で、一段個相反応で作製された試料を用いている。 T_c は共に 34 K である。なお、用いた各試料の諸元を表 2.1 に示す。

表 2.1 試料の諸元

	組成	幅 w (mm)	長さ l (mm)	厚さ t (mm)
#1	$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$	1.12	1.73	0.75
#2	$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2 + \text{Ag}$	1.91	2.77	0.95

結晶粒のサイズは中国科学院からの報告により、無添加のものを $0.5 \mu\text{m}$ 、銀を添加したものを $2.0 \mu\text{m}$ としている。

2.2 実験方法

2.2.1 残留磁化

超伝導体に磁場を印加していくと、量子化された磁束が超伝導体内に侵入するが、この状態から印加していた磁場を取り除いていった場合、内部の磁束密度の変化は表面から始まり、表面の磁束密度 (B_0) が 0 となっても内部にはまだ磁束が残った状態になる。この状態の磁化を残留磁化という。

ここで、図 2.1、図 2.2 に示すような長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料の厚さ方向に磁場を加え、0 T まで減磁した場合について考える。試料の幅方向を x 軸、長

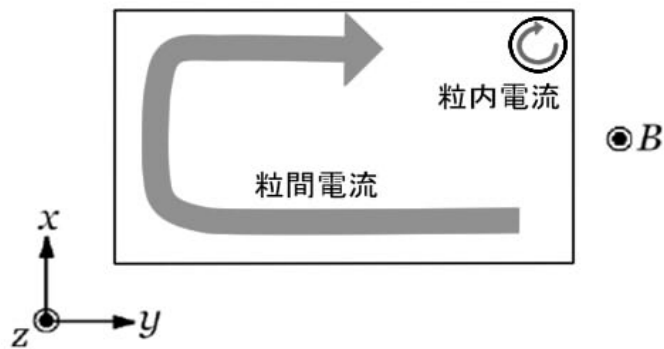


図 2.1: 減磁した際に流れる粒間・粒内の電流のモデル

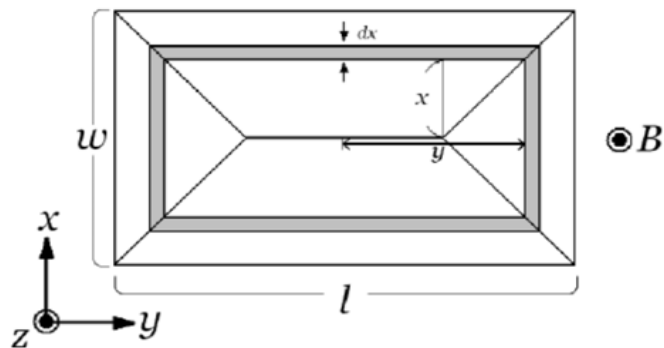


図 2.2: 試料に四方向から磁束線が進入した場合の電流が流れる微小幅 dx に囲まれた領域

さ方向を y 軸、厚さ方向を z 軸とし、 z 軸方向に磁場をかけてから減磁すると、図 2.1 の様に xy 平面に粒間・粒内でそれぞれ電流が流れる。粒間電流は直方体、粒内電流は球体に流れるものとして計算を行う。四方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は臨界電流密度が等方的ならば、試料の中心を原点とし、Bean-London モデルを仮定すると、試料の端から一定の距離のところを流れるので、中心から $x \sim x+dx$ の位置を流れる電流の流路は図 2.2 のようになる。この線素の z 軸方向のサイズを dz とすると、この部

分を流れる微小電流は

$$dI_c = J_c dx dz \quad (2.1)$$

となる。さらに図 2.2 の微小電流で囲まれた領域の面積 S_1 は

$$\begin{aligned} S_1 &= 2x2y \\ &= 4x\left(x + \frac{l-w}{2}\right) \\ &= 4x^2 + 2x(l-w) \end{aligned} \quad (2.2)$$

となる。また、この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = S_1 dI_c$ となる。よって $B_m > 2B_p$ のときの試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned} m &= \int dm \\ &= \iint S_1(x) J_c dx dz \\ &= J_c t \int S_1(x) dx \end{aligned} \quad (2.3)$$

となる。ただし t は磁場方向の試料の厚さである。 $B_m < B_p$ 、 $B_p < B_m < 2B_p$ の場合について具体的に残留磁気モーメントを計算すると

$$\begin{aligned} m &= \frac{t}{2\mu_0^2 J_c} \left(w + l - \frac{2B_m}{\mu_0 J_c}\right) B_m^2; \quad B_m < B_p \\ &= \frac{t}{\mu_0^3 J_c^2} B_m^3 - \frac{(w+l)t}{2\mu_0^2 J_c} B_m^2 + \frac{lw t}{\mu_0} B_m + \frac{w^3 - 3lw^2}{12} t J_c; \quad B_p < B_m < 2B_p \\ &= \frac{(3l-w)w^2 t J_c}{12}; \quad B_m > 2B_p \end{aligned} \quad (2.4)$$

となり、これから J_c^{global} が評価される。

同様に、半径 R の粒子に中心から $r \sim r+dr$ の位置を流れる電流の流路を考えると、図 2.3 のようになる。この部分を流れる微小電流は

$$dI_c = J_c r dr d\theta \quad (2.5)$$

となる。この微小電流で囲まれた領域の面積 S_2 は

$$S_2 = \pi(r \sin \theta)^2 \quad (2.6)$$

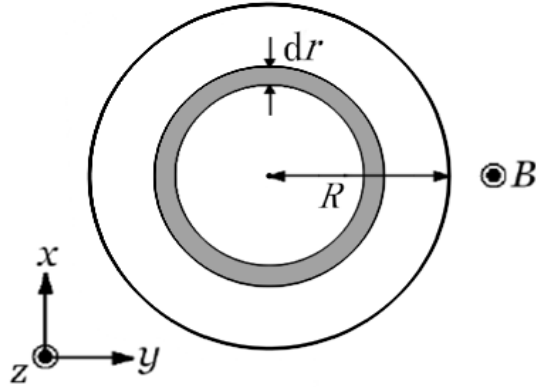


図 2.3: 粒子に磁束線が進入した場合の電流が流れる微小幅 dr に囲まれた領域

となる。この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = S_2 dI_c$ となるため、粒内の残留磁気モーメントは

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{J_c \pi^2}{8} \left(3R^2 \frac{B_m^2}{\mu_0^2 J_c^2} - 3R \frac{B_m^3}{\mu_0^3 J_c^3} + \frac{7B_m^4}{8\mu_0^4 J_c^4} \right); \quad B_m < B_p \\
 &= \frac{J_c \pi^2}{8} \left(-R^4 + 4R^3 \frac{B_m}{\mu_0 J_c} - 3R^2 \frac{B_m^2}{\mu_0^2 J_c^2} + R \frac{B_m^3}{\mu_0^3 J_c^3} - \frac{B_m^4}{8\mu_0^4 J_c^4} \right); \quad B_p < B_m < 2B_p \\
 &= \frac{R^4 \pi^2 J_c}{8}; \quad B_m > 2B_p
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

となり、 J_c^{local} が評価される。ただし、SQUID 磁力計での磁気モーメント m の単位は [emu] であり、これを SI 単位系に換算するとき以下の式を用いた。

$$m[\text{Am}^2] = m[\text{emu}] \times 10^3 \tag{2.8}$$

実験方法について述べる。 T_c 以下の定温状態において、試料の厚さ方向にある強さの外部磁場を印加する。その後、外部磁場を 0 T に戻して試料内に磁束を残留させ、その磁気モーメント (m_R) を測定する。この測定を 0.001 T ~ 1 T まで各オーダーで 15 箇所ずつ、計 46 箇所行う。また、各試料につき 5 K ~ 25 K まで 5 K 刻みの温度で測定する。図 2.4 に磁気モーメントと最大経験磁場の関係をグラフにしたものを示す。このグラフの磁気モーメントの最大経験磁場に対する変化率をグラフで表したものを図 2.5 に示す。ピーク時の磁場の値 B'_p は、粒間では $(w+l)B_p/3w$ 、粒内では $(6 - 2^{\frac{3}{2}})B_p/7$ となる。実際

の測定で得られる変化率のグラフは、粒間と粒内のものを足し合わせた形になり、低磁場側のピークが粒間、高磁場側のピークが粒内の B'_p となる。また、ピーク時の磁場の値が

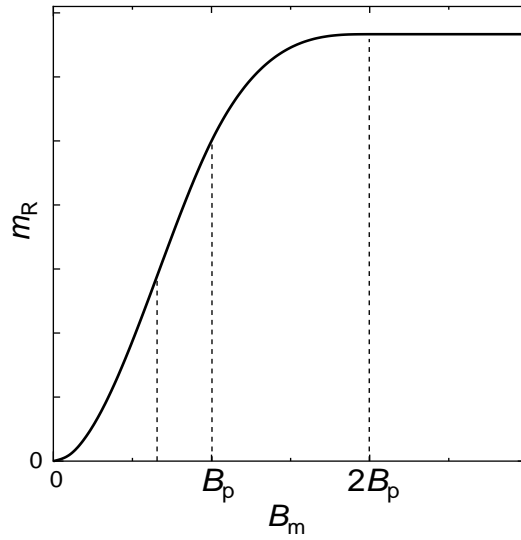


図 2.4: m_R - B_m 曲線

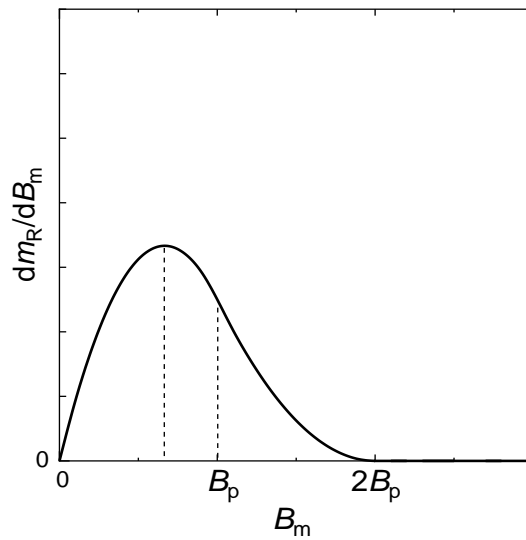


図 2.5: m_R の B_m に対する変化率

ら B_p を求める。 J_c^{global} , J_c^{local} はそれぞれ

$$\begin{aligned} J_c^{\text{global}} &= \frac{2B_{p1}}{\mu_0 w} \\ J_c^{\text{local}} &= \frac{B_{p2}}{\mu_0 R} \end{aligned} \quad (2.9)$$

となるため、求めた B_p の値を用いて評価する。ただし、 B_{p1} は試料の中心到達磁場、 B_{p2} は粒内の中心到達磁場である。

2.2.2 充填率

超伝導体における超伝導部分の割合を充填率という。通常の磁化測定により得られた磁気モーメント m_R を、粒内電流による磁気モーメント m_l と粒間電流による磁気モーメント m_g に分けると

$$m_R = m_l N_1 + m_g \quad (2.10)$$

のような単純な足し合わせとなる。ただし N_1 は試料内の超伝導粒子の数である。 m_l 、 m_g はそれぞれ

$$\begin{aligned} m_l &= \frac{R^4 \pi^2}{8} J_c^{\text{local}} \\ m_g &= \frac{(3l-w)w^2 t}{12} J_c^{\text{global}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

となり、 N_1 は充填率 F と試料の体積 V_g 、粒子の体積 V_l を用いて

$$N_1 = \frac{V_g}{V_l} F \quad (2.12)$$

と表すことができる。三次元の立方体サイト・パーコレーションモデルを仮定すると [5]、試料の電氣的結合度 K は

$$K = \frac{(bF)^2 - F_c^2}{1 - F_c^2}. \quad (2.13)$$

となる。ここで b は、絶縁層に覆われていない結晶粒の割合であり、 $F_c=0.3117$ は臨界充填率である。電氣的結合度 K は粒間・粒内の臨界電流密度の比から求めることができる。本実験では各試料につき 5 K ~ 25 K まで 5 K 刻みで 5 つの温度で、残留した磁束の磁気モーメントと評価した J_c^{global} 、 J_c^{local} の値を用いて充填率を評価し、その平均値から試料の結晶構造の考察を行う。

第3章

結果と考察

3.1 残留磁化の測定結果とその考察

図 3.1 に # 1, 2 の残留磁化測定により得られた様々な温度における m_R - B_m 特性を示す。磁場の最大値は 1 T となっている。銀を添加した # 2 の m_R は # 1 に比べて 10 倍

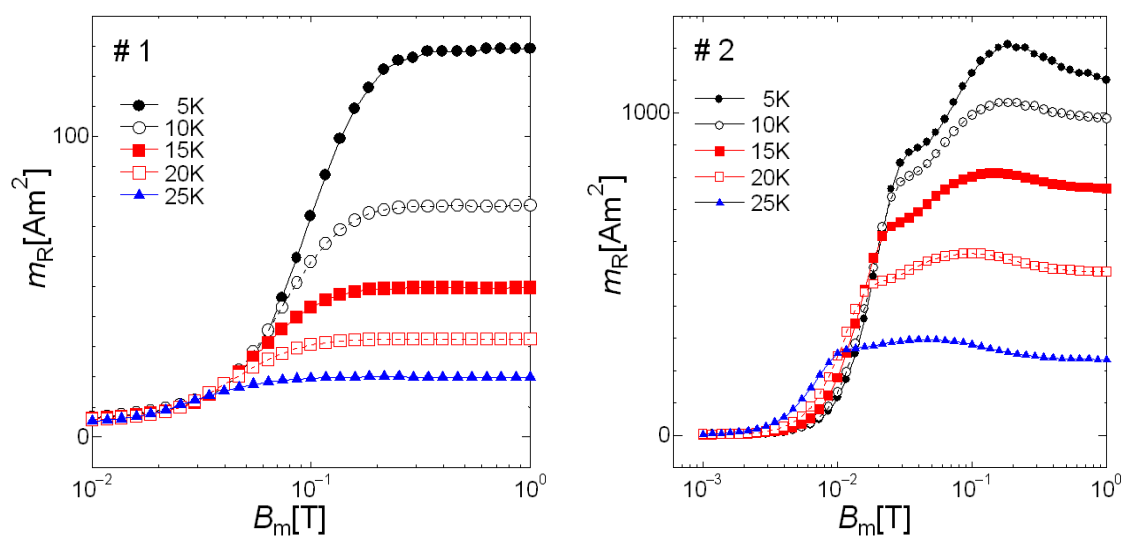


図 3.1 : # 1, 2 の m_R - B_m 特性

ほど高い値となった。このことから、銀を添加することにより、より多くの磁化を残すと考えられる。次に図 3.2 に # 1, 2 の m_R の B_m に対する変化率を示す。# 2 では各温度で 2 つのピークが確認できる。しかし、# 1 ではピークが 1 つしか確認できなかった。変化率の大きさと磁場の大きさから、このピークは粒内電流によるピークであると考えられる。TEM で撮影した画像によると # 1 の結晶粒の周りに 5 nm 程のアモルファス層が確

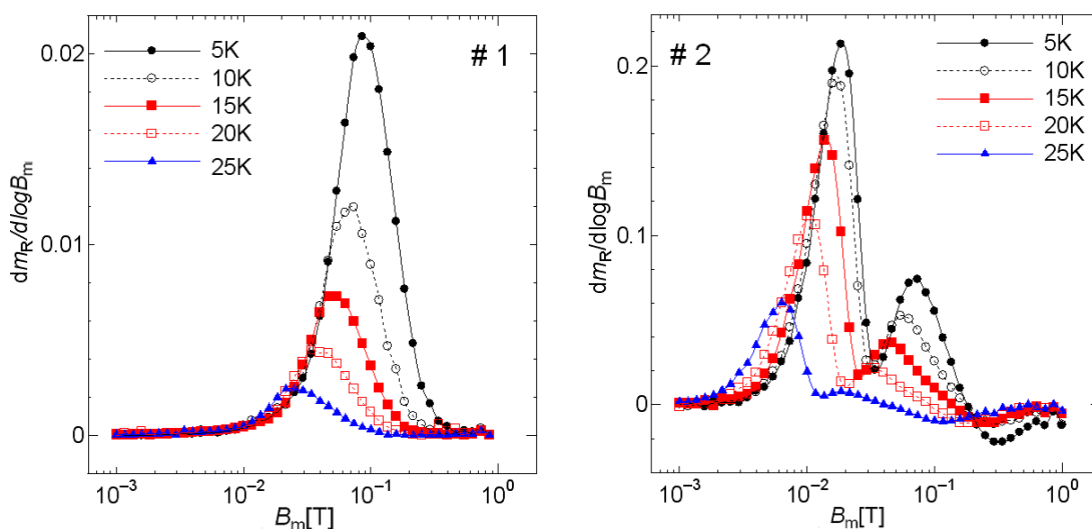


図 3.2 : # 1, 2 の m_R の変化率

認められたが、# 2 ではアモルファス層が確認されなかった [4]。銀添加により粒間の弱結合が改善され、# 2 で粒間電流によるピークが確認されたと考えられる。

また、図 3.1, 図 3.2 より各試料から読み取った各温度域における粒間電流によるピーク磁場と粒内電流によるピーク磁場より粒間・粒内の中心到達磁場 B_{p1} , B_{p2} を求めた。一方、走査電子顕微鏡 (SEM) で撮影した写真によると # 1 の結晶粒の直径は $0.5 \mu\text{m}$, # 2 は $2 \mu\text{m}$ であった [4]。これと式 (2.9) より粒間・粒内の臨界電流密度 J_c^{global} , J_c^{local} を求めた。図 3.3 に # 1, 2 の J_c^{global} と J_c^{local} の温度依存性を示す。

J_c^{global} の値を見てみると、# 1 では図 3.2 で粒間電流によるピークが確認されなかったため J_c^{global} を評価できなかった。# 2 は 5 K で 10^6 - 10^7 A/m^2 のオーダーであり、銀を添加したことにより J_c^{global} が評価できる値まで向上したことがわかる。 J_c^{local} の値を見てみると、どちらの試料も 5 K で 10^{11} A/m^2 のオーダーであり、# 2 の J_c^{global} に比べて 10^3 - 10^4 倍ほど高い値となっていた。銀を添加したことで J_c^{local} の値が減少しているが、その詳しい要因は分かっていない。銀添加により J_c^{global} の値が改善されたのは粒間の弱結合が改善されたためだと考えられる。しかし、測定された J_c^{global} の値は十分な大きさではなく、 J_c^{local} に比べて 10^3 倍ほど低い値であった。そのため、作成法の見直し等による、 J_c^{global} の更なる改善が必要である。

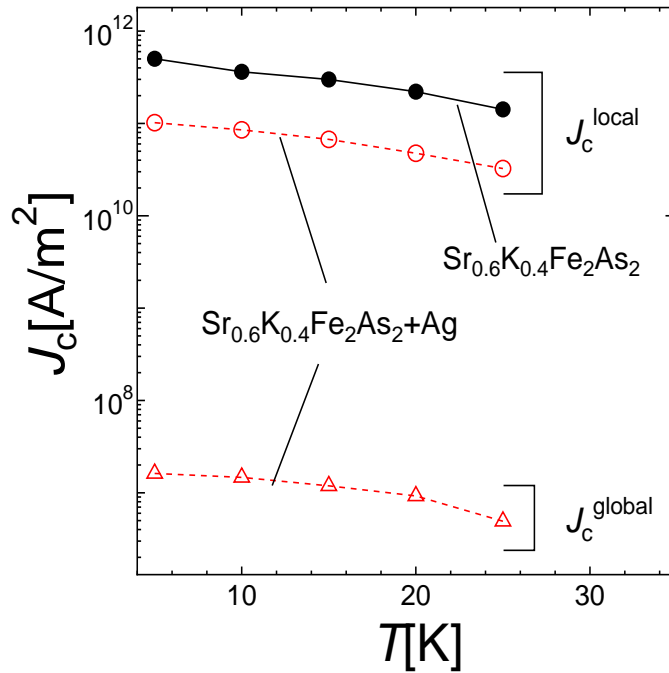


図 3.3 : # 1, 2 の粒間・粒内 J_c の温度依存性

3.2 充填率の計算結果とその考察

内部の結晶構造を調査するために残留磁化測定の結果を用いて充填率 F を評価した。残留磁化測定によって得られた結果を用いて式 (2.10)-(2.11) より粒間・粒内の残留磁気モーメント m_g, m_l を求めた。これらの値を用いて式 (2.12) より充填率 F を求めた。# 1, 2 の平均的な充填率 F はそれぞれ 0.21, 0.43 であった。このことから、銀を添加したことにより充填率が向上していることが明らかになり、三次元の立方体サイト・パーコレーション理論によれば充填率が臨界充填率 $F_c=0.3117$ より低い場合、試料に電流を流すことができないため、# 1 の J_c^{global} が評価できなかった理由として充填率が低かったためと考えられる。なお、銀添加によって充填率が向上した原因については不明である。ここで試料内に分布する結晶粒が全て絶縁層で覆われていないと仮定すると、式 (2.13) より# 2 の電氣的結合度 K は 0.11 であった。この場合 J_c^{global} は J_c^{local} より 2–10 倍程低い値となる。しかし、残留磁化測定による結果を見てみると、 J_c^{global} は J_c^{local} より 10^3 – 10^4 倍程低い値となっている。電氣的結合度 K を各温度での $J_c^{\text{global}}/J_c^{\text{local}}$ の平均とすると# 2 の電氣的結合度 K は 2.4×10^{-4} であり、このときの絶縁層で覆われていな

い結晶粒の割合は 0.3 程であった。# 1 は充填率が F_c 以下であったため評価できなかった。絶縁層で覆われていない結晶粒の割合が低いことにより J_c^{global} が大幅に減少していることから、 J_c^{global} の向上のためには空隙率を減らしかつ、結晶粒の界面そのものの改質が必要不可欠である。更なる高特性化に向けて、最適な銀の添加量などを検証し、銀添加が結晶粒の界面に及ぼす詳細な影響の調査が重要である。

第4章

まとめ

粒間の弱結合を改善するために銀を添加した $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の多結晶焼結体バルク試料について SQUID 磁力計により残留磁化を測定し、その結果より粒間・粒内の J_c を評価し、それぞれの要因が臨界電流密度に与える影響を調査した。また、内部の結晶構造を調査するため充填率の値を数値的に求め、その値についての考察を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の J_c^{local} に比べ、 10^3 - 10^4 倍ほど低い値となっていた。銀を添加していない試料では J_c^{global} は評価できる値では無かったが、銀を添加したことにより評価可能な値まで向上していた。これは、結晶界面の 5 nm 程度のアモルファス層が取り除かれ、粒間の弱結合が改善されたためと考えられる。しかし、銀を添加したことで J_c^{local} の値が減少しているが、その詳しい要因は分かっていない。
- 充填率を見ると、銀を添加していない試料に比べて銀を添加した試料の方が約 2.5 倍ほど高い値であった。三次元の立方体サイト・パーコレーション理論によれば、銀を添加していない試料は充填率が試料に電流を流すことのできる為に必要な値を満たしていなかったため、 J_c^{global} が評価出来なかったと考えられる。銀添加によって充填率が向上した原因が不明であるため、更に内部の結晶構造について調査する必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大な御指導、助言を頂いた松下照男教授に深く感謝致します。また、実験のご指導を始め、多くの助言をご指導いただいた小田部荘司教授、木内勝准教授に深く感謝いたします。その他の松下、小田部研究室の皆様にも深く感謝いたします。そして、実験や論文作成をはじめ様々にご指導を頂いた吉田信之さんをはじめ、松下・小田部・木内研究室の皆さんに深く感謝いたします。最後に本研究で使用しました試料を提供していただいた中国科学院・電工研のかたがたに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] A. Yamamoto, A. A. Polyanskii, J. Jiang, F. Kametani, C. Tarantini, F. Hunte, J. Jaroszynski, E. E. Hellstrom, P. J. Lee, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, Z. A. Ren, J. Yang, X. L. Dong, W. Lu, Z. X. Zhao, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 095008.
- [2] E. S. Otabe, M. Kiuchi, S. Kawai, Y. Morita, J. Geb, B. Ni, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, Y. Ma, *Physica C* **469** (2009) 1940–1944.
- [3] Y. Ma, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, *Chin. Phys. Lett.* **26** (2009) 037401.
- [4] L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, Z. Gao, D. Wang, Y. Ma, *Cond-mat arXiv* 0904.3145 (2009).
- [5] D. W. Heermann, D. Stauffer, *Z. Physik B* **44** (1981) 339.