

鉄ヒ素系多結晶超伝導体の臨界電流密度特性

吉田 信之

平成 22 年 2 月 12 日

情報システム専攻

目次

第 1 章	序論	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	本研究の目的	3
第 2 章	実験	4
2.1	試料	4
2.2	測定方法	4
2.2.1	残留磁化	5
2.3	充填率	10
第 3 章	結果と検討	12
3.1	残留磁化測定結果	12
3.1.1	$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の測定結果	12
3.1.2	$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の測定結果	15
3.2	粒間・粒内の臨界電流密度	17
3.3	充填率の評価	18
第 4 章	まとめ	20
	参考文献	23

図目次

2.1	: 超伝導体内の磁場分布	6
2.2	: 減磁過程での超伝導体内の磁場分布	7
2.3	: $B_0 = 0$ まで下げた時の超伝導体内の磁場分布	7
2.4	: 残留時の磁場分布	8
2.5	: 磁場をかけた時の超伝導球内の遮蔽電流分布	9
2.6	: M_R - B_m 曲線	9
2.7	: M_R の B_m に対する変化率	10
3.1	: # 1, 2, 3 の m_R - B_m 特性	13
3.2	: # 1, 2, 3 の m_R の変化率	14
3.3	: # 4, 5, 6 の m_R - B_m 特性	15
3.4	: # 4, 5, 6 の m_R の変化率	16
3.5	: # 1, 2, 3 の粒間・粒内 J_c の温度依存性	17
3.6	: # 4, 5, 6 の粒間・粒内 J_c の温度依存性	17

第 1 章 序論

1.1 はじめに

1911 年にオランダの物理学者 Kamerlingh Onnes は液体ヘリウムによる極低温での水銀の電気抵抗を調べていた際、4.2 K 付近で突然電気抵抗が限りなく 0 に近くなるという超伝導現象を発見した。以来多くの元素、合金、化合物から超伝導現象は確認され、その特徴である完全反磁性やエネルギーギャップを説明する、BCS 理論等様々な理論が登場し、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 年には初めて元素以外の超伝導体が発見され、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発見され、1960 年頃には超伝導マグネットとしてついに実用化された。さらに 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。僅か 1 年後の 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、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、その発展に大きな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、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遮蔽電流が確認されている^{1, 2)}。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、試料と結晶粒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) が存在し、残留磁化 (M_R とする) 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。

1.4 本研究の目的

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。しかし、FeAs 系超伝導体は粒間の弱結合により実際に流れる電流は、非常に低い値となっている。工学的に応用するためにも粒間の弱結合の原因を調査し、その改善が不可欠となっている。本研究では、粒間の弱結合を改善するために作製法や F 置換率の違う $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ や、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を用意し、粒間・粒内の J_c の評価を行い、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、その値について考察した。

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电工研究所で作製された 1111 系の $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と 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ある。 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は Ta シースを用いた PIT (Powder In tube) 法で作製された試料と二段固相反応で作製された試料を用い、 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ は一段固相反応で作製された試料を用いている^{3, 4)}。なお、用いた各試料の諸元および SQUID 磁力計を用いた直流帯磁率から得られた T_c を表 2.1 に示す。

表 2.1 : 試料諸元

	組成	$w(\text{mm})$	$l(\text{mm})$	$t(\text{mm})$	$T_c(\text{K})$	作製法
#1	$\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$	1.50	1.93	1.30	50.4	PIT
#2	$\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$	1.75	1.92	1.16	48.5	二段固相反応
#3	$\text{SmFeAsO}_{0.6}\text{F}_{0.4}$	2.11	2.30	1.43	51.1	二段固相反応
#4	$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$	1.12	1.73	0.75	34	一段固相反応
#5	$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ +Ag 10wt%	3.53	3.53	1.16	34	一段固相反応
#6	$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ +Ag 20wt%	2.36	2.81	0.85	34	一段固相反応

2.2 測定方法

本研究では残留磁化測定により超伝導特性を評価した。具体的な評価方法は以下の 2.2.1 節に記す。

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、外部磁場が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 (M_R) という。

ここで厚さ $2d$ の広い超伝導平板を考え、これに厚さに対して平行に外部磁場 B_0 を印加したときの超伝導平板の内部の磁場分布を考える。座標を設け、超伝導体の厚さ方向を x 軸とし、超伝導体が $0 \leq x \leq 2d$ を占めるとすると、対称性から $0 \leq x < d$ の範囲の磁場分布を考えればよい。反磁性表面電流や表面不可逆性の影響を無視すると、表面磁場は外部磁場 B_0 となる。Bean-London モデルを仮定すると、

$$F_p(B) = \alpha_c B \quad (2.1)$$

より J_c とピン力密度 $F_p(B)$ の関係から

$$J_c = \frac{F_p(B)}{B} = \alpha_c \quad (2.2)$$

となる。よって B_0 を印加した場合の内部の磁場分布は

$$B = B_0 - \delta \mu_0 J_c x \quad (2.3)$$

で与えられ、図 2.1 に示すような分布となる。また δ は内部の磁束の進行方向によって決まる符号因子で、磁束が内部に侵入しようとする場合は +1、外部へ抜け出そうとする場合は -1 となる。さらに、磁化は

$$M = \frac{1}{\mu_0 d} \int_0^d B(x) dx - \frac{B_0}{\mu_0} \quad (2.4)$$

で与えられる。

ここで、印加している B_0 を最大経験磁場 B_m まで上げ、その後 0 まで下げていく場合を考える。内部の磁場分布の変化は表面から起こるので、表面付近の磁場は式 (2.3) より

$$B = B_0 + \mu_0 J_c x \quad (2.5)$$

となり、同様にある地点より内部では

$$B = B_m - \mu_0 J_c x \quad (2.6)$$

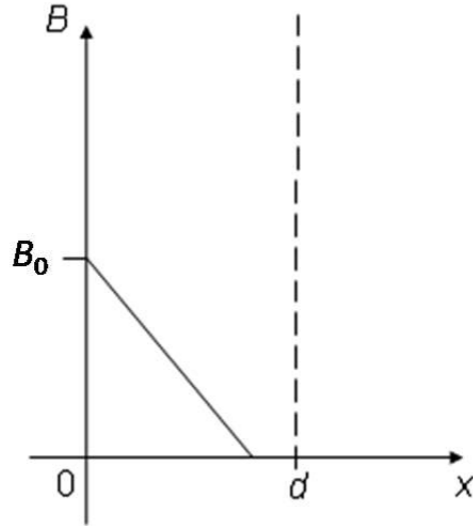


図 2.1 : 超伝導体内の磁場分布

となる。ある地点とは、式 (2.5) と式 (2.6) の交点であり、この時の磁場分布は図 2.2 のようになる。さらに B_0 を 0 まで下げた場合の磁場分布は図 2.3 のようになり、この時の磁化、すなわち残留磁化 M_R は、式 (2.4) より

$$M_R = \frac{1}{\mu_0 d} \int_0^d B(x) dx \quad (2.7)$$

となる。このとき、中心到達磁場 (B_p) と B_m との関係から M_R は図 2.4 に示すような 3 つのパターンに場合分けされる。

このとき、超伝導体に発生する遮蔽電流は結晶粒間を流れるものと結晶粒内に流れるものの二種類が存在する。ここでは試料に流れる電流を臨界電流密度 J_c^{global} で試料全体に流れる粒間電流と、球形の粒内を臨界電流密度 J_c^{local} で閉じて流れる粒内電流との単純な重ね合わせで近似し、結晶粒は超伝導試料内に一様に分布するとする。粒間電流による残留磁化を M_{R1} 、粒内電流による残留磁化を M_{R2} と仮定する。粒間の中心到達磁場を B_{p1} 、粒内の中心到達磁場を B_{p2} とし、超伝導平板を幅 w 、長さ l 、厚さ t の直方体、

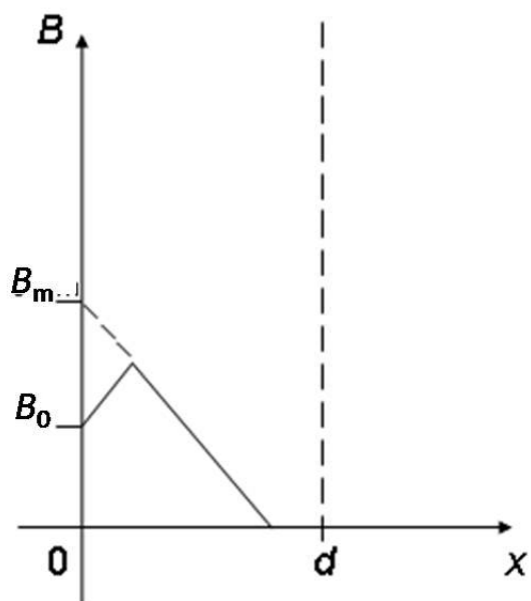


図 2.2 : 減磁過程での超伝導体内の磁場分布

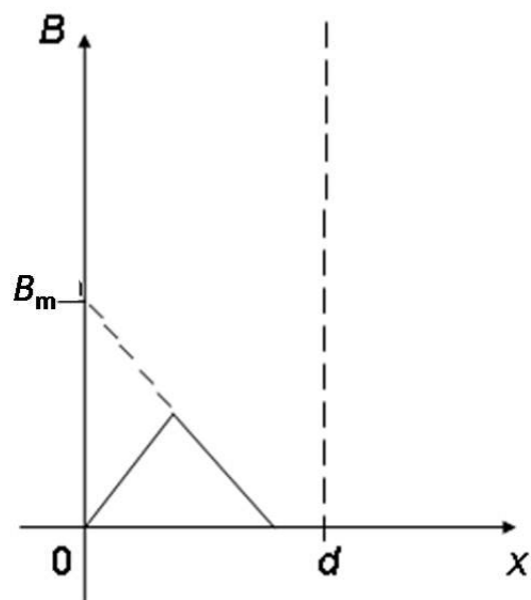


図 2.3 : $B_0 = 0$ まで下げた時の超伝導体内の磁場分布

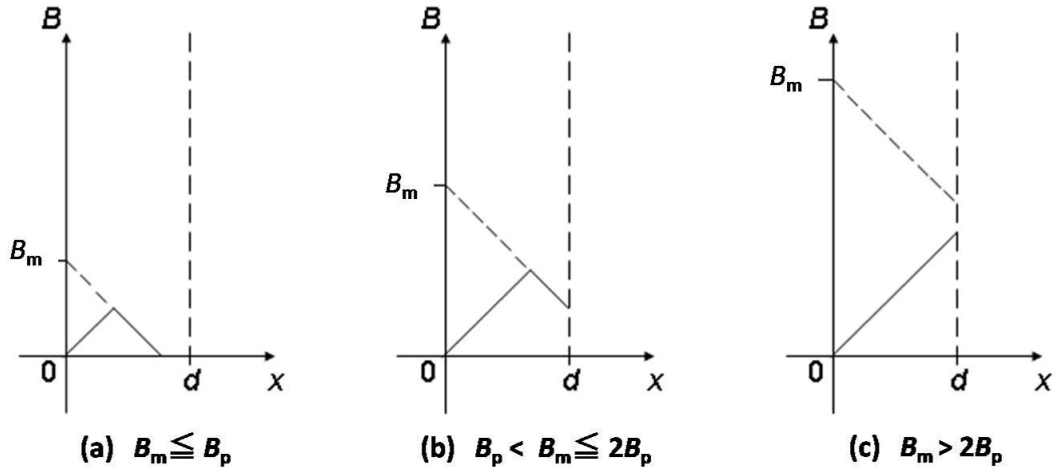


図 2.4：残留時の磁場分布

結晶粒を半径 r の球体として考えると、式 (2.7) より M_{R1} は

$$M_{R1} = \begin{cases} \frac{wB_m^2}{4\mu_0 l B_{p1}} \left(1 + \frac{l}{w} - \frac{B_m}{B_{p1}}\right) : & 0 < B_m \leq B_{p1}, \\ \frac{wB_m^3}{12\mu_0 l B_{p1}^2} \left[1 - \frac{3B_{p1}}{B_m} \left(1 + \frac{l}{w}\right) + \frac{12lB_{p1}^2}{wB_m^2} + \frac{2B_{p1}^3}{B_m^3} \left(1 - \frac{3l}{w}\right)\right] : & B_{p1} < B_m < 2B_{p1}, \\ \frac{(3l-w)B_{p1}}{6\mu_0 l} : & B_m > 2B_{p1}, \end{cases} \quad (2.8)$$

となり、 M_{R2} は

$$M_{R2} = \begin{cases} \frac{9\pi B_m^2}{32\mu_0 B_{p2}} \left(1 - \frac{B_m}{B_{p2}} + \frac{7B_m^2}{24B_{p2}^2}\right) : & 0 < B_m \leq B_{p2}, \\ \frac{3\pi B_{p2}}{32\mu_0} \left(-1 + \frac{4B_m}{B_{p2}} - \frac{3B_m^2}{B_{p2}^2} + \frac{B_m^3}{B_{p2}^3} - \frac{B_m^4}{8B_{p2}^4}\right) : & B_{p2} < B_m < 2B_{p2}, \\ \frac{3\pi B_{p2}}{32\mu_0} : & B_m > 2B_{p2}, \end{cases} \quad (2.9)$$

となる。ここで図 2.5 のように球体に磁場をかけた場合を考えると、遮蔽電流の分布は内部の磁場分布の変化ができるだけ少なくなるように決まる。しかし解析的手法による厳密な解は得られていない。ここでは電流層を図 2.5 の破線の円のような比較的簡単な形に仮定している。図 2.6 に M_R と B_m の関係をグラフにしたものを示す。このグラフの M_R の B_m に対する変化率をグラフで表したものを図 2.7 に示す。これから、 B_p は変化率のピークが出る時の B_m よりも高い値となっていることが読み取れる。式 (2.8) より

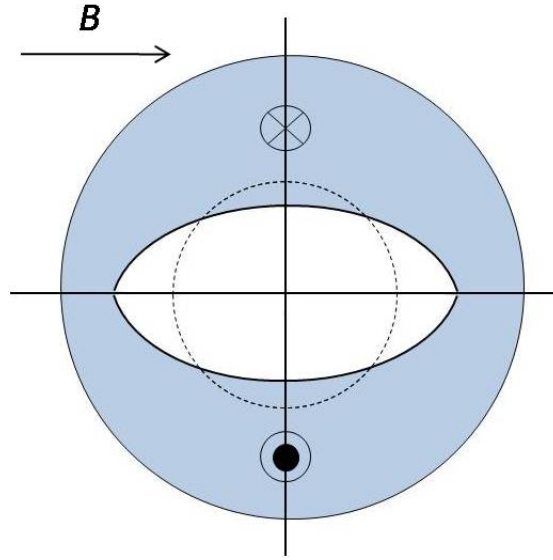


図 2.5 : 磁場をかけた時の超伝導球内の遮蔽電流分布

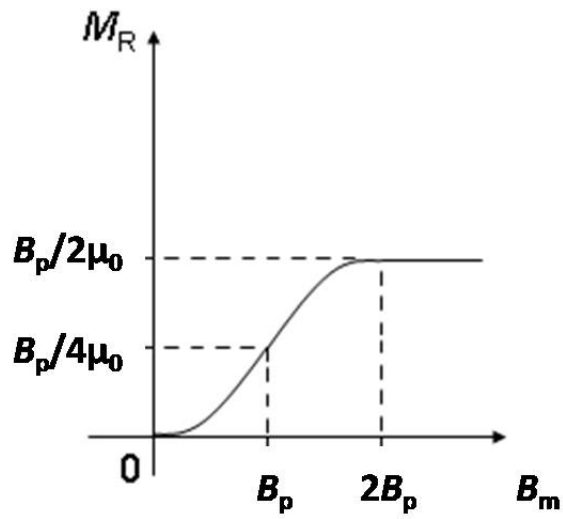


図 2.6 : M_R - B_m 曲線

有限の直方体の M_R の B_m に対する変化率は、

$$\frac{dM_R}{dB_m} = \begin{cases} \frac{wB_m}{2l\mu_0 B_{p1}} \left(1 + \frac{l}{w} - \frac{3B_m}{2B_{p1}} \right) : & 0 < B_m \leq B_{p1}, \\ \frac{wB_m^2}{4l\mu_0 B_{p1}^2} \left[1 - \frac{2B_{p1}}{B_m} \left(1 + \frac{l}{w} \right) + \frac{4lB_{p1}^2}{wB_m^2} \right] : & B_{p1} < B_m < 2B_{p1}, \\ 0 : & B_m > 2B_{p1}, \end{cases} \quad (2.10)$$

となり、これより $B_m = (l/w+1)B_{p1}/3$ の時に変化率のピークが現れる。また、式 (2.9) より球体の M_R の B_m に対する変化率は、

$$\frac{dM_R}{dB_m} = \begin{cases} \frac{9\pi B_m}{16\mu_0 B_{p2}} \left(1 - \frac{3B_m}{2B_{p2}} + \frac{7B_m^2}{12B_{p2}^2} \right) : & 0 < B_m \leq B_{p2}, \\ \frac{3\pi B_{p2}}{32\mu_0} \left(\frac{4}{B_{p2}} - \frac{6B_m}{B_{p2}^2} + \frac{3B_m^2}{B_{p2}^3} - \frac{B_m^3}{2B_{p2}^4} \right) : & B_{p2} < B_m < 2B_{p2}, \\ 0 : & B_m > 2B_{p2}, \end{cases} \quad (2.11)$$

となり、これより $B_m = (6 - 2\sqrt{2})B_{p2}/7$ の時に変化率のピークが現れる。

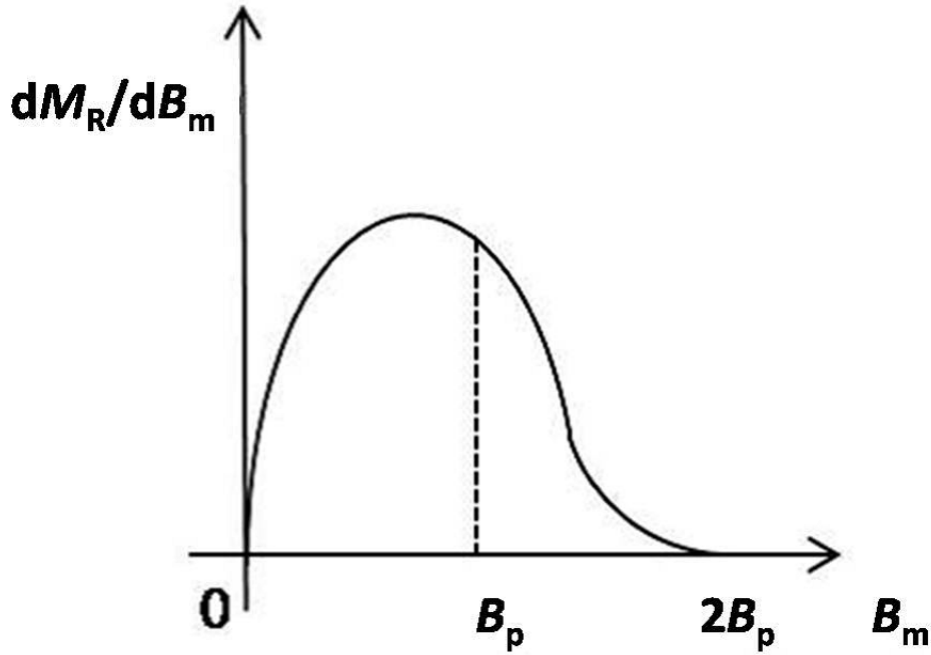


図 2.7 : M_R の B_m に対する変化率

中心到達磁場は臨界電流密度に比例するので、得られた B_{p1}, B_{p2} より、粒間・粒内の臨界電流密度をそれぞれ求めることができる。

2.3 充填率

超伝導体の全体の磁気モーメント m を粒間の磁気モーメント m_{R1} と粒内磁気モーメント m_{R2} の重ね合わせで表せると考え、粒間・粒内の磁気モー

メントから全体の磁気モーメントを得るために充填率 F の値を決定する。全体の磁気モーメントと粒間・粒内の磁気モーメントの関係は

$$m = m_{R1} + m_{R2}N_1F, \quad (2.12)$$

である。ここで N_1 は結晶粒の数であり、超伝導体と結晶粒の体積比より求められる。粒間・粒内の磁気モーメントは残留磁化測定により得られた臨界電流密度 J_c^{global} 、 J_c^{local} より求めた。超伝導体を幅 w , 長さ l , 厚さ t の直方体、結晶粒を半径 r の球体とすると粒間・粒内の磁気モーメントは

$$m_{R1} = \frac{(3l - w)w^2tJ_c^{\text{global}}}{12}, \quad (2.13)$$

$$m_{R2} = \frac{\pi^2r^4tJ_c^{\text{local}}}{8}, \quad (2.14)$$

となる。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

$$K = \frac{(aF)^2 - F_c^2}{1 - F_c^2}. \quad (2.15)$$

となる。ここで a はクリーンな伝導粒の割合であり、 $F_c=0.3117$ 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。

実験方法について述べる。 T_c 以下の定温状態において、試料の広い面に対して垂直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場を残留させ、その磁気モーメントを測定する。この測定を 0.001 T $\sim$ 1 T まで各オーダーで 15 箇所ずつ、計 46 箇所行う。本実験では各試料につき 5 K から T_c 付近まで 5 K 刻みで 8 つの温度で残留した磁場の磁気モーメントを測定した。 m_R を各試料の体積で割ることで M_R となるので、上式を用いて m_R の変化率のピークより B_p を求め、 B_p より粒間・粒内の J_c を評価した。また、得られた粒間・粒内の J_c より充填率の値を求めた。

第 3 章 結果と検討

3.1 残留磁化測定結果

3.1.1 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の測定結果

図 3.1 は 1111 系である # 1, 2, 3 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 特性を示しており、磁場の最大値は 1 T となっている。全ての温度領域で # 1 の残留磁気モーメントは # 2, 3 に比べて約 3-4 倍ほど低い値であった。# 2 と # 3 の間では m_R の値に大きな差は見られなかった。また # 1 の方が # 2, 3 に比べて緩やかに m_R が増加しており、さらに m_R の増加が止まる $B_m > 2B_p$ となる B_m は高温になるにつれて低くなっており、その温度依存は # 1 よりも # 2, 3 の方が大きい。# 1 と # 2, 3 との間に見られる違いは作製法の違いによる密度の違いが考えられ、PIT 法で作製された # 1 は管内で焼結しているため、二段固相反応で作製された # 2, 3 よりも密度が高くなり、磁束線が結晶粒の中心へ到達するのに大きな磁場を必要とし、 m_R も小さくなると考えられる。一方で、# 2 と # 3 の間では、# 3 の方が大きな m_R を測定しているので、 m_R に関しては、F 置換率 0.3 の方が 0.4 より多くの m_R を残すといえる。

次に図 3.2 に # 1, 2, 3 の m_R の B_m に対する変化率を示す。# 1 に比べ # 2 と # 3 には大きなピークが出ており、5 K で約 10 倍の差があるがこれは # 1 の m_R が緩やかに増加するのに対して、# 2, 3 は急激に m_R が増加しているからである。また # 1 は低磁場が出る粒間電流によるピークと高磁場が出る粒内電流によるピークの二つがはっきりと出ているのに対し、# 2 は粒内電流によるピークの大きさに対して粒間電流によるピークが非常に小さくなっており、# 3 は一つのピークしか確認できない。さらに # 1 と # 2 についても 20 K より高い温度域では一つのピークしか確認できず、これら一つしか確認できないピークについては、変化率の大きさと式 (2.10),

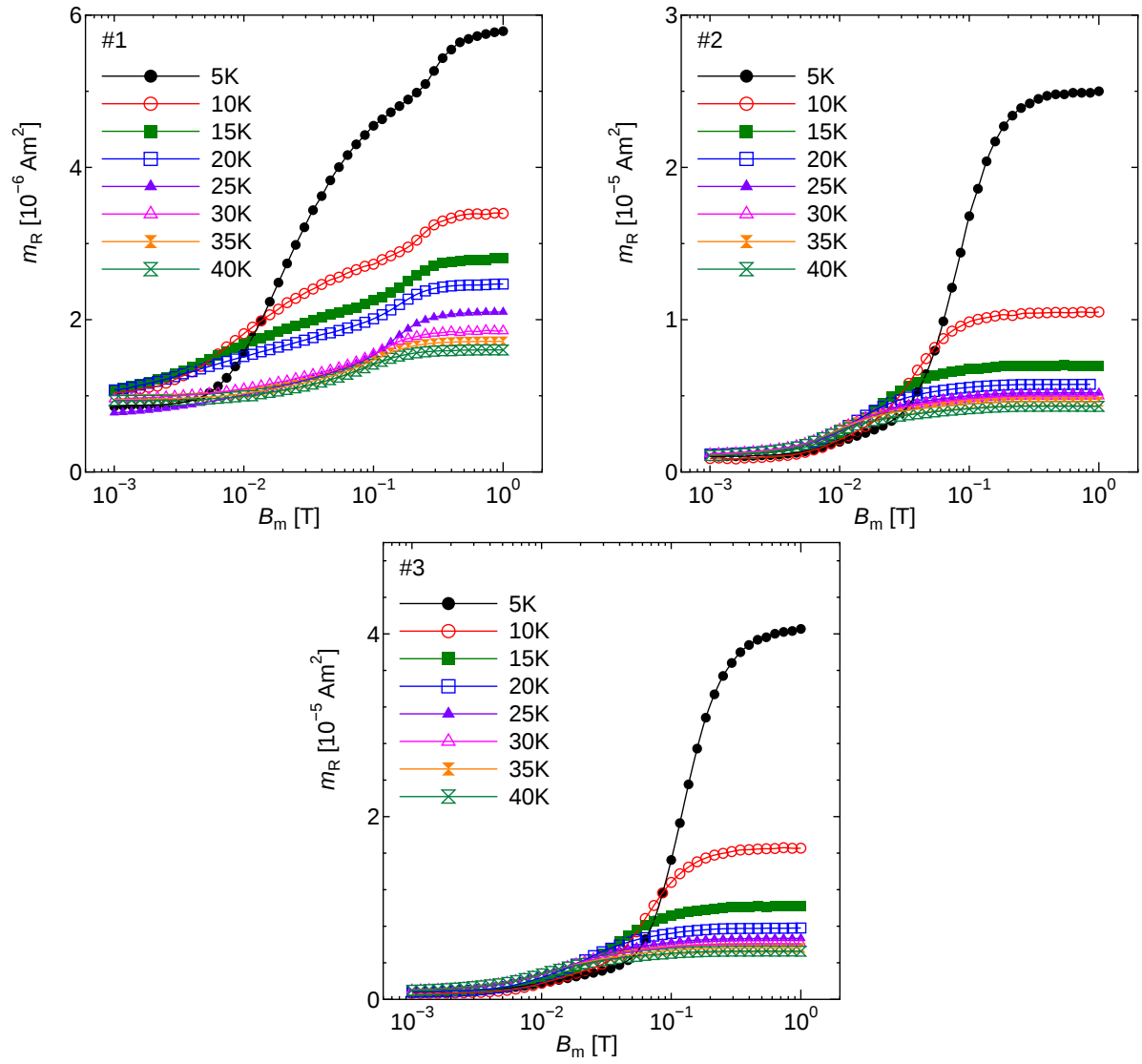


図 3.1 : # 1, 2, 3 の m_R - B_m 特性

(2.11) 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。# 2 に比べ # 1 の粒間電流によるピークが顕著に現れていることから PIT 法で作製することにより二段固相反応で作製するよりも粒間の結合が高まっていると考えられる。

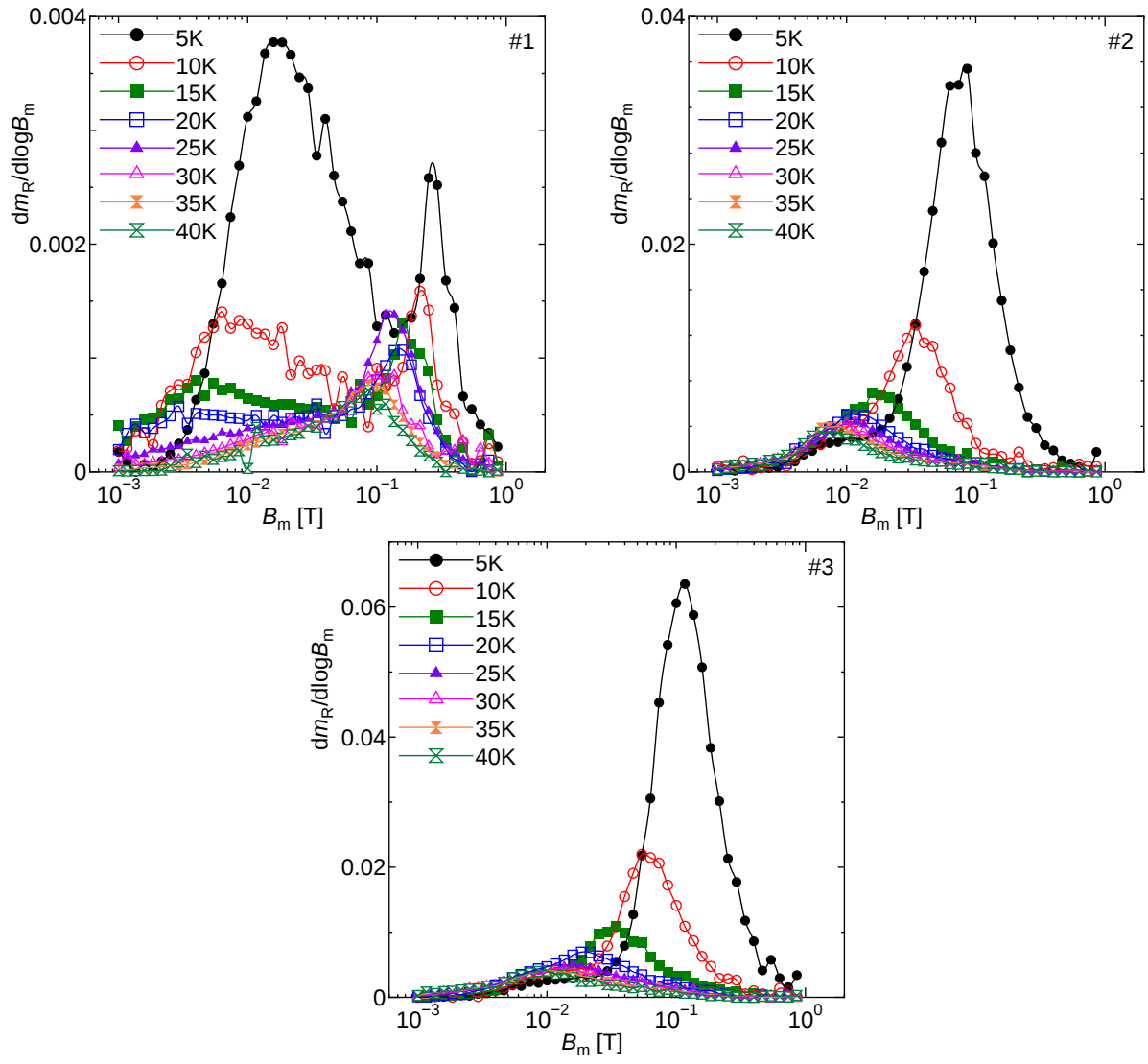


図 3.2 : # 1, 2, 3 の m_R の変化率

3.1.2 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の測定結果

図 3.3 は 122 系である # 4, 5, 6 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 特性を示しており、磁場の最大値は 1 T となっている。

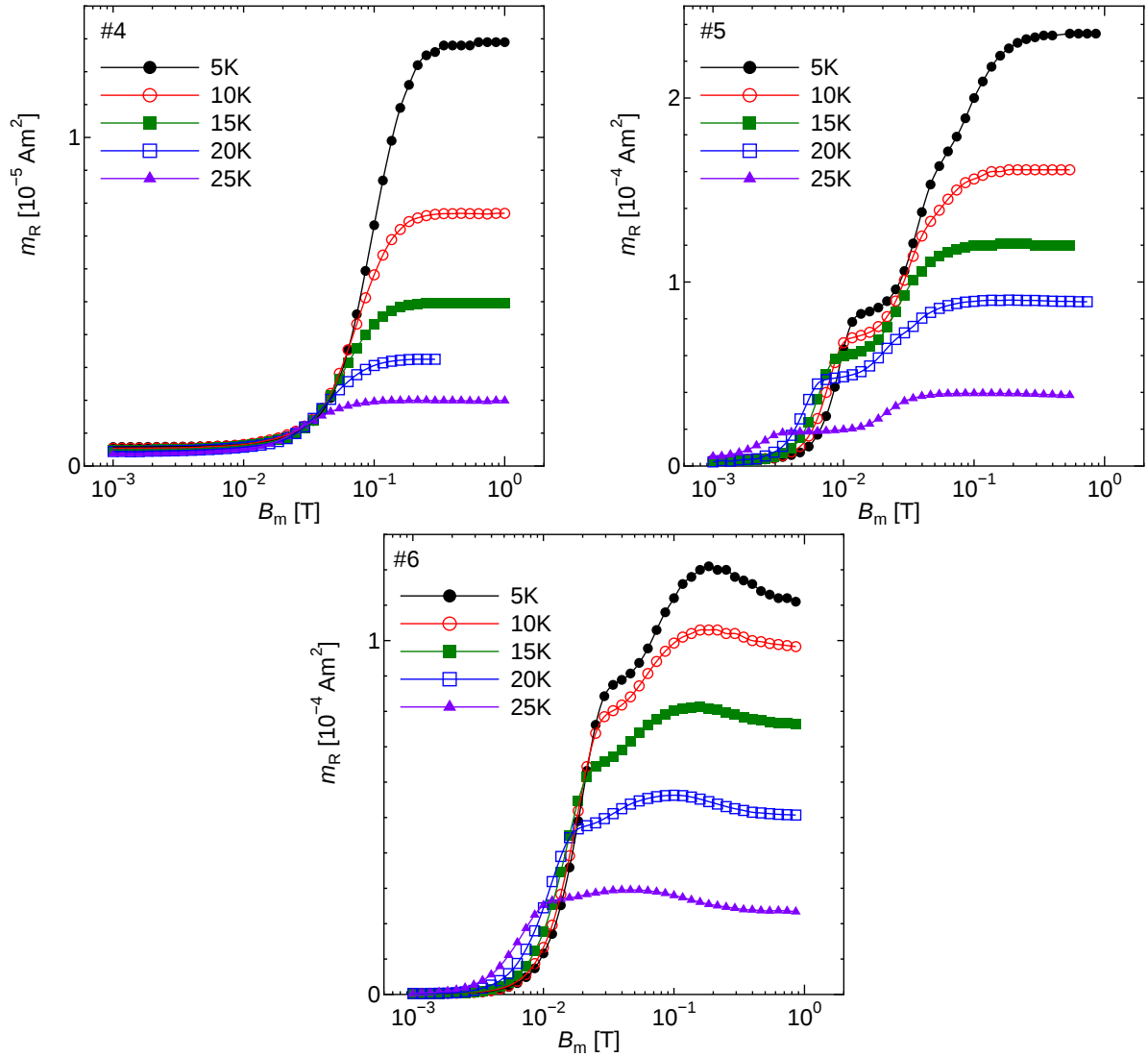


図 3.3 : # 4, 5, 6 の m_R - B_m 特性

4 の m_R は 5, 6 に比べて 10 倍ほど低い値であった。# 5 と # 6 の間では m_R の値に大きな差は見られなかった。# 4 と # 5, 6 との間に見られる違いは銀を添加したことによる違いであると考えられる。 m_R に関しては銀を添加することにより、より多くの m_R を残すといえる。しかし、銀を 10 wt% 添加した # 5 に比べ、20 wt% 添加した # 6 の方が m_R の値が低いため、銀の添加量と m_R の値は比例しているとは言えない。

次に図 3.4 に # 4, 5, 6 の m_R の B_m に対する変化率を示す。# 5, 6 では各温度で 2 つのピークが確認できる。しかし、# 4 ではピークが 1 つしか確認できなかった。変化率の大きさと式 (2.10), (2.11) から、このピークは粒

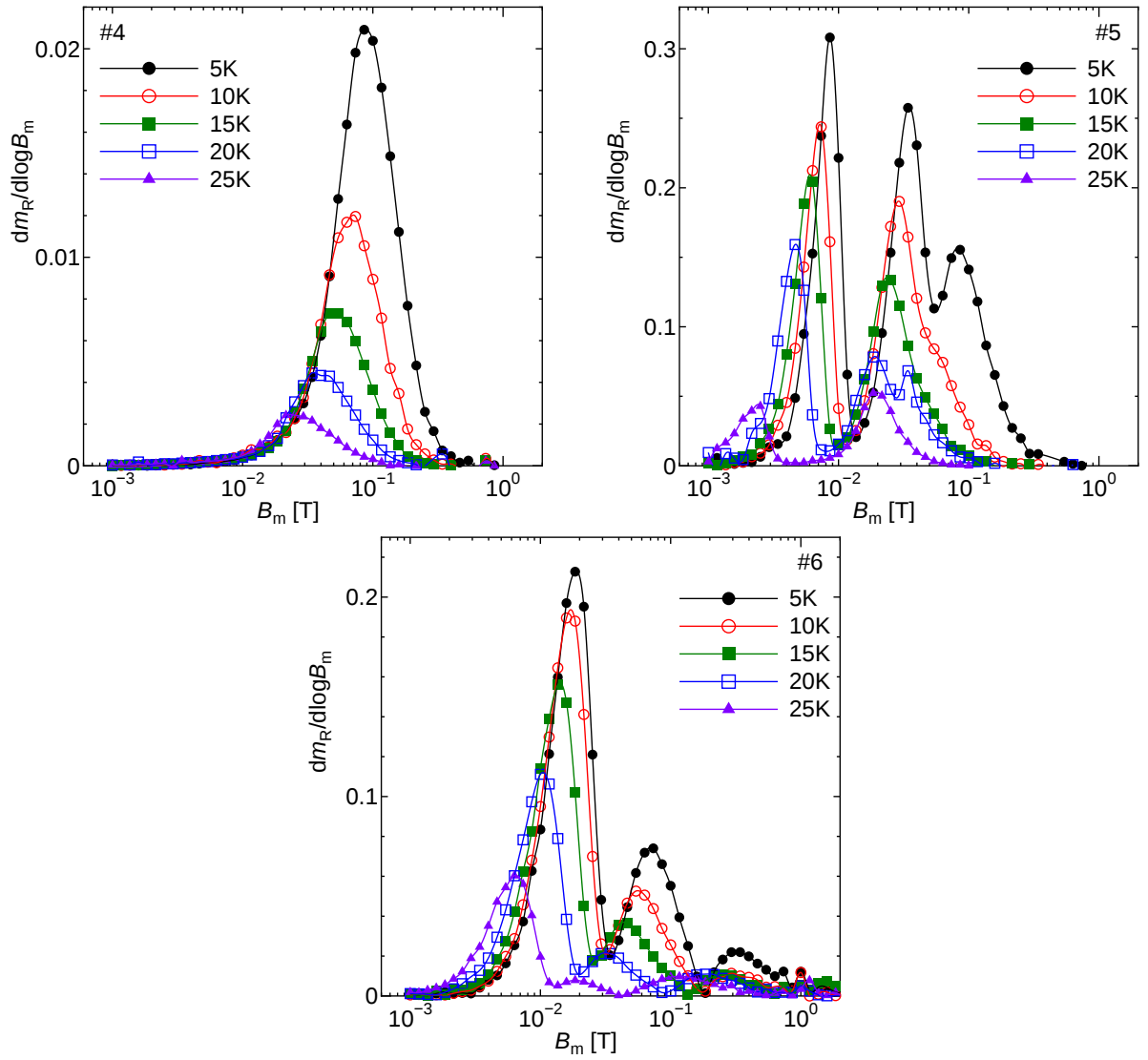


図 3.4 : # 4, 5, 6 の m_R の変化率

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認されたが、# 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、# 5, 6 で粒間電流によるピークが確認されたと考えられる。

3.2 粒間・粒内の臨界電流密度

図 3.2, 図 3.4 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、 B_{p1} , B_{p2} より粒間・粒内の臨界電流密度 J_c^{global} , J_c^{local} を求めた。走査電子顕微鏡 (SEM) で撮影した写真によると # 1, 2, 3 の結晶粒のサイズは $10\ \mu\text{m}$, # 4 は $0.5\ \mu\text{m}$, # 5 は $1\ \mu\text{m}$, # 6 は $2\ \mu\text{m}$ であった⁴⁾。図 3.5 に # 1, 2, 3 の、図 3.6 に # 4, 5, 6 の J_c^{global} と J_c^{local} の温度依存性を示す。

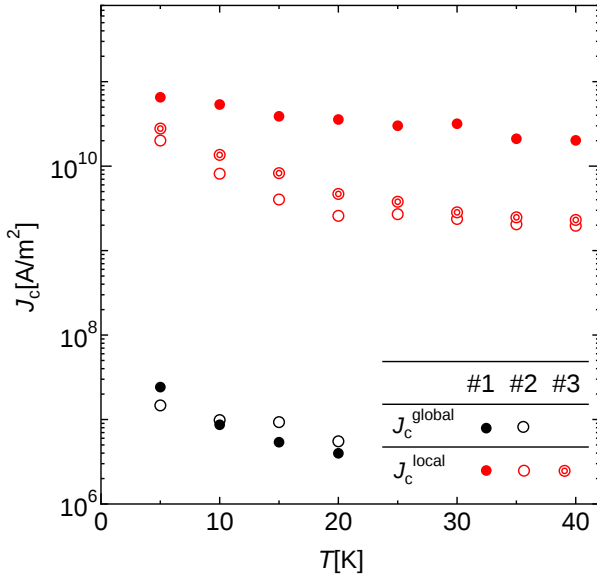


図 3.5 : # 1, 2, 3 の粒間・粒内 J_c の温度依存性

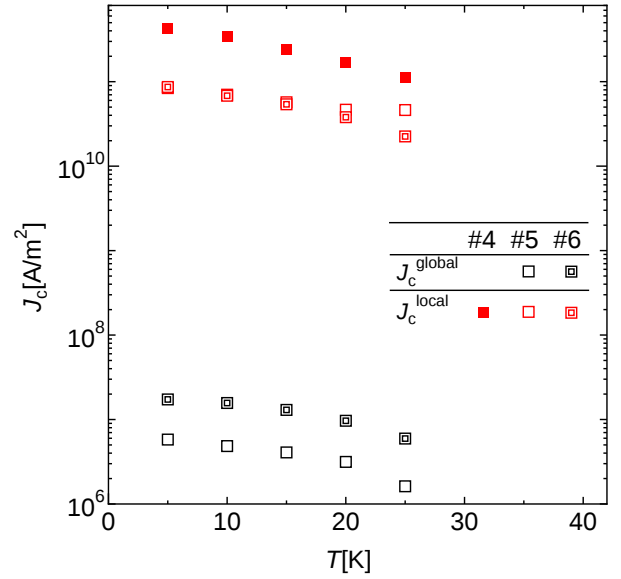


図 3.6 : # 4, 5, 6 の粒間・粒内 J_c の温度依存性

1, 2, 3 の J_c^{global} の値を見てみると、# 3 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。# 1, 2 の J_c^{global} の値にはほとんど差は見られず、その値は 5 K で $10^7\ \text{A/m}^2$ のオーダーであり、作製法による差異はほとんど見られなかった。F 置換率が 0.3 の場合測定可能な値であったが、0.4 の場合測定できる値では無かった。これより F 置換率が粒間に影響を及ぼしていることが明らかになったが、今後 F 置換率の最適値の検証が必要である。 J_c^{local} の値を見てみると、各試料とも 5 K で $10^{10}\ \text{A/m}^2$ のオーダーであり、 J_c^{global} に比べて 10^3 倍ほど高い値となっていた。# 1 は # 2, 3 に比べて約 2-3 倍ほど高い値であり、さらに # 2, 3 に比べて温度の上昇とともに J_c^{local} があまり低下していなかった。 J_c^{local} は F 置換率による差異はほとんど見られなかったが、作製法の違いにより温度

依存性に大きな差が見られた。PIT法で作製されたことにより#1の密度が高くなり、焼結法で作製された#2, よりも高い特性を得られたと考えられる。

#4, 5, 6の J_c^{global} の値を見てみると、#4では図3.4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。#5, 6とも5 Kで 10^6 - 10^7 A/m²のオーダーであり、#5よりも#6のほうが2倍ほど大きな値であった。銀を添加したことにより J_c^{global} は評価できる値まで向上しており、銀を10 wt%添加した#5に比べ、20 wt%添加した#6の方が高い値であった。 J_c^{local} の値を見てみると、各試料とも5 Kで 10^{11} A/m²のオーダーであり、 J_c^{global} に比べて 10^3 - 10^4 倍ほど高い値となっていた。#5, 6の値に大きな差異は無かったが、#4は#5, 6に比べ4倍ほど大きな値であった。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。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認されたが、#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 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 J_c^{global} の更なる改善が必要である。

3.3 充填率の評価

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(2.13)-(2.14)より粒間・粒内の残留磁気モーメント m_{R1} , m_{R2} 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。しかし、#1, 2, 3では m_R が m_{R1} より低い値であったため充填率の評価ができなかった。#4, 5, 6の平均的な充填率 F はそれぞれ0.21, 0.69, 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、#4の J_c^{global} が評価できなかった理由の一つ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クリーンな結晶粒であると仮定

すると、式 (2.15) より電氣的結合度 K は、# 5, 6 はそれぞれ 0.49, 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 # 5, 6 の電氣的結合度 K はそれぞれ 6.9×10^{-5} , 2.4×10^{-4} であり、このときのクリーンな結晶粒の割合は # 5, 6 とも 0.3 程であった。# 4 は充填率が F_c 以下であったため評価できなかった。クリーンな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作製法や F 置換率の違う $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ や、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。

- $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の J_c^{global} は J_c^{local} に比べ、 10^3 倍ほど低い値となっていた。 J_c^{global} は作製法の違いによる影響は見られなかったが、F 置換率の違いによる影響が見られた。F 置換率が 0.4 の場合、 J_c^{global} は評価できる値では無かったが、置換率が 0.3 の場合、評価可能な値まで向上していたため、F 置換率の最適値があると考えられる。 J_c^{local} は F 置換率の違いによる影響は見られなかったが、作製法の違いによる影響が見られた。PIT 法で作製された試料は二段焼結法で作製された試料に比べ J_c^{local} が約 2-3 倍ほど高い値であり、さらに高温での J_c^{local} の低下があまり見られなかった。PIT 法で作製されたことにより試料の密度が高くなり、焼結法で作製された試料よりも高い特性を得られたと考えられる。
- $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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。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。充填率を見てみると、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 2-3 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。銀を添加したことで結晶粒間のアモルファス層が取り除かれ、充填率が向上したことにより、粒間の弱結合が改善されたと考えられる。銀を 10 wt% 添加した試料に比べ、20 wt% 添加した試料のほうが J_c^{global} は高い値を示しているが、銀添加が結晶粒間に及ぼす詳細な影響は未だ分かっていないため、最適な銀の添加量について検証し、それによる内部の結晶構造についての調査が必要である。

- 充填率の結果から電氣的結合度を見ると、結晶粒が全てクリーンな結晶粒であると仮定した時の値と残留磁化測定より得られた値を比較すると、実測値は 10^3 – 10^4 倍程低い値であった。実測値よりクリーンな結晶粒の割合を見てみると、その割合は全体の 3 割ほどしかなかった。
- $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ とともに J_c^{global} は J_c^{local} に比べ、 10^3 – 10^4 倍ほど低い値であった。その要因としてクリーンな結晶粒の割合が低いことが J_c^{global} の低い値に影響していることが分かった。工学的応用のためには、クリーンな結晶粒の割合を高めることで粒間の弱結合を改善し、 J_c^{global} を向上させることが必要不可欠である。

謝辞

本研究を行うにあたり多大なご指導、ご助言を頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。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。そして、松下研究室、小田部研究室、木内研究室の皆様には大変お世話になりました。試料を提供して下さった中国科学院・電工研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.