

**Sr<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 多結晶超伝導体の  
臨界電流密度評価に与える粒径分布の影響**

松下研究室

09232214

眞弓 哲青

平成 23 年 2 月 18 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 . . . . .	5
2.2.1	残留磁化 . . . . .	5
2.2.2	粒径の分布 . . . . .	8
第 3 章	結果及び考察	9
第 4 章	結論	13
	参考文献	15

# 表目次

2.1	: 試料の諸元 . . . . .	5
-----	-------------------	---

# 目次

2.1	: 無添加の試料の SEM による写真 . . . . .	4
2.2	: 銀を 20wt% 添加した試料の SEM による写真 . . . . .	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 . . . . .	6
2.4	: $m-H_m$ 曲線 . . . . .	7
2.5	: $m$ の $H_m$ に対する変化率 . . . . .	8
3.1	: 無添加の試料と Ag を添加した試料における臨界電流密度の温度依存性 . . . . .	10
3.2	: 無添加の試料における直径の頻度 . . . . .	10
3.3	: 銀を添加した試料における直径の頻度 . . . . .	10
3.4	: 各 $\sigma'$ における $dm'_1/dH_m$ と $H_m$ の関係 . . . . .	11
3.5	: $J_{clP}/J_{cl}$ の $\sigma'$ に対するグラフ . . . . .	11

# 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  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  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 ( $H_p$ ) 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 ( $H_m$ ) に対する変化率を見ると二つのピークが確認できる。 $H_p$  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、 $H_m$  に対する変化率から  $H_p$  を見積もり、粒間と粒内の臨界電流密度 (それぞれ  $J_{cg}$ 、 $J_{cl}$  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。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。これまでの研究で、 $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$  の  $J_c$  に対する銀添加の影響を調査した。銀を添加した結果、 $J_{cg}$  の向上が確認され、 $J_{cl}$  が下がった。また、粒のサイズの分布が大きいと、 $J_{cl}$  の評価が正確でない可能性があり、 $J_{cl}$  が過大評価されているのではないかと疑いがあった。この研究では、粒の直径の分布が  $J_{cl}$  の評価に与える影響を調査し、これまでの解析を理論的に修正する。また、粒のサイズの分布の広さが  $J_{cl}$  の評価に与える影響を定量的に調査する。

## 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电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、各試料を SEM により撮影した写真を図 2.1、図 2.2 に示す。SEM で撮影した写真にラインインターセプト法を用いたところ、結晶粒の直径の平均  $\mu$  は無添加のものが  $0.3 \mu\text{m}$ 、銀添加のものが  $1.0 \mu\text{m}$  であった。

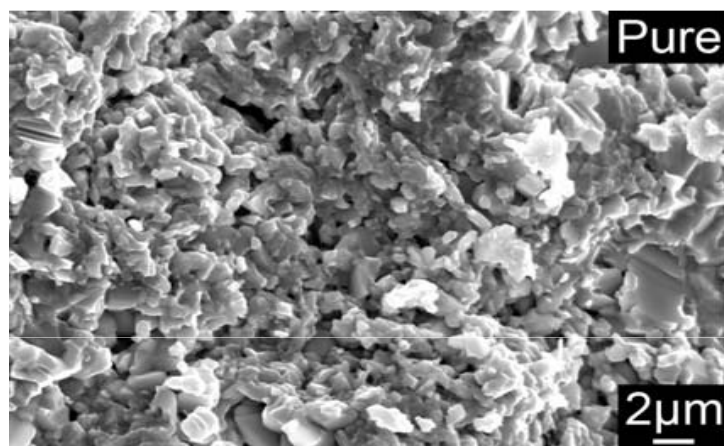


図 2.1: 無添加の試料の SEM による写真



表 2.1: 試料の諸元

sample	width [mm]	length [mm]	thickness [mm]	$T_c$ [K]	$\mu$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma'$
Pure	1.12	1.73	0.75	34.3	0.3	0.70
20 wt%Ag	1.91	2.77	0.95	34.4	1.0	0.55

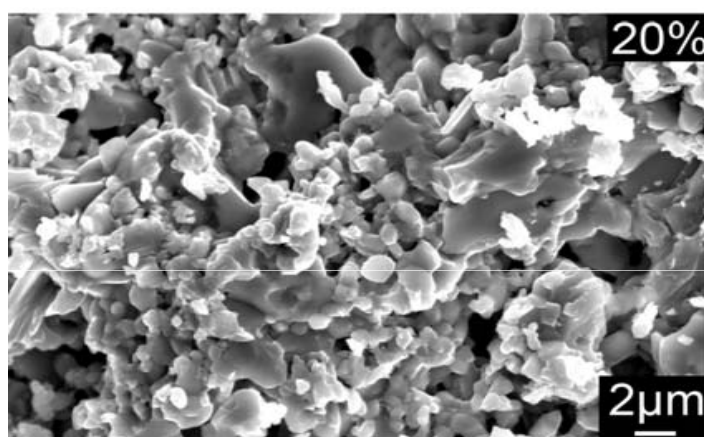


図 2.2: 銀を 20wt% 添加した試料の SEM による写真

## 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。試料の広い面に垂直に外部磁界を印加し、最大経験磁界  $H_m$  まで増加した後に 0 まで下げた時の残留磁気モーメントを測定した。試料の中心到達磁場は粒子の中心到達磁場に比べて無視できるほど小さいため、結晶粒が感じる磁場は印加磁場  $H_a$  と等しいものとする。また、磁束は表面から一様に侵入し、遮蔽電流は  $J_{cl}$  で流れるものとし、 $J_{cl}$  の値は残留磁化測定の一一致する部分から評価した。一つの粒内の臨界電流密度  $J_{cl}$  について調査する。直径  $D$  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。試料の中心到達磁場は粒子の中心到達磁場に比べて無視できるほど小さいため、結晶粒が感じる磁場は印加磁場  $H_a$  と等しいものとする。また、磁束は表面から一様に侵入し、遮蔽電流は  $J_{cl}$  で流れるものとする。この部分

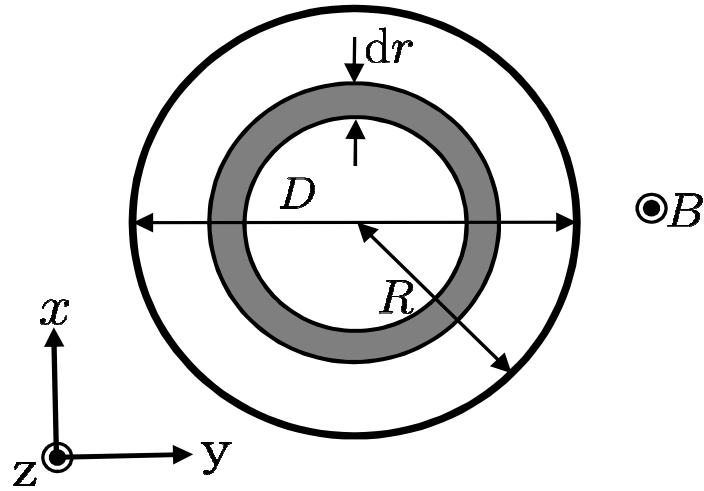


図 2.3: 粒子に磁束線が進入した場合の電流が流れる微小幅  $dr$  に囲まれた領域

を流れる微小電流は

$$dI_c = J_{cl} r dr d\theta \quad (2.1)$$

となる。この微小電流で囲まれた領域の面積  $S_2$  は

$$S_2 = \pi(r \sin \theta)^2 \quad (2.2)$$

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

$$m = \begin{cases} \frac{\pi^2}{16} \left( \frac{3D^2 H_m^2}{2J_{cl}} - \frac{3DH_m^3}{J_{cl}^2} + \frac{7H_m^4}{4J_{cl}^3} \right); & 0 < H_m < H_p, \\ \frac{\pi^2}{16} \left( -\frac{D^4 J_{cl}}{8} + D^3 H_m - \frac{3D^2 H_m^2}{2J_{cl}} + \frac{DH_m^3}{J_{cl}^2} - \frac{H_m^4}{4J_{cl}^3} \right); & H_p < H_m < 2H_p, \\ \frac{D^4 \pi^2 J_{cl}}{128}; & H_m > 2H_p \end{cases} \quad (2.3)$$

と書ける。 $H_p = J_{cl}D/2$  は結晶粒の中心到達磁場である。よって  $m$  の  $H_m$  に対する変化率は

$$\frac{dm}{dH_m} = \begin{cases} \frac{\pi^2}{16} \left( \frac{3D^2 H_m}{J_{cl}} - \frac{9DH_m^2}{J_{cl}^2} + \frac{7H_m^3}{J_{cl}^3} \right) : & 0 < H_m \leq H_p, \\ \frac{\pi^2}{16} \left( D^3 - \frac{3D^2 H_m}{J_{cl}} + \frac{3DH_m^2}{J_{cl}^2} - \frac{H_m^3}{J_{cl}^3} \right) : & H_p < H_m < 2H_p, \\ 0 : & H_m > 2H_p \end{cases} \quad (2.4)$$

となる。

また図 2.4 に  $m$  と  $H_m$  の関係を表すグラフと、 $dm/dH_m$  と  $H_m$  の関係を表すグラフを図 2.5 に示す。 $dm/dH_m$  グラフのピーク時における磁場は  $H_{mp} = (6 - 2\sqrt{2})H_p/7$  で

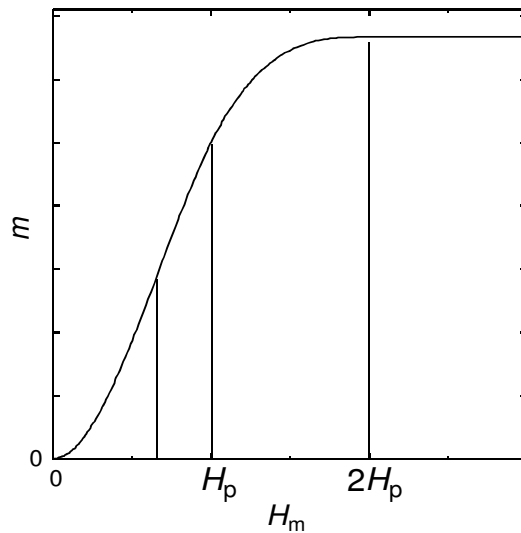


図 2.4:  $m$ - $H_m$  曲線

ある。その結果、結晶粒の直径の平均を用いて計算した粒内の臨界電流密度は

$$J_{cl} = \frac{7H_{mp}}{(3 - \sqrt{2})D} \quad (2.5)$$

となる。

従来は粒径が平均値で一定であるものとして計算を行ってきた。しかし実際は粒径は分布している為この  $J_{cl}$  を見かけの値と定義する。粒径の分布を考慮したケースについては次の項で述べていく。

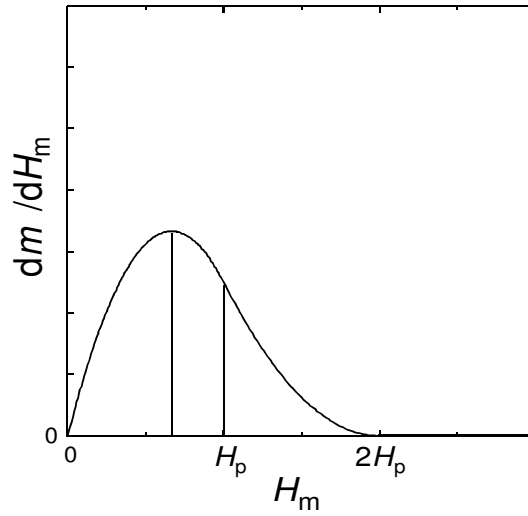


図 2.5:  $m$  の  $H_m$  に対する変化率

## 2.2.2 粒径の分布

実際の試料内部の結晶粒サイズは分布している。残留磁化を導く計算過程にて直径の累乗の項が関わってき、その分布の影響は無視できない程大きくなる。ここで粒の直径の分布を考慮し、粒の直径が  $D$  のときの頻度  $P(D)$  を、

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma'D} \exp \frac{-(\log D - \log \mu)^2}{2\sigma'^2} \quad (2.6)$$

のように統計的に分布していると仮定した。 $\mu$  は粒の直径の平均値、 $\sigma'$  は直径の対数における標準偏差である。

粒内における粒径の分布を考慮したときの残留磁気モーメント  $m'(H_m)$  は式 2.3、式 2.6 より

$$m'(H_m) = \int_0^{\infty} m(D, H_m) P(D) dD \quad (2.7)$$

と書ける。この  $m'$  により導かれる  $J_{cl}$  は直径の分布を考慮した真の臨界電流密度  $J_{clP}$  とする。 $dm'_1/dH_m$  のピーク時の磁場  $H'_{mp}$  は  $H_{mp}$  より大きくなり、2.6 式を用いて単純に粒の直径の平均値から求めた  $J_{cl}$  は過大評価されるため、粒の直径の分布を考慮した計算が必要となる。

## 第 3 章

# 結果及び考察

図 3.1 に 2.7 式より評価した 2 つの試料における臨界電流密度の温度依存性を示す。粒間の臨界電流密度  $J_{cg}$  は無添加の試料では 0 であったが、銀を 20 wt% 添加した試料では 5 K のときに  $10^7$  A/m<sup>2</sup> 程度のオーダーとなった。また、分布を考慮していない粒内の臨界電流密度  $J_{cl}$  は銀を添加したことで 5 倍程度下がり、5 K のときに無添加のものが  $8.7 \times 10^{10}$  A/m<sup>2</sup>、銀を添加したものが  $4.3 \times 10^{11}$  A/m<sup>2</sup> となった。分布を考慮した粒内の臨界電流密度  $J_{clP}$  は 5 K のときに無添加、銀添加のものでそれぞれ  $1.4 \times 10^{11}$ ,  $4.3 \times 10^{10}$  A/m<sup>2</sup> となり、全体的に  $10^{11}$  A/m<sup>2</sup> より低い値となった。 $J_{clP}$  についての詳細な議論は後に記述する。

図 3.2、図 3.2 にそれぞれ無添加の試料と銀を添加した試料の粒の直径の頻度を示す。図の実線は 2.6 式を用いてフィッティングした結果であり、 $\mu$  と  $\sigma'$  の値は表 2.1 に示している。銀を添加したことで、直径の大きい粒子の頻度が増加し、粒の直径の分布は小さくなった。

図 3.4 に 2.7 式より求めた各  $\sigma'$  での  $dm'_1/dH_m$  と  $H_m$  の関係を示す。分布を考慮しない粒内の臨界電流密度は  $J_{cl} = 1.0 \times 10^{10}$  A/m<sup>2</sup>、粒の直径の平均は  $\mu = 7.0 \times 10^{-7}$  m であるとして計算を行った。各  $\sigma'$  での  $J_{cl}$  は図 3.4 のピーク磁場より求めることができる。 $\sigma'$  が大きくなる程、ピーク磁場が増加し、分布を考慮しないで求めた  $J_{cl}$  が考慮した  $J_{clP}$  に比べて大きくなる結果となった。その理由は、 $\sigma'$  が大きくなるとサイズの大きい粒子の割合が増え、 $m_1$  の計算に多大な影響を与えるからだと考えられる。

図 3.5 の結果より導出した  $J_{clP}$  は図 3.1 に黒点で示している。 $J_{clP}$  は銀添加によって 3 倍程度減少する結果になった。粒の直径の分布を考慮することで、2 つの試料間の粒内の臨界電流密度の差は小さくなったが、まだ銀添加の有無で大きな差があるため、銀添加

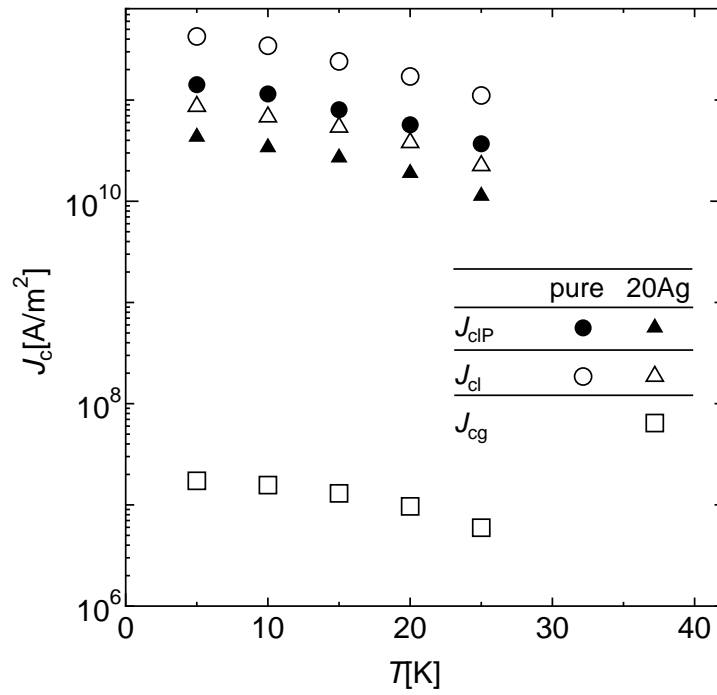


図 3.1: 無添加の試料と Ag を添加した試料における臨界電流密度の温度依存性

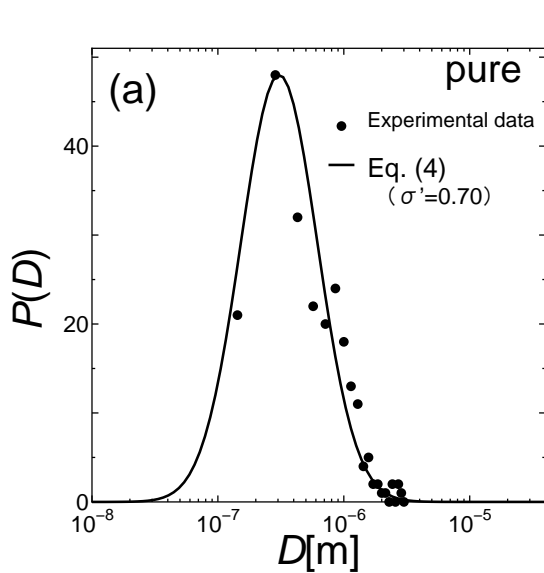


図 3.2: 無添加の試料における直径の頻度

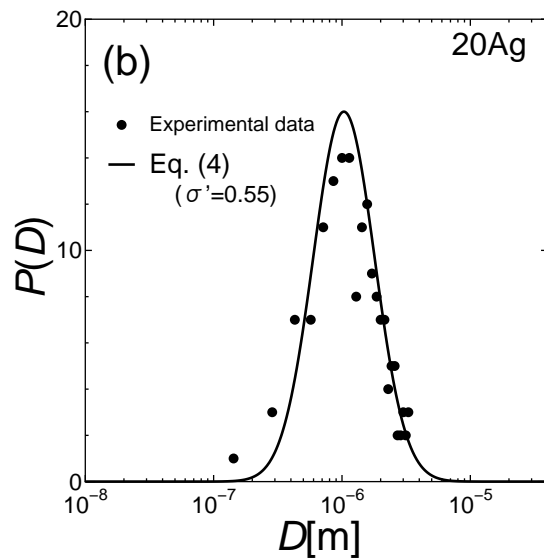
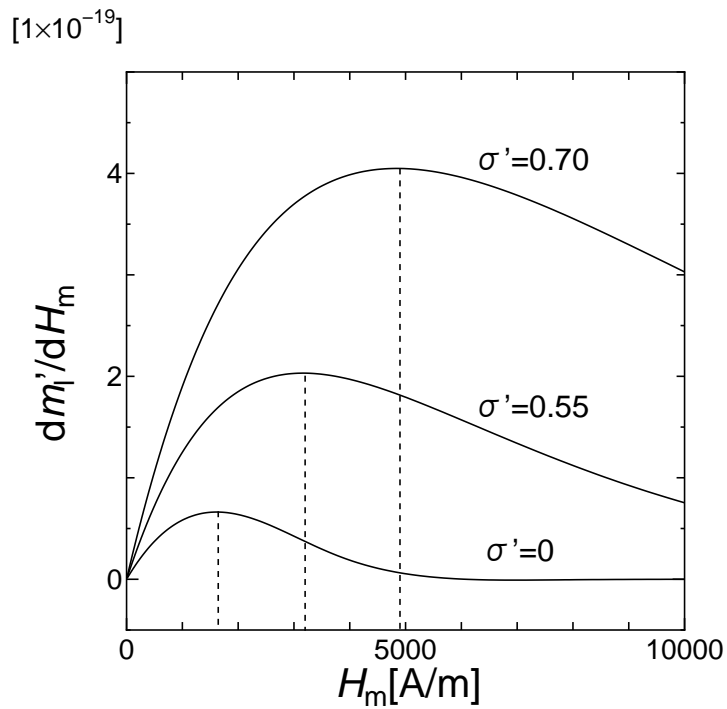


図 3.3: 銀を添加した試料における直径の頻度



[htbp]

図 3.4: 各  $\sigma'$  における  $dm'_i/dH_m$  と  $H_m$  の関係

図 3.5 に  $J_{clP}/J_{cl}$  と  $\sigma'$  の関係を示す。 $\mu$  の値が  $0.1\text{--}10\ \mu\text{m}$  の範囲では、 $\mu$  の値によらず  $J_{clP}/J_{cl}$  はほぼ一定である。 $\sigma' < 0.1$  の範囲では、分布を考慮していない  $J_{cl}$  と考慮した  $J_{clP}$  の値がほぼ等しいため、粒の直径の分布の影響が小さいことがわかった。しかし、 $\sigma' > 0.1$  の範囲では  $J_{clP}/J_{cl}$  が減少し始め、 $\sigma' = 1$  のとき分布を考慮しないで求めた  $J_{cl}$  が 10 倍以上過大評価されてしまうため、粒の直径の分布の影響は無視できないほど大きくなる。

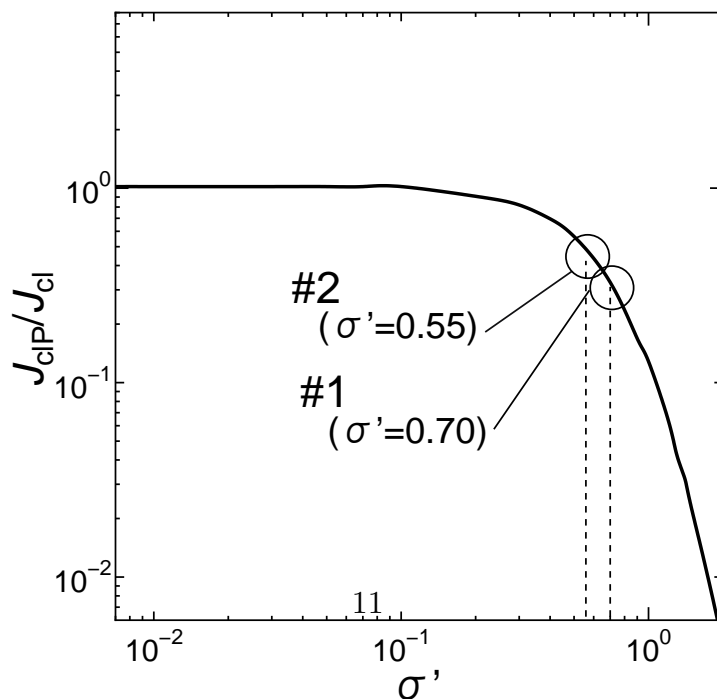


図 3.5:  $J_{clP}/J_{cl}$  の  $\sigma'$  に対するグラフ

による粒内の臨界電流密度の低下には他の原因が存在すると考えられる。 $\sigma' > 0.1$  の範囲では粒の直径の分布の影響が大きいため、粒内の臨界電流密度を評価する上で分布を考慮した計算を行うことは重要であると考えられる。また、 $\sigma' < 0.1$  の範囲での分布の影響が小さいため、応用性の正確な評価のために分布の小さい試料を作成することも重要であると考えられる。



## 第 4 章

# 結論

$\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  多結晶体に銀を 20 wt% 添加した試料と、無添加の試料について、粒の直径の分布を考慮した粒内の臨界電流密度を求めた。また、粒の直径の分布が粒内の臨界電流密度の評価に与える影響を定量的に調査した。その結果、銀を添加したことで、直径の大きい粒子が増え、粒の直径の分布が小さくなった。また、粒径の分布が大きくなるほど分布を考慮していない粒内の臨界電流密度が大きく評価された。粒の直径の分布を考慮することで、2 つの試料間の粒内の臨界電流密度の差は小さくなったが、まだ銀添加の有無で大きな差があるため、銀添加による粒内の臨界電流密度の低下には他の原因が存在すると考えられる。分布の影響が無視できない程大きいため、粒内の臨界電流密度評価を行う際に、粒径の分布を考慮することは重要であると考えられる。

# 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、木内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なご指導を頂いた村上晃司さんをはじめ、松下・小田部・木内研究室の皆さんにも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.