

整理番号	H27-J-069	報告者氏名	石田 茂之
------	-----------	-------	-------

研究課題名 鉄化合物超伝導体への元素置換による臨界電流特性の向上

<代表研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：研究員 氏名：石田 茂之

<共同研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：首席研究員 氏名：永崎 洋

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

超伝導体は低温で電気抵抗がゼロになり、電流が減衰しないという特徴を持つ (永久電流)。この永久電流を利用した超伝導電磁石は非常に安定した磁場発生が可能で、医療用 MRI や加速器に応用されている。超伝導電磁石に用いられる超伝導材料を高機能化することで、より強い磁場を発生させることが可能になる。より強い磁場を使用することで、MRI 画像の高分解能化や加速器の小型化につながると期待される。2008 年に日本で発見された鉄化合物超伝導体は、強磁場発生超伝導電磁石の新材料として注目されている。本研究の目的は、鉄化合物超伝導体の中でも最も応用に適した超伝導特性を持つ $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ について、その臨界電流特性を向上させることである。

本研究では、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 単結晶試料に人工的にピン止め中心を導入し、臨界電流が向上するかを検証した。具体的には、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の構成元素の一部を他の元素で置換することで局所的に超伝導が弱まる領域を作ることができると考え、超伝導発現に最も重要な Fe を他の遷移金属元素である Co で置換した試料について臨界電流特性の評価を行った。本研究の成果を要約すると、

1. Fe を Co に置換した $Ba_{1-x}K_x(Fe_{1-y}Co_y)_2As_2$ について、 $2 \times 2 \times 0.05 \text{ mm}^3$ 程度の比較的大きな単結晶試料の合成に成功した。また、化学組成 (K 濃度 x 、Co 濃度 y) も目的通り制御できていることを確認できた。
2. 磁化測定から求めた $Ba_{1-x}K_x(Fe_{1-y}Co_y)_2As_2$ 単結晶試料の臨界電流密度 J_c は、 $y = 0.01$ の試料で大きく向上し、温度 5 K、磁場 5 T の条件で 1.3 MA/cm^2 を得た。これは、 $y = 0$ の場合の最高値である 1.0 MA/cm^2 に対して 30 % 高い値である。一方、 $y = 0.02$ 以上の試料では、 $y = 0.01$ よりも J_c は低くなった。

上記の成果は、化学組成制御により臨界電流特性向上が可能であることを実証したものであり、鉄化合物超伝導体の応用に向けて重要な役割を果たすと期待される。

今後の展開としては、 J_c に対する Co 置換効果に対する理解をより深めるために、K 濃度 x が異なる $Ba_{1-x}K_x(Fe_{1-y}Co_y)_2As_2$ 単結晶試料を合成してその臨界電流特性評価を行う予定である。また、Co 以外の遷移金属についても同様の実験を行うことで、さらなる J_c 向上が可能かを検証する予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- 1) “BaFe₂As₂ 系超伝導体単結晶の臨界電流特性とピンニング機構のドーピング依存性”, 石田茂之, 宋東俊, 伊豫彰, 永崎洋, 中島正道, 下山淳一, M. Eisterer, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016. 9
- 2) 【招待講演】“122 型鉄系超伝導体単結晶の臨界電流特性”, 石田茂之, 応用物理学会 超伝導分科会 第 52 回研究会, 東京都文京区, 2015. 12
- 3) “BaFe₂As₂ 系超伝導体の単結晶の臨界電流特性評価”, 石田茂之, 宋東俊, 木方邦宏, 伊豫彰, 永崎洋, 中島正道, 下山淳一, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015. 9
- 4) “Comparative study of critical current properties in K, Co, and P-doped BaFe₂As₂ superconductors”, S. Ishida, D. Song, K. Kihou, M. Nakajima, A. Iyo, H. Eisaki, J. Shimoyama, EUCAS2015, Lyon, France, 2015. 9

ポスター発表

該当なし

誌上発表

本研究助成で得られた研究成果に関する論文を執筆中。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究の目的

超伝導体は物質固有の温度（臨界温度、 T_c ）以下で電気抵抗がゼロになる性質を持ち、電流が減衰することなく流れ続ける。超伝導体を用いた超伝導電磁石は空間的・時間的に非常に安定した磁場を発生することが可能であり、医療用 MRI や加速器等に用いられている。磁場の安定性に加え、発生する磁場の強さは、MRI 画像の分解能や加速器の大きさを決める要素となる。超伝導状態はある磁場（臨界磁場、 H_{c2} ）以上の強い磁場中に置かれると壊れるため、より強い磁場でも超伝導状態を保つことのできる材料が有利である。従って、より高性能な超伝導体を開発することで、MRI 画像分解能の向上や加速器の小型化が期待される。

実用上重要となる超伝導体の基本特性として、 T_c 、 H_{c2} に加え、超伝導体に流すことのできる電流の大きさ（臨界電流密度、 J_c ）が挙げられる。 J_c は試料内の欠陥や結晶の微細構造などの影響を大きく受けるため、大幅な向上の余地がある。 J_c を決める主要要素は、磁束ピン止めという現象である。超伝導体に強い磁場がかかると、磁束が内部に侵入し、この磁束が試料内を移動すると電気抵抗が生じる。例えば試料内に格子欠陥等があり、その部分で局所的に超伝導が壊れているような場合、磁束はその常伝導領域にとどまっていた方がエネルギーの利得がある。このような場合、高い J_c が得られる。従って、試料内に磁束が動かないように捕捉する領域（ピン止め中心）を人工的に導入することができれば、臨界電流特性の向上が見込まれる。

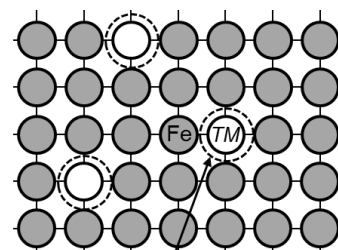
2008 年に発見された鉄化合物超伝導体は、 T_c が最高で 55 K に達し、 H_{c2} は 100 T を越えるため、超伝導電磁石応用に適した特性を有し、実用材料の候補として注目されている。中でも、化学式 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ で表される化合物は最も実用に適した特性を示す。このような背景から、本研究では $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ に着目し、人工的にピン止め中心を導入することで高い J_c を得ることを目的とし、試料合成および特性評価を行った。

研究経過、結果、考察

1. $Ba_{1-x}K_x(Fe_{1-y}TM_y)_2As_2$ 単結晶試料合成

本研究では、ピン止め中心の導入手法として、超伝導体の構成元素の一部を他の元素に置換する方法に着目した。鉄化合物超伝導体は、Fe が超伝導発現を担っており、Fe を他の遷移金属元素（ TM ）で置換すると、その近傍では局所的に超伝導が弱まり、ピン止め中心になることが期待される（図 1）。ここでは、セルフ・フラックス法を用いて、 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の Fe を TM で置換した $Ba_{1-x}K_x(Fe_{1-y}TM_y)_2As_2$ 単結晶試料の合成を試みた。使用する TM としては、ここでは周期表上で Fe の隣に位置するコバルト（Co）に着目した。置換する Co の量 y は、モル比で 5% 以下の範囲をターゲットとした。具体的には、 $Ba_{1-x}K_x(Fe_{1-y}Co_y)_2As_2$ ($x=0.35$; $y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) を合成した。 $x=0.35, y=0$ は、最も T_c が高い組成に対応する。合成条件としては、K. Kihou, *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 85, 034718 (2016) に記載された $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の場合の出発組成や温度条件を参考にした。

各 y の $Ba_{0.65}K_{0.35}(Fe_{1-y}Co_y)_2As_2$ について、 $2 \times 2 \times 0.05$ mm³ 程度の比較的大きな薄片状単結晶試料を得ることに成功した（図 2 はその一例）。化学組成について、エネルギー分散型 X 線分光法（EDX）により調べたところ、Ba と K の割合については、 $x=0.35$ の目的組成に対し ± 0.01 程度で制御できていることが確認できた。一方、Fe と Co の割合については、Co 置換量が少ない場合は誤差の影響が大きく、精度良く分析できなかった。ただし、最も置換量の多い



超伝導の弱い領域 = ピン止め中心
図1: 元素置換によるピン止め中心の導入

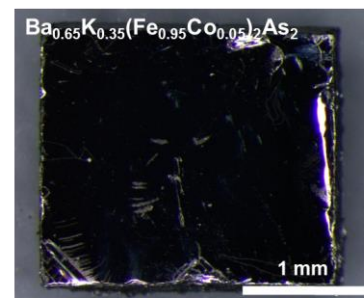


図2: $Ba_{0.65}K_{0.35}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_2As_2$ 単結晶

$y = 0.05$ の場合については妥当な値が得られたので、この試料に関しては y の値についても目的組成に近いと判断した。

Co 置換が少量 ($y = 0.01-0.04$) の場合、EDX の結果から実際の y が目的の値になっているかどうかを決定することは難しい。そこで、間接的な判断材料として、 T_c と電気抵抗が y に対してどのように変化するかに着目し、測定を行った。

図 3 には、 y を変化させた試料の磁化の温度依存性である。 T_c を比較しやすいように、各データは 10 K での値で規格化されている。Co が入っていない場合 ($y=0$ 、図中の黒のデータ) に T_c は最も高く、 $T_c \sim 38.5$ K であった。これは過去の報告例とも一致している。次に、 $y=0.01$ の試料 (青) では $T_c \sim 36$ K となり、Co を入れない場合よりも約 2.5 K 低下した。このように、Co 置換量は EDX では判別できない程度ではあるが、 T_c の変化には顕著に現れることがわかった。さらに y が増えるに従い、 T_c は低下したため、Co 量は順調に増えていると判断できる。 $y=0.05$ の場合には T_c が 30 K 程度にまで下がっており、 T_c の低下が J_c の低下につながると推測されたので、現時点では y の範囲は 0.05 以下に限定した。 T_c が下がる原因としては、① キャリア量が最適からずれたため (Fe の Co 置換は電子を供給すること (電子ドーピング) に対応する)、② Co 置換によって Fe 面に乱れを入れたため、などが考えられる。

続いて電気抵抗 (R) 測定の結果を図 4 に示す。ここでも、各電気抵抗は室温 (300 K) での値で規格化されている。高温 (200-300 K) ではほぼ重なっているが、低温に向かってそれぞれの振舞いに変化が見られ、 y の値が増えるに従い R は大きな値になっている。Fe に置換された Co が伝導キャリアの散乱体となり、残留抵抗成分を増やしていると考えられることから、Co 濃度が順調に増えていると判断できる。また、電気抵抗がゼロになる値は磁化に反磁性が現れる温度とよく一致していることも確認された (図 4 の挿入図参照)。

図 5 に、 T_c と残留抵抗比 ($R(40K)/R(300K)$ で定義) の y 依存性をまとめた。 y が増えるに従い、 T_c と残留抵抗比が系統的な変化を示していることがわかる。以上の結果から、本研究で合成した $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ 単結晶試料は y の値も目的組成に近い値に制御されていると結論付けた。詳細に化学組成制御された単結晶試料合成に成功したことで、臨界電流特性評価が可能になった。

2. 磁化率測定による臨界電流特性評価

1 で合成・評価した $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ 単結晶試料を用いて、臨界電流特性評価を行った。臨界電流密度 J_c を見積もるために、磁化の磁場依存性 (磁気ヒステリシス曲線) を測定した。磁場は薄片状試料の面に垂直な方向 (結晶構造の c 軸方向) に印加した。Bean の臨界状態モデルによると、磁気ヒステリシス曲線のある磁場における昇磁・減磁時の磁化の差 ΔM (図 6 参照) を用いて、その磁場での J_c は $J_c = 20\Delta M / (w(1-w/3d))$ (I と w は試料の辺の長さ ($I > w$) と表される (J_c , ΔM , I と w の単位はそれぞれ A/cm^2 , emu/cm^3 , cm である)。この式により、 J_c を計算した。

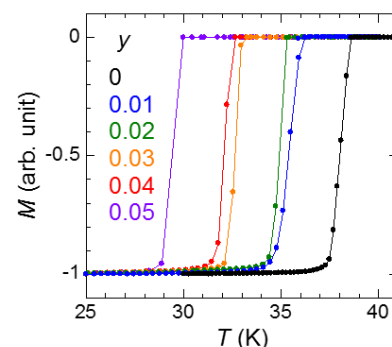


図3: $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の磁化の温度依存性

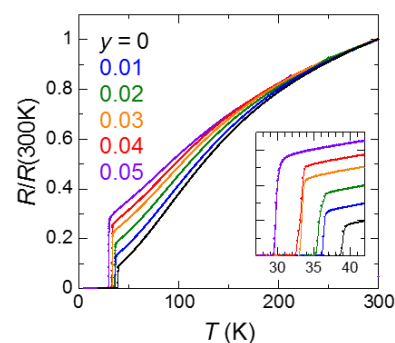


図4: $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の電気抵抗の温度依存性

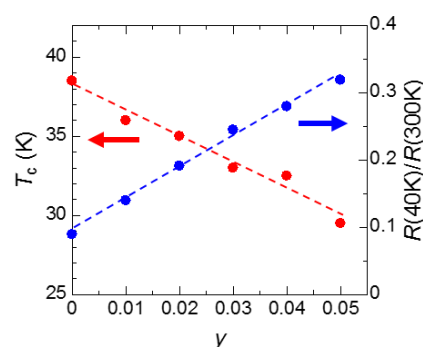


図5: $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の T_c , $R(40K)/R(300K)$ の y 依存性

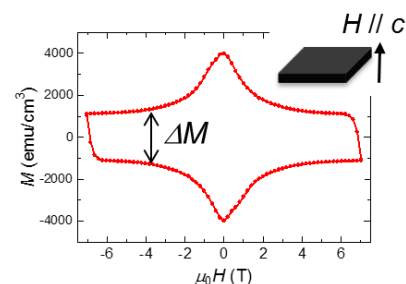


図6: 磁気ヒステリシス曲線の測定例

図7に、 $y=0-0.05$ の6つの組成について、温度5 Kにおける J_c の磁場依存性をまとめた。ここで最も重要な点は、Co置換した試料の J_c は、Coのない場合($y=0$ 、黒)よりも高いということである。 $y=0$ の場合、例えば5 Tの磁場において $J_c \sim 0.3 \text{ MA/cm}^2$ である。Coがわずかに置換された $y=0.01$ (青)の場合に J_c が劇的に向上することが明らかになり、5 Tの磁場において $J_c \sim 1.3 \text{ MA/cm}^2$ が得られた。さらにCo置換量が増えると J_c の値は下がったが、 $y=0$ の場合よりは高い。これらの結果から、狙い通りCo置換がピン止め中心の導入になっていると推測される。ただし、現時点では y の増加に対して J_c が系統的な変化を示しておらず(図8)、実験結果の再現性を含めて今後さらに研究を進める必要がある。

ここで、Co置換をしていない $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶試料の J_c がK濃度 x (キャリア量)に大きく依存することに注意が必要である(D. Song, S. Ishida, *et al.* Sci. Rep. 6, 26671 (2016))。図7には、 $x=0.3$ の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶試料の J_c を併せて示している(白抜き)。 $x=0.35$ ($y=0$)と比べて、 J_c の値が非常に大きく、5 Tの磁場において $J_c \sim 1.0 \text{ MA/cm}^2$ となっている。従って、 $y=0.01$ の場合を除くと、 J_c は向上していないとみることもできる。Co置換による T_c 低下の要因で述べたように、FeのCo置換は電子ドーピングに対応する。一方で、BaのK置換はホールドーピングに対応するので、両者を同時に施すことでキャリアドーピング効果が相殺される。例えば、 $x=0.35$ 、 $y=0.01$ は、 $x=0.33$ 、 $y=0$ と同等であると考えられる(y は x の2倍のキャリアドーピング量になることに注意)。従って、ここで得られた実験結果にはピン止め中心の導入だけでなくキャリア量の変化の効果も含まれており、Co置換による J_c 向上効果については慎重に議論する必要がある。

Co置換と J_c 向上の詳細な関係については今後の課題であるが、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($y=0$)の J_c の最高値を上回る値が $y=0.01$ の場合に得られたことは非常に重要であると考えている。このことは、Co置換が少なからずピン止め中心導入の効果をもたらしていることを示唆する成果であり、今後の研究でさらに J_c が向上すると期待できる。本研究結果をもとに、現在投稿論文を執筆中である。

3. 今後の展望

今回、Co置換により J_c が向上することが確認されたが、Co置換効果に対する理解をより深めるためには、ピン止め中心の導入とキャリア量の変化と、2つの効果を分離して議論する必要がある。このための手法として、今回用いた $x=0.35$ とは異なるK濃度の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (例えば $x=0.3$ や 0.4)に同様にCo置換を施し、 J_c にどのような変化が現れるかを調査することを検討している。すなわち、実効的なキャリア量($x-2y$)が同じで、Co濃度が異なる試料の J_c を比較すれば、キャリア量とピン止め中心の量を別々に制御することができ、 J_c 向上の要因を明らかにできると期待される。また、今回はFeをCoで置換したが、他の遷移金属もピン止め中心になると考えられる。Coより J_c 向上の効果が大きな元素が存在する可能性があり、臨界電流特性が大きく向上することが期待される。

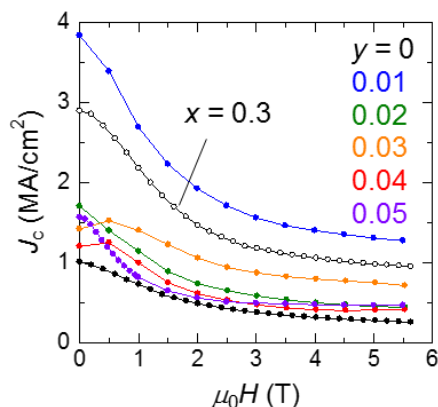


図7: $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の J_c の磁場依存性

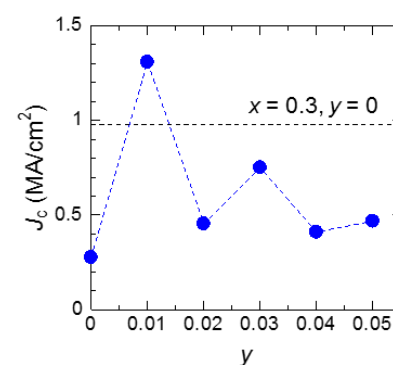


図8: $\text{Ba}_{0.65}\text{K}_{0.35}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ の J_c のCo濃度 y 依存性