

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17510

研究課題名(和文)鉄系超伝導体の臨界電流特性向上指針の確立と実証

研究課題名(英文)Improvement of critical current properties of iron-based superconductors

研究代表者

石田 茂之(Ishida, Shigeyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員

研究者番号：90738064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導応用の発展・普及に資するため、高磁場応用の新材料として注目されている鉄系超伝導体について、臨界電流特性の向上を目指した研究を実施した。本研究では特に、臨界電流密度が化学組成に対してどのように変化するかを詳細に調べた。その結果、鉄系超伝導体の不足ドーピング領域では、超伝導相と反強磁性・斜方晶相が共存/競合することに起因する特異な磁束ピンニング機構が働き、臨界電流密度が大きく増大することが明らかになった。この知見を超伝導線材に応用し、化学組成の異なる鉄系超伝導体原料を用いた線材の作製・評価を行ったところ、臨界電流特性の向上につながる結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order to contribute to the development of superconductivity applications, we focused on the improvement of the critical current properties of iron-based superconductors, which are the new candidates for the high-field applications. In particular, we investigated the precise doping dependence of critical current density. We revealed that the critical current density is strongly enhanced at the underdoped region owing to an unusual vortex pinning mechanism arising from the mixing of superconducting and antiferromagnetic-orthorhombic phase. We also fabricated superconducting tapes using iron-based superconductors with different doping levels and obtained positive results toward the improvement of critical current properties.

研究分野：超伝導

キーワード：臨界電流特性 鉄系超伝導体 ドーピング依存性 磁束ピンニング 面内異方性 超伝導線材

1. 研究開始当初の背景

鉄系超伝導体は、50 K 級の超伝導臨界温度 T_c を持つ第二の高温超伝導体である。特に、その上部臨界磁場 H_{c2} が 100 T を越え、臨界電流密度 J_c の磁場中での減衰が緩やかであるため、高磁場発生マグネット用の新材料として期待されている。実際、鉄系超伝導体を用いた線材開発が進められているが、その実用化には J_c 特性の向上が大きな課題である。

現在の線材開発では、多結晶粉末を金属管に詰めて圧延加工する Powder-in-tube (PIT) 法が主流である。この場合、超伝導線材の J_c の決定要因は大別して 2 つある。一つは、結晶の粒の内部を流れる電流 (粒内 J_c) であり、 T_c や H_{c2} のような物質固有の超伝導特性に加え、ドーパント不純物、結晶欠陥・転移などによる磁束ピンニングによって決まる。もう一つは、結晶の粒と粒の間を流れる電流 (粒間 J_c) であり、粒間結合の強さ、粒間の空隙・不純物などに大きく影響される。従来の研究では、粒間結合の改善による粒間 J_c の向上にのみ焦点が当てられ、PIT 法における線材加工プロセスの改良・最適化に特化してきた。

一方で、鉄系超伝導体の超伝導特性は構成元素や化学組成に大きく依存することが知られている。実際、申請者らは単結晶を用いた粒内 J_c の評価により、その特性が化学組成 (ドーピング量) に大きく依存することを明らかにしてきた。これを線材開発に応用し、化学組成の精密な制御により粒内 J_c を最適化することで、線材の J_c を大幅に向上できると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は鉄系超伝導線材の J_c 向上であり、実用化水準とされる 10^5 A/cm² を越える J_c を達成することである。これに向けて、

- (1) 鉄系超伝導体単結晶の J_c のドーピング依存性を確立する
- (2) 粒子線照射が鉄系単結晶の J_c に与える効果を明らかにする
- (3) 上記の知見に基づき鉄系超伝導 PIT 線材を作製し、その有効性を実証するという段階的な目標を設定する。

3. 研究の方法

応用に最も有望とされる BaFe₂As₂ を母物質とする 3 つの物質、Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ (K-Ba122)、Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (Co-Ba122)、BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (P-Ba122) をターゲットに設定する。

まず、これらの単結晶試料を用いて磁化・輸送特性を測定し、 J_c をはじめとした物性の詳細なドーピング依存性を調べる。

また、各種試料に対し粒子線照射を実施し、その J_c 特性等に対する評価を行う。

さらに、ドーピング量 (K 濃度) の異なる Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ を用いた PIT 線材作製を行い、 J_c 測定や超伝導コア組織観察を行い、ドーピング量の違いが臨界電流特性等に与える効果を調べる。

4. 研究成果

- ① 鉄系超伝導体の J_c のドーピング依存性 (発表論文 5-②に対応)

3 種類の鉄系超伝導体 K-Ba122、Co-Ba122、P-Ba122 について、幅広いドーピング領域をカバーして良質な単結晶試料を作製した。これらについて系統的な物性測定を実施し、 T_c 、 H_{c2} 、 J_c 等のパラメータの詳細なドーピング依存性を確立した。

一例として、図 1(a)には K-Ba122 の T_c のドーピング依存性 (○) および J_c の温度・ドーピング依存性 (図中の赤色は J_c が高く ($\sim 10^6$ A/cm²)、青色は J_c が低い ($< 10^5$ A/cm²) ことを意味する) を示す。

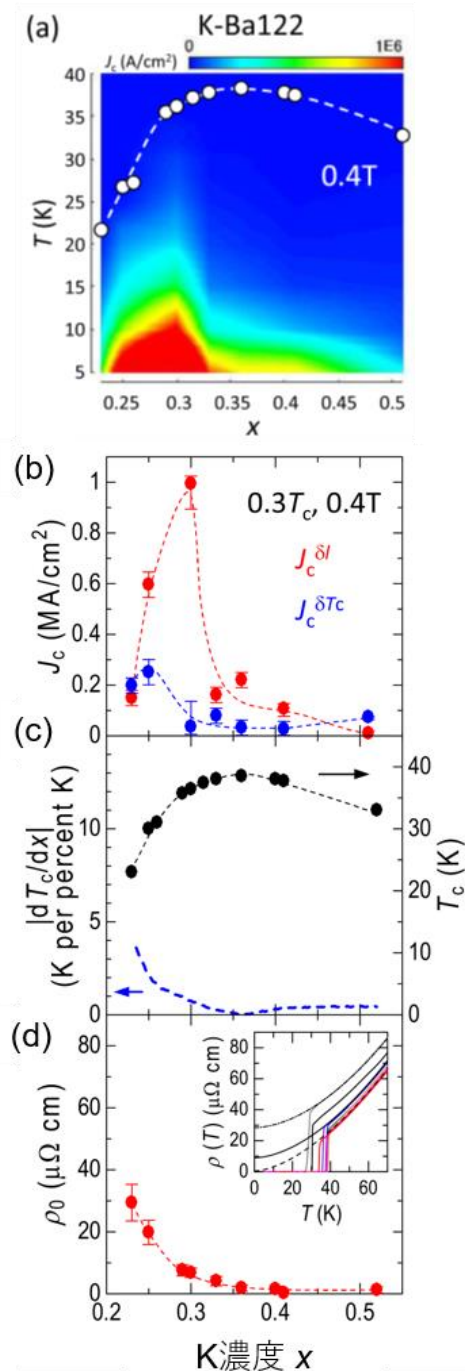


図 1 : Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ の T_c 、 J_c 、 ρ_0 等のドーピング (K 濃度) 依存性。

T_c はドーピングとともに緩やかに変化し、 $x \sim 0.36$ で最適値をとるのに対し、 J_c は $x \sim 0.30$ で非常に大きく増大していることがわかる。すなわち、 J_c はやや不足ドーピング領域で最大化されており、また T_c と比較してドーピングに対し急激に変化する。このような傾向は、Co-Ba122 および P-Ba122 でも見られ、鉄系超伝導体に共通した（ドーパント元素に依存しない）磁束ピンニング機構が働いていると考えられる。

この磁束ピンニング機構の性質を明らかにするため、 J_c の温度依存性の解析を行ったところ、 J_c の増大は主に δI ピンニング（平均自由行程の揺らぎによるピンニング機構）の寄与によるものであることが明らかになった（図 1(b)）。これに対応して、不足ドーピング領域では残留抵抗率 ρ_0 が増大していることがわかる（図 1(d)）。一方で、不足ドーピング領域では T_c の変化 (dT_c/dx) も大きい（図 1(c)）、 δT_c ピンニング (T_c の空間変化によるピンニング機構) も増強される。このような特異なピンニングの増強は、鉄系超伝導体の不足ドーピング領域に反強磁性・斜方晶相があり、超伝導相が共存/競合していることと関連すると考えられる。

本研究により、鉄系超伝導体特有の（非自明な）ピンニング機構が存在すること、また応用面からは、鉄系超伝導体を使用する際に化学組成制御が性能向上の鍵となることが明らかになった。

② 鉄系超伝導体の J_c の異方性

（発表論文 5-①に対応）

鉄系超伝導体の不足ドーピング領域においては、反強磁性・斜方晶相への相転移が起こるため、単結晶試料内に双晶（斜方晶の a 軸と b 軸の向きが結晶内の場所によって異なる状態）によるドメイン構造が形成される。このような場合、双晶境界近傍で T_c が局所的に変化したり、キャリアが散乱される可能性がある。したがって、双晶構造はピンニングに寄与し、 J_c 向上をもたらすと予想される。①で観測された J_c の急激な増大が双晶構造によるものかを判断するために、試料に一軸性圧力を印可して非双晶化し、走査型ホール素子顕微鏡を用いた J_c 測定を行った。

図 2 は Co-Ba122 単結晶の双晶試料（左）と非双晶試料（右）に対する測定結果である。双晶試料においては、対称性の良い磁化分布が見られ、 J_c が等方的に流れていることがわかる。一方で、非双晶化した試料においては、磁化分布の対称性が悪くなり縦方向に伸びている。これは、 a 軸方向と b 軸方向に流れる J_c の大きさが異なる ($J_c^a > J_c^b$) ことを示している。これまで、常伝導状態の物性（例えば電気抵抗）が a 軸・ b 軸方向について異方的になることは報告されてきたが、このような異方性が超伝導状態にも反映されていることを初めて直接的に観測することに成功した。

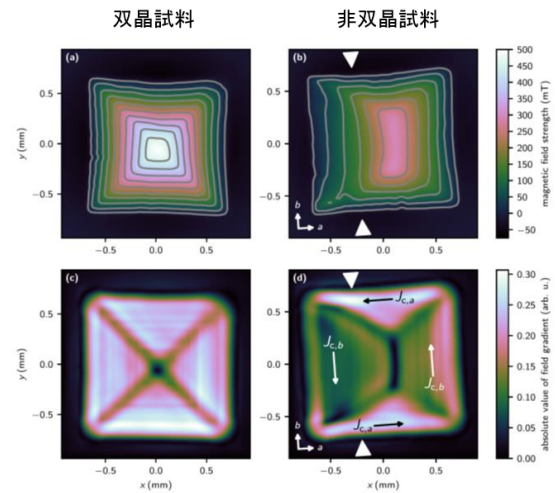


図 2 : $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{As}_2$ 単結晶の双晶および非双晶試料における J_c の空間分布。

さらに、同様の測定をドーピング量の異なる試料に対して行った結果、①で見られたような不足ドーピング領域における J_c の顕著な増大は非双晶化しても観測されることが明らかになった。すなわち、 J_c 増大に関連するピンニング機構は双晶構造によっては説明できず、反強磁性やネマティシティと関連した特異なピンニング機構であることが強く示唆された。

③ 鉄系線材の J_c に対する K 濃度の影響 （発表論文 5-③に対応）

上述した鉄系単結晶を用いた J_c 評価の成果をもとに、K 濃度の異なる K-Ba122 を用いた超伝導テープ線材を作製し、その臨界電流特性を評価した。ここでは、 T_c が最大となる組成 ($x = 0.4$) と単結晶で J_c が最大となった不足ドーピング組成 ($x = 0.3$) の 2 つを採用し、その特性を比較した。

図 3(a)に、 $x = 0.4$ (緑) と $x = 0.3$ (青) について J_c の印可磁場依存性を示す。低磁場領域では $x = 0.3$ の線材で 10^5 A/cm^2 を超える高い J_c が得られた。一方で、印可磁場が大きくなると、 $x = 0.4$ の線材の J_c がの方が大きくなるという結果を得た。この原因として、超伝導 PIT 線材では多結晶粉末を使用するため、結晶粒同士の結合の強さの方が J_c の決定要因として支配的になっており、粒内 J_c 増大が十分に反映されていないことが挙げられる。

図 3(b)および(c)には、 $x = 0.3$ と $x = 0.4$ の K-Ba122 超伝導 PIT テープの超伝導コア断面の SEM 画像を示す。両者を比較すると、 $x = 0.3$ の方が黒い部分（空隙やクラックに対応する）がやや多く分布しているように見える。空隙やクラックは粒間 J_c の阻害要因となるため、両者の J_c の磁場中特性の違いの原因になっていると考えられる。

一方で、現時点では低磁場領域に限定されているが、 $x = 0.3$ の線材の J_c が $x = 0.4$ を上回ったことの意義は大きい。線材作製プロセスを見直し、粒間の結合を改善することで、

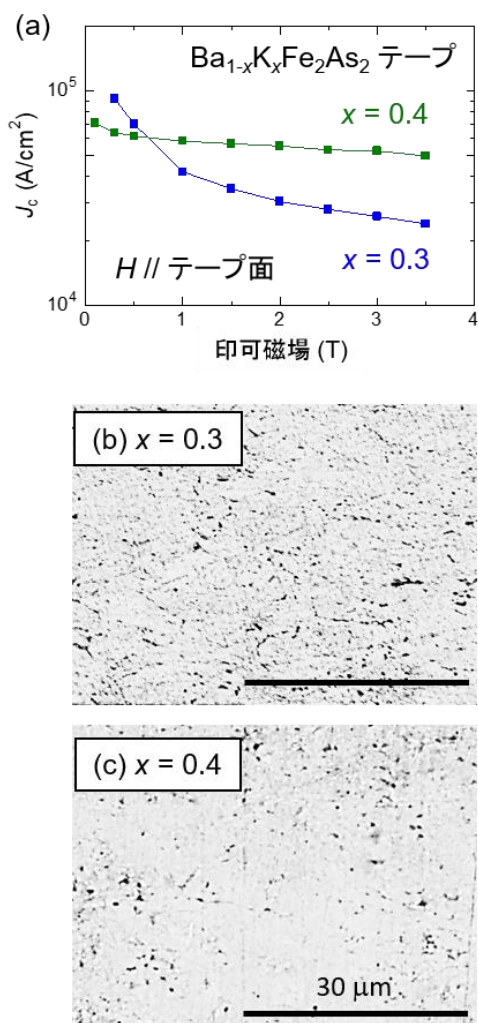


図 3 : $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ テープの J_c の磁場依存性および超伝導コアの SEM 画像

$x = 0.3$ の線材の磁場中特性は大きく向上できると期待される。

④ 粒子線照射の J_c に対する影響

①で評価した種々の鉄系超伝導体単結晶試料について、中性子線照射を行い、現在、 J_c に与える影響の評価を進めている。照射前と比較して、 J_c のドーピング依存性が大きく変化するという結果が得られつつある。今後、実験データの追加および解析を行い、論文化を進める予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① J. Hecher, S. Ishida, D. Song, H. Ogino, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, D. Kagerbauer, and M. Eisterer, “Direct observation of in-plane anisotropy of the superconducting critical current density in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ crystals”, *Physical Review B* **97**, 014511 (2018). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.97.014511

② S. Ishida, D. Song, H. Ogino, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, J. Shimoyama, M. Eisterer, “Doping-dependent critical current properties in K, Co, and P-doped BaFe_2As_2 single crystals”, *Physical Review B* **95**, 014517 (2017). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.95.014517

③ S. Ishida, H. Taira, A. Ishii, T. Asou, S. Itou, T. Nishio, Y. Tsuchiya, A. Iyo, H. Eisaki, K. Matsuzaki, and Y. Yoshida, “Fabrication of iron-based superconducting tapes using $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ with $x = 0.3$ and 0.4 ”, *Supercond. Sci. Technol.* **30**, 054001 (2017). 査読有 DOI: 10.1088/1361-6668/aa62d4

[学会発表] (計 7 件)

① 石田茂之、宋東俊、荻野拓、伊豫彰、永崎洋、中島正道、下山淳一、D. Kagerbauer、M. Eisterer、「鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ および $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 単結晶の超伝導特性へのポストアニール効果」(招待講演)、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018 年 3 月 19 日。

② S. Ishida, D. Song, H. Ogino, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, D. Kagerbauer, M. Eisterer, “Critical current properties of 122-type iron-based superconductors” (招待講演), Workshop on novel properties of complex oxides, Korea, 2018 年 1 月 30 日。

③ S. Ishida, D. Kagerbauer, D. Song, H. Ogino, M. Nakajima, M. Eisterer, H. Eisaki, “Effect of Post-annealing on Physical Properties of BaFe_2As_2 -based Superconductors” (poster), 30th International Symposium on Superconductivity (ISS2017), Iino hall (Tokyo), 2017 年 12 月 13 日。

④ S. Ishida, D. Kagerbauer, D. Song, H. Ogino, M. Nakajima, M. Eisterer, H. Eisaki, “Effect of post annealing on physical properties of BaFe_2As_2 -based superconductors” (poster), European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 2017), International Conference Center Geneva, Switzerland, 2017 年 9 月 21 日。

⑤ 石田茂之、宋東俊、荻野拓、伊豫彰、永崎洋、中島正道、下山淳一、D. Kagerbauer、M. Eisterer、「鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 単結晶の臨界電流特性へのポストアニール効果」、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、2017 年 9 月 7 日。

⑥ S. Ishida, “Development of Fe-based superconducting wires and tapes at AIST”, (招待講演), 1st Asian ICMC and CSSJ 50th Anniversary Conference, 2016 年 11 月 10 日。

⑦ 石田茂之, 宋東俊, 伊豫彰, 永崎洋, 中島正道, 下山淳一, Michael Eisterer, 「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」、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年 9 月 13 日

〔その他〕

受賞：石田茂之、第 43 回講演奨励賞（第 78 回応用物理学会秋季学術講演会）、応用物理学会、2018 年 3 月 17 日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 茂之 (ISHIDA, Shigeyuki)

産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究員

研究者番号：9 0 7 3 8 0 6 4