

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15034

研究課題名（和文）人工欠陥導入および欠陥構造制御による鉄系高温超伝導体の臨界電流特性向上

研究課題名（英文）Improvement of critical current properties of iron-based superconductors by controlling artificial pinning centers and defect structure

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・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

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）：鉄系超伝導体（ドーピングしたBaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>）について、中性子線照射により人工欠陥を導入し、臨界電流密度（J<sub>c</sub>）に及ぼす影響を調べた。照射前後でJ<sub>c</sub>が最大化する化学組成が異なることを明らかにするとともに、照射後の試料でJ<sub>c</sub>が臨界温度（T<sub>c</sub>）の2.25乗に比例する関係を見出した。これはJ<sub>c</sub>が対破壊電流密度（J<sub>d</sub>）に比例することを示唆し、J<sub>c</sub>測定からJ<sub>d</sub>の情報が抽出できることを示した。また、CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>について走査型透過電子顕微鏡を用いた微細構造観察を実施し、CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>およびKFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>のインターグロースを見出し、これらが有効な磁束ピン止め中心となり高いJ<sub>c</sub>に関連していることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄系超伝導体は高磁場応用材料として注目されており、臨界電流特性向上が求められている。本研究により人工欠陥の導入でJ<sub>c</sub>が最大化する化学組成が変わることが明らかになり、これはJ<sub>c</sub>向上の指針となる重要な成果である。加えて、J<sub>c</sub>測定により超伝導パラメータであるJ<sub>d</sub>が抽出可能であることを見出しており、応用だけでなく基礎研究でも重要な成果といえる。また、CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>に特有の、天然の欠陥構造を見出したことは、本物質の応用ポテンシャルを裏付ける成果であり、試料の合成条件の最適化によりJ<sub>c</sub>向上につながることを期待される。

研究成果の概要（英文）：The effects of introduction of artificial defects on the critical current density (J<sub>c</sub>) of iron-based superconductors (doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) were investigated using a fast neutron irradiation technique. It was found that the chemical compositions where J<sub>c</sub> was maximized before and after irradiation was different, and that J<sub>c</sub> in the irradiated samples was proportional to the critical temperature (T<sub>c</sub>) to the power of 2.25. This implies that J<sub>c</sub> is proportional to the depairing current density (J<sub>d</sub>), and thus J<sub>d</sub> can be extracted from J<sub>c</sub> measurements. In addition, the microstructure of CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> was observed using scanning transmission electron microscopy, and the intergrowths of CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> were found. These intergrowths can act as effective flux pinning centers and give rise to the high J<sub>c</sub> of CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>.

研究分野：超伝導

キーワード：臨界電流特性 鉄系超伝導 欠陥構造 磁束ピン止め 粒子線照射

## 1. 研究開始当初の背景

鉄系高温超伝導体は銅酸化物に次ぐ高い臨界温度  $T_c$  と大きな臨界磁場  $H_{c2}$  を有し、銅酸化物よりも異方性が小さいことから、高磁場応用材料として注目されている。実際、40 K 級の  $T_c$  と 100 T 超の  $H_{c2}$  を併せ持つ  $Ae_{1-x}A_xFe_2As_2$  型鉄系高温超伝導体 ( $Ae$ : アルカリ土類金属元素、 $A$ : アルカリ金属元素、以下 122 型) を対象として、強磁場発生超伝導磁石を想定した超伝導線材開発が進められている。一方、現時点では鉄系高温超伝導体に期待される温度 (20 K 程度)・磁場 (5 T 以上) 領域での臨界電流密度  $J_c$  は実用水準に達しておらず、 $J_c$  のさらなる向上が課題であった。超伝導線材の  $J_c$  向上の指針として、線材加工技術の改善が重要ではあるが、本研究では使用する材料そのものの超伝導特性最適化に注目した。

## 2. 研究の目的

本研究では、鉄系高温超伝導体の  $J_c$  向上を目指し、以下の 2 つの目的を設定した。

### (1) 粒子線照射による人工欠陥の導入と最適化学組成・欠陥構造の決定

さまざまな化学組成の鉄系高温超伝導体単結晶試料について、粒子線照射を活用して制御された人工欠陥構造 (磁束ピン止め中心) を導入し、系統的にその  $J_c$  を評価することで、最適化学組成・欠陥構造を決定する。

### (2) 最適欠陥構造の化学的アプローチによる再現と $J_c$ 向上

粒子線照射は一般に試料の放射化を伴うため、実用材料へただちに適用できない。そこで、(1) で導出した最適条件を満たすような人工欠陥導入手法 (例えば元素置換などの化学的手法) を開発し、 $J_c$  向上を実証する。

## 3. 研究の方法

### (1) 単結晶試料作製・ $J_c$ 評価

122 型を中心としたさまざまな鉄系高温超伝導体単結晶をセルフ・フラックス法により作製した。粒子線照射前の  $J_c$ 、輸送特性等の物性を評価した。

### (2) 粒子線照射・ $J_c$ 評価

ウィーン工科大の研究用原子炉による中性子線照射を利用し、人工欠陥を導入した。粒子線照射後の  $J_c$  等の物性を評価した。

### (3) 欠陥構造観察

走査型透過電子顕微鏡を用いて、粒子線照射前後の欠陥構造を観察した。

### (4) 化学組成・欠陥構造最適化

上記の化学組成・欠陥構造・ $J_c$  の評価結果を比較し、最適条件を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 中性子線照射による 122 型鉄系高温超伝導体の $J_c$ の向上

はじめに、鉄系高温超伝導体の中でも最も高磁場応用に適しているとされる  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  について、さまざまな K 濃度  $x$  (ドーピング量) の単結晶を作製した。この単結晶試料に対して高速中性子線照射により人工欠陥を導入し、照射前後の  $J_c$  の変化を調べた。図 1(a) に、照射前 (青) と照射後 (緑) の  $J_c$  (温度 10 K、磁場 1 T での値) のドーピング依存性を示す。照射により、 $J_c$  が大き

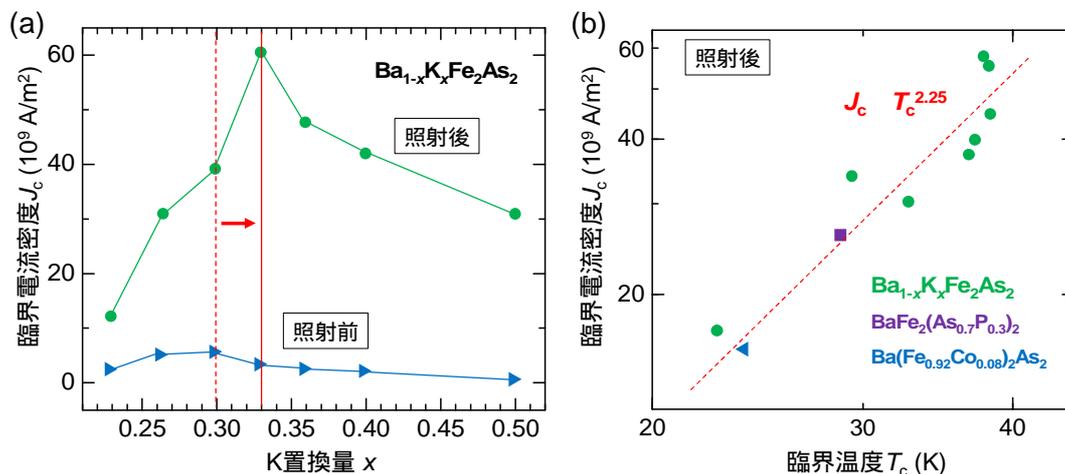


図 1. (a) 中性子線照射前後の  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  の  $J_c$  のドーピング依存性。赤の縦線はそれぞれピークとなる組成を示している。(b) 照射後の試料 (最適ドーブの  $BaFe_2(As,P)_2$  と  $Ba(Fe,Co)_2As_2$  も含む) の  $J_c$  と  $T_c$  の相関関係。赤の破線は  $J_c \sim T_c^{2.25}$  の関係を示している。

く増大していること、組成によって照射による  $J_c$  増大の効果が異なることが見てとれる。 について、照射後の  $J_c$  の大きさ(最大で  $60 \times 10^9$  A/m<sup>2</sup>)は照射前(最大で  $5 \times 10^9$  A/m<sup>2</sup>)に比べ 10 倍以上になっており、照射により導入された人工欠陥が  $J_c$  決定に支配的なピン止め中心になったことを示唆している。また について、照射前はやや不足ドーピング領域 ( $T_c$  が最大ではない組成)の  $x$  が 0.30 の時に  $J_c$  は最大であったが、照射後は  $J_c$  が最大となる  $x$  が 0.33 にシフトしている ( $T_c$  が最大となる  $x$  とほぼ一致する)。これは、照射前は不足ドープ領域に特有の競合秩序相が超伝導状態を不均一にし、磁束ピン止めに主要な役割を果たしていたのに対し[1]、照射後はドーピング量に依らない制御された人工欠陥が  $J_c$  を支配しているため、 $T_c$  が高いほど磁束ピン止めに有利な状況になったと考えられる。興味深いことに、図 1(b)に示すように、照射後の試料については  $J_c$  が  $T_c$  のおよそ 2.25 乗に比例する関係を見出した(ドーパント元素の異なる Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> および BaFe<sub>2</sub>(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>)<sub>2</sub> についても、同様の関係が成立している)。ここで、超伝導体の対破壊電流密度  $J_d$  について、 $J_d \propto H_c/\lambda$  ( $H_c$ : 熱力学的臨界磁場、 $\lambda$ : 磁場侵入長)の関係に着目する。鉄系高温超伝導体に対する種々の実験から、超伝導凝集エネルギー ( $\propto H_c^2$ )は  $T_c$  の 3.5 乗に、超流動密度 ( $\propto 1/\lambda^2$ )は  $T_c$  に比例することが報告されている。これを用いると、 $J_d \propto T_c^{1.75} \times T_c^{0.5} \sim T_c^{2.25}$  となり、本研究で明らかになった  $J_d \propto T_c^{2.25}$  と一致する。これは、すべての試料でピン止め効率  $\eta (= J_c/J_d)$  が一定になったことを意味している。ここで、 $T_c$  が最適の Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> で報告されている  $H_c$  と  $\lambda$  の値を用いて  $J_d$  を計算すると  $13.6 \times 10^{11}$  A/m<sup>2</sup> となることから、照射後の  $\eta$  は 3-4% と見積もられる。この値は、銅酸化物高温超伝導体に対する中性子線照射実験で報告されている値とおおよそ一致している。この結果は、照射した試料の  $J_c$  のドーピング依存性を測定することで、超伝導パラメータである  $J_d$  のドーピング依存性を抽出できることを示唆しており、高温超伝導体の基本パラメータの振る舞いや電子相図を理解するうえで有効な手段になりうる。

## (2) 1144 型 CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> に特有な欠陥構造の発見と $J_c$ 向上指針の提案

CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> は 122 型とよく似た結晶構造を有するが、Ca と K のイオン半径が大きく異なるため固溶しづらく、Ca 層と K 層が交互に積層することが特徴である。この物質は理想的には定比組成 (Ca:K:Fe:As = 1:1:4:4) であるが、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた欠陥構造観察により、CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> のインターグロースがあることを見出していた [2]。このような欠陥構造は有効な磁束ピン止め中心となり、 $J_c$  の向上に寄与すると期待される。今回、異なる CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> 単結晶について STEM 観察を行ったところ、CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ではなく KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> のインターグロースが見出された。図 2(a)は、CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> 単結晶の STEM 像である。結晶の  $c$  軸方向(積層方向)からやや傾いた斜め方向に、暗い筋状の欠陥が多数観測された。この欠陥近傍を拡大し、電子エネルギー損失分光 (EELS) により組成分析を行った結果が図 2(b)である。Fe と As には周期の乱れが見られないが、K と Ca については、一部で K 層が連続して現れ、また階段状に分布していることがわかる。このような階段状の KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> インターグロースが、低倍率では斜め方向の欠陥に見えたといえる。一方で、この単結晶試料については、CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> のインターグロースは見られなかった。インターグロースする 122 組成 (CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> か KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)、その大きさや密度は、試料合成条件に依存すると考えられる。今後、試料合成条件の最適化によってインターグロースの状態を制御することができれば、 $J_c$  向上につながると期待される。

### 参考文献

- [1] S. Ishida, *et al.* Phys. Rev. B **95**, 014517 (2017).  
 [2] S. Ishida, *et al.* npj Quantum Materials **4**, 27 (2019).

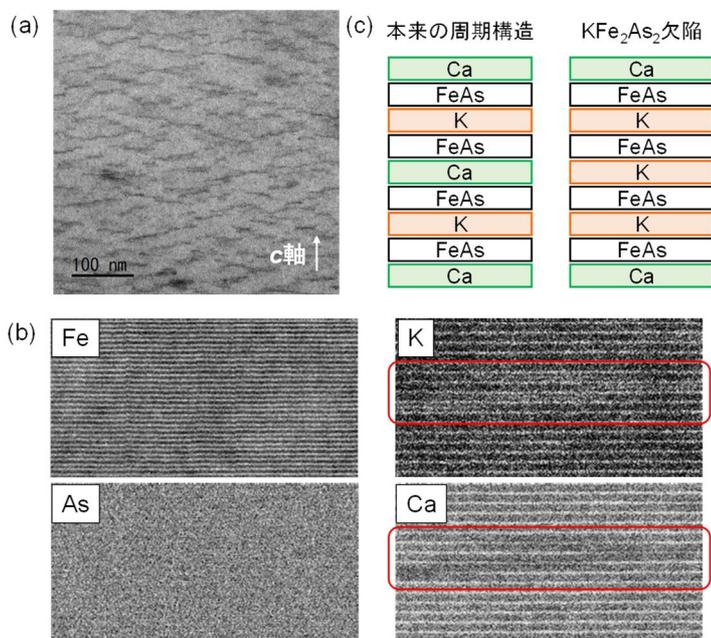


図 2. (a) CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> の STEM 像 (環状明視野像)。 (b) 欠陥近傍の組成分析 (EELS マッピング)。赤枠内では K が多く、Ca が少ない。 (c) 観測された欠陥構造の模式図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kagerbauer D, Ishida S, Mishev V, Song D, Ogino H, Eisaki H, Nakajima M, Iyo A, Eisterer M	4. 巻 32
2. 論文標題 Doping dependence of the pinning efficiency in K-doped Ba122 single crystals prior to and after fast neutron irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 094004 ~ 094004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6668/ab2b51	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ichinose Ataru, Pyon Sunseng, Tamegai Tsuyoshi, Ishida Shigeyuki	4. 巻 34
2. 論文標題 Elucidating the origin of planar defects that enhance critical current density in CaKFe4As4 single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Superconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 034003 ~ 034003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6668/abdba7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shigeyuki Ishida
2. 発表標題 Unique vortex pinning properties in iron-based superconductor
3. 学会等名 10th ACASC/2nd Asian-ICMC/CSSJ Joint Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田茂之
2. 発表標題 鉄系超伝導体の相図と臨界電流特性
3. 学会等名 第27回 渦糸物理ワークショップ2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田茂之
2. 発表標題 磁性超伝導体EuRbFe4As4における磁性と超伝導の相互作用
3. 学会等名 「量子液晶の物性科学」量子物質開発フォーラム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関