

鉄系超伝導線材の試作

水口佳一¹⁾ 高野義彦²⁾

2008年2月、東京工業大学の細野教授らのグループにより、鉄ヒ素化合物 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が超伝導転移温度 $T_c = 26$ Kの超伝導体であることが発見された⁽¹⁾。超伝導に不利だと考えられてきた磁性元素の代表格である鉄を主構成元素とするこの物質が、26 Kという高い T_c を示したことに、世界中が注目した。この発見の直後、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の La をイオン半径の小さい Sm で置き換えた $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ がさらに高い $T_c = 55$ K を示すことが発見され⁽²⁾、世界中で鉄系超伝導フィーバーが起こった。図1に典型的な鉄系超伝導体の結晶構造を示す。(a) LaFeAsO は、FeAs 層(超伝導層)と LaO 層(ブロック層)が積層した構造をとっている。同様に FeAs 層を持つ超伝導体として、(b) BaFe_2As_2 系 ($T_c = 38$ K)⁽³⁾ や (c) LiFeAs 系 ($T_c = 18$ K)⁽⁴⁾ が相次いで発見された。さらに FeAs 層と同様の構造を持つ FeSe (図1(d)) も $T_c \sim 12$ K の超伝導体であることが発見された⁽⁵⁾。鉄系超伝導体は共通して、鉄の正方格子を基本とした層状構造をとっており、その T_c は層間の結晶構造に強く依存している。我々は、最も単純な結晶構造を持つ FeSe 系が鉄系超伝導メカニズムを理解する上で非常に重要であると考え、幅広い研究を行っている⁽⁶⁾。初めに、 FeSe 系の性質について簡単に述べ、さらに、 FeSe 系超伝導体を用いた超伝導線材の試作について紹介する。

FeSe における超伝導は台湾の M. K. Wu らのグループにより発見された⁽⁵⁾。 FeSe は PbO 型結晶構造をとり、FeAs 層とはほぼ同様の構造を持つ。さらに、その層間にはブロック層が無く、最も単純な構造といえる。理論計算や NMR、光電子分光等の実験からも FeAs 系と似た性質が指摘され、最も単純な鉄系超伝導体として注目を集めている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。さらに、驚くことにその T_c は約 4 万気圧下で 37 K に到達し⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾、これは二元素系超伝導体においては MgB_2 (39 K)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、 Cs_3C_{60} (高圧下で 38 K)⁽¹⁵⁾ に次ぐ 3 番目に高い T_c である。また、 FeSe の Se サイトを S と Te で置換すると T_c が上昇することがわかっており、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は常圧下で 14 K と比較的高い T_c を示す⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、この系に属する $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ ($T_c = 10$ K) は比較的毒性が低く、应用到有利な鉄系超伝導体である⁽¹⁸⁾。

鉄系超伝導体の応用への取り組みとして、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を用いた超伝導線材の試作について紹介したい⁽¹⁹⁾。このたび

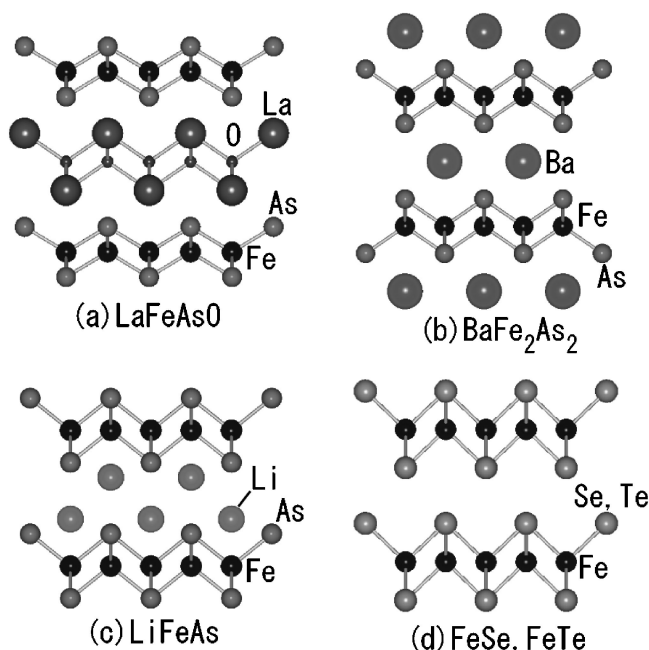


図1 主な鉄系超伝導体の結晶構造。

考案した線材化プロセスは、Fe チューブおよび SeTe 合金のみを用いる、簡便な方法である。Fe チューブは線材のシースの役割と同時に、超伝導相 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ を合成する原料にもなる点でユニークである。図2に線材化プロセスの略図を示す。初めに、あらかじめ合成した SeTe 粉末を鉄チューブ(外径 6 mm, 内径 3.5 mm)に充填する。チューブの端を封じ、溝ロールおよび平ロールを用いてテープ状に圧延した。得られた線材を 4-5 cm に切断し、アルゴン大気圧中で石英管に封入し、熱処理を行った。

得られた線材の断面を研磨し、SEM を用いて観察した(図3)。線材の両端においてシースと超伝導相が密着し、隙間無く充填している良質な状態が得られた。この良質な状態は、シース材を超伝導相の原料として用いたために得られたと考えている。さらに、EDX により元素マッピングを行ったところ、Fe, Se および Te が均一に拡散していることがわかった。磁化測定から線材内部に $T_c = 11$ K の超伝導体が形成されていることを確認した。そこで、四端子を設け通電試験を行ったところ、ゼロ抵抗状態を観測した。4.2 K におい

* 独立行政法人物質・材料研究機構ナノフロンティア材料グループ

1) NIMS ジュニア研究員

2) グループリーダー(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Fabrication of Iron-based Superconducting Wire; Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano (National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)

Keywords: iron-based superconductor, FeSe, superconducting wire

2009年8月23日受理

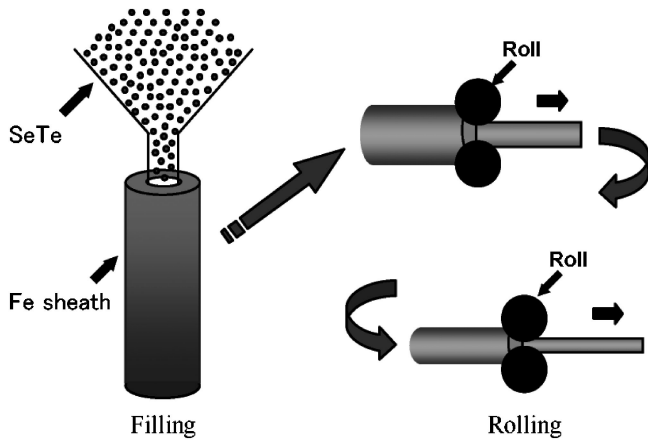


図2 線材化プロセスの略図.

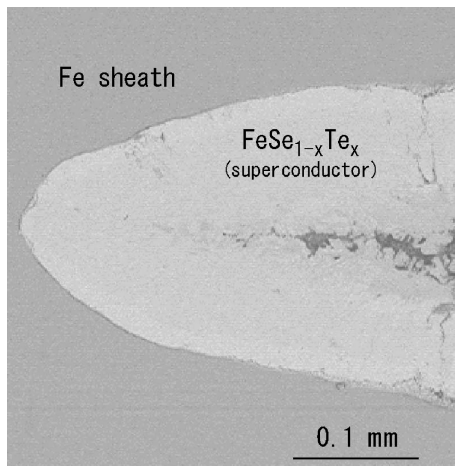


図3 線材の断面SEM像.

て磁場中での電流-電圧特性測定を行い J_c を見積もったところ、図4に示すように0 Tにおいて12.4 A/cm²と見積もられた。鉄系超伝導体を用いた超伝導線材の試作において J_c の観測に成功したのは、これが初めての例である。線材の両端においてはシースの良質な結合状態が得られたものの、断面の中央においては空洞が多く見られ、この領域では粒間の伝導が悪いものと思われる。この原因は、熱処理時のSeTeの蒸発や、反応熱による線材の膨張だと考えている。線材化プロセスに改良を加え、線材内部の超伝導相の充填率を上げ、粒間の結合を改善することができれば、 J_c は大幅に上昇するものと考えている。実際に、FeSe_{1-x}Te_x単結晶を用いた磁化測定で、5 Kにおいて1×10⁵ A/cm²以上の J_c を持つという報告もある⁽²⁰⁾。現在、加圧しながら加熱することができるホットプレスを用い、圧力下での熱処理を試みており、今後 J_c の大幅な上昇を期待している。また、低磁場領域で J_c が急激に減少しているが、これはピニングが弱いことを示唆しており、ピニングサイトの導入も今後の大きな課題である。さらに、今回考案した線材化プロセスは多芯化が容易に可能であり、今後は様々な多芯化プロセスを考案していきたい。

終わりに、本稿では、FeSe系の超伝導特性と超伝導線材の試作について紹介したが、我々の最大の目標はさらに高い T_c を持つ新材料を探索し、その応用開発をすすめることにある。さらに毒性が低く、銅酸化物高温超伝導体を上回る

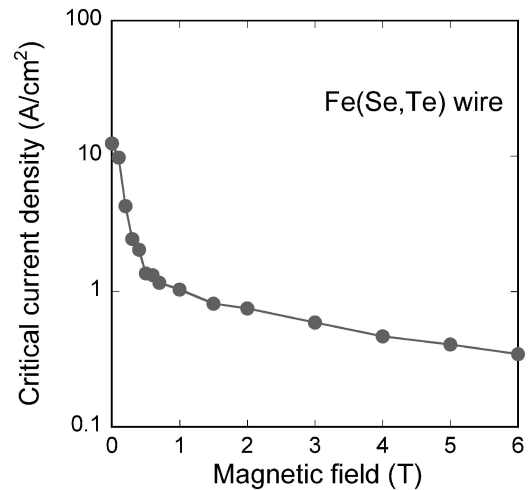


図4 通電法により見積もった J_c の磁場依存性.

T_c を持つ鉄系超伝導体が開発されれば、超伝導のさらなる実用化への大きな一歩になるものと期待している。

超伝導線材に関する研究は、物質・材料研究機構の熊倉浩明センター長、竹屋浩幸博士、松本明善博士、田中孝尚氏との共同研究であり、この場を借りて感謝する。また、当研究の一部は、JST-TRIP(Transformative Research-project on Iron Pnictides)の支援により行われた。

文 献

- (1) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc., **130**(2008), 3296.
- (2) Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, G. C. Chen, X. L. Dong, L. L. Sun and Z. X. Zhao: Mater. Res. Innovations, **12**(2008), 3.
- (3) M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt: Phys. Rev. Lett., **101**(2008), 107006.
- (4) X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li and C. Q. Jin: Solid State Commun., **148**(2008), 538.
- (5) F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan and M. K. Wu: Proc. Nat. Acad. Sci., **105**(2008), 14262.
- (6) 水口佳一, 高野義彦: 金属, **79**(2009).
- (7) A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh and M. H. Du: Phys. Rev., B, **78**(2008), 134514.
- (8) H. Kotegawa, S. Masaki, Y. Awai, H. Tou, Y. Mizuguchi and Y. Takano: J. Phys. Soc. Jpn., **77**(2008), 113703.
- (9) R. Yoshida, T. Wakita, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, S. Tsuda, Y. Takano, H. Takeya, K. Hirata, T. Muro, M. Okawa, K. Ishizaka, S. Shin, H. Harima, M. Hirai, Y. Muraoka and T. Yokoya: J. Phys. Soc. Jpn., **78**(2009), 034708.
- (10) Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano: Appl. Phys. Lett., **93**(2008), 152505.
- (11) S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata and K. Prassides: cond/mat: 0903.2204.
- (12) S. Medvedev, T. M. McQueen, I. Trojan, T. Palasyuk, M. I. Erements, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann and C. Felser: Nat. Mater., **8**(2009), 630.
- (13) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature, **410**(2001), 63.
- (14) Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, T. Hatano and K. Togano: Appl. Phys. Lett., **78**(2001), 2914.
- (15) A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky and K. Prassides: Nature Mater., **7**(2008), 367.
- (16) Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano: J. Phys. Soc. Jpn., **78**(2009), 074712.
- (17) K. W. Yeh, T. W. Huang, Y. L. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, J. Y. Luo, D. C. Yan and M. K. Wu: Europhys. Lett., **84**(2008), 37002.
- (18) Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano: Appl. Phys. Lett., **94**(2009), 012503.
- (19) Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, H. Takeya, H. Kumakura and Y. Takano: Appl. Phys. Express, **2**(2009), 083004.
- (20) T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima and T. Tamegai: cond/mat: 0906.1951.