

戦略的創造研究推進事業

研究領域「新規材料による高温超伝導基盤技術」

研究課題「鉄ニクタイト系高温超伝導体における臨界電流密度の高精度な評価」

研究終了報告書

小田部 荘司

九州工業大学大学院情報工学研究院・教授

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

超伝導体が実際に利用されるためには、臨界温度が高いということも重要であるが、流すことのできる電流密度の最大値である臨界電流密度が大きいことが重要である。つまり超伝導体が他の材料と異なるのは、大きな電流密度を抵抗ゼロの損失無し状態で流すことができることである。現在のところ鉄系超伝導体は臨界電流密度が低くこのままでは実用材料としては使えない。そこで、本研究ではまず臨界電流密度の正確な測定を行い、そしてなぜ臨界電流密度が低いのかということ进行を明らかにし、これを製造プロセスに活かすことにより臨界電流密度の改善を図ることを目的にした。併せて将来どのくらいまで臨界電流密度を向上させることができるかどうかを、凝縮エネルギー密度を正確に評価することにより判断した。

まず臨界電流密度の正確な測定であるが、単結晶でない試料の場合には、粒内と粒間の臨界電流密度の大きさが大きく異なるために、通常の磁化法から臨界電流密度を測定すると意味の無い値を評価してしまう。そこで、本研究では複数の方法を使って粒内と粒間の2種類の臨界電流密度を正確に分離して測定できる方法を確立した。この方法を利用して線材開発の際にどのように臨界電流密度が改善されているかということについて情報を得ることができるようになった。

次に凝縮エネルギー密度の評価をおこなった。臨界電流密度は凝縮エネルギー密度、ピン濃度、ピン体積、ピン効率の積に比例する。したがって、凝縮エネルギー密度を正確に測定することにより、将来どのくらいまで臨界電流密度が向上するかどうかを判断できる。ここでは重イオン照射により人工的に作られた欠陥によるピン止めによる臨界電流密度特性を解析して、鉄系超伝導体における凝縮エネルギー密度の評価をおこなった。

さらに、これらの知見を生かした線材開発をおこなった。研究のごく初期の段階から世界初のSm-1111系の線材を発表し、最終的にはBa-122系において4.2Kで180Aの臨界電流を持つ線材を開発した。

(2) 顕著な成果

① 粒内と粒間の2種類の臨界電流密度の正確な測定方法の確立

概要: 焼結法で作られる鉄系超伝導体は多結晶であり、粒内では高い臨界電流密度があるものの、粒間では臨界電流密度が制限される。これらの大きさは100倍から1000倍にもなり、これを正確に分離して測定できる方法を確立した。その結果、粒内は 10^{11} A/m²におよぶような高い臨界電流密度があるものの、粒間は 10^8 A/m²程度とかなり低い値であることを確認した。

② 鉄系超伝導体の凝縮エネルギー密度の評価

概要: 臨界電流密度は凝縮エネルギー密度、ピン濃度、ピン体積、ピン効率の積に比例する。したがって、凝縮エネルギー密度を正確に測定することにより、将来どのくらいまで臨界電流密度が向上するかどうかを判断できる。そこで鉄系超伝導体において評価をおこなった。その結果、凝縮

エネルギー密度は従来の銅系酸化物超伝導体と同程度の大きさを持ち、さらに異方性が小さいことから臨界温度付近まで高い値を保つよい性質を持つことを明らかにした。

③鉄系超伝導における線材の開発

概要:超伝導材料を実用的な応用に用いるためには線材化が不可欠である。ここでは数種類の鉄系超伝導体において線材化を試み、最終的に臨界電流が 4.2K において 180A におよぶ線材の開発に成功した。

§ 2. 研究実施内容

2-1 粒内と粒間の 2 種類の臨界電流密度の正確な測定方法の確立

固相反応により作られた鉄系 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ は多結晶体であるので、磁場を印加すると、粒内を流れる遮蔽電流と粒間を流れる遮蔽電流が存在することになる。実際に線材にしたときには粒間の遮蔽電流が臨界電流となってしまうので、粒間の臨界電流密度を正確に測定する必要がある。また粒間の問題を将来解決すると粒内の臨界電流密度まで特性を向上させることができると期待されるので、粒内の臨界電流密度を測定する必要がある。またこのように二種類の遮蔽電流が混在するときに単純な解析をするとある種の平均的な臨界電流密度を評価する危険性がある。

試料作製: 試料は共同研究者の馬衍偉(Yanwei Ma)教授グループが提供する。馬衍偉は中国科学院电工研究所におり、現在鉄ニクタイト系高温超伝導体を中国でもっとも多く作製しているグループの一つである。試料は $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ であり、一段固相反応により作製された多結晶体である。これに対して仕込み時に銀を 10wt%, 20wt% 添加した試料をさらに準備した。それぞれの試料の臨界温度は 34 K であり、銀を添加することにより劣化は認められなかった。SEM による

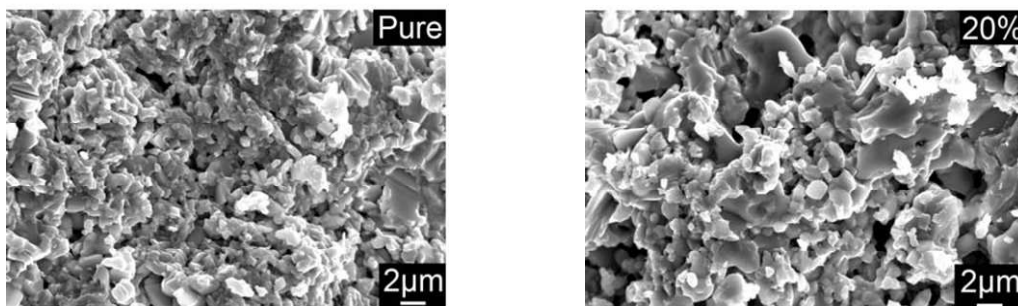


図 1 : 無添加の試料と、20wt%銀を仕込み時に加えて作製した試料の SEM 像。粒径が銀添加により大きくなっていることが分かる。

観察によれば結晶粒の直径は無添加で $0.5 \mu\text{m}$ 、10wt%添加で $1.0 \mu\text{m}$ 、20wt%添加で $2.0 \mu\text{m}$ であり、粒の大きさが添加量と共に増大する傾向があった(図1)。この理由はよく分かっていない。銀はドーパントとして働いているようであり、界面や粒内に存在していないようである。また銀を添加することにより、界面のアモルファス層が無くなっていることが TEM 観察から確認されている。

臨界電流密度評価: 試料は多結晶体であるので、臨界電流密度の評価に際してはいわゆる粒間を流れる遮蔽電流に対応する電流密度と、粒内を流れるものと区別して測定する必要がある。このために残留磁気モーメントの変化率を測定する方法と Campbell 法と利用した。ここでは前者の結果についてのみ述べる。解析には 2 種類ある。単純な無限スラブモデルを利用した方法、つまり厚さ d の無限平板を仮定し、磁気モーメントを理論予測したものと、球体のものである。ここでは、試料全体を流れる電流に対してはスラブ型を、粒内を流れる電流については結晶粒を模して球体を利用した。このことによりより正確に臨界電流密度を見積もることが可能となった。

全体の磁気モーメントが粒内と粒間の遮蔽電流よりできているとして、超伝導層の割合をもとめ、さらに電氣的結合度を評価した。

図 2 に各試料におけるさまざまな温度における残留磁気モーメントの変化率の外部磁界依存性を示す。これによれば無添加の試料では、ピークが一つしか観測されていない。これは、粒内の遮蔽電流による磁気モーメントを反映したものであり、粒間の遮蔽電流があまりにも小さくて観測できなかったと理解することができる。一方で、銀を添加した試料はピークが複数確認することができる。特に低温ではピークは 3 つもある。まず無添加試

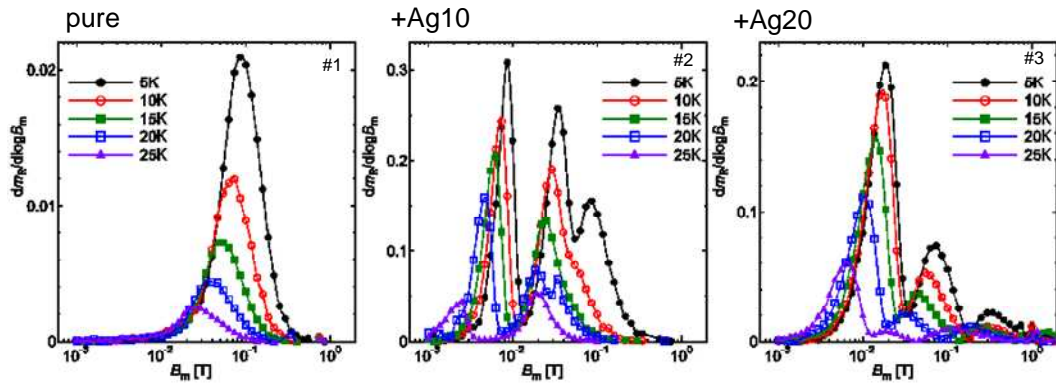


図 2 : 各試料におけるさまざまな温度における残留磁気モーメントの変化率の外部磁界依存性。無添加試料においては粒内電流に対応する一つのピークしか観測されないが、銀を添加した試料においては粒間電流に対応するピークが低磁界側で観測される。このピーク位置より臨界電流密度を評価する。

料に対して新しく観測されている低い外部磁界におけるピークは粒間の遮蔽電流に対応したものである。したがって、銀を添加することにより特性が改善されていることがわかる。また高い外部磁界におけるピークは粒内の遮蔽電流に対応したものであり、低温では3つめのピークがあることから、電流密度の違う遮蔽電流が存在していることを示唆している。

これらの結果から臨界電流密度を評価すると図3のようになる。これから粒内では 10^{11}A/m^2 レベルの高い臨界電流密度が存在していることが分かる。一方で粒間の臨界電流密度は銀添加により生じているが、粒内のものに比べて3桁以上低く、実用には遠く及ばないことがわかる。

ここで超伝導層の割合をもとめてみると、無添加で21%、10wt%添加で69%、20wt%添加で46%となった。三次元のサイト・パーコレーション理論によれば超伝導層の割合が31%以下であれば、試料全体に電流が流れない。つまり粒間の臨界電流密度が存在できない。得られた結果はこの結果と一致している。つまり多結晶試料ではまだ不純物や未反応物、クラック、ポイドなどが多すぎて試料全体に電流が流れないと理解することができる。さらに、粒内と粒間の臨界電流密度から予想される電気的結合度は銀添加試料において31%であり、ほとんどの結晶粒は絶縁層などに覆われている可能性が高い。したがって、粒間の臨界電流密度を向上させるためには、超伝導層の割合を大きくし、電気的結合度を向上させることが重要であるということが分かった。

2-2 さらに高度な臨界電流密度の評価方法

粒径分布を考慮した評価方法：残留磁気モーメントの変化率を測定することにより、結晶粒内と結晶粒間の臨界電流密度を分離して評価できる方法を検討してきた。ここで結晶粒を模して球体の場合について計算し、粒径は平均粒径を用いた。しかし磁気モーメントの大きさは粒径に対して累乗で効いてくるので、粒径が分布し大きな粒径の結晶粒の磁気モーメントは極端に大きくなり、このとき平均粒径のみで粒内の臨界電流密度を評価すると、過大評価することになる。そこで、この粒径分布を考慮した粒内の臨界電流密度の評価を

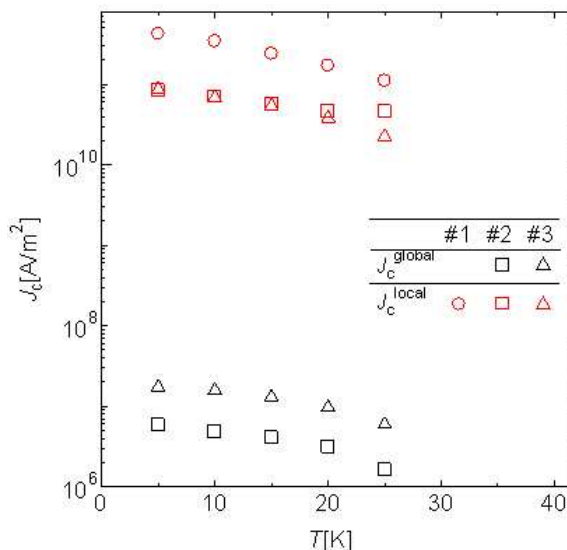


図3: 各試料における臨界電流密度の温度依存性。粒内の臨界電流密度は 10^{11}A/m^2 レベルで非常に高いが、粒間の臨界電流密度は3桁以上低く、非常に低い。

おこなった。粒径 D が一様でないときの粒内の残留磁気モーメント m' は次の式で計算することができる。

臨界電流密度の履歴効果：次に粒間の臨界電流密度が外部磁界を増加させるときと減少させるときで違う値をとるという履歴効果について調べた。履歴効果は粒間の臨界電流密度が粒内の臨界電流密度の影響を受けて増磁と減磁において異なると定性的に説明することができるが、これまで銅系酸化超伝導体では定量的な説明はできなかった。これを鉄系の超伝導体で確かめることにした。

試料は鉛または銀を添加した $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ であり測定温度は 25 K である。図 4 に粒間の臨界電流密度の履歴効果の測定例を示す。磁場の増加過程よりも減少過程の方が、臨界電流が大きいことがわかる。これは粒内に遮蔽電流が流れ続けており、(この大きさは粒内の臨界電流密度と同じ) これによる洩れ磁界が結晶粒間に影響を与えていると説明されている。つまり減磁過程では外部磁界を小さくするように洩れ磁界が働いている。このことを確かめるために、図 5 のような実験をおこなった。まず $B_0=0.02$ T という外部磁界を印加する。そののちに B_e の磁界だけ増加させてから元の B_0 の磁界まで戻して粒間の臨界電流密度を測定する。この図から、0.2 T の変化で臨界電流密度の増加は飽和している

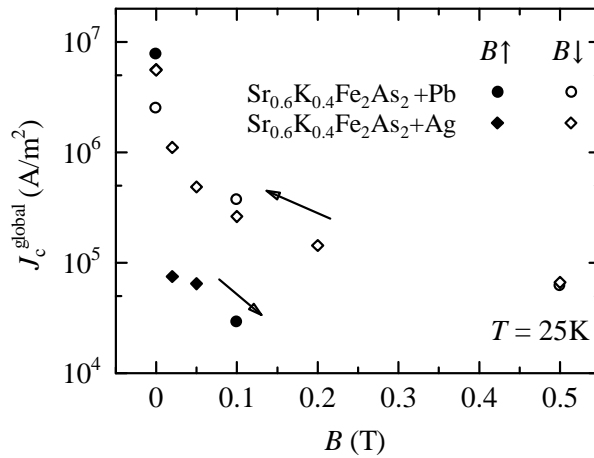


図 4：粒間の臨界電流密度の磁界依存性。増磁と減磁過程において違う値をとっていることが分かる

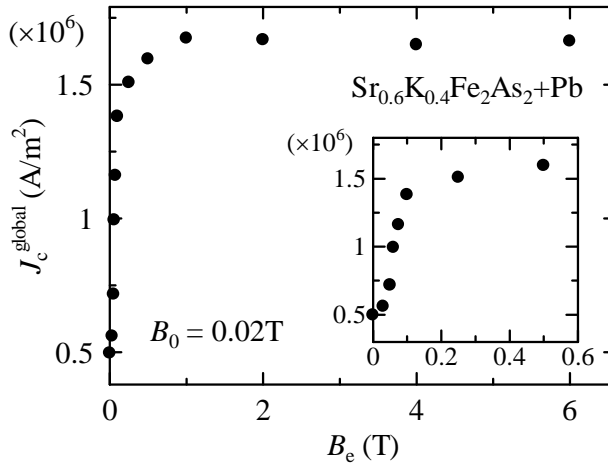


図 5：外部磁界 B_0 を印加した後に B_e だけ増磁し、減磁して元の B_0 に戻ってきたときに測定した粒間の臨界電流密度の値。0.2T の変化で飽和していることが分かる。

ことがわかる。つまり粒間は0.2 T の分だけ磁界の差がある。この0.2 T を $2.5 \mu\text{m}$ の粒径の結晶粒が作っていると考えると、内部に流れている電流密度は $0.2 / \mu_0 \cdot 2.5 \times 10^{-6} = 6.4 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ となる。この値は、前節で述べた粒径分布を考慮した粒内の臨界電流密度と同じであり、定量的に履歴効果を説明することができた。これまで電氣的結合度が低いことが明らかになっており、今後も粒間の結合を強める必要がある。その際にどのくらい粒間の結合が改善されているかを本手法により評価することが可能である。

2-3 凝縮エネルギー密度の評価

臨界電流密度は、超伝導状態と常伝導状態のエネルギーの差である、凝縮エネルギー密度に深く関係している。つまり、臨界電流密度は凝縮エネルギー密度と、ピン濃度、ピンの体積、ピンの効率の積に比例し決定されている。したがって、凝縮エネルギー密度を評価することにより、将来どのくらいまで臨界電流密度が向上するのかということ予測する指針になる。

ここでは、単結晶の Ba-122 鉄系超伝導体を準備して、Au イオンによる重イオン照射を行い、人工的にピン止め中心を作製し、照射前後の臨界電流密度の特性より、凝縮エネルギー密度の評価を試みた。図6に照射前後の様々な温度における臨界電流密度の磁界依存性を示す。照射により臨界電流密度が2Kで6倍になっていることが分かる。これは照射により試料内に円柱状欠陥が生じ、これが強いピン止め中心として働いているからである。この特性を解析すると図7のように凝縮エネルギー密度の温度依存性を求めることができる。Ba-122 の

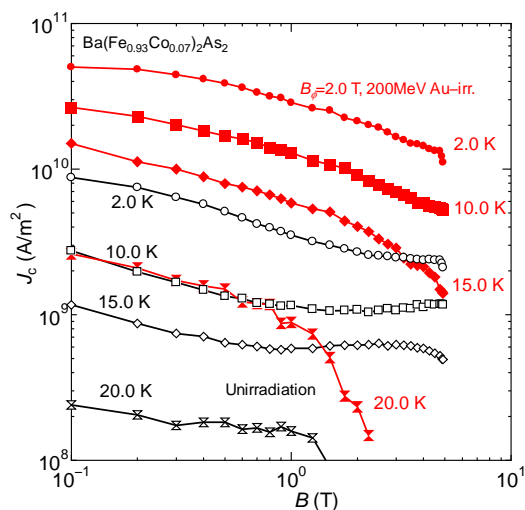


図6 : Au イオン照射の前後における臨界電流密度の磁界依存性。照射後臨界電流密度は増加する。

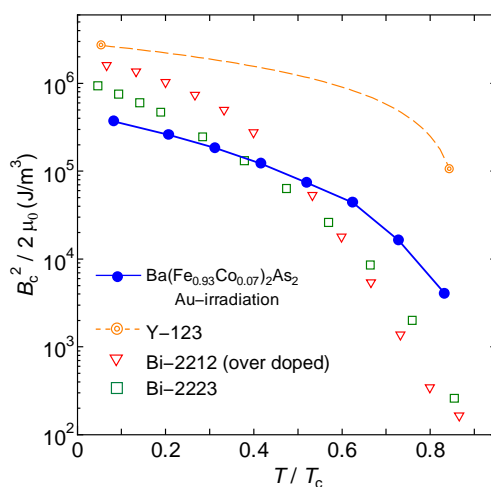


図7 : さまざまな超伝導体の凝縮エネルギー密度の臨界温度で規格化した温度依存性。

凝縮エネルギー密度はだいたい銅系酸化物超伝導体と同じ値があることがわかる。さらに二次元性が強い Bi-2212, Bi-2223 に較べて温度依存性がよく、Ba-122 は三次元的で異方性が少なく、Y-123 のような温度依存性に近いということがわかった。したがって、臨界温度付近まで工学応用ができる可能性があると言える。

2-4 PIT 法を用いた線材の開発

中国科学院電工研究所(IEE, CAS)では、2008 年の鉄系超伝導体が発見された年の 11 月には鉄シーースを用いた Powder in Tube(PIT)法による線材の製作をして、耳目を集めた。このときには Sm-1111 鉄系超伝導体であったので、超伝導状態を保っているかどうか焦点であり、臨界温度が確認されて超伝導状態であることは分かったが、実際には電流は流れずに臨界電流は 0A であった。その後、年ごとに臨界電流密度は上昇し、図 8 に示すように、2011 年になって $10^8 \text{ A/m}^2 (=10^4 \text{ A/cm}^2)$ にも増大した。図 3 では 10^7 A/m^2 程度であるので、この 2 年ほどで 10 倍にすることに成功したことになる。実際に臨界電流は 180 A に達した。

工業的には、Ba-122 系は構成している材料が安く、また酸素を含まないので製法が単純となり、線材化に向いているという指摘がある。非常に楽観的に考えれば MgB_2 のように特定向けの線材として商用化される可能性もある。

2-5 まとめ

本研究では、工学応用上もっとも重要な臨界電流密度について研究をおこなった。最初に多結晶試料に独特な 2 種類の臨界電流密度を正確に分離して評価する方法を確立した。つぎにこれらの 2 種類の臨界電流密度の存在による影響の顕著な効果である履歴効果について解明をおこなった。さらに臨界電流密度を決定している凝縮エネルギー密度を重イオン照射の結果から評価し、鉄系超伝導体が高い可能性があることを示した。最後に、これらの結果から PIT 法による線材の開発が順調に進み、現在では粒間の臨界電流密度で 10^8 A/m^2 で臨界電流では 180 A に達した。したがって、今後のさらなる特性改善が期待される。

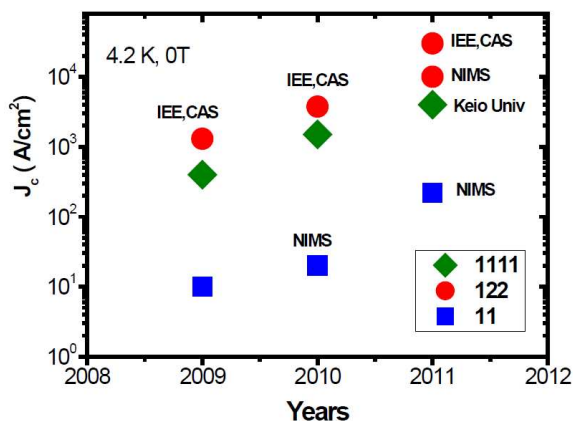


図 8 PIT 法を用いた線材の臨界電流密度の発展の様子。

§ 3. 研究実施体制

(1)「総括」グループ(研究機関別)

① 研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	小田部 荘司	九州工業大学	教授	H20.10～H24.3
	木内勝	九州工業大学	准教授	H20.10～H24.3

② 研究項目

臨界電流密度を残留磁化法により測定する。またその結果を解析して 2 種類の臨界電流密度を分離する。さらに、超伝導体積率や粒間の電氣的結合度を評価し、なぜ臨界電流密度が低いかを明らかにする。

(2)「測定」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	倪宝榮	福岡工業大学	教授	H20.10～H24.3

② 研究項目

Campbell 法を用いて臨界電流密度測定をおこなう。凝縮エネルギー密度の評価をおこなう。

(3)「試料作製」グループ(研究機関別)

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	馬衍偉	中国科学院	教授	H20.10～H24.3
	高召順	中国科学院	助教	H20.10～H24.3
	王雷	中国科学院	博士課程	H20.10～H23.6
	齊彦鵬	中国科学院	博士課程	H20.10～H23.6
	張現平	中国科学院	准教授	H20.10～H24.3
	王春雷	中国科学院	博士課程	H22.10～H24.3

② 研究項目

さまざまな鉄ニクタイト系超伝導体の作製を試みる。試料を測定グループと統括グループに提供する。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

発表総数(発行済:国内(和文) 0件、国際(欧文) 34件):

- ① 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文)2件)
- (1) E. S. Otabe, K. Myose, K. Murakami, M. Kiuchi, T. Matsushita, J. Ge, B. Ni, Y. Nakajima, T. Tamegai, “Condensation Energy Density Properties of Ba-122 Pnictide Superconductor with Columnar Defects Introduced by Heavy-Ion Irradiation” submitted to *Physics Procedia (Proceedings of SCC2011)*
 - (2) B. Ni, J. Ge, M. Kiuchi, E. S. Otabe, T. Matsushita, C. Wang, D. Wang, Y. Ma, “Critical current densities and force-displacement characteristics of fluxoids in Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ single crystals” submitted to *Physics Procedia (Proceedings of SCC2011)*
- ② 論文詳細情報
- 1) L. Wang, Z. Gao, Y. Qi, X. Zhang, D. Wang, and Y. Ma, “Structural and critical current properties in polycrystalline SmFeAsO_{1-x}F_x”, *Supercond. Sci. Tech.* **22**, 015019 (2009). doi:10.1088/0953-2048/22/1/015019
 - 2) *Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma, H. Yang, and H. Wen, “Superconducting properties of granular SmFeAsO_{1-x}F_x wires with T_c = 52 K prepared by the powder-in-tube method”, *Supercond. Sci. Tech.* **21**, 112001 (2008). doi:10.1088/0953-2048/21/11/112001
世界で初めて Powder in Tube (PIT) 法により Sm-1111 系の線材を製作した。超伝導性は確かめることができたが、臨界電流は 0 であった。これはシーブと超伝導体の間の生成物の絶縁性のためであると考えられている。
 - 3) Y. Qi, Z. Gao, L. Wang, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma, “Superconductivity at 34.7 K in the iron arsenide Eu_{0.7}Na_{0.3}Fe₂As₂”, *New Journal of Physics* **10** 123003 (2008). doi:10.1088/1367-2630/10/12/123003
 - 4) Y. Ma, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, “Simple One-Step Synthesis and Superconducting Properties of SmFeAsO_{1-x}F_x”, *Chin. Phys. Lett.* **26**, 037401 (2009). doi:10.1088/0256-307X/26/3/037401
 - 5) E.S. Otabe, M. Kiuchi, S. Kawai, Y. Morita, J. Ge, B. Ni, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, Y. Ma, “Global and local critical current density in superconducting SmFeAsO_{1-x}F_x measured by two methods”, *Physica C* **469** (2009) 1940—1944.

- doi:10.1016/j.physc.2009.06.013
- 6) Lei Wang, Yanpeng Qi, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Zhaoshun Gao, Zhiyu Zhang, Yanwei Ma, Satoshi Awaji, Gen Nishijima, and Kazuo Watanabe, " Large transport critical currents of powder-in-tube $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ / Ag superconducting wires and tapes", *Physica C* 470 (2010) 183-186. doi:10.1016/j.physc.2009.12.030
 - 7) Lei Wang, Yanpeng Qi, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Yanwei Ma, "The role of silver addition on the structural and superconducting properties of polycrystalline $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 025027. doi: 10.1088/0953-2048/23/2/025027
 - 8) Yanpeng Qi, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Zhiyu Zhang, Yanwei Ma, "Superconductivity in Ir-doped $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{AsO}$ ", *Phys. Rev. B* 80 (2009) 054502. doi:10.1103/PhysRevB.80.054502
 - 9) Yanpeng Qi, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Yanwei Ma, " Superconductivity induced by doping Ru in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ ", *Physica C* 469 (2009) 1921-1924. doi:10.1016/j.physc.2009.06.009
 - 10) Yanpeng Qi, Xianping Zhang, Zhaoshun Gao, Zhiyu Zhang, Lei Wang, Dongliang Wang, Yanwei Ma, "Superconductivity of powder-in-tube $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ wires", *Physica C* 469 (2009) 717–720. doi:10.1016/j.physc.2009.03.008
 - 11) Yanwei Ma, Zhaoshun Gao, Yanpeng Qi, Xianping Zhang, Lei Wang, Zhiyu Zhang, Dongliang Wang, "Fabrication and characterization of iron pnictide wires and bulk materials through the powder-in-tube method", *Physica C* 469 (2009) 651–656. doi:10.1016/j.physc.2009.03.024
 - 12) B. Ni, J. Ge, M. Kiuchi, E.S. Otabe, Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, Y. M, "Critical current characteristics and history dependence in superconducting SmFeAsOF bulk", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol.234, pp. 012028 (2010) 10.1088/1742-6596/234/1/012028
 - 13) N. Yoshida, M. Kiuchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, J. Ge, B. Ni, L. Wang, Y. Qi , X. Zhang, Z. Gao, Y. Ma, "Critical current density properties in polycrystalline $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductors", *Physica C* , Vol.470 , pp.1216 (2010) doi:10.1016/j.physc.2010.05.077
 - 14) E.S. Otabe, N. Yoshida, M. Kiuchi, T. Matsushita, J. Ge, B. Ni, L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, Z. Gao, D. Wang, Y. Ma, "Critical current properties of Ag added $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Physica C* Vol. 470, pp. S413 (2010) doi:10.1016/j.physc.2010.01.033
 - 15) Chunlei Wang, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Chao Yao, Dongliang Wang, Yanpeng Qi,

- Xianping Zhang, Yanwei Ma, "Enhanced critical current properties in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4+x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductor by overdoping of potassium", *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 042508. doi:10.1063/1.3549195
- 16) Zhiyu Zhang, Yanpeng Qi, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang and Yanwei Ma, "Heat treatment effects on the superconducting properties of Ag-doped SrKFeAs compounds", *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron.* 53 (2010) 1187–1193.
 - 17) Zhiyu Zhang, Yanpeng Qi, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang and Yanwei Ma, "Effects of heating conditions on the microstructure and superconducting properties of $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 065009. doi: 10.1088/0953-2048/23/6/065009
 - 18) Lei Wang, Yanpeng Qi, Dongliang Wang, Zhaoshun Gao, Xianping Zhang, Zhiyu Zhang, Chunlei Wang and Yanwei Ma, "Low-temperature synthesis of $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3-8}$ wires with a high transport critical current density", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 075005. doi: 10.1088/0953-2048/23/7/075005
 - 19) Yanpeng Qi, Lei Wang, Dongliang Wang, Zhiyu Zhang, Zhaoshun Gao, Xianping Zhang and Yanwei Ma, "Transport critical currents in the iron pnictide superconducting wires prepared by the ex situ PIT method", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 055009. doi: 10.1088/0953-2048/23/5/055009
 - 20) Chunlei Wang, Zhaoshun Gao, Lei Wang, Yanpeng Qi, Dongliang Wang, Chao Yao, Zhiyu Zhang and Yanwei Ma, "Low-temperature synthesis of $\text{SmO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{FeAs}$ superconductor with $T_c = 56.1$ K", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 055002. doi: 10.1088/0953-2048/23/5/055002
 - 21) Lei Wang, Yanpeng Qi, Zhiyu Zhang, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Zhaoshun Gao, Chao Yao and Yanwei Ma, "Influence of Pb addition on the superconducting properties of polycrystalline $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 054010. doi: 10.1088/0953-2048/23/5/054010
 - 22) Yanpeng Qi, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Zhiyu Zhang, Yanwei Ma, "Superconductivity in $\text{SmFe}_{1-x}\text{M}_x\text{AsO}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)", *EPL* 89 (2010) 67007.
 - 23) Lei Wang, Yanpeng Qi, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Zhaoshun Gao, Zhiyu Zhang, Yanwei Ma, Satoshi Awaji, Gen Nishijima, and Kazuo Watanabe, "Large transport critical currents of powder-in-tube $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ / Ag superconducting wires and tapes", *Physica C* 470 (2010) 183-186. doi:10.1016/j.physc.2009.12.030
 - 24) Lei Wang, Yanpeng Qi, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Yanwei

- Ma, "The role of silver addition on the structural and superconducting properties of polycrystalline Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂", *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 025027. doi: 10.1088/0953-2048/23/2/025027
- 25) Xianping Zhang, Lei Wang, Yanpeng Qi, Dongliang Wang, Zhaoshun Gao, Zhiyu Zhang, Yanwei Ma, " Effect of sheath materials on the microstructure and superconducting properties of SmO_{0.7}F_{0.3}FeAs wires ", *Physica C* 470 (2010) 104-108. doi:10.1016/j.physc.2009.10.072
- 26) *K. Murakami, T. Mayumi, M. Kiuchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, J. Ge, B. Ni, L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, Z. Gao, Y. Ma, "Effect of distribution of powder size on estimation of critical current densities in polycrystalline Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ superconductors", *Physica C* 471 (2011) 912—915. doi:10.1016/j.physc.2011.05.087
 粒径分布が臨界電流密度の評価に与える影響についてまとめた。この成果により臨界電流密度を2つに正確に分離して評価することが可能となった。
- 27) *Baorong Ni, Jun Ge, Yuri Tanaka, Edmund Soji Otabe, Msaru Kiuchi, Teruo Matsushita, Zhaoshun Gao, Lei Wang, Yanpeng Qi, Xianping Zhang and Yanwei Ma, "Estimations of critical current densities and super-current path in iron-based pnictides superconductors", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 21 (2011) 2862-2865. 10.1109/TASC.2010.2088092
 臨界電流の履歴効果について詳細に調べることにより、局所的な臨界電流密度の評価が可能であることを示し、さらにその値はこれまで調べてきた値と等しいことを示した。
- 28) Yanwei Ma, Lei Wang, Yanpeng Qi, Zhaoshun Gao, Dongliang Wang, and Xianping Zhang, "Development of powder-in-tube processed iron pnictide wires and tapes", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 21 (2011) 2878-2881. 10.1109/TASC.2010.2079311
- 29) Zhaoshun Gao, Xianping Zhang, Dongliang Wang, Yanpeng Qi, Lei Wang, Junsheng Chen, Qiuliang Wang, Yanwei Ma, Satoshi Awaji and Kazuo Watanabe, "Fabrication and Properties of Aligned Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ Superconductors by High Magnetic Field Processing", *Chin. Phys. Lett.* 28 (2011) 067402. doi:10.1088/0256-307X/28/6/067402
- 30) Zhaoshun Gao, Yanpeng Qi, Lei Wang, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Chao Yao, Chunlei Wang and Yanwei Ma, " Synthesis and properties of La-doped CaFe₂As₂ single crystals with T_c = 42.7K ", *EPL* 95 (2011) 67002. doi:10.1209/0295-5075/95/67002
- 31) Lei Wang, Yanwei Ma, Qingxiao Wang, Kun Li, Xixiang Zhang, Yanpeng Qi, Zhaoshun Gao, Xianping Zhang, Dongliang Wang, Chao Yao, and Chunlei Wang, "Direct observation of nanometer-scale amorphous layers and oxide crystallites at

- grain boundaries in polycrystalline $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductors", Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 222504. doi:10.1063/1.3592580
- 32) Zhaoshun Gao, Yanpeng Qi, Lei Wang, Dongliang Wang, Xianping Zhang, Chao Yao and Yanwei Ma, "Superconducting properties of FeSe wires and tapes prepared by a gas diffusion technique", Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 065022. doi:10.1088/0953-2048/24/6/065022
- 33) Chunlei Wang, Zhaoshun Gao, Chao Yao, Lei Wang, Yanpeng Qi, Dongliang Wang, Xianping Zhang and Yanwei Ma, "One-step method to grow $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals without fluxing agent", Supercond. Sci. Technol. 24 (2011) 065002. doi:10.1088/0953-2048/24/6/065002
- 34) Chunlei Wang, Lei Wang, Zhaoshun Gao, Chao Yao, Dongliang Wang, Yanpeng Qi, Xianping Zhang, Yanwei Ma, "Enhanced critical current properties in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4+x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductor by overdoping of potassium", Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 042508. doi:10.1063/1.3549195

(4-2) 特許出願

TRIP 研究期間累積件数 (国内 0 件、海外 0 件)

§ 5. 結び

(5-1) 研究成果の意義、今後の展開

本研究では、工学応用上もっとも重要な臨界電流密度について研究をおこなった。

最初に多結晶試料に独特な 2 種類の臨界電流密度を正確に分離して評価する方法を確立した。これには結晶粒内を流れる電流については球体を仮定し、結晶粒間を流れる電流についてはスラブ形状を仮定することで正確に評価できる方法を提案した。また結晶粒は大きく分布しているのでこの分布の効果についても議論をおこない、理論を修正した。

次にこれらの 2 種類の臨界電流密度の存在による影響の顕著な効果である履歴効果について解明をおこなった。結晶粒間を流れる臨界電流密度は結晶粒内の遮蔽電流による栄養を顕著に受け、このために増磁過程と減磁過程の値が異なる履歴効果を示す。この現象について、定量的に議論を行い、上の 2 種類の臨界電流密度を分離して測定する方法と比較し、定量的に一致する結果を得た。

さらに臨界電流密度を決定している凝縮エネルギー密度を重イオン照射の結果から評価し、鉄系超伝導体が高い可能性があることを示した。つまり、凝縮エネルギー密度の値は従来の銅系酸化物超伝導体に匹敵する大きさを持ち、さらに異方性が小さいことから凝縮エネルギー密度の温度依存性がよく、臨界温度付近まで低下しないために、実用的に優れているといえる。

最後に、これらの結果から PIT 法による線材の開発が順調に進み、現在では結晶粒間の

臨界電流密度で 10^8 A/m² で臨界電流では 180 A に達した。したがって、今後のさらなる特性改善が期待される。

今後はさらに臨界電流密度や臨界電流の向上がすすみ、現在の MgB₂ のように特定の目的に特化した形で線材化される可能性がある。実際に鉄系超伝導体はさまざまな系があり、製法が単純で構成元素もコストが低い場合があり、銅系酸化物超伝導体に比べて臨界温度が低く冷却コストがかかるというデメリットがありながら、実用化される可能性がある。

(5-2) その他

発見直後に TRIP を立ち上げ、鉄系超伝導体の研究を精力的に進めた日本の方針には各国が注目し、国際会議でもさまざまな国の研究者から賞賛の声があった。JST の英断に敬意を表したい。

3 年半に及ぶ研究でもっともありがたかったのは、平成 21 年度にプロジェクトリーダーに相談して、8T の冷凍機冷却型超伝導磁石の購入を認めていただいた件である。このように研究の進捗によって計画を大きくブーストするような決断をいただけるのは大変な励みになった。このおかげで、地方の大学からかなり大きな研究情報発信を行うことができるようになった。今後も微力ではあるかも知れないが、超伝導材料研究の一端を担いたいと強く思う。ご支援に大変感謝申し上げる次第である。