

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「鉄ニクタイト系における新規超伝導体の探索と線材化に関する研究」

研究終了報告書

研究代表者氏名

室町英治

所属・役職

(独)物質・材料研究機構 理事

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

層状鉄ニクタイト系、層状鉄セレンイド系を中心に、合成・新物質探索研究と線材化基盤研究を有機的連携を持って推進した。

合成・新物質探索研究においては新規超伝導体の開発及び鉄系超伝導体の化学的解明を目指して、ニクタイト系及びセレンイド系を中心に、高压合成技術等を活用して合成、探索、評価研究を行い、次のような結果を得た。①高压下で合成した $\text{TbFeAsO}_{1-\delta}$ 系の超伝導について、酸素欠損量と T_c の関係を詳細に求め、それが酸素欠損量(キャリアー濃度)に対してパラボリックに変化すること、すなわち、アンダードープ、最適ドープ、オーバードープの領域が存在することを明らかにした。② $\text{LaFeAsO}_{0.85}$ (1111 系)、 AFe_2As_2 (122 系、A:アルカリ土類等) 超伝導体に対して、高压合成を用いて鉄を種々の異種遷移金属で置換し、不純物効果を検討した。特に非磁性元素 Zn の置換を綿密に行い、1111 系に於いては、わずかの Zn 置換が顕著な T_c の抑制効果があることを明らかにした。また、122 系については、電子ドープ、ホールドープの両系について種々の不純物置換を行い、その効果を系統的、総合的に明らかにした。③その他として、 $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ について、高压下で合成をすすめ、系統的に酸素欠損を導入した試料の作成に成功した。また、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ 系の高圧合成を行い、Hドープによる T_c の上昇を確認した。

線材化基盤研究においては、鉄系新超伝導体の線材化技術の基盤を確立する、という目標の下に研究を進めた。鉄系超伝導体の線材化の手法として種々の候補があるが、最も可能性の高いと思われる、PIT(Powder-in-tube)法の基礎的検討を行った。特に超伝導体の合成が比較的容易と考えられる $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (122) 相を対象に金属管や組織について検討した。

所定の組成比の Ba(チップ状)、K(小片状)、FeAs(塊状)をグローブボックス内で Ta 管に挿入し、アーク溶解を用いて Ta 管を完全密閉した。この Ta 管をさらに SUS 管にアーク溶解で完全封入した後、FeAs の融点以上の 1150°C で 30 分の熱処理を行った。熱処理後、Ta 管を取り出し、0.5-1mm 厚のテープ状に加工後、再び SUS 管に封入して上記の熱処理を繰り返して Ta シースのテープ線材を作製した。Ta 被覆材を剥がして得られたコア部について 4 端子抵抗法および磁化測定による臨界特性の評価を行った。WHH 理論で外挿した $H_{c2}(0)$ は 230T に達し、また $H_{irr}(T)$ と $H_{c2}(T)$ との差は銅系酸化物ほどの大きな差が無く、強磁場超伝導体として優れた潜在能力をもつことが判った。

続いて銀管を用いた *ex situ* 法を適用した。上述した 122 相の原材料に、結晶粒の結合性を改善するために Ag 粒子を添加し、BN ルツボの中に入れ、さらにステンレス管に封入した。これをまず 1050°C で熱処理して均一な混合物とし、次に 1100°C で 5 分間熱処理して反応を起こさせた。このバルク材を乳鉢で粉碎して粉末とし、これを銀管に充填し、これを溝ロールならびにスウェーピングマシンを使って径 2mm のワイヤーに加工し、 850°C で 3、15、ならびに 30 時間熱処理した。本線材の臨界電流密度 J_c を、4.2K、磁界中において通常の四端子抵抗法で測定した。その結果、4.2K、ゼロ磁界で $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ という、鉄系超伝導線材としては当時で世界最高の臨界電流密度を達成した。しかしながら J_c の磁界依存性は非常に大きく、10 テスラでは $1,100\text{A}/\text{cm}^2$ にまで低下した。この

ような磁界印加による J_c の急激な低下は、これまでも鉄系線材で報告されてきたものであり、超伝導結晶同士の接合性に問題があるためと考えられる。今後は、この結晶粒の結合性をさらに詳しくしらべるとともに、接合性を向上させるプロセス技術開発が必要である。

(2) 顕著な成果

① PIT 法による $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 線材開発

概要: $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ について Powder-In-Tube(PIT)法により線材試作を進めた。あらかじめ超伝導粉末を合成して、これを金属管に充填して加工をする *ex situ* 法で線材作製を進め、4.2K、ゼロ磁界で $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ という、鉄系超伝導線材としては当時世界最高の臨界電流密度を達成した。

② 鉄系超伝導体に関する不純物置換効果の解明

概要: $\text{LaFeAsO}_{0.85}$ (1111 系)、 AFe_2As_2 (122 系) に対して、高圧合成を用いて不純物効果を検討し、1111 系においては、低濃度の非磁性元素の Zn が顕著な T_c 抑制効果があることを発見するとともに、122 系について、多種多様な不純物についてその効果を系統的、総合的に明らかにした。

③ 高圧環境を利用した鉄系超伝導体への水素ドーピング

概要: $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ 系の高圧合成を行い、Hドーピングによる T_c の上昇を定量的に明らかにした。

§ 2. 研究実施内容

(1) 合成・新物質探索研究

$\text{TbFeAsO}_{1-\delta}$ 系超伝導体の合成を6GPa、 1450°C で、ベルト型高圧合成装置を用いて行い、 $\delta = 0.10, 0.15, 0.18, 0.20, 0.25$ の酸素欠損量を有する単相試料を作成して、粉末X線、磁性、電気抵抗、比熱を測定して、試料の評価、超伝導特性の評価を行った²⁾。図1は今回の T_c に関する結果をまとめたものである。この図から、磁化率による T_c も、電気抵抗による T_c も共に、 δ に対してドーム型に変化し、酸素欠損が多すぎるとオーバードープ状態となって T_c が低下することが明らかになった。今回の結果は、オーバードープ領域の物性等を検討するための手がかりとなるものと考えている。

不純物置換としては最初に $\text{LaFeAsO}_{0.85}$ (1111 系) に対する Zn 置換を行った。その結果、3%程度の Fe を Zn で置換することで、超伝導は完全に消失

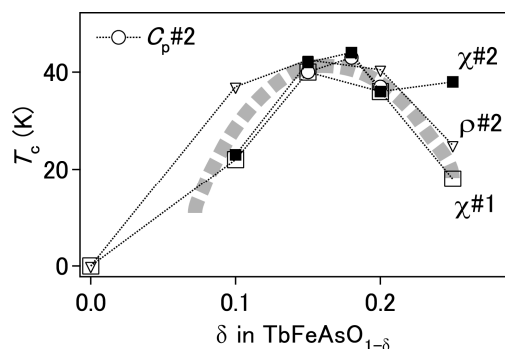


図1. $\text{TbFeAsO}_{1-\delta}$ における、 T_c と δ の関係。磁化率 ($\chi\#1$: 初回の試料、 $\chi\#2$: 2回目の試料)、電気抵抗オンセット ($\rho\#2$)、比熱 ($C_p\#2$) によって決められた T_c をまとめて示したもの。

するという新たな知見を得た¹¹⁾。これは超伝導のペ어링の対称性に関する議論に、一石を投じる結果であったと考えている。

AFe₂As₂ (122系, A:アルカリ土類)系超伝導体について、高圧下で種々の不純物ドーブ実験を行った。すなわち、122系はFeのCoによる部分置換で超伝導を発現するが、部分置換系のFeをさらに異種遷移金属で置換し不純物の超伝導に与える影響を明らかにした^{10,13)}。図2は、BaFe_{2-x-y}M_xCo_yAs₂ (M=Zn, Mn)系におけるT_cの不純物量に対する変化である。ZnやMnのドーブが明らかにT_cを低下させていることが分かる。

詳しく検討したZn系の相図を図3に示すが、T_cの低下は、キャリアー(Co濃度)のアンダードーブ領域、最適ドーブ領域、オーバードープ領域のそれぞれでほぼ同程度に起こることが分かった。不純物としてZn, Mn以外に、Cr, Ru, Os, Co, Rh, Ni, Cuなどを試み、これにより不純物効果の全

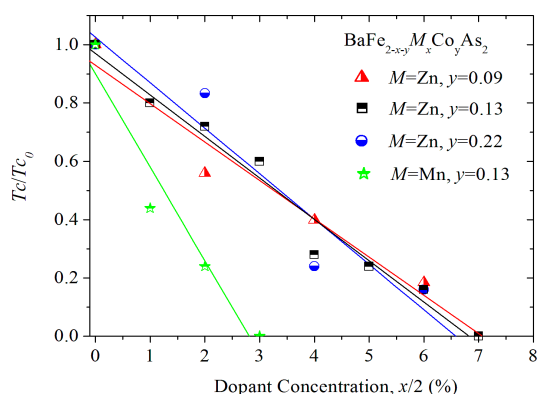


図2 BaFe_{2-x-y}M_xCo_yAs₂ (M=Zn, Mn)系におけるT_cの不純物ドーブ量に対する変化

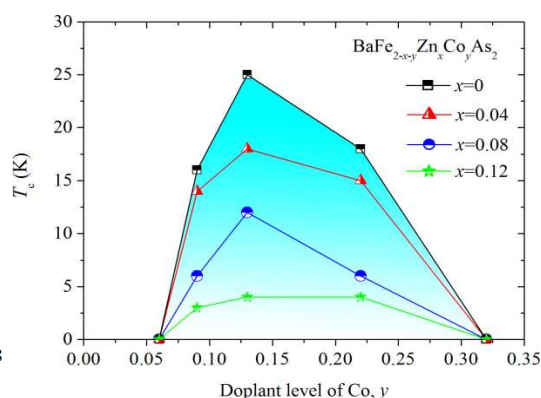


図3 BaFe_{2-x-y}Zn_xCo_yAs₂における超伝導相図

体像を得た。その結果、不純物効果は単純ではなく、構造と不純物種に強く依存することが明らかになっており、今後の理論的検討に対する極めて重要な情報となりうると期待している。同じく122系のFeをPtで置換する研究を行い、Pt量の広い範囲について超伝導相図を確定した。

LaFeAsO_{1-δ}H_x系の高圧合成を行った。δ=0.08-0.28、x=0-0.92の範囲で、組成を厳密にコントロールしつつ、試料合成を行い、得られた試料のT_c等を評価した。LaFeAsO_{0.85}への水素ドーブによりT_cは25.5 Kから32.4 Kまで上昇することが明らかになった。ただし、水素ドーブによりキャリアー数が増えている兆候は見えなかった。すなわちLaFeAsO_{1-δ}においてT_cはδ=0.15で最高値を取りパラボラ型に変化するが、水素をドーブしてもT_c最高値におけるδ=0.15は変わらず、T_cが全体に上方にシフトする結果が得られた。これは従来の報告とは異なっていることもあり、今後さらに精査していく必要がある。

(2) 線材化基盤研究

超伝導体の合成が比較的容易と考えられる(Ba,K)Fe₂As₂(122)相について、一般的なPIT法により線材化を進めた。合成した超伝導粉末を金属管に充填する*ex situ*法では、線材加工後の熱処

理温度を比較的低温で設定できるので、超伝導コアと金属シースとの反応を抑制できるとの考えのもとで、ここでは銀管を用いた *ex situ* 法を適用した。

出発原料は数ミリサイズの Ba(99%)ならびに K(98%)、市販の FeAs 合金(99.5%)、ならびに Ag(99.995%)である。これらの原料を Ba:K:FeAs:Ag=(0.6x1.1):(0.4x1.2):2:0.5 に秤量して BN ルツボの中に入れ、さらにステンレス管に封入した。Ag は結晶粒の結合性を改善するために添加した。

鉄系超伝導体の線材化の手法として粉末法、拡散法、蒸着法などが候補としてあげられるが、本研究ではその中で最も可能性の高いと思われる、PIT(Powder-in-tube)法で線材の作製を試み、微細組織と臨界電流特性の関係などの基礎的検討を行った。合成が比較的容易と考えられる(Ba,K)Fe₂As₂(122)相を対象とし、まず最初に、超伝導体の原材料を金属管に充填する *in situ* PIT 法によって線材試作を行った。

所定の組成比の Ba(チップ状)、K(小片状)、FeAs(塊状)をグローブボックス内で Ta 管に挿入し、アーク溶解を用いて Ta 管を完全密閉した。この Ta 管をさらに SUS 管にアーク溶解で完全封入した後、FeAs の融点以上の 1150°C で 30 分の熱処理を行った。熱処理後、Ta 管を取り出し、0.5-1mm 厚のテープ状に加工後、再び SUS 管に封入して上記の熱処理を繰り返した。

図 4 に得られたテープの断面組織を示す⁸⁾。コア部は 20-50 μm 径の等軸結晶が密に充填された組織が得られ、X 回折によりほぼ

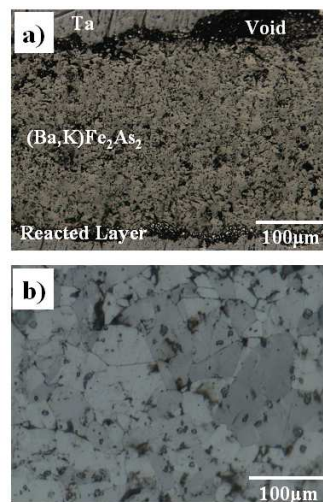


図 4 テープの断面組織

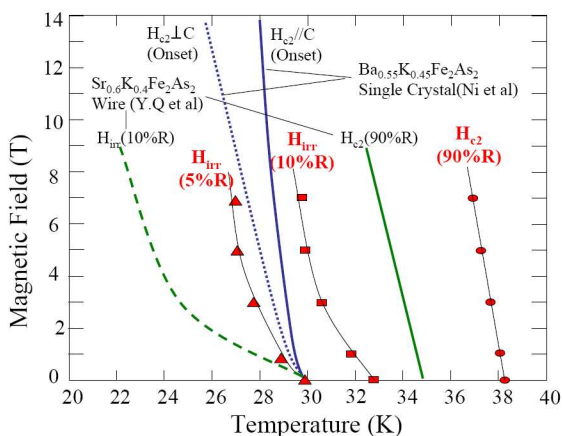


図 5 H_{c2} および H_{irr} の温度特性

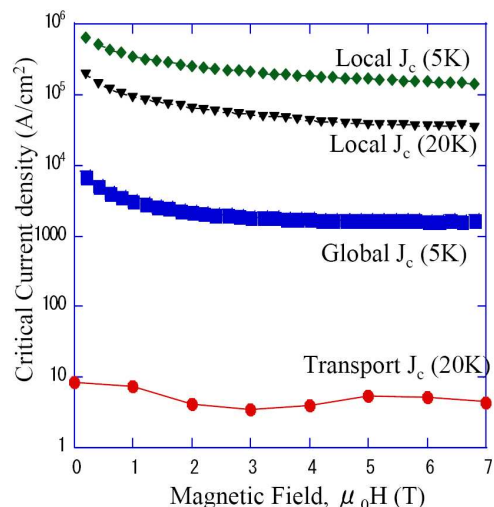


図 6 磁化曲線から見積もった結晶粒内の Jc(Local Jc)ならびに試料全体に流れる Jc(Global Jc). 比較のために抵抗法による Jc(Transport Jc)も示す。

(Ba_{0.6}K_{0.4})Fe₂As₂の単相であることが確認できた。しかし、Taとの境界部に新たな反応層および空隙が存在し、Ta被覆されたままでの輸送臨界電流の測定は行うことが出来なかった。そのため、Ta被覆材を剥がして得られたコア部について4端子抵抗法および磁化測定による臨界特性の評価を行った。図5は磁界中のR-T曲線からプロットした上部臨界磁界H_{c2}と不可逆磁界H_{irr}の温度変化を示す⁸⁾。WHH理論で外挿したH_{c2}(0)は230Tに達し、またH_{irr}(T)とH_{c2}(T)との差は銅系酸化物ほどの大きな差が無く、強磁場超伝導体として優れた潜在性能をもつことが判明した。また直流磁化測定によって、M-H曲線を得た。M-H曲線は、コア材ならびにこれを粉砕した粉末試料について測定を行い、粉末試料から結晶粒内に流れる超伝導臨界電流密度J_cを、またコア材のヒステリシスから粉末のヒステリシスを差し引いた値からコア材全体に流れるJ_c(輸送超伝導臨界電流密度)を評価した。図6には結晶粒内のJ_c(Local J_c)ならびにコア全体に流れるJ_c(Global J_c)を示す⁹⁾。これからコア材(バルク体全体)に流し得る輸送超伝導電流が非常に小さいことがわかる。これは結晶粒間の接合が弱いことを意味しており、粒間接合の改善が今後の大きな課題であることがわかった。

上述した *in situ* 法に対して、あらかじめ合成した超伝導粉末を金属管に充填する *ex situ* 法では、線材加工後の熱処理温度を比較的低温設定できるので超伝導コアと金属シースとの反応を抑制でき、密着性が向上すると考えられる。そこで次に銀管を用いた *ex situ* 法を適用してさらに線材試作を進めた¹⁵⁾。

出発原料は数ミリサイズの Ba(99%)ならびに K(98%)、市販の FeAs 合金(99.5%)、ならびに Ag(99.995%)である。これらの原料を Ba:K:FeAs:Ag=(0.6x1.1):(0.4x1.2):2:0.5 に秤量して BN ルツポの中に入れ、さらにステンレス管に封入した。Agは結晶粒の結合性を改善するために添加した。また、高温熱処理時に Ba と K が失われるのを補うために、Ba、K を化学量論組成よりもそれぞれ 10%、20%増加させた。これをまず 1050°C で熱処理して均一な混合物とし、次に 1100°C で 5 分間熱処理して反応を起こさせてから炉冷した。熱処理後、ルツボから取り出したバルク材を X 線回折で調べたところ、ほぼ 122 単一相が形成されていることが分かった。また磁化測定より T_c を求めたところ、約 35K (オンセット)であった。

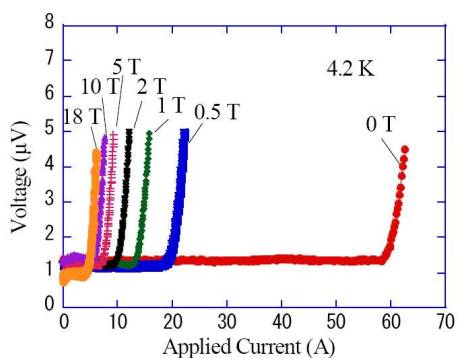


図7 4.2Kにおける種々の磁界中の電流-電圧曲線

約 35K (オンセット)であった。

次にこのバルク材を乳鉢で粉砕して粉末とし、これを内径 4mm、外径 6mm の銀管に充填し、これを溝ロールならびにスウェーピングマシンを使って径 2mm のワイヤーに加工した。このワイヤーから長さが約 35mm の短尺線材を切り出し、これを Ba、K、ならびに FeAs とともにステンレス管に封入して熱処理した。Ba、K、ならびに FeAs を一緒に封入したのは、熱処理中に線材両端からこれらの物質が抜け出ることを防ぐためである。封入したステンレス管は 850°C で 3、15、ならびに 30 時間熱処理し、その後炉冷した。

熱処理後の線材断面を観察したところ、かなり充填率の高い122相(超伝導コア相)が得られていることが分かった。また、銀シースと超伝導コアとの間の反応は認められなかった。しかしながら超伝導マトリックスには微細なAg相が分散しているのが観察された。Tcは35Kであり、粉碎する前の

バルク材の値と同じである

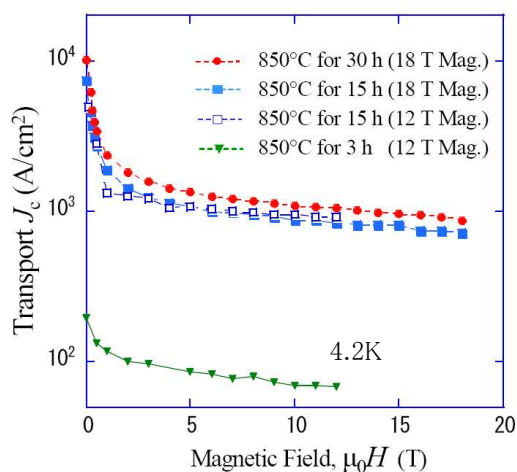


図8 4.2Kにおける臨界電流密度の磁界依存性。

次に本線材の臨界電流密度Jcを、4.2K、磁界中において通常四端子抵抗法で測定した。電流、電圧端子は線材の銀シース材に直接ハンダ付けすることにより取り付けられた。電圧端子の間隔は10mmとした。図7には、850°Cで30分間熱処理をした線材について、様々な磁界中で測定した電圧-電流曲線を示す¹⁵⁾。図からわかるように電流-電圧曲線においては、抵抗ゼロから抵抗状態へのシャープな転移が認められ、これより超伝導コアとAgシース材との電気的接触は良好であることがわかる。また本線材においては質的にも均一な超伝導コアが形成されていると推察できる。臨

界電流Icを定義するクライテリオンとして1μV/cmを採用すると、自己磁界中のIcは60.7Aと高い値が得られた。しかしながらIcの磁界依存性は図に示したようになりに大きく、18Tの磁界中では5.2Aにまで大きく減少することがわかった。

次にIcを超伝導コアの断面積で除して臨界電流密度Jcを求めた。850°Cで3、15、ならびに30時間の熱処理をした線材のJcの磁界依存性を図8に示す¹⁵⁾。3時間熱処理した線材の磁界中のJcは100A/cm²以下と他の線材に比べて大きく劣るが、これは熱処理時間が短いため122結晶粒同士の結合が十分強固になっていないためと考えられる。一方、15時間ならびに30時間熱処理した線材では、遥かに高いJcが得られることがわかった。15時間熱処理した線材では、最初に12T超伝導マグネットを用いてIc測定を行い、その約1週間後にさらに18T超伝導マグネットを用いて測定を行ったが、両者は良く一致しており、これより1週間の間に線材の劣化等は起きていないことがわかった。30時間の熱処理をした線材は最も高いJcを示し、その値は自己磁界中で1.01x10⁴A/cm²であった(Ic=60.7A)。この値は鉄系超伝導線材としては、論文15の発表時点で最も高い値であった。

しかしながら、Jcはいずれも磁界が高くなるとともに急激に低下し、その後さらに磁界が高くなるとともにJcは緩やかに低下するようになるが、これは図5で述べたようにこの鉄系超伝導体が非常に高い上部臨界磁界を有することから説明できる。同様なJcの振る舞いは他の鉄系超伝導線材でも観測されている。10TにおけるJcは、30時間の熱処理をした線材が最も高く1.1x10³A/cm²が得られた。この値も当時としては鉄系線材として最高の値である。

このように、本実験で鉄系超伝導線材としては優れた J_c 特性を得ることに成功したが、実用的な観点からはまだまだ不十分である。特に磁界中の J_c が低い点が問題である。これは超伝導結晶粒の結合性に問題があると考えられ、結晶粒の配向化など、今後はこの結合性を改善する手法について更に研究を進める必要がある。

§ 3. 研究実施体制

(1)「合成・探索」グループ

研究者名

	氏名	所属	役職	参加時期
○	室町 英治	(独)物質・材料研究機構	理事	H20.10～
	山浦 一成	(独)物質・材料研究機構 超伝導材料センター	主幹研究員	H20.10～
	Alexei A. Belik	(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス 研究拠点	独立研究員	H20.10～
*	Youguo Shi	(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス 研究拠点	NIMS ポスドク	H20.10～H22.8
*	Shan Yu	(独)物質・材料研究機構 超伝導材料センター	研究業務員	H22.9～H23.3

研究項目

・新物質探索

鉄、銅、コバルト等の砒素化物、セレン化物についての常圧、高圧下における探索実験を遂行する。既知超伝導物質に不純物ドーピングを行い、不純物置換が超伝導に与える影響を明らかにし、超伝導の発現メカニズムに関する情報を提供する。

・高品質多結晶・単結晶試料作製

AFe_2As_2 (122 系, A:アルカリ土類) 系超伝導体等について良質試料の取得と詳細な物性評価を行う。種々の既知超伝導体について高圧合成法を用いて、良質試料を十分な量取得する手法を検討する。

(2)「線材化」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	熊倉 浩明	(独)物質・材料研究機構 超伝導材料センター(現強 磁場ステーション)	センター長 (ステーション長)	H20.10～
	松本 明善	(独)物質・材料研究機構 超伝導材料センター(現超 伝導線材ユニット)	主任研究員	H20.10～
*	戸叶 一正	(独)物質・材料研究機構 超伝導材料センター(現強 磁場ステーション)	研究業務員	H20.10～

研究項目

・短尺線材の作製

T_cが高い(Ba,K)Fe₂As₂超伝導体について、原材料の混合粉末、あるいはあらかじめ作製した超伝導体の粉末を金属管に充填して加工・熱処理を行う Powder-In-Tube(PIT)法を適用して、長さが10センチメートル程度の短尺の丸線あるいはテープの試作を行い、線材への加工性の良否、超伝導コアの充填率、不純物などについて詳細に調べる。

短尺線材の特性評価

作製した線材について、微細組織と超伝導特性を評価し、PIT法で線材化を行う際の問題点を抽出する。特にシース材と超伝導コアとの密着性に注目して組織ならびに特性の解析を進める。臨界電流特性については、抵抗法ならびに磁化法の二つの方法で評価し、結晶粒間の弱接合の程度を予測し、弱接合が認められる場合についてはこれを克服する手法について考察する。

§ 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) 1件、国際(欧文) 14件):

未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国際(欧文)1件)

論文詳細情報

1. N. Kaurav, Y. T. Chung, Y. K. Kuo, R. S. Liu, T. S. Chan, J. M. Chen, J.-F. Lee, H.-S. Sheu, X. L. Wang, S. X. Dou, S. I. Lee, Y. G. Shi, A. A. Belik, K. Yamaura and E. Takayama-Muromachi, “Crystal structure, electronic and thermal properties of TbFeAsO_{0.85}” Appl. Phys. Lett. 94, 192507 (2009), DOI: 10.1063/1.3136764.
2. Y. G. Shi, S. Yu, A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, Y. Hata, H. Yasuoka, K. Yamaura and E. Takayama-Muromachi, Superconducting properties of the oxygen-deficient iron oxyarsenide TbFeAsO_{1-δ} from underdoped to overdoped compositions, Phys. Rev. B 80, 104501 (2009), DOI:10.1103/PhysRevB.80.104501.
3. V. P. S. Awana, Anand Pal, Arpita Vajpayee, R. S. Meena, H. Kishan, Mushahid Husain, R. Zeng, S. Yu, K. Yamaura and E. Takayama-Muromachi, Superconductivity in SmFe(1-x)Co(x)AsO (x=0.0-0.30), J. appl. Phys. 107, 09E146 (2010), DOI: 10.1063/1.3366601.
4. V. P. S. Awana, Anand Pal, Arpita Vajpayee, Monika Mudgel, H. Kishan, Mushahid Husain, R. Zeng, S. Yu, Y. F. Guo, Y. G. Shi, K. Yamaura and E. Takayama-Muromachi, Synthesis and physical properties of FeSe(1/2)Te(1/2) superconductor, J. Appl. Phys. 107, 09E128 (2010), DOI: 10.1063/1.3366602.

5. V. P. S. Awana¹, I. Nowik, Anand Pal, K. Yamaura, E. Takayama–Muromachi and I. Felner, Magnetic phase transitions in SmCoAsO, Phys. Rev. B 81, 212501 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevB.81.212501.
6. Y.F. Guo, Y.G. Shia, S. Yu, A.A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, Y. Hata, H. Yasuoka, K. Yamaura and E. Takayama–Muromachia, Tight relation between the oxygen deficiency and T_c in LaFeAsO_{1- δ} , Physica C, 470, 438 (2010), DOI:10.1016/j.physc.2009.10.033.
7. Y.F. Guo, Y.G. Shi, S. Yu, K. Yamaur and E. Takayama–Muromachi, Spin–glass behavior of the NiAs–type Fe(1.5)Sb prepared under high–pressure, Physica C, 470, 428 (2010), DOI:10.1016/j.physc.2009.10.065.
8. K. Togano, A. Matsumoto and H. Kumakura, Critical properties of a dense polycrystalline (Ba, K)Fe₂As₂ superconductor prepared by a combined process of melting and deformation, Superconductor Science and Technology 23 (2010) 045009, DOI: 10.1088/0953-2048/23/4/045009.
9. 戸叶一正、松本明善、熊倉浩明、(Ba,K)Fe₂As₂ 超伝導体の高密度多結晶試料の合成とその臨界特性、日本金属学会誌 23 巻 第 7 号(2010)045009.
10. J.J. Li, Y.F. Guo, S.B. Zhang, S. Yu, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, and E. Takayama–Muromachi, Non–magnetic impurity effect on the optimally carrier doped superconductor BaFe_{1.87}Co_{0.13}As₂ prepared at ambient pressure, Physica C, 471, 213 (2011), DOI: 10.1016/j.physc.2011.01.002.
- *11. Y. F. Guo, Y. G. Shi, S. Yu, A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Kobayashi, I. Nowik, I. Felner, V. P. S. Awana, K. Yamaura, and E. Takayama–Muromachi, Large decrease in the critical temperature of superconducting LaFeAsO_{0.85} compounds doped with 3% atomic weight of nonmagnetic Zn impurities, Phys. Rev. B, 82, 054506, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.054506.
(アピールポイント: 高圧合成による高品質試料についての実験により、非磁性元素である Zn を 3% 程度ドーピングすることにより、超伝導が完全に消失することを初めて明らかにした。)
12. S. B. Zhang, Y. F. Guo, Y. G. Shi, S. Yu, J. J. L, X. X. Wang, M. Arai, K. Yamaura, and E.

Takayama-Muromachi, Magnetic and electrical properties and carrier doping effects on the Fe-based host compound $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, Phys. Rev. B 83, 024505, 2011. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.024505.

- *13. Jun Li, Yanfeng Guo, Shoubao Zhang, Shan Yu, Yoshihiro Tsujimoto, Hiroshi Kontani, Kazunari Yamaura, and Eiji Takayama-Muromachi, Linear decrease of critical temperature with increasing Zn substitution in the iron-based superconductor $\text{BaFe}_{1.89-2x}\text{Zn}_{2x}\text{Co}_{0.11}\text{As}_2$, Phys. Rev. B, 84, 020513, (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.020513.
(アピールポイント: 高圧合成による高品質試料についての実験により、非磁性元素である Zn をドーピングすることにより、122 型鉄系超伝導体システム、 $\text{BaFe}_{1.89-2x}\text{Zn}_{2x}\text{Co}_{0.11}\text{As}_2$ においても、 T_c が直線的に低下することを初めて明らかにした。)

14. S. Kitagawa, Y. Nakai, T. Iye, K. Ishida, Y. F. Guo, Y. G. Shi, K. Yamaura and E. Takayama-Muromachi, Nonmagnetic pair-breaking effect in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{AsO}_{0.85}$ studied by ^{75}As and ^{139}La NMR and NQR, Phys. Rev. B, 83, 180501 (2011), DOI: 10.1103/PhysRevB.83.180501.

- *15. K. Togano, A. Matsumoto and H. Kumakura, Large Transport Critical Current Densities of Ag Sheathed (Ba,K)Fe₂As₂+Ag Superconducting Wires Fabricated by an Ex situ Powder-in-Tube Process, Applied Physics Express 4(2011)043101. DOI: 10.1143/APEX.4.043101.
(アピールポイント: *Ex situ* 法を採用することにより、超伝導結晶粒の結合性を改善することが可能となり、鉄系超伝導線材としては、世界最高の臨界電流密度を達成した。)

16. K. Togano, A. Matsumoto and H. Kumakura, Fabrication and Transport Properties of Ex-situ Powder-in-tube (PIT) Processed (Ba,K)Fe₂As₂ Superconducting Wires, Solid State Communications, accepted.

(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

超伝導体の合成、探索に関しては、我々の特徴的な手法である高圧合成を活用することで、種々の良質の鉄系超伝導体の取得、評価を行うことができた。残念ながら新たな超伝導体の発見には至らなかったが、酸素欠損や不純物のドーピングを確実にコントロールしつつ行うことには成功し、

酸素欠損や不純物が超伝導に与える効果を定量的に明らかにできた。この結果は、鉄系超伝導体のメカニズムを議論する上で、重要なデータであると考えている。今後とも、高圧下での探索を継続することで、新たな高い T_c の超伝導体の開発が期待できると考えている。

一方、線材化基礎研究においては、PIT法により、 $(Ba,K)Fe_2As_2$ 線材の試作を進め、鉄系線材としては当時として世界最高の臨界電流密度を達成することが出来た。また、PIT法による鉄系線材の材料組織を調べ、臨界電流密度と微細組織の関係についての知見も得た。さらに今回得られた線材では上部臨界磁界だけでなく実用的に重要な不可逆磁界も非常に高いことが明らかとなり、様々な応用が考えられる強磁界マグネット用の線材として有望であることがわかった。以上により、当初の目的は達成されたと考えている。しかしながら社会に役立つ実用線材を作製する、という観点からは問題点も明らかとなった。すなわち通常のPIT法で作製した線材においては、結晶粒同士の接合性が十分ではないという点である。この接合性を改善するためには結晶粒の配向化が必要であると思われるが、この点では鉄系超伝導材料は高温酸化物超伝導材料に類似している。しかしながら今回作製した鉄系線材は、結晶方位がランダムであってもかなり大きな超伝導電流が流れており、両者の T_c の違いを考慮すれば、鉄系超伝導材料における粒界の弱接合の問題は高温酸化物ほどには深刻でないように見える。今後の研究においては、不純物等の低減によって、結晶方位がランダムであっても臨界電流密度をどこまで向上させることができるかを見極めるとともに、構造解析により結晶粒界の接合性を評価し、その知見に基づいた結晶粒の接合性の改善が重要であろう。

(5-2) その他

TRIPは鉄系超伝導体の発見を受けて、迅速に立ちあげていただいたプロジェクトであり、世界との競争の下での研究の推進に非常に役に立った。この場を借りて、関係各位に謝意を表したい。また、プロジェクトのルールや運営は非常に合理的であり、煩雑な事務を最小限にして、研究に専念することができた。この点でも感謝したい。