

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「鉄ニクタイト系層状超伝導体の電子状態相図の完成」

**研究終了報告書**

氏名 神原 陽一

所属・役職 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科・専任講師

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

鉄ニクタイト系層状超伝導体は 6 種類以上の構造が発見されており、各物質それぞれについて、超伝導発現機構を決定する上で重要な磁性相と超伝導相の共存・非共存に関する研究が盛んに行われている。SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (Sm-1111 系)は比較的早い時期に報告がなされたにも関わらず、(i) 単相・均一組成の結晶を得ることが困難であり、(ii) 単位格子中に二種類以上の磁性イオンを有していたことから、磁性相と超伝導相の共存・非共存に議論のある状態であった。本課題は単相・均一組成の試料合成方法確立、同一試料に対する空間的、エネルギー的に様々なスケールでの結晶構造評価、電気測定、磁気測定、元素選択的な内部磁場測定を行うことで SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の電子磁気状態相図を完成させ、磁性相と超伝導相の共存・非共存の議論を解決した。さらに、得られた知見を Powder in tube (PIT)法による超伝導線材の開発に応用した。

平成 20 年度は旧所属である ERATO SORST から継続した研究として Fe 系高温超伝導体の内もつとも高い  $T_c$  を示す LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (Ln = La, Sm)の電子状態相図の完成を目的として、試料合成、物性測定を行った。また研究環境の立ち上げを行った。

平成 21 年度は得られた試料に対する電気抵抗率測定、磁化率測定、低温結晶構造解析、体積ベガード則による F 濃度(x)の定量、<sup>57</sup>Fe メスバウワ分光(MS)、<sup>149</sup>Sm 核共鳴前方散乱スペクトル(NRFS)を測定し SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の電子・磁気状態相図を完成させ、原著論文として報告した。

平成 22 年度は東京工業大学応用セラミックス研究所研究員から慶應義塾大学理工学部専任講師への転職に伴い、研究設備の移動、および研究環境の再立ち上げを行った。

平成 23 年度は SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> を ex-situ PIT 法により線材化し、輸送臨界電流密度(Transport  $J_c$ ) ~ 4000 A/cm<sup>2</sup> のデバイスの作製に成功した。この値は単結晶などで観察される Transport  $J_c$  の最大値に比べ 2-3 ケタ程度小さいが、2011 年 12 月現在、混合アニオン型の超伝導体 (Sm-1111 系など)としては最も高い値である。さらに、PIT 法に用いるシース材の探索を行った。

結晶構造相転移と超伝導転移の関係をより詳しく調べるため、微視的な測定として Scanning tunneling spectroscopy (STS)を測定した結果、超伝導ギャップが電気測定と矛盾せず観察された。また 22-94 meV の擬ギャップの存在が明らかになった。

SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の結晶構造中の局所構造(FeAs 層)と電子構造の相関を Fe-K 端、As-K 端 X 線吸収スペクトルの X 線吸収端微細構造解析(EXAFS)、X 線吸収端近傍構造解析(XANES)により明らかにした。超伝導を示す SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の Fe-As 結合の平均二乗変位、すなわち格子の局所的な歪みの温度依存性を確認した。これはフッ素ドーパ(電子ドーパ)による格子の局所歪み、すなわちポーラロンと超伝導転移温度 ( $T_c$ )の強い相関を示す。XANES より FeAs 層の Fe d 電子と As p 電子の低温での再配分が確認された。SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の光学コヒーレントフォノンの時間分解測定を行い、キャリア・フォノンの相互作用による正のチャープ(振動数変化、この場合は振動数は増大)の存在を A<sub>1g</sub>(Sm)モードについて世界に先駆けて報告した。

本研究では鉄ニクタイト系層状超伝導体の電子磁気状態相図の完成と超伝導線材の開発を行った。今後は数 nm 程度の局所的な磁気秩序が議論の対象となると考えられる。

## (2) 顕著な成果

### ① SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の電子・磁気状態相図の確定

概要: SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の結晶と磁性の電子状態相図を作成した. 非ドープの SmFeAsO は 144 K 以下で反強磁性体であり、Fe あたり 0.34 $\mu_B$  の磁気モーメントを示すことが明らかにした. SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> における超伝導と Fe の反強磁性磁気格子と超伝導相は共存しない.

### ② SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> を使用した超伝導線材の作製

概要: SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の超伝導線材を ex situ Powder in tube 法 (合成された超伝導粉末を加工しやすいシース材に入れた後、圧延、線引きを施しケーブル状にする方法)により作製した. 反応性固相バインダー法と名付けた手法を導入し 4.2 K で臨界電流密度 4000 A/cm<sup>2</sup> を記録した.

### ③ 鉄系超伝導体 SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の線材化に必要なシース材の検討

概要: 鉄系高温超伝導体 SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> を超伝導線材として応用する際に最適なシース材(脆い超伝導体の周囲を加工の容易な金属で覆う Powder in tube 法で使用する金属材料)を調べ、1000 °C の熱処理下では銅がシース材として有力な候補であることを明らかにした.

## §2. 研究実施内容

**【目的】**層状オキシブニクタイト LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Gd...)は、鉄系高温超伝導体の内もつとも高い  $T_c$  を示す化合物である. LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の内、Ln = La, Ce, Pr, Nd は F 濃度 ( $x$ ) の上昇とともに Fe の反強磁性転移温度 ( $T_N$ ) が消失し、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が現れる. すなわち、Fe の反強磁性と超伝導転移は同一の化学組成では共存しないと報告されていた. [例えば Jun Zhao, et al, Nature Materials 7, 953 - 959 (2008)] 一方、SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> は、最高の  $T_c$  を示す化学組成、及び Fe の磁性と超伝導の共存・非共存に関して競合する報告が存在していた. この競合の解消を目指し LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (Ln = La, Sm) の多結晶試料を合成し、バルク、及び微視的な電子状態・磁気状態・格子状態の測定を元素選択的に行うことで信頼性の高い電子・磁気状態相図を得ることを目的とした. 研究の進捗によっては得られた相図を基に、臨界磁場、臨界電流に優れた化学組成を有する多結晶粉末を利用した超伝導線材の作製を行う.

**【方法】**多結晶試料は固相反応法にて作成した. 電気抵抗率は4端子法を用いて行った. 磁化測定は PPMS VSM オプションを用いて行った. ゼーベック係数は定常法を用いて測定した. <sup>57</sup>Fe メスバウワ分光と <sup>149</sup>Sm 核共鳴前方散乱(NRFS)を用いて Sm と Fe の元素選択的な磁気測定を行った. 同一試料に対して SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> における結晶構造相転移、磁気転移、及び  $T_c$  の相関を明らかにした. 超伝導ギャップの大きさを定量するために STM を用いたスキャニングトンネル分光

(STS)による超伝導ギャップ( $\Delta_{sc}$ )の定量を行った. 静的な結晶構造に見ならず、結晶中の局所構

造の動的な変化を観察するために XAS による SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の電子・格子の局所構造解析を行った. <sup>75</sup>NMR 測定による LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の高圧下での  $T_c$  を定量した. SmFeAsO<sub>0.925</sub>F<sub>0.075</sub> の光学コヒーレントフォノン測定・解析しキャリアとフォノンの相関を調べた. 鉄ニクタイト系層状超伝導体の電

子状態相図の完成が可能な範囲でなされた後、新規材料による超伝導基盤技術の情報を得るために超伝導線材を Powder in tube (PIT)法で作製した。また、シーす材候補の金属と  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  との界面の反応性を EPMA を使用して定量分析した。

【結果】  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0$ ) の  $\rho$ - $T$  カーブは  $\sim 144$  K 付近に kink ( $\sim T_{\text{anom}}$ ) が存在し、F 濃度 ( $x$ ) の上昇とともに、 $T_{\text{anom}}$  は低温にシフトし、 $x = 0.045$  にて消失すると同時にバルク超伝導を示した。 $x \sim 0.04$  近傍の試料の超伝導相は、空間的に不均一に分布し存在しており、バルク超伝導を示さなかった。 $x > 0.046$  の組成で ゆるやかな  $T_{\text{anom}}$  が現れ、 $x$  とともに上昇した。すなわち、 $\delta T_{\text{anom}}/\delta x$  の符号は  $x = 0.045$  を境に負から正に変化した。 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  のメスバウワスペクトルは室温ではいずれも常磁性的な1つの吸収線を示した。 $x = 0$  のメスバウワスペクトルは  $T < 140$  K 以下で明らかな磁気分裂を示し、試料に含まれる Fe は反強磁性に磁気秩序化した。これに対し、 $x = 0.069$  の試料は  $T > 4.2$  K でも常磁性状態であった。 $x = 0.045$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウワスペクトルの吸収線の半値幅は、30 K 以下で温度の低下とともに増加した。しかしながらクリアな磁気分裂は 4.2 K まで生じなかった。

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 0.069$ ) の  $^{149}\text{Sm}$  NRFS 時間分解スペクトルは 100 K にていずれもダイナミカルビートを示した。  $T = 4.5$  K ではいずれもダイナミカルビートに量子ビートの重なった挙動を示した。すなわち、試料に含まれる Sm はいずれも 4.5 K では反強磁性に秩序化した。

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.045$ ) の STS により  $\Delta_{\text{sc}}$  は  $\sim 9$  meV と求めた。擬ギャップ構造が高バイアス側に観測された。

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  格子の局所構造(FeAs 層)と電子構造の相関を Fe-K 端、As-K 端 X 線吸収スペクトルの X 線吸収端微細構造解析(EXAFS)、X 線吸収端近傍構造解析(XANES)により明らかにした。超伝導を示す  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の Fe-As 結合の平均二乗変位、すなわち格子の局所的な歪みの温度依存性により、 $T_c$  付近で平均二乗変位が増大することを確認した。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の  $T_c$  は圧力印加により極大を示した。オーバードープ(OD)域試料( $x = 0.14$ )は圧力印加による  $1/T_1T$  ( $E_f$  付近の状態密度に正比例)の上昇を示した。アンダードープ(UD)域試料( $x=0.08$ )は、 $T_c$  以上の温度域でリニアな  $1/T_1T$  の温度依存を示した。また UD 試料のキュリーワイス的な温度依存は圧力印加により強められた。核スピン格子緩和率( $1/T_1$ )の結晶異方性を超伝導体  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 、及びストライプ型反強磁性体  $\text{LaFeAsO}$  に対して調べたところ、常伝導領域の  $1/T_1T$  の温度依存性は  $x = 0.07$  と  $x = 0.11$  の間で同程度存在するのに対し過剰ドープ域である  $x = 0.14$  ではほとんど存在しなかった。


$\text{SmFeAsO}_{0.925}\text{F}_{0.075}$  の光学コヒーレントフォノンを電気光学(EO)測定し、格子に由来する  $B_{1g}(\text{Fe})$  モード、 $A_{1g}(\text{Sm})$ 、及び  $A_{1g}(\text{As})$  をフェムト秒の分解能で得た。光学フォノンの強度と励起したコヒーレントフォノンの寿命(緩和時間)を定量した結果、 $A_{1g}(\text{Sm})$  モードに関してはキャリア・フォノンの相互作用による正のチャープ(振動数変化、この場合は振動数は増大)の存在を確認した。

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  を使用した超伝導線材を反応性固相バインダーを用いた ex-situ PIT 法により作製した。シーす材として Ag を使用した。得られた線材は NIMS の高磁場センターにて磁場中電気抵抗率を測定し、Transport  $J_c \sim 4000$  A/cm<sup>2</sup> を示した。得られた線材は  $H = 14$  T の高磁場下でも

ゼロ抵抗を示した。

SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>とシーす材候補を使用した structure-enveloped-by-metal samples (SEMSs)を作製し、1000 °C での反応を観察したところ、Cu で最も界面に生じる異相が少なくなることが分かった。

【結論】以下の結論を得た。

(1) SmFeAsO は 144 K ( $T_{\text{anom}}$ ) で高温側の正方晶から低温側の斜方晶への結晶構造相転移を示す。この構造相転移は反強磁性転移を伴い SmFeAsO に含まれる Fe は  $T_{\text{anom}} \sim 140$  K 以下で反強磁性秩序化する。Fe イオン 1 つあたりの磁気モーメントは  $0.34 \mu_{\text{B}}$  である。SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の  $T_{\text{anom}}$  は F 濃度 ( $x$ ) の増加とともに低下し、 $x = 0.045$  にて消失する。結晶構造相転移を伴う  $T_{\text{anom}}$  の消失と同時に超伝導相が生じる。 $x = 0.083$  にて超伝導転移の  $T_c$  (オンセット)は 55.6 K まで上昇する。これらの成果は Fe の磁性相と超伝導相は共存しないことを示す。<sup>149</sup>Sm NRFS 測定により  $x = 0, 0.069$  の試料の Sm 磁気格子のネール温度はそれぞれ 5.6 K, 4.5 K であることがわかった。Sm イオン 1 つあたりの磁気モーメントは  $0.74 \mu_{\text{B}}$  となった。すなわち、Sm の磁性は超伝導相と共存することが分かった。実験的に得られた相図を  に示す。<sup>2</sup>

(2) UD 域の超伝導を示す SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の <sup>57</sup>Fe MS 測定により、UD 域の SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> 中の Fe は長距離秩序は示さないが、有限の内部磁場が空間的に分布した状態であることが分かった。すなわち、UD 域では  $T_c$  と  $T_N$  (鉄の長距離秩序)は共存しないことを示している。SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> では Fe の超伝導状態と長距離秩序は共存せず、その境界 F 濃度は  $x = 0.040$  付近にあると結論した。<sup>2</sup>

(3) SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の FeAs<sub>4</sub> の動的な局所歪みの増大する温度(ポーラロンの多く存在する温度)は超伝導転移温度  $T_c$  と良く一致する。FeAs 層の Fe d 電子と As p 電子は低温で再配分する。<sup>3</sup>

(4) SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の光学コヒーレントフォノンの測定を行い、キャリア・フォノンの相互作用による正のチャープ(振動数変化、この場合は振動数は増大)の存在を明らかにした。<sup>10</sup>

(5) LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の OD 域と UD 域の挙動の相違は、ホールと電子の両ポケットを仮定した場合、OD 域でのホールポケットの消失を示す。<sup>4</sup>

(6) LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の結晶異方性・組成変化・外部圧力の変化に伴うフェルミ準位付近の状態密度の変化を <sup>57</sup>As NMR の信号から明らかにした。LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の局所磁気秩序・または磁気ゆらぎの消失した試料の内に最大の  $T_c$  を示す最適(F)ドーパ量の試料は得られていることが確認された。<sup>6</sup>

(7) 核スピン格子緩和率( $1/T_1$ )の結晶異方性を超伝導体 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>、及びストライプ型反強磁性体 LaFeAsO に対して明らかにした。常伝導領域の  $1/T_1T$  の温度依存性は、 $x = 0.07$  と  $x = 0.11$  の間で同程度存在するのに対し、過剰ドーパ域である  $x = 0.14$  ではほとんど存在しない。この異方性の濃度変化はホール、電子型フェルミ面間のネスティングにより生じた局所磁気秩序と  $T_c$  との相関を示唆している。LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> ( $x = 0-0.14$ )の核スピン格子緩和率( $1/T_1$ )の圧力依存性(0-3 GPa)はいずれも圧力下での  $T_c$  上昇を示し、 $x = 0-0.10$  の F 濃度域では反強磁性ゆらぎの上昇を示す。一方、過剰 F ドーパ( $x = 0.14$ )濃度では反強磁性揺らぎは消失しているにもかかわらず、圧力印加による  $T_c$  増加は最も大きい。すなわち反強磁性的な磁気ゆらぎの増加と超伝導転移温度の増加の相関は小さいことがわかった。<sup>8</sup>

(8) SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>の超伝導線材を ex situ Powder in tube 法(合成された超伝導粉末を加工しやす

いシーす材に入れた後、圧延、線引きを施しケーブル状にする方法)により作製した.反応性固相バインダー法と名付けた手法を用いて作製した線材は 4.2 K で臨界電流密度 4000 A/cm<sup>2</sup> を記録した. 得られた線材の断面を図 2 に示す.<sup>12</sup>

(9) 鉄系高温超伝導体 SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> を超伝導線材として応用する際に最適なシーす材(脆い超伝導体の周囲を加工の容易な金属で覆う Powder in tube 法で使用する金属材料)を調べ、1000 °C の熱処理下では銅がシーす材として有力な候補であることを明らかにした.<sup>13</sup>

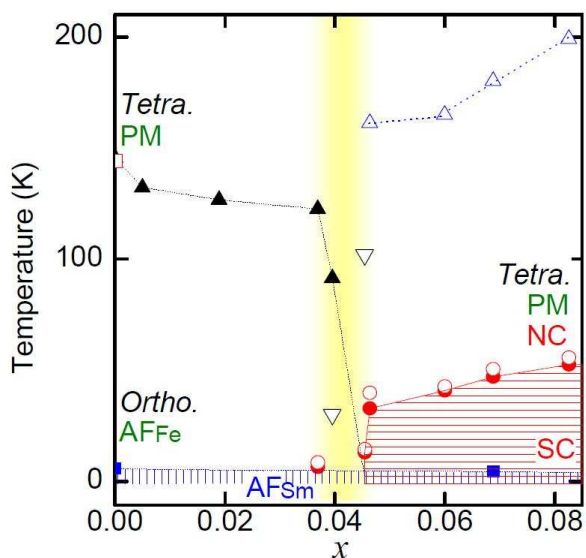


図 1. SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> の電子磁気状態相図. PM: 常磁性相, NC: 常伝導相, SC:超伝導相, AF<sub>Sm</sub>: Sm の反強磁性相, AF<sub>Fe</sub>:Fe の反強磁性, x~0.04 付近の黄色領域は電氣的性質が不均一な組成域を示す.

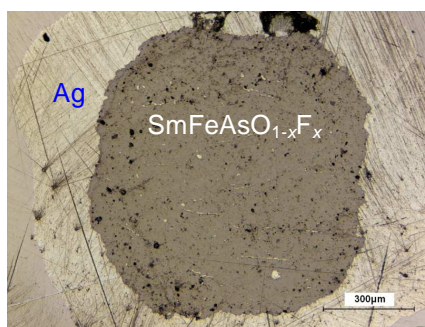


図 2. SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> を使用した超伝導線材の断面図.

【特記事項】 一連の研究は、阿藤敏行、細野秀雄、中村一隆（東京工業大学応用セラミックス研究所；主に試料作製、レーザ分光）、平野正浩（東京工業大学フロンティア研究センター；主に試料作製）、瀬戸誠、北尾真司、小林康浩（京都大学原子炉実験所；主にメスバウワフ分光・放射光による核共鳴散乱）、Jung Eun Kim（高輝度光科学研究センター利用研究促進部門；主に核共鳴散乱や放射光 X 線結晶構造解析）、高田昌樹、加藤健一（理化学研究所放射光科学総合研究センター；主に放射光 X 線結晶構造解析）、大柳宏之（産業技術総合研究所光技術研究部門；主に X 線吸収分光）、市村晃一、丹田聡（北海道大学大学院工学研究科；主に STM による電子トンネル分光）、小田研（北海道大学大学院理学研究科；主に STM による電子トンネル分光）北島正弘（防衛大学、主にレーザ分光）、片山郁文、武田淳（横浜国立大学、主にレーザ分光）、高橋博樹、岡田 宏成（日本大学文理学部；主に高圧電気測定）、石田憲二（京都大学理学部；主に低温 NMR 測定）、藤原直樹（京都大学人間・環境学研究科；主に高圧下 NMR

測定), 仲島康行, 為ヶ井強 (東京大学, 主に磁気光学効果による  $J_c$  測定), 尾崎壽紀, 高野義彦, 熊倉浩明 (NIMS, 主に超伝導線材の作製補助), 的場正憲(慶應義塾大学, 主に超伝導線材の評価)との共同研究等により進められたものである。(敬略省)

### § 3. 研究実施体制

(個人型研究のため記載なし)

### § 4. 成果発表等

#### (4-1) 原著論文発表

- ① 発表総数(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 13 件):
- ② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0 件、国際(欧文) 2 件)
- ③ 論文詳細情報
  1. Satoru Matsuishi, Yasunori Inoue, Takatoshi Nomura, Yoichi Kamihara, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono; Effect of 3d Transition Metal Doping on the Superconductivity in Quaternary Fluoroarsenide  $\text{CaFeAsF}$ , *New Journal of Physics*, Vol. **11**, 025012 (2009) DOI:10.1088/1367-2630/11/2/025012
  2. \*Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, and H. Hosono, Electronic and magnetic phase diagram of superconductors,  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , *New Journal of Physics*, Vol. **12**, 033005 (2010) DOI: 10.1088/1367-2630/12/3/033005  
 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の結晶と磁性の電子状態相図を粉末 X 線回折,  $^{57}\text{Fe}$  メスバウワースペクトル(MS),  $^{149}\text{Sm}$  核共鳴散乱スペクトル(NRFS)の解析を用いて作成した。Fe の超伝導と Sm の反強磁性磁気格子は共存するのに対し, Fe の反強磁性磁気格子と超伝導相は共存しない。
  3. C. J. Zhang, H. Oyanagi, Z. H. Sun, Y. Kamihara, and H. Hosono, Electronic and lattice structures in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  probed by  $x$ -ray absorption spectroscopy, *Physical Review B*, Vol. **81**, 094516 (2010) DOI: 10.1103/PhysRevB.81.094516
  4. T. Nakano, N. Fujiwara, K. Tatsumi, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Enhancement of the critical temperature of the pnictide superconductor  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  studied via  $^{75}\text{As}$  NMR under pressure, *Physical Review B*, Vol. **81**, 100510 (2010) DOI:10.1103/PhysRevB.81.100510
  5. Y. Kawashima, K. Ichimura, T. Kurosawa, M. Oda, S. Tanda, H. Takahashi, H. Okada, Y. Kamihara, and H. Hosono, Electron Tunneling using STM/STS on Iron Based Oxypnictides, *Physica C: Superconductivity*, Vol **470**, 5315 (2010) DOI:10.1016/j.physc.2009.12.066
  6. Shunsaku Kitagawa, Yusuke Nakai, Tetsuya Iye, Kenji Ishida, Yoichi Kamihara, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono, Stripe antiferromagnetic correlations in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  probed by  $^{75}\text{As}$  NMR, *Physical Review B*, Vol. **81**, 212502 (2010). DOI:10.1103/PhysRevB.81.212502

7. T. Tamegai, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, Y. Kamihara, and H. Hosono, Inter-granular current in iron-oxypnictide superconductors, *Physica C: Superconductivity* 470, 993-995 (2010). DOI:10.1016/j.physc.2010.05.018
8. T. Nakano, N. Fujiwara, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, H. Okada, and H. Takahashi, Magnetic fluctuations and superconductivity in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  under pressure as seen via  $^{75}\text{As}$  NMR, *Physical Review B*, Vol. 82, 172502 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.172502
9. N. Fujiwara, K. Tatsumi, T. Nakano, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono,  $^{75}\text{As}$ -nuclear magnetic relaxation on  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  under pressure, *Physica C*, Vol. 470, S347-S348 (2010) DOI: 10.1016/j.physc.2009.10.156
10. Hiroshi Takahashi, Yoichi Kamihara, Hiroaki Koguchi, Toshiyuki Atou, Hideo Hosono, Ikufumi Katayama, Jun Takeda, Masahiro Kitajima, and Kazutaka G Nakamura, Coherent optical phonons in the iron oxypnictide  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x=0.075$ ), *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 80, 013707 (2011). DOI: 10.1143/JPSJ.80.013707
11. N. Fujiwara, T. Nakano, H. Okada, H. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, NMR Study Under Pressure on the La1111 Pnictides,  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 24, 1145 (2011). DOI: 10.1007/s10948-010-1097-x
12. \*Masaya Fujioka, Tomohiro Kota, Masanori Matoba, Toshinori Ozaki, Yoshihiko Takano, Hiroaki Kumakura, and Yoichi Kamihara, Effective Ex-situ Fabrication of F-Doped  $\text{SmFeAsO}$  Wire for High Transport Critical Current Density, *Applied Physics Express*, Vol. 4, 063102 (2011) DOI: 10.1143/APEX.4.063102  
 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の超伝導線材をex-site Powder in tube 法により作成した。バインダーとしてフッ化サマリウム、砒化サマリウム、砒化鉄を少量使用したところ 4.2 K で臨界電流密度 4000  $\text{A}/\text{cm}^2$ の超伝導線材の作成に成功した。
13. \*M. Fujioka, M. Matoba, T. Ozaki, Y. Takano, H. Kumakura, and Y. Kamihara, Analysis of the interfacial microstructure for sheath materials of the ex-situ  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  (Sm-1111) wire, *Superconductor Science and Technology*, Vol. 24, 075024 (2011). DOI:10.1088/0953-2048/24/7/075024  
鉄系高温超伝導体 Sm-1111 を超伝導線材として応用する際に最適なシース材を調べ、1000 °Cの熱処理下では銅が最良のシース材であることを明らかにした。
14. S. Kitagawa, H. Ikeda, Y. Nakai, T. Hattori, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Metamagnetic behavior and Kondo breakdown in heavy-fermion  $\text{CeFePO}$ , *Physical Review Letters*, Vol. 107, 277002 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.277002
15. S. Okada, Y. Kamihara, N. Ohkubo, S. Ban, M. Matoba and T. Atou, Physical properties of the novel layered cobalt oxyphosphide  $\text{Sr}_2\text{ScCoPO}_3$ , *Journal of Physics: Conference Series*, 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

個人研究者として競争力を保ちつつ選択可能なアプローチとして 2005 年より研究経験のある鉄ニクタイト系層状超伝導体の多結晶粉末作製技術の向上を選択した。JST, TRiP の開始された 2008 年の時点で存在した論点は (i)  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  における反強磁性相と超伝導相の共存、非共存について相矛盾する報告の存在。 (ii) PIT 法による超伝導線材の開発で中国などの海外のグループが先行の2点であった。 (i)については2010年3月の原著論文<sup>2</sup>の発表で、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の  $T_c$  は  $x = 0.08$  付近で  $T_c$  (オンセット温度) 55.6 K に上昇することを報告した。 (ii)については、(i)で得た知見をもとに作製した  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の粉末にバインダーとして原材料を添加する工夫を行うことで粒間の weak link を減らすことができ、Transport  $J_c$  の測定が可能な超伝導線材を得た。得られた超伝導線材の  $J_c$  は 4000 A/cm<sup>2</sup> であった。<sup>12</sup> この値は単結晶に比べて 2-3 桁小さい値であるが、現在までに報告された  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の線材としては最も高い。これらの成果は、学術的に新規な結果に過ぎないが、反応性固相バインダーの組成を最適化することで、Transport  $J_c$  を 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> 程度まで引き上げること可能ならば既存の材料と競争可能なデバイスが得られる予想している。

今後の研究の展開としては  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  を使用したより高機能な超伝導線材の作製、及び鉄以外の遷移金属を含んだ超伝導体、特にクロムとマンガンを含んだ超伝導体の探索を価値の高いものと考えている。前者は応用上重要であり、後者は遷移金属の 3d 電子の運動を二次元的に制限し、磁性を取り除くと高温超伝導が発現するとの銅酸化物、鉄ニクタイト、ニッケルボロカーバイド、 $\text{NaCoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  等で得られた作業仮説に基づくアプローチである。