

減圧下液体窒素温度(63 K)を目指す鉄系高温超伝導体の探索

慶應義塾大学理工学部物理情報工学科

神原 陽一

1. はじめに

1986年の銅酸化物高温超伝導体の発見以来、極めて多くの研究者がより高温で超伝導を示す物質を探索し続けてきた。図1に様々な化合物群における最高の超伝導転移温度(T_c)の年度推移を示す。2014年の141 GPaの超高压下硫化水素における高温超伝導相の報告¹、2015年の水素化ランタンにおける150 GPaの超高压下高温超伝導相の報告²により、現在は、室温付近での超伝導相が超高压下においては存在可能であると信じられている。しかしながら、これらの超高压超伝導相は、地球の中心部で生じる程度の外部圧力を必要とするため、大気中・地表付近で使用可能なデバイスに応用することは困難である。

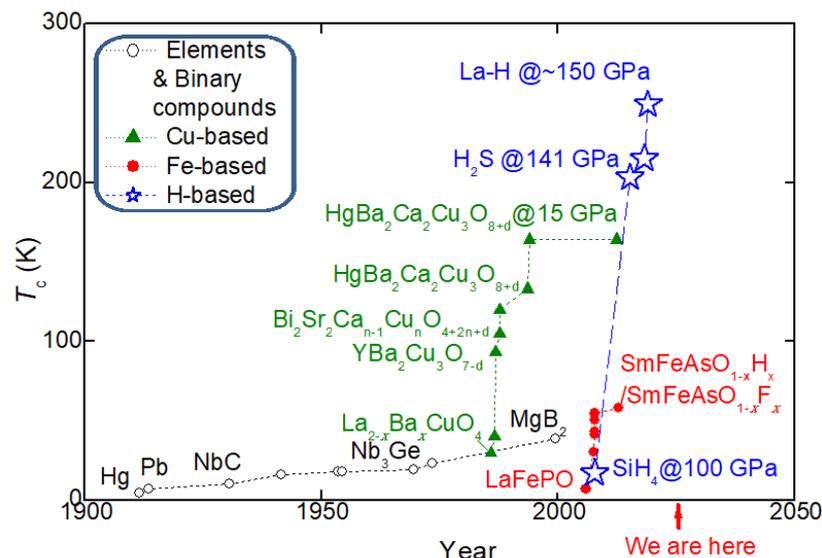


図1. 様々な化合物群における最高の超伝導転移温度(T_c)の年度推移

2025年現在、常圧下において液体窒素温度(77 K)以上の超伝導転移温度(T_c)を示す化合物は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ (YBCO)に代表される層状ペロブスカイト銅酸化物高温超伝導体(Cu-based SC)に分類される層状化合物のみである。

2018年よりYBCO系のテープ型の線材(Coated conductor)を高温超伝導電磁石として用いたトカマク型核融合炉を作製する試み(SPARC)が米国において進んでいる。³ 現在は、YBCO系のテープ型線材であるREBCO(YBCOのYを他の希土類(Rare Earth, RE)で部分置換した化合物の総称)線材を用いて、「20テスラを20Kで発生させる電磁石の作製」に成功している。YBCO系のCoated conductorは、臨界電流密度、上部臨界磁場、高温超伝導転移温度のいずれも他の物質に比べて高い値を示す。⁴

YBCOのCoated conductorは、基板となる金属上に複数の酸化物のエピタキシャル薄膜をバッファー層として積層した上に、YBCOのエピタキシャル厚膜を成長させる真空下の成膜プロ

セスにより作製される。この技術は極めて高度である。その反面、長尺の Coated conductor の作製は比較的高価なプロセスといえる。

SPARC で試作されたトロイダル型コイル(Toroidal Field Model Coil: TFMC)は、駆動中に高温超伝導電磁石生じるクエンチ(コイルに用いられた Coated conductor の超伝導相の一部が常伝導相に転移することでジュール熱が生じ、コイル全体に熱によるダメージが生じ、コイルが壊れる現象)が報告された。これは現状の超伝導線材においては、熱マネージメントの困難さが存在することを示唆する。⁵

「20 テスラを 20 K で発生させる電磁石の作製」を低コストで安定に作製するためのイノベーションには、長尺化が容易であり、コイル形状の加工に適した丸状線材を、Powder-in-tube(PIT)法と呼ばれる圧延プロセス⁶により作製するための材料探索と、クエンチに対して強い耐性を示す線材作製技術の開発が求められている。

補足ながら、YBCO 系の材料を用いて作製された丸状線材で、実用的な臨界電流密度を実現した研究例は、これまでに存在しない。一般的に銅酸化物高温超伝導体は、臨界電流密度の結晶学的な異方性が大きい。そのため、粒界を介した場合の粒間超伝導電流密度(J_c inter)は、粒内超伝導電流密度(J_c intra)に比べて数桁小さい値となることが知られている。2024 年の Geng らの報告では 4.2 K の自己磁場下において、丸形短尺線材において、デバイスとしての臨界電流密度(J_c)は 5.2 kA/cm² に達した。この J_c は、PIT 法により作製された丸形短尺線材としては極めて高いと考えられる。しかしながら、この J_c は、実用の J_c である 0.1 MA/cm² に比べて二桁小さい値にとどまる。

常圧下において、Cu-based に次ぐ、高い T_c を示す化合物は、鉄系高温超伝導体として知られる化合物の一つである SmFeAsO_{1-x}F_x (Sm1111)である。Sm1111 の T_c は 58 K に達すると報告された。⁸ Sm1111 の J_c intra は 2.5 K の自己磁場下において 2 MA/cm² に達する。⁹ Sm1111 は、「20 テスラを 20 K で発生させる電磁石の作製」可能性のある機能性材料と言える。

Sm1111 を用いた、PIT 法により作製された丸形短尺線材は、2011 年に 4.2 K の自己磁場下において 4.0 kA/cm² を超える J_c が報告された。¹⁰ その後、PIT 法の作製プロセス時に Sn を添加したテープ状の線材において 50 kA/cm² を超える J_c が報告された。¹¹ Sm1111 の PIT 法による超伝導線材の J_c は、この 2 件の報告以降、デバイスとしての J_c の向上は報告されていない。^{12,13}

一方、Sm1111 の酸素サイトに水素負イオンを部分置換した Coated conductor に関しては、エピタキシャル薄膜において J_c は 4.2 K の自己磁場下で 10 MA/cm² に達する向上が報告された。¹⁴ Sm1111 は酸素サイトに部分置換されるフッ素、または水素負イオンの量が増えるほど、臨界電流密度の結晶学的な異方性が小さくなることが報告された。^{15,16} この特徴は、Sm1111 の Sm を Nd に完全に置換した NdFeAsO (Nd1111)においても確認された。¹⁷

補足ながら、Sm1111 と同じく、鉄系高温超伝導体の母相として知られる BaFe₂As₂ に対して Fe サイトに Co を部分置換した組成の Coated conductor では 4 K の自己磁場下において $J_c \sim 1$ MA/cm² が報告された。¹⁸ BaFe₂As₂ に対して Ba サイトにカリウム(K)を部分置換した組成の PIT 法によるテープ状の短尺線材において、4.2 K の外部磁場 12 テスラ下において、 $J_c \sim 0.1$ MA/cm² が報告された。¹⁹ BaFe₂As₂ に対して Ba サイトに Na を部分置換した組成の PIT 法による丸形短尺線材において、4.2 K の自己磁場下において、 $J_c \sim 60$ kA/cm² が報告された。²⁰

これらの報告は、未だに、YBCO 系の Coated conductor の現状に比べて発展途上の成果である。しかしながら、同時に鉄系高温超伝導体が「20 テスラを 20 K で発生させる電磁石の作製」に必要な超伝導線材の原材料となる可能性を強く示唆するものである。

神原は、この研究で Sm1111 のさらなる高 T_c 化を試みた。この研究は鉄系高温超伝導体の応用分野の広げる事を目的とし、新たなフッ素源を用いて減圧下液体窒素温度 (63 K) を超える T_c を有する化学組成を探索した。

2. 研究の方法

鉄系高温超伝導体の内、複合アニオン層状化合物 (Mixed Anion Layered Compounds, MALCs) として知られる複数の化合物 (SmFeAsO を母相とした F-doped SmFeAsO、H-doped SmFeAsO、およびペロブスカイト関連層状化合物鉄系高温超伝導体 $Sr_2VFeAsO_{3-\delta}$ についての試料合成を行った。F-doped SmFeAsO の試料合成は固相反応を用いた。試料の結晶相、格子定数は粉末 X 線回折装置 Rigaku Rint2500 を用いて行った。X 線は Cu $K\alpha$ 線を用いた。試料の電気的性質は直流四端子法により測定した。試料の磁気的な性質は、カンタムデザイン社の Magnetic properties measurement system (MPMS) の機能である超伝導量子干渉磁束計 (Superconducting quantum interference device, SQUID) を用いて測定した。H-doped SmFeAsO の磁気光学効果を測定した。H-doped SmFeAsO の走査型電子顕微鏡と蛍光 X 線分析を併用した元素分析 (SEM-EDX) を行った。

3. 研究の結果

本研究の遂行の結果、鉄系高温超伝導体の内、最も高い超伝導転移温度 (T_c) を示す SmFeAsO を母相とする化合物群の内、H-doped SmFeAsO に着目し、磁気光学効果を用いて H-doped SmFeAsO の超伝導相に由来する J_c の試料表面における分布を 20 K、30 K、40 K、50 K で得た。²¹ 得られた磁気光学イメージと SEM-EDX の結果より、H-doped SmFeAsO の J_c の分布と、異相の分布の相関を明らかにした。²²

代表的な MALC である $Sr_2VFeAsO_{3-\delta}$ の磁気特性、電気的性質、電子磁気状態相図、および超伝導線材としての性質と可能性を報告した。²³

SmFeAsO を母相とする化合物群の内、F-doped SmFeAsO に着目し、合成プロセスにフッ素源として SmOF を使用することで、研究室内で従来使用していたフッ素源である SmF₃ を使用した場合に比べて、1.4 K 高い $T_c = 56.1$ K の T_c を示す試料を得た。²⁴ 得られた T_c は、過去に報告された 58.1 K に比べて低いが、Fujioka らの報告⁸ に比べて「仕込み組成における過剰なフッ素源」の使用を避けているため、PIT 法による線材作製のための原材料として、優れた粉末と反応経路を得たと考えられる。

9. まとめ

本研究では、銅酸化物に次ぐ、高温超伝導体である鉄系高温超伝導体の高機能化を目的として、複数の化学組成の化合物に対して、試料合成、電気的性質の測定、磁化測定を行った。実験を通じて、「20 テスラを 20 K で発生させる電磁石の作製」に寄与する可能

性のある PIT 法による丸形超伝導線材の原材料となり得る化学組成の多結晶の作製プロセスを確立した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* 525, 73–76 (2015). Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system
- 2) A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Erements, *Nature* 569, 528–531 (2019). Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures
- 3) <http://www-new.psfc.mit.edu/sparc/publications> 2025 June 29th accessed
- 4) For a review, D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, and A. Polyanskii, *Nature* 414, 368-377 (2001). High-Tc superconducting materials for electric power applications
- 5) Z. S. Hartwig, et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 34, 0600316_1-16 (2024). The SPARC toroidal field model coil program
- 6) For a review, 藤岡正弥, 博士論文 (慶應義塾, 2012). 反応性固相バインダー法を用いた混合アニオン鉄系超伝導線材に関する研究
- 7) Z. Geng, H. Oguro, and S. Awaji, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 34, 6800704_1-3 (2024). Melt growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by using BaCu_2O_2 and Y_2BaCuO_5 in Ag-sheath
- 8) M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Ozaki, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura, Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* 26, 085023_1-4 (2013). Phase diagram and superconductivity at 58.1 K in alpha-FeAs-free $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$
- 9) P. J. W. Moll, R. Puzniak, F. Balakirev, K. Rogacki, J. Karpinski, N. D. Zhigadlo, and B. Batlogg, *Nature Mater.* 9, 628-633 (2010). High magnetic-field scales and critical currents in $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ crystals
- 10) M. Fujioka, T. Kota, M. Matoba, T. Ozaki, Y. Takano, H. Kumakura, and Y. Kamihara, *Appl. Phys. Express* 4, 063102_1-3 (2011). Effective ex-situ fabrication of F-doped SmFeAsO wire for high transport critical current density
- 11) Q. Zhang, C. Yao, H. Lin, X. Zhang, D. Wang, C. Dong, P. Yuan, S. Tang, Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe, Y. Tsuchiya, and T. Tamegai, *Appl. Phys. Lett.* 104, 172601_1-5 (2014). Enhancement of transport critical current density of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ tapes fabricated by an ex-situ powder-in-tube method with a Sn-presintering process
- 12) 神原陽一, 低温工学 52, 415-421 (2017). 鉄系超電導体 1111 系の電子物性と PIT 線材の高特性化
- 13) 神原陽一, 低温工学 59, 328 (2024). Erratum : 鉄系超電導体 1111 系の電子物性と PIT 線材の高特性化
- 14) M. Miura, S. Eley, K. Iida, K. Hanzawa, J. Matsumoto, H. Hiramatsu, Y. Ogimoto, T. Suzuki, T. Kobayashi,

- T. Ozaki, H. Kurokawa, N. Sekiya, R. Yoshida, T. Kato, T. Okada, H. Okazaki, T. Yamaki, J. Hänisch, S. Awaji, A. Maeda, B. Maiorov, and H. Hosono, *Nat. Mater.* 23, 1370–1378 (2024). Quadrupling the depairing current density in the iron-based superconductor $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$
- 15) M. Fujioka, S. J. Denholme, M. Tanaka, H. Takeya, T. Yamaguchi, and Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* 105, 102602_1-4 (2014). The effect of exceptionally high fluorine doping on the anisotropy of single crystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$
 - 16) K. Hanzawa, J. Matsumoto, S. Iimura, Y. Kohama, H. Hiramatsu, and H. Hosono, *Phys. Rev. Mater.* 6, L111801_1-8 (2022). High upper critical field (120 T) with small anisotropy of highly hydrogen-substituted SmFeAsO epitaxial film
 - 17) M. Y. Chen, K. Iida, K. Kondo, J. Hänisch, T. Hatano, and H. Ikuta, *Phys. Rev. Mater.* 6, 054802_1-8 (2022). Inter- to intra-layer resistivity anisotropy of $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{H})$ with various hydrogen concentrations
 - 18) T. Katase, H. Hiramatsu, V. Matias, C. Sheehan, Y. Ishimaru, T. Kamiya, K. Tanabe, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 98, 242510_1-3 (2011). Biaxially textured cobalt-doped BaFe_2As_2 films with high critical current density over 1 MA/cm² on MgO-buffered metal-tape flexible substrates
 - 19) H. Huang, C. Yao, C. Dong, X. Zhang, D. Wang, Z. Cheng, J. Li, S. Awaji, H. Wen, and Y. Ma, *Supercond. Sci. Technol.* 31, 015017_1-7 (2018). High transport current superconductivity in powder-in-tube $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes at 27T
 - 20) R. Sakagami, T. Sasaki, T. Tamegai, H. Kajitani, and S. Awaji, *Physica C* 624, 1354555_1-8 (2024). Suppression of the sausageing effect in $(\text{Ba},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$ round wires by using $\text{Ag}_{1-z}\text{Sn}_z/\text{Cu}$ double sheath
 - 21) T. Suemura, H. Namita, R. Sakagami, T. Tamegai, M. Matoba, Y. Kamihara, "Magneto-optical imaging measurement of nominal $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.12}$ ", The 9th Korea-Japan International Symposium on Materials Science & Technology (KJMST2024) in GCIM2024, Jeju, Korea; June 2024 (Poster)
 - 22) H. Namita, T. Suemura, R. Sakagami, T. Tamegai, and Y. Kamihara, "Microstructure Analysis of Nominal $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.12}$ using Magneto-optical Imaging Method", Iron-based Superconductors: Advances towards applications 2025 (IBS2app 2025), Miyazaki, Japan; February 2025 (Poster)
 - 23) Y. Kamihara, "Review on Functional Mixed Anion Layered Compounds (MALC) and Computational Chemical Analysis on a Representative MALC, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ ", Tech connect innovation 2024, MD, USA; June 2024 (Poster)
 - 24) Y. Kamihara, Y. Kobayashi, R. Takeuchi, and M. Matoba, "Novel synthesis route of superconducting polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ with $T_c = 56$ K", TechConnect World Innovation 2025, Austin, TX, USA, June 2025 (Oral)