

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月21日現在

機関番号：22604

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860042

研究課題名（和文） 相変態およびひずみの効果に着目した鉄系超伝導線材開発

研究課題名（英文） Fabrication of Fe-based superconducting wires using effects of structural transformation and strain

研究代表者

水口 佳一（MIZUGUCHI YOSHIKAZU）

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50609865

研究成果の概要（和文）：鉄系超伝導体 FeSe の超伝導線材を作製する新しい手法として構造相変態 PIT 法を開発した。六方晶 FeSe<sub>1.2</sub> を前駆体として用い、高温下で鉄シースと反応させることで超伝導を示す正方晶 FeSe へと構造相変態させることを実現した。これにより高密度コアを持つ FeSe 系超伝導線材を作成する最適な手法を開発した。また、研究期間中に新しい BiS<sub>2</sub> 系超伝導体（Bi<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> と REOBiS<sub>2</sub> 系）を発見し、多くの類似超伝導体が発見されている。

研究成果の概要（英文）：We have developed novel fabrication process of FeSe superconducting wires using structural transformation of the wire core. The hexagonal FeSe<sub>1.2</sub>, starting wire core, was packed into the Fe sheath. By annealing at high temperature, the core and Fe sheath reacted and the transformation from hexagonal FeSe<sub>1.2</sub> to tetragonal FeSe superconductor. This novel PIT method allowed us to obtain FeSe superconducting wires with high-density core. Furthermore, during this project, we have discovered new BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor Bi<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> and REOBiS<sub>2</sub> systems. To date, 11 superconductors related to the BiS<sub>2</sub>-based superconductors have been discovered all over the world.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,500,000	750,0200	3,250,000

研究分野：超伝導基礎物性，超伝導応用，新機能性材料探索

科研費の分科・細目：物性Ⅱ

キーワード：超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

(1)2008年に鉄系超伝導が発見された。その中で FeSe 系は最も単純な物質であり、毒性が低いことや超伝導異方性が低いことから超伝導応用に適していると考えられていた。

(2)申請者は世界で初めて鉄系超伝導線材において有限の通電法による臨界電流密度の観測に成功した。FeTe<sub>1-x</sub>Sex 線材は J<sub>c</sub>=12.4A/cm<sup>2</sup> を示したが、実用化レベルの J<sub>c</sub> を観測するためには作製法の大きな改善が必要だった。

(3)FeSe 系超伝導線材の作製手法として in-situ PIT 法と ex-situ PIT 法が試みられていた。しかし、in-situ PIT 法ではコアの密度低下が問題であり、ex-situ PIT 法では化学反応を起こさないため通電  $J_c$  が非常に低い問題点があった。

## 2. 研究の目的

(1)鉄系超伝導線材として FeSe 系線材が適していることを示すために新たな線材化手法を開発する。

(2)申請者のこれまでの物質科学的バックグラウンドを生かした新しい線材化手法の考案に挑む。

(3)従来手法で問題となる線材コア密度の低下や結合性の向上を同時に達成する新規線材化手法を開発する。

## 3. 研究の方法

(1)六方晶構造を持つ FeSe<sub>1.2</sub> と超伝導を示し正方晶構造の FeSe の大きな結晶密度差に着目し、構造相変態に着目した線材化手法を開発する。

(2)FeSe<sub>1.2</sub> を鉄シースに封入し、圧延加工を施し、様々な温度で加熱することで構造相変態を起こさせる。アニールにより、鉄シースから鉄が FeSe<sub>1.2</sub> コアに供給され、FeSe へと構造相変態が起きる。アニール条件の最適化を行う。

(3)作製した FeSe 線材のコアの XRD 測定および磁化測定により超伝導特性を調べる。通電試験は 4 端子法を用いて液体 He 中で行う。

## 4. 研究成果

(1)鉄系超伝導体 FeSe を用いた超伝導線材作製法として、“構造相変態 PIT 法”を新たに提案し、FeSe 超伝導線材の作製に成功した。得られた線材は 600A/cm<sup>2</sup> 程度の臨界電流密度を示し、これまでの FeSe 系超伝導線材の報告の中で二番目に高い臨界電流密度を記録した(Y. Mizuguchi et al., Supercond. Sci. Technol. 2011; H. Izawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2012)。今後、線材作製プロセスを最適化することでさらに高い臨界電流密度が期待できる。

(2)平成 24 年度は、FeSe だけでなくより高い超伝導転移温度を持つ Fe(Te, Se)系に関しても、構造相変態法をはじめとした様々な PIT 法により超伝導線材作製を試みた。その結果、Fe(Te, Se)系では構造相変態 PIT 法により最適な超伝導特性を得られることが判明した (ISS2012 国際会議および卒業研究として発表)。今後、構造相変態法によりさまざまなコア組成を持った Fe(Te, Se)超伝導線材を作製し、コアの構造解析および臨界電流密度評価を行っていく。

(3)また、本研究期間内に、BiS<sub>2</sub> 層を有する新しい層状超伝導体 (Bi<sub>40</sub>S<sub>3</sub> および LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub>) を発見した (Y. Mizuguchi et al., Phys. Rev. B 2012; Y. Mizuguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 2012)。その直後、類似の結晶構造を持つ NdO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> も超伝導体であることを発見した (S. Demura, Y. Mizuguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 2013)。BiS<sub>2</sub> 系は銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体と類似の層状構造を持つため、世界中で注目され研究競争が始まっている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

(1) “Superconductivity in novel BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub>” (査読有)

Y. Mizuguchi, S. Demura, K. Deguchi, Y. Takano, H. Fujihisa, Y. Gotoh, H. Izawa and O. Miura, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 114725.

DOI: 10.1143/JPSJ. 81. 114725

(2) “Pressure Study of BiS<sub>2</sub>-Based Superconductors Bi<sub>40</sub>S<sub>3</sub> and La(O, F)BiS<sub>2</sub>” (査読有)

H. Kotegawa, Y. Tomita, H. Tou, H. Izawa, Y. Mizuguchi, O. Miura, S. Demura, K. Deguchi and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 103702 (2012).

DOI: 10.1143/JPSJ. 81. 103702

(3) “BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor Bi<sub>40</sub>S<sub>3</sub>” (査読有)

Yoshikazu Mizuguchi, Hiroshi Fujihisa, Yoshito Gotoh, Katsuhiro Suzuki, Hidetomo Usui, Kazuhiko Kuroki, Satoshi Demura, Yoshihiko Takano, Hiroki Izawa, Osuke Miura, Physical Review B 86, 220510(R) (2012).

DOI: 10.1016/j.physc.2012.08.003

(4) "Evolution of two-step structural phase transition in Fe1+dTe detected by low-temperature x-ray diffraction" (査読有)

Y. Mizuguchi, K. Hamada, K. Goto, H. Takatsu, H. Kadowaki and O. Miura, Solid State Commun. 152, 1047-1051 (2012).

DOI: 10.1016/j.ssc.2012.03.022

(5) "Evolution of tetragonal phase in the FeSe wire fabricated by a novel chemical-transformation PIT process" (査読有)

Hiroki Izawa, Yoshikazu Mizuguchi, Toshinori Ozaki, Yoshihiko Takano, Osuke Miura, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 010101.

DOI: 10.1143/JJAP.51.010101

(6) "Transport properties of the single- and 3-core Fe-Se wires fabricated by a novel chemical-transformation PIT process" (査読有)

Y. Mizuguchi, H. Izawa, T. Ozaki, Y. Takano and O. Miura, Supercond. Sci. Technol. 24, 125003 (2011).

DOI: 10.1088/0953-2048/24/12/125003

(7) "Preparation of Thin Crystals of FeTe1-xSx Using the Scotch-Tape Method" (査読有)

Y. Mizuguchi, T. Watanabe, H. Okazaki, T. Yamaguchi, Y. Takano and O. Miura, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 088003 (2011).

DOI: 10.1143/JJAP.50.088003

[学会発表] (計 14 件)

(1) Y. Mizuguchi, K. Hamada, H. Okazaki, T. Yamaguchi, Y. Takano, O. Miura,

"FABRICATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF FeTe-BASED THIN CRYSTALS USING THE SCOTCH-TAPE METHOD", 24th International symposium on superconductivity, PCP-10 (Tokyo, Japan, Oct. 2011).

(2) Y. Mizuguchi, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi, H. Takeya, O. Miura, Y. Takano, "Superconducting properties and wire fabrication of 11- and 122-type Fe chalcogenides", EUCAS-2011, 4-MC-P62 (Hague, Netherland, Aug. 2011).

(3) Y. Mizuguchi

"Physical properties of layered chalcogenide superconductors and related magnetic materials", B-4-I24-004,

IUMRS-2012(Yokohama, Japan, Sep. 2012)

(4) H. Izawa, Y. Mizuguchi, T. Ozaki, Y. Takano, O. Miura

"Fabrication of FeSe wire by a novel chemical-transformation PIT process", B-4-026-016, IUMRS-2012(Yokohama, Japan, Sep. 2012)

(5) H. Izawa, Y. Mizuguchi, T. Ozaki, Y. Takano, O. Miura

"CRITICAL CURRENT DENSITIES OF FeTe1-xSex WIRES FABRICATED BY MODIFIED PIT PROCESS", WTP-55, ISS2012(Funabori, Tokyo, Dec. 2012)

(6) Yoshikazu Mizuguchi

"NOVEL BiS2-BASED LAYERED SUPERCONDUCTING FAMILY", PC-9, ISS2012(Funabori, Tokyo, Dec. 2012)

(7) Y. Mizuguchi

"Superconductivity in the novel BiS2-based layered materials", invited talk in session ISRFM. (Miami, USA, Mar. 2013)

(8) 井澤宏輝, 水口佳一, 高野義彦, 尾崎壽紀, 三浦大介,

"構造相変態による FeSe 超伝導線材の新しい作製プロセス", 秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 31a-ZT-3 (山形大, 2011 年 9 月)

(9) 水口佳一, 濱田健太郎, 岡崎宏之, 山口尚秀, 高野義彦, 三浦大介,

"スコッチテープ法による FeTe 系単結晶薄膜の作成と物性評価", 第 72 回応用物理学会学術講演会, 31aZT-2 (山形大, 2011 年 9 月)

(10) 水口佳一,

"鉄カルコゲナイド超伝導体の応用へのアプローチ", 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第 9 回領域会議, P-12 (物質・材料研究機構, 2012 年 1 月)

(11) 水口佳一, 濱田健太郎, 三浦大介, 高津浩, 後藤和基, 門脇広明, 中井祐介, 真庭豊, 町田理, 坂田英明,

"Fe1+dTe 系における反強磁性転移と構造相転移", 日本物理学会第 67 回年次大会, 25a-YA-1 (関西学院大, 2012 年 3 月)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：BiS2 系超伝導体

発明者：水口佳一/三浦大介/高野義彦/出村

郷志/後藤義人/藤久裕司

権利者：首都大学東京/物質・材料研究機構/

産業総合技術研究所

種類：物質特許

番号：特願 2012-156182

出願年月日：2012/07/12

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水口 佳一 (MIZUGUCHI YOSHIKAZU)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助

教

研究者番号：50609865

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし