

鉄系超伝導体が開く未来

Future Expecting by Iron-based Superconductors

科学技術創成研究院

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 & 元素戦略研究センター 准教授 平松秀典 Hidenori Hiramatsu

し はじめに

磁性と超伝導は、それぞれの固体物性の観点から見ると互 いに競合関係にある。それは、固体中の磁気能率(磁気モー メント)の互いの向きと大きさが主役を演じるのが磁性体で あるのに対し、超伝導体は自身の超伝導状態を保つために磁 束を排除する (完全反磁性) からである。 従って、 磁気能率 の大きな磁性元素の代表である3d遷移金属の鉄(Fe)、ニッ ケル (Ni)、コバルト (Co) などを主成分とする化合物は新 しい超伝導物質の探索対象から一般的には外されてきた。と ころが、筆者らの研究グループは、透明 ク型半導体 ReCuChO (ReはLaから始まり原子番号順にCe, Pr, Ndと続く希土類 元素、ChはS. Seなどのカルコゲン)の研究^{1,2)}から発展させ て、ReCuChOの銅(Cu)の位置を異なる3d遷移金属に置換 しながら新しい磁性半導体を探索している過程で、2006年 にLaFePO(超伝導臨界温度 $(T_c) = 4 \text{ K}$)³⁾が、2007年には LaNiPO ($T_c = 3 \text{ K}$)⁴ が新しい超伝導体であることを報告し た。ただ、この時点では、T_cが液体ヘリウム温度(4.2 K)に 近い非常に低い温度だったため少数の研究者が関心を示した に過ぎなかった。

ところが、2008年に11%のフッ素を添加したLaFeAsOが $T_c = 26 \text{ K}^{50}$ の新しい超伝導体であることを発表した途端、世 界中の研究者が素早く反応し、事態が一変した。ちなみに、 ずいぶん昔にどなたかに教わったことだが、いわゆる「High T_c 」と呼ばれる「高温超伝導体」は、その T_c が液体水素温度 (つまり、水素の沸点である20 K)を越えるとそう呼んでよ いそうである。そしてその結果、米国コーネル大学が運営す るプレプリントサーバ(通称:cond-mat)⁶⁰上に、連日にわ たり数多くの審査前の論文原稿が世界中から次々にアップ ロードされ、もはやcond-matをあたかも「正規の超速報学術 誌」と見なして毎日チェックして頭に入れていかないと、あ まりにも高速な研究の進展から即座に陥落してしまう状況 になった。そして、新たな High T_c物質の鉱脈を見つけよう と関連化合物が次々と発見され、LaFeAsOの報告からたっ たの数ヶ月の間に中国の研究グループがそのT_cを最高値の 55 K⁷¹へと一気に引き上げた (図1に発見から2009年までの 当時の世界的T_c競争と薄膜研究の状況をまとめた)。この時 期は、本当に寝食を忘れてずっと実験していたのを今でも思 い出す。あくまで筆者らの所感であるが、こういう波乱の時 期に直面する機会は、1911年にオランダのオネス氏がヘリウ ムの液化に成功して水銀 (Hg)の超伝導を発見してからちょ うど100年と少し経ったことを考えると、数十年に一度ある かないかということになる。その数少ない激動の時期を肌で 体感できたことは非常に貴重な経験であったと共に、ある意 味、こういう時期の超伝導研究者は「季節労働者である」と も当時は感じた。

東京工業大学

教授

フロンティア材料研究所

& 元素戦略研究センター

細野秀雄

Hideo Hosono

このように、1986年の銅酸化物高温超伝導フィーバー以来 の、第二の世界的な「鉄系」高温超伝導フィーバーが2008年 から始まった。発見当初から、その高いT_cはもちろん、先述 したとおり、超伝導と相性が悪いはずの「鉄」を主成分とし て含み、しかもそれが主役となる超伝導体であることにも注 目が集まった。そのため、熾烈なT_c向上の競争だけでなく、 その発現機構の解明においても、実験と理論の両面からの研 究が世界中で盛んに行われ、その進展はめざましい⁸¹⁰。

超伝導体の特性に関しては、一般的にはその物質がゼロ抵抗になる絶対温度、すなわち「T_c」だけが注目されがちであるが、将来の産業応用を視野に入れて応用面の適正を判断する上では、ほかにあと2つの重要な臨界点があることをここで改めて明記して、この記事の序章としたい。

その臨界点の関係を図2に示す。 T_c のほかに、臨界磁場 $[H_c]$ (厳密には第二種超伝導体の上部臨界磁場 H_{c2})と、臨界 電流(密度) $[J_c]$ がある。温度だけでなく、磁場と電流を合わ せた3つの軸上にある、それぞれの臨界点によって形成され るドーム内でのみで超伝導状態になる。このドーム外の領域



図1 鉄系超伝導体発見直後に発生した、1986年の銅酸化物以来の世界的な第二の「鉄系」高温超伝導 フィーバーにおけるた競争の様子と、ほぼ同時に始まった薄膜研究の進展。横軸の投稿日は、基本的に cond-mat⁶¹ ヘアップロードされた日付である。



図2 超伝導体の3つの臨界点。温度T、磁場H、電流Jの3軸上の各 臨界点(T_c, H_c, J_c)によって形成されるドーム内であれば、その 物質は超伝導状態を保つことができるが、ドームの外になると 有限の抵抗を有する常伝導状態となる。

では、一定の電気抵抗をもった単なる常伝導体にすぎない。 これら3つの臨界点のうち、T_cとH_cは物質固有の臨界点であ る。すなわち、我々は(ほとんど)手出しできないその物質 本来の特性である。H_cは、T_c以下の温度で超伝導体に磁束が 侵入し、完全反磁性を維持できなくなる最大の外部磁場であ る。ところが、ゼロ抵抗状態で流せる最大の電流密度J_c(超 伝導体自身が流す電流によって発生する磁場によって超伝 導体でいられなくなる最大の電流密度)については、物質が 決まったとしても、その絶対値は外的要因に大きく左右され る。超伝導体に磁束が量子化して侵入すると、磁束に一定の ローレンツ力が働き、電磁誘導から抵抗が発生することにな る。ところが、それを防ぐために「磁束ピニング」という作用 (磁束の動きを止める作用)が働く。この磁束ピニングが超伝 導体のJ_c特性を支配しており、どのような磁束ピニング中心 (その大きさは超伝導コヒーレンス長程度で、例えば高温超 伝導体では数ナノメートル程度)を超伝導体内に導入してピ ニング力を強くするかによって、その特性は大きく変化する わけである。従って、T_cが高く、かつH_cが大きい素性の良い 物質を選択し、さらにJ_cを向上させることが超伝導体を応用 する際にはまずは最も重要となってくる(ほかにも鉄系超伝 導体ならではの特徴はあるが、これから紹介する)。

鉄系超伝導体に関する研究におよそ10年、関連する化合物 に関する研究も含めると20年近く携わってきた。筆者らの その経験から、発見から10年が経過しようとしている鉄系超 伝導体の将来応用の可能性と展望という観点から、この分野 の現状を紹介する。

2 母物質の種類と特徴

図3に鉄系超伝導体母相の結晶構造を、表1にそれら各母 相から発現する超伝導特性をまとめた。「母相 (parent)」と いう表現を使うのは、(一部の例外を除き)鉄系超伝導体は、 何も添加物を加えない場合は単なる反強磁性金属として振る 舞うだけで超伝導体ではないからである。添加物を加えるこ とにより母相内に電子または正孔キャリアを生成し、その反 強磁性秩序を消失させてはじめて超伝導が発現する。この超 伝導の発現過程は、銅酸化物超伝導体のそれに酷似している (銅酸化物も、母相は反強磁性モット絶縁体であり、キャリア 添加することによって超伝導が発現する)。

鉄系超伝導体の母相は、大きく分類して現在6種類発見

されている(図3)。その構成元素の化学組成比から、例えば LaFeAsOであれば1111型(イレブン・イレブン)、BaFe₂As₂ であれば122型と呼ばれている。鉄系超伝導体の超伝導発現 機構は、鉄の3d軌道から構成されるフェルミ面の電子面と



 図3 鉄系超伝導体の6種類の母相の結晶構造。その構成元素の化学 組成比から、例えばLaFeAsOはReの頭文字をとってLa1111、 BaFe2As2はBa122などと称される。どの構造も層状構造を有 し、局所構造はFeの周りに4つのヒ素(As)もしくはカルコゲン(Se, Te)が4配位した4面体が稜共有している(薄く色づけ してある)。 ホール面が強く相互作用することによる(ネスティングと呼 ばれる)、と考えられている。すなわち、「鉄」が主役を演じる 超伝導体である。そして、その鉄の局所構造を図3で眺めて みると、すべての化合物で同じであることがわかる。鉄の周 りにはヒ素(As)またはカルコゲン(Se, Te)が4配位してお り、4面体を形成している。そしてその4面体の6辺のうち4 辺を互いに共有した稜共有構造を有し、その層間に様々な層 が挿入された形の層状構造を形成している。この「共通の鉄 の局所構造」を有する関連化合物が世界中で徹底的に探索さ れた結果、T.は1111型SmFeAsOの55 Kが現在最も高い。

前節で、*T_cとH_c*は物質固有の臨界点と述べた。ここで、表 2にまとめた実際に使われている代表的な超伝導材料と比較 して、鉄系超伝導体の*H_c*に着目してみる。鉄系超伝導体は、 *T_c*が低い一部を除いてほとんどが50 Tを大幅に越える大き な上部臨界磁場*H_{c2}*をもっていることがわかる。このことは、 高磁場下でも超伝導状態を維持できることを意味しており、 医療機器の磁気共鳴映像診断装置 (MRI) やリニアモーター カーで利用される強磁場発生用超電導マグネットへの応用に 有望であることを示唆している。その値は、実用材料である

表2 代表的な超伝導材料の特性のまとめ。層状結晶ではない材料の γは定義していない。

材料	$T_{\rm c}({\rm K})$	$H_{c2}^{\prime\prime ab}$ (T)	$H_{c2}^{//c}(\mathrm{T})$	γ	主な用途		
Nb	9.25	0.4	4	_	SQUID, センサー, SFQ 回路		
Nb-Ti	9.08	15	5	—			
Nb₃Sn (通称 A15)	18.3	29)	-	コイル, マグネットなど		
MgB_2	39.2	60	38	2			
YBCO	93	350	72	7	薄膜線材, SQUID		
(Bi,Pb)-2223	110	850	60	50	送電ケーブル		

表1 鉄系超伝導体の超伝導特性のまとめ。 H_{c2} は上部臨界磁場を示す。異方性パラメータγは、γ = $(m_c / m_{ab})^{1/2} = \xi_{ab} / \xi_c = H_{c2}^{/(ab} / H_{c2}^{//c}$ と表され、 $m \ge \xi$ はそれぞれ有効質量と超伝導コ ヒーレンス長である。添字の//ab と//cは、層状結晶のab 面内とc 軸に平行ということをそれ ぞれ表している。21113相およびその関連化合物については現在のところγの報告例がない。

結晶型	母物質組成	添加物 (置換サイト)	Т _с (К)	<i>Н_{с2}^{//аb}</i> (Т)	H _{c2} ^{//c} (T)	異方性 (γ)	参考文献
1111	SmFeAsO	F (O) or H (O) Co (Fe)	55 17	208 99	50 19	4 5	PRB 80, 144512 (2009) PRB 86, 214509 (2012)
122	BaFe ₂ As ₂	K (Ba)	38	80	75	1.1	PRB 78, 220505 (2008) JPSJ 78, 084719 (2009) APEX 6, 093101 (2013)
		Co (Fe)	24	55	50	1.1	
		P (As)	31	104	59	1.8	
111	Li _{1-x} FeAs	-	18	24	15	1.6	PRB 83, 174506 (2011)
11	FeSe	Te (Se)	14	67	46	1.5	PRB 81, 094518 (2010)
21113 🌋	Sr ₂ VFeAsO ₃	Vacancy (O)	37	68.1		_	Sci China Phys Mech Astron 53, 1202 (2010)
245	K₂Fe₄Se₅	Rb (K)	45	159	48	3.3	PRB 83, 132502 (2011)

Nb-TiやNb₃Snの値を大きく上回っている。さらに、鉄系超 伝導体、MgB₂、銅酸化物などの層状の結晶構造をもつ化合 物では、H_c^{//c}よりH_c^{//ab}の方がその有効質量の差 (≈ 超伝導 コヒーレンス長の比)を反映して大きくなる。その比を表し たのが異方性パラメータ $\gamma (= (m_c / m_{ab})^{1/2} = H_{c2}^{1/ab} / H_{c2}^{1/c})$ である。このγが小さいほどHe2の結晶方位異方性が小さい ことを意味する。H_{c2}の絶対値が大きいことはもちろんマグ ネットなどへの応用上重要であるが、γが大きい材料では、 その結晶が多結晶で無配向の場合、小さい方のH_{c2}^{1/c}がその 材料の臨界磁場性能の律速になってしまう。そのため、その ような材料を実際に使うためには、精密に結晶方位を制御 し、強く配向させる必要がある。例えば、銅酸化物超伝導体 の代表である YBCO や (Bi,Pb) -2223 を見てみると、 $H_{c2}^{//ab}$ は 100 Tを大幅に超えるにもかかわらず、*H*_{c2}^{//c}が100 Tより圧 倒的に小さいため、そちら側の方位の臨界磁場が性能の下限 になることを防ぐために、結晶子を強く配向させないと使え ない。しかしながら、銅酸化物に比べてはるかに小さいγを 有する鉄系超伝導体は(特に応用研究が進んでいる122型や 11型のγは2程度と非常に小さい)、そういった配向制御の 制約を受けにくい可能性を秘めており、この点も将来応用面 で有利な点と考えられている。

そして、もう一つ鉄系超伝導体ならではの特徴が、「粒界」 における」、特性である。現在、数ある超伝導体の中でT。が高 いことから最も研究が進んでいる銅酸化物の場合は、その結 晶粒界が形成する傾角(θ_{GB})が約3~5度を超えると急激に J。が減少し始める。従って、結晶の面内配向度を5度以下に厳 密に抑制する必要がある。さらに銅酸化物では超伝導相の結 晶構造が斜方晶のため(鉄系超伝導体母相はすべて正方晶)、 3次元的に結晶を配向させる制御技術の適用が必須となって おり、高コスト化・製造の長時間化の原因となっている。す なわち、鉄系超伝導体の超電導線材応用を目指すためには、 その粒界特性を明らかにする必要があった。そこで筆者ら のグループは、MgOと(La,Sr)(Al,Ta)O₃(LSAT)のバイク リスタル基板¹¹⁾上に、高品質化した122型Co添加BaFe₂As₂ (Ba122: Co) 薄膜を作製した。そして粒界特性を明らかに するため、θ_{GB} = 3~45度の傾角粒界を介する部分に傾角粒 界接合 (Bicrystal Grain Boundary, BGB 接合) を作製し、電 流ー電圧特性からその傾角粒界におけるJ。(J.^{BGB})を測定し た (図4)¹²⁾。その結果、J_c^{BGB}は9度の θ_{GB} (図中矢印の位置) まで1 MA/cm²以上の高い値を保持することが明らかとなっ た。この臨界角 $\theta_{c} = 9$ 度という角度は、YBCOの θ_{c} (約3~ 5度)のおよそ倍と非常に大きい。最近、別の鉄系超伝導体で



図4 122型Co添加BaFe₂As₂ (Ba122:Co) 傾角粒界接合における臨界電流密度 (*J*_c^{BGB}) の傾角 (θ_{GB}) 依存性。挿入図 は [001] - 傾斜バイクリスタル基板上に形成した傾角粒界接合の模式図。代表的な銅酸化物超伝導体 YBCO の特性 が直線で表されており、θ_{GB} = 3~5度から急激に*J*_c^{BGB}が低下しているが、鉄系超伝導体Ba122:Coの場合は、そ の臨界角θ_oが明らかに大きく、θ_o = 9度 (図中矢印の位置) であった¹²。

ある11型のFeSe_{0.5}Te_{0.5}においても、同等の θ_c =9度が報告 された¹³⁾。以上の結果により、鉄系超伝導体は、面内配向度が9 度以下にまで配向させれば、高い J_c を示す超電導線材の作製 が可能であることが明らかになった。将来の製造コストを考 えると、鉄系超伝導体の明らかな優位点と言えるであろう。

<□ 3、将来の応用を目指して

3.1 ジョセフソン接合と超伝導量子干渉素子 (SQUID)

超伝導エレクトロニクスデバイスの代表例として、ジョセ フソン接合が挙げられる。ジョセフソン効果は、超伝導体の 間に挟み込まれた極薄の絶縁体や金属などが形成するポテン シャルバリアをクーパー対(超伝導電子対)がトンネルする ことで超伝導電流が流れる現象である。鉄系超伝導体を利用 したジョセフソン接合は、2008年当初は試料品質がまだ悪く 実現されていなかった。

その状況を打破するために、筆者らのグループによって Ba122: Co薄膜が鉄系超伝導体薄膜では最も作りやすく、か つ大気中でも取り扱いやすいことが報告されてから、鉄系超 伝導体薄膜の高品質化が一気に加速した。そして現在、鉄系 超伝導体薄膜の中で最もこのBa122薄膜の研究が進んでい る。鉄系超伝導体「薄膜」研究の世界的な競争は、フィーバー の初期は図1の一部、そしてこれらの総説¹⁴¹⁸⁾に詳細に報告 されているのでそちらをご覧いただきたい。

筆者らのグループは、その高品質化に成功したBa122: Co薄膜をバイクリスタル上に作製したのち、BGB接合を 形成し、粒界ジョセフソン接合¹⁹⁾と超伝導量子干渉素子 (SQUID)²⁰⁾を作製した(図5)。この場合、バイクリスタル上 の高 θ_{GB} 領域に形成される高傾角粒界がポテンシャルバリア として働く。

BGB接合を介しない領域(すなわち薄膜中のバルク領域) では、超伝導-常伝導転移に伴う急激な電圧のとびのみが臨 界電流 $I_c = 40$ mAで観察された((a)中挿入図)のに対して、 BGB接合部分では $I_c = 1.5$ mAまで抑制され、一般的なジョ セフソン接合に見られる非線形な電流-電圧特性を示した ((a))。このことから、BGB接合部分のみがジョセフソン接 合として動作していることが確認できた。しかし、得られた BGB接合の $I_c R_{\rm N}$ 積($R_{\rm N}$ は常伝導抵抗)は、代表的な銅酸化物 YBCOより2桁低かった。

このBGB接合形成技術を利用し、粒界ジョセフソン接合 の特性をより詳細に理解するため、バイクリスタル基板上の Ba122: Co膜に対して、SQUIDループが2つのBGB接合を 通るように加工を施した((b))。電圧一磁束($V-\phi$)特性で は、SQUIDとして典型的な、印加磁場に対して周期的な電圧 変調が観察された。しかし、ノイズレベルは銅酸化物YBCO を用いたSQUIDよりも一桁高いレベルであった。

*I*_c*R*_N積はジョセフソン接合の性能指数であり高いほど高性 能と言える。SQUIDのノイズレベルは低いほどよい。以上の 結果は、鉄系超伝導体が金属的なバリア層を有すること、す なわち物質本来の内因的特性に起因していると考えている。 そのため、現在でもいくつかの鉄系超伝導体を使ったジョセ フソン接合関連の論文はこの報告以後もなされてはいるが、 筆者らが把握している限り、ほかの超伝導体より優れた特性 は報告されていない。



図5 傾角 θ_{GB} = 30度のバイクリスタル上に作製した鉄系超伝導体 122型BaFe2As2: Co薄膜を使ったジョセフソン接合デバイス。 (a) 傾角粒界 (Bicrystal grain boundary, BGB) ジョセフソン接 合のデバイス構造と14 KにおけるBGB 接合の電流一電圧特性 (挿入図は同じ試料内で傾角粒界を介さない場所の電流一電圧 特性)¹⁹⁾。(b) 超伝導量子干渉素子 (Superconducting QUantum Interference Device, SQUID) のデバイス構造 (下は実際の顕微 鏡写真) と14 Kにおける電圧一磁束特性²⁰⁾。

3.2. 臨界電流 - 強磁場マグネットへの応用-

第2節で述べたが、鉄系超伝導体の特徴として、(i) 大きな 上部臨界磁場 H_{co} 、(ii) 小さな異方性因子 γ 、(iii) J_c に対する 良好な粒界特性 ($\theta_c = 9$ 度) がある。これらはすべて、MRI やリニアモーターカーなどで使われている超電導マグネット などへの応用に適している。その特徴のなかでも (ii) と (iii) は、 γ が大きく、しかもその傾角粒界における J_c 特性の顕著 な劣化のために、結晶の配向度を極端によくしなければなら ない銅酸化物に対して、鉄系超伝導体の圧倒的な利点と言え る。ただ、鉄系超伝導体のマグネット応用を目指すには、そ れら優位点だけではもちろん不十分で、高 J_c 化が必要不可欠 である (つまり、既存材料と比べて、より高磁場が発生でき るように電流がより多く流せないといけない)。

鉄系超伝導体の薄膜研究で最も進んでいる122型の Ba122:Coとリン添加Ba122(Ba122:P)の代表的なJ_c特 性を図6にまとめた。現在では、9Tの外部磁場下で、0.1 MA/cm²を越える実用超電導線材レベルの特性が多くの研 究グループから報告されており、一部の報告では、9T下で1 MA/cm²を越える。しかしながらここで示したJ_c特性は、す べて単結晶基板上に精密に結晶の配向を制御された高品質薄 膜によって得られたものである。

このように、現在ではとくに薄膜試料で日本、ドイツ、ア メリカ、中国をはじめとする多くの研究グループが高J。化に 成功しているものの、超伝導体を実際の超電導線材そしてマ グネット等に応用するためには、バルク体であればワイヤー もしくはテープ状に、そして薄膜であれば金属テープ基板上 に(薄膜の場合は、薄膜線材(coated conductors)と呼ばれる) 試料形成しなければならない。なぜなら、それらをコイル状 に巻き電流を流すことで発生する磁場を利用するからであ る。超電導マグネットだけでなく、超伝導体のゼロ抵抗を利 用した電力供給のための送電線としての利用を考えても、そ のワイヤー等の実効的に可能な最大の曲率も重要になってく るであろう。この観点からみても金属、もしくは金属間化合 物に近い鉄系超伝導体は、セラミックスの銅酸化物よりも加 工面でも有利に思える。

バルクのワイヤーやテープの場合は、PIT法 (パウダー・ イン・チューブ) と呼ばれ、金属管に原料粉末を充填し、伸 線することで、複合線材化する手法が主に利用されている。 このPIT法によるワイヤーやテープの研究においても122型 化合物が最も進んでおり、2011年の段階では10³A/cm²オー ダーであった最高 J_c は、年々桁で上昇し、2014年にはじめ て実用レベルとされる0.1 MA/cm²を超え始め、11 m長の 試作ワイヤーも報告された(図7)²¹⁾。その後、中国科学院 (Chinese Academy of Sciences)のMa教授らの研究グルー プが、東北大学のグループと共同で、さらにもう一桁長い 100 mクラスの長尺テープを2017年に報告した(図8)²²⁾。そ の J_c は10 T下で10⁴A/cm²を示し、100 m全体にわたって均 ーであることが報告されている。あと一桁 J_c が上がればこの 長さスケールで実用レベルの特性と言える。

金属テープ基板上の薄膜線材についても研究が進んできて いる。図6に示したように単結晶基板上への薄膜成長条件の 最適化実験は、特に122型化合物で積極的に行われており、 筆者らのグループもその最適化した薄膜成長条件で、2種類 の金属テープ基板上への122型Ba122:P薄膜線材を試作し た(図9)²³⁾。用いたその2種類のテープ基板のうちの片方は、 面内配向度が8度と、それが3~5度を超えると急激にJ_cが減 少し始める銅酸化物では適用できないほど面内配向制御がな されていない低品質なものである。予想に反して、その面内



図6 鉄系超伝導体122型BaFe2As2の代表的な高品質薄膜の外部磁場中のJ。特性。

配向度が悪い方の8度の試料の方が高いJ_c特性を示した(図9 (a))。透過電子顕微鏡による微細構造観察結果から、結晶の *c*軸に沿ったナノオーダーの磁束ピニング中心が薄膜成長中 に導入され、さらに8度のテープ基板を用いた試料の方が小 傾角粒界により形成される、より高濃度の粒界が効果的な磁 束ピニング中心として働くことから、その高いJ_c特性を実現



図7 鉄系超伝導体122型(Ba,Sr,) Fe₂As₂ワイヤーとテープの近年 の進歩²¹)。(a)世界的に研究を牽引している3グループのJ₆ データの進歩の様子。NIMS:物質・材料研究機構、CAS:中 国科学院(Chinese Academy of Sciences)、NHFML(アメリカ 国立強磁場研究所)。(b) 2014年に実現された11 m長の(Sr,K) 122 ワイヤーの写真。© 2015 Elsevier B.V.

していることがわかった。もちろん、先述の粒界特性θ。=9 度があってこそ面内配向度に依存せずその特性を実現するこ とができている。また、その外部磁場角度に対するJ。異方性 についても、非常に等方的な特性が得られており、この点も 応用上非常に有利な点と言える(図9(c),(d))。臨界磁場の 箇所で述べたとおり、J。においてもその特性の律速点が結晶 方位に依存しないからである。そして、米国フロリダの国立 強磁場研究所にて、この高J。薄膜線材試料の最大35 T下での L測定が行われ、15 T下で0.1 MA/cm²と実用レベルの性能 であることを実証することができた(図10)²⁴⁾。図中の他材 料との比較でわかるように、その特性はNb-TiやMgB2を凌駕 する特性であり、実用材料のNb_aSnをも20T以上では上回っ ていることがわかる。また、11型の鉄系超伝導体FeSe05Te05 薄膜線材も30 T下で0.1 MA/cm²台の性能が米国ブルックへ ブン国立研究所のグループから報告されており²⁵⁾、鉄系超伝 導体の薄膜線材は実験室レベルではもう実用化レベルに十分 到達してきたと言えるのではないだろうか。

そして、国際超電導産業技術センターのグループによっ て、将来の薄膜線材の長尺化を目標として、15 cm長の122 型薄膜線材のReel-to-Reel装置による薄膜線材の試作が行 われた²⁶⁾。多層膜にする工夫を施すことによって、 $I_c = 975$ mAを達成している (図11)。これは J_c に換算すると0.2 MA/ cm²に相当する。これから更なる長尺化と特性の均一性の向 上が望まれる。

4 おわりに 一今後の展望と希望―

超伝導とは本質的に相性が悪いはずの、大きな磁気能率を もつ「鉄」を主成分とする鉄系高温超伝導体が発見されて10 年が経過しようとしている。T_cにおいては、銅酸化物には及



図8 中国科学院によって実現された115 m長の122型多芯線 (Sr, K) Fe₂As₂長尺テープの外観 写真 (a) と4.2 Kにおける10 T下でのよ特性 (b)。挿入図はテープの断面写真で、電流が流 れる7コアフィラメントは濃い色の部分²²⁾。© IEEE2017



図9 面内配向度の異なる金属テープ基板上(良: $\Delta \phi_{MgO} = 4 g$,悪:8g)に作製したBa122:P薄膜 線材の J_c 特性²³⁾。(a) J_c の外部磁場依存性。(b) 外部磁場の角度依存性の測定配置。 θ нが試料と外 部磁場との角度関係を表している。(c, d) J_c の外部磁場角度依存性。



図10 面内配向度8度の金属テープ基板上のBa122:P薄膜線材(図 中のP-doped Ba-122 on IBAD-MgO)の4.2 Kにおける磁場中 のJ₂特性と他の超伝導材料との比較²⁴⁾。



図11 国際超電導産業技術センターによって試作された15 cm長の 金属テープ基板上のBa122:P薄膜線材²⁶⁾。(a) Reel-to-Reel 巻き取りプロセスを採用したパルスレーザー堆積製膜装置の 写真。(b) 作製された薄膜線材の写真。(c) 多層構造に改良 された試料の4.2 Kにおける臨界電流特性。© 2015 National Institute for Materials Science

ばないが、「 H_{c2} 」、「 γ 」、「結晶粒界」などといった、既存材料 を上回るこの物質群ならではの優位な特徴も明らかとなって きている。今回は、これまで最も盛んに研究されてきた122 型鉄系超伝導体を中心に紹介したが、表1内の6種類のうち、 1111型や11型化合物も将来応用に向けて盛んに研究が続け られている。超伝導エレクトロニクスの代表とも言えるジョ セフソン接合関連デバイスは、この物質群の内因的特性のた め、他の超伝導体より秀でた特性は得られていないように思 われるが、ヘテロ接合界面を使うといったデバイス構造を工 夫するなどの検討の余地は残されていると感じている。そし て、高磁場発生用マグネットなどへの応用を目指したワイ ヤー・テープ・薄膜線材研究は、鉄系超伝導体の特徴をフル 活用して、年々実用化レベルに近づいており、ワイヤー・テー プにおいては100 m級の長尺化まで成功している。薄膜線材 においては、試料サイズが実験室レベルの小さいものでは (例えば我々の実験室では10mm角)、すでに実用化レベルに 達している。T.を考えると、液体窒素温度(77 K)での利用 は無理だが、液体ヘリウム (4.2 K)、冷凍機 (約10 K)、液体 水素 (20 K) での利用を想定すれば、今後さらに本格的な実 用化を目指した研究が進むのではないかと期待している。

最後にコメントとして、2010年に分子線エピタキシーで高 精度に厚さ制御された1分子層厚の極薄11型FeSeが50 Kを 遙かに超える*T*。であることが報告され²⁷⁾、現在のその最高 *T*。は100 Kを越えると言われている²⁸⁾。筆者らのグループで も、FeSe薄膜を電気二重層トランジスタ構造に加工し、ゲー ト電圧を印加することによって、最大35 Kという*T*。を最近 報告した²⁹⁾。これらの「非常に薄い」11型鉄系超伝導体試料 の特性は、将来応用には不向きだろうが、そのいずれもがバ ルクの*T*。(=8 K)よりも桁違いに高いことが特徴的であり、 魅力である。この11型化合物は、鉄系超伝導体の中でも特に 歪みや外部圧力に*T*。が敏感であることは知られてはいたが、 現在もまだその詳細なメカニズム解明には至っていない。そ れが今後明らかになってくると、数十年に一度あるかないか の第三の高温超伝導フィーバーへと導いてくれる新物質発見 につながるのではないかと期待している。

謝辞

本研究は、文部科学省元素戦略プロジェクトの支援により、東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所の神谷利夫教授、片瀬貴義准教授、佐藤光博士(現: GEヘルスケアジャパン技術本部)、ならびに国際超電導産業技術研究センター(現:超電導センシング技術研究組合)の 田辺圭一所長の研究グループとの共同で行われた。一部は、 新学術領域研究(研究領域提案型)ナノ構造情報のフロンティ ア開拓(No. 25106007)、科研費・基盤(A)(No. 17H01318)、 東京工業大学「東工大の星」支援 (Support for Tokyotech Advanced Research, STAR) からの研究助成を受けた。表1 の作成にあたっては、東京工業大学 フロンティア材料研究所 の飯村壮史 助教に議論いただいた。

参考文献

- 1) 総説:H.Hiramatsu, H.Kamioka, K.Ueda, H.Ohta, T.Kamiya, M.Hirano and H.Hosono:phys.stat.sol. (a), 203 (2006), 2800.
- 紹介記事:平松秀典,神谷利夫,平野正浩,細野秀雄:機 能材料,(2008年3月号)28(2008),34.
- 3) Y.Kamihara, H.Hiramatsu, M.Hirano, R.Kawamura, H.Yanagi, T.Kamiya and H.Hosono : J. Am. Chem. Soc., 128 (2006), 10012.
- 4) T.Watanabe, H.Yanagi, T.Kamiya, Y.Kamihara, H.Hiramatsu, M.Hirano and H.Hosono : Inorg. Chem., 46 (2007), 7719.
- 5) Y.Kamihara, T.Watanabe, M.Hirano and H.Hosono : J. Am. Chem. Soc., 130 (2008), 3296.
- 6) Webサイトはhttp://arxiv.org/archive/cond-mat ←こちら。 コーネル大学が運営するプレプリントサーバーで、著作 権に寛容な場合が多い凝縮系物理、とくに超伝導分野 (Webページ最下部のcond-mat.supr-con) では、まるで 正規の学術誌のように扱われている。時差の関係で日本 のウィークデーのお昼頃に、米国の祝日以外は毎日更新 される。超伝導分野では、正規学術誌の投稿日もしくは 印刷日よりも、このcond-mat.supr-conサイトにアップ ロードされた順に研究のプライオリティが決まる。代表 例が、下記Ref.7で、中国のグループのこの原稿が55K のT_cを最初にcond-matに報告したため、Nature誌に掲 載されたある論文ではなく、ref.7が現在でも代表論文と して引用される。最近では、超伝導分野に限らず、材料科 学分野 (cond-mat.mtrl-sci) への積極的なプレプリント またはポストプリントのアップロードも見られるように なってきている。
- 7) Z.-A.Ren, W.Lu, J.Yang, W.Yi, X.-L.Shen, Z.-C.Li, G.-C. Che, X.-L.Dong, L.-L.Sun, F.Zhou and Z.-X.Zhao : Chin. Phys. Lett., 25 (2008), 2215.
- 8)総説:細野秀雄,松石 聡,野村尚利,平松秀典:日本物理
 学会誌 (2009年11月号),64 (2009),807.
- 9)総説:前田京剛,今井良宗,髙橋英幸:固体物理(2011年 9月号),46(2011),453.
- 10) 総説:H.Hosono and K.Kuroki: Physica, C, 514 (2015), 399.
- 11) バイクリスタル (Bicrystal, 双晶) とは、結晶方位が異な

る単結晶を熱拡散により接合し、人工的に、ある傾角を 有する結晶粒界を導入した単結晶のことを指す。

- 12) T.Katase, Y.Ishimaru, A.Tsukamoto, H.Hiramatsu, T.Kamiya, K.Tanabe and H.Hosono : Nat. Commun., 2 (2011), 409.
- W.Si, C.Zhang, X.Shi, T.Ozaki, J.Jaroszynski and Q.Li : Appl. Phys. Lett., 106 (2015), 032602.
- 14) 総説:H.Hiramatsu, T.Kamiya, M.Hirano and H.Hosono: Physica C, 469 (2009), 657.
- 総説: H.Hiramatsu, T.Katase, T.Kamiya and H.Hosono:
 J. Phys. Soc. Jpn., 81 (2012), 011011.
- 総説:S.Haindl, M.Kidszun, S.Oswald, C.Hess, B.Büchner, S.Kölling, L.Wilde, T.Thersleff, V.V.Yurchenko, M.Jourdan, H.Hiramatsu and H.Hosono: Rep. Prog. Phys., 77 (2014), 046502.
- 17) 総説:H.Hosono, A.Yamamoto, H.Hiramatsu and Y.Ma: Mater. Today, DOI: 10.1016/j.mattod.2017.09.006.
- 18) 特集号:低温工学,52巻6号(2017年11月20日発行予定)
 ※筆者らも鉄系超伝導体薄膜研究を中心に解説記事を寄稿している。
- 19) T.Katase, Y.Ishimaru, A.Tsukamoto, H.Hiramatsu, T.Kamiya, K.Tanabe and H.Hosono : Appl. Phys. Lett., 96 (2010), 142507.
- 20) T.Katase, Y.Ishimaru, A.Tsukamoto, H.Hiramatsu, T.Kamiya, K.Tanabe and H.Hosono : Supercond. Sci. Technol., 23 (2010), 082001.

- 21) 総説: Y.Ma: Physica C, 516 (2015), 17.
- X.Zhang, H.Oguro, C.Yao, C.Dong, Z.Xu, D.Wang,
 S.Awaji, K.Watanabe and Y.Ma : IEEE Trans. Appl.
 Supercond., 27 (2017), 7300705.
- 23) H.Sato, H.Hiramatsu, T.Kamiya and H.Hosono : Sci. Rep., 6 (2016), 36828.
- 24) K.Iida, H.Sato, C.Tarantini, J.Hänisch, J.Jaroszynski,
 H.Hiramatsu, B.Holzapfel and H.Hosono : Sci. Rep., 7 (2017), 39951.
- 25) W.Si, S.J.Han, X.Shi, S.N.Ehrlich, J.Jaroszynski, A.Goyal and Q.Li : Nat. Commun., 4 (2013), 1347.
- 26) 総説: H.Hosono, K.Tanabe, E.Takayama-Muromachi, H.Kageyama, S.Yamanaka, H.Kumakura, M.Nohara, H.Hiramatsu and S.Fujitsu: Sci. Technol. Adv. Mater., 16 (2015), 033503.
- 27) Q.-Y.Wang, Z.Li, W.-H.Zhang, Z.-C.Zhang, J.-S.Zhang,
 W.Li, H.Ding, Y.-B. Ou, P.Deng, K.Chang, J.Wen, C.-L. Song, K.He, J.-F.Jia, S.-H.Ji, Y.-Y.Wang, L.-L.Wang,
 X.Chen, X.-C.Ma and Q.-K. Xue : Chin. Phys. Lett., 29 (2012), 037402.
- 28) J.-F.Ge, Z.-L.Liu, C.Liu, C.-L.Gao, D.Qian, Q.-K.Xue, Y. Liu and J.-F.Jia : Nat. Mater., 14 (2015), 285.
- K.Hanzawa, H.Sato, H.Hiramatsu, T.Kamiya and H.Hosono : Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 113 (2016), 3986.

(2017年8月16日受付)