

技術論文

新しい鉄系超電導体 $\text{AeAFe}_4\text{As}_4, (\text{Ln}, \text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の創出

川島 健司
Kenji Kawashima

伊豫 彰
Akira Iyo

永崎 洋
Hiroshi Eisaki

概要

電気抵抗がゼロとなる性質を持ち、エネルギー利用に革命をもたらす可能性がある超電導体では、基礎と応用の両面から新情報をもたらす新しい超電導体の出現が期待されている。本稿では鉄系超電導体において行った新超電導体の開発事例について報告する。

1. はじめに

株式会社イムラ材料開発研究所(以下、イムラ材研)では、超電導関連の研究開発を進めている。超電導の特徴の一つが“超電導状態では電気抵抗が完全にゼロになる”ことであり、超電導を示す物質を超電導体と呼んでいる。超電導体を用いた材料は“大電流をゼロロスで使える”“強力磁石になる”などエネルギーの高効率利用につながる可能性を持っている。ただし“超電導になる温度(T_c)が低い”“ T_c は比較的高いが銅線のように曲がらない”など超電導体や材料自体に課題があり、応用実装の範囲は限定的である。このような現状を打破すべく、世界中で新超電導体・材料の研究開発が進められている。

イムラ材研も新超電導体・材料開発に取り組んでおり、その結果、大きな超電導体群の一つであり、現在応用に用いられている超電導体の代替超電導体になる可能性を持つ鉄系超電導体において、新しい超電導体を創出すること成功したので本稿で紹介する。

2. 新しい構造パターンを持つ鉄系超電導体の創出

2.1 超電導体創出の現状

最初に超電導体創出の現状について少し紹介する。超電導現象は発見から100年以上経つが、その全容は未解明である。すなわち“超電導(T_c)にとって最適な要素は何か”についての完全な理論構築には至っていない。現在の超電導体創出は、主に既知の超電導体の機構解明を行い、超電導状態にとって良いと考えられる要素(構造、元素など)を抽出し、得られた情報を開発に

フィードバックすることで進めている。新たな情報には新超電導体の出現が必要不可欠であり、新超電導体創出の意義は非常に大きい。

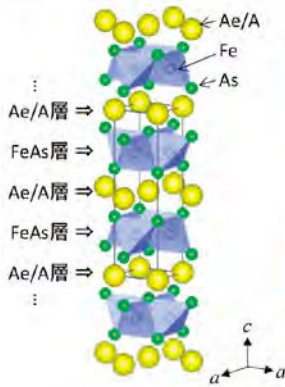
2.2 鉄系超電導体

鉄系超電導体は2008年に発見された比較的歴史の新しい超電導体であり¹⁾、数十種の超電導体が存在する。特徴は、結晶構造内に鉄(Fe)と砒素(As)からなる層上構造(FeAs層)を内在し、このFeAs層が超電導の舞台とされている。FeAs層間に様々な構造ユニット(ブロック層)を配置することが可能である。ブロック層のバリエーションの豊富さが鉄系超電導体を一大超電導体群に成長させている。 T_c は現在MRIや超電導リニアに応用実装されている金属系超電導体($T_c < -250^\circ\text{C} \approx -23\text{K}$)の約2~3倍あり、代替の超電導材料候補などとして期待されている超電導体である。

2.3 1144型構造鉄系超電導体の創出

FeAs層を有す鉄系超電導体の代表的な結晶構造の一つが122型構造(122型)である²⁾。122型の超電導体はFeAs層間に主に2価イオン($\text{Ae} = \text{アルカリ土類金属元素: Ca, Sr, Ba}$ またはユーロピウム(Eu))が挿入されている。超電導は、2価のAeイオンに対し1価のAイオン($\text{A} = \text{アルカリ金属元素: Na, K, Rb, Cs}$)を部分置換することで発現する。122型の鉄系超電導体のAeとAイオンの傾向は、AeとAイオンのサイズ(イオン半径)が近いものが構成元素に選ばれていることがわかる(図1)。サイズが近い組み合わせでなければ122型の構造を安定化できないためであろう。しかし122型のときしか超電導にならないという先入観は新物質創出にとって盲点となりえる。我々は、あえて122型が合成されていない“AeとAのイオン半径差が大きい領域で新超電導体を創

122型構造



小 → イオン半径 → 大

Ae \ A	Na (1.18 Å)	K (1.51 Å)	Rb (1.61 Å)	Cs (1.74 Å)
Ca (1.12 Å)	○ $T_c = 36.5 \text{ K}$	⊙ 33.1 K	⊙ 35 K	⊙ 31.6 K
Eu (1.25 Å)	○ 36.5 K	○ 35 K	⊙ 36 K	⊙ 35 K
Sr (1.26 Å)	○ 35.5 K	○ 36 K	⊙ 35.1 K	⊙ 36.8 K
Ba (1.42 Å)	○ 34 K	○ 38 K	○ 36.9 K	○ 26.5 K

○: 122型, ⊙: 1144型

1144型構造

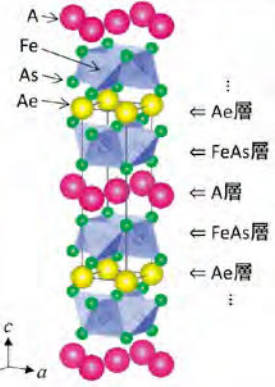


図1 122型と1144型の結晶構造と2価イオンAe(= Ca, Sr, Eu, Ba)および1価イオンA(= Na, K, Rb, Cs)の相関図。結晶構造中の実線は単位胞を示す³⁾。表中の赤枠はイムラ材研が創出した超電導体

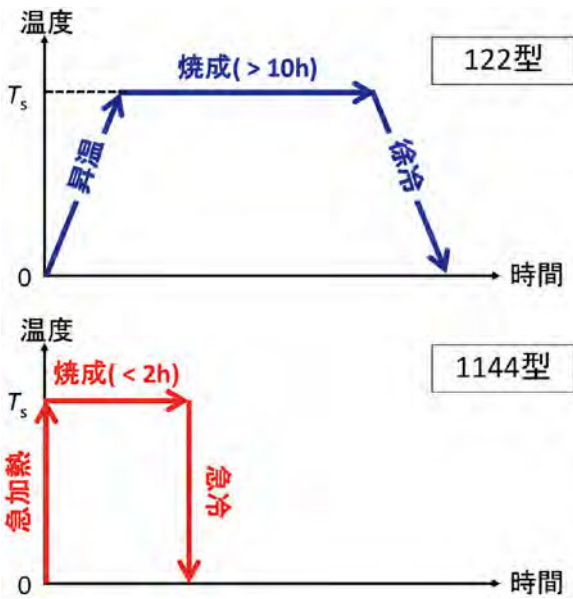


図2 122型と1144型の鉄系超電導体の合成プロセス

出”することを課題に取り組んだ。その結果創出に成功したのが、1144型構造(1144型)の新構造鉄系超電導体である。詳細は後述するが、1144型は122型の派生形の構造である。最初に創出した $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ を契機に、我々は1144型の超電導体計7種の創出に成功した。

2.4 1144型構造鉄系超電導体創出のポイント

1144型構造の鉄系超電導体創出のポイントとなったのが、合成プロセスの特定である。我々が創出に取り組んだAeとAの組み合わせは、専門の研究者であれば検証を実施する物質である。報告がないのは122型と合成プロセスが異なるためではと推測された。最終的に決定した1144型の最適な合成プロセスが図2である。1144型の合成は、所定の合成温度(T_s)に保った状態の電気炉に試料を入れ(急加熱)、短時間焼成を行う(合成の際はステンレス製の試料セルを用いており構成元素の飛散の影響はない)。焼成後、高温の電気炉から試料を室温環境に取り出し急冷する。122型の合成は、一

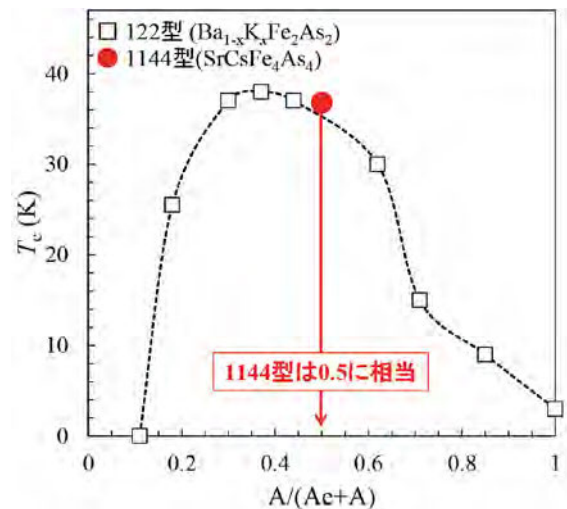


図3 122型 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ と1144型 $\text{SrCsFe}_4\text{As}_4$ の T_c の $A/(Ae+A)$ 依存性の比較

般的に、合成温度までゆっくりと昇温後、10時間以上焼成し、焼成後はゆっくり冷却(徐冷)を行う。122型の合成プロセスを用いると1144型の純良試料を得るのが困難であった。これは昇温と徐冷のプロセスでは、122型構造の物質が安定化してしまうためと考えられる。

2.5 1144型構造鉄系超電導体の特徴

1144型と122型の違いは、122型が…-Ae/A層-FeAs層-Ae/A層-FeAs層-Ae/A層…と積層するのに対し、1144型は…-Ae層-FeAs層-A層-FeAs層-Ae層…となる点である。すなわち、122型がイオン半径の近いAeとAイオンが同一層内に混ざり合うのに対し、1144型では混ざりあわず別々の層を形成する。構造の違いは超電導特性にも反映される。1144型の超電導体の T_c は122型と同程度($T_c \sim 35 \text{ K}$ ($\sim 238^\circ\text{C}$))あり、122型の超電導体の特性がAe/A濃度に強く依存するのに対し、1144型は定値となり変化しない(図3)。すなわち、1144型の鉄系超電導体は、超電導特性のバラツキのない点で、122型より優れた超電導体であるといえよう。

3. 類縁鉄系超電導体の創出

3.1 122型と1144型の出現傾向

1144型の鉄系超電導体の発見により、122型と1144型の出現傾向についての情報を得ることができた。両構造は、①構成元素のAeとAのイオン半径の差： Δr と②122型の AeFe_2As_2 と AFe_2As_2 の格子サイズ(単位胞の a 軸長、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の場合 BaFe_2As_2 と KFe_2As_2 の a 軸長)の差： $|\Delta a|$ でおおよそ理解される(図4)。1144型はイオン半径差が大きく($\Delta r < -0.35\text{\AA}$)、格子サイズ差が小さい($|\Delta a| < 0.07\text{\AA}$)ときにあらわれる。それ以外のときは122型となる。この情報より我々が次に着目したのが、122型の $(\text{La}_{0.4}\text{Na}_{0.6})\text{Fe}_2\text{As}_2$ である⁴⁾。

$(\text{La}_{0.4}\text{Na}_{0.6})\text{Fe}_2\text{As}_2$ は、 $\text{Ae} = (\text{La}_{0.4}\text{Na}_{0.6})$ (以後、 $\text{Ae} = (\text{La}, \text{Na})$ と表記)とすると、本来2価イオンが占有する場所を3価のランタン(La)と1価のナトリウム(Na)イオンで置き換えたとみることができる。 $(\text{La}, \text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$ は合成報告のみがあり、超電導発現に関して未確定であった。報告にある格子サイズとLaおよびNaのイオン半径から、 $\text{A} = \text{Na}$ との組み合わせでは122型、 $\text{A} = \text{K}$, Rb , Cs では1144型が安定化することが考えられた。また $\text{Ae} = (\text{La}, \text{Na})$ のLaは、同じ希土類金属元素(Ln)であるセシウム(Ce)やプラセオジウム(Pr)などで置換可能と推測された。

3.2 $\text{Ae}=(\text{Ln}, \text{Na})$ の122型, 1144型鉄系超電導体の創出

検証の結果、 $\text{Ae} = (\text{Ln}, \text{Na})$ を構成元素とする新しい鉄系超電導体を計6種創出することに成功した。

$\text{A} = \text{Na}$ の122型の超電導体 $(\text{Ln}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5+x})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr)3種は、122型構造と超電導があらわれるLn/A比率： x が存在する。122型構造が維持でき

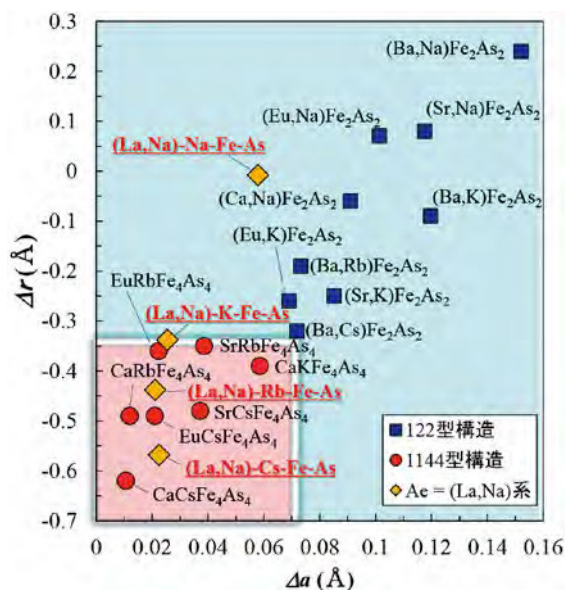


図4 122型と1144型鉄系超電導体の Δr と Δa の相関図

る x の範囲は最大で $0 \leq x \leq 0.35$ ($\text{Ln} = \text{La}$ の場合)程度である(図5(a))。イオン半径は $\text{La} > \text{Ce} > \text{Pr}$ の順で小さく、小さいほど122型が維持できる x の領域が狭くなり、Prよりイオン半径が小さい希土類元素では122型構造の化合物を創出できない。超電導は $0.15 \leq x \leq 0.35$ であらわれる(図5(b))。また最高 T_c は $x \sim 0.3$ 付近で確認される。

$\text{A} = \text{K}$ では、122型の $(\text{La}, \text{Na}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ が得られた。図4より、 $(\text{La}, \text{Na}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ は $\Delta r = -0.34\text{\AA}$, $|\Delta a| = 0.03\text{\AA}$ となり、1144型に必要な②の条件は満たすが①の条件に満たせないためと考えられる。①と②の条件を満たす $\text{A} = \text{Rb}$, Cs を用いた $(\text{La}, \text{Na})\text{AFe}_4\text{As}_4$ は、1144型構造の超電導体となった。組成分析結果より、 $\text{La}:\text{Na}:\text{A}$ ($\text{A} = \text{K}$, Rb , Cs)の比率は、122型の $(\text{La}, \text{Na}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ が $\text{La}:\text{Na}:\text{K} = 0.2:0.3:0.5$ 、1144型の $(\text{La}, \text{Na})\text{AFe}_4\text{As}_4$ ($\text{A} = \text{Rb}$, Cs)は $\text{La}:\text{Na}:\text{A} = 0.4:0.6:1.0$ と判明しており、組成比はずれない。 T_c も固有値となり24 K程度である(図5(b))。

3.3 $\text{Ae}=(\text{La}, \text{Na})$ の鉄系超電導体の創出のポイント

$\text{Ae} = (\text{La}, \text{Na})$ を構成元素に含む超電導体は合成条件が他の鉄系超電導体よりもさらにシビアであった。例えば、122型構造の $(\text{La}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5+x})\text{Fe}_2\text{As}_2$ の場合、合成温度： $T_s = 930^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C} \times x$ ($0 \leq x \leq 0.35$)となり、純良試料を得るためには合成したい組成ごとに温度条件を調整する必要がある。先の1144型の発見も含め、我々が発見した鉄系超電導体が今まで未発見であったのは、このようなピンポイントな合成条件の特定が困難だったためであろう。

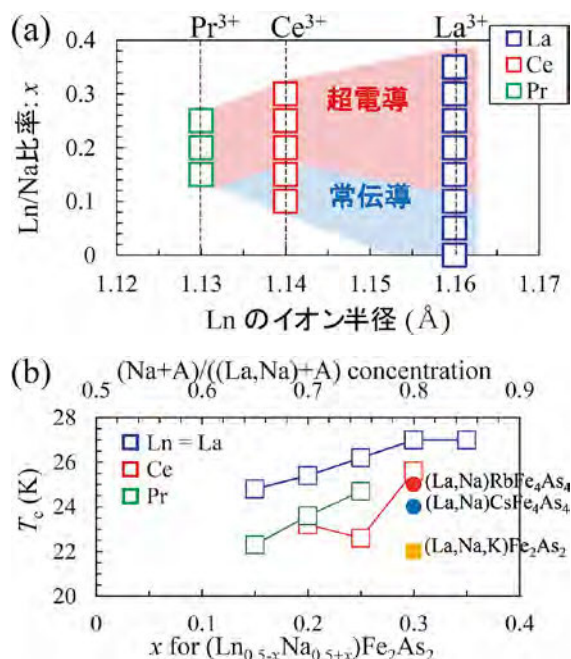


図5 (a) $(\text{Ln}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5+x})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr)の固溶域と超電導のLnのイオン半径依存性。 (b) $\text{Ae} = (\text{La}, \text{Na})$ の122型と1144型超電導体の T_c のLn/Na濃度： x および $(\text{Na}+\text{A})/((\text{La}, \text{Na}+\text{A}))$ 濃度依存性

4. 鉄系超電導体への貢献と今後の展望

今回、計13種の新しい鉄系超電導体を創出することに成功し、122型と1144型の超電導体を20種以上にまで拡張できた。超電導発現機構を理解するうえで、情報提供してくれる物質が多いに越したことはない。我々が創出した超電導体を用いた詳細な研究は進められており、鉄系超電導体の理解や1144型のような構造ハイブリッド化による新超電導体の創出に貢献している⁵⁾⁶⁾。本論文やその後得られた情報をフィードバックし、イムラ材研ではさらに高性能な超電導体の創出を目指す。

また先述のように、鉄系超電導体は現在応用に用いられている超電導材料の代替として期待されている。その中でも122型の鉄系超電導体は、 T_c も比較的高くまた応用材料として使う際に重要となる臨界電流密度： J_c （単位面積当たりの電流量）が優れていることから、材料化研究が最も進められている。ただし、超電導特性がAe/A濃度に影響されるため、組成斑による超電導特性のバラつきなどの課題があった⁷⁾。我々が創出した1144型などの鉄系超電導体は、 T_c が122型と同程度ありかつ組成斑の影響がないことから、特性のバラつきという課題を克服できる可能性がある。すなわち、超電導材料として有望な超電導体といえるだろう。イムラ材研が創出した超電導体の“材料としての可能性”について検討を進めていく。

5. おわりに

超電導体の創出には先入観にとらわれてはいけませんが、知識・経験などによる理詰めも必要である。最短で超電導体を創出するには、理詰めとそうでない部分をバランスよく実施することが必要と考えている。きれいなストーリーに拘りすぎず、ある程度臨機応変さを持ってまずやってみることが重要と思う。

超電導の研究成果を発表するとよく“夢がある”といわれるが、夢の技術を実際に使える技術にすることがイムラ材研の使命である。超電導体応用は電気エネルギーが関連するすべての分野において、より効率利用化を可能にするコア技術となりえる。高効率でエコなエネルギー利用社会の実現に貢献するためにも、今後も研究開発に邁進していく所存である。我々の成果にご期待いただきたい。

最後に、イムラ材研が活動できるのはアイシングループの皆様のおかげであり、ここに心より感謝の意を表します。また本研究にあたり、多大なご協力を受け賜りました共同研究者の皆様にも深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., and Hosono H. “Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26 \text{ K}$ ” Journal of American Chemical Society, volume 130, PP. 3296–3297, 2008.
- 2) M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, “Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ” Physical Review Letter, volume 101, article 107006, 2008.
- 3) 結晶構造はVESTA (Momma, K. and Izumi, F. “VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis” J. Appl. Crystallogr. volume 41, PP. 653–658, 2008.)を用いて作図。
- 4) J.-Q. Yan, S. Nandi, B. Saparov, P. Čermák, Y. Xiao, Y. Su, W. T. Jin, A. Schneidewind, Th. Brückel, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, B. C. Sales, and D. G. Mandrus “Magnetic and structural transitions in $\text{La}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals” Physical Review B: Condensed Matter Material Physics, volume 91, article 024501, 2015.
- 5) K. Iida, Y. Nagai, S. Ishida, M. Ishikado, N. Murai, A. D. Christianson, H. Yoshida, Y. Inamura, H. Nakamura, A. Nakao, K. Munakata, D. Kagerbauer, M. Eisterer, K. Kawashima, Y. Yoshida, H. Eisaki, and A. Iyo “Coexisting spin resonance and long-range magnetic order of Eu in $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ ” Physical Review B volume 100, article 014506, 2019.
- 6) Si-Qi Wu, Zhi-Cheng Wang, Chao-Yang He, Zhang-Tu Tang, Yi Liu, and Guang-Han Cao “Superconductivity at 33–37 K in $\text{ALn}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{O}_2$ ($A = \text{K}$ and Cs ; $\text{Ln} = \text{lanthanides}$)” Physical Review Materials, volume 1, article 044804, 2017.
- 7) S. Ishida, D. song, H. Ogino, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, J. Shimoyama, and M. Eisterer “Doping-dependent critical current properties in K, Co, and P-doped BaFe_2As_2 single crystals” Physical Review B volume 95, article 014517, 2017.

筆者



川島 健司

(株)イムラ材料開発研究所
新超電導体・材料の研究開発に従事



伊豫 彰

(国研)産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 超伝導エレクトロニクスグループ
新超電導体・材料の研究開発に従事



永崎 洋

(国研)産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 超伝導エレクトロニクスグループ
新超電導体の開発と特性評価に従事