

KFe₂Se₂バルク体の作製と超電導特性

藤代・内藤研究室 20215006 天瀬 洸太

1. 序論

2008年に発見された鉄系超電導体は銅酸化物系に次ぐ高い超電導転移温度 ($T_c = 58$ K) と高い上部臨界磁場 ($H_{c2} > 100$ T) を持ち、結晶粒界による弱結合の問題が小さいため多結晶体でバルク磁石への応用が期待される物質である。その中でも鉄カルコゲナイド系は他の鉄系超電導体が As を含むのに対し、Fe とカルコゲナイド元素 (S, Se, Te) で構成されるため比較的毒性が少ない。鉄カルコゲナイド系の1つである FeSe は $T_c \sim 8$ K であるが、K をインターカレートした KFe₂Se₂ の $T_c \sim 32$ K に達する。ただし、KFe₂Se₂ は K_{0.8}Fe_{1.6}Se₂ (245 相) の反強磁性相と KFe₂Se₂ (122 相) の常磁性相の2相に相分離を伴うことが知られている。約 250°C 以上では 122 相のみ存在するが 250°C 以下では鉄欠損が秩序化した 245 相が出現することから相分離は熱処理温度で制御可能である。これまで、石英管に真空封入しての単結晶作製や構造相変態 PIT (Powder In Tube) 法による線材(多結晶)の作製の報告がある[1,2]。本実験ではバルク応用を念頭にセンチメートルサイズのバルク試料を作製するために、Ar 雰囲気中で焼結を可能とするカプセル法を用いて KFe₂Se₂ 超電導体を作製することを目的とした。

2. 実験方法

K、Fe、Se を原料とし、K と前駆体 FeSe を焼結して KFe₂Se₂ を作製する two-step 法を用いた。前駆体の FeSe は Fe と Se を 1:1 のモル比に秤量しカプセル内に Ar 雰囲気中で封入し、680°C で 24 h 保持し徐冷した。この前駆体 FeSe と K を 2:1 のモル比に秤量しカプセル内に Ar 雰囲気中で封入する。カプセルの概形図を図 1 に示す。熱処理温度を 700°C で固定し、表 1 に示すような異なる保持時間、冷却工程、および K の封入方法でサンプルを作製した。KFe₂Se₂ 粉末を用いて SPS (放電プラズマ焼結) 法によりバルク試料を作製した。SPS の条件は印加圧力 20 MPa、700°C で 5 min 保持であった。

各試料は結晶相の同定には XRD (X 線回折装置)、磁化の温度および磁場依存性の測定には SQUID (超電導量子干渉磁束計)、電気抵抗率の温度依存性の測定には直流 4 端子法を用いた。

3. 結果と考察

図 2 に前駆体 FeSe の XRD パターンを示す。FeSe と Fe₇Se₈ のピークが得られた。Fe₇Se₈ は状態図より Fe と Se を 1:1 で合成した場合に Fe の欠損が生じてしまうからである。

図 3 に KFe₂Se₂ の合成後の XRD パターンを示す。No. 1 試料は KFe₂Se₂ のピークを得ることができなかった。これは K を秤量する際に小さな塊として秤量したため表面が白く変色し K と FeSe の反応が十分に進まなかったためであると考えられる。No. 2 試料は K の変化を少なくするために 1 つの大きな塊として封入した。XRD より FeSe のピークが多く見られた。これは K を 1 つの塊で入れたことと保持時間の短縮のため FeSe に K が十分に浸透しなかったと考える。No. 3 試料は K の浸

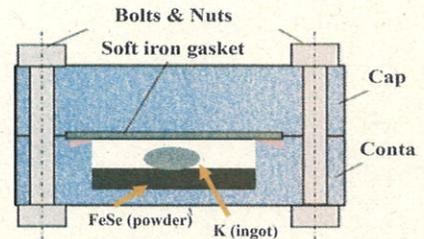


図 1. カプセルの概形図

表 1. 各試料の熱処理条件と K の封入方法

試料	保持時間	冷却工程	Kの封入
No. 1	30 h	徐冷	複数個の塊
No. 2	15 h	徐冷	1つの塊
No. 3	20 h	徐冷	3つの塊
No. 4	20 h	急冷	3つの塊
No. 5	30 h	急冷	3つの塊

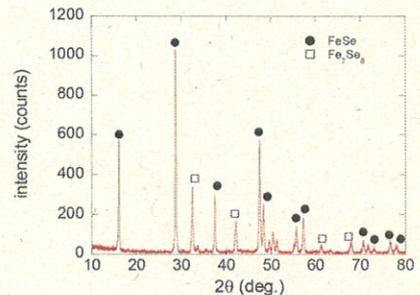


図 2. 前駆体の FeSe の XRD パターン

透を十分に進めるために保持時間を20 hに延長しKを3分割にした。XRDから $K_2Fe_4Se_5$ のピークが得られ、FeSeのピークはNo.2と比較し減少した。Kの3分割と保持時間の延長は浸透の促進に寄与した。しかし徐冷したことで相分離を起こしてしまい目的の KFe_2Se_2 のピークは得られなかった。

No.4およびNo.5試料は相分離を抑制するために急冷を行った。No.4試料はFeSeと KFe_2Se_2 、 $K_2Fe_4Se_5$ のピークが得られた。FeSeのピークが得られたのは保持時間が十分ではなかったことを示している。また KFe_2Se_2 と $K_2Fe_4Se_5$ のピーク強度がFeSeのピーク強度よりも小さいことから十分に目的の KFe_2Se_2 が作製できなかったと考えられる。No.5試料は保持時間を30 hと延長した。XRDではFeSeのピークは減少したため保持時間を延長したことでKの浸透が十分に進んだことを示す。

図4にNo.4試料の磁化の温度依存性を示す。磁場は10 Oeを印加し零磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の測定を行った。磁化は10 Kで反磁性を示さず50 Kまで単調に増加する。温度を下げていくと磁化は10 Kまではほぼ一定の値であった。また図5にNo.4の試料の5 Kでの磁化の磁場依存性を示す。ヒステリシスを示しておりNo.4試料が強磁性体であることを示している。

図6にNo.3試料をSPS法で作製したバルク試料を直流4端子法で測定した電気抵抗率の温度依存性を示した。超電導の特性であるゼロ抵抗にはならず半導体的挙動を示した。これは先行研究で示された $K_2Fe_4Se_5$ の電気抵抗率と同等の挙動を示した[3]。このことにより徐冷した試料では $K_2Fe_4Se_5$ ができていたことが示された。

4. 結論

本研究では KFe_2Se_2 のカプセル法でAr雰囲気での作製条件の確立を目的として行った。徐冷した試料では $K_2Fe_4Se_5$ が作製されており超電導特性は示さなかった。しかし保持時間を冷却工程によって最適化することとKを3分割して封入することで拡散が十分に進み未反応のFeSeが減少することを示した。急冷した試料は KFe_2Se_2 がXRDのピークからは作製できてはいたが超電導特性は示さなかった。従って相分離の問題を解決することができなかった。よって今後さらなる熱処理の最適化が求められる。

参考文献

- [1] J. Guo *et al.*, Physical Review B **82**, 180520(R) (2010)
- [2] H Izawa *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 25, no. 3, 7300404, 2015
- [3] Y. J. Song *et al.*, EPL, **95** (2011) 37007

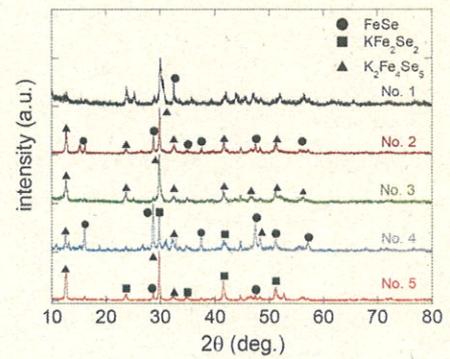


図3. 合成後の各試料のXRDパターン

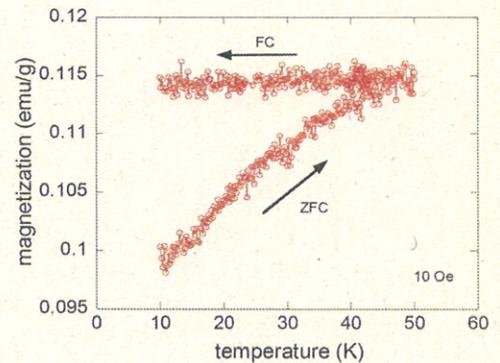


図4. No.4の磁化の温度依存性

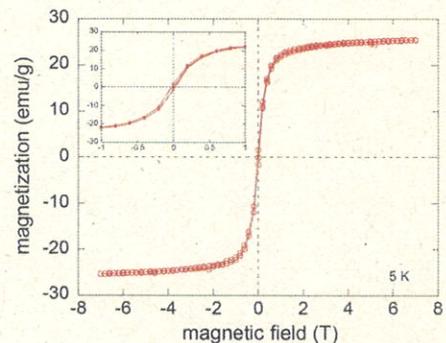


図5. No.4の磁化の磁場依存性

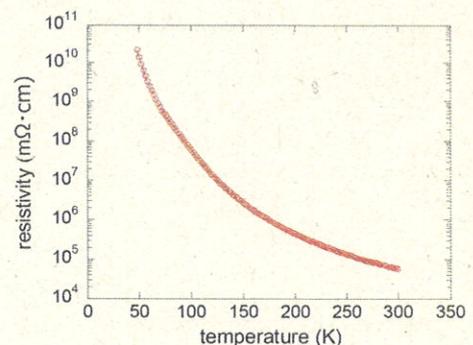


図6. No.3のSPS後の電気抵抗率の温度依存性