

FeSe 系超伝導バルク体の作製と超伝導特性

G0318088 澤田渓人

1. 序論

超伝導体は外部磁場を自身に捕捉することができるため、コンパクトで強力な磁場発生源として医療用MRIやリニアモーターカーなどに応用されている。超伝導体は構成元素によって異なる特性が見られる。なかでも銅酸化物超電導体は超伝導転移温度 $T_c \sim 90$ Kであり、その高い T_c から最も工学応用がなされている材料である。種々の超伝導体の中で本研究では鉄で構成される伝導層を持つ鉄系超伝導体に注目した。

鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体と比較して結晶粒界による弱結合の問題が小さいため、多結晶体でのバルク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ト系ではブロック層が存在せず、FeとCh元素 (Ch = S, Se, Te) からなる伝導層のみのシンプルな結晶構造は超伝導発現の機構を解明するうえで重要と考えられる。ただし鉄カルコゲナイト系には超伝導を抑制する層間の過剰鉄の問題がある。過剰鉄の除去には再度の熱処理が必要であり、真空中や低酸素濃度下でのアニールが有効であることが知られている[1,2]。またFeSeには複数の相が存在し、超伝導を示すのは正方晶の β -FeSeである。この β 相は300-450°Cの温度範囲において安定であり、それ以下の温度域では六方晶の α -FeSeが安定である[3]。そのためFeSeの超伝導発現には、層間の過剰鉄の除去に加え、400°C付近での熱処理が必要になる。

FeSeは通常、石英管を用いて真空封入で作製されるが、本研究ではセンチメートルサイズのバルク試料が必要なバルク磁石応用を想定して、SUS製容器を用いたカプセル法によってAr雰囲気でFeSeの作製を試み、作製条件の確立と超伝導特性の評価を行った。

2. 実験方法

試料の作製には純度 99.9% の高純度粉末を用いた。原料粉末をモル比 Fe : Se = 1 : 1 に秤量し、Ar 雰囲気グローブボックス内で混合した後、SUS 製カプセルに充填・密閉した。図 1 に SUS カプセルの概念図を示す。混合粉末を充填したカプセルを 680°C, 24 h 焼成することで FeSe 多結晶前駆体粉末を作製した。得られた前駆体粉末を 0.5 g 秤量し 50 MPa で一軸プレスすることで φ5, 高さ 5 mm のペレット状に成型した。このペレットを再び

Ar 雰囲気カプセルに入れ、様々な温度と時間でポストアニールを施した。ポストアニール後の冷却時は、電気炉内で自然に冷却する徐冷と液体窒素にカプセルを浸す急冷の 2 種類を採用している。試料評価は結晶相の同定を XRD、磁化の温度依存性を SQUID 磁束計、電気抵抗率の測定を 10 K 冷凍機、試料の微細組織観察を SEM により行った。

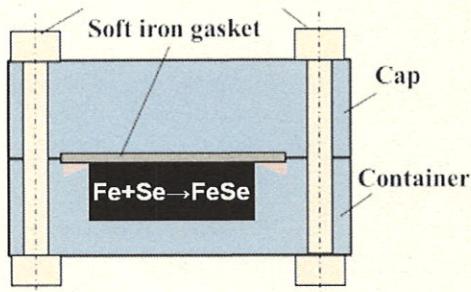


図 1. SUS カプセルの概念図

3. 結果と考察

図 2 に FeSe の XRD パターンの比較を示す。(a)が前駆体粉末、(b)がポストアニールを施した試料であり、アニール条件は 340°C, 1 h で、冷却方法は徐冷である。主に β -FeSe と Fe_7Se_8 のピークが

確認された。それぞれのメインピークは前駆体粉末では β -FeSeの超伝導相であり、アニール後の試料では Fe_7Se_8 の不純物相であった。この結果はポストアニールによってFeSeのFeが取り除かれSe過剰の Fe_7Se_8 相が増加したことを示している。しかし磁化測定からは超伝導状態に特徴的な反磁性を(a)では示さず、(b)では示すことが確認された。ここからポストアニールにより結晶内の過剰鉄が除去され、超伝導が発現したことが示唆された。

図3に様々な条件でアニールを施したFeSeのXRDパターンを示す。冷却方法としては急冷を用いている。これは炉冷では冷却時の時間が不均一になり、アニール効果が一定にならない結果が確認されたためである。アニール温度が低い200°Cでは β 相のピークが確認されたが、温度の上昇に伴って不純物相のピークが増加した。このことからアニール温度が低い方が β 相の割合が大きい試料作製に有効であることが示された。

図4にFeSeの磁化の温度依存性を示す。350°C, 400°Cでそれぞれ1時間アニールした試料で反磁性を示した。また350°Cでアニールした試料では作製した2つの試料の両方で反磁性を示したことから、急冷による冷却が試料の再現性向上に寄与していることが示された。

図5にFeSeのSEM像を示す。アニール条件は400°C, 1h、急冷である。SEM像の暗い部分では $\text{Fe} : \text{O}$ (at%) = 31.06 : 59.59、明るい部分では $\text{Fe} : \text{Se}$ (at%) = 40.69 : 39.69であった。元素マッピングからFeは全体に分布しているのに対して、SeとOは分かれて存在している結果が示された。

4. 結論

本研究ではカプセル法を用いて多結晶FeSeバルクを作製し超伝導特性を評価した。XRDの結果からポストアニールがFeSeの超伝導発現に有効であることが示唆された。また様々なアニール温度で試料を作製することで、アニール条件の最適化を達成した。

参考文献

1. Journal of the Physical Society of Japan, **82**, 064710 (2013)
2. Physica C, **527**, 68-73 (2016)
3. PHYSICAL REVIEW B, **79**, 014522 (2009)

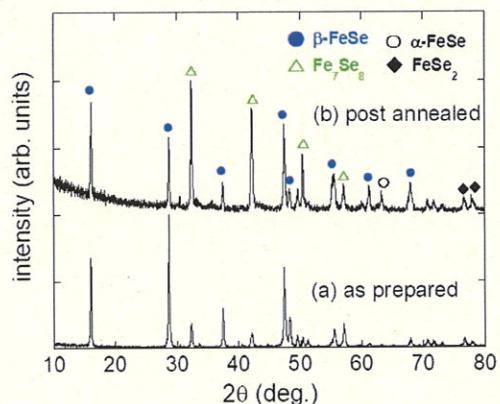


図2. XRD パターン(a)前駆体、(b)アニール

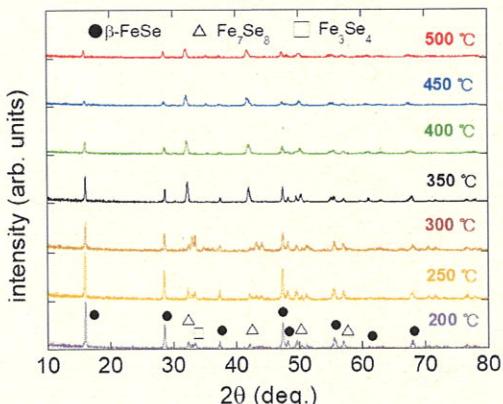


図3. XRD パターンのアニール温度依存性

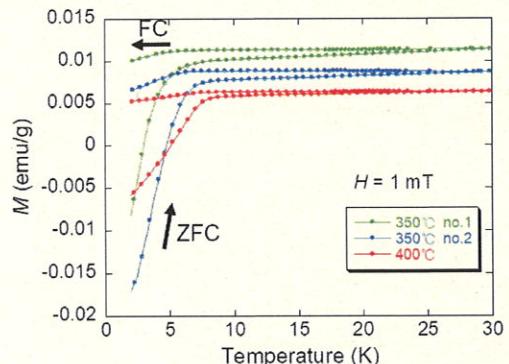


図4. FeSe の磁化の温度依存性

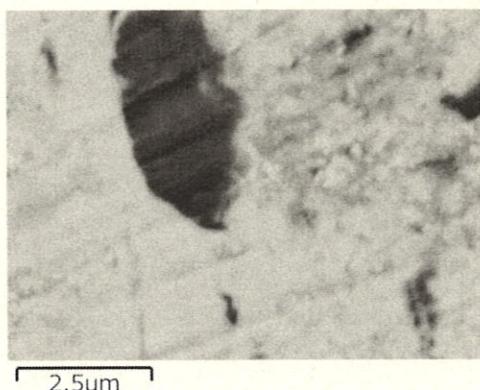


図5. FeSe の SEM 像