

電気化学法による鉄カルコゲナイド超伝導体の合成

山下 愛智

2019年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

電気化学法による鉄カルコゲナイド超伝導体の合成

山下 愛智

物質・材料工学専攻

目次

第1章 序論	1
1-1 本論文の構成	1
1-2 超伝導現象	2
1-2-1 超伝導の発見	2
1-2-2 超伝導の特徴	2
1-2-2-1 ゼロ抵抗と永久電流	2
1-2-2-2 マイスナー・オクセンフェルト効果	3
1-2-2-3 ジョセフソン効果	5
1-2-2-4 磁場侵入長	5
1-2-2-5 コヒーレンス長	6
1-2-2-6 臨界磁場と超伝導体の種別	6
1-3 超伝導の歴史	10
1-4 鉄系超伝導体	11
1-4-1 1111系	11
1-4-2 122系	12
1-4-3 111系	13
1-4-4 11系	14
1-5 超伝導体の応用技術	18
1-5-1 超伝導応用の現状	18
1-5-2 Nb系線材	18
1-5-3 ホウ化マグネシウム線材	19
1-5-4 銅酸化物系線材	19
1-5-5 鉄系線材	21
1-6 電気化学合成法	27
1-6-1 電気化学セル	27
1-6-2 電極と電解液面の構造	31
1-6-3 電極反応の速度を支配する因子	32
1-6-4 電気めっきの原理	39
1-6-5 電気化学合成法の特徴	40
1-6-6 電気化学合成法の概略図	40
1-6-7 従来の合成法との比較	41
1-7 本研究の目的	42
第2章 実験装置と原理	43
2-1 X線回折測定	43
2-2 電気抵抗測定	45

2-3	磁気特性測定	48
2-4	走査型電子顕微鏡 (SEM) と EDX	50
2-5	ICP 発光分光測定	51
2-6	ポテンシオスタット装置	52
第3章	FeSe 超伝導体の電気化学合成	53
3-1	はじめに	53
3-2	先行研究	53
3-3	実験方法	55
3-4	実験結果	56
3-4-1	FeSe 超伝導体の短時間合成に向けた堆積条件の探索	56
3-4-1-1	ITO 基板上への FeSe の堆積条件の探索	56
3-4-1-2	各溶液温度での最適 pH 値の探索	57
3-4-1-3	各溶液温度での ITO 基板上への超伝導 FeSe の堆積条件の探索	59
3-4-1-4	RABiTS テープ上への超伝導 FeSe の堆積条件の探索	63
3-4-2	ゼロ抵抗の実現に向けた堆積プロセスの改善	67
3-4-2-1	浸漬時間が基板に及ぼす影響	67
3-4-2-2	作用電極上への Se 堆積の抑制と浸漬時間依存性	69
3-4-2-3	浸漬時間を変えて堆積した FeSe 試料の電気抵抗率の温度依存性	70
3-5	3章のまとめ	72
第4章	電気化学法による過剰鉄の引き抜きと超伝導化の検証	73
4-1	はじめに	73
4-2	$\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ の特徴	73
4-3	先行研究	74
4-4	実験方法	75
4-5	実験結果	77
4-5-1	クエン酸水溶液を用いた $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ での検証	77
4-5-2	イオン液体を用いた $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ での検証	81
4-5-3	$\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ における反応時間を変えた電気化学反応	84
4-5-4	$\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ での検証とイオン液体の種類依存性	85
4-5-5	$\text{FeTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ における反応時間を変えた電気化学反応	87
4-6	4章のまとめ	87
第5章	総括	89
	謝辞	91
	参考文献	92

第 1 章 序章

1-1. 本論文の構成

超伝導電磁マグネットは、医療用機器の MRI や超伝導リニアモーターカーなど様々な分野で実用化されており、その普及はこれからの社会発展を支える重要な課題の一つである。現在、MRI などに用いられている超伝導電磁マグネットのほとんどは NbTi 超伝導体を用いている。NbTi は超伝導状態を保てる磁場の上限である上部臨界磁場 ($H_{c2(0)}$) が 15 T と比較的高い臨界磁場を有する。また、線材作製が比較的単純かつ安価に行えることが普及の決め手となっている。しかしながら、その使用範囲は、低温低磁場下に限られる。近年実用化が進んでいる銅酸化物高温超伝導体は、その優れた超伝導特性から高温・高磁場下での利用が期待されている。一方で、特性の高い超伝導線材の作製には、複雑かつ精密な成膜工程と大掛かりな装置が必要であり、材料に貴金属やレアアースを使用するため、コスト面が普及の課題となっている。そのため、高磁場下でのマグネット用線材の候補として、近年発見された鉄系超伝導体が注目されている。我々は鉄系超伝導体の線材応用に関する研究に着手してきた。本研究では、鉄系超伝導体の中でも、最も単純な結晶構造を有し、比較的合成が容易な鉄カルコゲナイド超伝導体に着目した。また、FeSe の出発原料が水に可溶であることから、安価で簡便な電気化学法による合成に着目し、電気化学法による鉄カルコゲナイド系超伝導体の合成に関する研究を行った。

本論文の構成を以下に述べる。第 1 章では、研究背景について簡単に触れる。超伝導に関する諸現象や歴史、超伝導体を利用した応用技術と本研究で使用する電気化学法について述べ、本研究の目的を示す。第 2 章では、本研究で使用した装置とその原理を簡単に概説する。第 3 章では、具体的な実験方法について述べる。第 4 章では、電気化学法によって短時間で FeSe 超伝導体が合成できる条件ならびに、ゼロ抵抗の実現に向けた堆積条件の探索を行ったので、それらについて議論する。第 5 章では、鉄カルコゲナイド系の超伝導を阻害する過剰鉄が電気化学的に取り除け、超伝導が発現するかを原理検証を行ったので、それについて議論する。第 6 章では、本論文の総括をする。

1-2. 超伝導現象

1-2-1. 超伝導の発見

超伝導現象は 1911 年にオランダのカメリン・オンネスによって水銀 (Hg) で発見された。当時金属の電気抵抗が極低温でゼロになるのか、あるいは発散するのかが議論になっていた。オンネスはヘリウムの液化に初めて成功した人物であり、この問題を解決する過程で不純物がほとんどない Hg に着目し実験を行なった、するとそれまでの予想に反し約 4.2 K で突然電気抵抗が消失した。この電気抵抗がゼロになる温度、すなわち物質が超伝導状態になる温度を超伝導転移温度 T_c と呼ぶ。この発見以降、多くの研究者が物質探索を行い現在では単体元素、合金、金属間化合物、有機物、酸化物など多種多様な物質系の超伝導体が発見されている。

1-2-2. 超伝導の特徴

超伝導に特有の性質として、①電気抵抗の消失 (ゼロ抵抗)、②超伝導体の内部の磁場の排除 (マイスナー効果)、③クーパー対のトンネル現象 (ジョセフソン効果) が挙げられる。以下に、これら 3 つの特徴と超伝導を特徴づけるパラメーターについて簡単に説明する。

1-2-2-1. ゼロ抵抗

特定の物質を冷却していくと、ある温度で電気抵抗が急激に減少しはじめ抵抗が消失する。この抵抗の落ちはじめを超伝導転移温度 T_c^{onset} 、抵抗がゼロになった温度を T_c^{zero} と呼ぶ。図 1 に筆者が作製した銅酸化物高温超伝導体の 1 つである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。この図から、 T_c^{onset} は約 98 K、 T_c^{zero} は約 89 K であると見積もられる。抵抗の落ちはじめから抵抗の消失までの温度幅、すなわち超伝導転移幅 ($\Delta T_c = T_c^{\text{onset}} / T_c^{\text{zero}}$) が小さいほど均一な超伝導体であることが知られている。

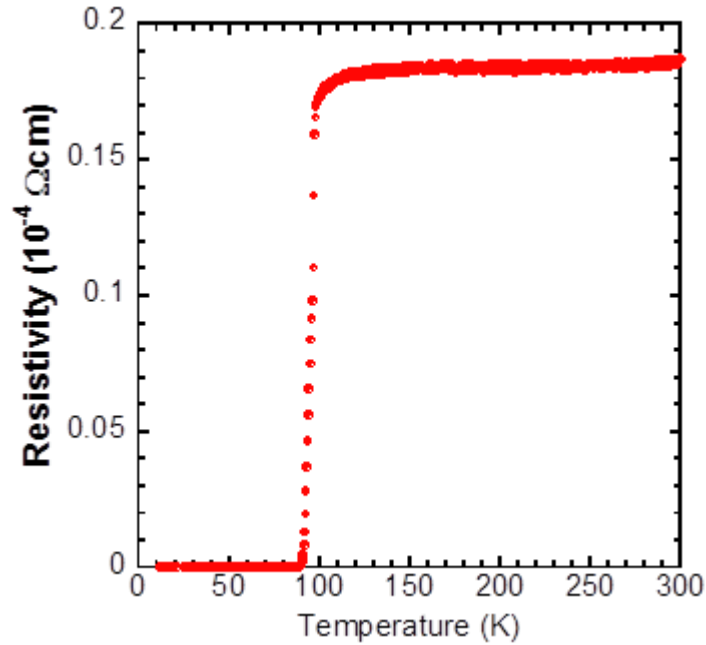
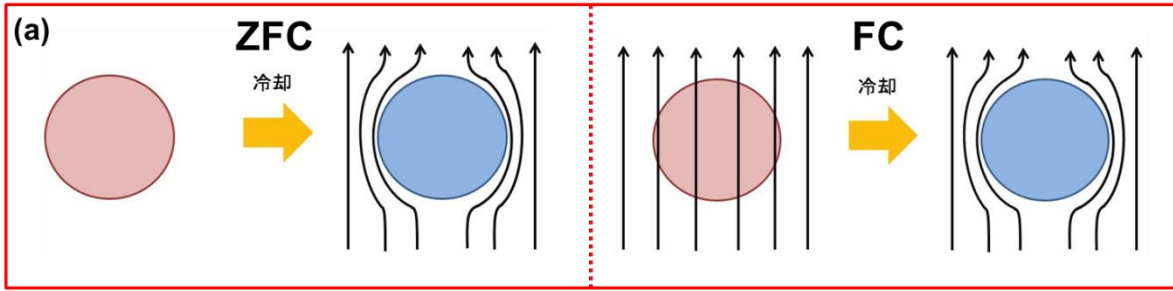


図1 YBa₂Cu₃O_{7-d}の電気抵抗率の温度依存性

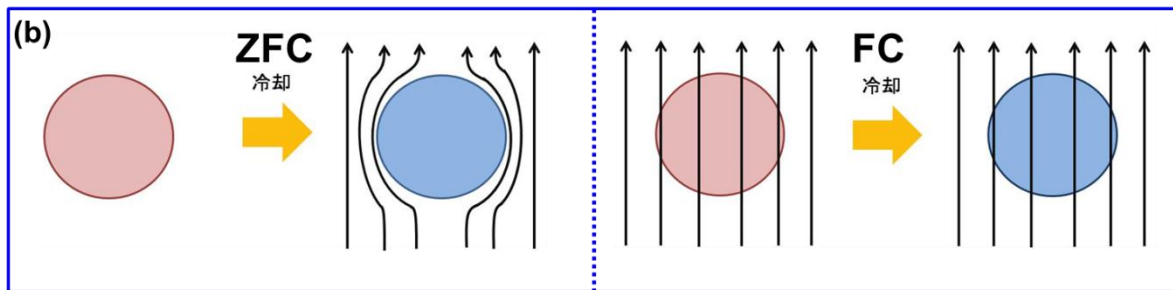
1-2-2-2. マイスナー・オクセンフェルト効果

超伝導のみが有する性質にマイスナー効果がある。これは超伝導体に磁場が印加されると磁場による余分な運動量を打ち消すようにクーパー対が動き出し超伝導体表面に遮蔽電流が流れ、超伝導体内部は磁場が排除される現象である[1, 2]。また、マイスナー効果は単に完全導電性を有するだけでは説明がつかない超伝導に特有の性質である。ここで超伝導体(a)と仮想的に低温で電気抵抗がゼロになる物質、いわゆる完全導体(b)について冷却した後磁場を印加する過程 (ZFC) と磁場を印加した後冷却する過程 (FC) 過程を考える。

図2の(a), (b)にあるようにある物質を冷却し超伝導状態あるいは完全導体にした後、外部磁場を印加すると超伝導体ならびに完全導体は磁場を排除する。また外部磁場を印加した状態で、冷却した場合でも超伝導状態になった物質は磁場を排除する。一方、低温で完全導体となる物質の場合、一定の磁場中では電磁誘導は起こらないため外部磁場を排除することはできない。マイスナー現象は1933年にヴァルター・マイスナーとローベルト・オクセンフェルトによって実験的に確かめられた。



超伝導体のZFCとFC



完全導体のZFCとFC

図2 ZFC過程とFC過程における(a)超伝導体と(b)完全導体の振る舞い

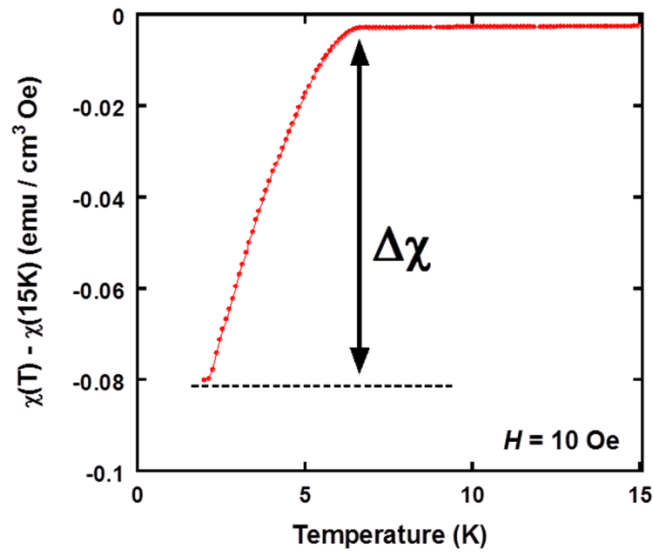


図3 超伝導体のZFC過程における磁化率の温度依存性

1-2-2-3. ジョセフソン効果

超伝導体が有する 3 つ目の特徴にジョセフソン効果がある。これは図 6 のように二つの超伝導体の間に、極めて薄い絶縁体を挟んで接合（ジョセフソン接合）を作った際、超伝導体間にトンネル効果によって超伝導電流が流れる現象である。電圧降下なく接合間に超伝導電流が流れる場合を直流ジョセフソン効果と言い、二つの超伝導体の位相差を θ とすると $I = I_c \sin\theta$ と表すことが出来る。この現象は波動関数の位相というマイクロな量をマクロに観測できるという点で、超伝導の特徴を最も端的に示す現象と言える。この現象の応用例として、超伝導体のリングにジョセフソン接合を含む SQUID 素子があり、MPMS 装置には欠かすことのできない役割を担っている。

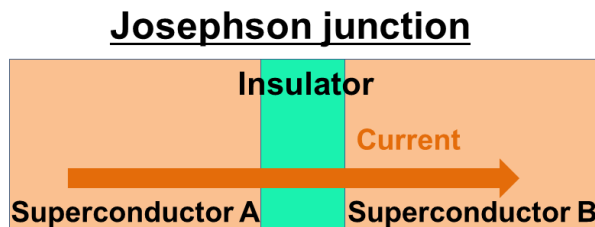


図 4 ジョセフソン接合の概略図

直流ジョセフソン電流： $I = I_c \sin\theta$

ここで、 I ：ジョセフソン電流、 I_c ：臨界電流、

θ ：二つの超伝導体の位相差、 Φ_0 ：量子磁束、 \hbar ：プランク定数である。

1-2-2-4. 磁場侵入長 λ

後述するように、超伝導体は臨界磁場の振る舞いから第一種超伝導体と第二種超伝導体に分けられる。超伝導体が第一種超伝導体か第二種かは磁場の侵入長 λ とコヒーレンス長の大小関係で決まる[1, 2]。ここでは、超伝導体を特徴づけるパラメーターである。磁場侵入長とコヒーレンス長について簡単に述べる。

超伝導状態ではマイスナー効果による完全反磁性に関して述べてきたが、より正確には超伝導体

に磁場が印加されると表面からある深さだけ磁場が侵入していることが予測された。この深さを磁場侵入長 (Penetration Depth) λ と呼ぶ。この λ は下記のように書くことができる。

$$\lambda = \left(\frac{m_e}{2\mu_0 n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ここで μ_0 は真空の透磁率、 n_s は超伝導電子密度、 e は超伝導電子の電荷、 m_e は超伝導電子の質量である。

1-2-2-5. コヒーレンス長 ξ

コヒーレンス長 (Coherence Length) ξ とはクーパー対の空間的な広がりを示す長さのことであり、超伝導の様々な性質はこの長さを基本としている。

$$\xi = \frac{\hbar^2 k_F}{2m\Delta}$$

1-2-2-6. 臨界磁場と超伝導体の種別

マイスナー効果を維持できるのは、ある一定の磁場の強さ以下である。これは臨界磁場 H_c あるいは熱力学的臨界磁場と呼ばれる。臨界磁場の温度変化を図 5 に示す。

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

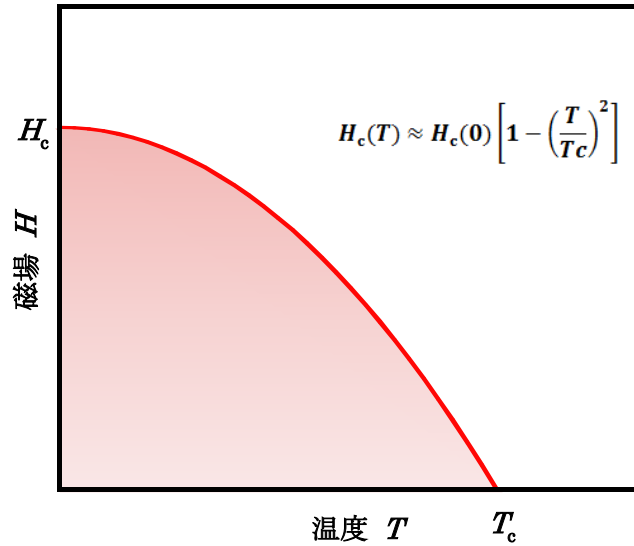


図5 臨界磁場の温度変化

ここで、下部臨界磁場 H_{c1} は磁場侵入長と関係があり、

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa \quad \text{式4}$$

と書ける。これは渦糸が一本入った状態とマイスナー状態のエネルギーがクロスした部分である。

ここで、 \hbar はプランク定数、 k_F はフェルミ波数、 m は質量、 Δ はエネルギーギャップである。

また、上部臨界磁場 H_{c2} とコヒーレンス長 ξ の間には、

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad \text{式6}$$

の関係がある。

第一種超伝導体か第二種超伝導体かは磁場侵入長 λ とコヒーレンス長 ξ との大小関係で決まる。

磁場侵入長とコヒーレンス長との比 $k \equiv \lambda\xi$ をギンツブルク-ランダウ (GL) パラメーターと呼び、

以下の式で表せられる。

第一種超伝導体： $k < \frac{1}{\sqrt{2}}$

第二種超伝導体： $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$

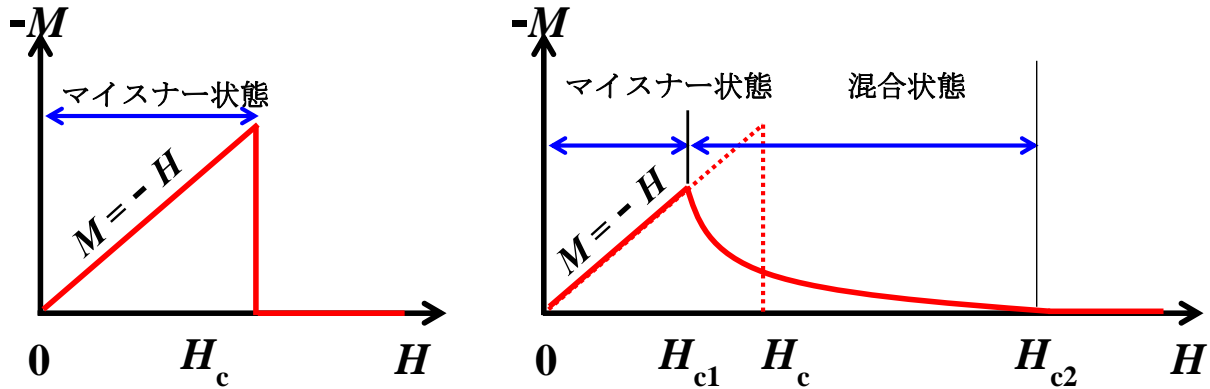


図6 第一種超伝導体と第二種超伝導体の外部磁場 H に対する磁化 M の依存性

前述したように超伝導体に外部磁場を印加するとある磁場までは完全に排除される。超伝導体には、外部磁場を増加させていくと突然超伝導状態が破壊される、あるいは部分的に常伝導状態となり磁場を内部に侵入させる 2 種類が存在する。この磁場に対する磁化の振る舞いの違いから、前者は第一種、後者は第二種超伝導体に分類される。第一種超伝導体に属するものはそのほとんどが単体元素である。単体元素の中では Tc、V、Nb や多くの合金や化合物超伝導体は第二種超伝導体に属する。

図6に第一種超伝導体と第二種超伝導体の外部磁場 H に対する磁化 M の依存性を示す。第一種超伝導体は熱力学的臨界磁場 H_c 以上の磁場が印加されるとマイスナー状態から常伝導状態へと急激に転移する。一方、第二種超伝導体の臨界磁場は、下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} の2つの臨界磁場に分けられる。外部磁場が H_{c1} 以下の場合にはマイスナー状態を示すが、 H_{c1} を超えると超伝導状態を保ったまま磁場を内部に受け入れる。外部磁場が H_{c2} に達すると超伝導状態は壊れて常伝導に転移する。この外部磁場が超伝導体内に侵入し始める H_{c1} から H_{c2} の磁場領域は、混合状態 (Mixed state)

または渦糸状態(Vortex state)と呼ばれる。超伝導体に侵入した磁場はできるだけ小さな領域に分散する。侵入した磁束の周りにはそれに相当する超伝導電流が流れる。これは超伝導体でできたリングに流れる電流と置き換えて考えると、一周したところで超伝導の位相はもとに戻る必要がある。これは式 2 で表すことができる。

$$\phi = n\left(\frac{h}{2e}\right) \quad \text{式 2}$$

ここで、 ϕ :侵入した磁束 (量子磁束)、 n : 整数、 h : プランク定数、 e : 電子の電荷である。

この超伝導体に侵入した磁束はとびとびの値しか取れないことが知られており、この現象は磁束の量子化と呼ばれている。

1-3. 超伝導の歴史

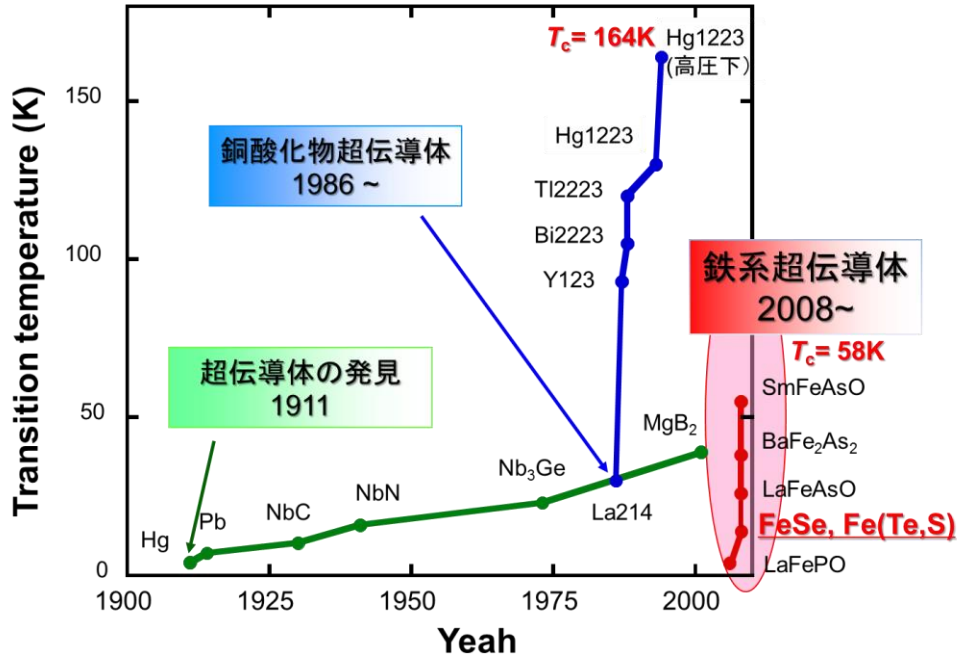


図7 超伝導転移温度の推移

図7に超伝導の発見から現在に至るまでの超伝導転移温度の推移を示す。1911年にHgで超伝導が発見されてから単体元素における超伝導探索が行なわれた。現在のところ、常温・常圧下における標準状態のバルクな試料を冷却したもので31元素が超伝導を示すことが報告されている。また、高圧下、薄膜化などによって超伝導を示すものは24元素が知られており、合計で55元素が超伝導を示す。その中でも第二種超伝導体は、Nb, Tc, Vの3元素である。次に超伝導探索は合金、金属間化合物へと移行していき、単純な金属の超伝導はBCS理論によって理解されている。このBCS理論から予想される T_c の最大値は40K程であり、室温での超伝導は夢物語のように思われていた。しかし1986年に銅酸化物高温超伝導が発見され、その T_c は瞬く間に100Kを超し、現在高圧下での最高 T_c は160Kを超えている。その後MgB₂などの発見を経て、2008年に鉄系高温超伝導体が発見された。その T_c は銅酸化物高温超伝導体に次いで高い値を有するため、第二の高温超伝導体フィーバーが巻き起こった。次に、本論文の研究対象である鉄カルコゲナイド超伝導体が属している鉄系超伝

導体について概観する。

1-4. 鉄系超伝導体

2008年に東京工業大学の神原らによって、 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ が超伝導転移温度 (T_c) 26 K を示す報告がされた[3]。この発表から間もなく、La サイトを Nd や Sm などよりイオン半径の小さいランタノイド (Ln) で置換することで T_c は上昇し、発見から僅か二ヶ月で T_c の最高値は 55 K にまで達した。これは、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い T_c であり、銅酸化物系以外でも高温超伝導が実現することを実証した例である。また、磁性の象徴である鉄を含む化合物において、高温超伝導が発現したという事実は非常に興味深い。超伝導と強磁性は互いに競合するというのがこれまでの超伝導研究の常識であった。そのため、鉄系超伝導体では、従来とは全く異なるメカニズムで超伝導が発現していることが予想され、理論と実験の両方で精力的な研究が行われている。

以下に鉄系超伝導体の特徴について簡単にまとめる。

1. 高い T_c
2. 高い上部臨界磁場 H_{c2} (高磁場下での線材応用)
3. 低い異方性
4. 層状構造に起因する種類の豊富さ

鉄系超伝導体の特筆すべき特徴として、上部臨界磁場 H_{c2} が非常に高い点が挙げられる。 H_{c2} の絶対値は、122系で最大で 100 T を超えると見積もられている。これは MgB_2 ($H_{c2} = 18 \text{ T}, 4.2 \text{ K}$) や現在実用化されている超伝導線材 Nb_3Sn や NbTi の値よりも遥かに高い。また層状構造であるにも関わらず、 H_{c2} は磁場の印加方向に対して比較的等方的であり、異方性パラメータ ($\gamma = H_{c2//ab} / H_{c2//c}$) は 1-5 程度と見積もられており、高磁場下での線材応用が期待されている。また、銅酸化物系と比べて精密な配向制御を必要としないため、作製が簡便となる可能性がある。

1-4-1. 1111系

1111系は、その構成元素から $LnFePnO$ ($Ln = La, Ce, Pr, Ne, Sm$)、($Pn = P, As$) と $AeFePnF$ ($Ae = Ca, Sr$) の2種類に分類される。 $LnFePnO$ は鉄系超伝導体で最初に超伝導が見いだされた系であり、ブロック層の LnO 層は蛍石型、超伝導層の $FePn$ 層は逆蛍石型である。この結晶構造は $ZrCuSiAs$ 型と呼ばれ、結晶系は正方晶 (空間群 $P4/nmm$) である。 $FeAs$ 層間距離は約 9\AA と 122系や 11系などに比べて長い。鉄系の中で、現在最も高い T_c が安定して再現しているのは、この系であり、その最高 T_c は $SmFeAsO_{1-x}F_x$ において、60 K 近い値が報告されている[4]。 Ln サイトをよりイオン半径の小さな Ln で置き換えることで、格子定数は縮小し、それに伴って T_c が上昇する結果が得られている。この系の特徴として、ブロック層のみならず、超伝導層のいずれの元素サイトを置換した場合でも超伝導が発現する点が挙げられる。この系の H_{c2} は $SmFeAsO_{1-x}F_x$ や $NdFeAsO_{1-x}F_x$ で 100 T を超える結果が報告されている[5]。1111系は、ブロック層に LnO 層を有するため、他の鉄系と比べると磁場異方性は、比較的高く 5~10 程度と見積もられる[6]。また、コヒーレンス長も短く、銅酸化物超伝導体と同程度である。1111系では、この短いコヒーレンス長の問題があり、多結晶体では高い J_c は得られていない。この点に関しては、同様な課題を有する銅酸化物超伝導体の材料開発で培われてきた技術が大いに役立ることが期待される。

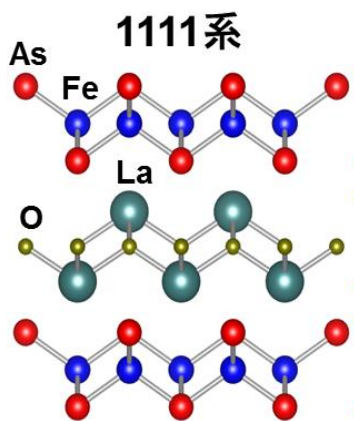


図8 鉄系超伝導体 1111系の結晶構造

1-4-2. 122 系

$AeFe_2Pn_2$ は、 $FePn$ 層間に、Ca, Sr などのアルカリ土類金属が挟まり $FePn$ 層が 1/2 ずれた積層構造をとる。結晶構造は $ThCr_2Si_2$ 型で、結晶系は正方晶（空間群 $I4/nmm$ ）である。単結晶試料は $FeAs$ をフラックスとして用いるセルフフラックス法などが用いられる。またアニールによって結晶の質が大きく向上することが知られている。1111 系と比べて試料合成が容易な点、大型で良質の単結晶が得られることから、鉄系超伝導体の基礎物性を評価するための試料として中心的な役割を果たしてきた。122 系は大型で良質な単結晶が育成できるため、基礎物性の評価はこの系を中心として行われてきた。この系の最高 T_c ($T_c \sim 38$ K) は Ba サイトを K で部分置換した $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ で得られている[7]。 H_{c2} は、いずれの結晶軸方向でも約 100 T まで達し、その異方性は 1.5~2.0 程度と低い。そのため、高磁場下での線材応用に向けた精力的な研究が行われている。

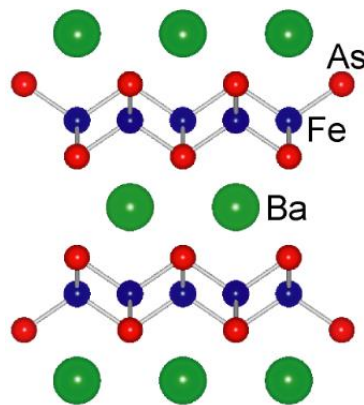


図9 122 系の結晶構造と $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ の電子相図

1-4-3. 111 系

$AFePn$ は、122 系と同様に $FePn$ 層間に Li や Na などのアルカリ金属が挿入された構造を有する。価数が 1 価でイオン半径の小さいアルカリ金属が挟まれているため、 $CeFeSi$ 型の構造をとり、結晶系は正方晶（空間群 $P4/nmm$ ）である。上記の二つの系と異なり、 $LiFeAs$ は正規の組成比で超伝導を示し、その T_c は約 18 K である[8]。 $NaFeAs$ の場合も 10 K 程度でゼロ抵抗を示す報告がある。しか

しながら、超伝導体積分率は非常に小さく、 T_c 以上の高温領域で磁気・構造秩序が見られることから、その超伝導は本質的ではないと考えられている。また、 150°C 程の熱処理で Na が抜けて、準安定ながら 122 構造の NaFe_2As_2 が形成されるという報告もある。バルクな超伝導は Fe サイトの Co 置換により出現し、 T_c の最高値 ($T_c \sim 21 \text{ K}$) は Co で 3%置換した際に得られる[9]。また、 $\text{Na}_{1-d}\text{FeAs}$ の T_c は高圧下で 31 K に上昇することが報告されている[10]。 LiFeAs の H_{c2} は他の系と比べて低く、 $H_{c2//c}$ は 14 T、 $H_{c2//ab}$ は 24 T であり、異方性 γ は 1.5 (1.5 K) ~ 2.5 (14 K) と見積もられる[11]。

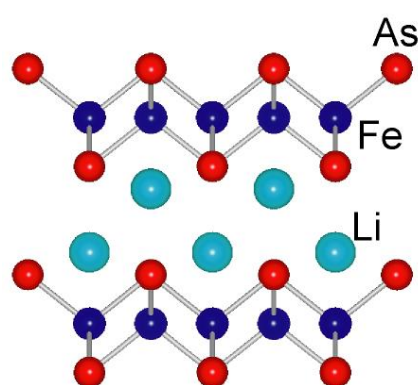


図 10 111 系の結晶構造と $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ の電子相図

1-4-4. 11 系

FeSe に代表される FeCh 系は、 $\alpha\text{-PbO}$ 構造をとり、鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を有する (図 11)。この系は +2 価の Fe と -2 価の Ch 元素からなっており、層内で電荷の中性条件は満たされているため、ブロック層は存在しない。正方晶の $\beta\text{-FeSe}$ は $T_c \sim 8 \text{ K}$ の超伝導を示すが[12]、NiAs 構造を持つ $\alpha\text{-FeSe}$ は超伝導を示さない。11 系は鉄系超伝導体の中でも、超伝導層のみで構成された最も単純な結晶構造を有するため、鉄系超伝導体の超伝導メカニズムを解明する上で重要な役割を担う物質系である。FeSe と同型構造の FeTe においては、約 70 K 付近で反強磁性転移と構造相転移が見られ、超伝導を観測した報告はない。この系では、 LiFeAs における Li のように、層間に組成比からずれた過剰な鉄イオンが存在する。この過剰鉄は超伝導特性を抑制することが知られている。11 系は一般的な固相反応法などで容易に作製が可能である。一方で、過剰鉄量の少ない純良な FeSe

単結晶を得るには化学気相輸送法が用いられる。しかしながら、大型の単結晶を得るのは難しく合成時間は数百時間にも及ぶ。その他に STO 基板上への PLD による薄膜の作製も行われている。

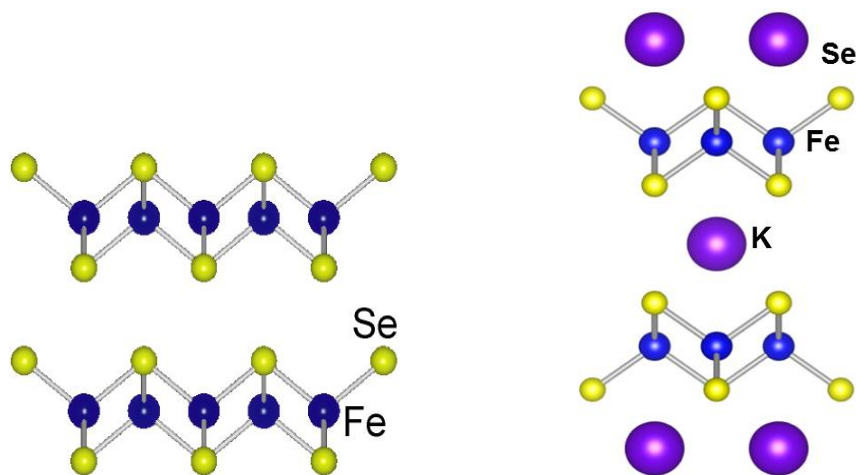


図 11 (左)FeSe と(右)KFe₂Se₂ の結晶構造

11 系の母物質である FeSe の T_c は、約 8 K と鉄系の中では比較的低い値を示す[12]。しかしながら、数 GPa の高圧力印加により T_c は 37 K まで急激に上昇する (図 12) [13-15]。これは、二次元系化合物の中では、MgB₂ ($T_c \sim 40$ K) や高圧下の CsC₆₀ ($T_c \sim 38$ K) に次いで高い値である。この圧力下での T_c の劇的な上昇は、典型的な鉄系超伝導体に見られる T_c とアニオンハイトに関係していると考えられている (図 13 a)。アニオンハイト (h) とは Fe 面からアニオン面までの高さであり (図 13 b)、Fe-Pn (Ch) ボンド長を d とすると、 $h = d \cos(\alpha/2)$ と記述できる。この報告では図 13 (a), (b) に示すように鉄系超伝導体の T_c がアニオンハイト 1.38 Å でピークを持つことが指摘されており、鉄系超伝導体の T_c と局所構造とが強く相関していることを示唆している[16]。FeSe においても圧力印加によりアニオンハイトが理想的な値に近づき T_c が上昇していると理解できる。常圧下においても、層間に K などのアルカリ金属を挿入すれば T_c が 30 K 以上まで上昇することが知られている[17, 18]。層間に金属イオンが挿入されると、FeSe 層が 1/2 ずれた構造に変わり、この種類の結晶系は $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と表記される。これまでにアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) やアルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba)、ランタノイド (Eu, Yb, Tl) が入った試料が得られており、 $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ において T_c が 46 K に至っている[19]。

K 挿入した系においては、 T_c が 44 K を示す高 T_c 相の存在が知られており、その起源の解明が行われている。また、この系では超伝導相と反強磁性絶縁相とに相分離してしまうことが知られており、本質的な物性の理解にはこの相分離をなくし超伝導相のみの評価が求められている。11 系の特徴として、 CaF_2 や $(\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82})(\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41})\text{O}_3$ などの単結晶基板の上にエピタキシャル成長させることで、格子に歪が入り、 T_c は 23 K 程度まで上昇する[20, 21]。ごく最近では、 STO_3 基板の上に単層薄膜化した FeSe の T_c が 100 K を越えるなどの報告がなされ(図 14)[22]、11 系物質のポテンシャルの高さに注目が集まっている。また、11 系の H_{c2} は、他の鉄系同様に高い値を示し、FeSe の $H_{c2}(0)$ は約 37.5 T という報告がある[23]。FeTe_{1-x}Se_x においては、Se 量 40% の試料において、60 T までのパルス磁場印加による実験から、 $H_{c2} \sim 47$ T という値が報告されている[24]。11 系は、結晶構造の単純さと H_{c2} の高さから、安価な線材作製に向けた Powder-in-Tube (PIT) 法による線材作製が行われている。

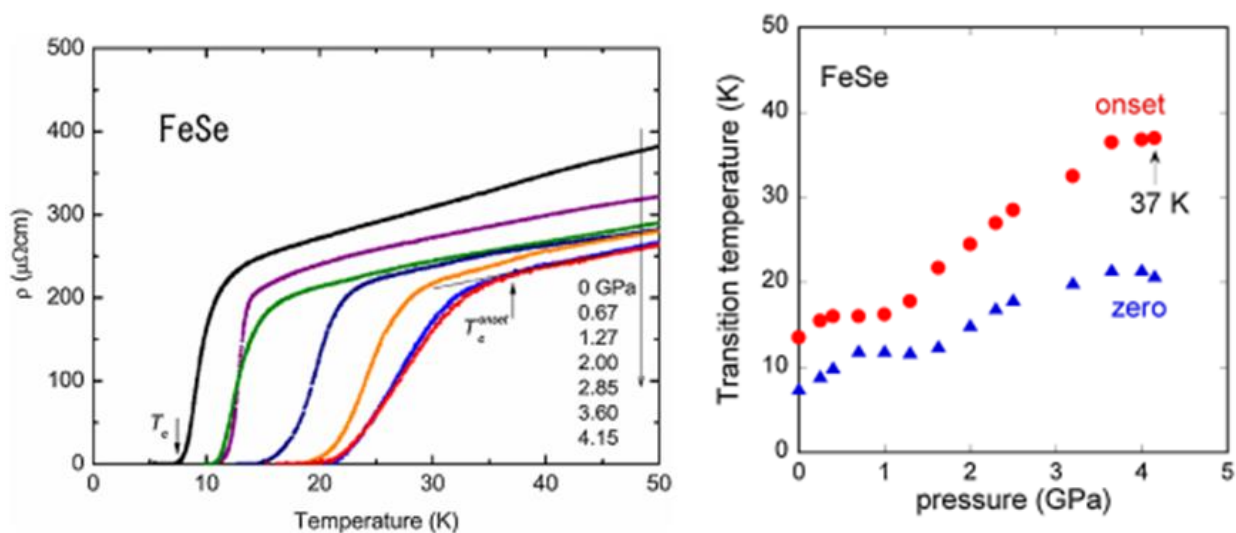


図 12 (a) FeSe の高圧下での電気抵抗測定結果 (b) FeSe の印加圧力に対する T_c 依存性

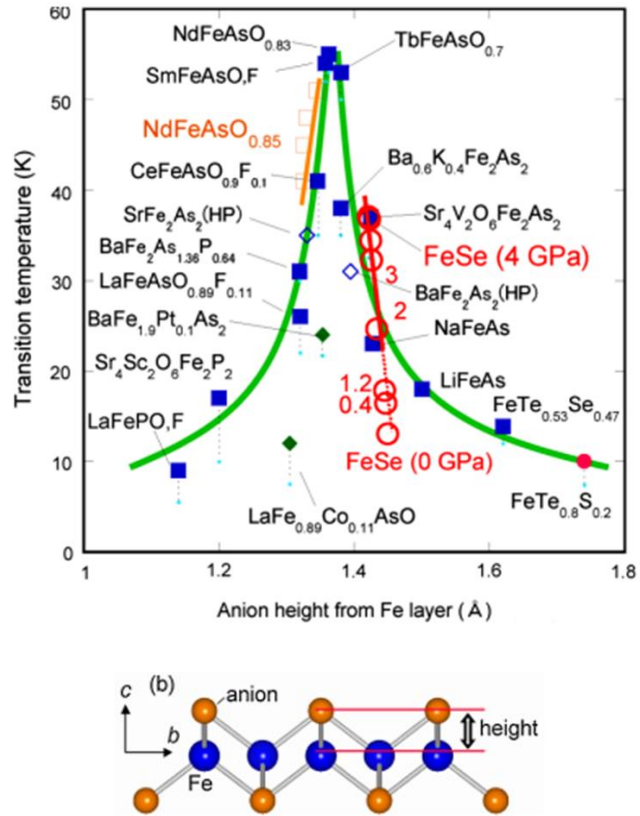


図 13 (a) 鉄系超伝導体における T_c のアニオンハイト依存性、
(b) Fe 面からのアニオンハイトの概略図

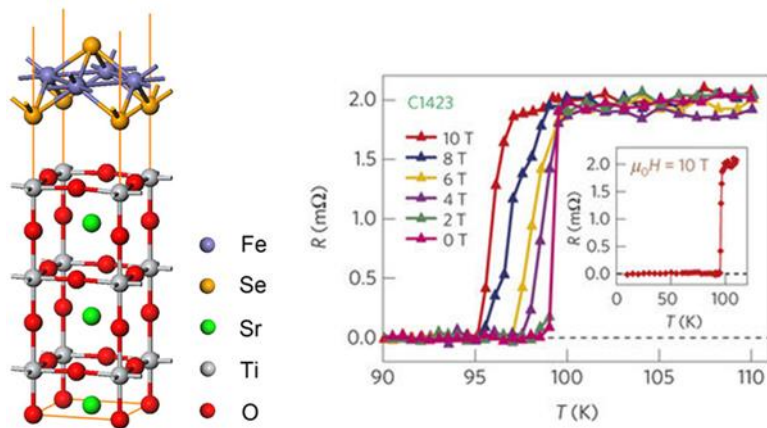


図 14 (a)、(b) STO 上の FeSe 単層の結晶構造と電気抵抗の温度依存性

1-5 超伝導体の応用技術

1-5-1. 超伝導応用の現状

超伝導体の特徴であるゼロ抵抗により、ジュール熱による発熱がなく、すなわちエネルギー損失なしで電流を流すことが出来る。そのため、超伝導線材では、従来の銅線など非超伝導体による線材では得られない高電流密度な通電が可能である。また超伝導線材をコイル状に巻いた超伝導電磁石では、非常に高い磁場を発生させられる。現在のところ、MRIなどで使用される高磁場発生用マグネットとしては、NbTi線材がそのほとんどを占めており、超伝導伝導材料でしかできない機能や特性を安価に実現してきた。しかし他の超伝導物質と比較した際、格段に特性が優れているわけではなく、より高特性を示す材料開発が日々進められている。NMRでは、発生させられる磁場が高いほど測定の感度は向上するため、より高磁場を発生させられる超伝導マグネットの開発が求められる。高磁場を発生させるためには、上部臨界磁場 (H_{c2}) が高い超伝導体を使用する必要がある。また実用化のためには、冷却面、製造コスト面などで他の材料よりも優れている点が求められる。

以下では、実用化されている Nb 系、 MgB_2 、銅酸化物系超伝導線材と線材化が試みられている鉄系超伝導体 (1111 系、122 系、11 系) の現状について述べる。

1-5-2. Nb 系線材

現在実用されている超伝導線材は、ほぼ NbTi 線材である。NbTi は金属元素が固溶体を形成している合金系超伝導体である[25-27]。使用可能温度域である液体ヘリウム温度において、10 T 程度の磁場を発生させることが出来る。NbTi 線材は比較的簡便な線材作製法である PIT (Powder In Tube) 法により作製されている。この手法では、NbTi 合金を銅の管に入れ、線引き加工した後、得られた複数の銅被覆細線を再び銅の管に入れ、線引き加工を繰り返す。これにより、多数の NbTi フィラメントからなっている多芯線が得られる。NbTi 線材は、線材作製が比較的容易であり低価格である。さらに、合金であるため、加工性が良く、機械的な強度も強いという特徴から現在最も普及している。

同じく金属系超伝導体である Nb₃Sn 線材は、 $T_c = 18 \text{ K}$ 、 $H_c = 25 \text{ T}$ と NbTi よりも優れた超伝導特性を有する[28]。NbTi では到達できない磁場が発生させられるため、10 T 以上の強磁場発生コイルへの応用が進んでおり、国際熱核融合実験炉 (ITER) のコイル用線材として開発されている。一方で、Nb₃Sn は、固溶体である NbTi と異なり金属間化合物であるため、材料自体が固く脆い特徴を有する。そのため、NbTi 線材と比べて線材化が容易ではない点が挙げられる。

1-5-3. ホウ化マグネシウム線材

MgB₂ 超伝導体は、 T_c が 39 K と従来型の超伝導体としては最も高い値を示す[29]。また、Nb 系同様、後述する銅酸化物系と比べ、粒界での弱結合がないため配向させる必要がない。さらに、原料の価格が安価なため、低価格での線材化が期待されている。特に、金属系超伝導体と比べて T_c が高いため、液体水素による冷却が可能な 20 K での使用を目指して開発が進められている。

線材作製法としては、PIT 法が主流である[30]。In-Situ 法では、焼成時に体積の収縮により超伝導コアの充填率が著しく減少するが、Mg 拡散法などで改善することが報告されている[31]。また、高磁場下での特性を向上させる方法として、SiC 粉末を添加し、熱処理により C と B 原子の一部を置換することで改善されることが報告され[32]、様々な C 材料の添加による影響が研究されている。今後は高磁場下でのさらなる特性の向上が目標とされている。

1-5-4. 銅酸化物系線材

銅酸化物系の最大の利点は、超伝導転移温度が非常に高いことである。従来の Nb 系線材では液体ヘリウムを冷媒として使用する必要がある。一方、銅酸化物系では、冷媒に液体窒素が使用できるため、冷媒のコストを大きく減らすことができる。そのため、線材応用に向けた研究が盛んに行われてきた。しかしながら、銅酸化物系超伝導はセラミックスの一種であることから、硬くて脆いため、NbTi 線材のように容易に加工することが困難である。これまでに線材化が行われてきた物質は 2 種類存在し、ビスマス系 (Bi 系) 線材とイットリウム系 (Y 系) 線材と呼ばれている[33-39]。以

下に Bi 系と Y 系について、簡単に説明する。

Bi 系線材

Bi 系線材に使用される物質には、組成比の違いにより、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223) の 2 種類が存在する[35]。それぞれの超伝導転移温度は、Bi2212 が 90 K、Bi2223 が 110 K である。ここでは、超伝導転移温度が高く、線材化技術の改良が進んでいる Bi2223 線材について説明する。Bi2223 線材は PIT (Powder In Tube) 法を用いて製造される。この方法では、原料粉末を銀パイプに充填し、伸線 (単芯線) したものを複数用意し、再び銀パイプに入れ (多芯線)、再伸線した後、圧延と焼結を繰り返して線材化する。この手法の特徴は、焼結工程で超伝導結晶粒を成長させ、圧延工程で超伝導結晶粒の方位を揃えつつ、粒間結合を促進させることで、通電特性の良い線材が得られる点である。得られる線材は、圧延工程を経るため薄いテープ状の線材となる。現状のテープ線材において、長尺化と量産性が確認されており、最も実用性の高い高温超伝導材料である。一方で、シース材として貴金属の銀パイプを多用するため、材料費が課題となっている。

Y 系線材

Y 系線材は、超伝導転移温度が約 90 K の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) が使用されており、液体窒素温度付近で高磁場中でも高い特性を示すことから、最も広い条件下での線材応用が期待されている。Y 系の場合、Bi 系と異なり圧延などの塑性加工では弱結合の問題が解決できず、精密な結晶配向制御を行う膜コーティング法により線材化が進められてきた[36]。しかしながら、気相法による蒸着では 1 軸配向しか出来ず、粒界方向が異なるだけで通電電流が大きく減少してしまうことが報告されている。そのため、a,b 軸を含むすべての結晶軸を揃える必要があり、中間層配向型と基板配向型の 2 つの方法が提案されている。

1 つ目は無配向金属基板上へ配向した中間層を成膜し、その上に超伝導層をエピタキシャル成長させことで結晶配向を継承させて製膜していく IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法である。IBAD 法では、無配向金属板へ中間層を堆積させる際、イオンビームを斜めに照射しながら成膜することで、中間層を 2 軸配向させる方法である。2 つ目は金属基板自体が冶金的に配向されたものを用いる RABiTS (Rolling Assisted Bi-textured Substrate) 方法がある。IBAD 法に比べ、金属を圧延し熱処理する

だけのため安価であり、低コストで量産しやすい方法として期待されている。図 15 にそれぞれの方法で作製した線材の断面の模式図を示す。Y 系線材は、IBAD 法と RABiTS 法のいずれの場合でも、多くの成膜工程を経て製造する層状構造テープであり、材料と製造コストが普及の課題となっている。

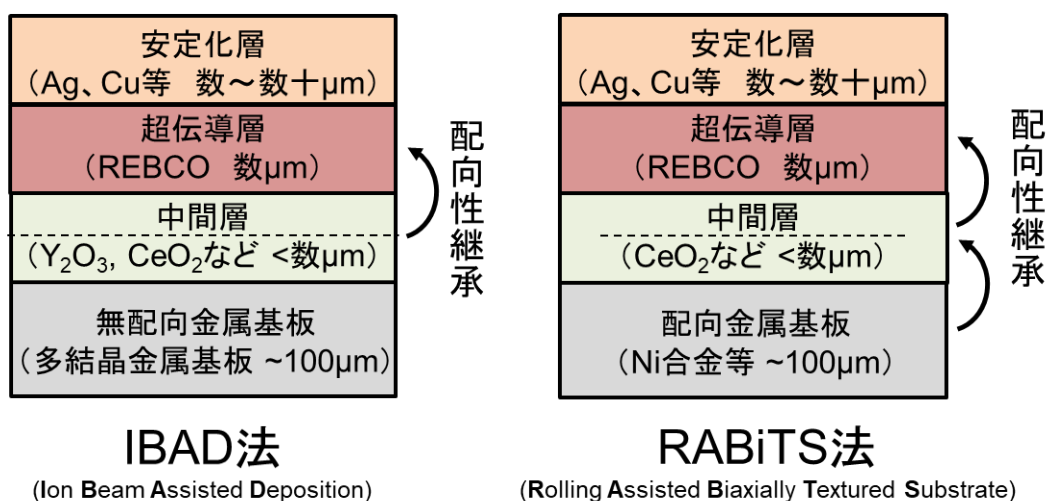


図 15 IBAD 法と RABiTS 法により作製した線材の断面の模式図

現在、高性能な REBCO 線材の高速成膜に向けて、図 15 のように基板をマルチターンにして送り出し、成膜のためのプルームの数も増やしたマルチターン・マルチプルーム PLD 法による作製が進められている[37]。それでもなお、IBAD 法による中間層と PLD 法による超伝導層の成膜がコストのほとんどを占めている。

1-5-5. 鉄系線材

液体 He 温度域 (4.2 K) において、NbTi ($H_{c2} \sim 10$ T) と比べ 122 系は H_{c2} が約 100 T 近くあり、鉄カルコゲナイド系の $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ においても 40 T と 4 倍以上高い H_{c2} を有している。また Nb_3Sn ($H_{c2} \sim 25$ T) と比べても 2 倍以上の特性の高さを有しているため、従来よりも高い磁場を発生させることができ、より好感度な NMR 測定を目指した線材が可能となる。また、20 K 級の冷凍機や液体水素 (20 K) 冷却により使用可能となる MgB_2 (~ 15 T) や銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{d+x}$ (数 T) と

比べても、1111 系、122 系の方が遥かに高い H_{c2} を示す。このように、鉄系超伝導体は、 H_{c2} の高さを活かして、高磁場下での線材応用が期待されている。また、線材として使用する際、どれだけの電流が流せられるかが重要となってくる。これは超伝導状態を保ちながら流せる電流量の最大値として、臨界電流密度 J_c と呼ばれる。この J_c の値が 10^6 (A/cm²) オーダー以上が実用化の目安とされている。超伝導線材の安価な作製方法に、PIT 法というものがある。この方法は大きく分けて 2 通りあり (図 16)。金属シースにあらかじめ作製した超伝導体を詰める場合 (Ex-situ) と出発原料を入れて線材加工した後に焼成し、シース中で超伝導体を合成させる方法とに分けることが出来る (In-situ)。また図に示すように丸型の線を圧延加工することにより、テープ状の線材を作製することも可能である。さらに単芯ワイヤーを束ねて再びシースに入れ、伸線加工することで、多芯線のワイヤーやテープも作製可能である。PIT 法は PLD 法など高真空を要する技術と比べ、非常に安価な線材作製方法として知られている。しかしながら、PIT 法では、結晶粒間の結合性の低さなどの問題から、現状では高い J_c が得られていない。近年では、薄膜のテープ線材において、実用レベルの特性を示すものが報告され始めている。

1111 系、122 系、11 系について簡単に概観する。

1111 系

1111 系は鉄系超伝導体の中で、最も高い T_c を再現良く示すことから、線材化に向けた研究が行われている。単結晶体の場合、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ で 5 K において、14 T の磁場下で 10^6 (A/cm²) に達し、その値はすべての結晶方向にほぼ等方的であることが報告されている [40]。この結果は、1111 系が 20~30 K でのマグネット応用に期待できるだけの特性を秘めていることを示している。そのため、図 16 のように鉄系超伝導体発見の初期段階から線材化が試みられてきた [41]。しかしながら、大規模な線材応用化で扱われる PIT 法で作製した多結晶体の線材においては、結晶粒同士の弱結合などの問題から、自己磁場下で $J_c \sim 4.6 \times 10^3$ (A/cm²) 程度とこれまでのところ、高い値は得られていない [42-45]。

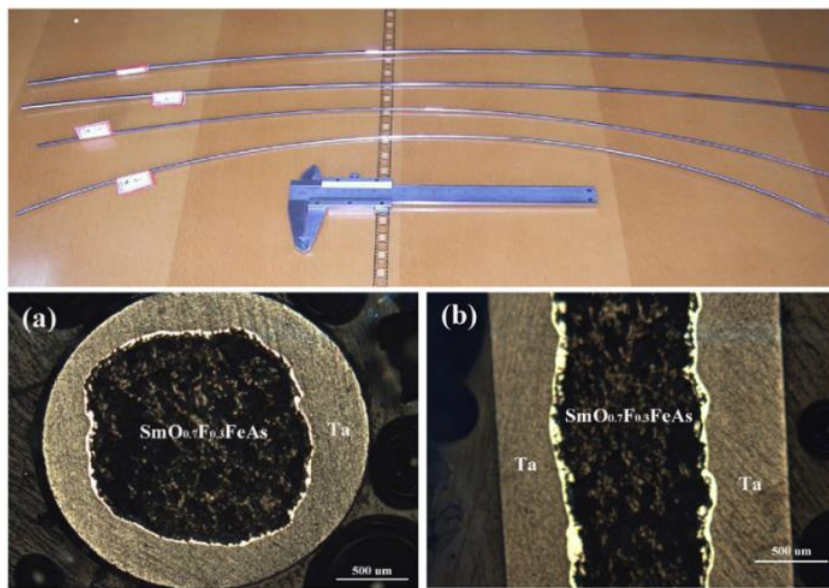
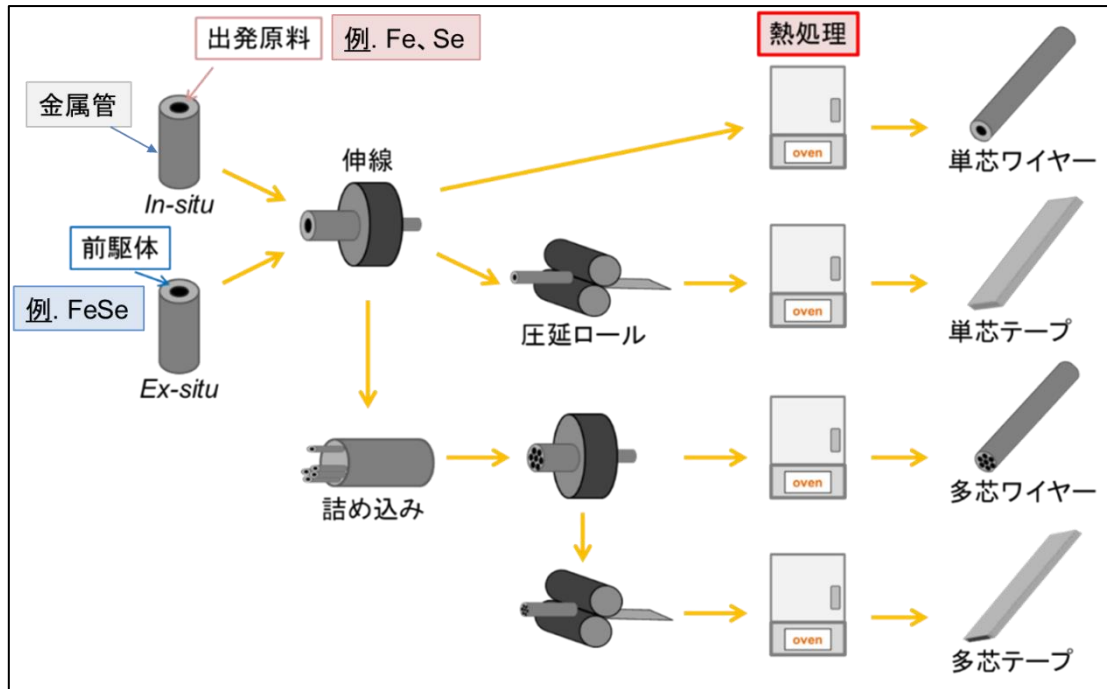


図 16 PIT 法の概略図と PIT 法により作製した $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 線材の写真

122 系

122 系は 1111 系と比べて試料合成が容易であり、異方性も低いことから最も線材化に力が入られている物質系である。これまで、高い T_c を有する $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c \sim 40$ K) と、化学的に安定な $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($T_c \sim 20$ K) を中心として応用研究が行われている。その J_c は $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 単結晶

体において、 10^6 (A/cm²)以上を記録している [46]。一方、PIT 法で作製した線材では、Fe シースと試料自体の反応を防ぐために、Ag を間に挟む試みも行われている[47]。さらに Sn や Agなどを添加した Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ 線材において、 $J_c \sim 2.5 \times 10^4$ (A/cm²)の報告がある [48]。PIT 法で作製した 122 系線材の中では、図 17 に示すように Ex-situ で作製した Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 線材において、 $J_c \sim 0.1$ (MA/cm²)の報告がある[49]。またごく最近では、Fe サイトへ Co ドープした BaFe_{2-x}Co_xAs₂ 薄膜で、9 T の磁場下で、4.2 K にて $J_c \sim 2.6 \times 10^6$ (A/cm²)の報告がされている [50]。

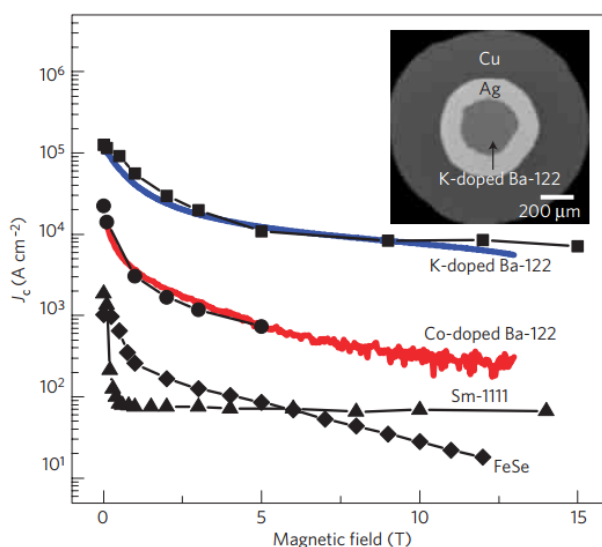


図 17 4.2 K における Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 線材の J_c の印加磁場依存性

11 系

11 系の T_c は鉄系超伝導体の中では比較的低いですが、結晶構造が最も単純なこと、毒性の高い As を含まない点などから液体 He 温度域での利用を目指した応用研究が進められている。また、液体 He 温度域で使用されている金属系超伝導線材の NbTi や Nb₃Sn と比較して、低温での H_{c2} が格段に高いことから、安価に作製することが出来れば、既存の金属系超伝導線材に取って代わる材料として応用化が期待されている。これまでに、FeSe、FeTe_{1-x}Se_x において、PIT 法による安価な線材作製に向けた研究が行われている。鉄系超伝導体を用いた線材で超伝導臨界電流を流すことに最初に成功した例として、鉄シースに (Se, Te) 粉末を詰めて焼成し FeTe_{1-x}Se_x 線材を作製した報告がある(図 18)。これは鉄シース材自体が超伝導物質の材料を兼ねるという非常に簡便な方法であり、自己磁場下、4.2 K

において、 $J_c \sim 12.4 \text{ (Acm}^2\text{)}$ を示すことが報告されている[51]。また多芯線化や熱処理などの作製条件の改善により、 J_c の値は改善され、これまでに図 19 にあるように、 $J_c \sim 1000 \text{ (A cm}^2\text{)}$ を超す報告がされている[51-55]。しかしながら、122 系などと比べても J_c の値はまだ低く、改善の余地が多く残されている。また、近年では Pulsed Laser Deposition (PLD) 法によるテープ線材化も行われており、CeO₂ バッファ層を積んだイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 基板や RABiTS (Rolling Assisted Bi-Textured Substrate)上に堆積させた FeTe_{1-x}Se_x テープ線材において自己磁場下で $J_c \sim 10^6 \text{ (A/cm}^2\text{)}$, $T = 4.2 \text{ K}$ 、30 T の磁場中で、 $J_c \sim 10^5 \text{ (A/cm}^2\text{)}$, $T = 4.2 \text{ K}$ と非常に高特性な結果が得られており (図 20)[56]、11 系線材のポテンシャルの高さが伺える。

PIT 法など簡便な方法で作製することが出来る 11 系線材は、非常に低コストに超伝導線材を作製できる可能性を秘めている。

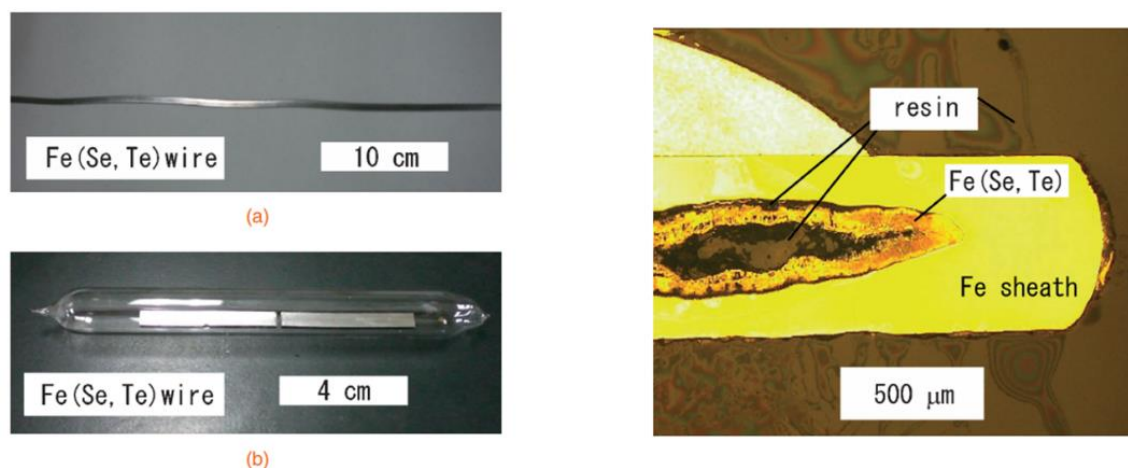


図 18 (a) FeTe_{1-x}Se_x 線材と (b) 断面の写真

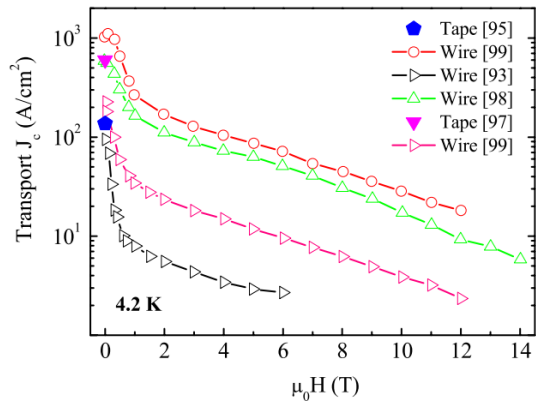


図 19 4.2 K における $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ の J_c の印加磁場依存性

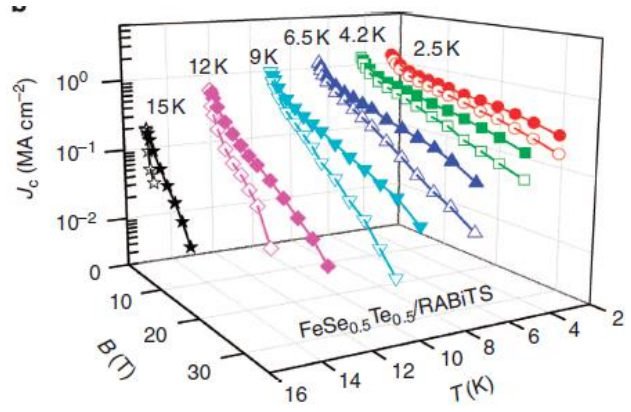
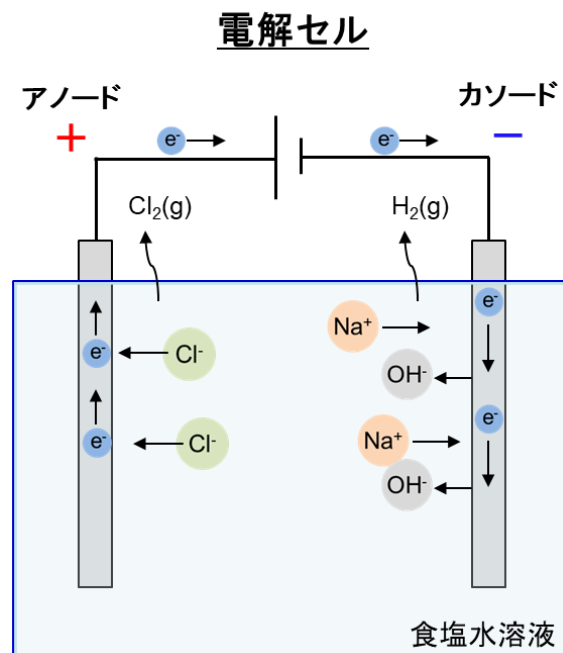


図 20 RABiTS テープに成膜した $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の J_c の印加磁場と温度依存性

1-6. 電気化学法

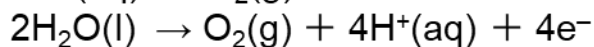
1-6-1. 電気化学セル

電気が流れるためには、電荷を運ぶキャリアが必要である。キャリアの役割は、電子またはイオンが担っている。金属中では、電子が自由電子として、金属格子中を自由に動くことができるため、電子によって電荷が運ばれる。このような物質は、“電子導電体”と呼ばれる。一方、電子は動けないが、イオンは動けるような物質は“イオン導電体”と呼ばれる。電子とイオンの両方が動ける物質は、“混合導電体”と呼ばれる。一般に電気化学の分野では、“イオン導電体”というより、“電解質”と呼ぶ。イオン導電体の代表例は、NaClを溶かした溶液（電解液）である。この電解液の中に、2つの電極を入れ、電場をかけると、カチオンは負極へ、アニオンは正極へ移動する。このように、電極－電解液－電解槽を組み合わせると“電気化学セル”と呼び、外部電源から電気エネルギーを与え化学反応を起こさせるものを“電解セル”と呼ぶ。下記には例として、食塩水の電気分解を示す（図21）。この反応では、正極で Cl^- と水が酸化され、負極で水の還元が起こる。その結果、NaOH水溶液と気体の塩素、水素が発生する。



両極での反応

正極: Cl⁻と水の酸化が起こる



※NaCl濃度が高いとClガス発生が優先

負極: 水の還元が起こる

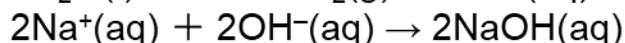
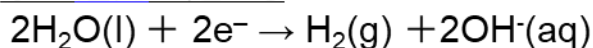


図 21 食塩水の電気分解の概略図と両極での反応

食塩水の電気分解からも分かるように、電極と外部電気回路では、電子が伝導し、電解液中ではイオンが伝導する。そのため、電極と電解液の界面は、電子伝導からイオン伝導に変わる場所である。電気化学反応はこの界面で起こるものであり、その理解は非常に重要である。この界面の構造などに関しては、「電極と電解液面の構造」において後述する。電気化学反応では、電解液中のイオンが電極と触れることで化学反応が起きる。正極では、アニオンが電子を奪われて酸化され、負極ではカチオンが電子を受け取り還元される。電気化学反応を理解する上で気を付けるべき点は、電流が流れることで電解が起こるのではなく、電極反応が起こった結果電流が流れるということである。すなわち、酸化還元反応が電極で起きている限りは、電流が流れるということである。さらに、イオンの移動は常に電気的中性を保ちながら進行する。これは電解液中の微小な領域に当てはまり、アニオンが動き去る時には、常にカチオンも動き去るか、別のアニオンで置き換えられるということである。

ガルバニ電池

電気化学セルは、先述した“外部から電気エネルギーを与えて化学反応を起こさせる電解セル”のほかに、“自発的な酸化還元反応の結果として電気エネルギーを生じるガルバニ電池”の2つに大

大きく分けられる。ここでは、ガルバニ電池について、希 H_2SO_4 水溶液と Zn、Cu 基板を組み合わせた電池を例として簡単に説明する (図 22)。この反応では、イオン化傾向の小さな Cu が正極となり、イオン化傾向の大きな Zn が負極となる。負極側では Zn 基板自身が溶液中に Zn^{2+} イオンとして溶け出し、電子を Zn 基板に渡す、一方、正極側では H^+ イオンが Cu 基板から電子を受け取り還元されて H ガスとなる。この自発的な電子の流れを外部回路につなぐことにより電気エネルギーとして使用するのが電池である。このように、ガルバニ電池では、自発的な電子の授受による化学反応から電気エネルギーが発生し、電極自らの電子の流れで正負が決まる。

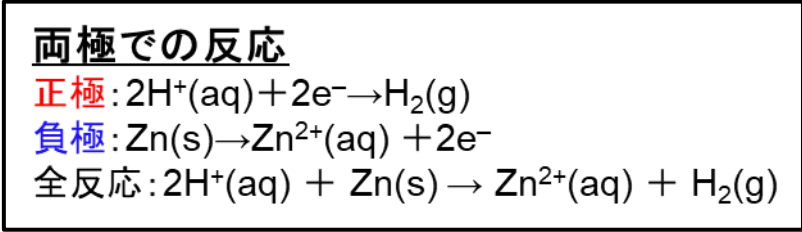
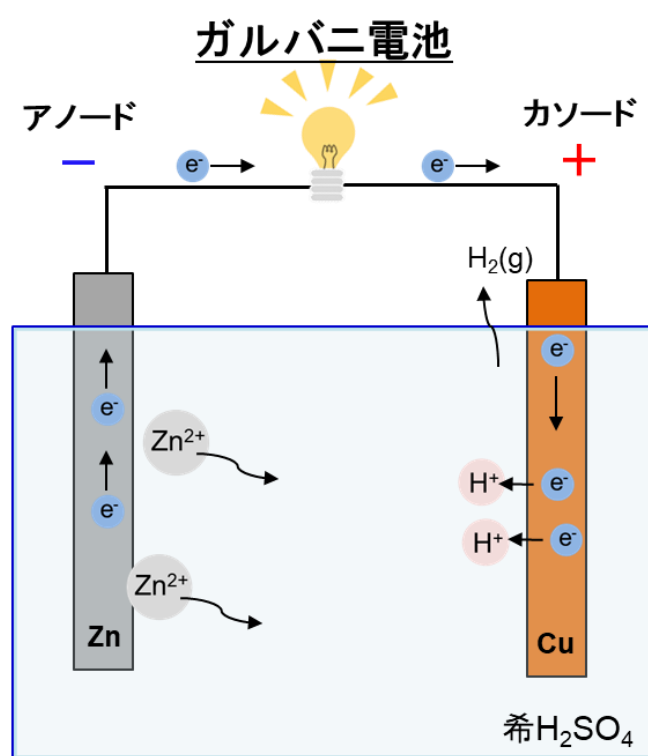


図 22 ガルバニ電池(希 H_2SO_4 水溶液と Zn、Cu 基板を組み合わせた例)

電解質溶液の性質

水は溶媒として非常に優れており、多くの電気化学反応で水溶液が扱われている。溶媒としての水は、金属イオンや有機物などの不純物を可能な限り取り除いた蒸留水やイオン交換水などの純粋なものが用いられる。純粋な水は絶縁体に近く、電解液として用いるには、導電性を持たせる必要がある。そのために、水に容易に溶解し、イオン導電性を示す“支持電解質”を水に適量（一般に 0.1 M 程度）加える必要がある。次に、支持電解質として求められる特徴を示す。まず、溶媒に相当量が溶解し、電解液に導電性を与えられることが求められる。次に、溶媒や電極反応に関与する物質と反応せず、電極表面に特異吸着などをして電気二重層を変化させないことが挙げられる。さらに、支持電解質自体が電気化学反応を起こしにくいことが求められる。

支持電解質として良く用いられるものに、 Na_2SO_4 や NaClO_4 などがある。 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- の酸化電位が溶媒である H_2O や OH^- の酸化電位よりも正の電位であり、 Na^+ の還元が H_2O や H^+ の還元よりも起こりにくいためである。また、 NaOH や H_2SO_4 も支持電解質として使用される。これら二つは、電解液の pH の調整と支持電解質としての両方を同時に行えるためである。なお、本研究では、支持電解質として Na_2SO_4 と pH 調整と支持電解質の両方の役割として H_2SO_4 を使用している。

電極の種類

電気分解の場合は、アノードが陽極（カソードが陰極）であり、電池反応の場合は、負極（カソードが正極）である。いずれの場合も、アノードは酸化反応、カソードは還元反応である。ただし、二次電池の充電時は、負極で還元反応、正極で酸化反応が行われる。

二電極だけではそれぞれの電極で、反応がどのような電位で進行しているかが不明である。例えば、二電極間の電位差が 2.0 V であったとすると、アノードが 1.0 V で、カソードが -1.0 V の場合やアノードが 2.0 V で、カソードが 0.0 V の場合でも二電極間の電位差は 2.0 V になり、それぞれの電極の電位がいくつなのか判断できない。そのため、もう一本電極が必要であり、三電極法と呼ばれる。追加した電極は電解反応が進む電極の電位を知るための基準となる。これは参照電極また

は基準電極と呼ばれる。参照電極の種類には、水素電極 (NHE) や銀・塩化銀電極 (Ag/AgCl) などがある。ここで、電位を調べたい電極を作用電極 (Working Electrode、WE)、対となる電極を対電極 (Counter Electrode、CE)、作用電極の電位の基準となる電極を参照電極 (Reference Electrode、RE) とい、これら3つの電極を用いて電気化学反応を行う方法を三電極法と呼ぶ。

1-6-2. 電極と電解液面の構造

電気二重層の基本概念

電気化学反応は、電極 (電子導電体) と電解液 (イオン導電体) の界面での電荷 (イオン、電子) の授受という過程を経て、目的とする反応を生じさせるものである。ここでは、電極と電解液が接している界面領域の構造 (電気二重層) と界面でおこる様々な現象について説明する[57-60]。

電気二重層の構造とモデル

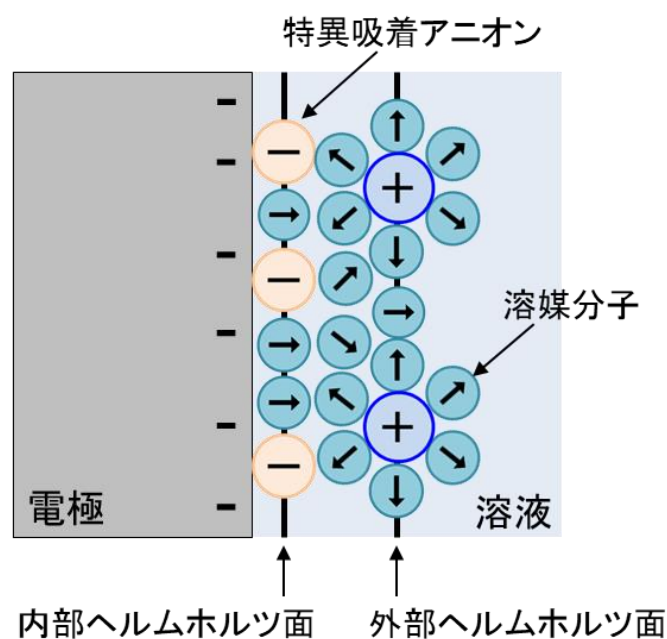


図 23 ボクリス-デバナサン-ミュラーのモデル

電気二重層のモデルはヘルムホルツのモデルに始まり、これまでに様々なモデルが提案されてきた。図 23 に 1963 年にジョン・ボクリス、M・A・V・デバナサン、クラウス・ミュラーらによって

提案されたモデルを示す。このモデルは、現在では最も代表的な電気二重層モデルとして知られている。このモデルでは、双極子を持つ溶媒が電極に吸着しており、その中に割り込むように特異吸着された陰イオンが吸着している。この特異吸着したアニオンの中心を結んだ面を内部ヘルムホルツ面（IHP）と呼ぶ。また、IHPの外側には、溶媒和されたカチオンが存在しており、このカチオンの中心を結んだ面を外部ヘルムホルツ面（OHP）と呼ぶ。さらに外側には、バルクの溶液が存在する。

1-6-3. 電極反応の速度を支配する因子

電流は電極表面における反応速度を表す。この電流値の大きさ（反応速度）を支配する因子には、主に以下の3つが挙げられる。それらは「作用電極の電位」、「電荷移動の速さ」、「物質移動の速さ」である。ここでは、電極反応の速度について記述する。

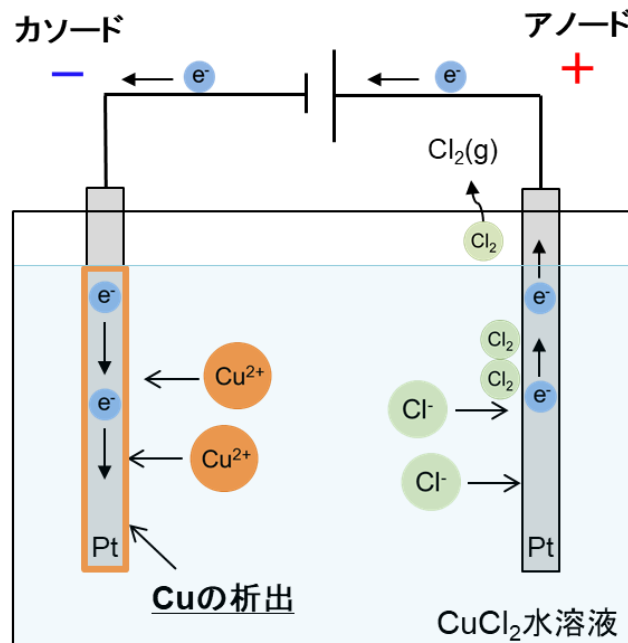
電荷移動を伴う電極反応は電極と電解液の界面で起こる。反応速度は電極電位とともに指数関数的に変化し、電極界面での物質移動過程が影響する。ここでは、電極反応速度論を簡単に説明する。電子の授受は、外部ヘルムホルツ面（OHP）にある反応物質と電極との間で行われると考えられている。これを“電荷移動過程”と呼ぶ。反応が進むにつれ、OHPにある反応物質の濃度は溶液内部の濃度よりも低下する。不足分の反応物質は溶液内部から供給される。これを“物質移動過程”と呼ぶ。この過程は、拡散、電気泳動、対流によっておこる。溶液内部では、攪拌によって対流が促進され、物質移動を速めることが出来る。しかしながら、電極近傍では電解液の粘性により対流はほとんど起こらない。そのため、電極反応が起こる電極近傍での物質移動は、主には拡散による。後述するが、電解質を高濃度に加えた電気化学系では、泳動の影響はほとんど無視できる。本研究では溶液を攪拌しており、この場合の物質移動は、溶液側での攪拌による対流と、溶液から電極面までの濃度差による拡散の両者によって行われる。以下では電極反応の速度を決める要因、電荷移動過程と物質移動過程に関して詳しく説明する。

ファラデーの法則

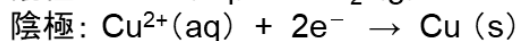
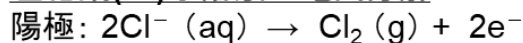
ファラデーは電極と電解液との界面で電荷移動を伴う電極反応が進行するとき、「電極反応で生じた化学物質の質量は電解槽を通過する電気量に比例し、同じ電気量では同じ物質の質量の変化が生ずる」ことを見出した。これをファラデーの法則と呼ぶ。

電気量（電荷）の SI はクーロン（C）で表せられ、1 A の電流が 1 s 間流れたときの電気量が 1 C に相当する。1 mol の電子が持つ電気量は 1 F（ファラデー）と呼ばれ、アボガドロ数と電荷素量の積に等しく、有効数字を 3 桁に丸めて、96500（C）である。これをファラデー定数 F と呼ぶ。

例として、塩化銅（II）水溶液の電気分解を考える（図 24）。銅イオン（ Cu^{2+} ）の還元反応において、1.0 (A)の電流が 300(s)流れた時の電気量は、300 (C) となる。その際の電子の物質量は、 $300/96500 = 0.0031(\text{mol})$ である。 Cu^{2+} の物質量は、電子の物質量の 1/2 なので、 $0.0031 \times 1/2 (\text{mol})$ である。そのため、析出した Cu の量は、 $63.5 \times 1/2 \times 0.0031 = 0.099 (\text{g})$ となる。



塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解



1.0 (A)の電流が300(s)流れた時の電気量

$$1.0 (\text{A}) \times 300 (\text{s}) = 300 (\text{C})$$

電子の物質量

$$300/96500 = 0.0031(\text{mol}), \quad 1\text{F} = 96500 (\text{C})$$

Cuの析出量

Cu²⁺の物質量は、電子の物質量の1/2なので、 $0.0031 \times 1/2 (\text{mol})$

$$63.5 \times 1/2 \times 0.0031 = 0.099 (\text{g})$$

図 24 塩化銅 (Ⅱ) 水溶液の電気分解の概略図

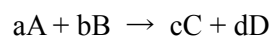
このように、電極反応では、成膜速度が電流で制御可能であることがわかる。単位時間当たりの物質の生成速度 v は、生成物質のモル数を m とすると、以下の式で表される。

$$v = dm/dt = I/nF, \quad I = nFv$$

ここで、 I : 電流、 n : 反応電子数である。この式から分かるように、物質の生成速度は電流によって決まり、電流は電極反応の速度を表している。

電極反応の速度

一般的な化学反応では、反応速度は、温度が一定の場合、反応物質の濃度の整数乗に比例する。下記のような化学反応を考えると、



反応速度 v は、以下の式で表される。

$$v = k^0[\text{A}]^a[\text{B}]^b$$

ここで、 k^0 : 反応速度定数と呼ばれる比例定数である。

化学反応速度論から頻度因子 A 、活性化エネルギー E_a 、気体定数 R 、絶対温度 T によって、以下のよう表される。

$$k_0 = A \exp(-E_a/RT)$$

上の式から、反応速度 v は、下記で表される。

$$v = A \exp(-E_a/RT) [\text{A}]^a[\text{B}]^b$$

電極反応の速度は、電流で表せられるため、

$$i = nFv = nFA \exp(-E_a/RT) [A]^a [B]^b$$

と表される。

電荷移動過程における反応速度

先述した通り、電気分解における電子の授受は、外部ヘルムホルツ面（OHP）にある反応物質と電極との間で行われ、これを電荷移動過程と呼ぶ。すなわち、電極反応は、基板（固相）と溶液（液相）の界面で起こる反応である。電極反応は一般に以下のような過程から成り立っている。

1. 溶液内から電極表面への反応物質の拡散
2. 電極表面での反応
3. 生成物質の電極表面からの脱離や溶液内への拡散、電極への析出

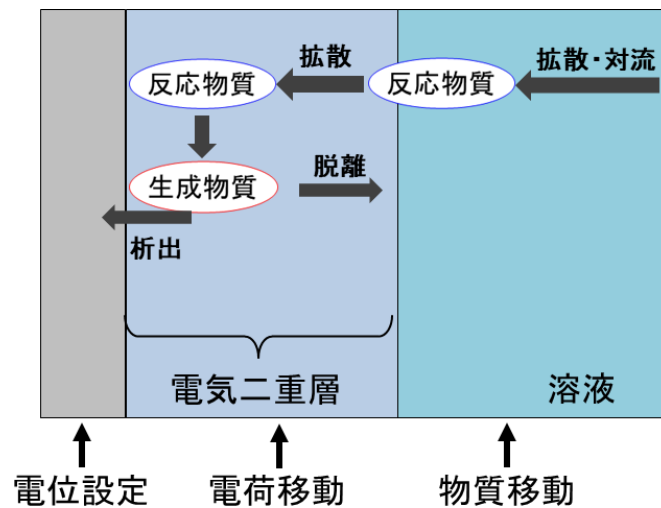


図 25 電極反応過程の概略図

これらの過程を図 25 に示す。電極反応は、溶液内の反応物質が拡散して電極表面に来なければ進行しない。電極表面には、スターラーで溶液を攪拌しても約 $10 \mu\text{m}$ 程度の拡散層が存在する。反応

物質は拡散層から外部ヘルムホルツ面に達した後、電極表面で反応し、生成物となる。3.の過程のように電極表面での反応は様々である。生成物質が気体の場合、例えば水素イオンの還元反応では、カソード（陰極）で還元された水素イオンが、気体の水素となり電極から離脱し界面から離散する。また、固体であっても生成物となった後、電極から離脱する場合もある。一方で、金属析出のように析出した金属原子が結晶成長して電極上に残る場合もある。本研究での FeSe の電気化学合成は、この電極上への析出にあたる。

ここで、物質移動過程は十分速く、電荷移動が律速過程である場合、とくに電荷移動過程に注目して、硝酸銀水溶液の電気分解による銀の析出反応を例にみていく。

この反応における銀の還元反応は、以下の通りである。



この電荷移動過程を進行させるには、電位 E を平衡電位 E_{eq} からずらす必要がある。これを“分極”させるといふ。この電荷移動過程を進行させるのに必要な余分な電圧を“過電圧 η ”と呼び、以下の式で表される。

$$E = E_{\text{eq}} + \eta$$

すなわち、Ag を析出させる還元反応では、負の方向に電位をずらす必要がある。これをカソード分極と呼び、正にずらす場合は、アノード分極と呼ぶ。すなわち、 $nF\eta$ に相当するポテンシャルエネルギーが、電極から Ag^+ に電子を移動させる駆動力となり、電子が移動する際の活性化エネルギーを低くする。

物質移動過程における反応速度

電荷移動過程が進行すると、外部ヘルムホルツ面にある反応物質の濃度は外側にある溶液内部の濃度よりも低下するため、反応物質は溶液内部から補給される。この物質移動過程は、“拡散”、“対流”、“電気泳動”の3つによって引き起こされる（図 26）。

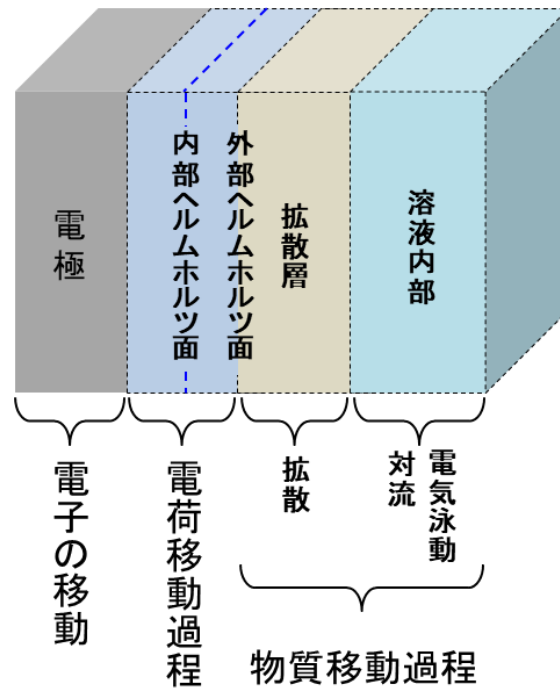


図 26 電極反応における電荷移動過程と物質移動過程の概略図

対流は、電解液の攪拌、電極の回転、あるいは温度差による流動が生じることで、反応物質が電極表面付近に輸送される現象の総称である。電解液を攪拌することで対流が促進され、物質移動が速められる。しかしながら、電解液の粘性のため、電極付近では対流はほとんど起こらず、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の拡散層と呼ばれる付着層が存在する。そのため、電極近傍での物質移動は、拡散と泳動による。拡散は、電解液の濃度の高いところから低いところへ物質が移動し、均一の濃度へ向かうような輸送現象である。泳動は、電解液中の荷電粒子（カチオンやアニオン）が静電場の電氣的引力によって反対電荷をもつ電極方向に引き寄せられ移動する現象の総称である。一般に通常の電気化学系では高濃度の支持電解質を加えているため、この泳動による物質輸送はほとんど関係せず、電極近傍での物質移動は主に拡散による。

以上のことから、電解液を攪拌している状態では、電極付近への反応物質の輸送は主に対流と拡散によって引き起こされる。ここでは、物質移動が拡散によって起こる場合について考える。拡散は、フィックの拡散の第一法則により以下のように表せられる。 x 方向に濃度 c の勾配があるとき、電極面から x の位置における単位面積を単位時間に拡散する量 J (拡散流速) が、濃度勾配に比例す

ることを示す。

$$J = -dQ/dt = D(dc/dx)$$

ここで、 Q : 物質の量、 D : 拡散定数、 c : x 方向への濃度勾配である。

電極表面近傍では、電荷移動過程により、反応物質の濃度が減少する。そのため、外部ヘルムホルツ面から溶液側へ向かって反応物質の濃度は高くなり、溶液側では一定の濃度となる。この濃度勾配がある領域（対流のない領域）を拡散層と呼ぶ。図 27 に電極付近での濃度勾配と拡散層の厚さをグラフとしてまとめる。以下に、 δ : 拡散層の厚さ、 c_{bulk} : 電解液内部の濃度、 c_0 : 電極表面の濃度を用いて、先ほどのフィックの拡散の第一法則の式を表す。

$$J = -dQ/dt = D(c_{\text{bul}} - c_0)/\delta$$

上の式から、物質移動速度は、 $c_0 = 0$ の時に最大となる。すなわち電極反応が速く、電極表面の反応物質が 0 となるような時に J は最大となる。電流密度 i と流速 J との間には、

$$i = nFJ$$

の関係があり、最大電流 i_{lim} は以下の式で表され、

$$i_{\text{lim}} = nFJ_{\text{lim}} = nFDc_{\text{bulk}}/\delta$$

限界電流密度あるいは限界拡散電流密度と呼ばれる。

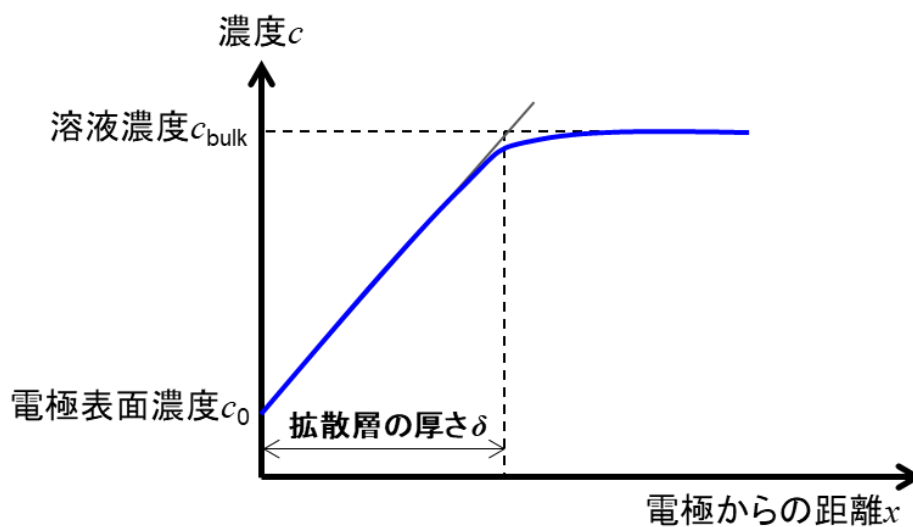
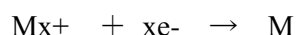


図 27 電極付近での濃度勾配と拡散層の厚さ

1-6-4. 電気めっきの原理

めっきの種類には、電気めっきと無電解めっきの 2 つがある。前者はめっきを施したい材料をカソードとして通電を行い、電気化学的還元反応を利用して電析を行う。後者は、化学反応のみを利用した方法である。

ここでは、電気めっきによって結晶が成長するメカニズムについて簡単に説明する。電気めっきにおける反応式は次式で表され、生成量はファラデーの法則に基づく。



ここで、M：めっき金属、 Mx^{+} ：めっき金属の陽イオンである。

以下では、電気めっきの反応過程を時系列的に説明する。

1. 物質移動過程

まず、電解液中の反応物質（金属の錯イオンあるいは水和イオン）が対流や拡散などによって、電極表面近傍（電解液側から拡散層を通過して外部ヘルムホルツ面の外側）まで輸送される。詳細は、先述の物質移動過程の反応速度の項にある。

2. 電荷移動過程

電極表面近傍まで輸送された反応物質は、段階的に配位子と酸化数を減らしながら、内部ヘルムホルツ面に達する。そして還元体である吸着原子として電極に析出する。

3. 結晶成長過程

図 28 に電極表面の形態と金属析出の様子を示す。電極表面には、無数の粒界が存在する。単結晶基板などを用いた場合であっても、図 28 のようにテラス（台地状の面）やステップ（テラスからテラスへの段差）、キンク（ステップの段差）、エッジなどが存在し、平滑な面ではない。テラス上に吸着した原子（Adatom, M_{ad} ）は、エネルギー的により安定化するステップなどに表面拡散したのち、キンクやエッジに組み込まれて結晶が成長する。

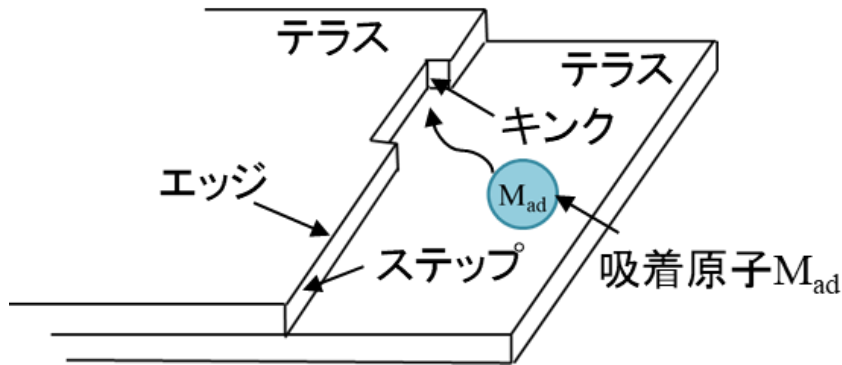


図 28 電極表面の形態と金属析出の様子

1-6-5. 電気化学合成法の特徴

以下に、電気化学合成法の特徴を述べる。

- ・電極電位により反応を選択的に行え、電流密度によって反応速度を制御可能
- ・電位差によって活性化エネルギーが制御できるため、ギブスエネルギーが正の反応でも、電気エネルギーを与えることで、反応を進行させられる。
- ・酸化還元反応はそれぞれ、アノードとカソードで起こるため、生成物の分離が出来る。
- ・大気中で、熱処理を施さずに物質を合成できる。(常温、常圧付近の温和な条件)
- ・電極と電解液との界面で反応が起こるため、電解液に浸す電極の面積を増大させることで、一度に大面積に堆積が行える。
- ・装置自体が安価、高真空などの特殊な環境を必要としないため維持費が抑えられる。

1-6-6. 電気化学合成法の概略図

図 29 に電気化学法を用いた超伝導線材作製工程の概略図を示す。図のように、Reel to Reel で導電性の基板を連続的に溶液中に送り出し、成膜を行うことで長尺な超伝導線材の作製が期待できる。また、電気化学反応は電極と電解液とが触れる界面で起こるため、溶液に浸す下地基板の長さを増

大きくすることで、大面積かつ高速成膜化が期待できる。

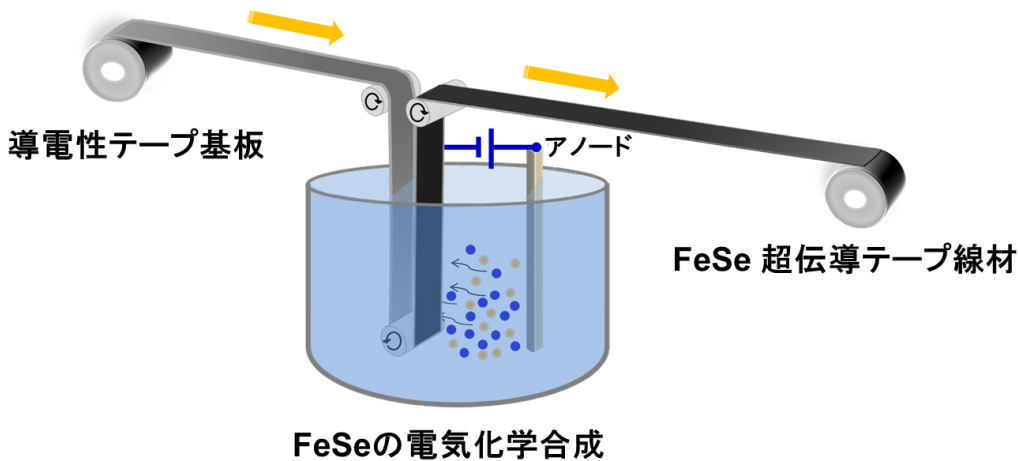


図 29 電気化学法による超伝導線材の概略図

1-6-7. 従来の合成手法と電気化学法の比較

第 1 章 1-5 で述べたように、従来の PIT 法などでは線材作製方法は熱処理を行う必要があるが、電気化学法では熱処理なしで物質が合成できるという特徴がある。また、電気化学法により超伝導線材が作製できれば、装置自体が安価であり、高真空などの特殊な環境を必要としないため低コストで線材が作製できる可能性がある。さらに、上述したように、REBCO 線材作製のための PLD 法の場合、マルチターンかつプルームの数を増やすことで成膜速度を上げている。一方、電気化学法では、下地基板が溶液と触れる面積を増やすことで、すなわち、単純なスケールアップにより、成膜速度の高速化を実現することが期待できる。

1-7. 本研究の目的

近年発見された鉄カルコゲナイド系超伝導体は、材料費や設備費などのコスト面と物質自体の特性を考慮すれば、従来の線材に匹敵するポテンシャルを秘めている。鉄カルコゲナイド系超伝導体は、NbTi に対しては、上部臨界磁場 H_{c2} が高く、高磁場を発生させられる点で優っている。また、本研究により、低コストで線材作製できる方法が確立できれば、同程度の H_{c2} を有する Nb_3Sn に対しては線材作製の簡便さで有利となる。また、REBCO 系テープ線材と比べ、装置代や維持費、線材作製の簡便さなど線材作製のためのコスト面で大きな利点がある。

そこで、本研究では、“電気化学法による安価で簡便な鉄カルコゲナイド超伝導テープ線材の作製法の確立”を目的とし、“電気化学法を用いたゼロ抵抗を示す FeSe 超伝導体の短時間合成”と“電気化学的な過剰鉄の除去による超伝導化の原理検証”を試みた。電気化学法による超伝導体の合成は、これまでに MgB_2 や FeSe において報告されている。しかしながら、熱処理などを行っていない電気化学合成のみの試料においてゼロ抵抗を実現した例は報告されておらず、超伝導線材として使用する上でゼロ抵抗を達成することは必須である。また、いずれの報告も電解液の温度は室温であり、試料の合成には 1 時間を要している。長尺な超伝導テープ線材の安価な作製のためには、作製時間のさらなる短縮が望ましい。そこで、反応効率を向上させ、より短時間でゼロ抵抗を示す結晶性の良い FeSe の合成を目標に研究を行った。また、将来的に $FeSe_{1-x}Te_x$ または $FeTe_{1-x}S_x$ が電気化学的に合成できれば、より超伝導特性の高い線材の作製が望める。しかしながら、11 系の問題点である過剰鉄による超伝導の阻害が懸念される。そこで、過剰鉄イオンを取り除き超伝導を発現させる新しい手法として電気化学法を取り入れ、その原理検証を行った。

第2章 実験装置と原理

2-1. X線回折測定

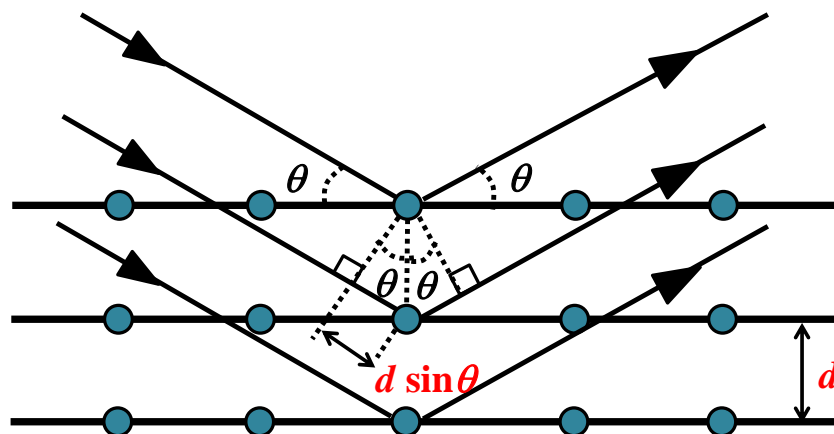


図30 結晶に入射したx線

図30のように、原子または分子が規則正しく周期的に配列した状態を結晶と呼ぶ。結晶はある面指数(h k l)をもった平行な格子面が無数にありそれらは面間隔 d で並んでいると考えられる。図20に示すようにX線の干渉により波が強められる条件は

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

で表され、この関係式を Bragg の法則と呼ぶ。 n は整数、 d は面間隔、 λ はX線の波長、 θ はX線の格子面に対する入射角・反射角である。 Bragg の法則を満足しない波は互いに干渉し打ち消しあい観測されない。この関係式は行路差 $2d\sin\theta$ が波長 λ の整数倍の時に回折が生じることを表している。

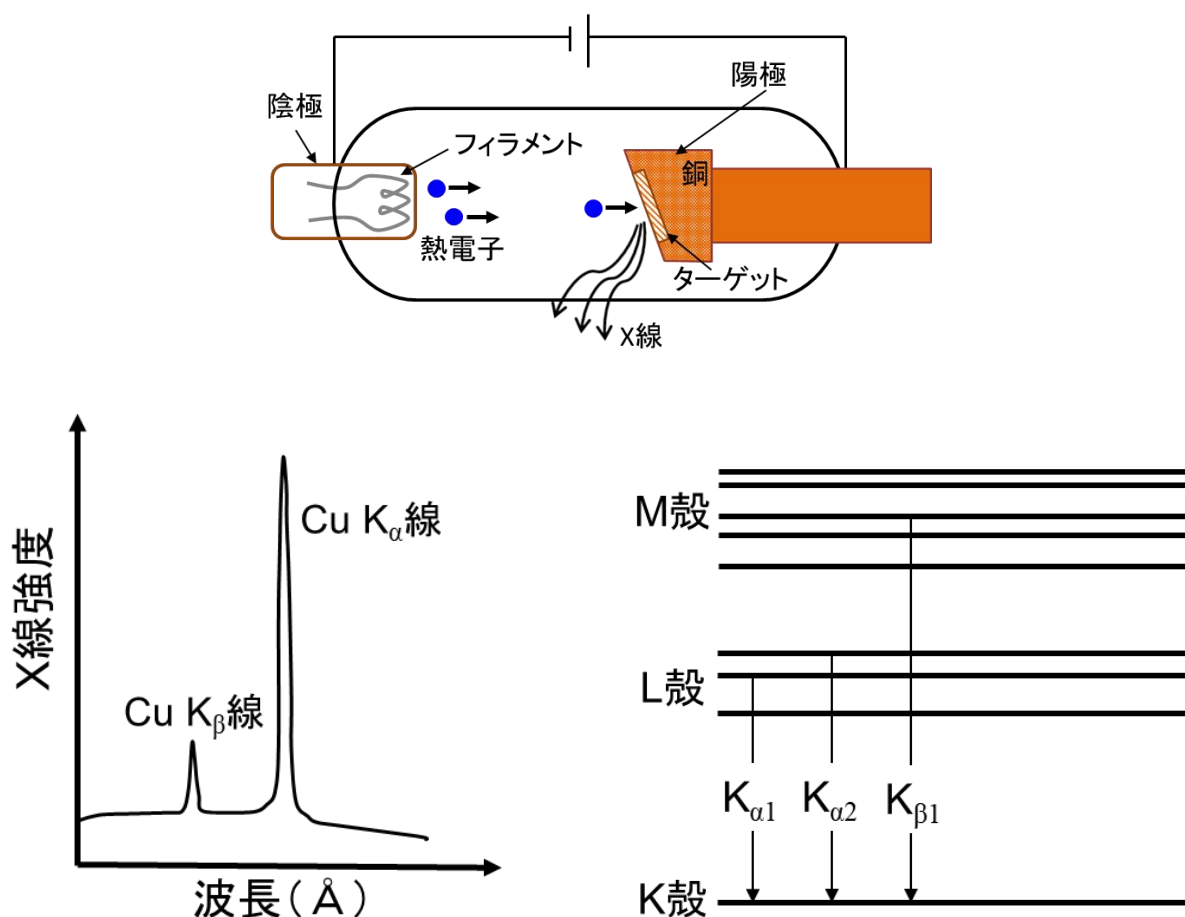


図 31 X 線の発生原理の概略図

X 線の発生原理を図 31 に示す。陰極側のフィラメントを加熱し、発生した熱電子を印加電圧により加速させながら、陽極側のターゲットに衝突させる。その際、衝突した電子はターゲット内の原子核によるクーロン力で軌道が曲げられエネルギーを失う。高速で照射された電子が失うエネルギーに相当する電磁波が発生し、連続的な波長分布を示す。このため連続 X 線と呼ばれ、図のように比較的強度が弱く広い波長の範囲に渡って観測される。また、加速された電子のエネルギーを増大させる（加速電圧を増大させる）とある値から、連続 X 線のスペクトル中にターゲットに用いる物質固有の特定の波長において 2 本の強いピークが見られる。これらは、 CuK_β 、 CuK_α のようにターゲットの材料に特有の波長を有しており、特性 X 線と呼ぶ。特性 X 線は加速された電子がターゲットの内殻電子にあたり軌道外にはじき出される。その際に空いた軌道に、高準位から電子が遷移してくる。その際にエネルギー差に相当した特性 X 線が発生する。Cu をターゲットとして用いた場合、図のように、L 殻から K 殻に電子が移動する際のエネルギー差によって発生した特性 X 線を CuK_α 線と呼び、M 殻から K 殻に移動してくる際に発生する X 線を CuK_β 線と呼ぶ。なお、本研究では、X 線源には Cu の K_α 線を使用している。

2-2. 電気抵抗測定

試料の電気特性が金属、半導体、絶縁体なのか評価する上で、電気抵抗測定は重要である。特に試料の超伝導特性を評価する上で、電気抵抗測定の役割は非常に大きい。電気抵抗測定の方法には、大きく分けて、二端子法と四端子法の二種類があり、試料の電気抵抗率の大きさにあわせて選択する必要がある。以下では、二端子法と四端子法の二種類について説明する。

二端子法

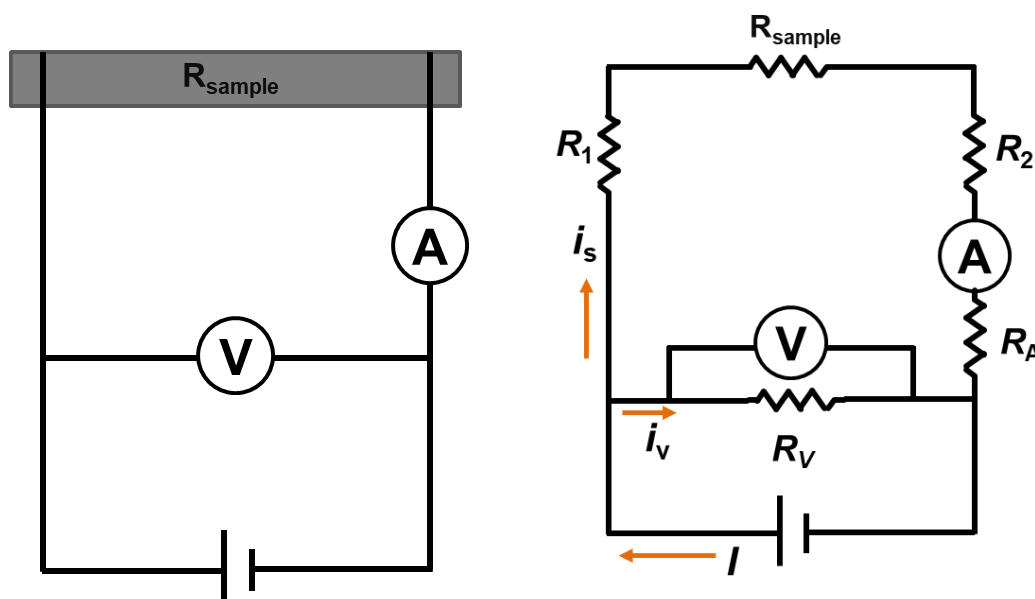


図 32 二端子法の等価回路

図 32 に二端子法で試料の抵抗値を測定する際の等価回路を示す。ここで、 R_s は試料の抵抗、 R_1 、 R_2 は試料とリード線間の接触抵抗とリード線自身の抵抗を含めた抵抗、 R_A 、 R_V はそれぞれ、電流計と電圧計の内部抵抗である。

二端子法では、電圧端子と電流端子が同じであり、電圧降下には試料の抵抗 R_s に加え、 R_1 、 R_2 、 R_A も加わる。オームの法則から、電圧計から読み取った電圧値を V 、電流計からの電流値を I とすると、 $V = i_V \cdot R_V = i_s(R_s + R_1 + R_2 + R_A)$ 、 $I = i_s$ 、 $R_m = V/I$ より

$$R_m = \frac{i_s(R_s + R_1 + R_2 + R_A)}{i_s}$$

$$R = R_s + R_1 + R_2 + R_A$$

である。そのため、二端子法では、求めたい試料の抵抗 R_s に対して、接触抵抗などが誤差の原因となる。 R_s が接触抵抗などを無視できるほど大きい値であれば、二端子法を用いる。一方で、 R_s が接触抵抗などと比べて十分に大きくない場合、試料以外の抵抗値も加わり、正確な試料の抵抗値は得られない。そのため抵抗の低い試料、特に超伝導体のように電気抵抗がゼロになるような試料の場合は、四端子法による電気抵抗測定が必要となる。

四端子法

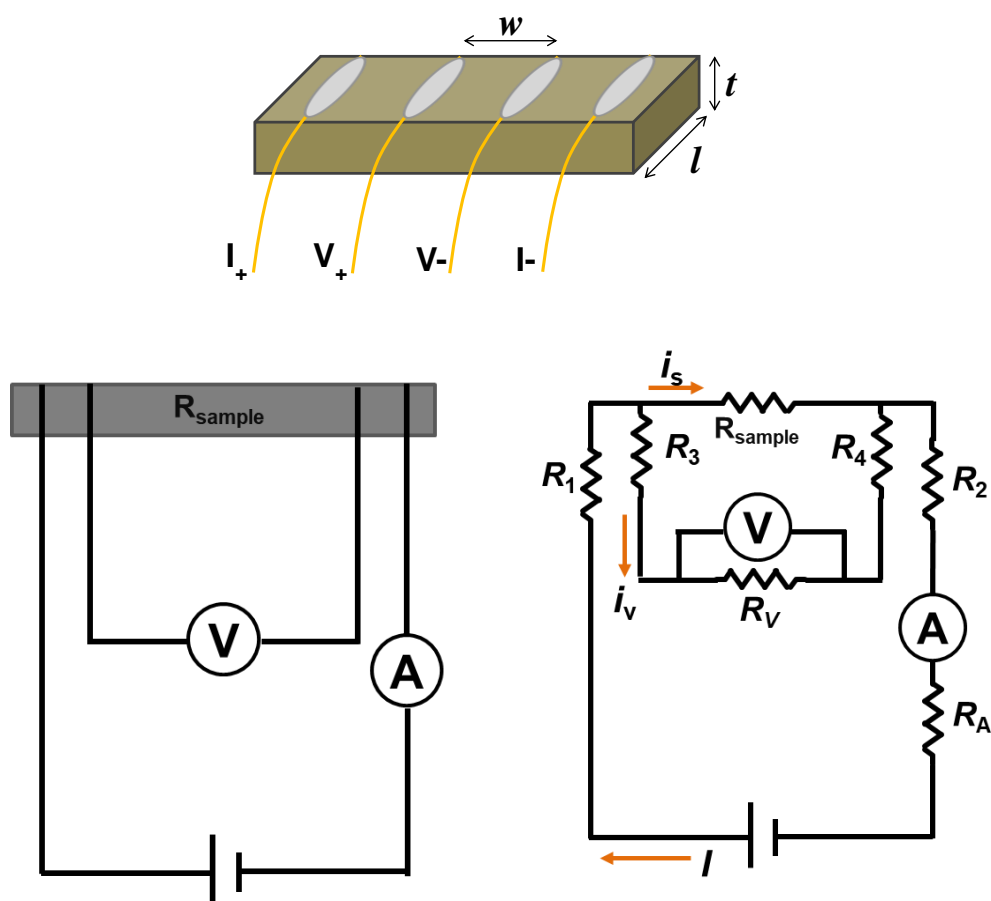


図 33 試料に四端子をつけた場合の概略図（上段）、左下に接続図、右下にその等価回路

次に、四端子法について説明する。二端子法と異なり、電圧降下を読み取る個所に R_1 、 R_2 、 R_A は含まれないことが分かる（図 33）。オームの法則から、電圧計から読み取った電圧値を V 、電流計が

らの電流値を I とすると、 $V = i_v * R_v$ 、 $I = i_s + i_v$ 、 $R_s * i_s = (R_2 + R_3 + R_v) * i_v$ 、 $R_m = V/I$ より

$$R_m = \frac{V}{I} = R_s - (R_s + R_2 + R_3) * \frac{i_v}{I}$$

$$i_v/I = R_s/(R_s + R_2 + R_3 + R_v)$$

と表せる。ここで、試料の抵抗値 R_s に比べて電圧計の内部抵抗 R_v が十分に大きければ、第二項は無視できるため、すなわち電圧計側にはほとんど電流が流れないため、電圧計の内部抵抗ならびに接触抵抗は無視できる。しかし、試料の抵抗値 R_s が電圧計の内部抵抗 R_v 値に近くなるほど、電圧系側に流れる電流が増えるため試料に流れている電流を正確に読み取ることが出来ず、試料の抵抗値を正確に見積もることができない（第二項の影響が出てくる）。すなわち、試料の抵抗値が上昇するほど、誤差が大きくなり、実際の試料の抵抗値よりも過小評価をしてしまう。測定誤差が1%未満で測定したい場合は、 $R_s/R_v = 0.01$ なので、 R_v を $10 \text{ G}\Omega$ とすると、 R_s は $100 \text{ M}\Omega$ 未満が望ましい。そのため、抵抗値が大きい試料や温度依存性が大きい試料を測定する際には注意が必要である。

以上のことから、試料の電気抵抗を測定する際は、試料の抵抗値が電圧計の内部抵抗よりも十分に大きいときは二端子法、十分に小さい場合は四端子法を用いるなど、試料と電圧計の内部抵抗値との大小関係を考慮して測定を行う必要がある。

2-3. 磁気特性測定

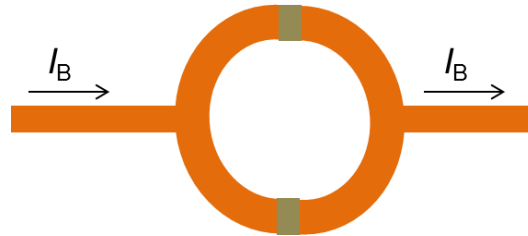


図 34 dc-SQUID の模式図

dc-SQUID は、図 34 に示すように 2 つのジョセフソン接合を有するリング状の素子であり、それぞれの接合の位相差に対応したジョセフソン電流が流れる。ジョセフソン接合には臨界電流値 I_0 より少し大きい値のバイアス電流 I_B を流す。SQUID に流れるジョセフソン電流の合計 I は式 7 で表され、リング内部を貫く磁束によって変調されることがわかる。

$$I_{Total} = 2I_0 \cos \frac{\pi\phi}{\phi_0} \quad \text{式 7}$$

試料の磁化の変化はピックアップコイルにより測定され、その磁場の変化はインプットコイルで SQUID に伝えられる。この磁場の変化は電圧として SQUID 外部に取り出される。得られた電圧の変化に対してフィードバックコイルは SQUID 内の磁場を一定に保つように変化と逆向きの磁場を発生させる。この変化を打ち消すために流した電流を出力電力として取り出すことで、試料の磁化の変化を測定する。

磁化測定による超伝導体積分率の見積もり

試料の何%が超伝導状態となっているかを評価する方法として、試料の磁化率の磁場依存性である MH 曲線を測定し、バージンカーブの傾きから超伝導体積分率 (SVF) を見積もることが出来る。また、測定磁場が H_{c1} よりも低磁場であれば、磁化率の絶対値から、試料の SVF を見積もることが

出来る。反磁界効果を考慮しなくてよい試料形状の超伝導体積分率の算出方法を以下に示す。
超伝導状態にある試料に外部磁場を印加すると、磁束密度の定義より

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (\text{CGS 単位})$$

と書ける。ここで、超伝導体内部の磁束密度はゼロとなるので、超伝導体の磁化は理想的には、

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{4\pi}\mathbf{H} \quad (\text{CGS 単位})$$

となる。ここで磁化率 χ は

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{CGS 単位})$$

で定義されることから、超伝導状態における磁化率 χ は

$$\chi = -\frac{1}{4\pi} \quad [\text{emu} / \text{cm}^3 \cdot \text{Oe}] \quad (\text{CGS 単位})$$

となることが分かる。よって SI 単位系における超伝導体積分率は

$$\mathbf{S.V.F.} (\%) = 4\pi \times \Delta\chi \times 100 \quad (\text{SI 単位})$$

から求めることが出来る。ここで、 $\Delta\chi$ は実際に測定した試料の磁化率の大きさである。

2-4. 走査型電子顕微鏡とエネルギー分解 X 線分光

走査型電子顕微鏡（SEM）は電子線を照射することにより組織観察を行うことが出来る装置である。本研究室にある SEM 装置にはエネルギー分解 X 線分光（EDX）装置が内蔵されており、試料の観察領域の組成分析を行うことが出来る。

試料に電子線を照射すると、図 35 に示すように様々な電子線や特性 X 線などが放出される。SEM による表面観察には二次電子と反射電子を、EDX による組成分析の場合は特性 X 線を検出することで分析を行っている。EDX では各元素に固有の特性 X 線を検出し、試料に含まれる元素の定性定量分析を行うことが出来る。

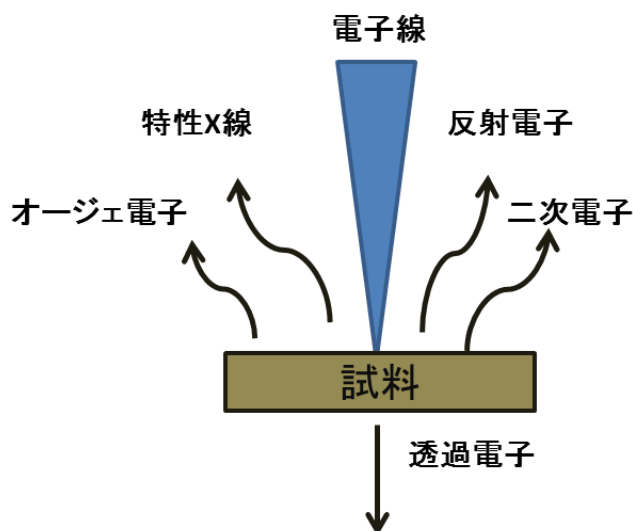


図 35 試料に電子線を照射した場合の模式図

2-5. ICP 発光分光測定

本研究室が有する ICP-AES の原理を説明する。ICP-AES では、誘導コイルの高周波電流により生成される電磁場でアルゴンガスを電離しプラズマ化させる (図 36)。このプラズマ中に液体試料を噴霧することで試料中の元素は原子化・熱励起される。励起された元素が基底状態に戻る際に放出する光を分光し、その波長から元素の定性、強度から定量を行うことができる。原子吸光法と異なり、一度に多数の元素を分析することが可能である。

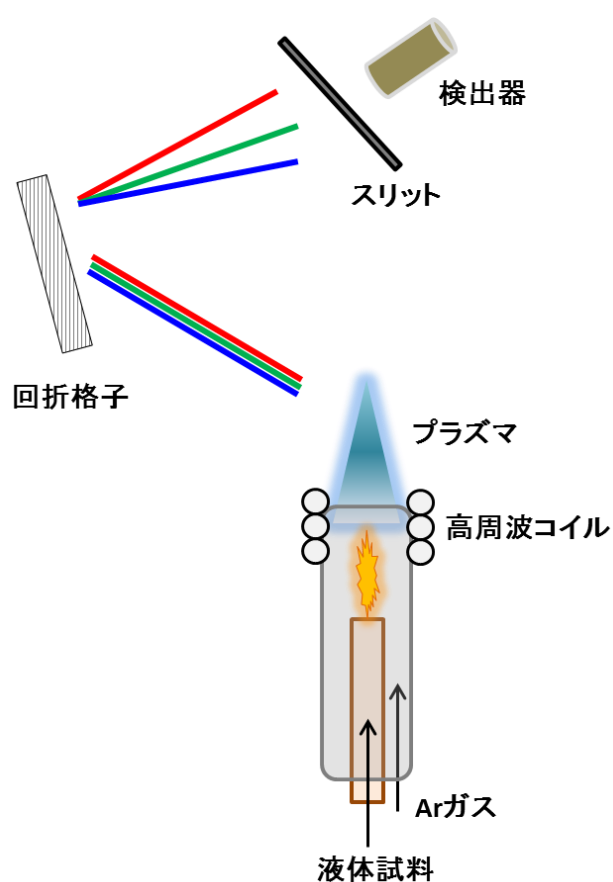


図 36 ICP-AES の模式図

2-6. ポテンシostat

本研究では、電極間に印加する電圧または流す電流を一定に制御できるポテンシostat/ガルバノスタット装置を用いて、三電極法により電解反応を行った。

三電極法とは、作用電極 (WE)、対電極 (CE)、参照電極 (RE) の 3 つの電極を組み合わせて行う計測法であり、ポテンシostatを用いて作用電極の電位を参照電極に対して一定に制御するため、参照電極に電流は流れない。またポテンシostatは作用電極と対電極間の電流を測定する。作用電極は電極上で目的のサンプルを電気分解し、作用電極で電気分解を維持するために必要な電流はカウンター電流に流れる。

電解反応を行う方法には、定電位電解と定電流電解の 2 つがある。前者は電極電位を一定にし、後者は電流を一定にして電解反応を行う。定電位測定を行える装置をポテンシostat、定電流測定を行える装置をガルバノスタットと呼ぶ。定電位分解の場合、反応を進めると電解液中の濃度が次第に低下していくため、電流値は相対的に小さくなる。しかし、電極電位が一定であるため、別種の反応が起こることはない。定電流電解の場合も反応が進行すると電解液中の濃度は低下する。そこで、電流値を一定にするために電極電位を変化させる。すなわち、電解を開始した時とは異なる反応が生じる可能性がある。反応が一段反応で単純な物質の場合には、電流量で生成量が制御できるため適しているが、電位が変わると他の反応物質が共存するような系では、注意が必要である。本研究では、目的物質である FeSe が多形であり、僅かに合成条件が異なると目的相である正方晶以外にも六方晶を取ることが知られている。そこで、反応を電極電位によって系統的に制御するため、定電位電解により実験を行った。

第 3 章 FeSe 超伝導体の電気化学合成

3-1. はじめに

鉄カルコゲナイド系 (11 系) 超伝導体は、鉄系超伝導体の中でも最も単純な結晶構造を示す。11 系の母物質である FeSe の T_c は、約 8 K と鉄系の中では比較的低い値を示すが、数 GPa の高圧力印加により T_c は 37 K まで急激に上昇する。また、常圧下においても、層間に K などのアルカリ金属を挿入すれば T_c が 30 K 以上まで上昇することが知られている。11 系の H_{c2} は、他の鉄系同様に高い値を示し、FeSe の $H_{c2(0)}$ は約 38 T という報告がある[23]。

本章では、電気化学法による FeSe 超伝導体の合成条件の探索を行い、結晶性の良い FeSe 超伝導体の短時間とゼロ抵抗の実現を試みた。

3-2. 先行研究

図 37 に先行研究において報告されている電気化学法によって得られた試料の XRD 結果を示す。試料の組成比は、印加電圧と pH の値で制御でき、印加電圧値はマイナス側に大きくなるほど、また pH 値は小さくなるほど、Fe 量が増大することが報告されている。磁化測定から、約 8 K で超伝導転移を示すことが報告されている[61]。

磁化測定により超伝導転移が観測されているが、電気化学合成のみの試料においてゼロ抵抗を実現した例は報告されていない[61-63]。また、電解液の温度は室温であり、試料の合成には 1 時間を要している。長尺な超伝導テープ線材の安価な作製のためには、作製時間のさらなる短縮が望ましい。そこで、より短時間で結晶性の良い FeSe 超伝導体の合成とゼロ抵抗の実現に向けた合成条件の探索を行った。

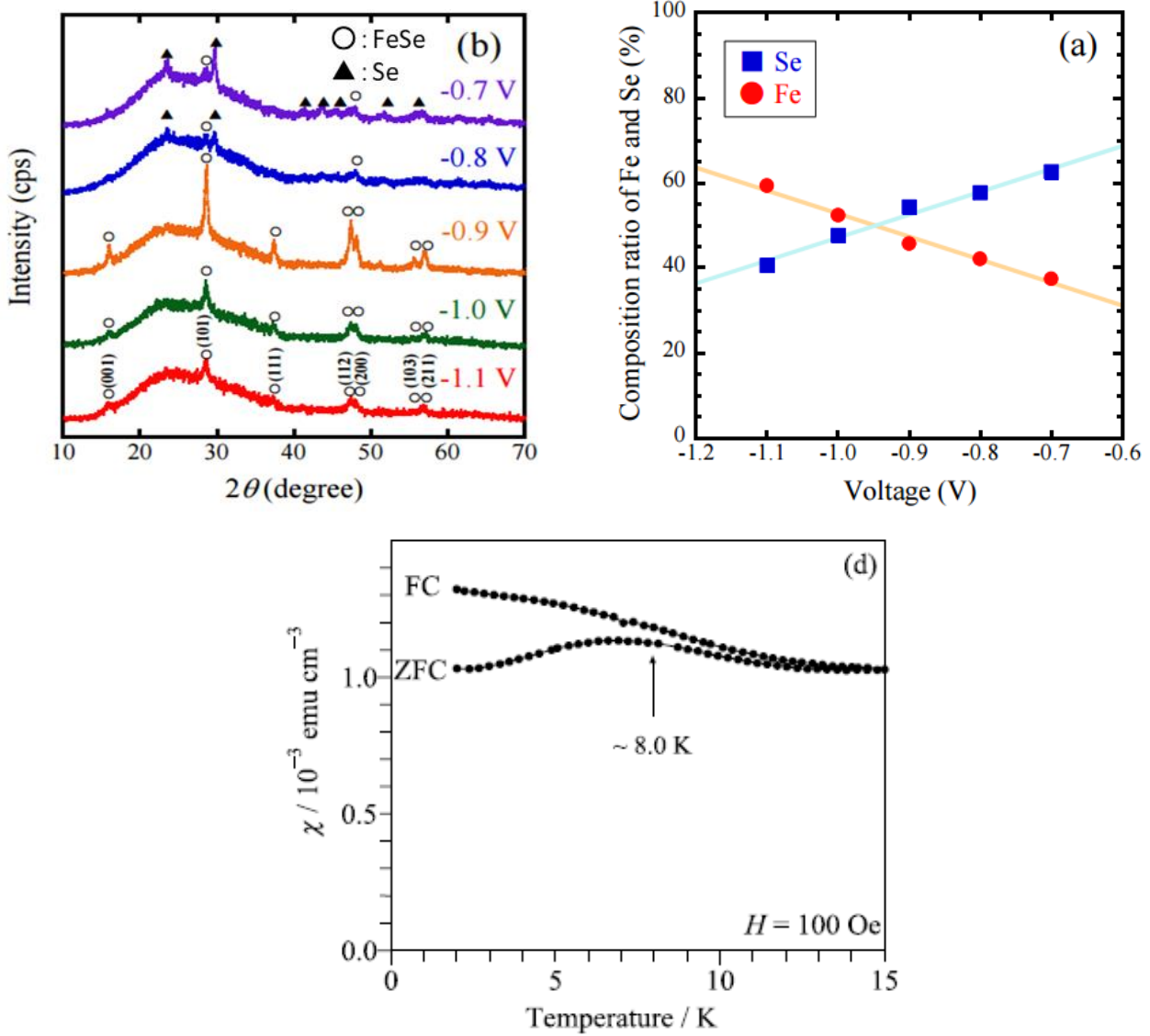


図 37 XRD 測定結果、組成比の印加電圧値依存、磁化率の温度性

3-3. 実験方法

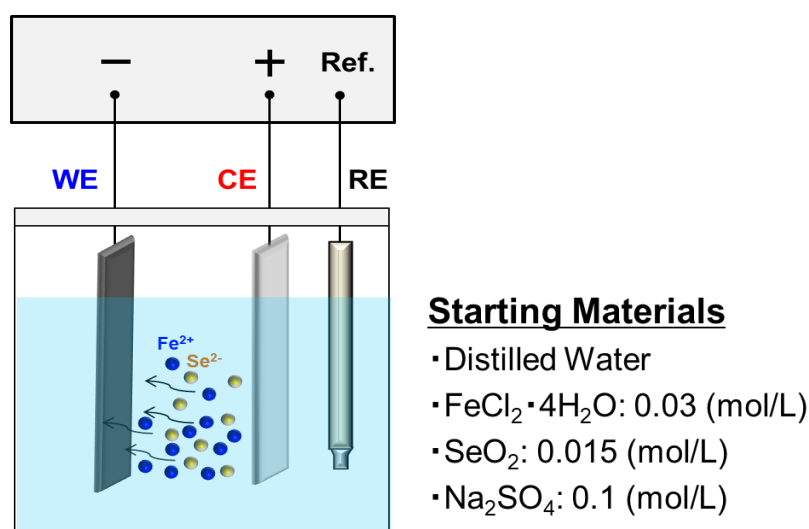


図 38 電気化学合成の概略図

図 38 に電気化学セルの概略図を示す。電気化学合成用の溶液には、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , Na_2SO_4 を蒸留水に溶かしたものを使用した。溶液の pH は希釈した硫酸 (H_2SO_4) により調整した。電圧の印加には、一般的な三電極法を用いて、作用電極に負の電圧を印加した。試料を堆積させる作用電極には、RABITS テープや Indium Tin Oxide (ITO) などの導電性基板を用いた。対電極には Pt 電極を使用し、参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。

実験を進める過程で、溶液に含まれる溶存酸素が溶液を白濁させ、沈殿物が析出することが明らかとなった。特に溶液温度が高いと白濁は顕著になった。また、酸素自身が還元反応をしやすく、水や過酸化水素に電解還元され、電位窓を狭くする原因となることが知られている。そのため溶液の昇温時と電気化学反応前には、溶液中の溶存酸素を除去する必要がある。溶存酸素を除去するため、電気化学的に不活性な窒素 (N_2) ガスを溶液中にフローさせ、窒素ガスバブリングを行った。また、電極表面への物質移動を速めるため、電解液を攪拌することで対流を促進した。

試料の評価

得られた試料の評価には、X線回折（XRD）測定による結晶構造の同定、ならびにSEM・EDXによる試料表面の観察、SQUID磁束計を用いた磁化測定、電気抵抗測定を行なった。XRD測定は、基板とその上に堆積した試料を同時に測定した。電気抵抗測定には、四端子法を用いた。堆積した試料の表面に銀ペーストにより金線を取り付けた。試料の断面は、基板から剥がした試料をサンプルホルダーに垂直に立て、その破断面を観察した。試料の組成分析は基板から試料を剥がし、基板に接していた側と溶液に接していた側の両方をEDX測定により評価した。

3-4. 実験結果

3-4-1. FeSe 超伝導体の短時間合成に向けた堆積条件の探索

先行研究において、電気化学的にFeSe超伝導体が合成できることが実証された。堆積時間は1時間と報告されており、従来の固相反応法による合成と比べて短い時間で試料が得られている。これは電気化学法が従来の作製法と比べ、短時間で線材化できる可能性を示している。線材応用上、堆積時間の短縮は低コスト化につながるため、より短時間で結晶性の良い試料が合成できることが望ましい。先行研究では、溶液温度は室温のみであり、合成に時間を要していたことが予想される。そこで、電気化学反応を促進するために溶液の温度を変えることに着目し、短時間で結晶性の良いFeSe試料が得られる条件を探索した。

3-4-1-1. ITO 基板上への FeSe の堆積条件の探索

ITO基板を用いて溶液温度20℃、反応時間5分間に固定し、電気化学反応を行った。印加電圧値を-0.9Vに固定し、溶液のpH値を1.9～2.3と変えて合成を行ったところ、pH2.0と2.1で目的相のFeSeのピークが最大となった。また、pHの値を2.1に固定し、印加電圧値を-0.7V～-1.1Vと変えて合成を行ったところ、-0.8、-0.9VにおいてFeSeピークが最大となった。これらの結果から、先行研究と同様に、pH値は2.1、印加電圧値-0.9V付近で目的相の正方晶のFeSeが得られることを

検証した。また、結晶性は低いものの、印加電圧時間が 5 分間でも目的相の FeSe が得られることが明らかとなった。結晶性が先行研究の結果と比べて低い理由として、ITO 基板自体の電気伝導性が低いことにより、電流密度が低く反応速度が遅いこと、また反応時間を 12 分の 1 に減少させたことで、結晶成長が不十分でアモルファス状になっている可能性が示唆される。加えて、ITO 基板のピークが検出されていることから、X 線は試料を透過し下の基板に達していることを表している。すなわち、試料の膜厚自体が薄いことを示している。

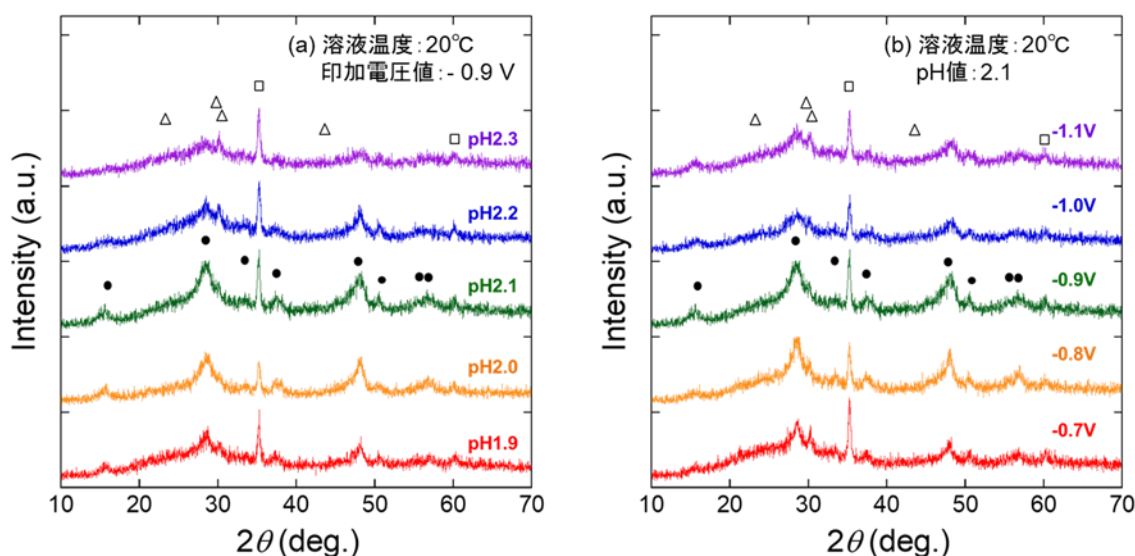


図 39. 溶液温度 20°C、反応時間 5 分間と固定し、(a) 印加電圧値を-0.9 V で pH の値を様々に変えた場合、(b) pH 値を 2.1 に固定して様々に印加電圧を変え、ITO 基板上に堆積させた試料の XRD 測定結果. □は ITO 基板、△は Se、●は目的相である正方晶の FeSe のピークを表している。

3-4-1-2. 各溶液温度での最適 pH 値の探索

電気化学反応の効率を上げるため、溶液の温度を 20、50、70、90°C と変えて合成を試みた。溶液温度を変えた際の最適な pH 値を決定するため、それぞれの溶液温度において、pH の値を 1.7、1.9、2.1、2.3 と変え、サイクリックボルタンメトリーを印加電圧値：0 ~ -1.5 V、電圧掃引速度：0.1 V/Sec の条件で 5 分間行なった。図 57 に各溶液温度で pH の値を様々に変えてサイクリックボルタンメトリーを行なった際に得られた試料の XRD 測定結果を示す。溶液温度が 20°C ではわずかに Se のピーク

クが確認されたが目的相の FeSe のピークは検出されなかった。これは FeSe が堆積する最適な印加電圧値での電圧印加時間が短いことが原因と考えられる。一方、溶液温度が 50°C 以上では、pH2.1 付近で目的相の FeSe と Se が混在した試料が得られた。これらの結果は、溶液温度を上げることで電気化学反応が促進されより短時間で FeSe が堆積し始めたことを示唆している（または、FeSe が堆積する印加電圧値の幅が広がった）。また、溶液を変えた場合でも、pH 値は 2.1 付近で FeSe が得られることが明らかとなった。

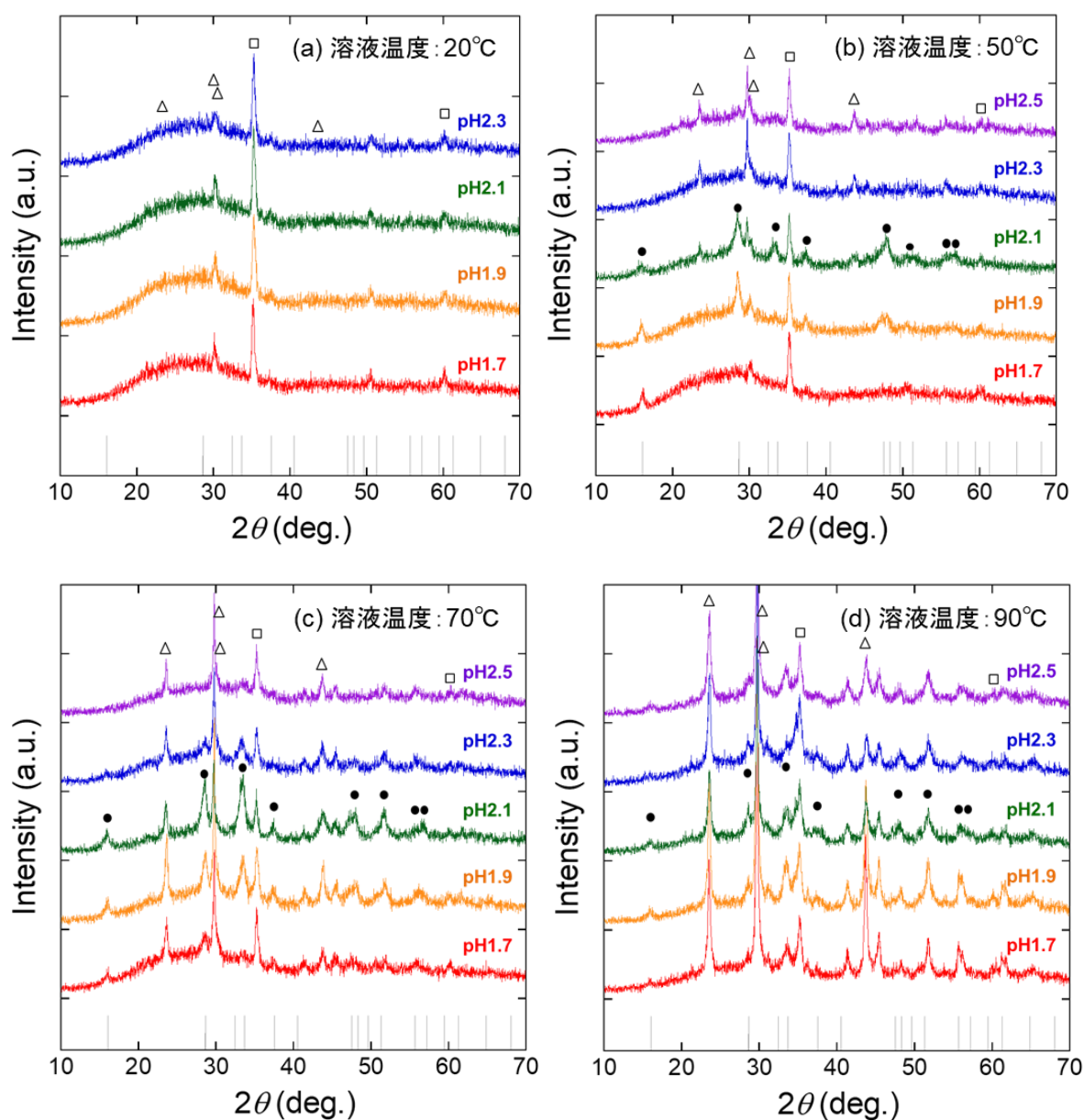


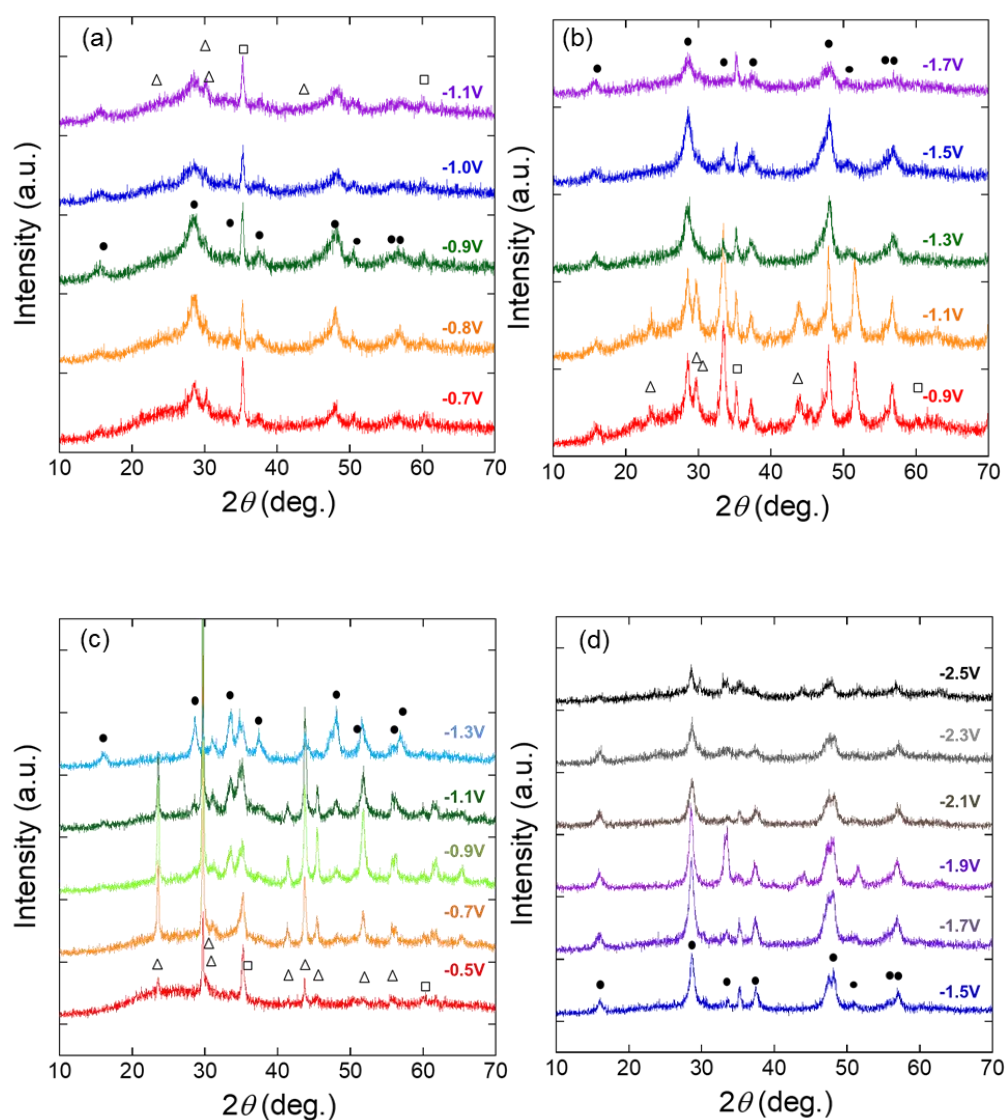
図 40. 溶液温度が(a) 20°C、(b) 50°C、(c) 70°C、(d) 90°Cの際、様々な pH 値でサイクリックボルタンメト

リー（印加電圧値：0~-1.5 V、電圧掃引速度：~V/Sec）を行った試料の XRD 測定結果. □は ITO 基板、

△は Se、●は目的相である正方晶の FeSe のピークを表している.

3-4-1-3. 各溶液温度での ITO 基板上への超伝導 FeSe の堆積条件の探索

溶液温度を様々に変えた際の最適な pH 値の探索の結果、いずれの溶液温度でも pH 値は 2.1 が最適値であることが明らかとなった。そこで、pH の値を 2.1、電圧印加時間を 5 分間に設定し、各溶液の温度で印加電圧を様々に変えて電気化学反応を行なった。



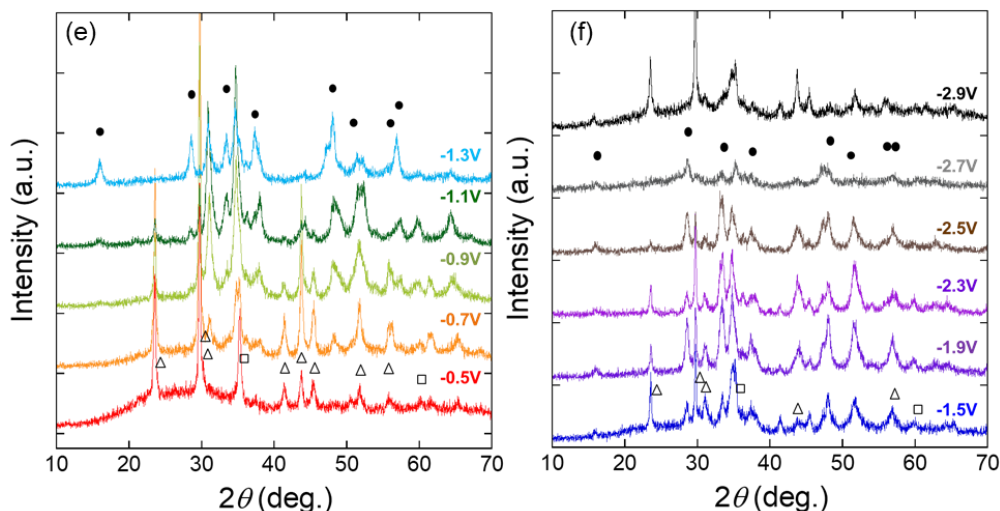


図 41 pH 値を 2.1、反応時間を 5 分間と固定し、溶液温度が(a) 20°C、(b) 50°C、(c)、(d) 70°C、(e)、(f) 90°C の際、様々な印加電圧値で ITO 基板上に堆積を行った試料の XRD 測定結果. □は ITO 基板、△は Se、●は目的相である正方晶の FeSe のピークを表している.

図 41 に得られた試料の XRD 測定結果を示す。溶液温度が 20°C の際、-0.7 から -1.1V の範囲で目的相である FeSe の単相が得られた。50°C では -1.3-1.7 の範囲において FeSe 単相が得られた。-0.9 -1.1V では FeSe と Se の混相が得られた。70°C では -1.5 -2.5V の範囲において FeSe 単相が得られた。-1.3V では FeSe と Se の混相が、-0.5V-1.1V では Se 単相が検出された。90°C では FeSe 単相は、-2.7V でのみえられた。FeSe と Se の混相は、-1.1V から -2.5V の広い電圧域で存在し、-0.9V 以下では Se のみが堆積していた。溶液温度の上昇とともに、FeSe ピークはシャープになる傾向が見られた。このことから溶液温度の上昇によって、FeSe の結晶性が向上することが明らかとなった[64]。これは、溶液温度を上げることで、電流密度が上昇し、反応速度が上昇したためと考えられる。電気分解反応において、反応速度は電流量に依存する。溶液の温度を上げることで、電極反応の速度、すなわち電流量は指数関数的に上昇する。そのため、結晶成長が促進され、同じ反応時間でも結晶性の良い試料が得られたことが示唆される。また、最も結晶性の高い FeSe 単相試料は溶液温度が 70°C、印加電圧値が -1.7 V 付近で得られた。また溶液温度が 90°C の場合、反応中も溶液の蒸発が発生しており、水位の減少や著しい溶液の白濁などが見られハンドリングが困難となる。これらの結果を図 42 に相図としてまとめた。図中にピンク色で示した FeSe 単相が得られた電圧の範囲は、溶液温度の上

昇とともに高電圧側にシフトしていく傾向が見られた。この結果は、溶液温度の上昇に伴い、水素の発生などの副反応も促進されるため、FeSe 生成のための余分な電圧値も上昇していったことが示唆される。

図 43 に反応時間 5 分、溶液温度 70℃、印加電圧値 -1.7V で ITO 基板の上に堆積させた試料の磁化測定の結果を示す。黒のラインで示した結果は、先行研究で得られた結果を示している。先行研究は、室温で RABiTS テープ上を用いて 1 時間電気化学反応を行った結果である。先行研究で得られた試料と同程度の約 8 K おいて、磁化率の振る舞いにアノーマリーが見られた。このアノーマリーの温度は目的相である FeSe の超伝導転移温度と一致する。また、XRD 測定から、試料は目的相である正方晶の FeSe 単相が得られているため、この結果は FeSe の超伝導転移を観測していることが示唆される。いずれの試料も 2~15 K の測定において、磁化率の値は正の値を示している。これらの結果は、それぞれ RABiTS の Ni と試料表面に堆積した微量な Fe が寄与していることを示唆している。

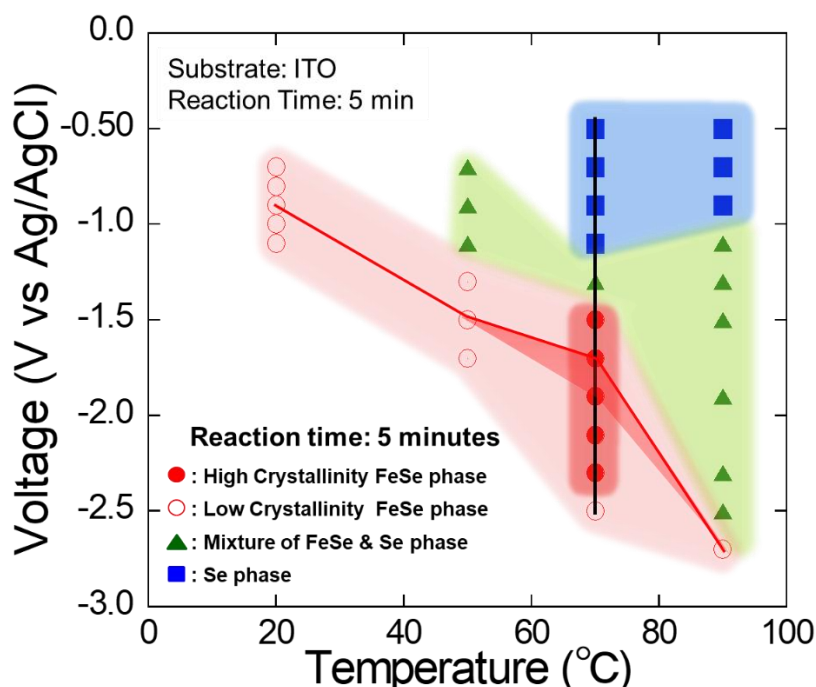


図 42 様々な溶液温度と印加電圧値で合成した試料の相図。●：結晶性の高い FeSe 単相、○：結晶性の低い FeSe 単相、▲FeSe と Se の混相、■：Se 単相

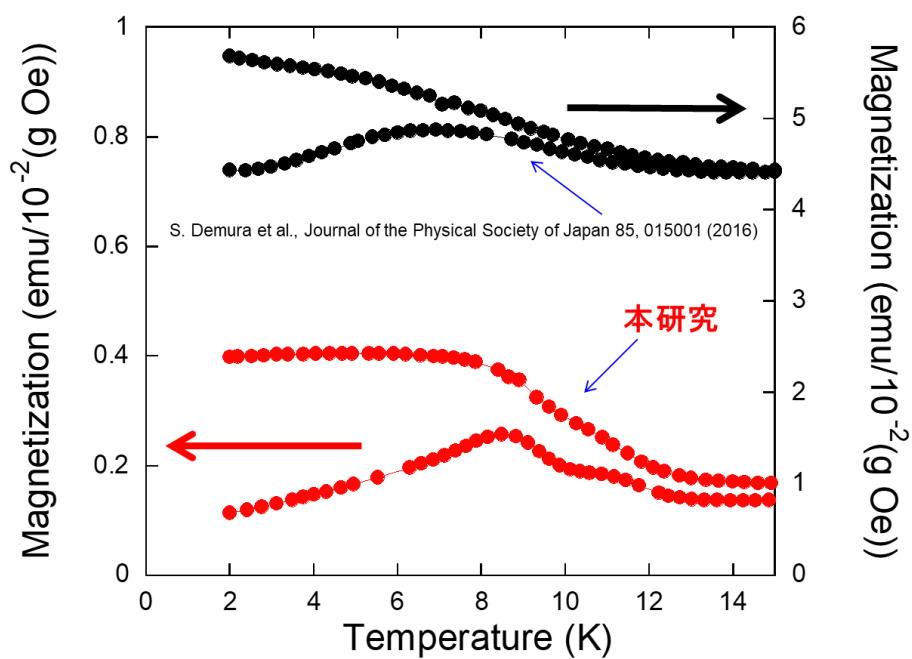


図 43 得られた試料の磁化率の温度依存性

3-4-1-4. RABiTS テープ上への超伝導 FeSe の堆積条件の探索

これまでは透明電極である ITO 基板を用いて条件の探索を行ってきたが、超伝導線材への応用上、フレキシブルで機械的な強度のある導電性の高い基板への堆積が求められる。そこで、銅酸化物高温超伝導体テープ線材のテープ基板として用いられている Ni に W を 5% 混ぜて (001) 配向させた RABiTS (Rolling Assisted Bi-Textured Substrate) テープを使用し、超伝導 FeSe が堆積する条件を探索した。これまでの結果から、pH 値は 2.1、電圧印加時間を 5 分間に固定した。各溶液温度 (25、50、60、70、80°C) で、印加電圧の値を -0.7 V から -1.5 V まで様々に変えて結晶性の良い FeSe 単相が得られる条件を探索した。

溶液温度が 25°C では、-0.9、-1.1 V において、目的相である FeSe のピークが観測された。しかしながら、観測されたピーク強度は非常に小さく、それ以外の印加電圧値では基板からのピーク以外観測されなかった。先行研究の結果と比べて、反応時間以外の印加電圧値、溶液温度、pH 値などは同じ条件である。そのため、反応時間を 1 時間から 5 分に減らしたことが結晶性の低下に影響したことがわかる。すなわち、この条件において、結晶性の良い試料を得るには、反応時間を延ばす必要があることが明らかとなった。一方、溶液温度が 50、60°C では、-0.9 V から -1.5 V において、FeSe 単相が得られた。また、-0.7 V ではそれぞれ、Se 単相、Se と FeSe の混相が得られた。同じ反応時間であっても、溶液温度を増大させることで FeSe のピーク強度は強くなった。溶液温度を上げることで、反応速度が増大し、より結晶性の良い試料が得られていることを示している。溶液温度が 70、80°C の場合、-1.0 V から -1.5 V の範囲において、FeSe 単相が得られた。また、それぞれの溶液温度で得られた試料の中で、最も結晶性の良い試料を比較すると、溶液温度が 70、80°C において非常にシャープなピークが観測され、これらの溶液温度域で最も結晶性の良い試料が得られることが明らかとなった。ITO 基板を用いた実験での知見から、これ以上の溶液温度の上昇は、溶液自体の沸騰や蒸発が促進され、溶液自体の量と濃度が変わるなど扱いが困難になってくる。また、溶液温度が 80°C の場合でも、溶液の白濁や蒸発が顕著になってきたことから、反応速度を速めつつ、安定して実験が行えるのは、70°C 程度の溶液温度が最適であることが明らかとなった。

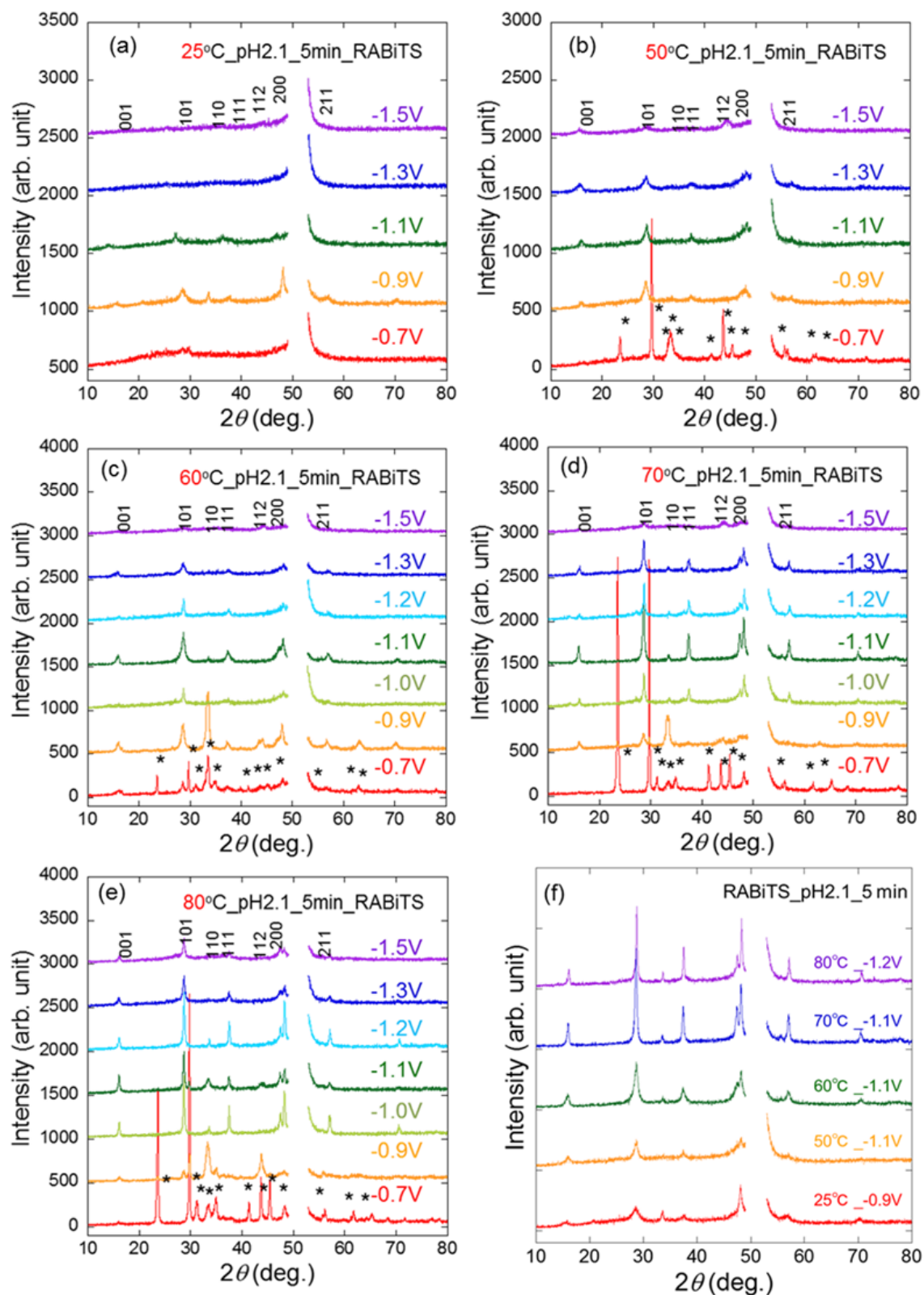


図 44 pH 値を 2.1、電圧印加時間を 5 分間と固定し、溶液温度が(a) 25°C、(b) 50°C、(c)60°C、(d) 70°C、(e)80°Cの際に、様々な印加電圧値で RABiTS 上に堆積を行った試料の XRD 測定結果. (f)各溶液温度で合

成した結晶性の良い試料の XRD 測定結果の比較。 *は Se のピークを表している。

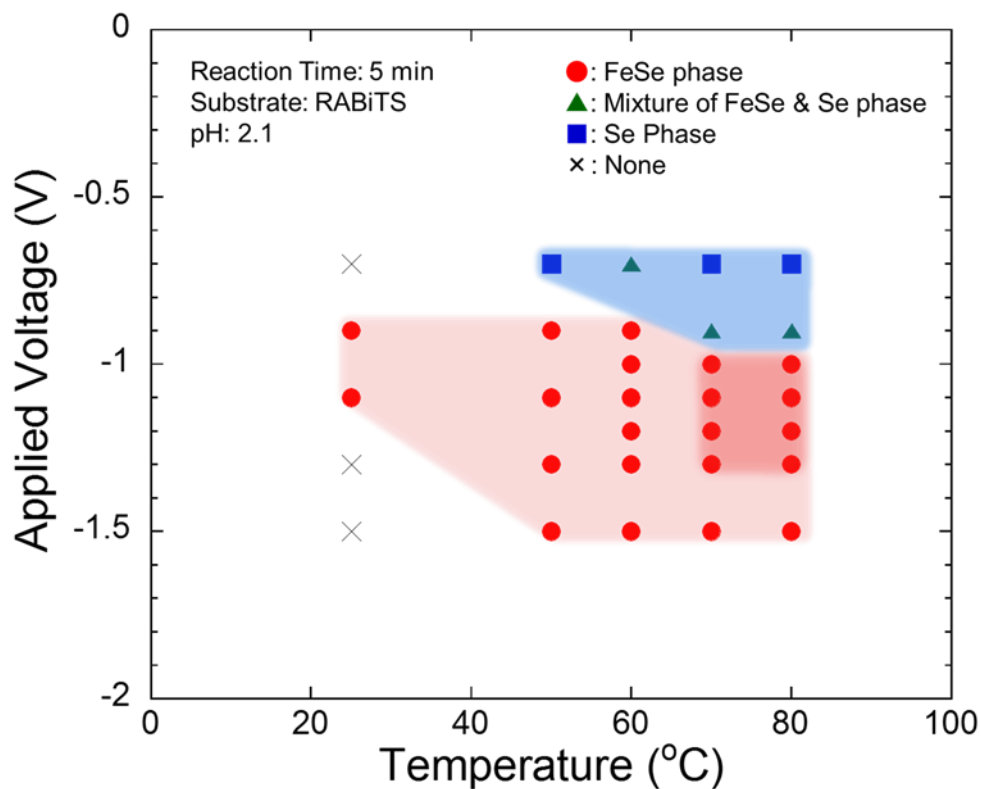


図 45 RABITS 上に様々な溶液温度と印加電圧値で合成した試料の相図。

● : FeSe 単相、▲FeSe と Se の混相、■ : Se 単相

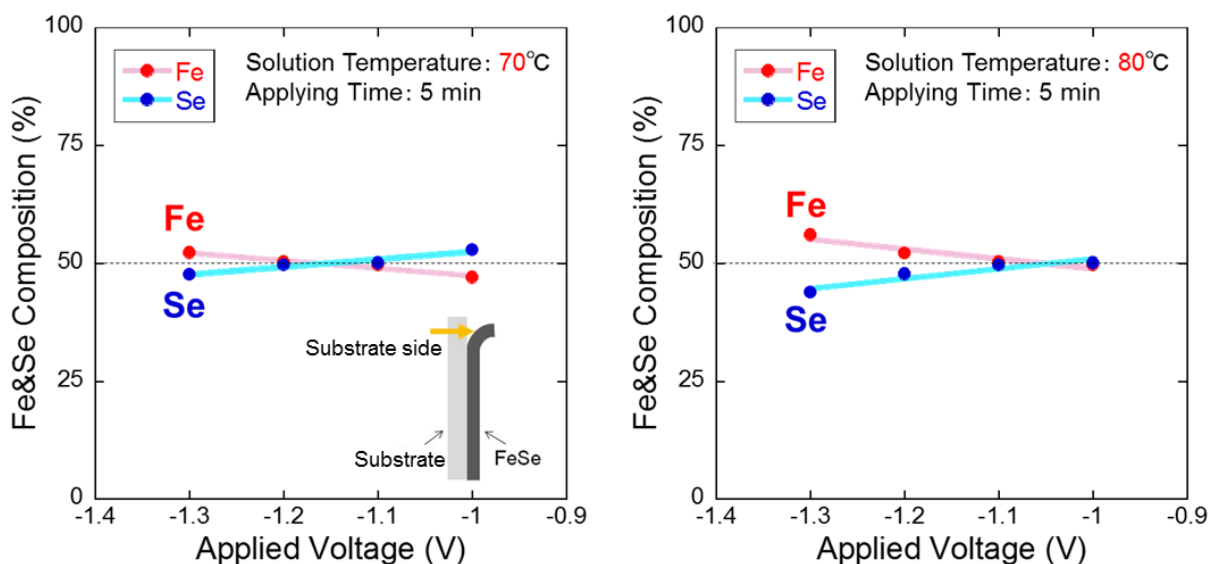


図 46 (左) 溶液温度 70°C、(右) 溶液温度 80°C で堆積させた試料表面の溶液側の

Fe と Se 量の印加電圧依存性。

図 45 に得られた試料をまとめた結果を示す。図中の赤丸で示した範囲において、目的相である正方晶の FeSe が得られた。特に、70、80°Cにおいて、濃い赤色で示した領域において、結晶性の高い FeSe が得られた。また、図 46 の EDX 測定の結果から、試料の組成比は印加電圧によって系統的に制御でき、最も結晶性の良い試料が得られた 70、80°Cにおいて、約-1.1 Vにおいて Fe : Se の比が 1 : 1 に近づくことが明らかとなった。

ITO 基板を用いた場合と同様、溶液温度が 70°Cの時に、結晶性の良い FeSe 単相が得られた。一方で、最適な印加電圧値が ITO の-1.7 V と比べ、RABiTS の場合は-1.1 V とより低い値へシフトした。ITO 基板と RABiTS テープで異なる点に、電極自体の抵抗率とイオン化傾向が挙げられる。ITO 基板と RABiTS テープのイオン化傾向の大きさは不明であり、比較は困難であるが、実験結果に基づいて以下で考察する。ITO 基板と RABiTS テープにおいて、同じ温度 70°C、電圧値 - 1.1V で得られる物質を比べると、ITO の場合は Se が主相である。一方、RABiTS テープの場合は、FeSe 単相が得られており、Se はより低い電圧値 (- 0.9V 付近) で得られている。すなわち、Se が析出する電位を過ぎ、FeSe 単相を得るには、ITO 基板を用いた場合の方が、よりマイナス側に外部から電位をずらす必要があることを示唆している。これは、ITO 基板の方がイオン化傾向は小さく (還元電位が小さい)、より負の電位を加える必要があることを示唆している。

次に、基板自体の電気抵抗率を考慮すると、ITO 基板の場合、RABiTS テープと比べ、基板自体の抵抗率が高く、相対的に電流量が低くなる。そのため、RABiTS テープと同等の反応速度にするためには、電圧値を増大させる必要がある。しかし、電圧値の増大に伴い、水素イオンの還元反応による水素ガスの発生などの副反応が生じはじめ、FeSe 生成のためのエネルギーが損なわれる。そのため、余分に電圧値が増大していき、同じ溶液温度と反応時間では、より高い電圧が必要になることが考えられる。RABiTS テープを用いた場合、ITO 基板に比べ、より低い電圧値で結晶性の良い試料が得られることから、溶液の電気分解などの副反応を抑えて合成が可能となり、より効果的に FeSe 超伝導体が合成できることが明らかとなった。

3-4-2. ゼロ抵抗の実現に向けた堆積プロセスの改善

これまでのところ、電気抵抗測定により超伝導転移を観測した結果は報告されていない。

超伝導線材として応用する上でゼロ抵抗を示す試料を作製することは重要な課題の一つである。XRD 測定から目的相である FeSe は得られていることから、何かが超伝導電流を阻害していることが推測される。そこで、試料を合成する際のプロセスの見直しを行なった。その際、溶液の温度は 70°C、pH 値は 2.1 と溶液温度が高く、酸性よりであることから、基板を溶液に浸した際、基板と溶液との反応が懸念される。そこで、電圧印加前の基板の表面状態に着目し、基板を溶液に浸してから電圧を印加するまでの浸漬時間が基板表面の初期状態に及ぼす影響を検証した。

3-4-2-1. 浸漬時間が基板に及ぼす影響

図 47 に電圧を印加する際の模式図と浸漬時間を示す。ここで浸漬時間とは、図中にあるように基板を溶液に浸してから電圧を印加するまでの時間と定義する。本研究で用いている溶液は、温度が 70 度、pH が 2.1 と酸性よりである。そのため、導電性の金属基板を溶液に浸した際に基板表面の酸化など表面の初期状態が変わることが懸念される。

基板を溶液に浸した際の基板表面への影響を検証するため、電圧を印加せず、基板を溶液に浸し、溶液に浸っていた基板表面の SEM&EDX 測定による組織観察と組成分析を行なった。図 48 に溶液に 10 秒間浸漬した基板表面の SEM 像と EDX マッピング図を示す。溶液に浸っていた基板表面には Se が堆積していることが明らかとなった。また、浸漬時間を様々に変えた基板表面上に堆積した Se 量を浸漬時間に対してプロットすると、浸漬時間の増加とともに Se 量が増加していった (図 49)。電圧を印加していないにもかかわらず、Se が堆積する原因は明らかとなっていないが、いくつか考えられる可能性について考察する。まず、溶液自体が基板に付着した状態で、空気中に取り出すことで、水分が蒸発し、溶液に含まれる出発原料が残ることが考えられる。しかしながら、その場合、Se 以外にも Fe が観測されるはずである。特に仕込みの Fe 量は Se よりも 2 倍の濃度のため、堆積は顕著になるはずである。また、浸漬時間の増大とともに Se 量が増大することからも、溶液自体の付着と蒸発による堆積の可能性は低いと考えられる。次に、電極を浸しただけでも、電極表面に

電気二重層が形成されることがある。これは、固体表面に官能基があり、それが帯電することによって、固体表面に電荷が存在するためにおこる。例えば、シリカガラスを酸性の電解液に浸漬すると表面の酸素に2個の水素が着くことで正に帯電する。電解液は酸性であり、電極表面が正に帯電していれば、マイナス2価のSeイオンが吸着した可能性が考えられる。

この結果は電圧印加前の段階で基板表面上にSe膜が堆積し、Se膜上にFeSeが堆積していることを示している（図50）。そのため、試料と基板の密着性が阻害されるなど基板表面の初期状態が変化する。

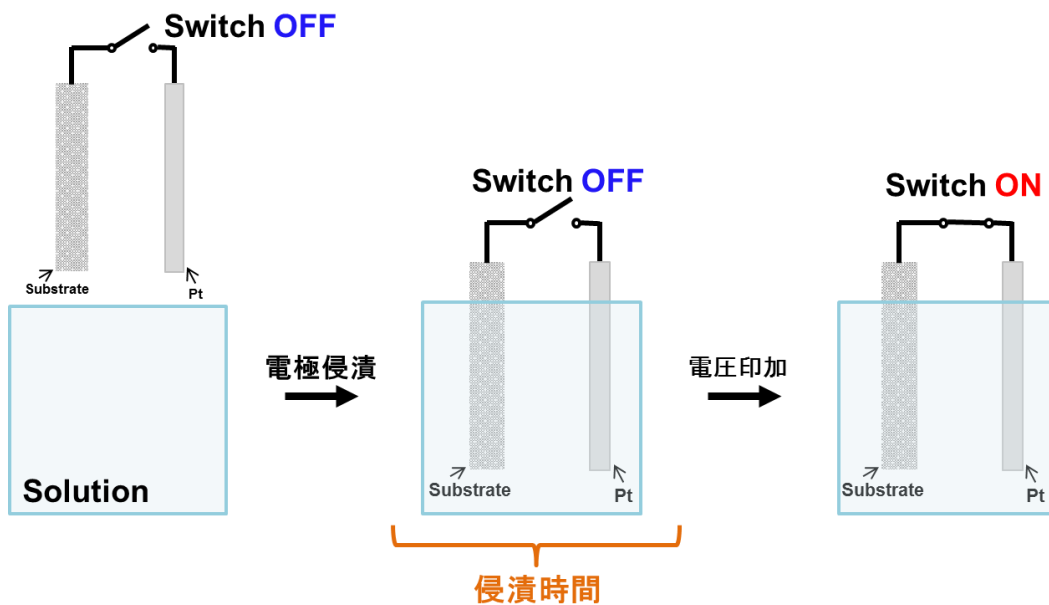


図 47 浸漬時間の定義

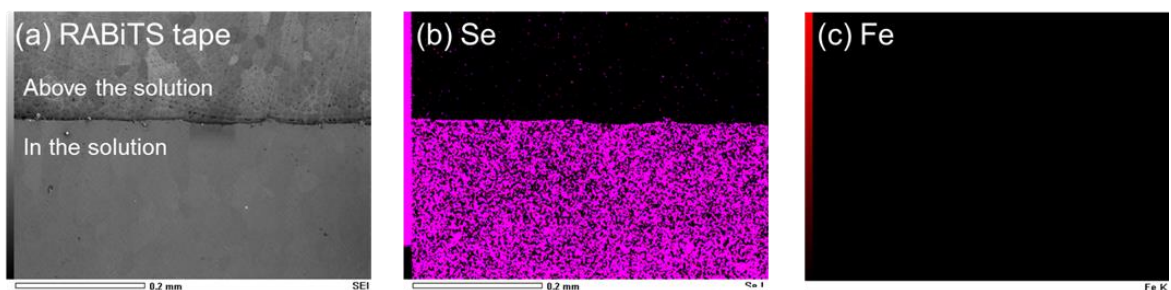


図 48 溶液中に 10 秒間浸漬した基板表面の SEM 像と EDX マッピング図

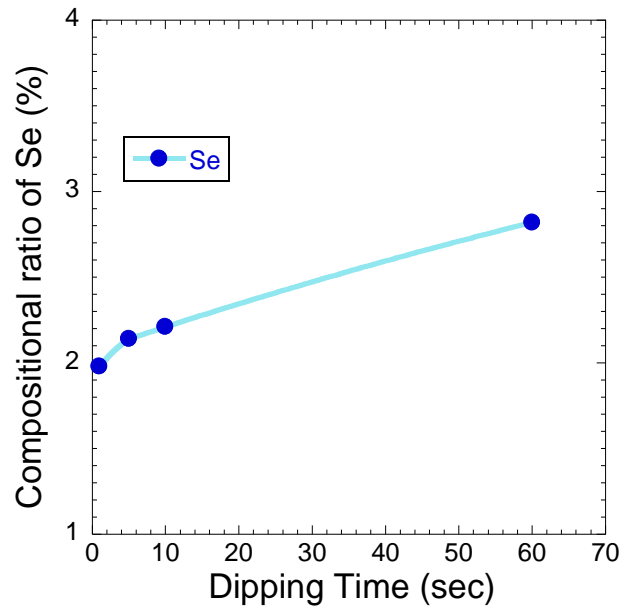


図 49 電極表面に堆積した Se 量の浸漬時間依存性

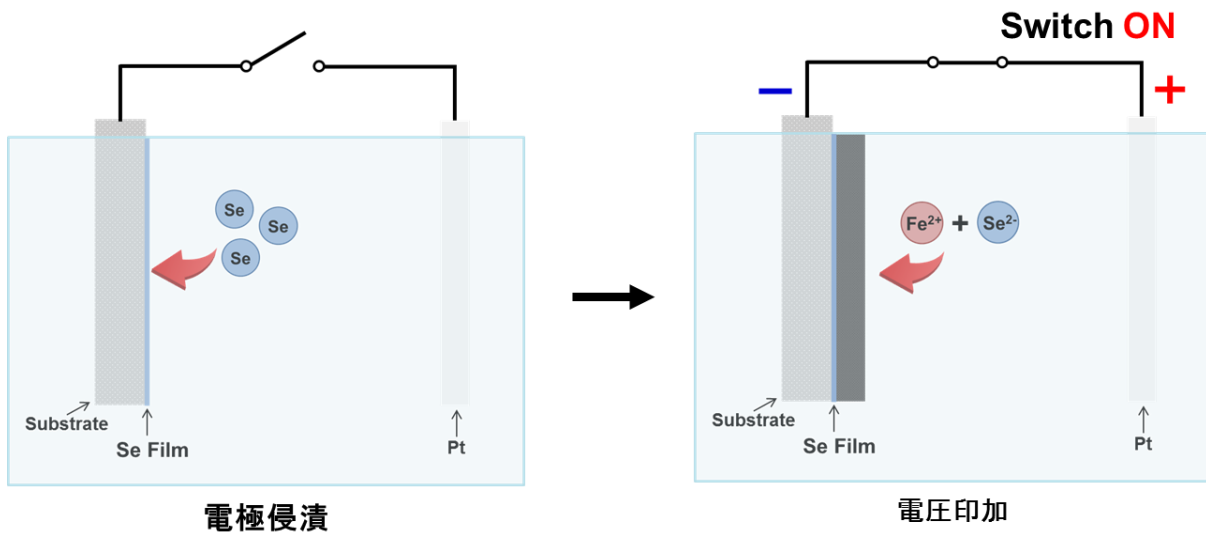


図 50 電極浸漬後の基板表面への Se 膜形成と電圧印加の概略図

3-4-2-2. 作用電極上への Se 堆積の抑制と浸漬時間依存性

そこで基板を溶液に浸す前に電圧を印加し、電圧が安定した後、瞬時に溶液に浸すことで浸漬時間を極力無くした状態で FeSe の堆積を行なった。また、浸漬時間が試料特性に及ぼす影響を検証するため、浸漬時間を 0～60 秒まで様々に変えて堆積を行い、組成分析と電気抵抗測定を行なった。

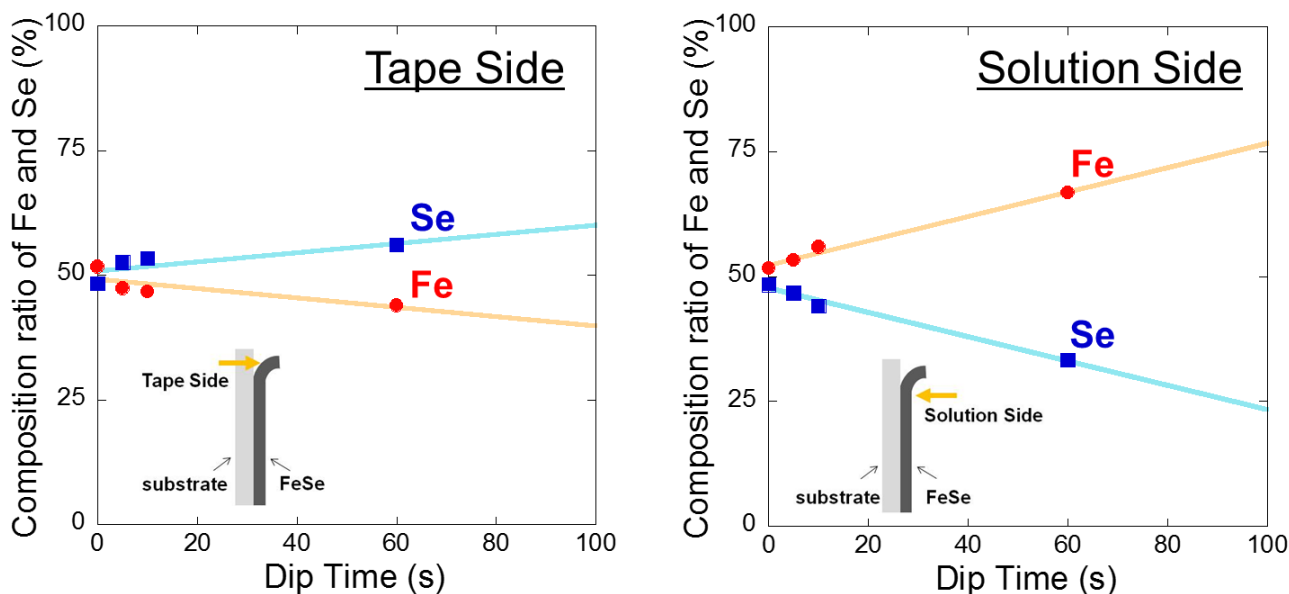


図 51 基板側と溶液側の試料表面の Fe と Se 量の浸漬時間依存性

溶液温度 70°C、pH 値 2.1 に固定し、RABiTS テープ上に -1.1V で 5 分間電圧を印加して合成した試料を基板から剥がし、基板に接していた側と溶液に接していた側の試料表面の EDX 測定による組成分析を行なった(図 51)。基板に接していた側の試料表面は浸漬時間が伸びるほど Se 量が増大した。一方、溶液に接していた側では、Fe 量が浸漬時間とともに増大した。これらの結果は、浸漬時間が伸びるほど、試料の組成比が化学両論比から外れていくことを示している。すなわち、Fe : Se が 1 : 1 の試料を得るには、浸漬時間を無くす必要があることが明らかとなった。

3-4-2-3. 浸漬時間を変えて堆積した FeSe 試料の電気抵抗率の温度依存性

浸漬時間を 0 ~ 60 秒と変えて合成した試料の電気抵抗測定を行なったところ、浸漬時間が 0 秒の試料において、約 8.4 K で超伝導転移を観測し、約 2.5 K でゼロ抵抗を観測した(図 52) [65]。浸漬時間が 5 秒の試料では、約 6 K で超伝導転移を示したが、2 K までの測定では、ゼロ抵抗は観測されなかった。さらに浸漬時間を延ばしていくと超伝導転移は完全に抑制された。常伝導状態での電気抵抗率を比較すると、浸漬時間が延びるほど抵抗率は低下していく傾向を示した。EDX 測定から溶

液に接している側では、浸漬時間が延びるほど組成比から大きく外れて Fe 量が増大しており、余剰な鉄が試料表面に堆積していることが示唆される。この表面の余剰な Fe が浸漬時間の増加とともに増えるため、常伝導状態の電気抵抗率が低下していることが示唆される。

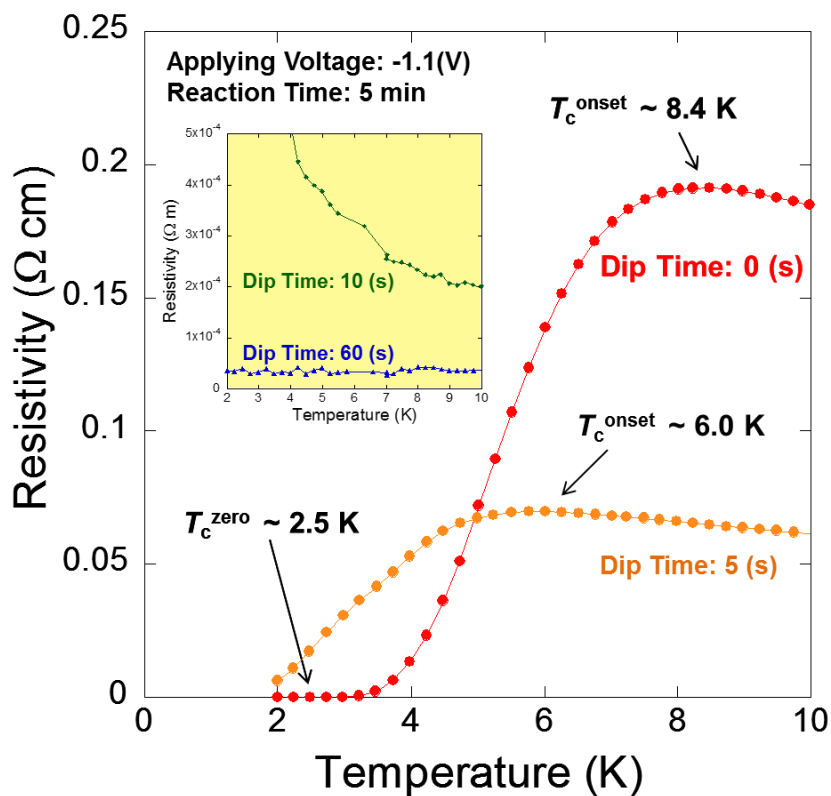


図 52 浸漬時間を変えて合成を行なった試料の電気抵抗率の温度依存性.

インセットの図は浸漬時間 10 秒と 60 秒の電気抵抗率の温度依存性

3-5 第3章のまとめ

電気化学反応を促進するため、溶液の温度を変えることに着目した。それぞれの溶液温度で得られた試料の中で、最も結晶性の良い試料を比較すると、溶液温度が 70°Cにおいて非常にシャープなピークが観測され、これらの溶液温度域で最も結晶性の良い試料が得られることが明らかとなった。次に、ゼロ抵抗の実現に向けた堆積プロセスの探索を行った。その際、電圧印加前の基板の表面状態に着目し、基板を溶液に浸してから電圧を印加するまでの浸漬時間が基板表面の初期状態に及ぼす影響を検証した。浸漬時間が伸びるほど、試料の組成比が化学両論比から外れていくことを示している。すなわち、Fe : Se が 1 : 1 の試料を得るには、浸漬時間を無くす必要があることが明らかとした。本研究において、浸漬時間を伸ばしていくと超伝導特性が阻害されることを明らかとし、鉄系超伝導体で初めて、電気化学的に堆積した試料においてゼロ抵抗を観測することに成功した。

第4章 電気化学法による過剰鉄の引き抜きと超伝導化の検証

4-1. はじめに

$\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ は 11 系超伝導体であり、非常に単純な結晶構造を有している。また、 FeSe よりも高い T_c (~ 15 K) と臨界磁場 H_{c2} (~ 50 T) を有しており、将来的に $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ などが電気化学合成できれば、より高性能な超伝導線材が作製できる可能性がある。しかしながら、従来の固相反応法で作製した試料では、合成段階で層間に組成比からずれた過剰な鉄が含まれてしまうことが報告されている。この過剰鉄は超伝導を阻害するため、超伝導の発現には過剰鉄の効果を抑制する必要がある。先行研究として、非超伝導体の $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ 多結晶体をクエン酸などの水溶液中でアニールすることで、過剰鉄イオンが溶出し、超伝導が発現することが報告されている。一方で、反応速度が緩やかで、反応を制御するパラメーターが少ない点が挙げられる。

本章では、過剰鉄イオンの層間からの引き抜きが電池反応に類似していることに着目し、電気化学法によって過剰鉄が取り除かれ、超伝導が発現するか検証を行った。

4-2. $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ の特徴

鉄カルコゲナイド系 (11 系) 超伝導体の母物質の 1 つとして、 FeSe と同型構造の FeTe が存在する。 FeTe は FeSe とは異なり、そのままでは超伝導を示さない。これまでの研究で、11 系物質の組成比は化学量論通りにはならず、鉄が多めに含まれることが分かっている。この組成比からずれた“過剰な鉄”は層間に 2 価の陽イオンとして存在している[66-68]。 FeSe ではごく少量しか存在しないが、 Se サイトを Te で置換していくと次第に増えていき、 FeTe においては 7~25% と多量に存在する。さらにこの過剰鉄は、伝導層への過剰な電荷供給とそれ自身の磁性により超伝導を阻害する[69-71]。図 53 に 11 系の相図を示す。薄い水色の領域は、フィラメンタリーな超伝導を示し、濃い青の領域はバルクな超伝導が発現している範囲を示している。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ においては、 Se での置換量が 40% を超えた辺りから、バルクな超伝導が発現していることが分かる。一方で、それ以下ではフィラメンタリーな超伝導しか発現しない。また、 S で置換する場合は、 Te と S のイオン半径の差が大きく置

換量 20%が固溶限界であり、フィラメンタリーな超伝導しか発現しない。したがって 11 系物質本来の特性を引き出すには過剰鉄の効果を抑制する必要がある。しかし、過剰鉄は合成段階で取り除くことが困難であり、合成後に過剰鉄の効果を抑制する方法が模索されてきた。

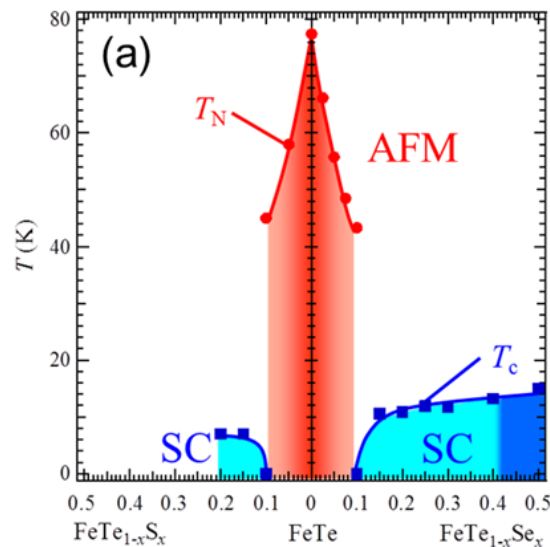


図 53 鉄カルコゲナイド系の合成直後の試料の相図

4-3. 先行研究

有機酸水溶液中でのアニールによる過剰鉄の除去

11 系試料から過剰鉄を取り除き超伝導化する方法として、試料をお酒やクエン酸などの有機酸水溶液に浸してアニールする方法が報告されている[68, 72-74]。アニール前後の有機酸水溶液に含まれる元素の分析から、カルコゲン元素は検出されず鉄のみが検出され、XRD 測定の結果からアニールした試料の構造に変化は見られていないことから、検出された鉄は伝導層の分解によるものではなく、層間の過剰鉄由来のものであり、有機酸水溶液により過剰鉄が層間から取り除かれたと考えられている。これらの有機酸はいずれも+2 価の金属を取り囲むように錯体を形成する(キレート効果)ため、過剰鉄を取り除く効果があるのではないかと考えられている。すなわち、試料を有機酸水溶液中でアニールすることで、過剰鉄イオンが層間から取り除かれ、超伝導が発現する。しかしなが

ら、反応速度が緩やかで、反応を制御するパラメーターが少ない点が挙げられる。

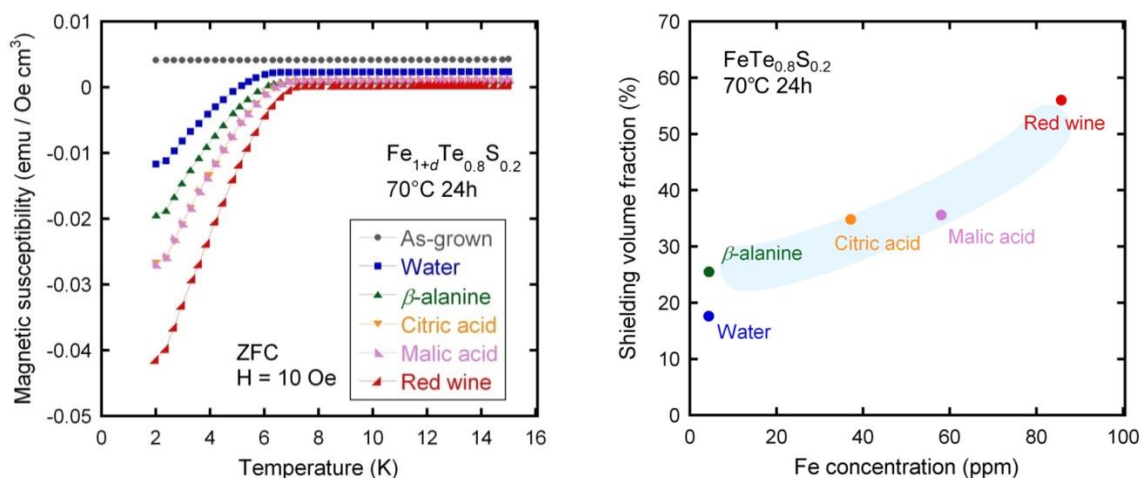


図 54 (a) 有機酸溶液でアニールした試料における磁化率の温度依存性、
(b) 有機酸アニール試料の超伝導体積分率と溶けだした鉄量の関係

4.4. 実験方法

固相反応法による多結晶電極の作製

第 5 章における作用電極には、固相反応法により作製した鉄カルコゲナイド多結晶体を用いた。作製した鉄カルコゲナイド多結晶体の組成比は、合成直後では FeTe_{0.8}S_{0.2}、FeTe_{0.9}Se_{0.1} とした。カルコゲン元素は、比較的低温で気化してしまうため、また、大気中での焼成は、酸化による組成比のずれが生じる。そのため、焼成は真空封管あるいは、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で焼成する必要がある。

以下に、実際の合成手順を示す。

はじめに、目的の組成比になるように、出発原料を秤量する (表 1)。

元素	純度(%)	形状	メーカー
Fe	99.9	Powder	高純度化学
S	99.9999	Grain	高純度化学
Se	99.999	Grain	高純度化学
Te	99.999	Grain	高純度化学

表 1 使用した試薬

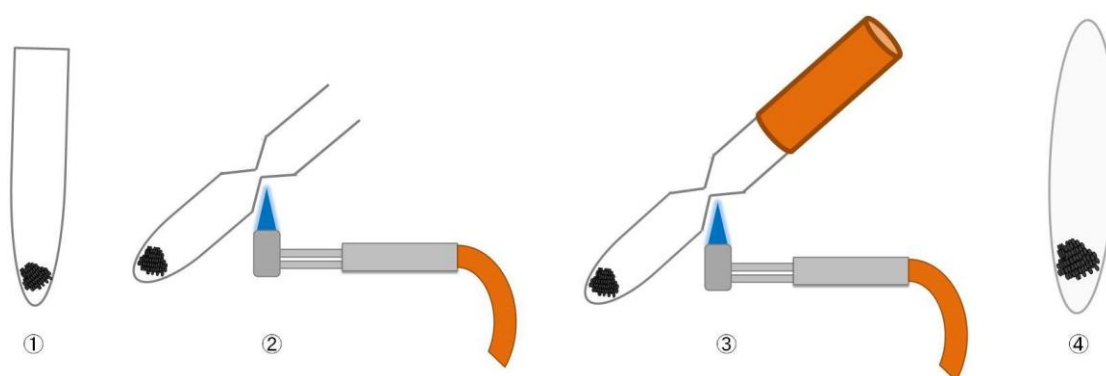


図 55 真空封管の模式図

以下に真空封管の手順について説明する。

- ①秤量した試料を石英管に入れる。
- ②水素・酸素混合ガスバーナーによりネッキングを行なう。
- ③真空引きした後、ネッキングした箇所を封じ切る。
- ④真空封管後、1次焼成

1次焼成後に得られた化合物は、電極として使用するため、矩形に金型成型し、再び真空封管を行い、同様の条件で焼成した。

電気化学法による正電圧の印加

図 56 に電気化学反応条件の概略図を示す。電気化学反応には一般的な三電極法を用いた。三電極

法とは、作用電極、対電極、参照電極の 3 つの電極を用いて電圧を印加する手法である。対電極には白金プレート、参照電極には Ag 単体または Ag/AgCl を使用した。作用電極には、二次焼成後に表面研磨した試料を用いた。電気化学反応で用いる電解液には、(1) クエン酸水溶液 (6.0 g/L) または、(2) 非水溶液系のイオン液体 ($[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$) を用いた。それぞれの電解液の温度は 80°C に設定し、上記の三電極を電解液に浸して、電圧を印加した。

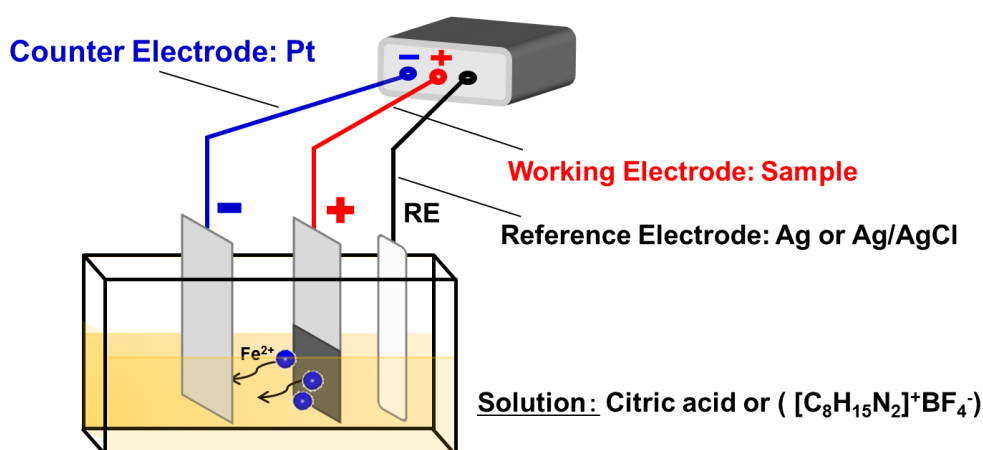


図 56 電気化学法による正電圧の印加の概略図

試料の評価

試料の評価には、X 線回折 (XRD) 測定による結晶構造の同定、ならびに SEM・EDX による試料表面の観察、SQUID 磁束計を用いた磁化測定、電気抵抗測定を行なった。また、電気化学反応後の電解液に溶出した元素の分析は、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光測定を用いて定性・定量的に分析した。

4-5. 実験結果

4-5-1. クエン酸水溶液を用いた $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ での検証

図 57 に、電圧を印加していない $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 試料 (As-grown) と、1.5 及び 1.7 V の電圧を印加した

試料の XRD パターンを示す。As-grown 試料は正方晶で指数付けでき、ほぼ単相であった。電気化学反応の前後において新たな不純物相を示す回折ピークの出現や格子定数の変化は認められなかった。

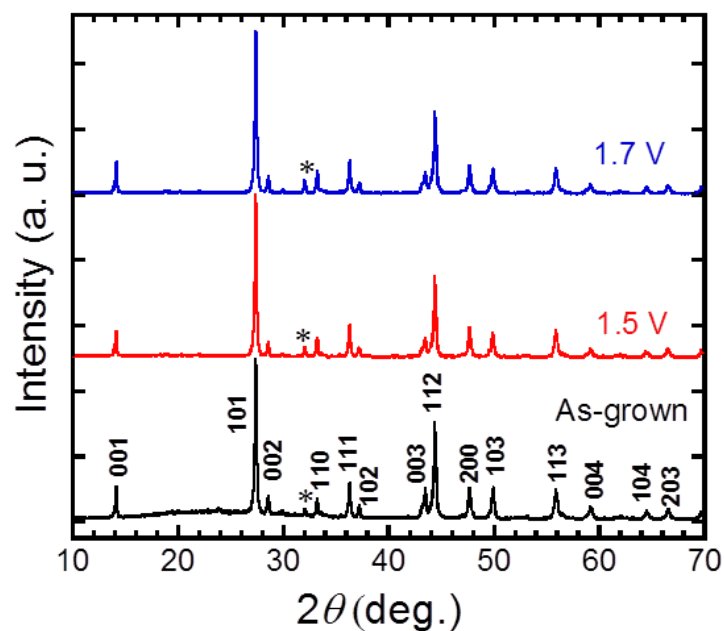


図 57 電圧を印加していない FeTe_{0.8}S_{0.2} 試料 (As-grown) と 1.5 及び 1.7 V の電圧を印加した試料の XRD パターン

図 58 は電気化学反応前後の試料における磁化率の温度依存性を示している。As-grown 試料は超伝導を示さなかったのに対し、電圧を印加した全ての試料は約 7~8 K 付近で超伝導が発現し、印加電圧によって磁化率の値に違いが見られた[75]。2 K での磁化率の大きさから見積もられた超伝導体積分率を印加電圧に対してプロットした (図 59)。すると、1.5 V 付近まで印加電圧の上昇とともに超伝導体積分率が増加していることが明らかとなった。

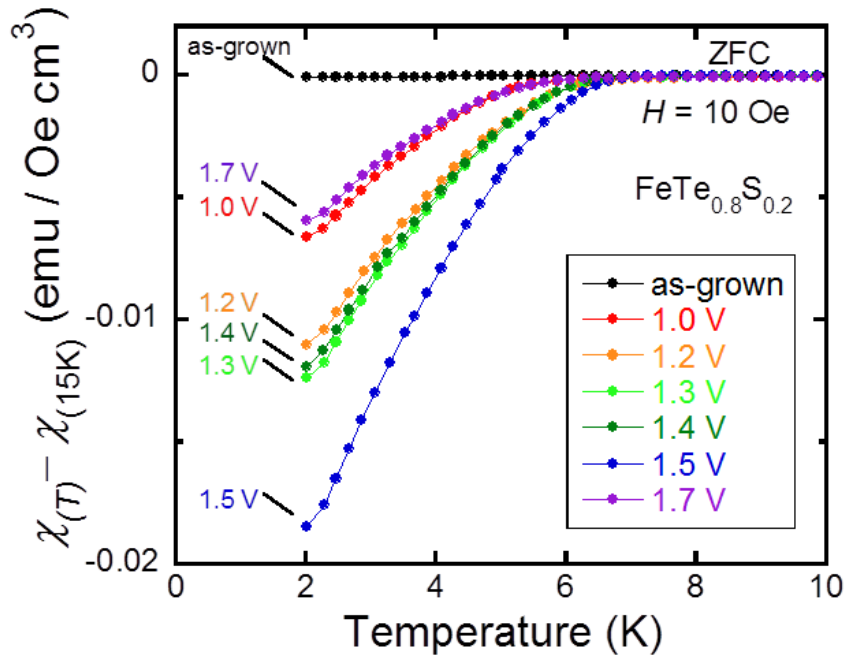


図 58 電気化学反応前後の試料における磁化率の温度依存性

この超伝導の発現および超伝導体積分率の増加が過剰鉄のデインターカレーションによるものであれば、取り除かれた過剰鉄は電気化学反応後の電解液中に溶出していると考えられる。そこで反応後の電解液に対して、ICP 発光分光測定を行ない電解液中の Fe、Te を定量した。過剰鉄のデインターカレーションと超伝導発現との相関を見るため、定量した Fe、Te の仕込みに対する割合 (%) を図 59 に重ねてプロットした。1.5 V までは印加電圧に対する Fe の溶出量と超伝導体積分率の間に明確な相関が見られた。この結果は電気化学反応により試料の層間から過剰鉄がデインターカレートされ、超伝導が発現していることを示している[75]。一方、さらに電圧を上げた 1.7 V において Te の溶出量が急激に増加していることから、試料自体の分解が生じていることを示しており、このことが超伝導体積分率の急激な低下を招いたと考えられる。以上をまとめると、1.5 V 付近の電圧印加まで過剰鉄を取り除く反応が生じており、それ以上の電圧では分解反応が起こり始めていることが示唆される。

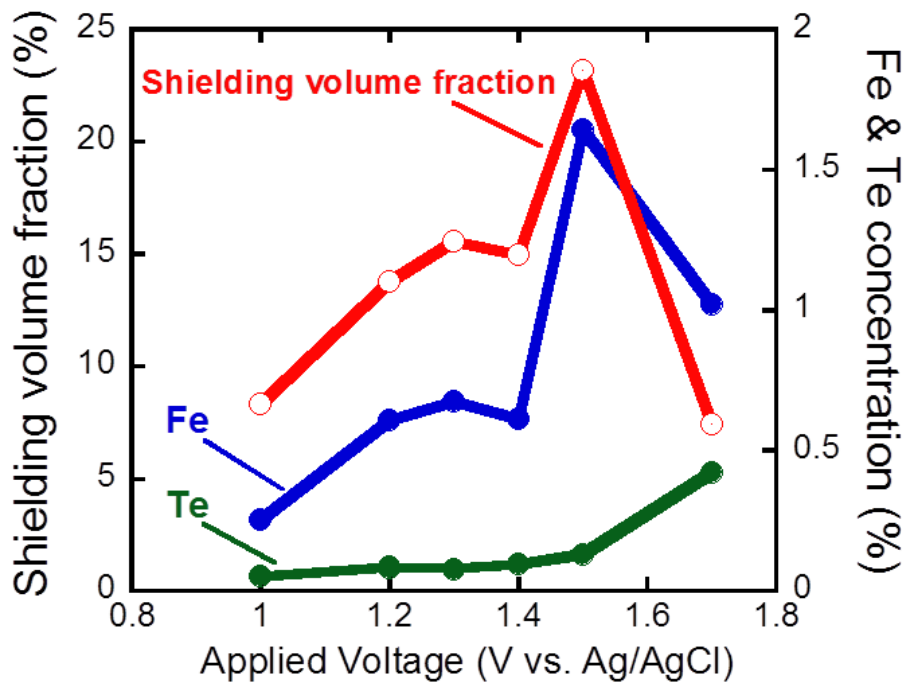


図 59 2 K での磁化率の大きさから見積もられた超伝導体積分率と Fe,Te の印加電圧依存性

また、電解液には水が含まれているため、印加電圧の増加とともに溶媒の水が電気分解される副反応が生じ始めた。この水の電気分解により発生した酸素は、試料表面で酸化膜を形成し移動する電荷量の低下を招く。反応時間を延ばして超伝導特性の向上を図る際、この酸化膜による電流の低下は大きな問題となりうる。また 1.7 V において試料の分解が起こっているにも関わらず鉄の溶出量が低下していることも、鉄が試料表面に酸化膜として堆積したことにより電解液中に溶け出す量が減少したことを示唆している。この酸化膜は水溶液系電解液の問題点であり、さらなる超伝導特性向上のためには水の電気分解を防ぐ必要がある。そこで筆者らは、水を含まず高い導電性を有する電解液を模索した。

4-5-2. イオン液体を用いた $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ での検証

クエン酸水溶液を用いた際に問題となった副反応を防ぐため、水を含まず高い導電性を有する電解液としてイオン液体に着目し、そのうち $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$ を用いた。

図 60 は As-grown 試料、イオン液体に浸しただけ (Just Soaked) の試料と電圧を印加した試料の磁化率の温度依存性を示している。As-grown と Just Soaked 試料では超伝導は発現していないのに対し、電圧を印加した全ての試料において約 6~7 K 付近で超伝導の発現に伴う大きな負の磁化率を観測した。このことは、電気化学的な効果だけで超伝導が発現していることを示している[25]。

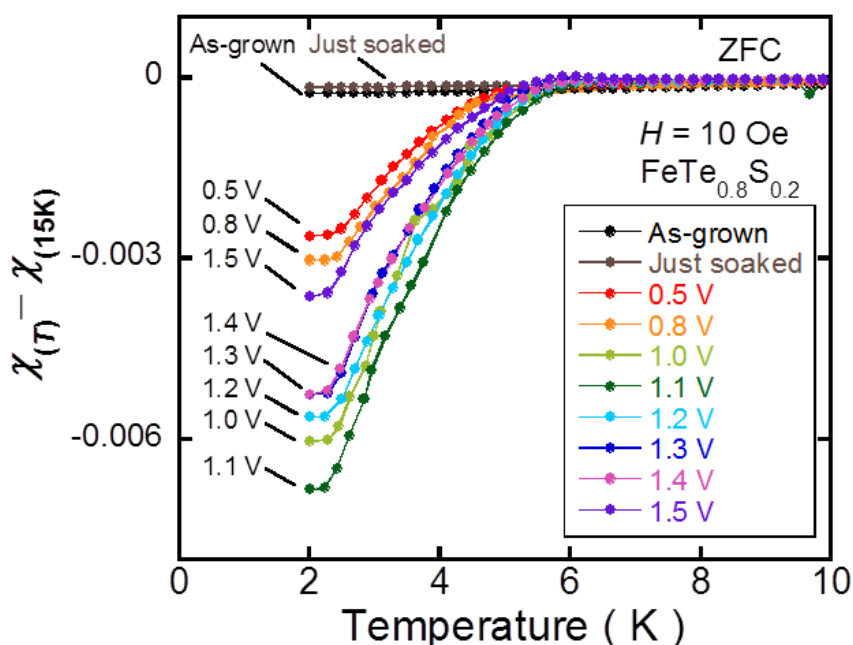


図 60 As-grown 試料、イオン液体に浸しただけ (Just Soaked) の試料と電圧を印加した試料の磁化率の温度依存性

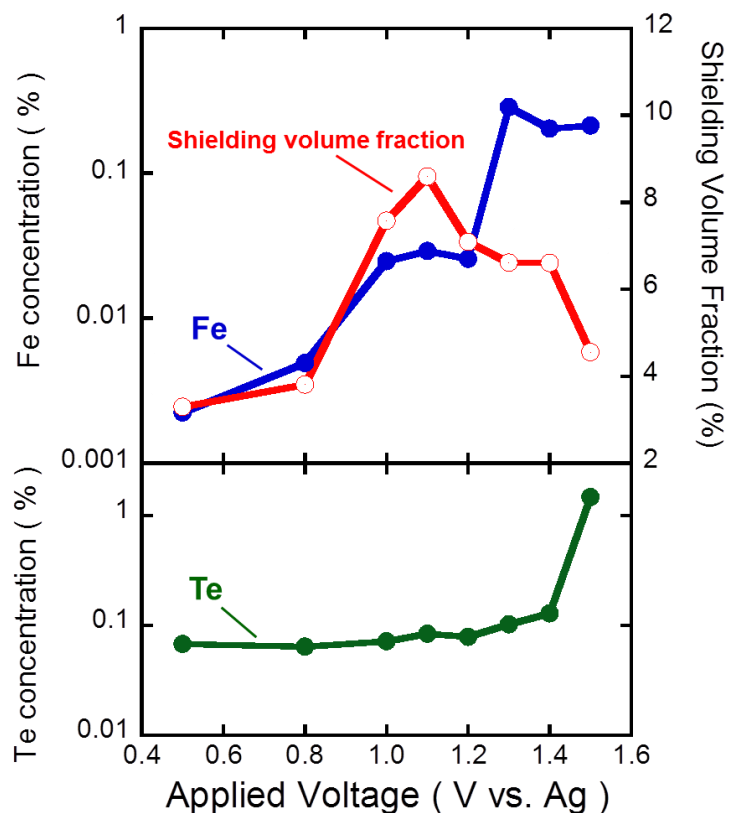


図 61 Fe、Te の定量分析の結果と超伝導体積分率の印加電圧依存性

電気化学反応後のイオン液体に対する ICP 発光分光測定による Fe、Te の定量分析の結果を超伝導体積分率とともに印加電圧に対してプロットすると、図 61 に示すように印加電圧が 0.5 V から 1.2 V の範囲において、溶出した Fe 量と超伝導体積分率の間に非常に良い相関がみられた。したがってイオン液体を用いた場合でも、電気化学的に過剰鉄が取り除かれ、超伝導が発現していることを示している[76, 77]。さらに電圧を 1.3 V 以上まで上げると、Te の溶出量が増加して、超伝導体積分率が低下し始めている。このことからイオン液体 ($[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$) を用いた場合、0.5 V から 1.2 V が過剰鉄を取り除くのに効果的な電圧の範囲であることが明らかとなった。1.3 V 以上では副反応として伝導層の分解と不純物が生じていた。XRD 測定と試料表面の SEM ならびに元素マッピングの結果から不純物はフッ化鉄であることが示唆された (図 62, 63)。これはイオン液体 ($[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$) に含まれるフッ素と試料からの鉄が反応し始めていることを示しており、さらなる電気化学反応の効率化には試料との反応性も考慮に入れる必要があることが明らかとなった。

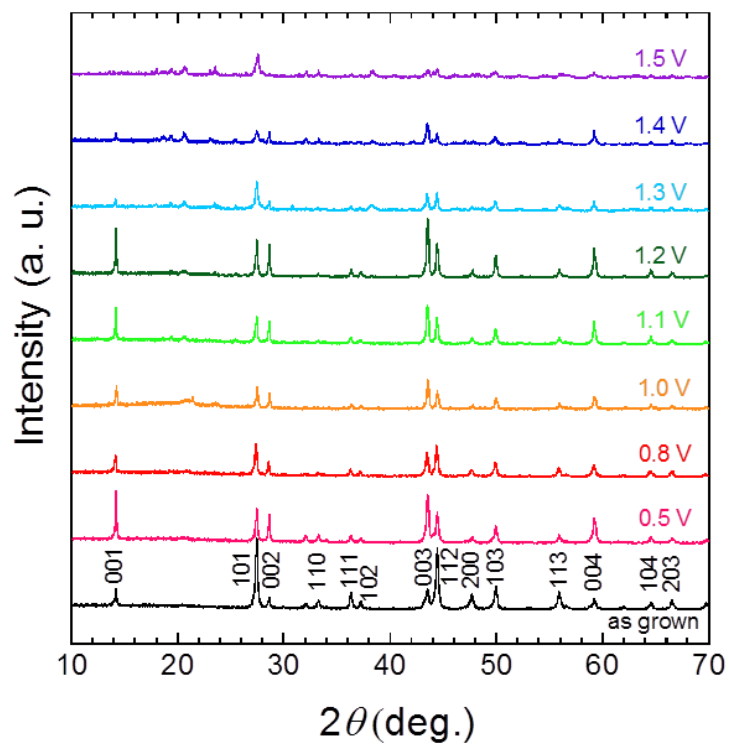


図 62 As-grown 試料および各印加電圧を印加した試料の XRD パターン

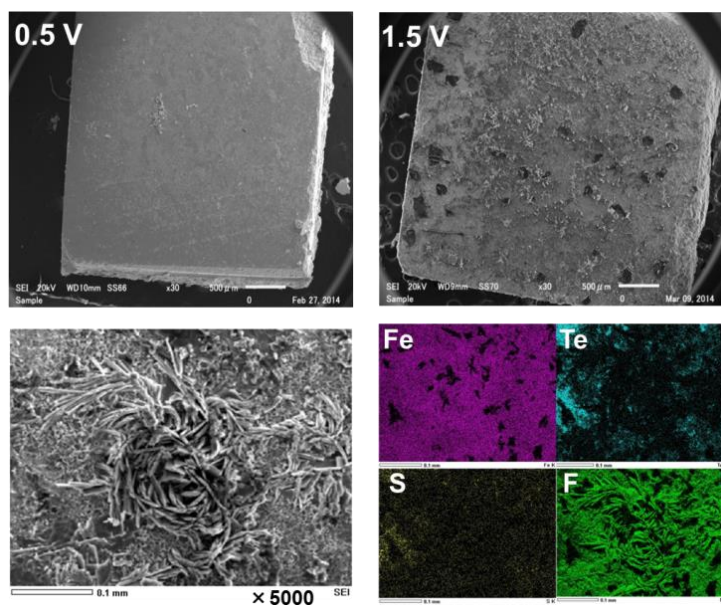


図 63 電気化学反応後の試料の SEM 像と EDX マッピングの結果

4-5-3. $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ における反応時間を変えた電気化学反応

イオン液体 ($[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+\text{BF}_4^-$) を用いることで、水の電気分解による酸化膜の形成を防ぐことができた。過剰鉄をデインターカレートするのに効果的な電圧値が 0.5 V から 1.2 V の範囲にあることが明らかとなったため、電圧を固定し反応時間を変えて実験を行った。印加電圧は、副反応が生じなかった 1.0 V とした。As-grown 試料と電圧を印加した試料の磁化率の温度依存性を図 52 に示す。 T_c と超伝導体積分率は反応時間の増加とともに上昇していった。これから反応時間を延ばすことで超伝導特性が向上することが明らかとなった。また、クエン酸水溶液では副反応により時間を延ばして反応を行うことは困難であったが、イオン液体を用いることで 15 時間電圧を印加しつづけることができ、さらに長時間継続した電圧印加も可能となった (図 64)。反応の高効率化に向けたより導電性が高く副反応が生じにくいイオン液体の選択など電気化学反応条件の改善により、さらに効果的な過剰鉄のデインターカレートと超伝導特性の向上が見込める。

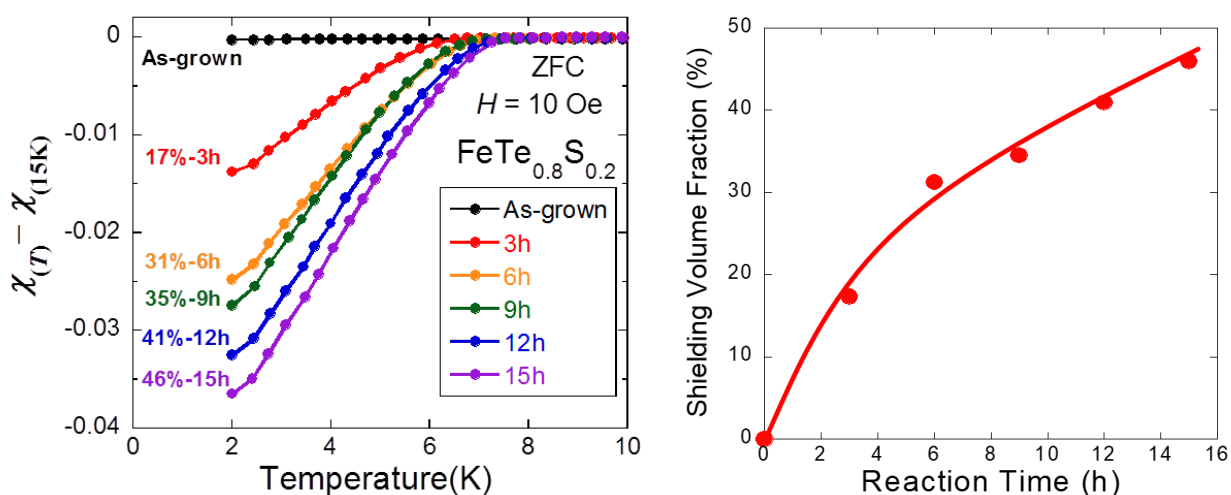


図 64 As-grown 試料と印加電圧 1.0 V で反応時間を変えた試料の磁化率の温度依存性、

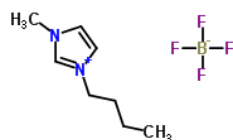
超伝導体積分率の電圧印加時間依存性

4-5-4. $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ での検証とイオン液体の種類依存性

イオン液体を用いることで、水の電気分解を防ぎ、長時間でも電気化学反応が行えるようになった。次に、この電気化学的手法が $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ のみでなく他の物質にも適用が可能か検証した。また、イオン液体の種類を変えた効果について記述する。

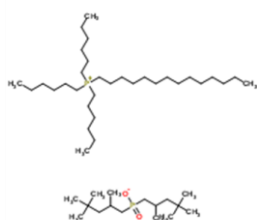
様々にあるイオン液体の中で、以下のイオン液体を用いた場合に関して述べる。

各イオン液体の種類



1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate

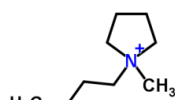
分子式： $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ 分子量：226.02 g/mol



Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate

分子式： $\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{O}_2\text{P}_2$

分子量：773.27 g/mol



1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide

分子式： $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$

分子量：422.41 g/mol



上記のイオン液体を用いて合成直後は超伝導を示さない $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ に対して、電気化学反応を行った結果が図 65 である。いずれのイオン液体を用いた場合においても超伝導の発現が観測できた。また、 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$ と $\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{O}_2\text{P}_2$ では印加電圧が 1.5 V の場合、超伝導体積分率が低下することが分かった。一方、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ を用いた場合においては、1.5 V において超伝導体積分率が増加することが明らかとなった (d)。これはイオン液体の粘性などに起因した伝導率の違いによると考えられ

る。電気化学反応の効率化にはより高い伝導率が望ましく、これらの中では $C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$ がより電気化学反応を効果的に行えることを示している。

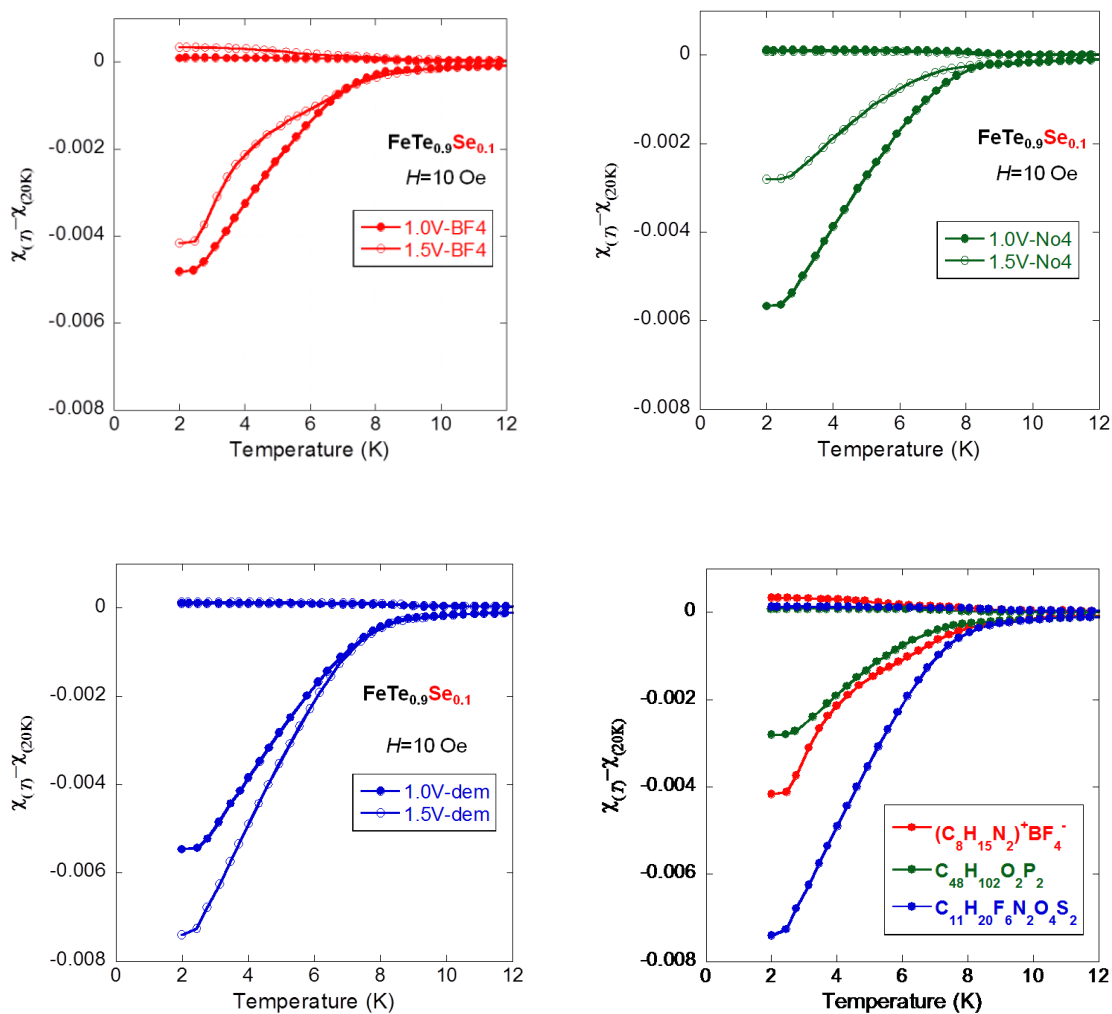


図 65 各イオン液体 (a) $C_8H_{15}BF_4N_2$ 、(b) $C_{48}H_{102}O_2P_2$ 、

(c) $C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$ で電気化学反応を行った試料磁化率の温度依存性

(d)各イオン液体 1.5 V での結果を重ねたもの

4-5-5. $\text{FeTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ における反応時間を変えた電気化学反応

上の結果から、イオン液体 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ を用いた場合、1.5 V でより超伝導特性が向上することが明らかとなった (図 66)。そこでイオン液体 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ を用いてより詳細に電圧を印加し、超伝導堆積分率がどのように変化するかを調べた。反応時間を 1 時間に固定した際、印加電圧が 2.0 V において、最も超伝導堆積分率が增大した。さらに印加電圧 1.0 V と 2.0 V において、電圧印加時間を 3 時間に伸ばしたところ T_c と超伝導体積分率が上昇することが明らかとなった。この結果は、反応時間を延ばすことで、より多くの過剰鉄が取り除かれ、超伝導特性が増大していることを示唆している。

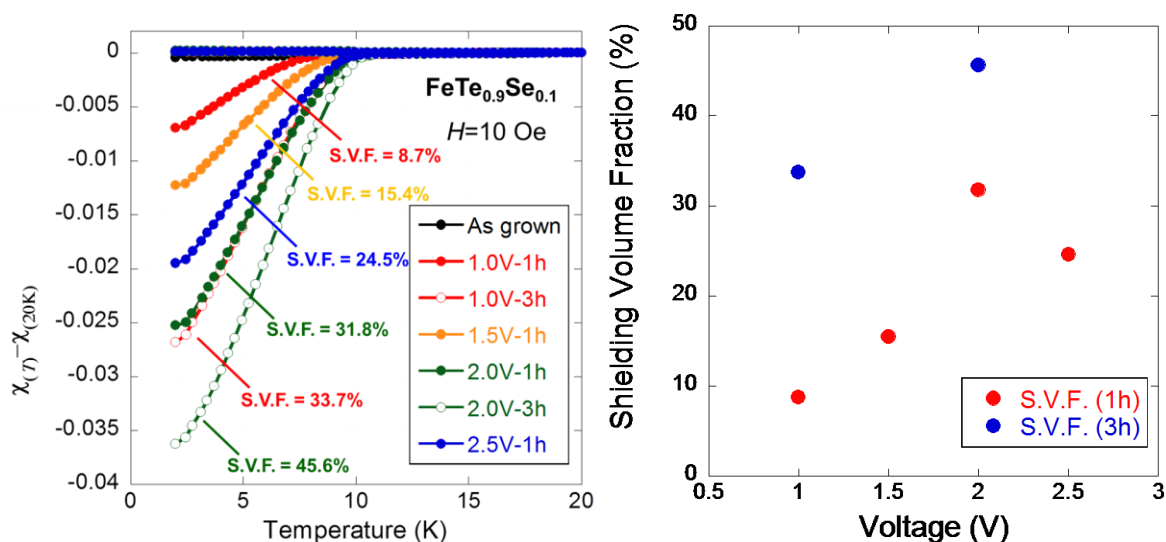


図 66 イオン液体 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ で電気化学反応を行った試料の

(a) 磁化率の温度依存性、(b) 超伝導体積分率の印加電圧依存性

4-6. 第 4 章のまとめ

第 4 章では、電気化学法による FeSe 超伝導体の合成を記した。将来的に $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ などが電気化学合成できれば、より高性能な超伝導線材が作製できる可能性がある。しかしながら、従来の固相反応法で作製した試料では、合成段階で層間に組成比からずれた過剰な鉄が含まれてしまうことが

報告されている。この過剰鉄は超伝導を阻害するため、超伝導の発現には過剰鉄の効果を抑制する必要がある。そこで本章では、固相反応法により合成した鉄カルコゲナイド多結晶試料を用いて、電気化学的な過剰鉄の除去と超伝導化の検証を行った。電解液として、クエン酸水溶液とイオン液体のいずれを用いた場合においても、印加電圧値に対する溶出した Fe 量と超伝導体積分率の間に非常に良い相関がみられ、電気化学的に過剰鉄が取り除かれ、超伝導が発現していることを明らかにした。

第5章 総括

本研究は、安価で簡便な超伝導テープ線材の作製法確立のために、電気化学法を用いた鉄カルコゲナイド系超伝導体の合成について述べたものである。従来の銅酸化物系超伝導体を用いた線材作製では、銅酸化物系超伝導体の特性上、複雑かつ精密な成膜工程が必要とされる。大掛かりな装置や維持費、製造工程の複雑さなどコスト面が普及の課題となっている。そこで、簡便で安価な超伝導線材の作製に向けた電気化学法を用いた超伝導体の合成法の開発を行った。電気化学法は、原料を溶かした電解液に電極を浸し、電圧を印加するだけで、電極表面に試料を堆積させられる。銅酸化物系線材作製で使用される PLD 法などと比較して、装置自体も安価であり、大面積に試料が合成できる特徴がある。さらに、連続的に導電性のテープ基板を溶液に送り込めば、理想的には一工程で超伝導線材が作製可能である。これにより、簡便で安価に超伝導線材を生産できる可能性がある。

電気化学的に合成する超伝導体として、二元素化合物である FeSe を母物質とする鉄カルコゲナイド系超伝導体に着目した。FeSe は超伝導が壊れる磁場である 上部臨界磁場 (H_{c2}) が約 37 T と非常に高く、優れた超伝導特性を有する。また、Se の一部を Te に置き換えることで T_c は 15 K 程度まで上昇する。そのため、電気化学法を用いた鉄カルコゲナイド系超伝導線材の作製法が確立出来れば、将来的に高い T_c を有する超伝導線材の低コスト生産への発展が期待できる。

第 3 章では、電気化学反応を活性化させるパラメーターとして、溶液の温度条件を変えることに着目し、各溶液温度における合成条件の探索を行った。その結果、溶液温度は 70°C 付近が最適であることを明らかとした。また、用いる基板の種類を変えることで、FeSe 単相が得られる印加電圧の値がシフトすることを明らかとし、水の電気分解などの副反応を抑えて反応が行える可能性を示した。さらに、堆積直前の基板の表面状態に着目し、浸漬時間が基板と試料に影響を及ぼすことを見出した。そして、基板を溶液に浸してから電圧印加までの時間をなくすことで、熱処理などを行っていない電気化学合成直後の試料において、ゼロ抵抗を観測することに初めて成功した。本研究で得られた成果により、電気化学法によって FeSe 超伝導テープ線材が簡便に作製できる可能性を示した。

第 4 章では、鉄カルコゲナイド系の層間に存在する過剰鉄イオンが電気化学法により除去可能で

あることを実証した。また、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ のみならず、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ において電気化学的に過剰鉄イオンが引き抜けることを明らかとした。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ などは、母物質の FeSe よりも超伝導特性が優れることから、将来的に第 3 章で示した電気化学法により合成できれば、より高性能な超伝導線材が得られる可能性がある。一方、 FeSe と比べ、従来の作製方法では層間に組成比からずれた過剰鉄イオンが多く存在し、超伝導が阻害されていることが知られている。本研究において、固相反応法により合成した鉄カルコゲナイド多結晶試料を用いて、電気化学的な過剰鉄の除去と超伝導化の検証を行った。電解液として、クエン酸水溶液とイオン液体のいずれを用いた場合においても、印加電圧値に対する溶出した Fe 量と超伝導体積分率の間に非常に良い相関がみられ、電気化学的に過剰鉄が取り除かれ、超伝導が発現していることを明らかとした。この結果は、電気化学的に過剰鉄イオンを取り除くことで、従来の固相反応法などでは得られない準安定相である超伝導相が得られたことを示している。本研究により、将来的に電気化学法により $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ などが合成可能となった際、過剰鉄が存在したとしても電気化学的に取り除き超伝導を発現させられる可能性を示した。

以上から、電気化学法により鉄カルコゲナイド超伝導線材を作製するための基礎の確立が出来た。

謝辞

指導教員である高野義彦グループリーダー（筑波大学連携大学院教授）には、学部 4 年次より大変お世話になりました。この場をお借りして深く御礼申し上げます。副査をしていただいた小林伸彦准教授、武田良彦教授、長谷宗明教授には多くの有用なご助言をいただきました。また、NIMS ナノフロンティア超伝導材料グループの竹屋浩幸博士には、実験に関する化学的な観点において貴重な助言とお力添えをいただき、論文執筆において大きなお力添えをいただきました。高野研究室メンバーである原裕氏、松本凌氏、斎藤嘉人氏、宋鵬氏、Pedro 氏には、研究生生活を送る上で大変お世話になりました。また、高野研究室事務員の原田沙央理氏、石山智子氏、阿部真由子氏、大石美穂氏、手塚陽子氏には、書類手続きや薬品の管理など研究活動をサポートしていただきました。山口尚秀主任研究員（現在、NIMS 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点主任研究員）には学部 4 年次から博士前期課程の間に本研究に関する議論において的確なご指摘や装置の扱い方など多くのことを学ばせていただきました。高野研究室 OB である田中将嗣博士（現在、九州工業大学助教）藤岡正弥博士（現在、北海道大学助教）、岡崎宏之博士（現在、Spring8）、長尾雅則博士（現在、山梨大学助教）、水口佳一博士（首都大学東京准教授）、尾崎壽紀博士（現在、関西学院大学専任講師）、出村郷志博士（現在、日本大学助手）、出口啓太博士、Denholme Saleem James 博士、鈴木皓司氏、山木拓馬氏、柳沢佑典氏、笹間陽介氏、小木曾理氏、岩田啓嗣氏には、学部 4 年次より研究のみならず公私ともに多くのご助言をいただきました。また、研究者としての姿勢や考え方など非常に多くのことを学ばせていただきました。これまでに頂いたお言葉は、現在でも大きな励みとなっております。The Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden)の Prof. Dr. Bernhard Holzapfel 及び飯田和昌博士（現在、名古屋大学准教授）には、共同研究として RABiTS テープをご提供いただき、また頂いた多くのご助言により、本研究を大きく進展させることが出来ました。皆様に深く感謝申し上げます。

本研究に携わりました全ての方に感謝いたします。最後に、長い学生生活を支え、応援していただいた父、母、妹、祖父母に心から感謝いたします。これまで、多くの方の助けをお借りして現在に至ることが出来ました。今後は、少しでも社会に還元できるように精進していきたいと思います。

参考文献

- [1] 家 泰弘, 『超伝導』, 朝倉書店(2005).
- [2] M.ティンカム,青木亮三, 門脇和男, 『超伝導入門 (上)』, 吉岡書店 (2007).
- [3] Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc. **9**, 3297 (2008).
- [4] M. Fujioka et al., Supercond. Sci. Technol. **26**, 0850234 (2013).
- [5] J. Jaroszynski, F. Hunte, L. Balicas, Youn-jung Jo, I. Raičević, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, F. F. Balakirev,
L. Fang, P. Cheng, Y. Jia, and H. H. Wen, Phys. Rev. B **78**, 174523 (2008).
- [6] Y. J. Jo, J. Jaroszynski, A. Yamamoto, A. Gurevich, S.C. Riggs, G.S. Boebinger, D. Larbalestier, H.H. Wen,
N. D. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, J. Karpinski, R.H. Liu, H. Chen, X.H. Chen, L. Balicas, Physica
C, **469**, pp. 566-574 (2009).
- [7] Marianne Rotter, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).
- [8] Chu C.W., Chen F., M. Gooch, A.M. Guloy, B. Lorentz, B. Lv, K. Sasmal, Tang Z.J., J.H. Tapp, Y.Y. Xue
Physica C, **469**, p. 326 (2009).
- [9] A. F. Wang et al., Phys. Rev. B **85**, 224521 (2012).
- [10] S. J. Zhang et al., Europhys. Lett. **88**, 47008 (2009).
- [11] J. L. Zhang, L. Jiao, F. F. Balakirev, X. C. Wang, C. Q. Jin, and H. Q. Yuan, Phys. Rev. B **83**, 174506
(2011).
- [12] Fong-Chi Hsu et al., PNAS Sep. 23, 2008 105 38 14262–14264
- [13] Yoshikazu Mizuguchi et al., App. Phys. Lett. **94**, 012503 (2009)
- [14] S. Masaki et al., JPSJ **78**, 063704 (2009)
- [15] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M.
Takata, and K. Prassides, Phys. Rev. B **80**, 064506 (2009)
- [16] Y. Mizuguchi et al., Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 054013
- [17] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He and X. Chen: Phys. Rev. B, **82** (2010), 180520

- [18] T. Ozaki, H. Takeya, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, Y. Kawasaki, H. Hara, T. Watanabe, T. Yamaguchi, and Y. Takano: *Europhys. Lett.*, 98 (2012), 27002
- [19] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang & W. Y. Wang, *Scientific Reports* 2, Article number: 426 (2012)
- [20] Kazumasa Iida, Jens Hänisch, Michael Schulze, Saicharan Aswartham, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, Ludwig Schultz, and Bernhard Holzapfel, *Appl. Phys. Lett.* 99, 202503 (2011)
- [21] Imai, Y., Sawada, Y., Nabeshima, F. & Maeda, A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, (2015) 1937
- [22] Jian-Feng Ge, Zhi-Long Liu, Canhua Liu, Chun-Lei Gao, Dong Qian, Qi-Kun Xue, Ying Liu and Jin-Feng Jia: *Nature Materials*, 14 MARCH (2015)
- [23] U. Patel, J. Hua, S. H. Yu, S. Avci, Z. L. Xiao, H. Claus, J. Schlueter, V. V. Vlasko-Vlasov, U. Welp, and W. K. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* 94, 082508 (2009)
- [24] Minghu Fang, Jinhu Yang, F. F. Balakirev, Y. Kohama, J. Singleton, B. Qian, Z. Q. Mao, Hangdong Wang, and H. Q. Yuan, *Phys. Rev. B* 81, 020509
- [25] J. H. Bae, K. D. Sim, R. K. Ko, Y. K. Kwon, K. S. Ryu, and Y. S. Jo, *Physica C* 372, 1342 (2002)
- [26] L. D. Cooly, P. J. Lee, and D. C. Larbalestier, *Phys. Rev. B* 53, 6638 (1996)
- [27] P. J. Lee and D. C. Larbalestier, *Acta Metall.* 35, 2523 (1987)
- [28] Nb₃Sn B. T. Matthias et al., *Phys. Rev.*, 95 (1954) 1435.
- [29] J. Nagamatsu et al., *Nature*, 410, 63 (2001).
- [30] 熊倉浩明, 竹内孝夫, *応用物理*, 76, 44 (2007).
- [31] K. Togano et al., *Supercond. Sci. Technol.* 22, 015003 (2009).
- [32] H. Kumakura et al., *Appl. Phys. Lett.* 84, 3669 (2004).
- [33] dem 101 内藤方夫 他, 『超伝導分科会スクールテキスト 高温超伝導体 (下) —材料と応用—』 (社) 応用物理学会 超伝導分科会 (2005).
- [34] D. Dimos et al., *Phys. Rev. B* 41, 4038 (1990).
- [35] 塩原融, 中岡晃一, 和泉輝郎, 加藤丈晴, *日本金属学会誌*, 第 80 巻第 7 号 406-419 (2016).

- [36] 熊倉浩明, 戸叶一正, 応用物理解説, 第 68 巻第 4 号 (1999).
- [37] 小方正文, 水野克俊, RTRI REPORT, 25, No.3 (2011).
- [38] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 技術戦略研究センターレポート, 4, (2015)
- [39] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 超電導技術解説資料, (2010)
- [40] P. J. W. Moll, R. Puzniak, F. Balakirev, K. Rogacki, J. Karpinski, N. D. Zhigadlo, and B. Batlogg, *Nature Mater.* 9, 628 (2010)
- [41] Ma Y. W. et al., *Physica C* 469 (2009) 651
- [42] Wang C L et al., *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 035013
- [43] Wang L. et. al., *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 075005
- [44] Fujioka M. et al., *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 063102
- [45] Ma Y. W. et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 21 (2011) 2878
- [46] Yang H, Luo H Q, Wang Z S and Wen H H, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008)142506
- [47] Wang L. et al., *Physica C* 470 (2010) 183
- [48] Gao Z. S. et al., *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 242506
- [49] J. D. Weiss et al., *Nature Materials* 11 (2012) 682–685
- [50] Yuan P, Xu Z, Wang D, Zhang M, Li J and Ma Y 2017 *Supercond. Sci. Technol.* 30 025001
- [51] Mizuguchi Y. et al., *Appl. Phys. Express* 2 (2009) 083004
- [52] Gao Z. S. et al., *Supercond. Sci. Technol.* 24 (2011) 065022
- [53] Ding Q. P. et al., *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 025003
- [54] Mizuguchi Y. et al., *Supercond. Sci. Technol.* 24 (2011) 125003
- [55] Ozaki T. et al., *J. Appl.Phys.* 111 (2012) 112620
- [56] Weidong Si, Su Jung Han, Xiaoya Shi, Steven N. Ehrlich, J Jaroszynski, Amit Goyal & Qiang Li, *Nature Communications* 4, 1347 (2013)
- [57] 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 『電気化学測定法 上』技報堂出版 (1984).
- [58] 泉正一郎, 石川正司, 片倉勝己, 青井芳史, 長尾恭孝, 『基礎からわかる電気化学』技報堂出版

(2009).

[59] 渡辺 徹, 日本金属学会誌, 第 66 卷 第 4 号 350-361 (2002).

[60] 加藤正義, “電気化学の基礎”, 29, No2 (1978).

[61] S. Demura, M. Tanaka, A. Yamashita, S. J. Denholme, H. Okazaki, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya, K. Iida, B. Holzapfel, H. Sakata, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 015001 (2016) [62] S. Demura, H. Okazaki, T. Ozaki, H. Hara, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, S. J. Denholme, Y. Mizuguchi, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, Solid State Commun. 154, 40 (2013).

[63] S. Demura, T. Ozaki, H. Okazaki, Y. Mizuguchi, Y. Kawasaki, K. Deguchi, T. Watanabe, H. Hara, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 043702 (2012).

[64] A. Yamashita, M. Tanaka, H. Takeya and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 075001 (2017) [65] A. Yamashita, R. Matsumoto, M. Tanaka, H. Hara, K. Iida, B. Holzapfel, H. Takeya and Y. Takano, Solid State Commun. 270, P. 72-75 (2018).

[66] Y. Mizuguchi and Y. Takano: J. Phys. Soc. Jpn., 79, 102001 (2010).

[67] T. J. Liu, X. Ke, B. Qian, J. Hu, D. Fobes, E. K. Vehstedt, H. Pham, J. H. Yang, M. H. Fang, L. Spinu, P. Schiffer, Y. Liu, and Z. Q. Mao: Phys. Rev. B, **80**, p. 174509 (2009).

[68] K. Deguchi Y. Takano and Y. Mizuguchi: Sci. Technol. Adv. Mater., **13**, p. 054303 (2012).

[69] H. Okazaki, T. Yamaguchi, T. Watanabe, K. Deguchi, S. Demura, S. J. Denholme, T. Ozaki, Y. Mizuguchi, H. Takeya, T. Oguchi and Y. Takano: Europhys. Lett., **104**, 37010 (2013).

[70] M. J. Han and S. Y. Savrasov: Phys. Rev. Lett., **103**, 067001 (2009).

[71] H. Okazaki, K. Deguchi and Y. Takano: kotai butsurei, **48**, p451-461 (2013).

[72] K. Deguchi, D. Sato, M. Sugimoto, H. Hara, Y. Kawasaki, S. Demura, T. Watanabe, S. J. Denholme, H. Okazaki, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, T. Soga, M. Tomita and Y. Takano: Supercond. Sci. Technol., **25**, 084025 (2012).

[73] K. Deguchi, T. Okuda, H. Hara, S. Demura, T. Watanabe, H. Okazaki, M. Fujioka, S.J. Denholme, T. Ozaki, T. Yamaguchi, H. Takeya, F. Saito, M. Hisamoto, Y. Takano: Physica C, **487**, p. 16 (2013).

- [74] K. Deguchi, S. Demura, T. Yamaki, H. Hara, S. J. Denholme, M. Fujioka, H. Okazaki, H. Takeya, T. Yamaguchi, and Y. Takano: *J. Supercond. Nov. Magn.*, **27**, 305 (2014).
- [75] A. Yamashita, S. Demura, M. Tanaka, K. Deguchi, T. Yamaki, H. Hara, K. Suzuki, Y. Zhang, S. J. Denholme, H. Okazaki, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano: *Solid State Commun.*, **200**, p. 29-31 (2014).
- [76] A. Yamashita, S. Demura, M. Tanaka, M. Fujioka, S. J. Denholme, K. Deguchi, T. Yamaki, H. Hara, K. Suzuki, H. Okazaki, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn*, **84**, 034706 (2015).
- [77] 山下愛智, 高野義彦, *日本金属学会誌*, 80, pp. 468-472, (2016)