

# SUS 管を用いた PIT 法による鉄系超伝導体 Fe(Te,S)の作製と評価

## Superconducting properties of Fe(Te,S) bulk prepared by PIT method

一関高等専<sup>1</sup> 亀卦川 尚子、千賀 敬太  
東北大・金研<sup>2</sup> 淡路 智

T. Sasaki<sup>1</sup>, K. Chiga<sup>1</sup>, S. Awaji<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ichinoseki National College of Technology

<sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

鉄系超伝導体は銅酸化物と同様に結晶構造の二次元性を有し、元素の組み合わせによっては銅酸化物に次ぐ高い超伝導転移温度  $T_c$  を示す。そのため、超伝導 発現機構に関する基礎的な関心と共に応用的見地からも興味を持たれている。しかしながら、高い  $T_c$  を示す鉄系超伝導体は、As などの毒性の強い元素を含み、どこでも簡単に作製するというわけにはいかない。これは、基礎、応用の両面において研究の促進を妨げる要因になっている。そこで本研究では、 $T_c$  は低い比較的毒性の低い Te を原材料とした Fe(Te,S)に的を絞り、さらに安全性を高めるために、原材料を初めからシース管に封入して反応させる PIT 法による試料作製を試みた。PIT 法では調合した原材料を管に詰めてプレス封入するため、コルツ管封入作業時に有害蒸気が排気系を汚染したり外部に流出したりすることがない。封入管には、SUS316 を用いた。作製されたバルク試料の超伝導転移温度の計測は、電気抵抗測定で行った。

我々は、PIT 法で作製した Fe(Te,S)バルク試料において、既に次のような現象を観測していた。即ち、作製した試料を数ヶ月間空気中に置いておくと、超伝導転移がシャープになる。または、観測されなかった超伝導転移が現れ始める。また Yuenfeng Nie らは、Fe(Te,S)の母体である非超伝導 FeTe の膜(30-150 nm)において、100°Cで 30 分間低温酸素アニールを行うと超伝導性が出現することを報告している[1]。そこで本研究では、Fe(Te,S)バルク試料における低温酸素アニール効果を明らかにすべく、80°C、120°Cの酸素雰囲気中で試料をアニールし、超伝導転移温度への影響を調べた。

### 2. 試料作製及び実験方法

試料の組成は、Fe(Te<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)、 $x = 0.1$ 、 $x = 0.2$ とした。鉄(99%)、テルル(99.9%)、硫黄(99.99%)を出発原料としてこれらを組成比に従って秤量、混合する。内径 6 mm、外径 8 mm の SUS316 管を用意し、管の片方をプレス機で潰して閉じたのち、原料粉を居れ、多端も同様にして閉じる。その後管の中央部分を小型プレス機で加圧し、



Fig. 1. Fe(Te,S) bulk sample made by PIT method

潰す。それを石英管に真空封入して、電気炉で焼結する。焼結方法は、次の二通りを試みた。(i)一回焼結。(ii)二回焼結:一回焼結した後、試料を一旦 SUS 管から取り出し、すりつぶしてからもう一度 SUS 管封入して二度焼きする。#2 Fe(Te<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>)、#15 Fe(Te<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>)、#17 Fe(Te<sub>0.9</sub>S<sub>0.1</sub>)は、一回焼結で作製された。焼成温度は、400°C12 時間、600°C24 時間である。#3 Fe(Te<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>)は、二回焼結で作製された。一回目の焼成温度と時間は、120°C12 時間、400°C12 時間、600°C24 時間、二回目は、800°Cで 12 時間である。焼結試料は、ワイヤー放電加工機で SUS 管より切り出した。SUS 管と試料の反応は弱く、サイドを切り落とすだけで比較的容易に取り出すことが出来る。図1に SUS 管から取り出した試料の全景を示す。幅 8 mm、長さ 35 mm 程度のバルクが得られる。

酸素雰囲気中での低温アニールは、10×2×1.5 mm<sup>3</sup> 程度の大きさに切り出した短冊状の試料を、酸素を満たした容器に閉じ込め、温度 80°C また 120°C で行なった。

試料の特性評価は、X 線回折 (XRD) と 4 端子法電気抵抗測定で行なった。磁場中電気抵抗は、温度範囲 10 K 以下、最大印加磁場 7 T で測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#2 Fe(Te<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>)で得られた酸素アニール前の室温 XRD の結果を図 2 に示す。S 濃度 20%の試料は、どちらの方法で作製した場合も、主なピークは、正方晶  $P4/nmm$  で指数付けできる。これに対して 10%置換した試料の回折パターンには、不純物ピークが多く含ま

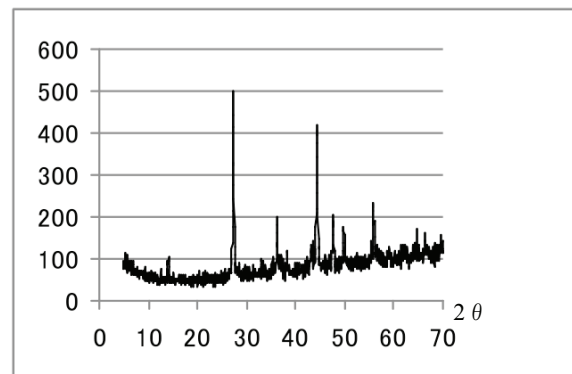


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for #2 Fe(Te<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>).

れる。焼結作製した試料を低温アニールまたは長時間室温放置しても、主なピークの位置は変化しない。

図3に#15  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ 、#17  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1})$ の電気抵抗の温度依存性を示す。 $x = 0.1$ で観測された60 K近傍の緩やかなピークは $x = 0.2$ では現れず、10 K近傍まで単調に増加する。これは、20%のS置換で反強磁性秩序が抑えられたことを示唆している。10 K近傍の電気抵抗率は、 $x = 0.1$ 、 $x = 0.2$ 共に1.5 (m $\Omega$  cm)の程度であり、これより低温で急激に減少する。

図3の□印は、80°Cで26–27時間の酸素アニールを行なった後の抵抗率を示す。 $x = 0.1$ で観測された60 K近傍のハンプも含めて、10 K以上の温度領域の抵抗の温度依存性は、熱処理によって殆ど影響を受けない。顕著な変化は、10 K以下の低温で表れる。低温部分の詳細を図4に示す。アニール時間の増加と共に、#17  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1})$ では、電気抵抗の減少が顕著になり、超伝導転移の兆しが現れているのが分かる。#15  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ では、超伝導のオンセット温度  $T_c^{\text{onset}}$  は殆んど変化しないが、ゼロ抵抗となる温度  $T_c^{\text{zero}}$  は急激に減少し、超伝導転移がシャープになる。26時間のアニールの後、 $T_c^{\text{zero}}$  は約5 Kになった。

二回焼結後120°C24時間の酸素アニールを行なった#3  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ の超伝導転移近傍の電気抵抗を、図5に示す。 $T_c^{\text{onset}} = 7.5$  K、 $T_c^{\text{zero}} = 2.5$  Kは、一回焼結の試料#15に比べて低い。

酸素アニールと同様の効果は、試料を空气中に長時間放置した場合にも生ずる。図6に#2  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ の結果を示す。#15と同じ一回焼結で作製した#2も、#15と同様、as-grownのままでは完全なゼロ抵抗は示さないが、室温に105日間放置すると、 $T_c^{\text{onset}} = 9.7$  K、

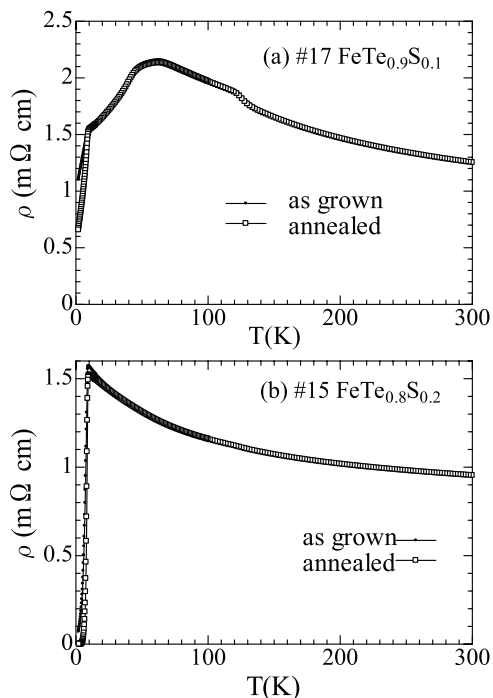


Fig. 3. Temperature dependence of resistivity for as-grown(-) and annealed(□) samples of  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$  ((a)  $x=0.1$  and (b)  $x=0.2$ ).

$T_c^{\text{zero}} = 6$  Kの超伝導体となる。

酸素アニールまたは空气中放置によって得られた超伝導  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ の上部臨界磁場  $H_{c2}(0)$ を見積もるために、#2  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ と#3  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ について、7 Tまでの磁場を印加して磁場中電気抵抗の測定を行なった。結果を図5、6に示す。 $H_{c2}$ は、常伝導電気抵抗  $R^{\text{onset}}$ の90%と10%のところで定義する。図7に、 $H_{c2}$ の温度変化を換算温度  $t = T/T_c$  に対して示す。黒塗りは#2  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ 、白抜きは#3  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ の結果である。●と○は  $0.9R^{\text{onset}}$  のところで定義した  $H_{c2}(t)$ 、▲と△は  $0.1R^{\text{onset}}$  のところで定義した  $H_{c2}(t)$  である。

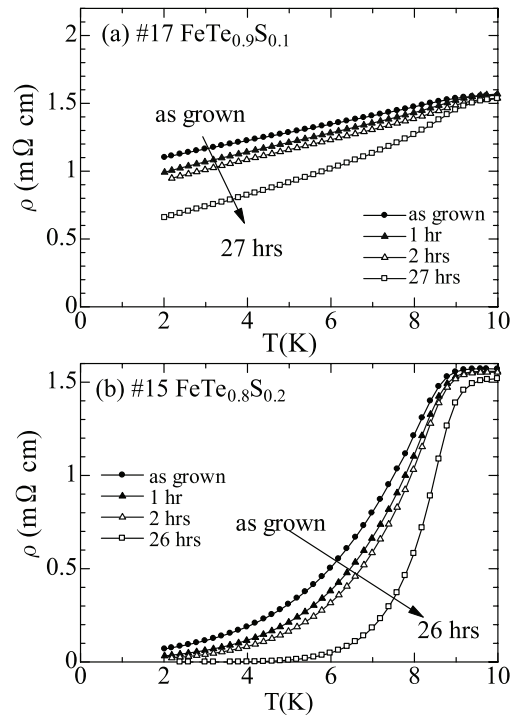


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity for  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$  ((a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.2$ ) samples kept in the  $\text{O}_2$  atmosphere for several hours.

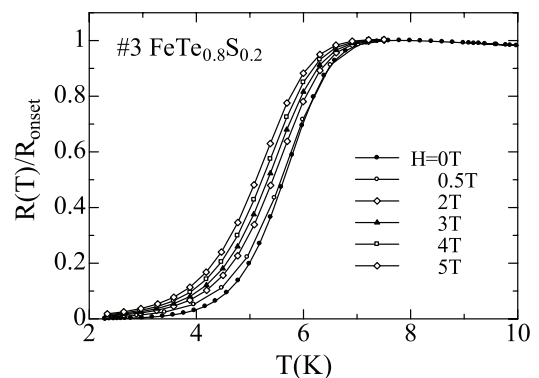


Fig. 5. Temperature dependence of normalized resistance of #3  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  annealed at 120°C for 24 hours under the  $\text{O}_2$  atmosphere.

$0.9R^{\text{onset}}$ の基準で求めた値について、 $H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \times (1-t)/(1+t)$ の関係式に基づいて  $H_{c2}(0)$ を見積もると[2]、#2  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ では 130 T、#3  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ では 75 T という高い値が得られた。抵抗値が  $0.1R^{\text{onset}}$  となるところで定義される磁場中転移温度  $T_c(H)$ は、弱磁場の印加で急激に減少するが、1 T、または 0.5 T 以上では、 $dH_{c2}/dT \sim \text{Const.}$ となっている。そこで、この範囲のデータに直線近似を適用して  $H_{c2}(0)$ を見積もった。結果は、#2  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ で 62 T、#3  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ で 32 Tであった。本研究と同様の  $H_{c2}$ の定義に基づいた  $H_{c2}(0)$ の見積もりは、V. P. S. Awana ら[3]や Mizuguchi ら[4]によっても行われている。報告されている値は、 $0.9R^{\text{onset}}$ 基準で 90 T  $\sim$  102T、 $0.1R^{\text{onset}}$ 基準で 40  $\sim$  56 T であり、我々の結果と同程度である。

本研究で得られた XRD、 $H_{c2}(T)$ の結果は、SUS 管の中に原材料を閉じ込めて反応させる PIT 法に低温酸素アニールを加えることで、 $\text{Fe}(\text{Te}_{0.8}\text{S}_{0.2})$ の高い超伝導特性を引き出すことができることを示している。 $0.1R^{\text{onset}}$ で定義した  $T_c(H)$ は弱い磁場で容易に低下したが、これは超伝導体積率の低さによると推測される。本研究で試みた2回焼結は、試料の密度の向上と超伝導体積率の増加を目的としたものであったが、現時点では、焼成過程の諸条件の最適化は達成できていない。最も良い焼成条件を見出し、さらに、その後に施される低温酸素アニールの温度と時間を調整することができれば、安全かつ簡便に  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ バルク超伝導体を作製する方法が確立される。

#### 4. まとめ

SUS316 をシース管として用いた PIT 法によって、 $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$   $x = 0.1$ ,  $x = 0.2$ を作製した。焼結生成した試料を長時間室温放置、またはこれに低温酸素アニールを行うことで、バルク超伝導性を誘起することができた。磁場中電気抵抗測定の結果から見積もられた  $H_{c2}(0)$ の値は 100 T を超え、本研究の試料作製方法が安全かつ簡便に  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ の高い超伝導特性を引き出すのに有効であることが示された。

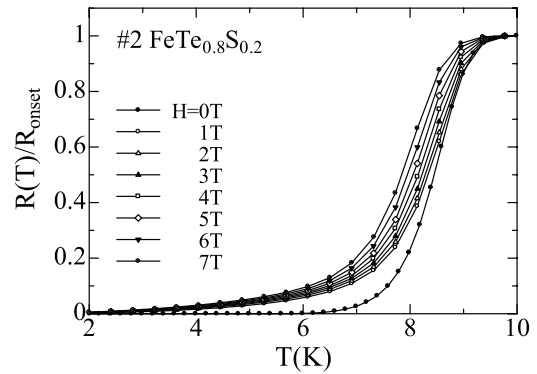


Fig.6. Temperature dependence of normalized resistance of #2  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  kept in the air for 105 days.

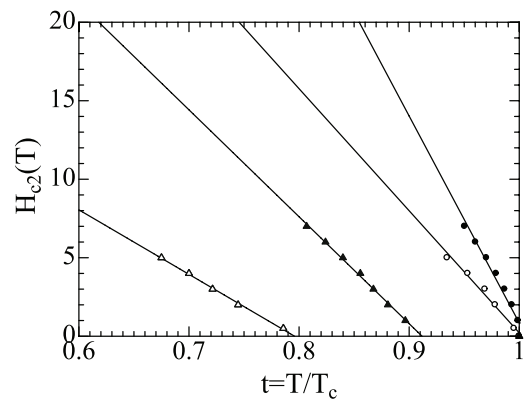


Fig. 7.  $H_{c2}$  vs  $t=T/T_c$  plot for #2  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  (●, ▲) and #3  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  (○, △). ●, ○: determined at  $0.9R^{\text{onset}}$ , (▲, △): determined at  $0.1R^{\text{onset}}$ .

#### 参考文献

- [1] Y. F. Nie et. al., Phys.Rev.B82, (2010) 020508(R)
- [2] X. Wang et. al. Adv. Mater. 21 (2009) 136
- [3] V. P. S. Awana et.al. Physica C 471 (2011) 77
- [4] Y. Mizuguchi et. al. Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 012503