テーマ解説

鉄系超電導体 1111 系の電子物性と PIT 線材の高特性化

神原 陽一^{*1}

Electronic Properties of 1111 Superconducting Materials and Superconducting Wires Made from 1111 via Powder-in-tube Process

Yoichi KAMIHARA^{*1}

Synopsis: In a history of superconductors 1911-2017, Fe-based superconductor $ReFePnO_{1-x}F_x$ (Re : rare earth, Pn : Pnictogen) exhibits relative high superconducting transition temperatures (T_c) ≤ 58 K under ambient pressure. Electron doping by substitution of O^{2-} with F^- was required for appearance of a superconducting phase with high T_c . The T_c and upper critical field of $ReFePnO_{1-x}F_x$ are very attractive for applications as superconducting wires and tapes under high magnetic fields, although demonstration of practical superconducting wires is a tough challenge due to the difficulty in controlling the F contents during a processing for ex-situ powder in tube method. In 2017, Zhang et al. reported that iron-based superconducting tapes with Cu sheath showed superconducting electrical current (J_c) ~ 18 kAcm⁻². It is noteworthy that the tapes are sintered at 300°C.

Keywords: powder-in-tube, mixed anion layered compounds, $LaFeAsO_{1-x}F_x$, $SmFeAsO_{1-x}F_x$, superconducting wire
(Some figures in this article may appear in colour only in the electronic version)

1. 層状混合アニオン化合物超電導体の背景と進捗

1.1 超電導体の歴史

1911 年の Onnes による 4.2 K 以下に冷やした水銀におけるゼロ抵抗の発見¹⁾の後、Meissner らによる完全反磁性の観測²⁾を経て、導体の電気抵抗が消失する超電導現象は電磁気学・熱力学的に理解された³⁾。Fig. 1 に示すように、1911 年から 2017 年の間に、様々な超電導を示す物質が、単体・合金・化合物において報告された⁴⁾。合金・金属間化合物超電導体の内、Nb-Ti⁵⁾、Nb₃Sn⁶⁾、MgB₂⁷⁾は材料として特に重要である。

Nb-Ti を使用した超電導線材は様々な産業で使用されている。Nb₃Sn は、強磁場下でも使用可能な超電導線材の材料である。また、MgB₂ は、金属間化合物としては最も高い超電導転移温度 (T_c) 39 K を常圧下で示し、現在もその応用を目指した研究が行われている⁷⁾。合金・金属間化合物超電導体の線材は、超電導体そのもの、またはその原材料をコア材料として、塑性に優れた銅や鉄などの金属で作られ

たシースに封じた後、圧延と熱処理を施すことで、作製される⁸⁻¹¹⁾。この方法は長尺の線材作製に適している。コア材料は粉末であるため、筒 (tube) の中に粉末 (Powder) を、入れて (in)、封じて、圧延し、引き伸ばし、そして粒間を焼結接合する工程が必要となる。この工程は Powder-in-tube (PIT) 法と呼ばれる。

Nb-Ti や Nb₃Sn を用いて作製された商用の低温超電導線材の売上は、現在の超電導線材市場の売上の 90%以上を占める¹²⁾。低温超電導線材の高い市場規模は、PIT 法やブロンズ法¹⁰⁾のように、機械加工による長尺化に適した工程の高い信頼性と頑健なデバイス構造に起因している。すなわち、超電導体を電力輸送や数テスラ下の強磁場発生に使用する目的には、 T_c や超電導臨界電流密度 (J_c) のみならず、超電導体の線材化/テープ化工程と得られた線材の機械的な強度の検討が重要となる。

Fig. 1 に示すように、銅酸化物高温超電導体 (Cu-based) と鉄系超電導体 (Fe-based) は、常圧下において金属間化合物以上の高い T_c を示す物質を多く含む。Cu-based や Fe-based を用いた超電導線材を PIT 法により作製するには、高温高压での工程が必要となる場合がある¹³⁾。Cu-based や Fe-based の線材作製に必要な工程の単純化、低温化、常圧化、及び低コスト化は、高温超電導体を用いた線材の広い産業応用に必須である。

本稿は、Fe-based の内、混合アニオン層状化合物¹⁴⁾と呼ば

Received July 31, 2017

^{*1} 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科

〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

E-mail: kamihara_yoichi@keio.jp

DOI: 10.2221/jcsj.52.415

Fig. 1 Superconducting transition temperatures (T_c) versus year in 1911-2017. The T_c s are obtained in bulk materials. Figures are updated from Ref. 4.

れる物質において発見された高温超電導体 $ReFePnO_{1-x}F_x$ (Re : 希土類, Pn : P, As) ¹⁴⁻¹⁸)と、これを超伝導コアとして用いた超伝導線材の PIT 法による作製を解説する。

1.2 結晶学的な特徴

主要な混合アニオン層状化合物超電導体の結晶構造を **Fig. 2** に示す ¹⁹⁾。混合アニオンとは、単位格子中のサイトに 2 種類以上のアニオンを含むという意味である ¹⁴⁾。2010 年代半ばより複合アニオンとも呼ばれ始めた。混合/複合アニオンともに英語では mixed anion と表現される。

Fig. 2(a)に示す $ReFePnO_{1-x}F_x$ は、2006 年に $LaFePO$ において、鉄系超電導体が初めて報告された物質群である ²⁰⁾。 $ReFePnO_{1-x}F_x$ において T_c が 25 K を超える $LaFeAsO_{1-x}F_x$ ²¹⁾ の超電導が発見されて以来、鉄の正方格子を含む物質に対する超電導の研究はブームとなった。

$LaFeAsO_{1-x}F_x$ の単位胞は、正方晶であり、 $P4/nmm$ の空間群に属する。 $LaFeAsO$ は、 LaO 層と $FeAs$ 層が交互に積層した構造を示す。母相である $LaFeAsO$ は低温で反強磁性金属であり、超電導を示さない。 $LaFeAsO$ は、160 K 以下で直方晶に構造相転移し、140 K 以下で Fe の反強磁性相を示す。 LaO 層の酸素サイトにフッ素の部分置換を施すことで、 Fe の反強磁性相と直方晶への相転移がともに消失し、 Fe の超電導相が出現する ^{15,22,23)}。 $ReFePnO_{1-x}F_x$ はその化学組成から 1111 (double eleven) 系と英語圏で呼ばれている。フッ素の代わりに水素を負イオンとして部分置換をした場合も、似た電子状態相図が得られる ²⁴⁾。

Fig. 2(a)(b)は、1111 系と同じく鉄系層状混合アニオン化合物に属する超電導体 21113 系、43228 系の結晶構造をそれぞれ示す。21113 系は、1111 系の LaO 層をペロブスカイト関連酸化物層に入れ換えた結晶構造であり、酸素欠損の量と遷移金属の化学種により T_c が決定される ^{25,26)}。43228 系の空間群は $I4/mmm$ である。43228 系の結晶構造中には、

Fig. 2 Crystallographic structures of iron-based mixed anion layered compounds. (a) The structures of so-called 1111 compounds including $ReFePnO$ (Re : Rare earth ions, Pn : P, As), $AeFePnF$ (Ae : Alkali earth), $EuFeAsF$. (b) The $Ae_2TmFePnO_3$ (Tm : Transition metals). (c) The structures of $Ae_4(Sc, Ti)_3Fe_2As_2O_8$. * denotes homologous structures. Figures are reproduced from Ref. 19.

Fig. 3 Schematic electronic and magnetic phase diagrams for Fe-based superconductors. Temperature versus dopant concentration. Tetra.: Tetragonal, Ortho.: orthorhombic, AFM: antiferromagnetic, PM: paramagnetic, SC: superconducting, T_s : Crystallographic transition temperatures, T_N : Neel temperatures of Fe . Figures are reproduced from Ref. 4.

*で示すペロブスカイト関連酸化物層が存在し、この層は枚数が異なるホモログス構造となり得る ²⁷⁾。

1.3 電子磁気状態の特徴

Fig. 3 に鉄系高温超電導体の電子磁気状態相図の概念図を示す。 Fe の反強磁性相 (Anti-ferromagnetic phase: AF) と超電導相 (Superconducting phase: SC) は、相図上では共存しない。いずれの母相も低温で結晶の対称性が低下し、正

Fig. 4 Up-spin ($\uparrow$) and down-spin ($\downarrow$) density of states (DOS) of LaFeAsO calculated with an effective Coulomb parameter $U - J = 0$. Shaded areas represent projected DOS (PDOS) of Fe. Bottom panels represent site-projected DOS of an Fe ion. a and b indicate different Fe sites in a spin unrestricted unit cell. Reproduced from Ref. 29.

方晶 (Tetra.) から直方晶 (Ortho.) への構造相転移を示す。母相の成分を部分置換することにより、母相で存在した反強磁性相が消失し、超電導相が出現する。

1111 系の電子磁気状態相図は、その部分置換されるサイトに依存する。 $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ は Fig. 3(a)の電子磁気状態相図を示す。1111 系の Fe サイトへ部分置換を施すと Fig. 3(b)に示す直方晶における超電導相が出現する²⁸⁾。

LaFeAsO の全電子状態密度 (Density of state: DOS) と LaFeAsO 中の Fe に関する部分電子状態密度 (Projected DOS: PDOS) のエネルギー依存性を Fig. 4 に示す²⁹⁾。密度汎関数理論 (Density functional theory: DFT) を用いた。鉄の PDOS は、結晶全体としてはスピン分極ゼロである。しかしながら、単位格子内の α , β サイト別に求めるとスピン分極が生じている。すなわち反強磁性である。このシミュレーション結果は、定性的には実験と矛盾しない。

Fig. 5 に DFT により求めた $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中の Fe 原子当たりのスピン分極の理論値を示す³⁰⁾。理論値との比較用に $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中の Fe の磁気モーメントの実験値を示す。母相である LaFeAsO 中の Fe は、 $2 \mu_B/\text{atom}$ 程度のスピン分極を示すことが DFT から予想される。しかしながら、このスピン分極の理論値は、LaFeAsO に対する中性子回折や Mössbauer 分光により得られた Fe の磁気モーメントの大きさ $0.3 \mu_B/\text{atom}$ ^{22,23)} に比べて、一桁近く大きい。鉄系超電導体母相の Fe 磁気モーメントに対する実験と理論の差は、未だに議論の対象である³¹⁻³³⁾。

Fig. 5 Theoretical and experimental effective magnetic moment of Fe in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. The theoretical values are obtained using density functional theory.³⁰⁾ The experimental values are obtained from Refs. 21-23.

LaFeAsO 中の Fe の磁気モーメントはフッ素量 (x) の上昇とともに急激に小さくなる。母相の磁気モーメントの大きさについては理論と実験に差は残るものの、フッ素量上昇による Fe の磁気モーメントの消失は DFT でよく再現される。 $x \sim 0.042$ 付近では $0.1 \mu_B/\text{atom}$ の理論値としては非常に小さく無視できるスピン分極が得られる。鉄系高温超電導体における超電導相出現の必要条件は、母相の磁気秩序の消失を必要条件と解釈するならば、DFT による電子状態計算による磁性相の有無の類推で予想可能である。

Fig. 6 は鉄系高温超電導体の内、最も T_c の高い $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の電子磁気状態相図 (実験値) である^{15,34,35)}。この相図の横軸、すなわちフッ素濃度は、数 mol% 程度の異相を含む多結晶試料の格子定数を使用して決められた。異相を含む試料に対して酸素量とフッ素量の比をバルクとして求めることは、一般に困難である。本稿では、横軸として、体積 Vegard 則 (Volume Vegard's rule: VVR) を仮定したフッ素濃度 (x_{VVR}) を示す。VVR は単相でないバルク試料を扱う際に有効な化学組成決定法である。 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の相図は Fig. 1(a)に示す電子磁気状態相図の典型例である。しかしながら、Fig. 1(a)の右端に示される反強磁性相は、酸素に対するフッ素の固溶限界のため $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ においては観察されていない。フッ素の固溶限は、水素に比べ小さい。Fig. 6 で示した相図では、 $x_{\text{VVR}} = 0.146$ 程度が固溶限である¹⁵⁾。一方、高压合成を用いて水素負イオンを酸素サイトに置換した $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ においては、水素の固溶限は $x = 0.5$ を超えるため、超電導相を挟んだ反強磁性相が出現する³⁶⁾。鉄系高温超電導体の最高のバルク T_c は、フッ素置換の施された $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ で

Fig. 6 Electronic and magnetic phase diagram for $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. x_{VVR} are determined by the lattice constants using Vegard's volume rule (VVR). T_{anom} (upward triangles), T_{min} (open downward triangle), T_{onset} (open circle), T_c (closed circle), and Neel temperature (T_N) of Sm (closed square) versus x_{VVR} . The horizontal and the vertical striped-shaded areas show the superconducting phase (SC) and the antiferromagnetic phase of Sm, respectively. Plots at $x_{\text{VVR}} > 0.13$ are calculated from lattice constants, which are reported in Ref. 35. The shadowed area, in which both T_{min} and trace T_c appears, indicate phase segregated state in polycrystalline samples. Figures are reproduced from Refs. 15-17.

報告された 58.1 K である。1111 系超電導線材の作製は主に $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が超電導コアとして使用される。

2. 1111 系鉄系超電導線材開発小史

2.1 作製方法

Fig. 7 に、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を用いた超電導線材/テープ材の自己磁場下における超電導臨界電流密度 (J_c) の年推移を示す。2010 年に Wang らにより、 $J_c=1.3 \text{ kAcm}^{-2}$ を示す Ag シースを用いた線材が報告された³⁷⁾。この線材は、Ag シースを用いた PIT 法により作製された。超電導体コアは原材料である Sm, Fe, Fe_2O_3 , As, SmF_3 , FeAs, As, をシース内に封じ、圧延加工後に熱処理を行う in-situ PIT 法により作製された。続いて、2011 年に Fujioka らにより、 $J_c = 4 \text{ kAcm}^{-2}$ を示す線材が報告された³⁸⁾。Fujioka らの線材は、超電導コアとして用いる $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を固相反応により作製し、超電導を示す粉末を Ag シース内に入れ圧延した後に熱処理を行う ex-situ PIT 法で作製された。Fujioka らの報告は角柱型線材として最高の J_c である。

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のテープ材は、2011 年^{39,40)}より性能上昇が続き、2013 年に 22 kAcm^{-2} を超える J_c が報告された⁴¹⁻⁴³⁾。テープ線材の J_c は 2015 年に、Zhang らにより報告された $J_c = 39.5 \text{ kAcm}^{-2}$ ⁴³⁾ が最高である。このテープ線材は、ex-situ PIT 法により作製されており、添加物として Sn を添加されている。ところで ex-situ PIT 法での線材作

Fig. 7 Transport superconducting critical current density J_c at 4.2 K for wires and tapes made using $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. * is made using Cu-sheath. + is resintered at 300°C.^{37-43, 46-48)}

Fig. 8 Transport superconducting critical current density (J_c) under magnetic field (H) at low temperatures for single crystals, wires and tapes made using $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ with representative state-of-the-art superconducting wires. Transport J_c except single crystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ are measured at temperatures = 4.2 K.^{38, 43, 44, 49, 50)}

製の際には、20 at.%を超えるフッ素量を仕込んで作製された線材においてのみ J_c が報告されている。 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のフッ素の固溶限は、体積 Vegard 則を基準とした場合、Fig. 6 に示すとおり 15 at.%以下であるため、この仕込み量は過剰なフッ素と解釈される。 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中のフッ素は、ex-situ PIT 法における圧延後の熱処理で SmFeAsO 相より脱離し、圧延後の熱処理で減少する。この脱離は、 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の一部の分解と、 SmOF , SmAs , FeAs などの粒界への析出を引き起こす^{44,45)}。線材作製時の際には、 SmFeAsO 相に含まれるフッ素濃度の減少を防ぐために、仕込み過剰なフッ素が加えられている⁴⁴⁾。 SmFeAsO 相の粒界に析出する不純物相は、超電導電流の流れる電導経路

の断面積を減らすため、これは J_c 低下の原因となる。ところが、添加物として Sn を適量入れた場合、粒界に生じた FeAs などの異相が、多結晶中で比較的大きな粒に凝集する。Sn は SmFeAsO 相の粒界を覆うように分布した異相を、粒界から除く作用があり、結果として J_c を上昇させると報告されている⁴⁶⁾。

SmFeAsO_{1-x}F_x 超電導テープ線材の最高 J_c は Sn 添加と過剰なフッ素仕込み量を組み合わせることで実現される。驚くべきことに、この方法を利用すると、圧延後の熱処理温度を 300°C に低下させ、Cu をシースとして用いることが可能となる⁴⁷⁾。Cu をシースとしたテープ線材の J_c は 18 kAcm⁻² を記録している⁴⁸⁾。

2.2 既存の超電導線材との性能比較

Fig. 8 に示すように、Moll らは、SmFeAsO_{1-x}F_x 単結晶の J_c は、4.2 K において、2 M Acm⁻² 以上であると報告した⁴⁹⁾。この単結晶は c 軸に平直な方向に磁束密度 10 T となる磁場を印加しても J_c は 1 M Acm⁻² 以上を保つ。すなわち、SmFeAsO_{1-x}F_x は核融合実証炉のような強磁場下での使用に適した材料であると示された。ところが、現在得られている 1111 系超電導線材 (wire) / テープ材 (tape) の J_c は、既存の Nb-Ti、Nb₃Sn を使用した超電導線材よりも小さく⁵⁰⁾、ウィークリンクは未解決である。液体ヘリウムを使用する場合、1111 系線材を使用するご利益は存在せず、我々はまだまだ研究を行う必要がある。

銅酸化物高温超電導体 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} (Bi2212) を用いた PIT 法による線材は、20 K 付近での使用を想定する場合、鉄系高温超伝導体と競合する。Fig. 8 に示すように、Bi2212 線材と比べても、1111 系線材の J_c は低い数値にとどまっている。しかしながら、1111 系線材の熱処理温度、熱処理圧力はともに、常温、常圧に近い条件であり、この特徴は混合アニオン層状化合物鉄系高温超電導体線材の研究を行う動機となる。

3. まとめと今後の課題

本稿は、鉄系高温超電導体のうち、最も高いバルク超電導転移温度を示す混合アニオン層状化合物 1111 系 SmFeAsO_{1-x}F_x を超伝導コアとした超電導線材について、結晶学的な性質、電子磁気状態相図、PIT 法による超電導線材の作製方法、及び既存の超電導線材との比較を紹介した。

J_c の磁場依存性を既存の線材と比較する限り、1111 系線材の実用化には Nb-Ti、Nb₃Sn、および Bi2212 を使用した線材の J_c を超える必要がある。

2016 年に筆者の研究グループは、1111 系と異なる混合アニオン層状化合物鉄系高温超電導体を用いた超電導線材を作製し、その J_c の測定に成功した。この J_c は低い、この成果を実施例として、特許出願中である⁵¹⁾。また、この特許出願に関わった学生とともに、混合アニオン層状化合物の基礎研究を社会に役立てるための合同会社 MALC を、慶

應義塾先端科学技術研究センター (KLL) のインキュベーション活動支援事業による助成を受けて設立した。社名の MALC は Mixed Anion Layered Compounds の頭文字であり、色々な問題を丸く (MALC) 収める意味でもある。超電導線材の研究は、物質探索と併せて、楽観的に継続することが大事と考えている。

本稿の著者である神原は、日本学術振興会科学研究費助成事業基盤研究 A 量子井戸構造に基づく 2 次元金属薄膜への磁気機能の誘導とその応用展開 (研究課題番号: 15H01998)、同基盤研究 B エネルギー回収型発電用フレキシブル電気材料の人工ナノ歪制御技術の創製 (研究課題番号: 17H03239)、及び慶應義塾大学学事振興資金の助成を受けています。

参 考 文 献

- 1) H.K. Onnes: "Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears," Leiden Comm. 124c (1911)
- 2) W. Meissner and R. Ochsenfeld: "Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit," Naturwissenschaften **21** (1933) 787-788
- 3) C.J. Gorter and H.B.G. Casimir: "Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes," Phys. Z. **35** (1934) 963-969
- 4) Y. Kamihara: "Mixed anion compounds for energy," Over looking reports of the work shop for advanced research on energy, CRDS-FY2015-WR-07 (2017) 34-42 (in Japanese)
神原陽一:「エネルギー材料としての混合アニオン化合物」, 俯瞰ワーク・ショッパ報告書 平成 27 年度エネルギー科学技術分野 最新研究開発動向 CRDS-FY2015-WR-07 (2015) 34-42
- 5) T.G. Berlincourt and R.R. Hake: "Upper critical fields of transition metal alloy superconductors," Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 293-295
- 6) B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit: "Superconductivity of Nb₃Sn," Phys. Rev. **95** (1954) 1435
- 7) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride," Nature **410** (2001) 63-64
- 8) H. Kumakura: "Development and prospects for the future of superconducting tapes and wires," OYO BUTURI **80** (2011) 392-396 (in Japanese)
熊倉浩明:「超伝導線材開発の進展と今後の展望」, 応用物理 **80** (2011) 392-396
- 9) T.H. Geballe: "Insulated superconducting wire," United States Patent Office 3109963 A (29th August, 1960)
- 10) K. Tachikawa, Y. Yoshida and L. Rinderer: "Studies on the formation of V₃Ga and V₃Si superconducting compounds by a new diffusion process," J. Mat. Sci. **7** (1972) 1154-1160
- 11) D. Dew-Hughes: "Superconducting A-15 compounds: A review," Cryogenics **15** (1975) 435-454
- 12) For a review, S. Tanaka: "Nb-based wires," in Superconducting phenomena and high- T_c superconducting materials," NTS, Tokyo (2013) 143-151 (in Japanese)

- 田中靖三:「Nb 系線材」, 超伝導現象と高温超伝導体, NTS, 東京 (2013) 143-151
- 13) J.D. Weiss, C. Tarantini, J. Jiang, F. Kametani, A.A. Polyanskii, D.C. Larbalestier and E.E. Hellstrom: "High intergrain critical current density in fine-grain $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ wires and bulks," *Nature Mater.* **11** (2012) 682-685
 - 14) H. Hiramatsu and Y. Kamihara: "Layered compounds," in *Transparent oxides as active electronic materials and their applications* H. Hosono, M. Hirano, Eds., CMC publishing, Tokyo, (2006) 71-93 (in Japanese)
平松秀典, 神原陽一:「層状化合物」, 透明酸化物機能材料とその応用, 監修 細野秀雄, 平野正浩, シーエムシー出版, 東京 (2006) 71-93
 - 15) For a review, Y. Kamihara and H. Hosono: "Superconductivity in Iron oxypnictide induced by F-doping. in Photonic and electronic properties of fluoride materials," A. Tressaud, K. Poeppelmeier, Eds., Elsevier, Amsterdam (2016) 423-446
 - 16) For a review, Y. Kamihara and H. Hosono: "A Small history to discovery of iron based high T_c superconductors and summary," *High Pressure Science and Technology* **19** (2009) 97-105 (in Japanese)
神原陽一, 細野秀雄:「鉄系高温超伝導体発見の経緯と概要」, 高圧力の科学と技術 **19** (2009) 97-105
 - 17) For a review, Y. Kamihara and H. Hosono: "Current status of iron based high T_c superconductors," *Denshi-Zairyo (Electronic Parts and Materials)* **49** (2010) 18-27 (in Japanese)
神原陽一, 細野秀雄:「鉄系高温超伝導体の現状」, 電子材料 **49** (2010) 18-27
 - 18) For a review, G.R. Stewart: "Superconductivity in iron compounds," *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 1589-1652
 - 19) Y. Kamihara: "Current status of iron-based superconductors," *Hyperfine Interact.* **203** (2012) 123-131
 - 20) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono: "Iron-based layered superconductor: LaOFeP_3 ," *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012-10013
 - 21) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: "Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K," *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296-3297
 - 22) C. de la Cruz, Q. Huang, J.W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J.L. Zarestky, H.A. Mook, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang and P. Dai: "Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ systems," *Nature* **453** (2008) 899-902
 - 23) S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, H. Hosono and M. Seto: "Spin ordering in LaFeAsO and its suppression in superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ probed by Mössbauer spectroscopy," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 103706_1-3
 - 24) S. Iimura, S. Matsuishi, H. Sato, T. Hanna, Y. Muraba, S.W. Kim, J.E. Kim, M. Takata and H. Hosono: "Two-dome structure in electron-doped iron arsenide superconductors," *Nature Commun.* **3** (2012) 943_1-6
 - 25) H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J. Shimoyama: "Superconductivity at 17 K in $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$: a new superconducting layered pnictide oxide with a thick perovskite oxide layer," *Supercond. Sci. Technol.* **22** (2009) 075008_1-4
 - 26) X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng and H. Wen: "Transition of stoichiometric $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ to a superconducting state at 37.2 K," *Phys. Rev. B* **79** (2009) 220512_1-4
 - 27) H. Ogino, K. Machida, A. Yamamoto, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei and Y. Ikuhara: "A new homologous series of iron pnictide oxide superconductors $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+2}(\text{Al}, \text{Ti})_n\text{O}_y)$ ($n = 2, 3, 4$)," *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 115005_1-5
 - 28) S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano and H. Hosono: "Superconductivity induced by Co-doping in quaternary fluoroarsenide CaFeAsF ," *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 14428-14429
 - 29) Y. Kamihara, T. Watanabe, T. Nomura, S. W. Kim, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: "Electromagnetic properties of undoped LaFePnO ($Pn = \text{P}, \text{As}$)," *J. Phys.: Conf. Ser.* **150** (2009) 052090_1-4
 - 30) K. Kaneyasu, T. Hibino, M. Matoba and Y. Kamihara: "Computational chemical analysis on quenching of spin polarization in an iron-based superconductor, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," *Materials Science and Technology of Japan* **54** (2017) 140-144 (in Japanese)
金安航大, 日比野拓, 的場正憲, 神原陽一:「鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中の磁気モーメント消失に関する計算化学的検証」, 材料の科学と工学 **54** (2017) 140-144
 - 31) S. Iimura, H. Okanishi, S. Matsuishi, H. Hiraka, T. Honda, K. Ikeda, T.C. Hansen, T. Otomo and H. Hosono: "Large-moment antiferromagnetic order in overdoped," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114** (2017) E4354-E4359
 - 32) H. Nakamura, N. Hayashi, N. Nakai and M. Machida: "First-principle electronic structure calculations for iron-based superconductors: an LSDA+U study," *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. C* **77** (2009) 153-154
 - 33) H. Nakamura and M. Machida: "First-principles calculations of the effect of pressure on the iron-based superconductor LaFeAsO ," *Phys. Rev. B* **80** (2009) 165111_1-5
 - 34) Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and H. Hosono: "Electronic and magnetic phase diagram of superconductors, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," *New J. Phys.* **12** (2010) 033005_1-14
 - 35) M. Fujioka, S. J. Denholme, T. Ozaki, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano: "Phase diagram and superconductivity at 58.1 K in α -FeAs-free $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$," *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 085023_1-4
 - 36) M. Hiraishi, S. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi and H. Hosono: "Bipartite magnetic parent phases in the iron oxypnictide superconductor," *Nature Phys.* **10** (2014) 300-303
 - 37) L. Wang, Y. Qi, D. Wang, Z. Gao, X. Zhang, Z. Zhang, C. Wang and Y. Ma: "Low-temperature synthesis of $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3-0.6}$ wires with a high transport critical current density," *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 075005_1-4
 - 38) M. Fujioka, T. Kota, M. Matoba, T. Ozaki, Y. Takano, H. Kumakura and Y. Kamihara: "Effective ex-situ fabrication of F-doped SmFeAsO wire for high transport critical current density," *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 063102_1-3

- 39) Y. Ma, L. Wang, Y. Qi, Z. Gao, D. Wang and X. Zhang: "Development of powder-in-tube processed iron pnictide wires and tapes," IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** (2011) 2878-2881
- 40) C. Wang, C. Yao, X. Zhang, Z. Gao, D. Wang, C. Wang, H. Lin, Y. Ma, S. Awaji and K. Watanabe: "Effect of starting materials on the superconducting properties of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ tapes," Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 035013_1-4
- 41) C. Wang, C. Yao, H. Lin, X. Zhang, Q. Zhang, D. Wang, Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe, Y. Tsuchiya, Y. Sun and T. Tamegai: "Large transport J_c in Sn-added $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ tapes prepared by an ex situ PIT method," Supercond. Sci. Technol. **26** (2013) 075017_1-6
- 42) Q. Zhang, C. Yao, H. Lin, X. Zhang, D. Wang, C. Dong, P. Yuan, S. Tang, Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe, Y. Tsuchiya and T. Tamegai: "Enhancement of transport critical current density of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ tapes fabricated by an ex-situ powder-in-tube method with a Sn-presintering process," Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 172601_1-5
- 43) Q. Zhang, H. Lin, P. Yuan, X. Zhang, C. Yao, D. Wang, C. Dong, Y. Ma, S. Awaji and K. Watanabe: "Low-temperature synthesis to achieve high critical current density and avoid a reaction layer in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconducting tapes," Supercond. Sci. Technol. **28** (2015) 105005_1-5
- 44) M. Fujioka: "Study on iron-based mixed-anion superconducting wire by reactive solid state binder method," Ph. D thesis, Keio University (2012) (in Japanese)
藤岡正弥:「反応性固相バインダー法を用いた混合アニオン鉄系超伝導線材に関する研究」, 博士論文, 慶應義塾大学 (2012)
- 45) M. Fujioka, S. J. Demholme, T. Ozaki, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, H. Hara, T. Watanabe, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Kumakura and Y. Takano: " α -FeAs-free $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ by low temperature sintering with slow cooling," J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 094707_1-5
- 46) Q. Zhang, C. Wang, C. Yao, H. Lin, X. Zhang, D. Wang, Y. Ma, S. Awaji and K. Watanabe: "Combined effect of Sn addition and post-rolling sintering on the superconducting properties of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ tapes fabricated by an ex-situ powder-in-tube process," J. Appl. Phys. **113** (2013) 123902_1-6
- 47) Q. Zhang, C. Yao, X. Zhang, D. Wang, C. Dong, H. Huang, P. Yuan, Y. Ma, S. Awaji and K. Watanabe: "High critical current density in Cu-sheathed $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconducting tapes by low-temperature hot-pressing," IEEE Trans. Appl. Supercond. **26** (2016) 7300304
- 48) Q. Zhang, X. Zhang, C. Yao, H. Huang, D. Wang, C. Dong, Y. Ma, H. Ogino and S. Awaji: "Enhanced transport critical current density in Sn-added $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ tapes prepared by the PIT method," Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 065004_1-6
- 49) P.J.W. Moll, R. Puzniak, F. Balakirev, K. Rogacki, J. Karpinski, N.D. Zhigadlo and B. Batlogg: "High magnetic-field scales and critical currents in $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ crystals," Nature Mater. **9** (2010) 628-633
- 50) D.C. Larbalestier, J. Jiang, U.P. Trociewitz, F. Kametani, C. Scheuerlein, M. Dalban-Canassy, M. Matras, P. Chen, N.C. Craig, P.J. Lee and E.E. Hellstrom: "Isotropic round-wire multifilament cuprate superconductor for generation of magnetic fields above 30 T," Nature Mater. **13** (2014) 375-381
- 51) Y. Kamihara, S. Iwasaki, M. Matoba and Y. Tojo: "Superconducting wires fabricated using iron-based mixed anion compounds and method of manufacturing the same," Japanese patent application 2016-191311 (29th September 2016). (in Japanese)
神原陽一, 岩崎 秀, 的場正憲, 藤乗優治郎:「混合アニオン化合物鉄系超電導線材とその製造方法」, 特願 2016-191311 号 (出願 2016-9-29)

神 原 陽 一

1977 年 2 月 22 日生。2000 年慶應義塾大学理工学部物理情報工学科卒業。2002 年同大学院理工学研究科基礎理工学専攻修士課程（工学）修了。2005 年 4 月 独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業発展研究 ERATO-SORST 細野透明電子活性プロジェクト研究員。層状混合アニオン化合物（または複合アニオン化合物）を対象としてその電気的性質の研究に従事。2008 年 10 月より科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 研究領域「新規材料による高温超電導基盤技術」(TRiP) さきがけタイプ研究員。鉄系高温超電導体の電子磁気状態相図の研究に従事。2010 年 4 月より慶應義塾大学理工学部専任講師。2012 年 4 月より同准教授。主に超電導体の相図、線材の作製に従事。低温工学・超電導学会, 日本物理学会, 応用物理学会, 日本材料科学会, 日本磁気学会, アメリカ物理学会。博士（工学）。