

論文の内容の要旨

論文題目 次世代超伝導材料の設計と臨界電流特性の改善

氏名 上田 真也

現在、超伝導技術の応用は特殊な分野より徐々に広がりつつある。電気抵抗率がゼロで従来の金属導体に比べて桁違いに高い電流密度で通電しジュール熱も発生しないという大きなメリットを持ち、低損失で効率的かつ環境負荷が小さいという点から今後ますます期待される技術といえる。本論文では、従来材よりも冷却コストの低い高温における磁場下での作動を担える次世代超伝導線材として有望な銅酸化物超伝導体および金属系超伝導体に注目し、それらの磁束ピンニング機構の理解に基づく臨界電流特性の改善、さらに材料設計の研究について記した。基礎的研究と応用・実用化研究との密接な連携をとりながら超伝導材料の設計開発を行っている点が大きな特徴であり、(i) Hg(Re)系超伝導体の単結晶育成および物性評価、(ii) 高臨界電流密度特性を持つMgB₂バルクの作製という、大きく分けて2つの研究から構成される。

(i) Hg(Re)系超伝導体の単結晶育成および物性評価

Hg系超伝導体のHgサイトの一部をReで置換したHg_{1-x}Re_xBa₂Ca₂Cu₃O_y[HgRe-1223]は、高い臨界温度 $T_c \sim 135$ Kを保ったまま臨界電流特性が大幅に改善し、また化学的にも安定化されることが報告され[1]、高温、高磁場下での作動を目的とした次世代超伝導線材候補として一躍期待が高まった。しかしながら、Hg系超伝導体は、高温でHgが飛散して超伝導相が分解するため液相成長による単結晶育成が難しいため、不純物の影響がないmmサイズの単結晶を再現性よく育成できた例がこれまでになく、基礎物性はほとんど理解されていなかった。そこで本研究では、HgRe-12(n-1)n ($n = 2, 3, 4$)の単結晶育成を試み、精密な物性評価を通して、Reが磁束ピンニングや電氣的磁氣的異方性に及ぼす効果、Hg(Re)系超伝導体の磁気相図、CuO₂面の枚数の違いが物性に及ぼす影響、等の興味深い基礎物性を明らかにし、またそれらを通して材料としてのポテンシャルを明らかにすることを目指した。

単結晶育成は、石英管に封入して行う常圧におけるFlux法により行い、通常用いられる坩堝材(Al₂O₃, Y₂O₃など)からのAl, Yの不純物混入を避けるため、代わりにBa-Cu-O系のFluxに対して安定な高品質BaZrO₃タンマン管を研究室で開発して用いた。また、BaF₂添加によるFluxの融点を低下の工夫を行い、Fluxの仕込み組成、温度条件を様々に変えた結果、精密な物性測定が可能な ~ 1 mm角のHgRe-12(n-1)n ($n = 2, 3, 4$)単結晶育成に初めて成功した。HgRe-1223($n = 3$)単結晶における電気抵抗率測定による磁束格子の一次相転移の観測、また $n = 2, 3, 4$ の単結晶における詳細な磁化測定結果から、Hg(Re)系超伝導体について次のような知見が得られた。まず、キャリアドーブ状態がほぼオプティマルのHgRe-12(n-1)n ($n = 2, 3, 4$)はほぼ同じ異方性パラメータ $\gamma^2 \sim 1000$ を持つことが明らかとなった。ノンドープのHg-1223やHg-1234の $\gamma^2 \sim 2500$ と比べて異方性が大きく低下する理由は、 c 軸長の短縮(~ 0.2 Å)、およびRe酸化物の電気抵抗率の低さに由来する c 軸方向の電気抵抗率の低減によると考えられる。次に、Reドーブにより100 K以上の高温まで有効に働くピンニングセンターが導入されることが分かり、 H - T 相図からはReはランダムな点欠陥として働き、磁束ピンニング特性を改善することが示唆された。

Hg(Re)系超伝導体は材料としてのポテンシャルも高く、 $\text{Hg}_{0.75}\text{Re}_{0.25}\text{-1223}$ 単結晶は T_c が高いことを反映し、すでに実用段階にあるBi系やY系超伝導体と同じ温度で比べると、自己磁場でより高い臨界電流密度 J_c を示すことが分かった。さらに100 Kにおいても自己磁場の $J_c > 10^4 \text{ A/cm}^2$ 、不可逆磁場 $H_{irr} \sim 1 \text{ T}$ を示すことから、低磁場における高い J_c を活かした電流リードや送電線として液体窒素温度77 Kよりもはるかに高い温度領域における実用も可能と言える。

(ii) 高臨界電流特性を持つ MgB_2 バルクの作製

2001年に金属系超伝導最高の $T_c \sim 39 \text{ K}$ を持つことが発見された MgB_2 は[2]、液体ヘリウムを必要としない新金属超伝導材料候補であり、長いコヒーレンス長 $\xi_a(0) \sim 7 \text{ nm}$ を持つため永久電流回路の作製に有利、さらに材料コストが安いといった特長を持ち、特に冷却コストが低い $\sim 20 \text{ K}$ におけるMRI、マグレブなどへの4~5 Tの磁場発生応用が期待されている。ところが、長いコヒーレンス長に由来して上部臨界磁場 $H_{c2}(0) \sim 18 \text{ T}$ と低く、さらに有効なピンニングセンターを持たないために、20 Kにおける H_{irr} は $\sim 4 \text{ T}$ と低く、 J_c も磁場に対して単調かつ急激に低下する。そこで本研究ではまず不純物ドーブにより元素置換やナノスケールの欠陥の導入を試み、有効な磁束ピンニングの導入と上部臨界磁場の上昇の両面から臨界電流特性の改善を目指した。

各種元素や化合物のドーブ効果を手広く系統的に調べた結果、アルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩ドーブが $H_{c2}(0) \sim 30 \text{ T}$ まで上げ、磁束ピンニング特性も大幅に改善することを見出した。これはBサイトのC置換によるキャリア散乱の増大により ξ_a が短縮して H_{c2} が上昇し、また不純物による MgB_2 の粒成長の抑制が粒界密度を増やし、粒界ピンニングを増大させたためと考えられる。

さらに MgB_2 線材の高密度化による電流パスの増大からの J_c 特性改善を試みた。 Mg 、 B 粉末から通常の固相反応により MgB_2 を合成すると、原料粉末より MgB_2 の理論密度の方が高く、さらに自己焼結するため理論密度の50%にも達しない。そこで、 MgB_2 が相図上で不定比組成を持たないこと、 Mg が低融点金属であり 850°C においては $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ の高い蒸気圧を持つことを考慮し、金属管の中に Mg と B を分けていれ熱処理中に Mg の固相拡散により MgB_2 を合成する手法Powder-in-closed-Tube (PICT)-diffusion methodを開発した。この手法により常圧で簡便にほぼ100%の密度を持つ MgB_2 線材を得られるようになり、熱処理条件の最適化により20 K、自己磁場で非常に高い $J_c = 0.86 \text{ MA/cm}^2$ を達成した。これは従来法による低密度 MgB_2 バルクの J_c の2-3倍に相当する。高密度化による電流パスの増大と、 MgB_2 粒成長の抑制による粒界ピンニングの制御が同時に達成されたためと考えられる。さらに、PICT-diffusion methodを用い、同時に B_4C 、 SiC などの有効なドーパントを添加することで20 K、4 Tにおいても実用水準の $J_c > 10000 \text{ A/cm}^2$ を保つ線材が得られた。

本論文では共に T_c が高く、次世代実用超伝導材料として有望な Hg(Re)系高温超伝導体および MgB_2 超伝導体に注目し、Hg(Re)系高温超伝導体では良質な単結晶育成を行い、精密な物性測定を通してReドーブ効果やHgRe-1223が高温における広い用途に応用可能であることを明らかにした。一方、 MgB_2 超伝導体では、不純物ドーブによる臨界電流特性の改善、および新規な高密度バルク線材の作製手法である PICT-diffusion methodの開発に成功し、2つの手法を組み合わせることにより20 K、4 Tにおいてほぼ実用水準の臨界電流特性を持つ MgB_2 線材を得た。本研究によってこれら2つの超伝導材料はそれぞれ従来材では到達できない温度領域において応用に高いポテンシャルを持つことが示され、今後これらの広範な利用が期待される。

参考文献

- [1] J. Shimoyama, K. Kitazawa and K. Kishio, *Proc. 10th Anniv. HTS Workshop on Physics* (1996) 85.
- [2] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).