

科学技術庁

金属材料技術研究所

冷凍機冷却型の超伝導マグネット／
 室温で大きなプロトン伝導を示す物質／
 重い電子系化合物のメタ磁性転移／

実用化が期待される冷凍機冷却型のビスマス系超伝導マグネット

当研究所で開発されたビスマス系酸化物高温超伝導線材は、4.2Kでは30テスラの強磁界中でも十分高い臨界電流密度 J_c を示すため、強磁界発生マグネットの材料として極めて有望である。すでにこの線材を用いた小型マグネットが試作されており、その優れた特性が立証されている（金材技研ニュース 1994年No.5）。本線材の J_c は温度が上昇するとともに低下するが、約20Kまでの温度では実用上十分な特性を示し、今後より高い温度での利用も期待される。従来の超伝導マグネットは通常液体ヘリウムを用いて冷却しており、ヘリウムを扱う煩わしさや運転コストが高いことなどから、各種の電力機器に広く利用されるまでには至っていない。しかし近年冷凍機の発達により、20K前後の温度が比較的簡単に、かつ効率的に得られるようになってきている。これを用いて超伝導マグネットを冷却すれば、液体ヘリウムが不要で使いやすく、かつ経済的なマグネットが可能になり、各種の電力機器に利用されることが期待される。そこで当研究所では、ビスマス系線材を用いて冷凍機冷却型の超伝導マグネットを試作し、各種の励磁試験を行った。その結果、このタイプのマグネットが極めて有望であることが分かった。

マグネットは、当研究所が開発してきたデ IPP コート法を改良して作製したテープ状線材を用いて作製したものであり、昭和電線（株）との共同研究によって開発された。寸法は内径が60mm、外径が130mmである。図1に今回の実験システム全体を示す。左側の円筒形の装置が酸化物高温超伝導マグネットが収納されている冷凍機搭載のクライオスタットであり、右側の装置が冷凍機用のコンプレッサーである。マグネットは冷凍機の冷却ステージ上に設置されており、熱伝導により冷却される。

励磁試験の結果、運転電流がある値以下の場合には、電流端子部の発熱などによってマグネットの温度は若干上昇するが、その後一定となり、長時間運転が可能となることが分かった。運転電流がこの上限値を越えるとマグネット内部からも発熱が生じ、この発熱は冷凍機によって完全には吸収されないためにマグネットの温度は上昇

を続け、ついには熱暴走を引き起こしてマグネットは常伝導に遷移（クエンチ）する。この安定に運転できる上限の電流値は温度に依存し、温度が高くなるに従って低下する。この上限の電流値は、20Kでは95アンペアと大きく、用いた線材の臨界電流にはほぼ等しい。また、安定運転の上限電流値の80%まで電流を上げ、その後電流をゼロまで下げるといった試験を繰り返した結果、毎分約2テスラのかかなり速い励磁速度においても若干の温度上昇が観測されるがマグネットのクエンチまでには至らず、連続的な運転が可能なることが確認された。

今回の結果により、ビスマス系酸化物高温超伝導線材を用いた冷凍機冷却型マグネットが、磁界を利用する各種の電力機器に有望であることが明らかとなった。特に廃棄物処理などに用いられる磁気分離装置にこのマグネットを用いると、使いやすく高効率の装置ができると考えられ、資源の再利用や環境保全にも役立つことが期待される。そこで当研究所においては、ビスマス系酸化物高温超伝導体を用いた磁気分離装置のプロトタイプを開発するプロジェクトを立ち立て、現在これを積極的に推進している。

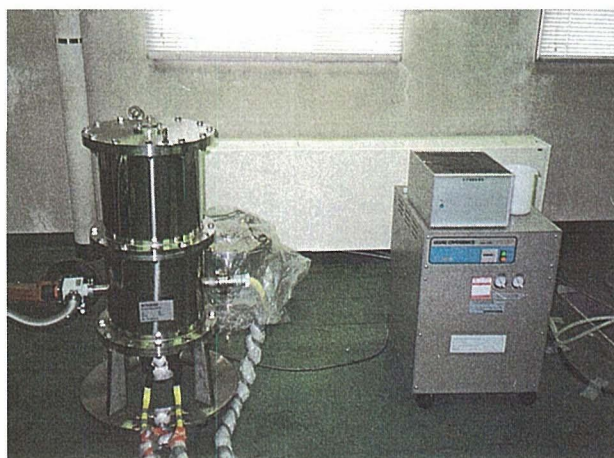


図1 冷凍機冷却型ビスマス系超伝導マグネットシステム

室温で大きなプロトン伝導を示す物質

— 各種アンチモン酸膜の作製 —

高いイオン伝導を示す物質は、燃料電池や各種ガスセンサーなどの材料として用いられている。例えば、安定化ジルコニアは、高い酸素イオン伝導を示し、古くから酸素ガスセンサーの固体素子として用いられてきた。また、室温で高いプロトン（水素イオン）伝導を示す物質は、小型で良好な性能をもつ水素ガスセンサーあるいは水蒸気ガスセンサー用材料として有望である。特にアンチモン酸 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は、水溶液中でリチウムイオンを選択的に吸着することで知られているが、室温でも高いプロトン伝導を示すことで注目されている。

アンチモン酸には、結晶構造の違いによって、立方晶、単斜晶及びアモルファスの3種類が存在する。従来のアンチモン酸のプロトン伝導に関する研究は、主に合成方法の良く知られている立方晶アンチモン酸について行われてきた。当研究所では、斜方晶及びアモルファスアンチモン酸を合成し、これらのプロトン伝導特性について研究を行ってきた（金材研ニュース1995 NO.4）。今回、(111) 方向に配向した立方晶アンチモン酸膜の作製に成功し、その膜が室温で大きなプロトン伝導を示すことが分かった。

(111) 配向アンチモン酸膜は、金属アンチモン粉末を過酸化水素水と100℃で反応させて得られた膜原料溶液から、スピニング法を用いて石英ガラス基板上に作製した。この膜の表面には、1辺が1 μm 以下の大きさの正三角形をした多数の立方晶アンチモン酸単結晶粒の{111}面が、写真に示されるように配列している。膜内部にも単結晶粒が一様に分布していた。膜の表面と内部

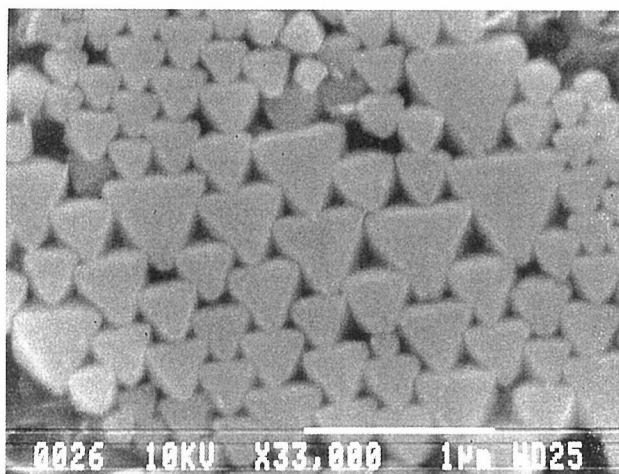


写真 立方晶アンチモン酸 (111) 配向膜表面のSEM写真

に存在する単結晶粒の大きさは、膜の最終加熱処理温度に依存し、加熱処理温度の上昇と共に増加する傾向を示した。

図に120℃で最終加熱処理した(111)配向アンチモン酸膜の電気伝導度の相対湿度依存性を示す。図には比較のために、当研究所で測定した立方晶アンチモン酸粉末のスラリー塗布膜の測定値も示した。どの膜の電気伝導度も相対湿度の上昇と共に増加し、電気伝導の担い手がプロトンであることを示唆している。また、各種アンチモン酸の電気伝導度の大小関係は、(111)配向膜>アモルファス膜>立方晶粉末スラリー塗布膜>斜方晶粉末スラリー塗布膜の順であった。(111)配向膜を除いて、この大小関係は、プロトン伝導のキャリアとなる水の濃度の大小関係と一致していた。他方、立方晶アンチモン酸は、水分子を内包できるチャンネル構造を有し、プロトンの移動は主にこのチャンネル内で起こっていると考えられる。従って、今回得られた電気伝導度の測定結果は、配向膜において規則的なチャンネルの配列が存在していることを示唆している。

最終加熱温度等の最適条件を選ぶことによって、実用化の一つの目安とされている $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の電気伝導度を有する配向アンチモン酸が作製できれば、将来、実用的なセンサー用材料として利用されることが期待される。

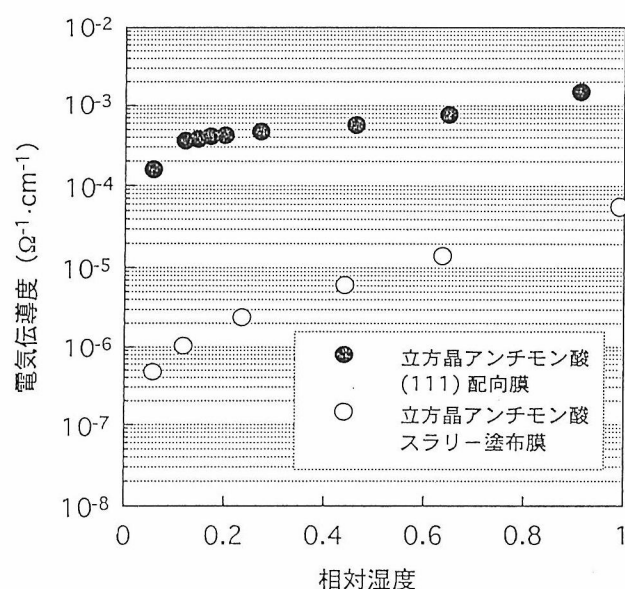


図 立方晶アンチモン酸 (111) 配向膜 (120℃処理) の20℃における電気伝導度の相対湿度依存性

重い電子系化合物のメタ磁性転移

— 20テスラ精密超伝導マグネットによる電子状態の研究 —

セリウム (Ce) やウラン (U) を含む金属間化合物の一部では、物質中を遍歴し電気伝導を担う電子が、あたかも通常の電子の何十倍も重くなっているかのように振る舞い、「重い電子系 (ヘビーフェルミオン) 物質」と総称され盛んに研究されている。これらの物質群で観測される興味深い現象の一つにメタ磁性転移がある。メタ磁性転移とは、物質に磁場を加えたときにある転移磁場を超えると、急激に磁化が増大する現象である。この現象は重い電子を生み出す機構と密接に結びついていて、重い電子系物質を理解するために本質的に重要な現象であると考えられている。

メタ磁性転移の前後の電子状態の変化を調べるのに最も有効な手法は、ドハース・ファンアルフェン効果である。これは、超低温で金属の磁化が磁場の逆数に対して周期的に振動する現象で、振動の周波数からフェルミ面の断面積を、また振動強度の温度変化から電子の有効質量を求めることができる。しかしながら、メタ磁性転移は高い磁場で起こるため、現在までわずかな研究報告しかない。当研究所においては、今まで比較的低い転移磁場 (7.7テスラ) を有する CeRu_2Si_2 に着目し、ドハース・ファンアルフェン効果の測定を行い、メタ磁性転移に伴う電子状態の変化を研究してきた。今回、最大磁場20テスラの超伝導磁石が設置されたのを機に、より高い転移磁場を持つウラン化合物にも研究の対象を広げることとし、東北大学と協力して UPd_2Al_3 のドハース・ファンアルフェン効果の測定を行った。この物質のメタ磁性転移磁

場は約18テスラで、転移磁場より低磁場でドハース・ファンアルフェン効果は、既に東北大グループにより詳しく報告されているが、転移磁場より高磁場側については今まで報告がなかった。

図1 (a) に UPd_2Al_3 の a^* 軸方向に磁場を加えた場合のドハース・ファンアルフェン振動を示す。興味深いことにこの方向では、図中 H_m と示した転移磁場より低磁場側ではドハース・ファンアルフェン振動は観測されないが、高磁場側では明瞭な振動が観測される。この振動に含まれる周波数成分を調べるために、横軸を磁場の逆数に取り直した振動波形にフーリエ変換を行った結果を図1 (b) に示す。 Δ (ラムダ) と Ξ (グザイ) の二つの基本周波数が識別できる。振動強度の温度変化を調べた結果、 Ξ 振動を引き起こす電子の有効質量は自由電子の31倍も重いことがわかった。これは、メタ磁性転移磁場以下で観測された最大の有効質量 (自由電子の45倍) に匹敵するものである。様々な磁場方位で観測された周波数を示したのが図2の黒丸である。比較のため、東北大グループによりメタ磁性転移磁場以下で観測された周波数を白菱形で示した。メタ磁性転移の上下で、観測される周波数が異なることがわかる。以上の結果より、 UPd_2Al_3 では、メタ磁性転移に伴いフェルミ面の形状は変化するが、重い電子状態が転移磁場以上でも存続することが明らかになった。今後、重い電子系物質のメタ磁性転移の統一的描像を得るために、より多くの物質で電子状態の変化を調べる計画である。

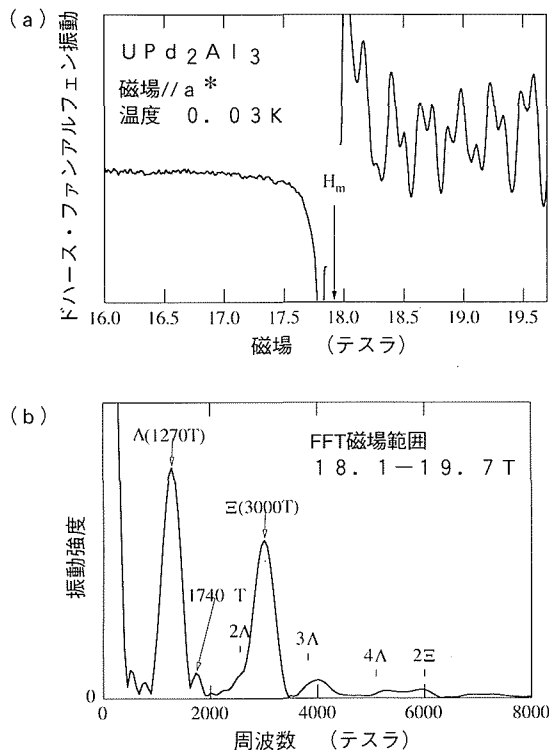


図1 (a) UPd_2Al_3 のドハース・ファンアルフェン振動
(b) 横軸を磁場の逆数に取り直した振動波形のフーリエスペクトル。

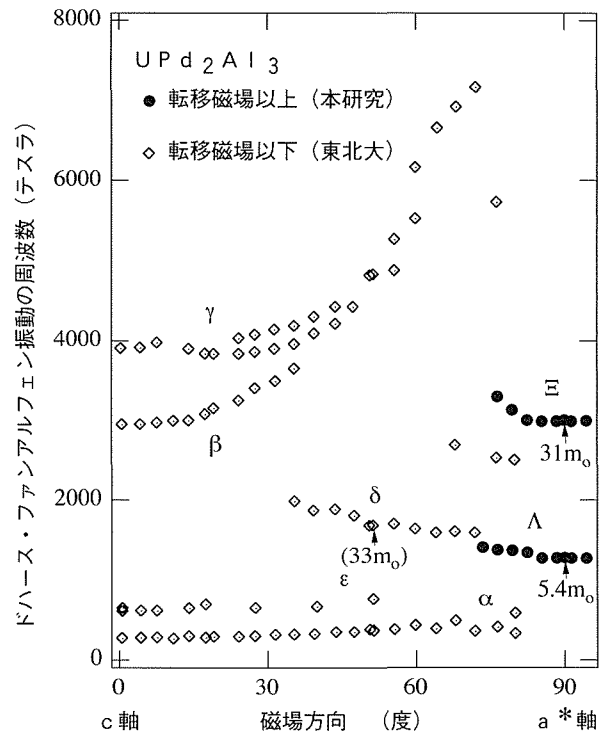


図2 ドハース・ファンアルフェン振動の周波数の磁場方位依存性。メタ磁性転移磁場以下のデータは東北大による。

◆短 信◆

●人事異動

平成9年7月1日

出 向 科学技術庁 武藤英一
(企画室総括研究企画官)

配 置 換 企画室総括研究企画官 細川洋治
(科学技術庁)



特許速報

●登 録

発明の名称：ドライエッチング方法

登 録 日：平成9年7月25日

登 録 番 号：特許第2677321号

発明者氏名：中谷功

概 要：アンモニア (NH₃) またはアミン酸ガス等の含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素 (CO) ガスを反応ガスとして用いるドライエッチング法。

発明の名称：荷電粒子ビームガイド

登 録 日：平成9年8月29日

登 録 番 号：特許第2690039号

発明者氏名：吉原一紘 他2名 (工業技術院との共有特許権)

概 要：荷電粒子ビームガイドは、管状の絶縁体と該絶縁体の内壁及び外壁をそれぞれ覆って形成された内側高抵抗皮膜及び外側高抵抗皮膜を具えており、荷電粒子ビームをまわりの電位勾配に対して斜入射させても偏向せずに直進させる荷電粒子ビームガイド。

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)59-2045(企画室直通)
FAX (0298)59-2049

通巻 第465号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成9年8月発行
細 川 洋 治
企画室普及係
前 田 印 刷 株 式 有 限 公 司
茨城県つくば市東新井14-3