

論文内容の要旨

【本研究の背景と目的】

希土類系高温超伝導体は、液体窒素温度を超える高い臨界温度を持ち、高温高磁場下において優れた臨界電流特性を示す。この物質群は、超伝導を担う CuO_2 面とキャリアを供給する 1 次元チェーンが c 軸方向に堆積した異方的結晶構造に由来して、 CuO_2 面内方向と垂直方向の間に高い電氣的・磁氣的異方性を持つ。このため、実用超伝導線材として求められる臨界電流密度 (J_c) の実現には、この CuO_2 面の向きを揃えた c 軸配向が必要であり、さらに、高温超伝導の場合、結晶粒間の接合角度の増加が J_c の著しい低下をもたらすことから、 CuO_2 面内 (a, b 軸) の結晶整列も必要となる。すなわち、希土類系高温超伝導体の実用的臨界電流の実現には、三軸結晶配向プロセスの導入が不可欠である。現在、この三軸配向技術として、エピタキシャル結晶成長による薄膜法や溶融凝固法が用いられている。

近年、新たな結晶配向技術として、強磁場を用いた配向技術がある。結晶磁気異方性を持つ結晶に対し、熱エネルギー由来のランダム運動や摩擦などの物理的な障害に打ち勝つ磁気配向エネルギーを与えると、静磁場では、磁気トルクを受けた磁化軸が外部印加磁場方向に揃うように配向する。この原理をもとに、これまで、静磁場による第一磁化容易軸の一軸配向、回転磁場による磁化困難軸の一軸配向、静止と回転を繰り返すことで磁化容易軸と磁化困難軸の同時配向を実現する回転変調磁場による三軸配向が報告されている。磁場配向は、室温で配向組織の形成が可能な材料プロセスであり、エピタキシャル結晶成長技術に求められる緻密な温度制御や、高配向基板などの高価なテンプレートも不要である。また、膜厚増加に伴う配向度・ J_c 低下という、既存技術としてのエピタキシャル薄膜成長の課題は厚みと高配向度が両立する磁場配向法で解決できる可能性がある。

【本論文の要旨と構成】

本論文は、回転変調磁場を利用した希土類系高温超伝導三軸配向セラミックス作製に関して物質科学的・磁気科学的必要条件を明らかにし実証する実験的研究である。本論文では、三軸結晶配向手法としての磁場配向法に着目し、新規の高温超伝導材料作製基盤技術の構築を目的として、希土類系高温超伝導体の三軸磁場配向体の作製を行った。対象物質として、双晶の生成がなく、三軸磁気異方性が明確に定義できる $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (RE: 希土類元素, RE124) を選択した。この RE124 をフラックス法から単結晶育成を行い、単結晶の育成に成功した RE124 (RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) から、それぞれ三軸磁場配向体を作製した。配向体各面に配向した軸から磁化軸の関係を、配向度の変化から定量的な三軸磁気異方性を評価した。さらに、この結果をもとに、希土類種の選択を行い、Er124 三軸配向セラミックスを作製し、印加磁場強度・回転速度・磁場回転方法の検討から、分散媒の粘性・結晶粒の粒径に応じた印加磁場方法を選択することで、低粘性分散媒下でも面内配向度約 10° の高配向セラミックス作製を実現させるに至った。本論文の知見は、下地基板や精密温度制御を要しない低コストな高配向性バルク材および厚膜線材の製造基盤技術として、工学的な貢献が期待できる。

本論文は 6 章から構成され、以下に本論文の構成について述べる。

第 1 章は序論であり、本論文の背景を概説する。はじめに、超伝導現象の定義及び超伝導物質全般に共通する特徴と性質について述べた後、高温超伝導物質の特徴と性質、現在の高温超伝導材料の製造作製技術及び、その課題について説明する。これを踏まえ、各種磁場配向法の原理及び、磁場配向の物質側制御指針としての磁気異方性、希土類の持つ 1 イオン磁気異方性について述べ、本研究の目的及び方針を示す。

第 2 章では、本論文の実験方法・評価方法について述べる。具体的には、フラックス法による RE124 単結晶育成法、育成した RE124 単結晶の結晶粒径の制御及び評価方法、スラリーの調製方法、磁場配向を進める上で重要となる伝導冷却式超伝導マグネットを用いた試料回転方式の回転変調磁場の発生方法、配向試料の配向度及び超伝導特性の評価法を説明する。

第 3 章では、磁場配向を行うために選択した高温超伝導物質である RE124 相の合成について述べる。回転変調磁場による三軸配向の実現には、対象物質が三軸磁気異方性を有することが必要条件である。このため、本論文では、希土類系銅酸化物高温超伝導体の中でも、双晶の生成がなく、結晶軸に沿った三軸方向の磁気異方性が明確に定義できる RE124 が好ましいことを示し、実際に RE124 相についてフラックス法による単結晶育成を大気圧下の様々な温度条件下で行い、RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb についての RE124 単結晶育成条件につ

いて説明する。

第4章では、第3章で述べた RE124 (RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) 単結晶粉末を用いて、回転変調磁場下・エポキシ樹脂中でのエポキシ樹脂中三軸磁場配向について述べる。磁場配向に必要な磁場エネルギーは、印加磁場の他に結晶磁気異方性と結晶粒径によって決定される。すなわち、結晶の持つ物質定数としての磁気異方性が配向磁場を決定する支配的因子となる。これを踏まえ、配向制御因子として、希土類の1イオン磁気異方性による三軸磁気異方性に着目し、各種 RE124 の三軸磁場配向を試み、磁化軸及び配向度を明らかにした。これらの磁化軸の関係から、4f 電子の軌道の形状と磁化軸の方位を表す二次のスティープンスファクターの正負の符号が、重希土類系においては一致し、軽希土類系では必ずしも一致しないこと、加えて、粒径を揃えた粉末試料から、印加磁場に応じた配向度の変化より配向に必要な境界磁場を決定し、磁気異方性を定量化することで、三軸磁気異方性が希土類種に依存することを明らかにした。

第5章では、エポキシ樹脂を用いた高粘性媒体中での三軸磁場配向の原理証明から得た知見を、スラリーを用いた低粘性分散媒中での三軸配向セラミック作製へ展開する。磁場中スリップキャスト法を用いた低粘性分散媒中の三軸磁場配向では、試料（スラリー）の間欠回転に完全同期できず、特に静止工程において、回転工程で受けた粒子の慣性力が、新たな配向度の低下要因となっていることを明らかにした。

第一に、慣性力の抑制による配向度の向上を目的として、異なる二種類の磁場中試料回転方式を用いて三軸配向体を作製した。三軸配向セラミック作製実験用の対象物質としては、第4章までの結果から、超伝導 CuO₂ 面が磁場回転方向に対して平行方向に整列し、かつ高い三軸磁気異方性を持つことが明らかとなっている Er124 を選択した。分散媒の粘性が高い場合には、粒子の回転運動による慣性力は抑制され、配向の阻害要因とならない。このため、第4章までの原理証明では、一方向へ回転と静止を繰り返す間欠回転磁場を用いて行ってきたが、ここで新たに、静止時間を設けず、回転中心から左右それぞれの方向に回転を繰り返す、首振り式の回転変調方法を導入することで慣性力の抑制を試みた。二種類の回転変調磁場を用いて三軸配向試料を作製し、配向度の変化を調べることで、磁場回転方法の優位性を比較した。慣性力を低減させる首振り式の回転変調方式において作製した三軸配向セラミックは、一方向の回転変調方式において作製した三軸配向セラミックよりも相対的に高い配向度を示し、首振り式の回転変調方式での優位性が明らかとなった。

第二に、首振り回転方式の回転変調磁場を用いて、回転速度、回転角度の変化に伴う配向度の変化について調べ、低粘性分散媒で、より高配向度を実現する回転条件を明らかにした。最も高い配向度を示した回転変調磁場条件を踏まえ、スラリーを構成する結晶粒サイズ及び分散媒の粘性を変数としてさらなる高配向化を進めた。これら一連の結果により、面内配向度が 10° 程度の高い配向度を示す配向セラミック作製に成功し、これらの超伝導特性についても評価した。

第6章では、本論文で得られた希土類の磁気異方性と三軸配向セラミック作製に関する知見を総括した。