

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18606

研究課題名（和文）室温超伝導観測を実現するための超伝導磁束-電圧変換システムの開発

研究課題名（英文）Development of magnetic flux - voltage transformer for magnetic studies on room-temperature superconductors

研究代表者

美藤 正樹（Mito, Masaki）

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60315108

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：超伝導量子干渉素子（SQUID）を用いた磁束計は世界中に普及している。本研究では、高圧力環境で利用可能な「SQUIDを用いた微小磁気信号検出方法」の開発を追求した。最終ゴールは、圧力誘起室温超伝導の検出に対応することであるが、高温超伝導SQUIDの利用には磁束-電圧変換に常伝導磁束電圧変換を採用するしかない。しかし、そのためには常伝導磁束電圧変換の特性を十分に理解する必要がある。そこで、低温超伝導SQUIDを用いた超伝導磁束電圧変換を参照データにして、低温超伝導SQUIDを用いて、常伝導磁束電圧変換の効率を徹底的に検証した。最終的に、高温超伝導SQUID用の検出コイルのプロトタイプを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体ヘリウムの供給不足の中、液体窒素を用いた磁気測定システムの構築は、地方大学の物性研究者の多くが待ち望む技術課題である。しかし、そこでは、いかに効率よく磁束を電圧に変換できるかがポイントになる。SQUIDを用いた技術開発はハードルが高い分野であり、誰かが試行錯誤の状況を公にし、次なるステップアップにつなげるための題材を提供することは学術的・社会的に意義がある。

研究成果の概要（英文）：The final goal of our research is to develop the magnetometer system using transformation system from magnetic flux to voltage, based on high-temperature superconducting quantum interference device (SQUID). Thus, first, we have developed the magnetometer using superconducting transformation system from magnetic flux to voltage, based on low-temperature SQUID, and afterward have developed that using normal-conducting transformation system based on low-temperature SQUID. Consequently we have proposed the prototype of a high-temperature SQUID magnetometer. There we have designed the detection coil system made of metallic Cu wire that will be coupled with high-temperature SQUID.

研究分野：高圧物性

キーワード：高圧実験 磁気測定 超伝導干渉素子 磁束電圧変換

1. 研究開始当初の背景

通常、電気抵抗は試料に電極を着けて接触型で測定を行うのに対して、磁化は検出コイルを用いて非接触で測定することが出来る。例えば、高圧力下で超伝導状態を特定しようとした場合、電気抵抗測定では、電極間で電気が流れやすいパスの情報を優先的に検出するのに対し、磁化は測定試料全ての情報を同じ重みで検出し、超伝導の体積分率を評価することが出来る。磁化は示量性の物理量であり、試料体積を小さくすると磁化の大きさも小さくなる。高圧力で磁化を測定する時、試料サイズをそのままに加圧装置の大きさを大きくし荷重を大きくするか、加圧装置の大きさをそのままに試料サイズを小さくするかになる。低温実験と組み合わせ場合、後者の方法が有利であり、ダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell: DAC)を用いると 10 GPa を超える高圧下での実験が可能になる。しかし、磁気測定感度の問題から、全ての磁性体が 10 GPa 以上の環境下で測定対象になるわけではない。低温高圧環境下での物性実験での磁気測定方法としては、“電磁誘導を用いた方法”と“超伝導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interference Device: SQUID)を用いた方法”があるが、検出感度としては後者が前者を凌駕する。

研究代表者のグループでは、過去、DAC と SQUID を融合した低温高圧力下精密磁気測定システムを世界のグループに先駆けて開発し、強磁性体や超伝導体といった磁気信号が大きな物質群に対して先駆的な実験を実施してきた【ここでは、“測定方法 1”とよぶ】。例えば、強磁性体では、鉄、ガドリニウムから始まる 6 つのランタノイド系強磁性金属、希土類化合物、遷移金属を含む分子磁性体などを研究対象とした。多くの物質は、高圧力下において磁気相互作用の低下、グレインサイズの減少、結晶構造のアモルファス化などが要因となり、磁化が検出感度以下になり、磁性消失を示唆する結果になる。つまり、高圧力下での磁化を追跡する実験では、更なる測定感度の向上を必要とする。そこで、図 1 に示すようなコイルを振動させ、検出コイルを貫く磁束を周期変化させ、SQUID を用いて検出する「コイル信号型 SQUID 磁束計」に、中型 DAC をセットし、前期手法の 2 桁増しの精度で電圧の変化として磁化を検出できる方法も当研究室で確立してきた【ここでは、“測定方法 2”とよぶ】[1]。

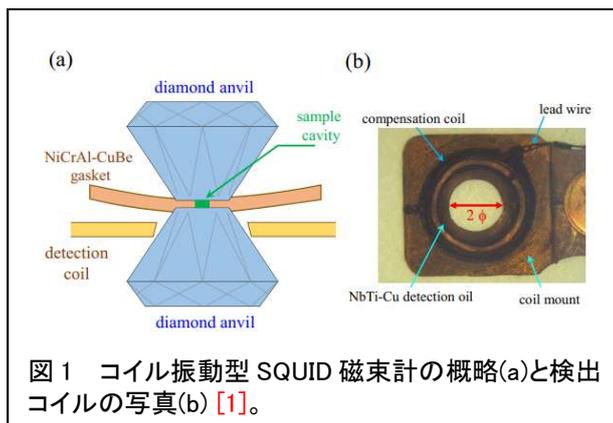


図 1 コイル振動型 SQUID 磁束計の概略(a)と検出コイルの写真(b) [1]。

しかし、この 10 年間のヘリウムを取り巻く市況の急激な悪化は、地方大学での低温実験に壊滅的な影響を与えた。結果的に、液体ヘリウムやヘリウムガスをを用いた低温実験は旧帝大規模の大学でのみ実施できる実験になり果てた。

今、我々が推し進めようとしている開発研究は、「ヘリウムを用いずに、高圧環境下でいかに磁化を測定するか?」という問題を解決する測定技術を開発することである。しかし、電磁誘導方式を使う旧来の検出コイルの小型化に集約される安易な方法ではなく、扱いが困難ながら開発の余地がたくさん残されている SQUID と向かい合いながら問題を解決していこうとする試みである。

本研究の着想のきっかけは、測定方法 2 の立ち上げを行っていた際、図 2 に示す S1, S2 の超伝導接続が不十分で測定感度が極めて不十分な時の経験に端を発する。図 2 の磁化⇒電流変換回路の接続が超伝導接続になっているときには、そこには超伝導電流が流れ、SQUID を用いて大きな電圧変化として磁化変化を取り出すことが出来る(回路がどこでも超伝導になっていることから**超伝導磁束変換方式**とよぶ)。しかし、前述のトラブルの時のように S1, S2 の超伝導接続が甘

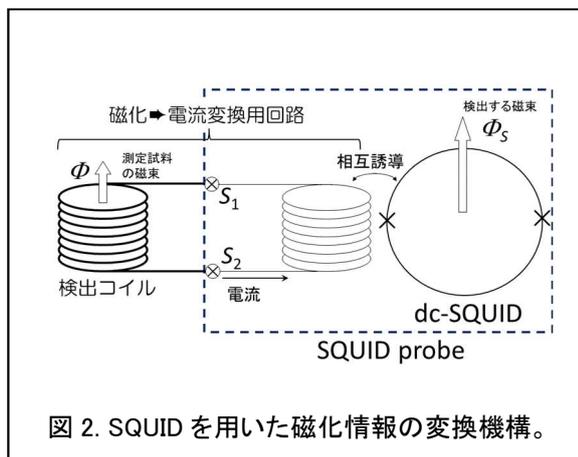


図 2. SQUID を用いた磁化情報の変換機構。

いと超伝導磁束変換型 SQUID 磁束計として機能しない。しかし、試料の磁化が連続的に変わるようなとき、例えば交流磁場を印加するか、温度を速いスピードで変化させたときには、磁気異常を検出することが出来る。この時は、磁化⇒電流変換回路には誘導電流が流れていることになる (dc-SQUID の場合、交流磁場の印加は結果的に SQUID に外乱を与えることになり、SQUID のチューニングに影響を与えるので、私は成功したことはない)。

現在、基礎物性測定装置として市場に出回っている SQUID 磁束計は全て Nb や Nb を含む金属間化合物を用いたものである。しかし、銅酸化物超伝導体が発見されたのち、それを用いた SQUID の開発も行われており、実際、非破壊検査等の分野で液体窒素を用いた仕様で試験的に使われている。では、どうして銅酸化物超伝導体を用いた SQUID が基礎物性測定装置として普及していないのかと言うと、磁化⇒電流変換回路の S1 と S2 での超伝導接続が技術的に成功していないからである (超伝導線は半田付けできない)。

2. 研究の目的

本研究課題は、非破壊検査等で使用されている銅酸化物製 SQUID 素子を基礎物性測定装置に使用すべく、誘導電流由来の磁気情報変換 (回路の一部が常伝導になることから常伝導磁束変換方式とよぶ) をコイル振動型磁束計における情報取り出し技術と融合し、液体窒素で SQUID を動作させ、77K から 400K 以上の温度域で機能する基礎物性測定装置開発のための基盤技術を開発することである。

- (1) 常伝導磁束変換方式と超伝導磁束変換方式の感度の違いを定量化するために、ひとまず Nb および NbTi を用いた低温 SQUID を用いて検証する。コイル振動型磁束計で我々が用いている圧電素子を我々はおよそ 170Hz で駆動させている。そこで、超伝導磁束変換方式の特性と 170Hz での常伝導磁束変換方式の特性の違いを検証する。
- (2) コイル振動型磁束計で我々が用いている圧電素子は 200 Hz 以上でも振動させることが出来る。そこで、非破壊検査等で使用されている銅酸化物製 SQUID 素子を 200Hz 付近の超伝導磁束変換方式で使用するときを想定し、検出コイルの仕様の最適化を行う。

3. 研究の方法

(1) 低温 SQUID を用いた常伝導磁束変換方式の検証実験

- ① 参考実験として超伝導磁束変換方式で $P = 0$ GPa での Pb の超伝導転移測定
- ② 常伝導磁束変換方式を用いた $P = 0$ GPa での Pb と Er の磁化測定
- ③ 常伝導磁束変換方式を用いた $P = 30$ GPa での $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系永久磁石の磁化測定

(2) 高温超伝導 SQUID 製コイル振動磁束計用の検出コイルの設計

- ① 銅酸化物製 SQUID 素子を 200Hz 付近の常伝導磁束変換方式で使用するための検出コイルの仕様最適化

4. 研究成果

(1) ① 低温 SQUID を用いた超伝導磁束変換方式での $P = 0$ GPa での Pb の超伝導転移測定

図3に超伝導磁束変換方式での Pb の磁気信号を示す。サンプルの体積は $0.10 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$ であり、地球磁場以下でも Pb の超伝導信号の測定が可能で、外部磁場 $H_{\text{DC}} = 0.10$ Oe の磁場では S/N 比が 3 のレベルで測定できた。参考までに、市販の SQUID 磁束計を使って、同じ試料、同じ磁場で DC 測定を試みたが測定できなかった。そこで、両方法での測定が可能な $H_{\text{DC}} = 30$ Oe において S/N を比較し、VCM の測定精度を評価したところ、磁化率で $1 \times 10^{-9} \text{ emu Oe}^{-1}$ の値が算出された。

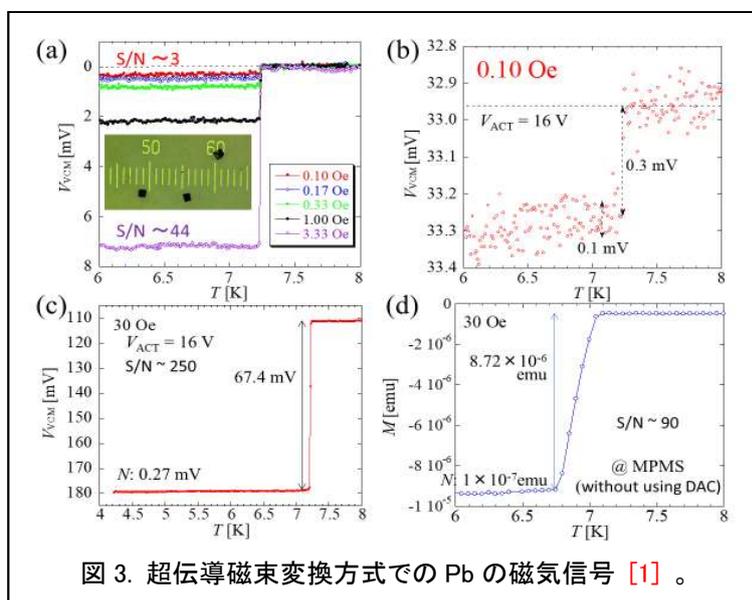


図 3. 超伝導磁束変換方式での Pb の磁気信号 [1]。

② 低温 SQUID を用いた常伝導磁束変換方式での $P = 0$ GPa での Pb と Er の磁化測定

図 2 の S1 と S2 の接続を常伝導接続にしたときの最も S/N の良い実験データを得ることが出来たときの例を図 4 に示す。Pb の信号は超伝導磁束変換方式の際のそれと比べると 3 桁以上信号強度が小さいことが分かった。

また、ランタノイド系強磁性金属の一種である Er の強磁性信号も 20 K 以下に観測することが出来た。

測定日を変えて同じセッティングで実験した際には信号強度は 1/4 になった。圧力を変えていく系統的实验を進める際には信号強度の比較ができるように、参考物質（たとえば Pb のような超伝導物質）の信号が必要である。

この後、この常伝導磁束変換方式で 6 GPa の圧力をかけた実験を行ったが、Pb の信号は観測できたものの、Er の磁気異常を高い確度で観測できたとは言い切れなかった。

図 5 に信号強度を大きくするために、ガスケットに Co 箔を配置し、試料空間に地球磁場以上の有限磁場を用意した場合の Pb の超伝導信号を示す。Co 箔を配置しないと比べて、5 倍以上の信号強度を確認することが出来た。常伝導磁束変換方式による信号検出能力のデメリットを残留磁場の増強によってある程度補強することはできた。しかし、その後何度か同様の実験を行ったが、図 5 の結果がチャンピオンデータであった。

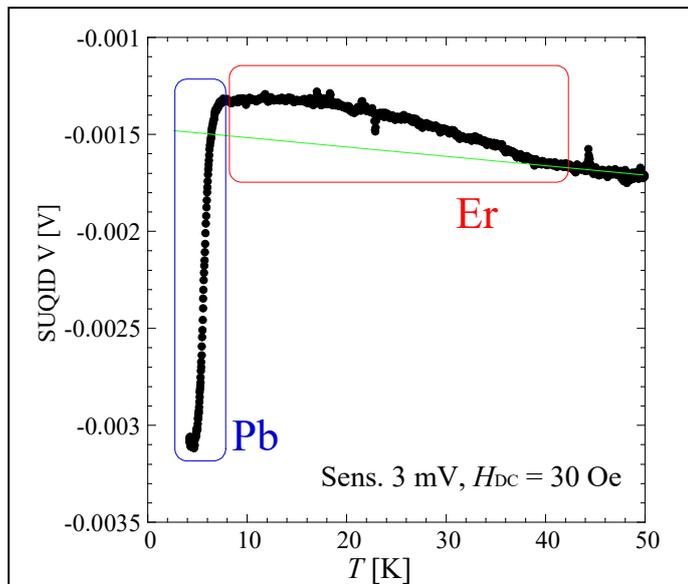


図 4. 常伝導磁束変換方式での Pb と Er の磁気信号。

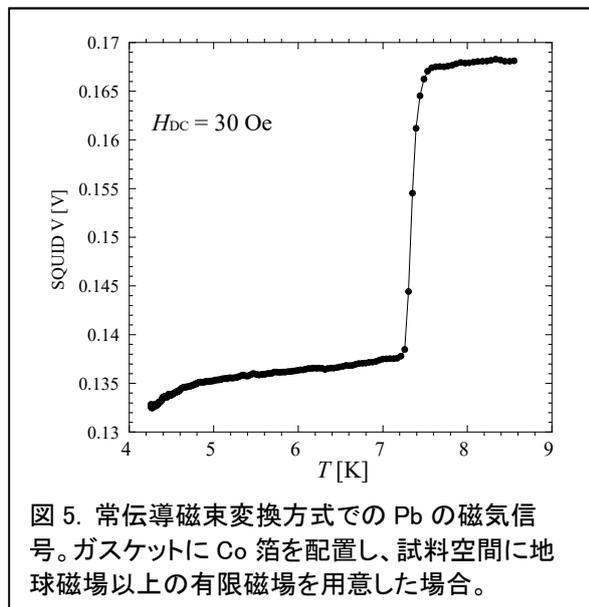


図 5. 常伝導磁束変換方式での Pb の磁気信号。ガスケットに Co 箔を配置し、試料空間に地球磁場以上の有限磁場を用意した場合。

③ 低温 SQUID を用いた常伝導磁束変換方式における $P = 30$ GPa での $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系永久磁石の磁化測定

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系永久磁石は常圧で 600 K 付近にキュリー点をもつ。高圧下ではこのキュリー点が減少する。そこで、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を用いて、50 K 以下の温度域で常伝導磁束変換方式の特性を評価するために、約 30 GPa の圧力を印加する環境を用意した。30 GPa を発生させるためにはガスケットの材質を吟味し、かつ型押しをする必要があり、試料空間が上述の実験の半分以下になる。30 GPa の高圧下で 50K 以下でも大きな信号を有し、特徴的な磁気異常を見せてくれる物質は限定される。以上が、高圧力発生環境下での常伝導磁束変換方式の検証に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を採用した理由である。図 6 に 30.6 GPa における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の直流磁化の温度依存性を示す。この結果は、高圧力下磁気測定に、常伝導磁束変換方式の SQUID 磁化測定が有益であることを示唆する。

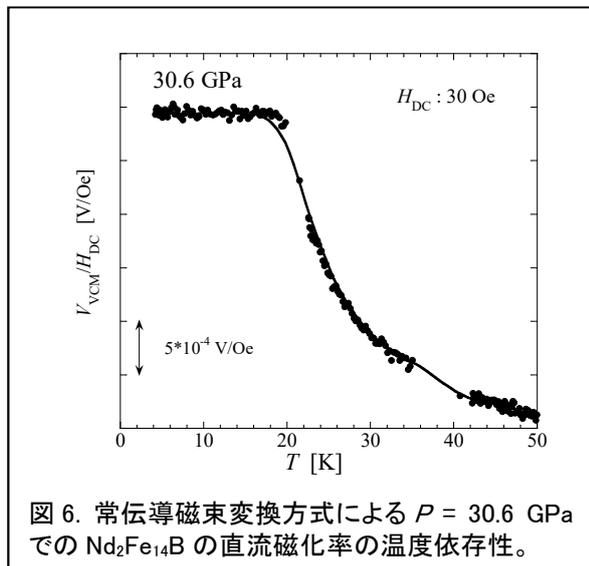


図 6. 常伝導磁束変換方式による $P = 30.6$ GPa での $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の直流磁化率の温度依存性。

(2) 高温超伝導 SQUID 製コイル振動磁束計用の検出コイルの設計

SUSTEC 製の高温超伝導体製 SQUID を導入した。その SQUID を動かすために、マグニコン社製 DC-SQUID 用フィードバックエレクトロニクスを導入した。

コイル振動型磁束計ではコイルを 200 Hz レベルの振動数で振動させるため、200 Hz 以上での周波数帯域で磁束を効果的に検出するコイル仕様を計算し、銅製のコイルを試作した。

SUSTEC 製高温超伝導体製 SQUID とマグニコン社製 DC-SQUID 用フィードバックと試作した銅製コイルを用いて、周波数を変数とした磁気信号検出特性を観測した。図7に0.2Φ 50巻き（緑色）、0.2Φ 25巻き（青色）、0.1Φ 50巻き（赤色）の銅製コイルの磁気信号特性を表すが、0.2Φ 50巻きでさえカットオフ周波数は800 Hzであり、性能の向上を第一とするならば部分的にでも銅酸化物超伝導線材を使用すべきと考える。現在、銅酸化物超伝導線材を用いたコイルの試作検討とともに、クライオスタットの製作ならびに改良を進めている。

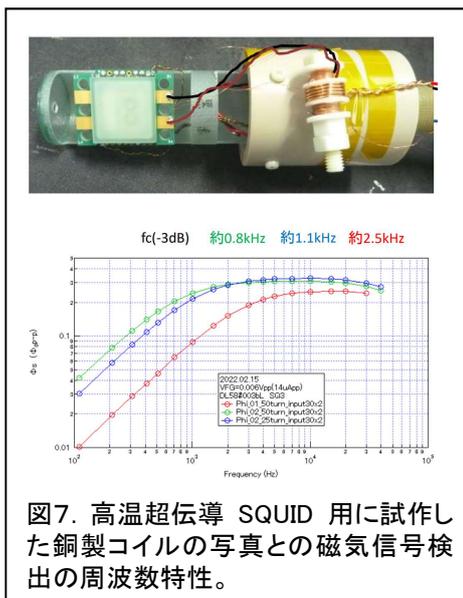


図7. 高温超伝導 SQUID 用に試作した銅製コイルの写真との磁気信号検出の周波数特性。

引用文献

- [1] 美藤 正樹, “超伝導量子干渉素子を用いた高圧力下磁気測定”, 高圧力の科学と技術 **32**, 138-146 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 美藤正樹	4. 巻 32
2. 論文標題 超伝導量子干渉素子を用いた高圧力下磁気測定	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 高圧力と科学	6. 最初と最後の頁 138-146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masaki Mito, Hirotaka Kondo, Taiki Arase, Kunihiko Irie, Seishi Takagi, Hiroyuki Deguchi, Takayuki Tajiri, and Mamoru Ishizuka	4. 巻 104
2. 論文標題 High-pressure magnetic properties of antiferromagnetic samarium up to 30 GPa using a SQUID-based vibrating coil magnetometer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54431
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.054431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 荒牧武生, 美藤正樹
2. 発表標題 超小型ダイヤモンドアンビルセルとSQUID磁束計を用いた Liの高圧力磁気測定
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------