

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04403

研究課題名(和文)高温超伝導SQUIDビーム電流計によるアスタチン211生成収量の高精度測定

研究課題名(英文) High-precision measurement of the production yield of 211-astatine by high-temperature superconducting SQUID beam ammeter

研究代表者

渡邊 環 (Watanabe, Tamaki)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器科学研究センター・特別嘱託技師

研究者番号：30342877

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、最先端のがん治療薬として注目を集めているアスタチン211の生成収量を、非破壊・高精度で測定するため、高温超伝導SQUIDビーム電流計を開発することである。SQUIDとは、脳磁や心磁の測定に利用されている超高感度磁気センサーである。本研究では、(1)ビームが通過する際、マイスナー効果によって誘起される遮蔽電流を効率よくSQUIDに伝達する高温超伝導ピックアップループと、(2)超伝導体の完全反磁性を利用した超伝導磁気シールドの開発を行い、製作の実現に成功した。これらの製作は、高温超伝導体としてBi2212相とBi2223相の二通りの手法で研究を続けてきた成果による。

研究成果の学術的意義や社会的意義

RI(放射性同位元素)は、基礎科学研究分野に留まらず、医療や産業など様々な分野において、すでに私達の身近で利用されている。特に近年、最先端のがん治療薬として、 α 線を放射する短寿命放射性同位元素であるアスタチン211(^{211}At)が注目を集め、実用化が進められている。この製造量と質を正しく見積もるためには、加速されたビームの電流とエネルギーの高精度な測定は極めて重要である。高温超伝導SQUIDビーム電流計は、非破壊・リアルタイムでの測定が可能であり、 ^{211}At をはじめとしてRI製造に於ける生成収量の精度向上に寄与する。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a high-temperature superconducting SQUID beam current meter for the nondestructive and accurate measurement of the production yield of Astatine 211, which is attracting attention as a cutting-edge cancer drug. A SQUID is an ultra-sensitive magnetic sensor used to measure magnetoencephalography and magnetocardiography. In this study, we have developed and successfully fabricated (1) a high-temperature superconducting pickup loop that efficiently transfers the shielding current induced by the Meissner effect to the SQUID when the beam passes through it, and (2) a superconducting magnetic shield that utilizes the perfect diamagnetism of superconductors. These successful results are attributed to continued research on two different methods of high-Tc superconductors, the Bi2212 and Bi2223 phases.

研究分野：ビーム物理学

キーワード：高温超伝導 SQUID ビーム電流計 非破壊計測 アスタチン211

1. 研究開始当初の背景

加速器で加速されたビームの電流を、非破壊で高精度に測定するために SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) を用いた、SQUID ビーム電流計の開発が行われてきた。SQUID とは、脳磁や心磁などの測定に利用できる超高感度磁気センサーである。加速されるビームが重イオンや反陽子の場合は、陽子や電子の場合に比べて、100 万分の 1 以下の微弱なビーム電流を測定する必要があるため、従来の技術では非破壊測定が困難であった。この微弱なビーム電流を非破壊で測定するため、液体ヘリウム温度で動作する低温超伝導 LTc (Low Critical Temperature) SQUID を用いた SQUID ビーム電流計が開発され、実用化に至っている。しかしながら、LTc SQUID 電流計は、限られたスペースの加速器で使用するには大型であるため、代表研究者は装置の小型化とランニングコストの低減を目指して、世界に先駆けて液体窒素で動作する高温超伝導 HTc (High Critical Temperature) SQUID ビーム電流計の実用化に成功し、特許登録を得ることができた。

一方、HTc SQUID ビーム電流計は、高分解能化が課題として残されていたため、ビームが作り出す電磁場から得られる信号と、外部環境から受ける雑音、即ち信号対雑音比に焦点を当て、測定分解能を解明する研究を進めてきた。課題番号 15K04749 (2015~2018 年)の研究に於いては、理論式を用いたモデル計算を行い、ビームの模擬電流と HTc SQUID を用いた実験では、計算値と計測値とが良く一致し、モデル計算の正しさを実証した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、最先端のがん治療薬として注目を集めているアスタチン 211 の生成収量を、非破壊かつ高精度で測定するために HTc SQUID ビーム電流計を開発することである。本研究では、ビームが通過する際、マイスナー効果によって誘起される遮蔽電流を、効率よく SQUID に伝達する HTc ピックアップループの開発を進め、その製作の実現を目指す。この HTc ピックアップループは、超伝導体の完全反磁性を利用するため、超伝導磁気シールドを兼ね、外部磁場を排除する役割を果たす。これらの製作として、Ag 基板へ高温超伝導体 Bi2212 相を溶融する手法と、MgO 基板上へ高温超伝導体 Bi2223 相を焼成する二通りの手法を選択した。高温超伝導体の臨界温度 T_c は、液体窒素温度 77K 以上であり、マイスナー効果による十分な磁気シールドの必要性から、臨界電流密度 J_c も高い必要がある。これらの性能を実現するために、高温超伝導体形成時の最適な温度、アニーリングの効果、基板と高温超伝導体との密着性を得ることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

高分解能化を目指し、新規に考案した HTc ピックアップループを図1に示す。図1(a)に示すように、ビームが HTc ピックアップループ内を通過すると、マイスナー効果によって HTc ピックアップループ上に遮蔽電流が流れる。遮蔽電流は高透磁率コアの周りを一周して流れるので(図1(b)参照)、遮蔽電流が作り出す磁束を効率よく捕捉し、更に高透磁率コアは HTc SQUID の入力コイル内を貫通しているため、磁束を高効率で HTc SQUID に伝達できるように設計した。

基板上に形成する高温超伝導体の特性評価は、(1)走査型電子顕微鏡による表面画像の観察、(2) X 線解析法による結晶構造の解析、(3) SQUID 式磁気特性測定装置を用いた臨界温度 T_c と臨界電流密度 J_c の測定によって行う。

課題番号 15K04749 の研究では、Ag 基板へ Bi2212 相を溶融する条件の最適化を行い、高温超伝導の性能は、溶融の際の溶融温度と徐冷速度に大きく依存することが解っていた。その結果、臨界温度 82 K、臨界電流密度 45 A/cm² の性能を得ている。Ag 基板に溶融後、Ar ガス雰囲気中に於いてアニーリングを施すことにより、高温超伝導体内の酸素濃度をコントロールし、超伝導の性能を改善することを目指す。一方、MgO 基板上へ Bi2223 相を焼成する方式では、MgO 基板を加工する技術の確立と、焼成中に Bi2223 が剥離する最大の問題を解決するため、サンドブラスト法による MgO 基板表面への粗度付加と、R(滑らかさ)の許容範囲についての研究を進める。

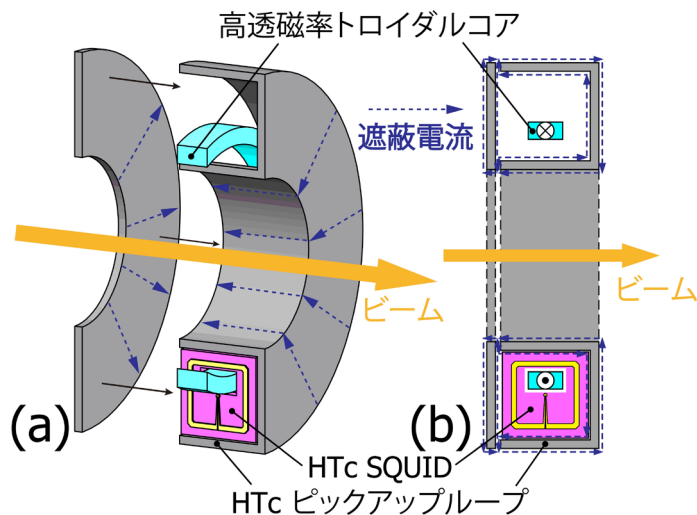


図1 新規に考案した HTc ピックアップループ

4. 研究成果

(1) 高温超伝導体の性能の改善

これまでの研究により、Ag 基板上に溶融する最適な溶融温度は、大気雰囲気中で 880 °C、徐冷速度は 4 °C/時、という結果が得られているので、この条件を継続する。

高温超伝導体の臨界温度 T_c と臨界電流密度 J_c に関して、冷却過程における不純物層の析出は大きな問題となることが知られている。そこで、不純物層の析出を防ぐために Bi2212 を溶融生成後に急冷する実験を行った。3 x 3 x 0.5t mm の銀基盤サンプル上に Bi2212 を溶融する過程は、不活性ガスである Ar 雰囲気中で行った。冷却過程は、700 °C からの急冷、500 °C からの急冷、自然冷却の各条件で行い、生成された高温超伝導体の性能比較を行った。SQUID 型磁気特性測定装置によって測定した結果を図2に示す。ここで、臨界温度を測定した図2(a)に於いて、Zero field cooling (ZFC)は、常温から冷却する際に外部磁場をゼロに保ったまま冷却する過程を、Free cooling (FC)は、試料を常温から任意の磁場下(この測定では 5 Oe)で冷却する過程を表している。この測定結果から、700°Cから急冷した場合に T_c が 92 K と一番高く、自然冷却に比べて 10 K 改善されていることが解った。 J_c の測定に於いては、一般的に行われている直流四端子法では、Ag の抵抗値が低いため測定ができず、SQUID 式磁気特性測定装置を用いた外部磁界に対する超伝導体の磁化のヒステリシスを測定する直流磁化法によって推定している。700度から急冷したサンプルの J_c を得るために、温度を 77 K に固定し、印加磁場を変えながら磁気モーメントを測定した結果を図2(b)に示す。ここで、磁束がトラップされたことによるヒステリシスが観測されている。Bean モデルにおいては、臨界電流密度 J_c は、超伝導体内部に侵入した磁束(渦糸)が、ピン止め力に打ち勝って運動を開始する電流値に対応しているので、その際の磁気モーメントを測定することにより J_c 得ることができる。また、 J_c の値は次式によって表すことができる。

$$J_c = \frac{6}{w^2(3l - w)} \Delta m$$

ここで、高温超伝導サンプルは、長さ l 、幅 w 、厚さ t の平板形状であり、 Δm は SQUID 式磁気特性測定装置によって測定された磁気モーメントの幅である。測定値から J_c は 304 A/cm² という結果が得られた。

この急冷法により優良な超伝導の性能が得られたので、実機製作への適用を検討した。その結果、上記の試験は 3 mm x 3 mm のサンプルを用いているため 700 °C からの急冷が可能であったが、実機に用いる HTc ピックアップループ用銀基盤は、φ166 mm の大きさであることを考慮すると、高温の状態から電気炉から急に取り出す際に火災が起こりうること、作業員への火傷、発生する溶剤蒸気の吸入による健康被害等、安全性で大きな問題が予想された。

この問題を解決するために、高温超伝導の性能を改善する別の方法を調査した。その結果、自然冷却を施した高温超伝導を、再度 Ar 雰囲気中でアニーリングする手法が提案された。この頃から、理化学研究所・中間子科学研究室の協力が得られ、所内にある SQUID 式磁気特性測定装置を使用することにより、時間を要する細かいパラメータサーチを週末や休日に行えるよ

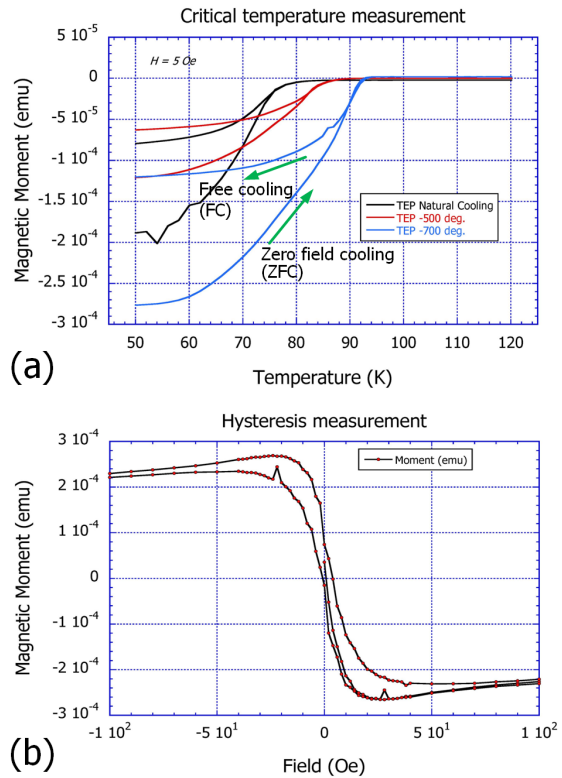


図2 急冷法による高温超伝導体の性能改善

う測定する直流磁化法によって推定している。700度から急冷したサンプルの J_c を得るために、温度を 77 K に固定し、印加磁場を変えながら磁気モーメントを測定した結果を図2(b)に示す。ここで、磁束がトラップされたことによるヒステリシスが観測されている。Bean モデルにおいては、臨界電流密度 J_c は、超伝導体内部に侵入した磁束(渦糸)が、ピン止め力に打ち勝って運動を開始する電流値に対応しているので、その際の磁気モーメントを測定することにより J_c 得ることができる。また、 J_c の値は次式によって表すことができる。

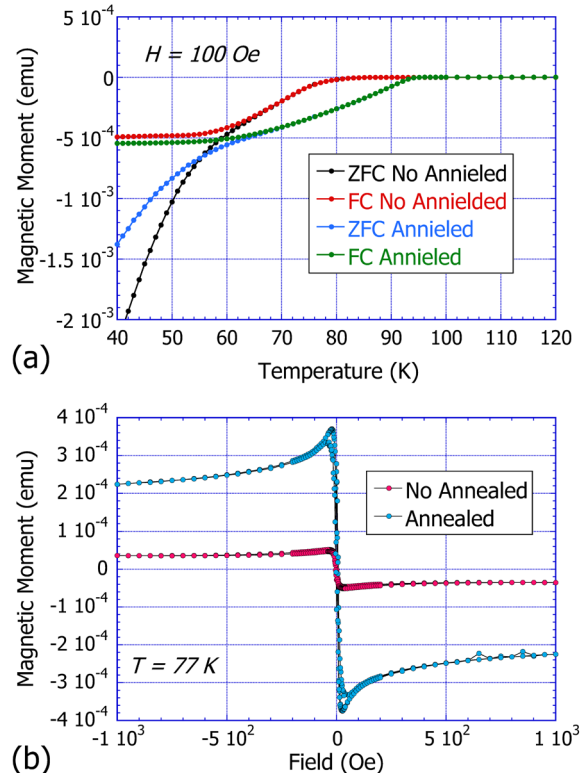


図3 Ar 雰囲気中に於けるアニーリングによる高温超伝導体の性能改善

うになった。始めは、Ag 基板に溶解した Bi2212 サンプルを用いて、アニーリング後の急冷効果の違いを調査した。Ar 雰囲気中に於いて 850°C で 20 時間のアニーリング後に、(1) 空気中の急冷、(2) 鉄板の挟み込みによる急冷、(3) 水中での急冷、(4) 自然冷却、の各方法を試みた。その結果、 T_c 、 J_c 共に(1)の空気中で急冷した場合に、 T_c が 94 K、 J_c が 722 A/cm² と一番優れた結果が得られた。この実験に於いてアニーリングの効果は確認できたが、急冷法であることには変わりはない。そこで、自然冷却を前提として、Ar 雰囲気中でアニーリングする最適な温度と時間を得るために新たな実験を始めた。

アニーリングの温度を 450 度に固定し、アニーリングの時間を 6、12、18、24 時間、2、3、4 日と変化させて T_c と J_c を測定し比較したところ、12 時間を超えると性能が改善し始め、3 日間までは改善が見られるが、それ以上長くても変化はなく、むしろ劣化が進む傾向にあった。次に、アニーリングの時間を 3 日間に固定し、アニーリングの温度を 250°C、450°C、550°C と変化させて T_c と J_c の違いを調べた。その結果、450°C でアニーリングした場合が一番優れている結果となった。450°C で 3 日間アニーリングを施した場合とアニーリングを施さなかった場合の違いを、図3(a)に T_c 、図3(b)に J_c の測定結果を示し、この結果から得られた T_c と J_c の各値を表1に示す。

	アニーリング(450°C3 日間)	アニーリング無
臨界温度 T_c (K)	95	82
臨界電流密度 J_c (A / cm ²)	422	83

表1 Ar 雰囲気中に於けるアニーリングによって高温超伝導体の性能が改善された T_c 値と J_c 値

この実験により、Ar ガス雰囲気中 450°C で 3日間アニールする手法では、急冷した場合の一番良い性能を超えることはできなかったが、安全性を確保しながら T_c と J_c を改善できる技術が確立された。

(2) Ag 基板上に溶解した Bi2212 相のアニーリング

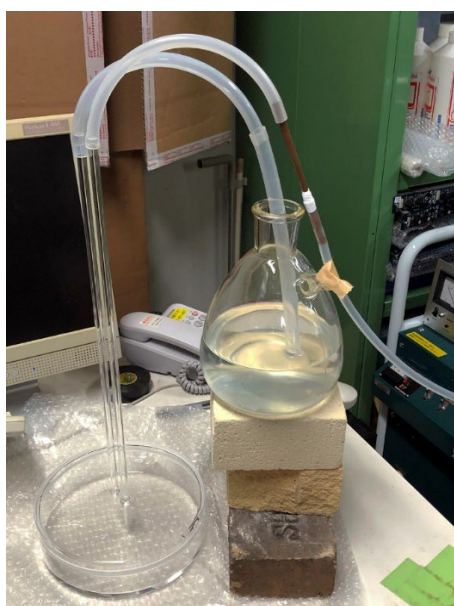


図4 アニーリング用の耐熱石英ガラス容器とリーク試験の様子

上記実験によりアニーリングの効果が得られたので、実機へのアニーリングに必要なとされる耐熱石英ガラス容器を設計した。幅 200mm、高さ 170mm、奥行き 200mm の電気炉内に収まるように、シャーレは円形構造を有し、シャーレ上蓋は本体とすり合わせて合体する構造で、不揮発性ガスの導入・排出のために、上蓋に 2 本の石英ガラス管が設置されている。製作された耐熱石英ガラス容器とリーク試験の様子を図4に示す。リーク試験の結果、耐熱石英ガラス容器のすり合わせ部からのリークが見つかり、すり合わせ部の修正に約一年間を要し、研究計画が大幅に遅れた。

この間、アニーリング作業に向けて、電気炉内の温度の均一性を調査した。電気炉内へ 5 本の熱電対を水平方向へ設置し、下面から、15 mm、68 mm、140 mm と 3 段階で高さを変えることにより、立体的に 15 点の温度分と同時に、加熱による温度変化をデータロガーによって測定した。一例として、下面から 68 mm の測定結果を図5(a)に示す。ここで、電気炉内にセットした熱電対の状態を図5(b)に、熱電対の設定位置を図5(c)に示す。この測定より、電気炉内の中央の実際の温度は、設定値より 50 °C 近く低く、また温度センサーがある奥側は設定値に近いが、逆に扉側は若干温度が低いことが解った。実際のアニーリング作業に於いては、これらの補正を考慮する必要がある。また、電気炉内が 100°C 以下になるまでに 5 時間かかり、その後も室温になるまで 7 時間を要することが解ったため、高温超伝導体の酸化の観点から、空気中に取り出す際には注意が必要である。

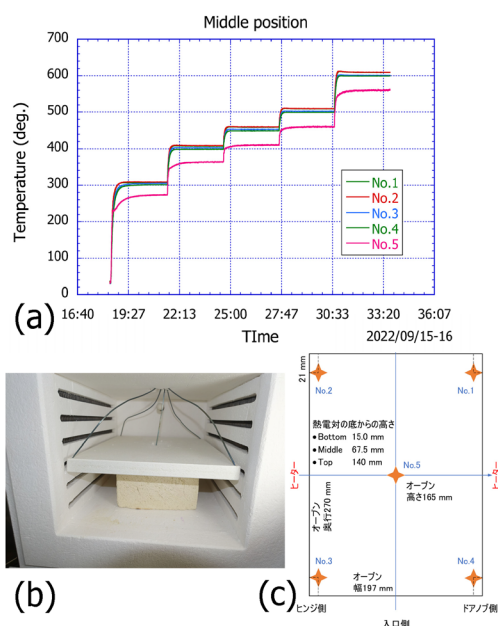


図5 電気炉内の温度均一性

(3) MgO 基板上に焼成した Bi2223 相

既に実用化に成功した HTc SQUID ビーム電流計に於いては、MgO 基板に Bi2223 相を焼成した円筒形状の電流センサーを開発してきた。今回設計した HTc ピックアップループは形状が複雑なため、MgO 基板の加工が困難であり、また焼成過程での Bi2223 の剥離の問題が残っていた。その折、2019 年度日本加速器学会年會に於いて、産業技術総合研究所では高周波加速管に MgO セラミックスが使用されているという講演があり、その情報に基づき MgO 基板製作の検討を始めた。始めに 4 mm x 4 mm x 1t の MgO サンプルを作成し、SQUID 式磁気特性測定装置により T_c と J_c を測定したところ、図6に示すように、 T_c と J_c はそれぞれ 105 K と 1445 A/cm² という良好な結果が得られた。問題が懸念される超伝導体の剥離は、これまでの研究により、MgO 基板の表面に 125~180 μ m のガラスビーズ粒形によって表面粗度が (Ra) 4~5 になるまでサンドブラスト処理を行い、MgO 基板上の全ての角に R2 mm 以上になる加工を施すことにより剥離を防ぐことができた。そこで、予備実験として ϕ 63 mm の MgO るつぼを基板として、サンドブラストと R 加工を施した後、Bi2223 の塗布焼成を試みた結果、剥離なく焼成できることを確認した(図7(a)参照)。並行して、NC マシンを用いた HTc ピックアップループ用 MgO 基板製作の検討を重ね、その製作が完了した。この MgO 基盤にサンドブラストと R 加工を施し、一次焼成には成功したが、油を圧力媒体とした冷間等方圧加工(CIP)工程として 49 MPa の等方圧力を加えた結果、MgO 基板と Bi2223 の間に亀裂が入り、二次焼成で剥離が生じてしまった(図7(b)参照)。CIP 工程は、超伝導電流が流れる CuO² 面の配向性を整え、高密度化することによって J_c の改善することを目的とする。内側の R 加工部には問題が無かったが、解放部の R 加工部には圧力が集中したことによって剥離が生じたと推測している。この後一旦 Bi2223 を剥し、化学的処理によって Bi2223 を除去し、CIP と二次焼成の工程は行わず、再度 Bi2223 の塗布焼成を行った。

(4) HTc ピックアップループ

完成した HTc ピックアップループ、クライオジェニックケーブル、FLL (Flux Locked Loop)を図8に示す。図8(a)は Ag 基板上に Bi2212 相を溶融し、図8(b)は MgO 基板上に Bi2223 相を焼成した HTc ピックアップループである。

(5) HTc SQUID と今後の予定

HTc SQUID によって、上記 HTc ピックアップループ内の磁気ノイズレベルの測定を始めたが、信号の出力が得られなかった。この問題を解決するため、HTc SQUID を製作したユーリッヒ総合研究機構の Faley 教授と連絡を取り、リモートで外部磁場遮蔽やノイズ対策などを講じたが全く解決することができなかった。そこで、ユーリッヒ総合研究機構に、HTc SQUID と回路一式を ATA カルネの通関手続きを講じながら持参し、詳しい調査を行った。その結果、クライオジェニックケーブルの信号線がグラウンドに地絡していることが判明し、Faley 教授の修理によって正常に働くようになった。

今後は、HTc ピックアップループ内の磁気ノイズレベルの測定、実機へのアニーリング処理作業、高透磁率コアの設置、模擬ビームを用いた感度測定によって研究を進める予定である。

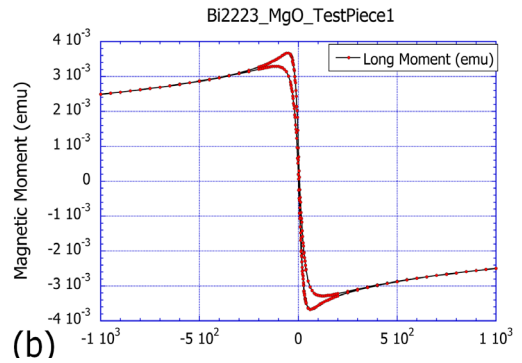
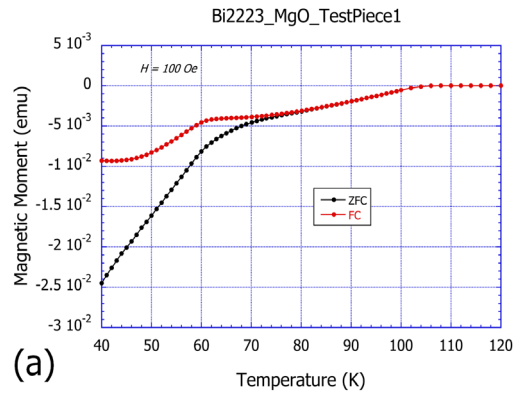


図6 SQUID 式磁気特性測定装置による T_c (a) と J_c (b) の測定

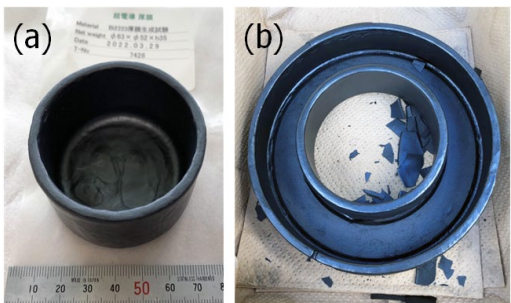


図7 (a) MgO るつぼに Bi2223 相を焼成する予備試験と(b) HTc ピックアップループ焼成後の剥離

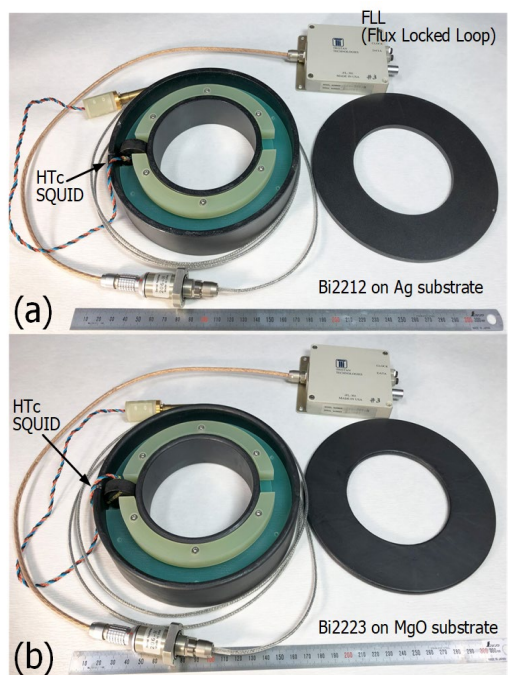


図8 完成した HTc ピックアップループ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Watanabe, I. Watanabe, U. Widyaiswari	4. 巻 56
2. 論文標題 Improvement of the high temperature superconducting properties for the HTc SQUID current meter	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RIKEN Accelerator Progress Report 2022	6. 最初と最後の頁 70
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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 T. Watanabe, H. Haba
2. 発表標題 Development of a beam current monitor using a High-Tc SQUID for heavy ion accelerators
3. 学会等名 ERC-1 Colloquim, Forschungszentrum, Julich Germany（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計2件

産業財産権の名称 FR, DE Patent	発明者 T. Watanabe, N, Fukunishi	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、17836891.6	取得年 2021年	国内・外国の別 外国
産業財産権の名称 JY Patent	発明者 T. Watanabe, N, Fukunishi	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、6843903	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

仁科加速器科学研究センター 運転技術チーム
https://www.riken.jp/research/labs/rnc/accel/beam_dyn_diagn/index.html

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
研究協力者	渡邊 功雄 (Watanabe Isao)		

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		
ドイツ	Forschungszentrum, Julich Germany		