

焼成時間を調節して充填率を変化させた *ex-situ*法 MgB_2 バルク超伝導体の磁束ピンニング特性

木内研究室
廣川 愛生

平成25年2月25日
電子情報工学科

目次

| | | |
|------------|-----------------------------------|-----------|
| 第1章 | 序論 | 1 |
| 1.1 | はじめに | 1 |
| 1.2 | 磁束ピンニング | 4 |
| 1.3 | 磁束クリープ・フローモデル | 5 |
| 1.3.1 | 磁束クリープ | 5 |
| 1.3.2 | 磁束フロー | 10 |
| 1.3.3 | ピン・ポテンシャル | 11 |
| 1.3.4 | 磁束クリープ・フローモデル | 15 |
| 1.4 | 不可逆磁界 | 17 |
| 1.5 | MgB ₂ | 18 |
| 1.6 | フラックスジャンプ | 21 |
| 1.7 | 本研究の目的 | 22 |
| 第2章 | 実験 | 23 |
| 2.1 | 試料 | 23 |
| 2.2 | 実験方法 | 25 |
| 2.3 | 直流磁化法による J_c の評価 | 25 |
| 第3章 | 結果及び検討 | 27 |
| 3.1 | J_c - B 特性 | 27 |
| 3.2 | 不可逆磁界 B_i の充填率依存性 | 30 |
| 3.3 | ピン力密度のスケール則 | 31 |
| 3.4 | 磁束クリープ・フローモデルによる理論値との比較 | 38 |
| 第4章 | 結論 | 41 |
| 4.1 | 結論 | 41 |

| | |
|---------------------|----|
| 4.2 今後の課題 | 41 |
|---------------------|----|

表 目 次

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | 試料の諸元 | 24 |
| 2.2 | 試料サイズ | 24 |
| 3.1 | ピンニングパラメータ | 39 |
| 3.2 | 各試料におけるコネクティビティ K を考慮したピン力 密度の最頻値 | 40 |

目 次

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | 磁界中の超伝導体に通電したときの概略図 | 4 |
| 1.2 | 磁束線のオーダーパラメータと磁束密度の構造 | 6 |
| 1.3 | 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係 | 7 |
| 1.4 | 磁束フローのエネルギー状態の概念図 | 10 |
| 1.5 | 磁束線が平衡位置から変位したときの (a) ピン力密度 および (b) ピンニング・エネルギー密度の変化 | 12 |
| 1.6 | ピンニング相関距離 L と超伝導体の厚さ d の関係 | 14 |
| 1.7 | 磁束密度-温度平面上の不可逆曲線 | 18 |
| 1.8 | MgB ₂ の結晶構造 | 19 |
| 2.1 | 高温焼成による結晶粒の成長過程 | 24 |
| 2.2 | 4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流 れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域 | 26 |
| 3.1 | 各試料の J_c - B 特性 | 28 |
| 3.2 | 各温度における J_c - B 特性 | 29 |
| 3.3 | 20 K における B_i の充填率依存性 | 30 |
| 3.4 | 各試料における $(J_c B^{1-x})^{1/2}$ - B 特性 ($x = 0.4$) | 34 |
| 3.5 | 各試料におけるピン力密度のスケール則 | 35 |
| 3.6 | 48 h の F_p の規格化磁界 $b = B/B_i$ に対する依存性 | 36 |
| 3.7 | 各試料の $B_i - T$ 特性 | 37 |
| 3.8 | 3 h のピン力密度の最大値 F_{pmax} と不可逆磁界 B_i の関係 | 37 |
| 3.9 | 各試料における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較 | 40 |

第1章 序論

1.1 はじめに

超伝導体とは、ある温度・磁界以下の状態において、抵抗なしで電流を流すことができ、完全反磁性を示す超伝導状態になる物質である。超伝導体の発見は1911年のことであり、発見から未だ100年程度しか経過していない。1908年にオランダの Kamerlingh-Onnes がヘリウムの液化に成功し、物質を極低温まで冷却することが可能になった。これに伴い、当時論争の的となっていた絶対零度下における金属の抵抗率の変化が調査された。このとき水銀が当時においても比較的高純度のものが得られたため、水銀の抵抗率の変化が測定された。その結果は驚くべきものであり、4 K 近傍において抵抗率が測定できなくなるほど小さくなった。Kamerlingh-Onnes はこれが水銀が新たな状態へと遷移したために引き起こされたものだと気づき、これを超伝導状態と名づけた。これより、超伝導状態に遷移する現象を超伝導と呼び、ある温度以下(この温度を臨界温度 T_c という)で超伝導現象を示す物体を超伝導体と呼ぶようになった。水銀における超伝導現象の発見後、純粋な金属だけでなく化合物や合金においても超伝導物質が発見され、超伝導物質が数多く発見されるに伴い T_c も徐々に上昇していった。

超伝導体の発見が続く中、超伝導物質がもつ性質についても研究が行われた。超伝導状態における特徴的な性質の1つに、抵抗なしで電流を流せる完全導電性があるが、もう一つの特殊な性質として完全反磁性がある。これは1933年に Meissner と Ochsenfeld によって発見され、マイスナー効果と呼ばれている。この効果により、超伝導体に対して外部から磁界を印加しても、遮蔽電流により超伝導体内部の

磁界は打ち消され、排除される。完全導体と超伝導体の相違点はここにあり、常伝導状態において磁界を内部に印加してから超伝導状態にすると、遮蔽電流が流れて内部の磁界が打ち消される。また、超伝導現象の発見時からその発見機構についても調査されており、1935年にLondon兄弟によるLondon理論、1950年にGinzburgとLandauによるGinzburg-Landau理論が発表された。しかし超伝導体のメカニズムに関する本質的な理解は長らく与えられなかった。1957年にBardeen、Cooper、Schriefferらがこの問題を解く理論を提出し、これにより超伝導の発見機構が明らかにされた。この理論は3人の名前よりBCS理論と呼ばれている。この理論によると、 T_c は30 K程度が限界であると予想されていた。しかし1986年にBednorzとMüllerにより T_c が30 Kを超える銅酸化物超伝導体 LaBaCuO_4 が発見され、その後液体窒素温度(77.3 K)を大きく超える T_c を持つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_9$ などの酸化物超伝導体が近年発見された。これらは高温超伝導体とも呼ばれ、その高い T_c から超伝導状態にするための冷却コストの削減が見込めるために応用化へ向けて大きな期待が寄せられている。しかし、今日においても高温超伝導体は実用化には多くの課題が残っており、更なる特性の改善が求められている。

次に、超伝導体の性質について述べる。超伝導体は抵抗なしで電流を流せるため、超伝導体が発見された当時、この性質を利用して大電流を通電し強力な電磁石を作製しようという試みがあったが、失敗に終わっている。これは超伝導状態がある磁界以上において破れてしまい、常伝導状態になってしまうためである。これより、超伝導現象は、超伝導体がある温度・ある磁界以下の範囲においてのみ発現することが分かった。そのときの温度と磁界はそれぞれ臨界温度 T_c 、臨界磁界 B_c と呼ばれており、超伝導体の特性を議論する上で重要な物理量となっている。超伝導体はその磁気的な振る舞いの違いから、第1種超伝導体と第2種超伝導体の2つに分類される。第1種超伝導体は、臨界磁界 B_c まではマイスナー効果を示し B_c を超えると常伝導状態となる。それに対して、第2種超伝導体は下部臨界磁界 B_{c1} と呼ばれる磁界までは第1種超伝導体と同様にマイスナー効

果を示すが、 B_{c1} を超えると超伝導体内部に磁束の侵入を許しながら超伝導状態を維持する。そして、上部臨界磁界 B_{c2} と呼ばれるある磁界を超えると常伝導状態に遷移する。一般的に、第1種超伝導体の臨界磁界 B_c と第2種超伝導体の上部臨界磁界 B_{c2} を比較すると、 B_{c2} の方が非常に高いため、第2種超伝導体の方が応用に適している。

超伝導体が内部に磁束の侵入を許している状態を混合状態と呼ぶが、この状態のときに電流を流した場合を考える。侵入した磁束線は電流の影響により Lorentz 力を受け、移動しようとする。超伝導体の内部に流れる電流の密度を J 、侵入した磁束線の磁束密度を B とすると、このときの Lorentz 力 F_L は $F_L = J \times B$ と表すことができる。 F_L による駆動力を受けた磁束線が速度 v で移動した場合、誘導起電力によって超伝導体内部に $E = B \times v$ の電界が発生し、電気抵抗が生じる。実際には超伝導体の抵抗はゼロなので、Lorentz 力を打ち消す力が働いていると考えられる。この力をピンニング力といい、単位体積当たりのピンニング力をピン力密度 F_p と呼ぶ。このとき、 $|J \times B| < F_p$ の範囲では電界は発生しない。従って、電気抵抗なしに流せる最大の電流密度は $J_c = F_p/B$ と表すことができ、これを臨界電流密度と呼ぶ。このことから J_c を増加させるには F_p を増加させればよいことがわかる。 J_c は T_c 、 B_{c2} と同様に応用化において非常に重要な物理量であるといえる。

酸化物超伝導体の発見以来、Y系などの酸化物超伝導体や NbTi を中心に超伝導応用の研究が行われていたが、2001年に Akimitsu らにより MgB_2 が発見され注目を浴びた。 MgB_2 の臨界温度は約 39 K であり、それまで発見されていた金属超伝導体の T_c を大きく更新した。20 K 程度での応用が可能になれば液体水素や冷凍機で低負荷で運用できるために冷却コストの低減が期待できる。また、酸化物超伝導体では酸化物であるが故に線材化の際に様々な困難が伴うが、金属超伝導体である MgB_2 は展性に優れているために加工が容易であり、さらに原材料も安価なことから実用化に向けた研究が活発に行われている。今現在 MgB_2 はさらなる特性改善にむけて様々な試みがされている。そうした中、成果のあったものを中心に改善のメカニズム

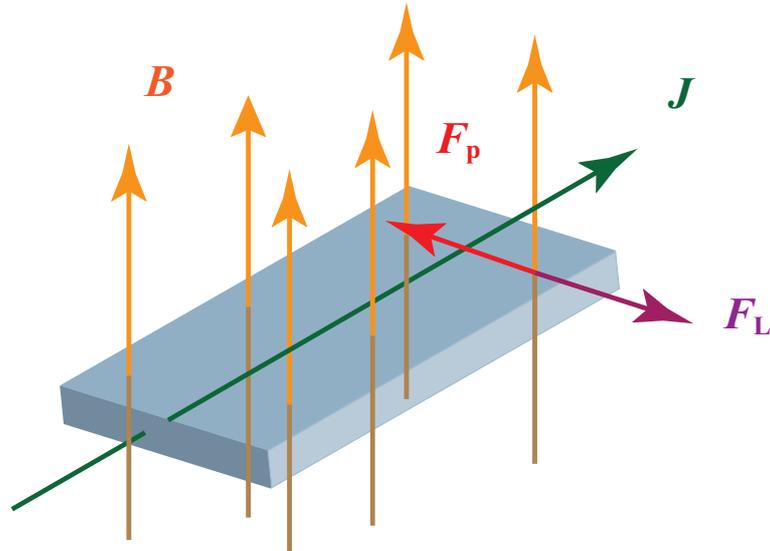


図 1.1: 磁界中の超伝導体に通電したときの概略図

ムを探り特性を調べることが重要である。

1.2 磁束ピンニング

第2種超伝導体の混合状態において、損失無しに電流を流すためにはピンニング力が必要である事は述べたが、転位、常伝導析出物、空隙、結晶粒界面などあらゆる欠陥や不均一物質がピンニング力をもたらすことが知られている。これらをピンニングセンターといい、磁束線はピンニングセンターにピン止めされる。また、混合状態時に超伝導体に侵入する磁束線を量子化磁束という。

GL理論によると、超伝導体の秩序を表す物理量として複素数のオーダーパラメータ Ψ を導入し、 $|\Psi|^2$ は超伝導電子密度を与えるものとする。従って量子化磁束とオーダーパラメータの構造は図1.2のようになるが、量子化磁束の中心部分はほぼ常伝導状態 ($|\Psi| \simeq 0$) で、そのサイズはコヒーレンス長 ξ 程度であることが知られており、その部分を常伝導核と呼ぶ。図1.2とピンニングセンターの空間的な構造とが重なって、磁束線が変位するとき、エネルギーの変化を感じる。これをピンニング相互作用といい、磁束線はエネルギーの勾配

に対応したピンニング力を受ける。ピンニング機構はその寄与するエネルギーによっていくつかの分類に分けられるが、超伝導状態と常伝導状態のエネルギーの差、いわゆる凝縮エネルギーの変化によるピンニング相互作用が一般的である。

MgB₂においては実際に結晶粒径とピンニング特性の定量的な評価がされ、MgB₂における支配的なピンニングセンターが結晶粒界であることが明らかとなったが、^[1] 結晶粒界によるピンニングも凝縮エネルギー相互作用によるものである。

ところで電子の平均自由行程を l とおくと、その値のある範囲で

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \quad (1.1)$$

のような関係が成り立つことが知られている。ここで ξ_0 はBCS理論によるコヒーレンス長を示す。 ξ_0 は定数なので、電子の平均自由行程が減少すれば ξ が減少することが分かる。ところで結晶界面付近では電子散乱が起こると考えられている。結晶界面が電子に対して不規則なポテンシャルの変化を与え、電子散乱が発生する。それに伴い電子の平均自由行程 l は減少し、従って結晶界面付近ではコヒーレンス長 ξ が減少すると考えられる。ここで量子化磁束が結晶界面付近を通過する場合を考える。量子化磁束が結晶界面付近に近づくと ξ の低下により常伝導核のエネルギーが減少する。このために界面では引力的なピンニング相互作用が働く。以上のような機構を結晶界面ピンニングと呼ぶ。 ξ の変化率がエネルギーの変化率を与えそれがピンニング力となるため、 ξ の変化率が大きいほど強いピンニングとなる。

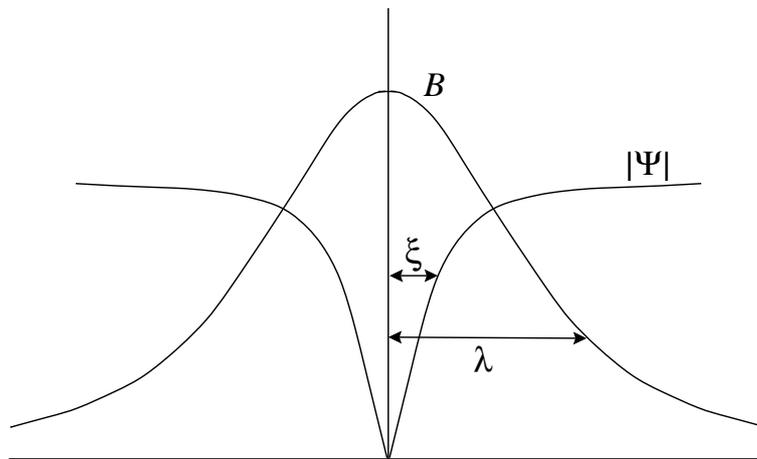


図 1.2: 磁束線のオーダーパラメータと磁束密度の構造

1.3 磁束クリープ・フローモデル

1.3.1 磁束クリープ

理想的な第2種超伝導体において、ピンニング機構による超伝導電流は、外部環境が一定であれば時間によって変化しないと考えられる。しかし現実には、超伝導電流は時間が経過するに連れて対数的に減衰する。即ち、ピンニング機構による超伝導電流は、時間によって減衰しない永久電流ではない。これは、磁束線がピンニングセンターに捕らえられた状態が準平衡状態であり、真の平衡状態ではないためである。そのため、熱的擾乱の影響で磁束線がピンニングセンターから外れて運動し、真の平衡状態となるために遮蔽電流の減衰が発生する。このような、磁束線が熱揺動によりピンニングセンターから外れて運動する現象を磁束クリープと呼ぶ。特に、動作温度の高い酸化物超伝導体では、酸化物特有の結晶構造や弱いピンニングのために、この磁束クリープの影響を顕著に受けることが知られている^[2]が、金属系超伝導体であるMgB₂も20 K近傍での利用が期待されることから、その影響を顕著に受けることが予想される。磁束クリープにおける磁束線の運動は、後述する磁束フローのように連続的ではなく断続的なもので、磁束バンドルと呼ばれる離散的な集団で移動する。

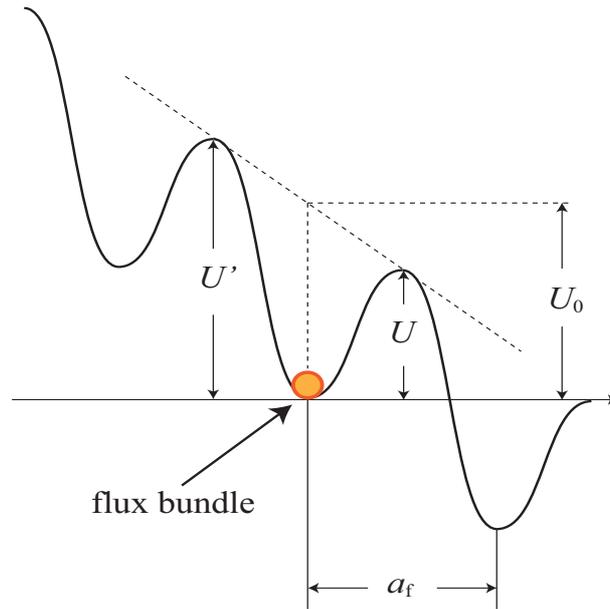


図 1.3: 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係

ここで、電流が流れている状態での一つの磁束バンドルについて考える。このとき、磁束バンドルの位置とエネルギーの関係は図 1.3 のようになる。図 1.3 中において、磁束バンドルは右向き Lorentz 力を受けていると仮定している。また、磁束バンドルはピンニングセンターに捕らえられた状態であり、エネルギーが右下がりになっているのは Lorentz 力による仕事を考慮しているためである。従って、エネルギーの勾配は Lorentz 力 $\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$ に比例する。ピンニングセンターに捕まった磁束バンドルが熱運動によってエネルギー・バリアを越えたときに磁束クリープが発生する。磁束バンドルがこのエネルギー・バリアを越えて動き出す確率は Arrhenius の式

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

で表される。このとき、エネルギー・バリア U は活性化エネルギーともいい、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。また、 U は電流によって変化し、電流がゼロになったときの U を U_0 とし、これをピン・ポテンシャルという。

一回の磁束バンドルのクリープで移動する距離 a は次にピン止めさ

れる位置であり、磁束バンドルのエネルギー状態はその磁束線格子間隔 a_f だけの変位に対して周期的になると考えられるので、 a は a_f 程度となる。ピン・ポテンシャル内の振動周波数を ν_0 とすると Lorentz 力方向の平均速度 v は (1.2) 式を用いて

$$v = a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

となる。クリープの際の磁束バンドルの振動周波数 ν_0 は

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.4)$$

で与えられる。^[3] ここで ζ はピンの種類に依存する定数であり、点状ピンの場合は $\zeta \simeq 2\pi$ 、大きな非超伝導粒子の場合は $\zeta = 4$ であることが知られている。なお、本研究の解析においては、ピンの形状は点状ピンを仮定しているため $\zeta \simeq 2\pi$ を用いる。また、 ρ_f はフロー比抵抗であり、 J_{c0} は後に説明する仮想的な臨界電流密度である。また、磁束線の移動によって生じる電界 E は

$$E = Bv \quad (1.5)$$

で与えられる。したがって一つの磁束バンドルが磁束線格子間隔 a_f だけの変位で生じる電界は Lorentz 力と逆方向の速度も考慮して

$$E = B a_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.6)$$

となる。ここで U' は Lorentz 力と反対方向の活性化エネルギーである。一般的には、磁束バンドル中心の位置 x に対するエネルギーの変化は、図 1.3 のようなポテンシャルで近似的に与えられる。このポテンシャルを

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.7)$$

のように正弦的なものと仮定する。ここで、 $U_0/2$ はポテンシャルの振幅、 $k = 2\pi/a_f$ は波数、 V は磁束バンドルの体積として、 $f = JBV$ は磁束バンドルに働く Lorentz 力である。磁束バンドルが平衡位置に

あるときを $x = -x_0$ とすると、 $x = x_0$ のときのエネルギーが極大となる。つまり、それぞれの位置でのエネルギー変化はゼロになるので、 $F'(x)$ は 0 となる。これより

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.8)$$

が求まる。図 1.3 からエネルギー・バリア U は $U = F(x_0) - F(-x_0)$ で与えられるので

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\ &= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

と表される。ただし、ここで $\sin(\cos^{-1}(x)) = \sqrt{1-x^2}$ を用いた。もし熱振動がなければ、 $U = 0$ となる理想的な臨界状態が達成されるはずである。このためには、 $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$ とならなければならない。このとき電流密度 J が磁束クリーブの影響がない仮想的な臨界電流密度 J_{c0} となることから一般に

$$\left(\frac{2f}{U_0k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.10)$$

の関係が得られる。 j は規格化電流密度であり、これを用いて (1.9) 式は

$$U(j) = U_0 \left[(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j \right] \quad (1.11)$$

となる。また、 j が十分小さいときは $k = 2\pi/a_f$ 及び (1.10) 式より

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.12)$$

となる。この関係を用いて磁束クリーブによる発生する電界 (1.6) 式を整理すると

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.13)$$

のように求まる。

1.3.2 磁束フロー

磁束クリープ状態からさらに電流を増加させると、Lorentz力がピンニング力とつり合うときがくる。このときの状態が臨界状態(図1.4(a))であり、図1.3の活性化エネルギー U が0となる。さらに電流が大きくなると、すべての磁束線が連続的に運動している状態になる。これを磁束フローという。図1.4(b)に磁束フローのエネルギー状態を示す。このとき電流密度は磁束クリープの影響がない仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を超えている。

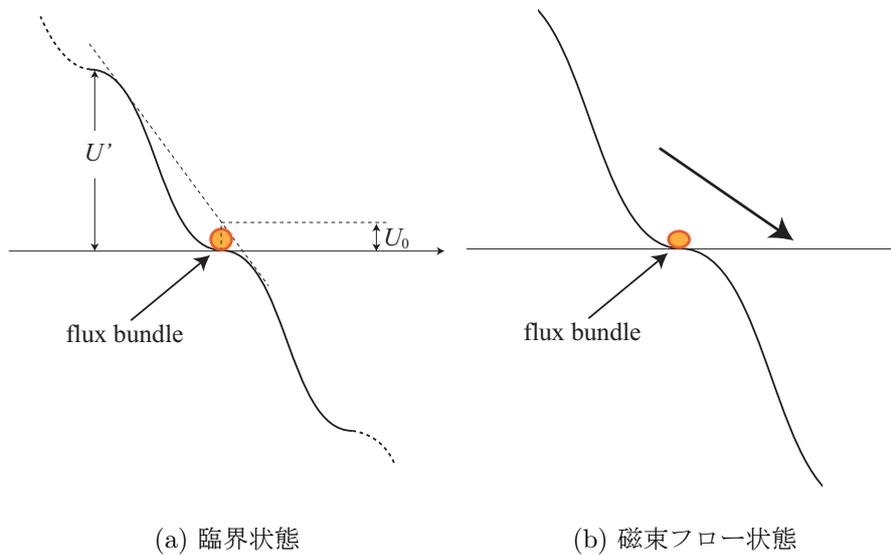


図 1.4: 磁束フローのエネルギー状態の概念図

超伝導体に電流が流れていて、外部磁界が加わっているとき単位体積の磁束線に働く Lorentz 力は $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ で与えられる。一方、磁束線がこの力で超伝導体内を動こうとすると磁束線は逆向きの力(ピン力密度)を受ける。Lorentz 力の方向の単位ベクトルを $\delta = \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$ と

すると、静的釣り合いが取れる場合、つまり $J < J_{c0}$ (磁束クリープ状態) の場合は釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p = 0 \quad (1.14)$$

となる。ここで F_p はピンニング力の強さ (ピン力密度) を表す。 $|J| = J_{c0}$ となる (臨界状態) とき Lorentz 力と F_p は釣り合うので、 $F_p = J_{c0}B$ の関係が得られる。

一方、 $J > J_{c0}$ (フロー状態) となると粘性力が働き、それを考慮した釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_p - \frac{|\mathbf{B}|}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \quad (1.15)$$

となる。ここで ϕ_0 は量子化磁束であり、 η は粘性係数である。これに $J_{c0} = F_p/B$ 及び (1.5) 式の関係を用いて J について解くと

$$J = J_{c0} + \frac{E}{\rho_f} \quad (1.16)$$

となる。ここで $\rho_f = B\phi_0/\eta$ はフロー比抵抗である。 (1.16) 式を E について整理すると、磁束フローにより発生する電界が

$$E = \rho_f(J - J_{c0}) \quad (1.17)$$

のように求まる。

1.3.3 ピン・ポテンシャル

ここでは磁束クリープ現象において最も重要なパラメータであるピン・ポテンシャル U_0 を理論的に見積もる。ピン・ポテンシャルは磁束線の単位体積当たりの平均化したピン・ポテンシャル \hat{U}_0 と磁束バンドルの体積 V の積で表され、

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.18)$$

となる。磁束線の単位体積当たりに平均化したピン・ポテンシャル \hat{U}_0 は Labusch パラメータ α_L と相互作用距離 d_i を用いて

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.19)$$

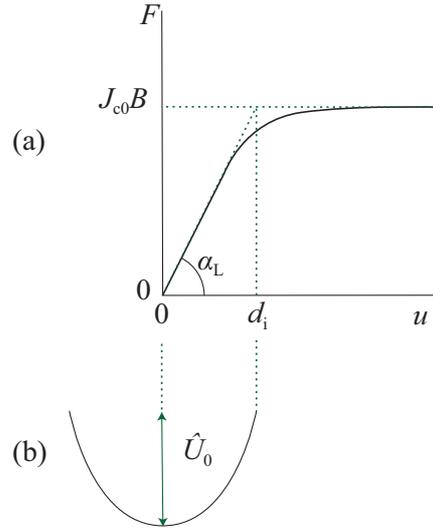


図 1.5: 磁束線が平衡位置から変位したときの (a) ピン力密度および (b) ピンニング・エネルギー密度の変化

と表せる。ところで相互作用距離 d_i は磁束線格子間距離 a_f (図 1.3) と定数 ζ を用いて

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.20)$$

と表すことができる。磁束線格子間距離 a_f は、 ϕ_0 を量子化磁束とすると

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

で与えられる。また、 α_L および d_i は磁束クリープがないときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} と

$$J_{c0}B = \alpha_L d_i \quad (1.22)$$

の関係がある。こうした変位によるピン力密度およびピンニング・エネルギー密度の変化を図 1.5 に示す。以上から

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.23)$$

が得られる。

一方、磁束バンドルの形状は図1.6のように表される。磁束バンドルはコヒーレントに動く磁束線の集団であり、ある空間的範囲内では並進的秩序が保たれていると考えられる。したがって、図1.6(a)のように試料サイズが磁束線格子の弾性相関距離に比べて大きい場合、磁束バンドルサイズはその相関距離で与えられると考えることができる。ところで磁束線の縦方向(長さ方向)の弾性相関距離 L 及び横方向の弾性相関距離 R はそれぞれ以下の様に表される。

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

ここで、 $C_{44} = B^2/\mu_0$ は曲げ歪みに対する磁束線格子の弾性定数であり、 C_{66} は剪断の歪みに対する磁束線格子の弾性定数であり、磁束線格子の状態に大きく依存する(後に述べる)。また、 α_L は(1.20)式と(1.22)式から

$$\alpha_L = \frac{\zeta J_{c0} B}{a_f} \quad (1.26)$$

と表される。よって(1.24)式は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

となる。縦方向の磁束バンドルサイズは図1.6に示すように超伝導体の厚さ d と L の大小関係で異なり、 d が L より大きい場合は L となり、 d が L より小さい場合は d となる。

横方向の磁束バンドルのサイズ R は超伝導体のピンが極端に弱い時を除いて磁束線格子間隔 a_f 程度の長さからその数倍程度であると予想される。ここで、

$$R = g a_f \quad (1.28)$$

のように表す。したがって、 g^2 は磁束バンドル内の磁束線の本数となる。前に述べた C_{66} は磁束線格子の状態に強く依存し変化する

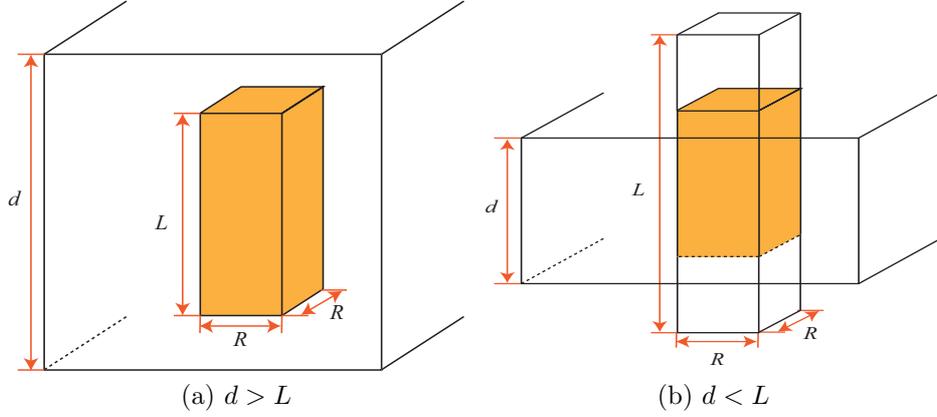


図 1.6: ピンニング相関距離 L と超伝導体の厚さ d の関係

ため決定論的には求まらないので、 g^2 の値も決定論的には求まらない。しかし、熱力学的な方法を用いて「 g^2 の値は磁束クリープの下では臨界電流密度が最大になるように決定される」という仮定が提出された。^[4] これによると、 g^2 の具体的な結果は

$$g^2 = g_e^2 \left[\frac{5k_B T}{2U_e} \ln \left(\frac{B a_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{4/3} \quad (1.29)$$

となる。このとき、 g_e^2 は完全な 3 次元的な三角格子の場合の g^2 であり、(1.30) 式で与えられる。 U_e は後に示される U_0 の式において $g = g_e$ としたときのピンポテンシャルエネルギーであり、 ν_0 は(1.4) 式を参照した。 E_c は電界基準で、電界 E がこの値に達した時の J を臨界電流密度とする。

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{\zeta J_{c0} B a_f} \quad (1.30)$$

ここで C_{66}^0 は完全な 3 次元的な三角格子の場合の C_{66} の最大値であり次式で与えられる。

$$C_{66}^0 = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.31)$$

超伝導体の厚さ d が L よりも大きい場合磁束バンドルの体積は $V = R^2 L$ となり、このときのピン・ポテンシャルは磁束クリープがないと

仮定したときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を用いて (1.21) 式、 (1.23) 式、 (1.27) 式、 (1.28) 式から最終的に

$$U_0 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^{\frac{7}{4}} \cdot \left(\frac{2\phi_0^7}{\mu_0^2} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{g^2 J_{c0}^{\frac{1}{2}}}{\zeta^{\frac{3}{2}} B^{\frac{1}{4}}} \quad (1.32)$$

となる。ここで ϕ_0 は量子化磁束で 2.0679×10^{-15} Wb であり、 $(1/2)(2/\sqrt{3})^{7/4}(\phi_0^7/\mu_0^2)^{1/4} \simeq 0.835k_B$ の数値的關係がある。これを用いて

$$U_0 = \frac{0.835g^2k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.33)$$

となる。また、 L に比べて超伝導体の厚さ d が小さい場合、磁束バンドルの体積は $V = R^2 d$ となり、このときのピンポテンシャルは (1.21) 式、 (1.23) 式、 (1.28) 式から最終的に

$$U_0 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \phi_0^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{g^2 J_{c0} d}{\zeta B^{\frac{1}{2}}} \quad (1.34)$$

となり、

$$U_0 = \frac{4.23g^2k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.35)$$

で与えられる。

なお、本研究で評価する試料はバルク体であるため、超伝導体の厚さ d は L に比べて十分に大きい。そのため、 U_0 の値は (1.33) 式から評価した。

1.3.4 磁束クリープ・フローモデル

正弦波的な washboard ポテンシャルを仮定した磁束クリープモデルによると、ピン・ポテンシャル U_0 と磁束クリープの影響がない仮想的な臨界電流密度 J_{c0} が与えられれば、磁束クリープによる電界 E_{cr}

は

$$E_{\text{cr}} = Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; \quad j \leq 1$$

$$= Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; \quad j > 1$$
(1.36)

である。ここで $j = J/J_{c0}$ である。活性化エネルギー U は(1.11)式で表わされる。

また、磁束フローによる電界 E_{ff} は

$$E_{\text{ff}} = 0; \quad j \leq 1$$

$$= \rho_f (J - J_{c0}); \quad j > 1$$
(1.37)

で与えられる。Bardeen-Stephan モデルを用いると、常伝導抵抗率 ρ_n の温度依存性を $\rho_n = (T/T_c)\rho_n(T_c)$ として、 $\rho_f = (B/B_{c2})\rho_n$ と表される。

磁束クリープと磁束フローによる電界 E' は簡単に

$$E' = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2}$$
(1.38)

と近似できる。ここで、 $j < 1$ のときは磁束クリープしか起こらず $E = E_{\text{cr}}$ となる。また $j \gg 1$ のときは E_{ff} が E_{cr} よりかなり大きいために $E \cong E_{\text{ff}}$ となる。

これから電界の強さ E の値を求めるためには仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を与える必要がある。仮想的な臨界電流密度 J_{c0} は、経験的に

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta$$
(1.39)

と仮定できる。ここで、 A 、 m 、 γ 、 δ はピンニングパラメーターであり、それぞれ磁束ピンニングの強さ、温度依存性、磁界依存性、高磁界依存性を示す。また超伝導体内部の不均一性を考慮して、(1.39)式のピンニングパラメータ A が次式のような対数正規分布をしていると仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right]$$
(1.40)

ここで A_m は A の最頻値、 K は規格化条件により決定される定数、 σ^2 は A の分布幅を表すパラメータである。このときの電界は

$$E(j) = \int_0^{\infty} E' f(A) dA \quad (1.41)$$

で与えられる。したがってパラメータを与える事により E - J 曲線を求める事ができる。

1.4 不可逆磁界

第2種超伝導体は、ピンニング機構により上部臨界磁界 B_{c2} まで超伝導状態を維持し、臨界電流密度 J_c を持つと考えられる。しかし実際には外部磁界が B_{c2} に達する前にピンニングが有効ではなくなり、 $J_c = 0$ となる。これは、ピンニング力がまだ弱く、高温になるにつれて磁束クリープの影響が大きくなり、僅かな電流に対しても磁束線がピンニングセンターから外れ、定常的な電界を発生させるためである。この $J_c = 0$ となる磁界のことを不可逆磁界 B_i と呼ぶ。外部磁界が B_i より低磁界である場合、磁化曲線はヒステリシスを示し、外部磁界の増減に対し不可逆となる。また、外部磁界が B_i より高磁界である場合、超伝導体は磁氣的なヒステリシスを示さず、磁化曲線は可逆となる。従って、工学的な上限としては、上部臨界磁界 $B_{r,c2}$ ではなく、 $J_c = 0$ となる不可逆磁界 B_i を材料特性とするのが一般的である。ただし、不可逆磁界 B_i は上部臨界磁界 B_{c2} に依存することから、高磁界下での臨界電流密度特性向上には、この上部臨界磁界 B_{c2} の向上が必要である。

図1.7にあるような、 B - T 平面上における不可逆領域と可逆領域の境目となる曲線を不可逆曲線という。不可逆曲線はピンニングが強くなるにつれて、高温側へと遷移することが知られている。即ち、不可逆曲線はピンニングの強さに依存する。この傾向は高温超伝導体の場合においてより顕著となる。

不可逆曲線の理論値は磁束クリープ・フローモデルから与えられる。不可逆磁界は $E = E_c$ の電界基準によって決定した J_c の値がゼ

口となるときの磁界と定義されるので、(1.6) 式の第 2 項を無視し、 $J = J_c = 0$ の極限では $U = U_0$ なので

$$U_0 = k_B T \log \left(\frac{B_i a_f \nu_0}{E_c} \right) \quad (1.42)$$

となり、不可逆磁界の理論値を得る。

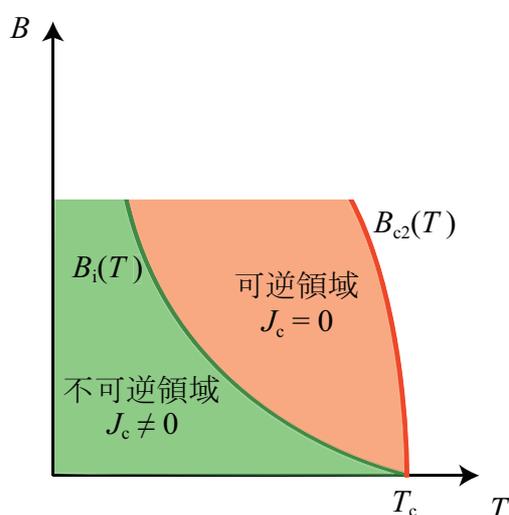


図 1.7: 磁束密度-温度平面上の不可逆曲線

1.5 MgB₂

MgB₂ は 2001 年に発見された金属系超伝導体である。MgB₂ の臨界温度は 40 K 程度と金属系超伝導体では最も高い。そのため冷凍機や液体水素を冷媒として使用することができる。また、金属系超伝導体であるため展性に優れており、線材加工が容易である。これにより製作に必要なコストを低く抑えることができる。さらに、MgB₂ の構成元素である Mg と B は自然界に豊富に存在しており、入手が非常に容易である。また、銅酸化物高温超伝導体のような大きな異方性や結晶粒界面の弱結合といった問題を持たない。ゆえに MgB₂ の工

学応用には期待が寄せられており、研究が盛んに行われている。しかしながら、 MgB_2 線材の臨界電流密度 J_c は未だ低く、更なる改善が必要とされている。

MgB_2 の結晶構造を図 1.8 に示す。 MgB_2 の結晶構造は二次元最密構造をもつ Mg 原子層と、いわゆる蜂の巣構造 (ハニカム構造) を有している B 原子層が交互に重なった、六方晶系の層状構造となっている。

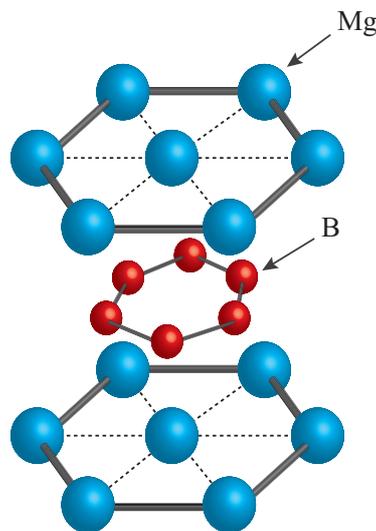


図 1.8: MgB_2 の結晶構造

MgB_2 はその作製方法によって特性が大きく変わることが知られている。 MgB_2 線材の作製方法としては、紡糸法^[5] や拡散法^[6] などが存在するが、現在最も一般的な製法となっているのは、PIT (Powder In Tube) 法と呼ばれる製法である。これは金属管の中に粉末を詰めて線材加工することによって物質を線材化する手法である。PIT 法は使用する出発物質によって大きく 2 種類に分けられる。1 つは Mg 粉末と B 粉末、もしくはそれぞれの化合物を金属管に詰めて線材加工し、熱処理して MgB_2 を作製する *in-situ* 法であり、もう 1 つは既に反応させた MgB_2 粉末を金属管に詰めて線材加工し、熱処理して MgB_2 を作製する *ex-situ* 法である。これらの製法によって作製された試料の臨界電流密度特性を比較した場合、一般に *in-situ* 法で作製

されたものの方が優れている。そのため、*in-situ*法の方が主流な製法となっている。

現在、PIT法によるMgB₂線材の臨界電流密度は未だ低い。この原因としてMgB₂中の空隙やMgO層等の酸化物層により引き起こされる電気伝導度の割合、即ちコネクティビティ K の低下が挙げられる。^[7] コネクティビティ K は、試料の密度を理論密度(MgB₂の場合は2.62 g/cm³)で割った値で定義される充填率 P に依存する。^[8] 従って、特性を向上させていくためには酸化物層の生成を抑えることと充填率を向上させることが必要となる。しかしながら、一般的に*in-situ*法で作製した試料の充填率は低い。これを補うために、*in-situ*法線材にホットプレスを行い内部の空隙を減少させたり、^[9] 高密度のMgB₂試料が得られる拡散法と組み合わせたりする^[10] などの手法が提案されている。他にも密閉した金属管内でMgとBを反応させるPICT(Powder In Closed Tube)法が考案されており、^[11] これは再現性が高いことと臨界電流密度特性が良いことが特徴である。

*in-situ*法線材の場合は充填率が低くなるのに対し、*ex-situ*法の場合は充填率が高い試料が得られる傾向にある。従って、臨界電流密度の改善のために充填率の向上を狙う場合、*ex-situ*法が適している。しかしながら、現在の*ex-situ*法線材の臨界電流密度特性は*in-situ*法線材のものより低い。これは*ex-situ*法線材のコネクティビティが、高い充填率のわりに低いためだと考えられている。そのため、コネクティビティを改善することで優れた臨界電流密度を得られることが期待されている。なお、*in-situ*法と*ex-situ*法のいずれにおいても、熱処理により特性が向上し、その焼成時間や温度などの違いで臨界電流密度や磁界依存性が大きく変化することが知られている。これは生成されるMgB₂の粒径やその分布、充填率及びコネクティビティの違いが影響していると考えられている。

特性を向上させるための他の手段としては、結晶粒界によるピンニング力を向上させることが挙げられる。これにはC添加を行うこと、^[12] そして低温焼成等による粒子の微細化^[13] などが有効であることが経験的にわかっている。

1.6 フラックスジャンプ

第2種超伝導体の磁化過程において、磁化の急激な減少が生じることがある。これは試料内に磁束線が急激に侵入したためであり、この磁氣的な不安定現象をフラックスジャンプという。断熱状態にある、外部磁界が印加されている超伝導体を例としてこの現象を考える。何らかの要因により発熱 ΔQ が発生したとき、熱は試料の周囲に存在する冷媒に吸収されるが、超伝導体の熱伝導度が小さい場合、超伝導体内部で温度上昇 ΔT が引き起こされる。温度上昇 ΔT が発生すると、それに伴って臨界電流密度 J_c の減少が発生する。臨界電流密度 J_c が減少すると、試料内の磁束分布が変化し、更なる磁束線の侵入がもたらされる。その結果新たな発熱 $\Delta T'$ が発生し、これまでの過程を再度繰り返す。これらのプロセスが正のフィードバックとなると、臨界電流密度 J_c の急激な減少が発生し、フラックスジャンプが起こる。一連のプロセスは極めて急速に進展するため、冷媒による冷却効果の影響が薄い。そのため、超伝導体が断熱状態にあるという前提条件が満たされる。

厚さ $2d$ の超伝導体平板において、フラックスジャンプが発生しない条件は次のようになる。^[14]

$$\frac{\mu_0 J_{co}^2 d^2}{\gamma_d C (T_c - T_o)} < 3 \quad (1.43)$$

ただし、 T_o は超伝導体の初期温度、 J_{co} は温度が T_o のときの J_c 、 γ_d は超伝導体の密度、 C は比熱である。この式より超伝導体の厚さ $2d$ は

$$d_c \equiv \frac{2}{J_{co}} \sqrt{\frac{3\gamma_d C (T_c - T_o)}{\mu_0}} \quad (1.44)$$

として定義される臨界厚み d_c より小さければ良い。なお、(1.43) 式を見るとわかるように、フラックスジャンプは J_c が高くなるほど発生しやすくなる。また、極低温下においては超伝導体の比熱 C が小さくなるため、この場合もフラックスジャンプが起きやすくなる。そのため、フラックスジャンプは J_c が高くなり、 C が小さくなる低温・低磁界において引き起こされやすい。

1.7 本研究の目的

1.5節において述べたように、 MgB_2 線材において、臨界電流密度特性の向上にはコネクティビティが重要であること、コネクティビティを上げるには充填率を改善する必要があることがわかっている。しかし、*in-situ*法 MgB_2 バルクの充填率の改善は現在滞っている。そのため一般に*in-situ*法 MgB_2 バルクより高い充填率を持つ*ex-situ*法 MgB_2 バルクが高 J_c を達成することを期待されている。

そこで本研究では、焼成時間を調節して充填率を変化させた*ex-situ*法 MgB_2 バルクの磁束ピンニング特性に対して磁束クリープ・フローモデルを用いた解析を行い、各試料の解析結果を比較した。そして比較した結果より、焼成時間の調節が磁束ピンニング特性にどのような影響を及ぼすかについて議論を行った。

第2章 実験

2.1 試料

本研究で評価した試料は東京大学で作製された MgB_2 バルク体である。 MgB_2 バルクは *in-situ* 法によって合成された自製 MgB_2 粉末を原料とした高温焼成 *ex-situ* 法により作製した。具体的には、自製の MgB_2 粉末を SUS 管に封入し、一軸プレスによって両端を封じると共にテープ状に成形後、石英管に真空封入し、 900°C において一定時間熱処理を行った。その後、SUS 管から試料を取り出し MgB_2 バルク体を切り出した。なお、自製 MgB_2 粉末は Mg と B の混合粉末を SUS 管に封入し、石英管に真空封入後、 900°C 、2 h の熱処理によって生成した MgB_2 バルクを、WC メディア、即ち炭化タングステンのミルを用いた遊星式ボールミルにより粉砕することで作製した。また、SUS 管は作製時にかかる圧力に耐えられる、機械特性に優れた SUS316 を用いた。試料諸元を表 2.1 に示す。また、各試料のサイズを表 2.2 に示す。 MgB_2 粒子間のコネクティビティは次式の Rowell の解析^[7] を用いて評価した。

$$K = \frac{\rho_{\text{crystal}}(300 \text{ K}) - \rho_{\text{crystal}}(40 \text{ K})}{\rho(300 \text{ K}) - \rho(40 \text{ K})} \quad (2.1)$$

ここで $\rho_{\text{crystal}}(T)$ はコネクティビティが 1 である理想的な MgB_2 結晶粒内での電気抵抗率であり、 $\rho(300 \text{ K})$ は試料の室温での電気抵抗率、 $\rho(40 \text{ K})$ は試料の臨界温度 T_c 直上での電気抵抗率である。ただし、 $\rho_{\text{crystal}}(300 \text{ K}) - \rho_{\text{crystal}}(40 \text{ K}) = 6.32 \times 10^{-2} [\mu\Omega\text{m}]$ とした。^[8]

高温焼成が多結晶体の密度、即ち充填率を上昇させることは広く知られている。高温焼成を行うと粉末粒子間の界面拡散反応が進行し、空隙が減少する (図 2.1(b))。さらに反応が進行すると、空隙が消

表 2.1: 試料の諸元

| 試料 | 焼成条件 | 充填率 P | コネクティビティ K | T_c [K] |
|------------|--------------|---------|--------------|-----------|
| 3 h(No2) | 900°C, 3 h | 0.64 | 0.015 | 37.9 |
| 12 h(No4) | 900°C, 12 h | 0.68 | 0.159 | 37.2 |
| 48 h(No6) | 900°C, 48 h | 0.71 | 0.238 | 37.2 |
| 150 h(No8) | 900°C, 150 h | 0.69 | 0.281 | 37.2 |

表 2.2: 試料サイズ

| 試料 | 試料サイズ [mm] |
|------------|--------------------|
| 3 h(No2) | 0.99 × 0.95 × 0.94 |
| 12 h(No4) | 1.68 × 1.65 × 0.52 |
| 48 h(No6) | 1.29 × 0.83 × 0.58 |
| 150 h(No8) | 1.44 × 1.22 × 0.54 |

滅し、結晶粒が成長する (図 2.1(c))。この一連の反応により充填率が上昇する。今回の試料においては、焼成時間を調節することで充填率を変化させている。なお、長時間焼成を続けると粒径が増大してピンニングセンターの密度が下がり、結果として磁束ピンニング特性が劣化する。従って、焼成によって特性の改善を図る際は、試料に対する最適な焼成時間を調査する必要がある。

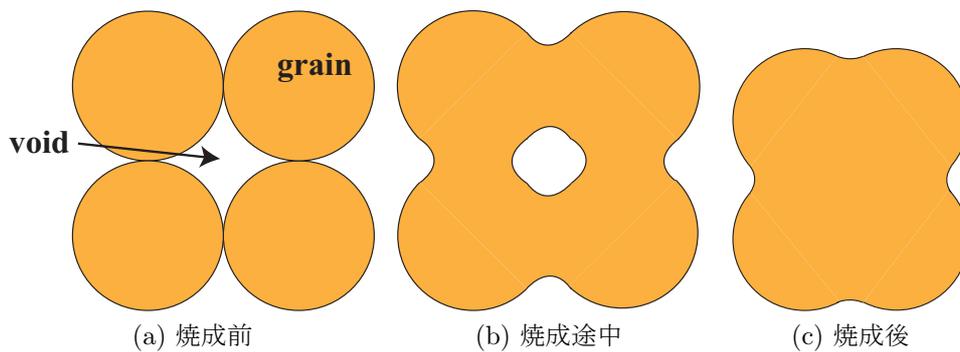


図 2.1: 高温焼成による結晶粒の成長過程

2.2 実験方法

本実験では MgB_2 の臨界電流密度特性を測定するために、SQUID 磁力計 (Superconducting Quantum Interference Device) の MPMS-7 (Magnetic Property Measurement System) を用いて、試料の直流磁化を測定した。

2.3 直流磁化法による J_c の評価

直流磁化測定では、ある一定の温度下で外部磁界を -1 T 印加し、 0 T から 7 T まで増磁する。そして 7 T から 0 T まで減磁して、直流磁化を測定することにより、磁化ヒステリシス曲線を得る。ある磁界におけるヒステリシスの幅 ΔM が臨界電流密度に比例する事から、このヒステリシス曲線から測定した温度における臨界電流密度の外部磁界依存性、即ち J_c - B 特性を求めることができる。

ここで長さ l 、幅 w 、厚さ d である直方体の超伝導体試料に対して厚さ方向に磁界を加えた場合について考える。試料の中心を原点として、試料の幅方向を x 軸、長さ方向を y 軸、厚さ方向を z 軸とする。4 方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean-London モデル^[15] を仮定すると電流は試料の端から一定の距離のところを流れるので、電流のパターンは図 2.2 のように環状電流となる。中心から $x \sim x + dx$ の部分に流れる微小電流を dI_c とすると、 $dI_c = J_c dx dz$ である。また環状電流が作る面積 S は

$$S = 2x(2x + l - w) \quad (2.2)$$

であるので、この微小電流により発生する磁気モーメントは

$$dm = J_c S dx dz \quad (2.3)$$

と与えられる。従って、試料全体の磁気モーメントは

$$m = \int_{-d/2}^{d/2} dz \int_0^{w/2} 2J_c x(2x + l - w) dx \quad (2.4)$$

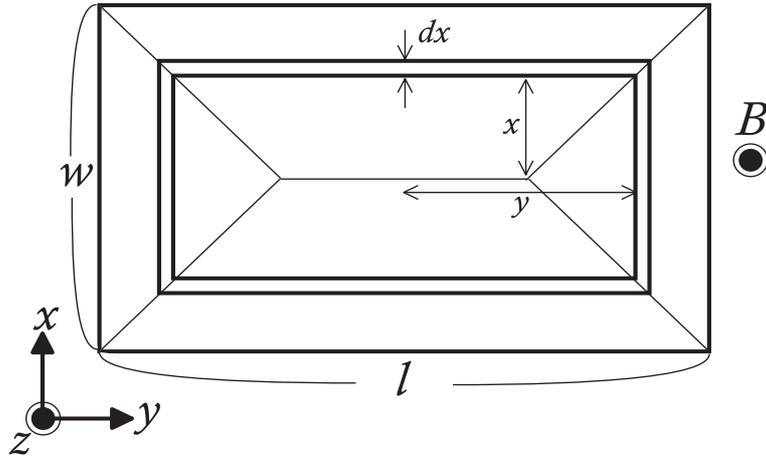


図 2.2: 4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

となり、これを計算すると

$$m = \frac{(3l - w)w^2 dJ_c}{12} \quad (2.5)$$

となる。この電流による磁化は磁気モーメント m を超伝導体の体積で割ったものとなり、磁化のヒステリシス幅はその2倍となる。よって

$$\Delta M = \frac{(3l - w)w J_c}{6l} \quad (2.6)$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6l}{w(3l - w)} \Delta M \quad (2.7)$$

から評価される。

ただし、SQUID 磁力計における磁気モーメントの測定値の単位は [emu] であるため、これを SI 単位系に換算するとき以下の式を用いた。

$$\Delta m[\text{A} \cdot \text{m}^2] = \Delta m[\text{emu}] \times 10^{-3} \quad (2.8)$$

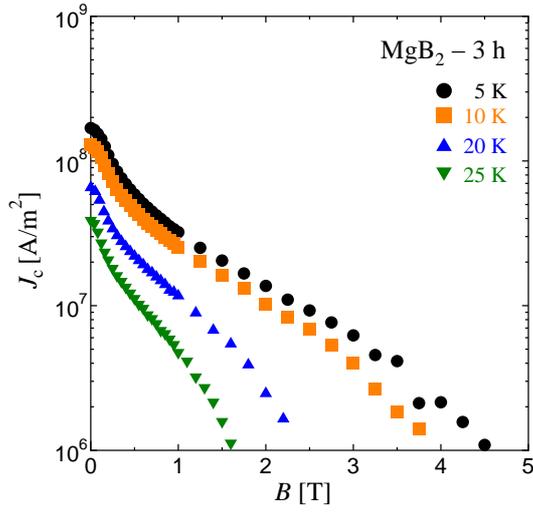
第3章 結果及び検討

3.1 J_c - B 特性

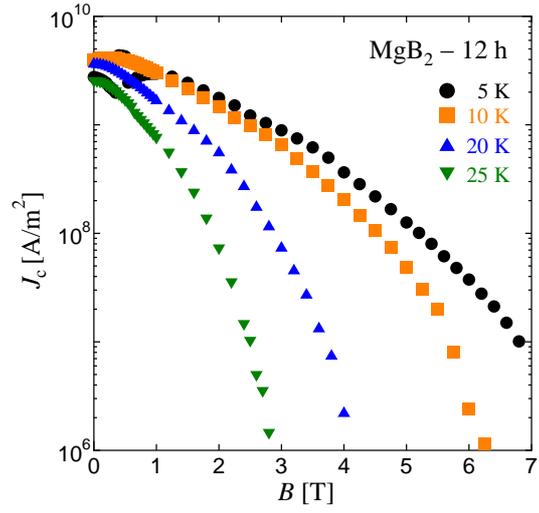
SQUID 磁力計による直流磁化法から得られた各試料の 5 K, 10 K, 20 K, 25 K における J_c - B 特性を図 3.1 に示す。また、各試料の J_c - B 特性をそれぞれの温度で比較したものを図 3.2 に示す。

図 3.1 を見ると、3 h 以外の試料については異なる温度における 0 T での J_c の差異は小さいが、48 h の高磁界領域の J_c が一番高く、12 h と 150 h が同様な特性となっている。3 h については、 J_c は低磁界領域においても磁界の増加後共に大きく減少し、1 T 近傍で磁界依存性は緩やかになる。これは、酸化物超伝導体でよく知られた、弱結合による J_c の低下と同様に、3 h という短い熱処理のために MgB_2 結晶粒間の結合が弱く、この部分の J_c 特性によるものと考えられる。

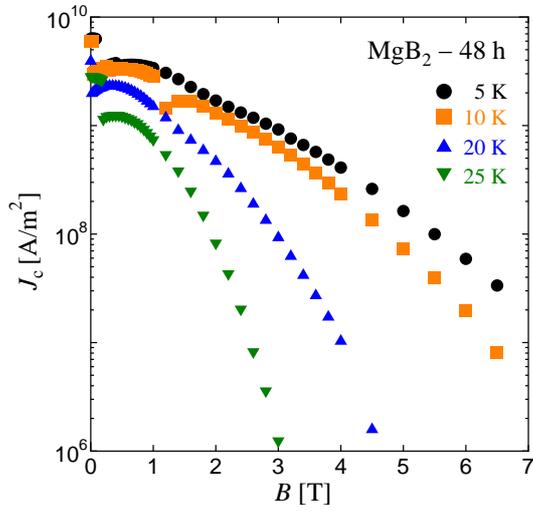
一方で、図 3.2 に注目すると、3 h 以外の試料の J_c - B 特性が非常に高いことがわかる。これは長時間の高温焼成によって充填率 P とコネクティビティ K が上昇し、有効な電流パスが増加してピン力濃度が向上したためだと考えられる。12 h, 48 h, 150 h の試料間の J_c の差は小さい。特に、12 h と 150 h の J_c - B 特性はほとんど変化が認められない。磁界依存性について注目すると、フラックスジャンプによる J_c の乱れはあるもの、48 h の磁界依存性が他の試料と比較して優れていることがわかる。48 h の磁界依存性が他の試料より良いのは、不可逆磁界 B_i が高いためである。



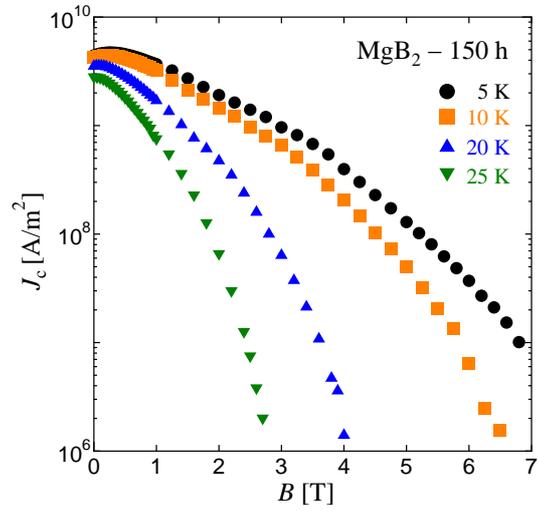
(a) 3 h の J_c - B 特性



(b) 12 h の J_c - B 特性

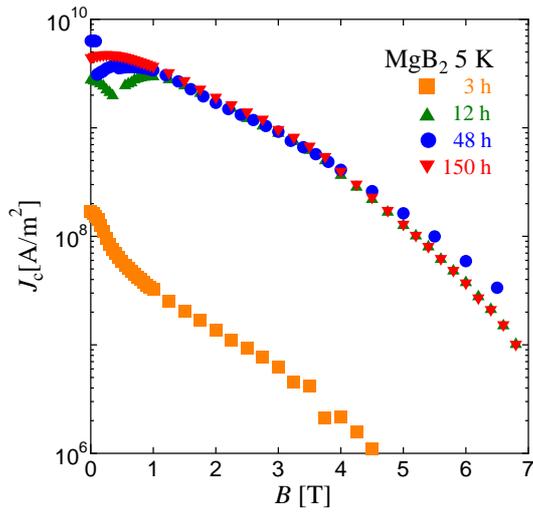


(c) 48 h の J_c - B 特性

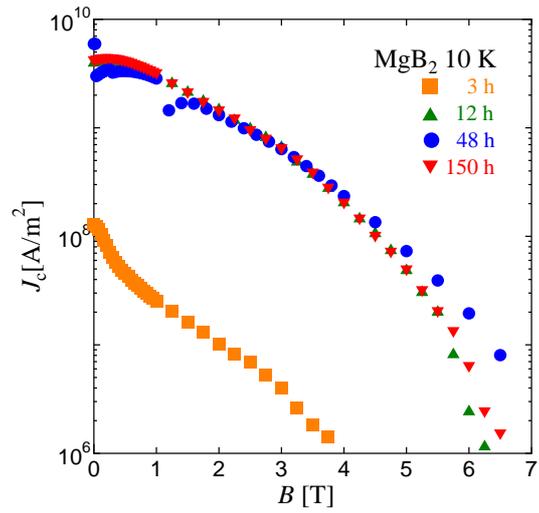


(d) 150 h の J_c - B 特性

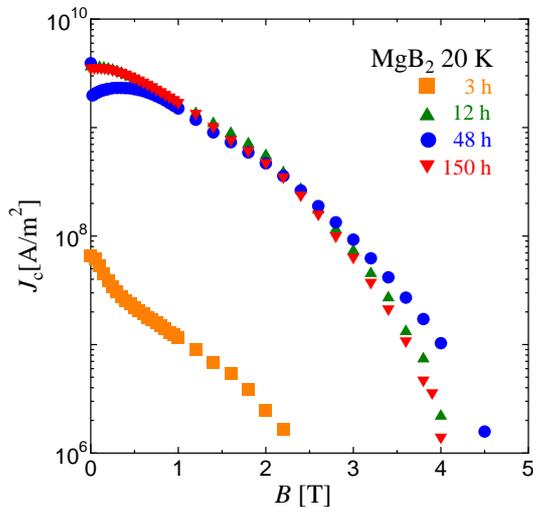
図 3.1: 各試料の J_c - B 特性



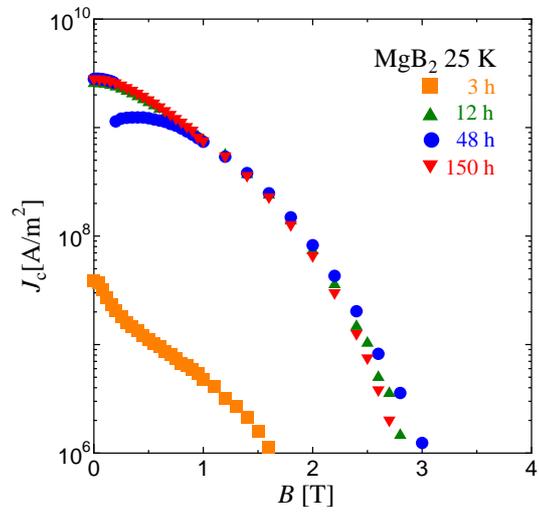
(a) 5 K における J_c - B 特性



(b) 10 K における J_c - B 特性



(c) 20 K における J_c - B 特性



(d) 25 K における J_c - B 特性

図 3.2: 各温度における J_c - B 特性

3.2 不可逆磁界 B_i の充填率依存性

図 3.3 に、20 K における不可逆磁界 B_i の充填率 P への依存性を示す。ただし、各試料の B_i は $J_c = 1 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ となる B の値で決定した。図 3.3 において、 B_i は P の増加に伴って概ね上昇しており、充填率が一番高い 48 h の試料の B_i が一番大きい。従って、 B_i と P の間には正の相関関係があるといえる。故に、高磁界領域の J_c 特性を向上させるためには P の改善が重要であると考えられ、*in-situ* 法 MgB₂ バルクの場合と定性的に一致した結果となった。^[16]

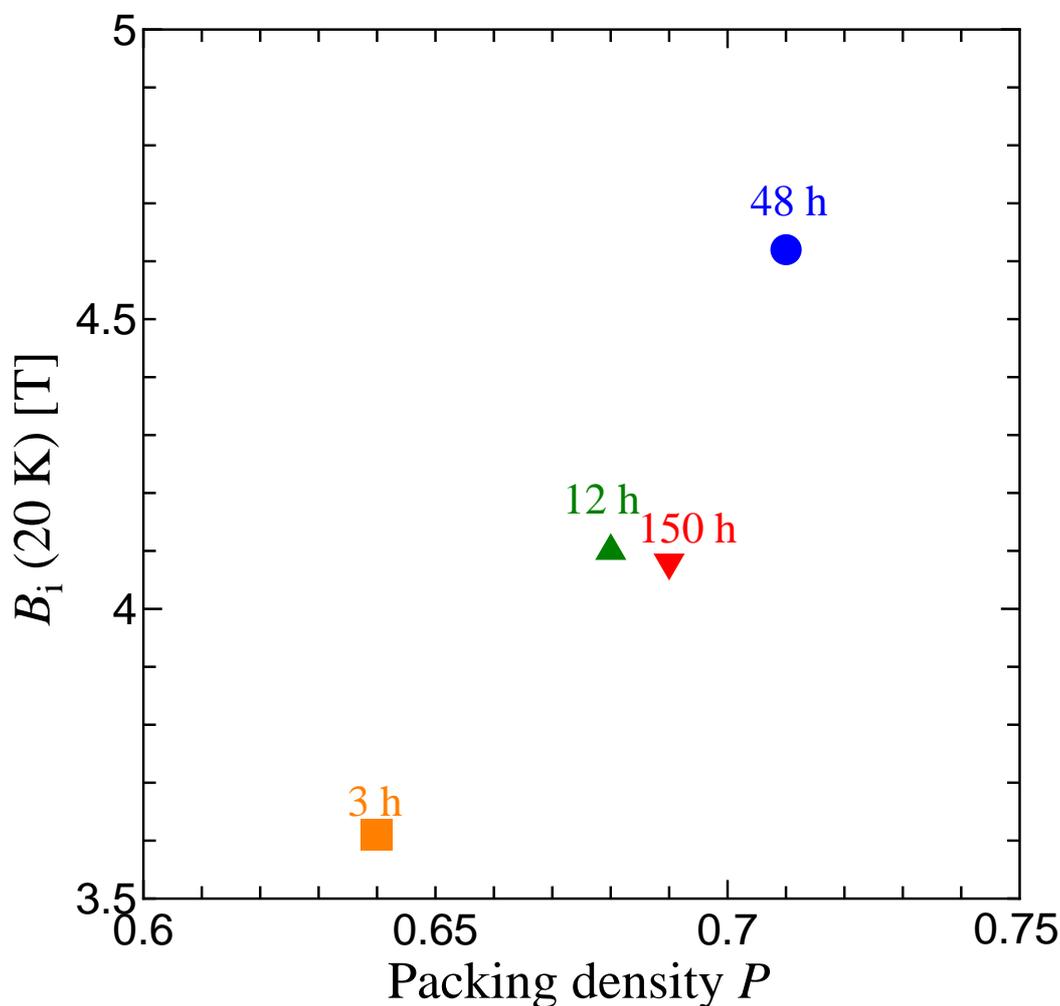


図 3.3: 20 K における B_i の充填率依存性

3.3 ピン力密度のスケール則

上部臨界磁界付近を除いて、ピン力密度は次のようなスケール則で表されることが知られている。^[2]

$$F_p \propto b^\gamma(1-b)^\delta \quad (3.1)$$

ただし b は規格化磁界 $b = B/B_{c2}$ であり、 γ, δ はパラメータである。これをピン力密度のスケール則という。MgB₂ の場合は不可逆磁界の影響を考慮する必要があるため、 $b = B/B_i$ とする。また、高温生成した MgB₂ バルクにおいては経験的に次式

$$F_p \propto b^{1/2}(1-b)^2 \quad (3.2)$$

が成り立つ。^[17]

なお、不可逆磁界 B_i については、 x を適当に調整して $(J_c B^{1-x})^{1/2}$ - B 特性が直線になるようにし、これがゼロとなる B の値から求めた。即ち、Kramer のモデル^[2] に似た次のような特性

$$(J_c B^{1-x})^{1/2} \propto \left(1 - \frac{B}{B_i}\right) \quad (3.3)$$

を仮定し、その結果より B_i の値を外挿した。 $x = 0.4$ とした場合の各試料の $(J_c B^{1-x})^{1/2}$ - B 特性を図 3.4 に示す。

図 3.5 に各試料のピン力密度のスケール則を示す。また、図 3.5 中の赤の実線は (3.2) 式の関係を表す。図 3.5 を見ると、3 h 及び 48 h においては温度によってピークのずれが認められるものの、12 h と 150 h の全温度領域と 48 h の 5 K, 20 K においては (3.2) 式と同様な磁界依存性があることがわかる。高磁界側では (3.2) 式とのずれが見られるが、1.2 節で述べたように MgB₂ の主たるピンニングセンターは結晶粒界であると考えられている。しかし、これによるピンニングは非超伝導相粒子等のピンニングに比べると弱い特性となる。従って、 T_c により近い領域ではピンニング力が弱いために磁束クリープの影響を受け、そのため高磁界側での F_p が低くなっていると考えられる。即ち、*ex-situ* 法 MgB₂ バルクのピンニング力は未だ弱く、改

善の必要があるということである。また、3 hの高温領域にフィットするように(3.1)式のパラメータを変化させたところ、 $\gamma = 0.6, \delta = 2$ となった。その関係を図3.5(a)の黒の実線に示す。

次に、48 hにおいて(3.2)式のスケール則と一致しない原因について考察する。(3.2)式のスケール則においては、 $b = 0.2$ の位置においてピン力密度 F_p が最大値 F_{pmax} をとる。しかし図3.5(b)においては、10 K, 25 Kにおける F_p のピークがそれぞれずれており、10 Kの場合は低磁界側、25 Kの場合は高磁界側へと移動している。この原因としてまず考えられるのは、温度の増減によるピンニング機構の変化とそれに伴う磁束ピンニング特性の変化である。しかし温度によってピンニング機構が変化しているならば、5 Kにおいてもピークがずれているべきである。ここで図3.6に示されている、48 hのピン力密度 F_p の規格化磁界 $b = B/B_i$ に対する依存性に注目する。図3.6のグラフの概形から、フラックスジャンプによる F_p の乱れがなかったと仮定すると、10 K, 25 Kにおける F_p のピークの位置は $b = 0.2$ の近傍になると類推される。従って、48 hにおけるピークのずれの原因はフラックスジャンプであると考えられ、48 hにおいても(3.2)式と同様な磁界依存性がある。

図3.5(a)においては、温度の上昇とともにピン力密度の最大値 F_{pmax} が高磁界側に移動している。従って、48 hの場合に述べたように、温度の低下とともにピンニング機構が変化している可能性がある。ここで図3.7に示してある B_i - T 特性に注目すると、3 hの試料において、低温領域での B_i の増加率が他の試料と比較して大きいことがわかる。この B_i の増加が高磁界領域での臨界電流密度 J_c の増加に寄与していると考えられる。また、3 hのピン力密度の最大値 F_{pmax} と不可逆磁界 B_i の関係、即ち F_{pmax} の温度依存性を図3.8に示す。図3.8中の実線は高温領域の依存性であり、 F_{pmax} が B_i のおよそ2乗に比例していることを示している。しかし低温領域では F_{pmax} の B_i に対する依存性は小さくなっている。即ち、 F_{pmax} と B_i の温度依存性が異なることを示している。 F_{pmax} が温度によって移動しているということは、低磁界側において何らかの新たなピンニング機構の寄与

が発生していることが考えられる。しかし、新たなピンニング機構の寄与が発生しているというならば、 F_{pmax} も温度の低下と共に増加していなければ辻褃が合わない。実際には、図3.8を見るとわかるように、 F_{pmax} の増加は頭打ちの傾向を示している。従って、ピークのずれの原因は他に求める必要がある。他の原因として考えられるのは、不可逆磁界 B_i が低温において特に増加したということである。 MgB_2 は2つのエネルギーギャップを持つことが知られている。^[18] そのため、上部臨界磁界 B_{c2} は特異な温度依存性を示し、これが低温での B_i の増加を引き起こす。このため、 F_{pmax} と B_i が異なる温度依存性を持つためにピークのずれが発生し、1つのスケール則のみで記述できないのだと推察される。 F_{pmax} と B_i 、及び B_{c2} の関係を明らかにするには、 B_{c2} の低温領域での詳細な測定が必要である。

MgB_2 のマルチギャップがピークのずれが原因ならば、程度の差はあれ、他の試料についても同様の現象が起こっていると考えるべきである。しかし実際には図3.5において3 h以外でピークのずれが認められない。その原因としては、充填率及びコネクティビティの改善による不可逆磁界の向上が考えられる。全温度領域で B_i が著しく上昇したために、マルチギャップによる B_i への影響が見られないのだと推察される。他の原因としては、(3.3)式における、特に低温領域での B_i の過小評価が考えられる。

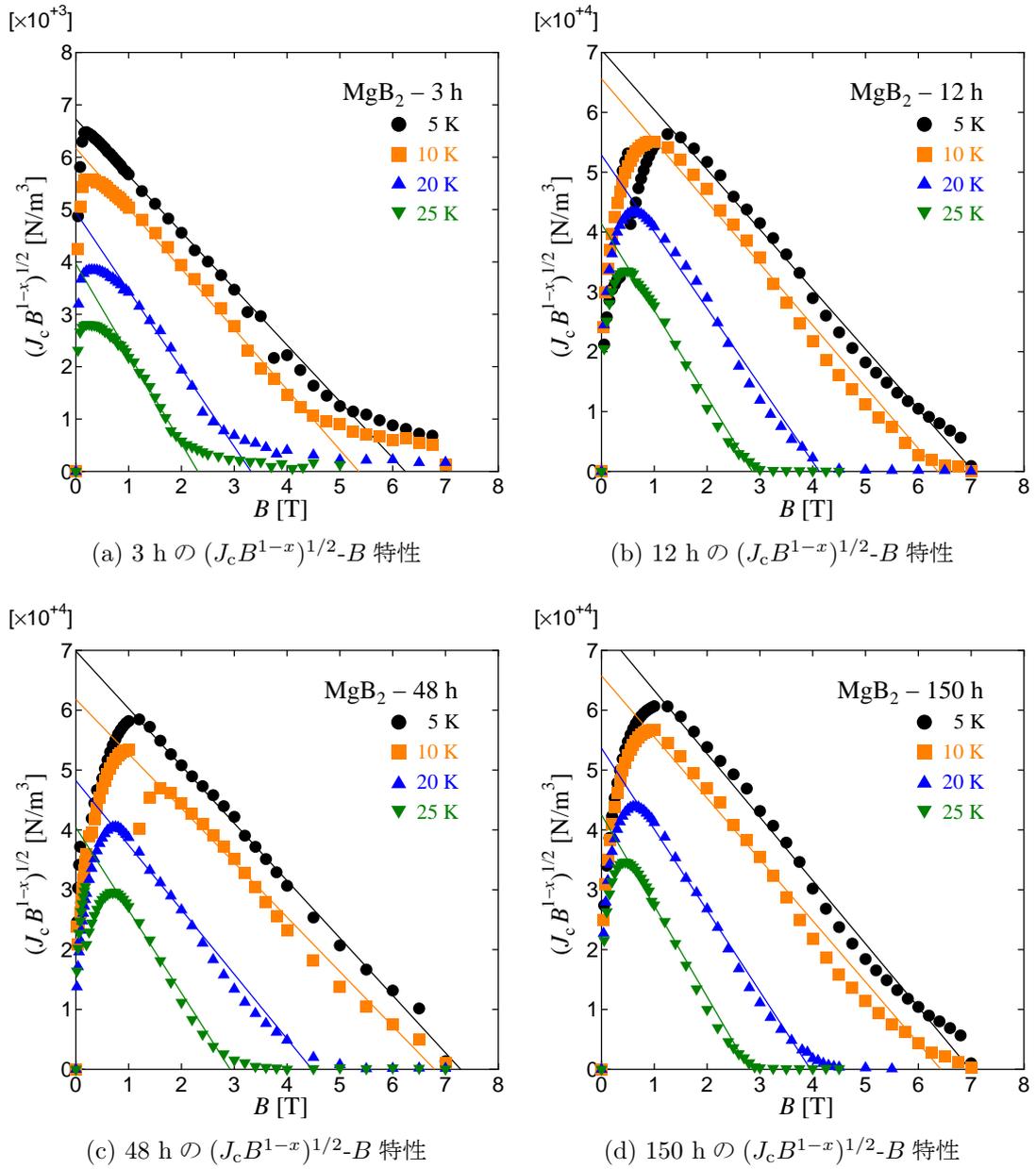
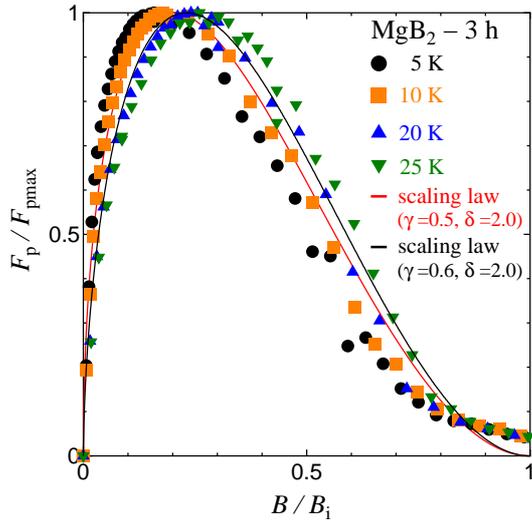
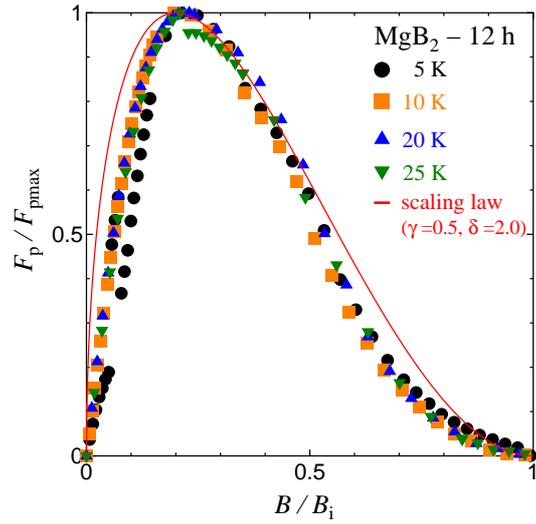


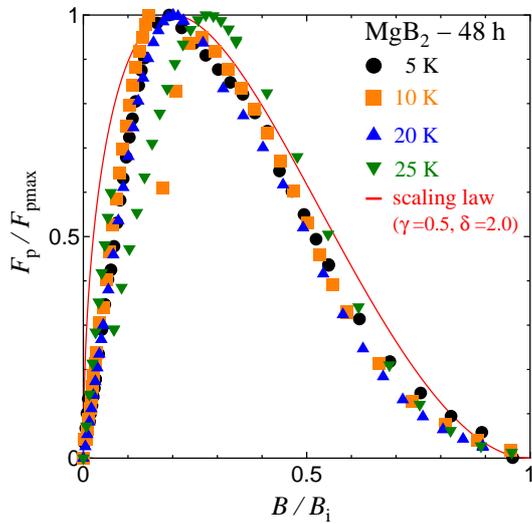
図 3.4: 各試料における $(J_c B^{1-x})^{1/2}$ - B 特性 ($x = 0.4$)



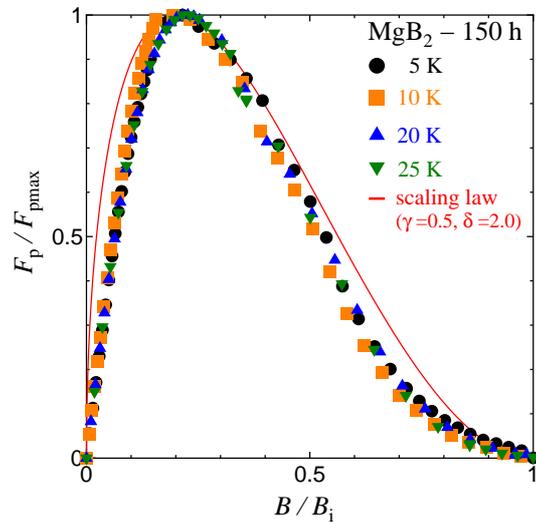
(a) 3 h におけるピン力密度のスケール則



(b) 12 h におけるピン力密度のスケール則



(c) 48 h におけるピン力密度のスケール則



(d) 150 h におけるピン力密度のスケール則

図 3.5: 各試料におけるピン力密度のスケール則

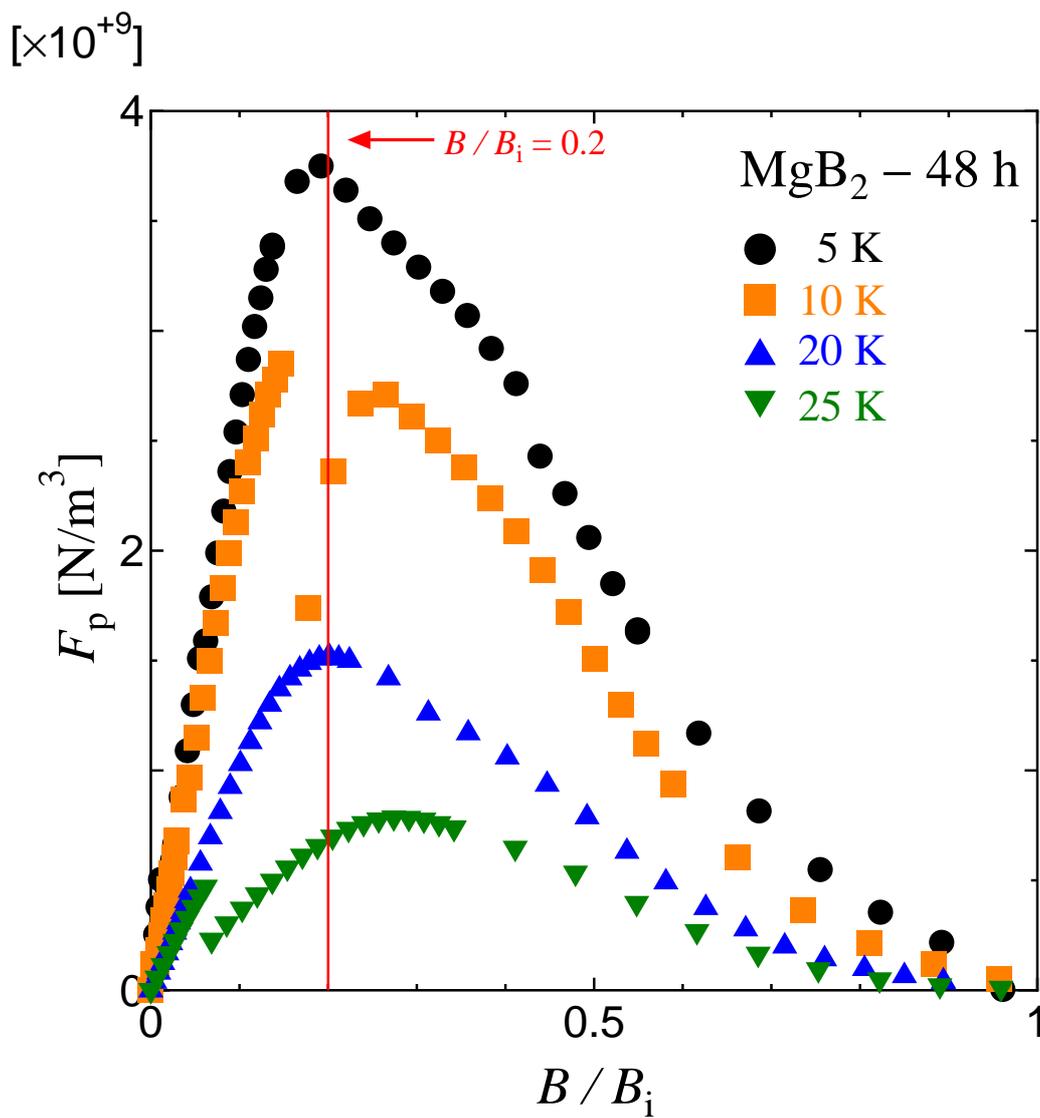


図 3.6: 48 h の F_p の規格化磁界 $b = B/B_i$ に対する依存性

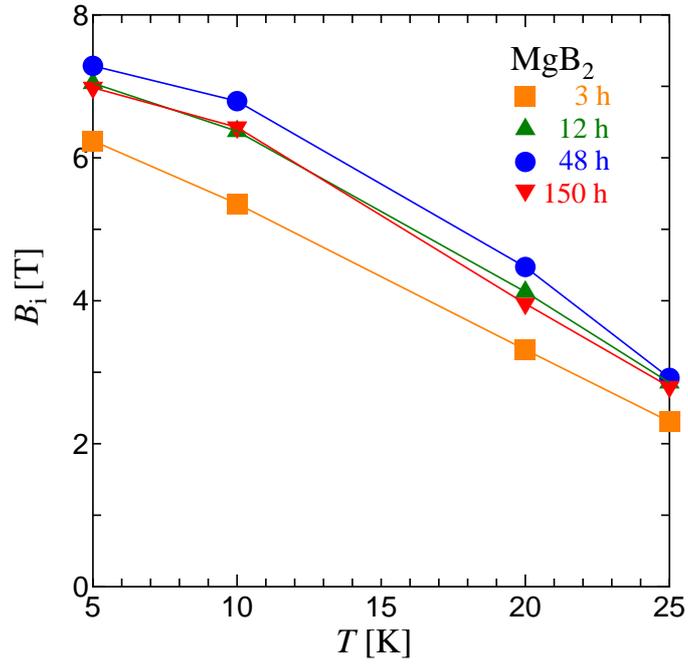


図 3.7: 各試料の $B_i - T$ 特性

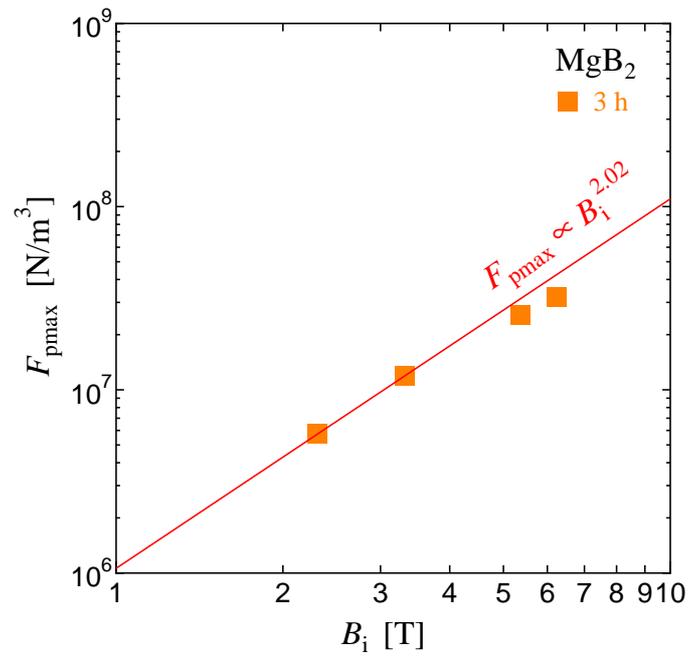


図 3.8: 3 h のピン力密度の最大値 F_{pmax} と不可逆磁界 B_i の関係

3.4 磁束クリープ・フローモデルによる理論値との比較

得られた実験結果に対して、磁束クリープ・フローモデルによる解析を行った。ピンニングパラメータの値は、3.3節の結果を考慮して、実験値と理論値がフィットするように与えた。また、 MgB_2 は作製方法により、結晶にひずみ加わり、 B_{c2} も変化している可能性があるため、今回の解析においては B_{c2} もパラメータとして扱っている。

図3.9に各試料の実験結果と理論値の比較を示す。また、表3.1に解析によって得られた各試料におけるピンニングパラメータの値を示す。なお、3 hのピンニングパラメータについては3.3節の結果を考慮して、低温領域と高温領域でそれぞれ異なるピンニングパラメータを与えた。図3.9より、実験値と理論値が概ね一致していることがわかる。 $B_{c2}(0\text{ K})$ をパラメータとして扱っているため、各試料間のピンニングパラメータの厳密な比較は困難であるが、大まかな傾向はそれぞれのピンニングパラメータから見て取ることができた。

A_m の値について、3 hとそれ以外の試料で比較すると、3 h以外の試料では約一桁大きい値になっている。これは3.1節で述べたように長時間の焼成で有効な電流パスが増加したためだと考えられる。他の3つの試料については、48 hの A_m が若干低く、12 hと150 hについてはほとんど差は見られなかった。コネクティビティ K が高いほど有効な電流パスが増え、磁束ピンニング特性が改善されることを考えると、最もコネクティビティが高い150 hの A_m が他の試料より優れているべきである。しかし実際には3つの内で最もコネクティビティが低い12 hの A_m が最大となっている。そこで、コネクティビティの影響を考慮するため、次の式

$$A_K = D \frac{A_m}{K} \quad (3.4)$$

を計算した。ただし D は A_K の最大値が1となるように決定される規格化定数である。計算結果を表3.2に示す。表3.2をみると、 A_K の値は12 hで最も高く、48 hと150 hでは同程度となっている。48 hと150 hで A_K が小さくなった原因としては、長時間の高温焼成によ

る粒径の成長とそれに伴うピン濃度の低下が考えられる。

$B_{c2}(0\text{ K})$ の値に注目すると、48 h のみ $B_{c2}(0\text{ K})$ が他の試料より高いことがわかる。ここで上部臨界磁界 B_{c2} とコヒーレンス長 ξ の関係は次のように表される。^[14]

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (3.5)$$

今回、試料に対してドーブなどは行なっておらず、焼成時間を変更したのみである。従って48 h の $B_{c2}(0\text{ K})$ が増加したのは、超伝導体の配向が dirty となって電子の平均自由行程が短くなり、(1.1) 式の関係からコヒーレンス長が短くなったためだと考えられる。また、今回評価した試料は、配向が無秩序なバルク体である。従って、上部臨界磁界が結晶粒の適度に無秩序な配向のために充填率 P の影響を受けたのではないかと推察される。故に、*ex-situ* 法 MgB_2 バルクの高磁界下での特性を向上させるためには充填率 P を改善することが重要であると考えられる。充填率 P による高磁界特性の向上を定量的に評価し、それらの因果関係を調査するには、充填率 P 及びコネクティビティ K の低下による電流特性の制限を考慮したモデルを用いる必要がある。

表 3.1: ピンニングパラメータ

| 試料 | A_m | σ^2 | γ | m | g^2 | $B_{c2}(0\text{ K})$ [T] |
|---------------|-------------------|--------------------|----------|-----|-------|--------------------------|
| 3 h (5–10 K) | 2.0×10^8 | 1×10^{-2} | 0.5 | 1.0 | 2.2 | 8.5 |
| 3 h (20–25 K) | 2.0×10^8 | 1×10^{-2} | 0.6 | 1.0 | 3.5 | 8.5 |
| 12 h | 9.4×10^9 | 5×10^{-4} | 0.5 | 1.0 | 3.0 | 8.8 |
| 48 h | 7.8×10^9 | 1×10^{-3} | 0.5 | 1.0 | 3.0 | 9.7 |
| 150 h | 9.0×10^9 | 6×10^{-4} | 0.5 | 1.0 | 3.0 | 8.9 |

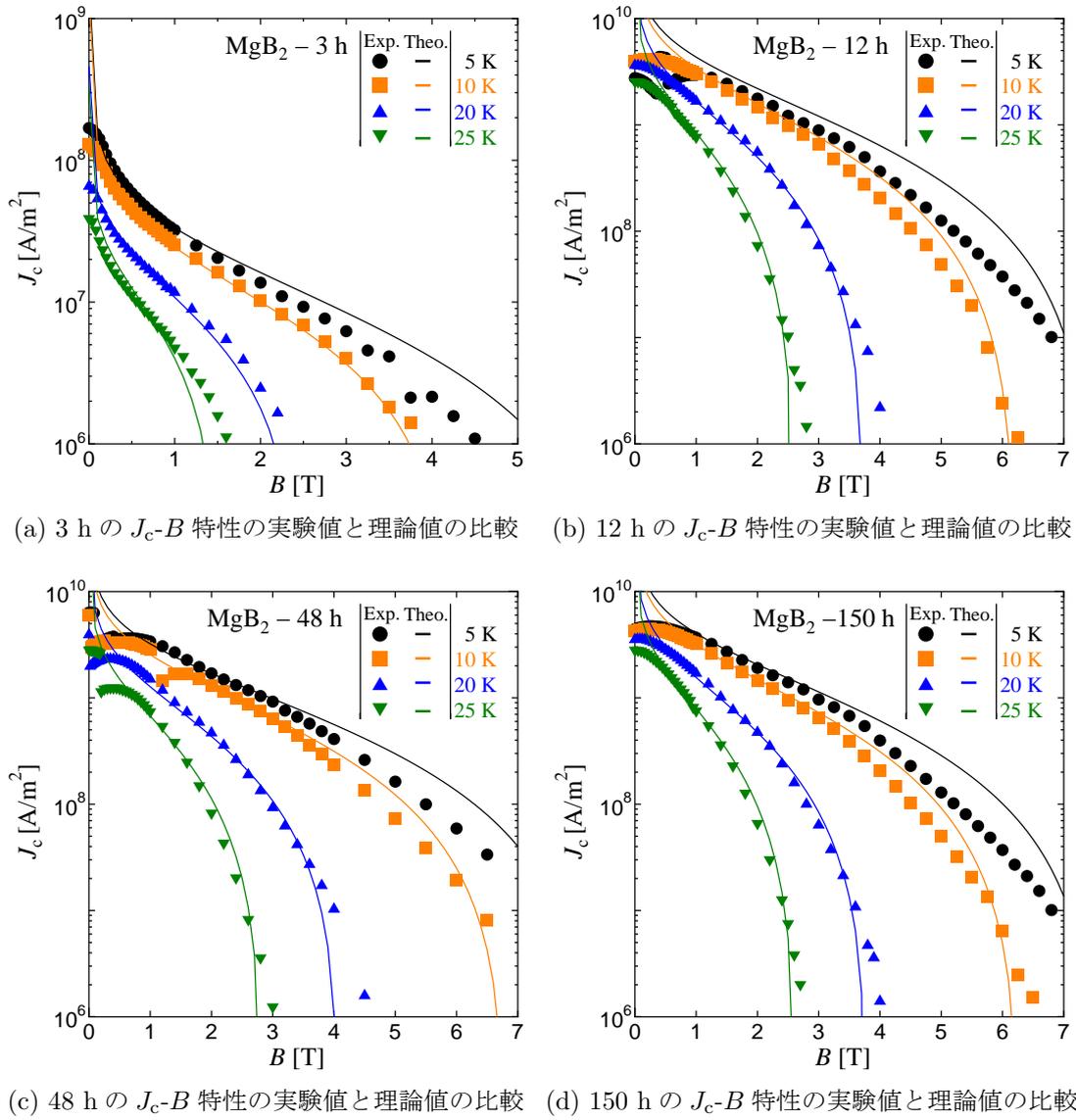


図 3.9: 各試料における J_c - B 特性の実験値と理論値の比較

表 3.2: 各試料におけるコネクティビティ K を考慮したピン力密度の最頻値

| 試料 | A_m | K | A_K |
|-------|-------------------|-------|-------|
| 12 h | 9.4×10^9 | 0.159 | 1.00 |
| 48 h | 7.8×10^9 | 0.238 | 0.55 |
| 150 h | 9.0×10^9 | 0.281 | 0.54 |

第4章 結論

4.1 結論

本実験では焼成時間を調節して充填率 P を変化させた *ex-situ* 法 MgB_2 バルク超伝導体の J_c - B 特性を測定・評価し、焼成時間の調節による磁束ピンニング特性への影響を調査した。 J_c - B 特性を測定した結果、12 h 以上の高温焼成で臨界電流密度特性が大きく改善されていることがわかった。これはコネクティビティ K が改善して電流パスが増加し、磁束ピンニング特性が向上したためだと考えられる。しかし、12 h, 48 h, 150 h においてはコネクティビティ K が増加しても、 J_c - B 特性の大幅な改善は見られなかった。これは、長時間の焼成によって粒径が大きくなり、ピン濃度が低下したためだと推察される。

磁界依存性については充填率 P が一番高い48 hが最も優れており、実際に $B_{c2}(0\text{ K})$ の値は48 hが最も高かった。これは超伝導体の配向が汚れていたために電子散乱が増えたためだと考えることができる。48 hでのみ電子散乱が増えたのは、 MgB_2 の結晶粒が持つ適度な結晶粒のランダムな配向により、上部臨界磁界が充填率 P に影響されたためだと推察される。従って、比較的低磁界領域の J_c - B 特性向上には、コネクティビティの改善によるピン濃度の増加が有効であるが、更に高磁界領域での J_c 特性向上には高充填率による高い上部臨界磁界が有効である。

4.2 今後の課題

今回の磁束クリープ・フローモデルによる解析では、 $B_{c2}(0\text{ K})$ をパラメータとして扱った。そのため、正確なピンニングパラメータ

を得るために、 B_{c2} のより精度の高い評価が必要である。

また今回の解析結果より、充填率 P の改善が高磁界特性の向上に寄与している可能性が示唆されたが、これらの関係の定量的な評価を行うために、充填率 P 及びコネクティビティ K による特性の変化を考慮したモデルを用いて解析することが望まれる。

謝辞

本研究を行なうにあたり、多大な御指導と御助力を賜りました木内勝准教授に深く感謝いたします。また多大な御迷惑をお掛けしながらも、実験や論文作成にあたって様々な御協力や御助言を頂いた小田部荘司教授、松下照男名誉教授に深く感謝いたします。そして公私共々御世話になりました小田部・木内研究室の皆様に深く感謝いたします。最後に、本研究に使用しました試料を提供していただきました東京大学の山本明保助教及び関係者の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Katsura, A. Yamamoto, I. Iwayama, S. Horii J. Shimoyama and K. Kishio: 低温工学 41 卷 11 号 p.497-p.504.
- [2] T. Matsushita, Flux Pinning in Superconductors, Springer, Berlin, 2007.
- [3] K. Yamafuji, T. Fujiyoshi, K. Toko, T, Matsushita: Physica C **159** (1989) 743.
- [4] T. Matsushita: Physica C **217** (1993) 461.
- [5] E. Ban, R. Sakaguchi, Y. Matsuoka, T. Goto, K. Watanabe, G. Nishijima: Physica C **426-431** (2005) 1249.
- [6] J. M. Hur, K. Togano, A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Wada and K. Kimura: Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 032001.
- [7] J. M. Rowell: Supercond. Sci. Technol. **16** (2003) R17.
- [8] A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Matsushita: Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 658.
- [9] Y. Yamada, M. Nakatsuka, K. Tachikawa and H. Kumakura: 低温工学 40 卷 11 号 p.493-p.497.
- [10] I. Iwayama, S. Ueda, A. Yamamoto, Y. Katsura, J. Shimoyama, S. Horii, K. Kishio: Physica C **460-462** (2007) 581.
- [11] A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii and K. Kishio: Supercond. Sci. Technol. **17** (2004) 921.

- [12] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, P. Monroe, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, M. Tomsic: Appl. Phys. Lett. **82** (2002) 3419.
- [13] A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, I. Iwayama, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio: 低温工学 40 卷 11 号 p.466-p.472.
- [14] 松下 照男 編 : 超伝導応用の基礎, 米田出版 (2004)
- [15] C. P. Bean: Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 250; H. London: Phys. Lett. **6** (1963) 162.
- [16] T. Matsushita, M. Kiuchi, E. S. Otabe, A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio: Physica C **470** (2010) 1406.
- [17] 姫木 携造: 超伝導 MgB₂ における磁束ピンニング特性 [九州工業大学卒業論文 2007]
- [18] S. Tsuda, T. Yokota, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kitou, H. Ihara, and S. Shin: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 177006..