# 超伝導 $\mathbf{MgB}_2$ における磁束ピンニング特性

姫木 携造

平成 19 年 2 月 27 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	磁束ピンニング機構	3
1.3	磁化の緩和	4
1.4	磁束クリープ	5
	1.4.1 磁束クリープ現象	5
	1.4.2 磁束クリープによる電界	7
	$1.4.3$ ピン・ポテンシャル $U_0$	8
1.5	磁束フロー	10
1.6	磁束クリープ・フローモデル	10
1.7	不可逆磁界	12
1.8	本研究の目的	14
第2章	実験	15
2.1	試料	15
	2.1.1 PICT 法	15
	2.1.2 諸元	15
2.2	測定方法	16
2.3	SQUID について	16
2.4	臨界電流密度 $J_{ m c}$ の導出 $\ldots$	17
第3章	測定結果及び検討	21
3.1	臨界電流密度	21
3.2	ピン力密度のスケール則	25
3.3	上部臨界磁界	29
	— HI -nn / I -nn / I	

第4章	結論																			36
4.1	結論					•					•				•		•		•	36
4.2	今後の課題	 •	•	 •	•		•	•	•	•	•	•		•	•		•		•	37
参考文献	献																			40

## 表目次

2.1	試料の諸元	16
2.2	試料サイズ	17
3.1	ピンニングパラメータ1	31
3.2	ピンニングパラメータ2	31

## 図目次

1.1	磁束線のオーダーパラメータと磁束密度の構造	4
1.2	磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念図。	6
1.3	磁束線の変位に対するピン力密度の変化。	9
1.4	A の分布の概形。	12
1.5	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{ m c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_{ m i}(T)$	13
2.1	PICT(Powder In Closed Tube) 法	16
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 $\mathrm{d}x$ の帯に囲まれた領域 $\dots$	19
2.3	4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程にお	
	ける磁束密度の空間分布	20
3.1	各試料の臨界電流特性 $(T/T_{ m c}=0.2)$	22
3.2	各試料の臨界電流特性 $(T/T_{ m c}=0.5)$	22
3.3	各試料の臨界電流特性 $(T/T_{ m c}=0.6)$	23
3.4	各試料の臨界電流特性 $(T/T_{ m c}=0.8)$	23
3.5	各試料の不可逆磁界	24
3.6	ピン力密度のスケール則 (試料 1)	27
3.7	ピン力密度のスケール則 (試料 2)	27
3.8	ピン力密度のスケール則 (試料 3)	28
3.9	ピン力密度のスケール則 (試料 4)	28
3.10	各試料の上部臨界磁界	29
3.11	上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料1)	32
3.12	上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料2)	32
3.13	上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料1)	33
	上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料1)	33
3.15	臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料1)	34
3.16	臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料2)	34

3.17	臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料3)	35
3.18	臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料4)	35

### 第1章 序論

#### 1.1 はじめに

現在超伝導体といえば、MRI(核磁気共鳴画像法)やSQUID(超伝導量子 干渉計)などに使われていることで知られている。さらに、実用化には達し ていないもののリニアモーターカーや超伝導ケーブルなどは既に試験的に運 用されている。この他にも電力、情報通信、エレクトロニクスなど広範囲の 分野で超伝導体の応用が期待されている。超伝導が始めて発見されたのは 20世紀初頭とそれほど歴史は深くない。1908年にオランダの Kamerlingh-Onnes はそれまで永久気体であると考えられていたヘリウムの液化に成功 した。当時は絶対零度での金属の電気抵抗の振る舞いについての論争があっ たこともあり、高純度が得られた水銀について電気抵抗の測定を行った。そ して4K近傍でその値が測定不可能となる程に小さくなる事を発見した。 この状態を超伝導状態と名づけた。こうして水銀が超伝導体として始めて 発見された。当初これを利用し高磁界を発生させる電磁石を作ろうと試み たが失敗している。これは水銀の超伝導状態が低い磁界で壊れてしまう事 によるものである。この後超伝導体は長い間実用化されることはなく、現 象論として London 理論、 Ginzburg-Landau 理論などが発表されたものの超 伝導現象の本質的な理解は謎であった。しかし、1950年代に金属系超伝導 体の超伝導発現機構を説明する BCS 理論によって超伝導現象の本質的な理 解が与えられた。その後、応用のための技術が進み、超伝導材料と冷凍技 術の発達があった。BCS理論によると、超伝導体が超伝導状態から常伝導 状態に移行する温度、すなわち臨界温度  $T_{
m c}$  は  $30~{
m K}$  を超えないだろうと考 えられていたが、1986年にBednorzとMüllerによって30 Kを超える酸化 物超伝導体、 ${
m La-Ba-Cu-O}$  が発見された。その後も $T_{
m c}$  の記録を更新する酸 化物超伝導体が発見され、遂には液体窒素温度以上の $T_c$ を持つものも発見 された。高い $T_{
m c}$ を持つ事で冷却コストの低減が見込まれるために酸化物超 伝導体は大きな注目を浴びた。しかし今現在でも、酸化物超伝導体は実用 化に向けて様々な問題を抱えており研究が進められている状態である。

次に超伝導体の簡単な特性について触れると、まず超伝導体はある一定 の温度下、磁界下でないと超伝導状態を示さない。それぞれの超伝導状態か ら常伝導状態に移行する値は臨界温度 $T_c$ 、臨界磁界 $B_c$ と呼ばれ、物質ごと に異なる値を持つ。また、超伝導体は抵抗無しに電流を流せることが知られ ているが、ある電流量を超えると超伝導体に電気抵抗が発生する。これを臨 界電流密度  $J_c$ と呼ぶ。超伝導体の実用化に向けた応用を考える場合、 $T_c$ 、  $B_{c}$ 、 $J_{c}$ は重要な指標となる。実際に応用されている、または応用の期待が されている超伝導体はいずれも第二種超伝導体と呼ばれるものである。超 伝導体には、第一種超伝導体と第二種超伝導体の二つに区別される。第一 種超伝導体は外部磁界に対して完全反磁性を示し $B_c$ を超えると常伝導状態 へと転移する。一方第二種超伝導体では、ある外部磁界までは完全反磁性 を示しそれを超えると超伝導体内に磁束の侵入を許しながら徐々に磁化が 減っていき、ある値をもって常伝道状態へと移行する。超伝導体が磁束の侵 入を許す状態を混合状態と呼ぶが、完全反磁性から混合状態へ移行する際 の磁界を下部臨界磁界 $B_{c1}$ と呼び、混合状態から常伝導状態へと移行する 際の磁界を上部臨界磁界  $B_{
m c2}$  と呼ぶ。一般に第一種超伝導体の臨界磁界  $B_{
m c}$ に比べ、第二種超伝導体の上部臨界磁界 $B_{c2}$ は非常に高い値を有するもの があるために第二種超伝導体は応用に適している。ところで、第二種超伝 導体の混合状態においては侵入磁束があると述べたが、この時に超伝導体 に電流を流した場合を考える。この時侵入磁束が電流によってローレンツ力 を受け動こうとする。仮に磁束が動いたとすると誘導起電力により超伝導 体内に電界が発生し、これが電流損失つまり電気抵抗となる。電流損失を 防ぐにはローレンツ力を打ち消すような力が働けばよいと考えられる。実 際にそのような力は存在し、磁束が超伝導体内の特定の部分で固定される ような現象が起こる。これを磁束ピンニングやピン止めなどと表現する。 侵入磁束の磁束密度をBとして、電流密度Jが流れた時の単位体積あたり のローレンツカ $F_{\rm L}$ は、 $F_{\rm L}=J \times B$ と表せる。式を変形して $J=F_{\rm L}/B$ と なる。ここでピン力密度を $F_{
m p}$ とすれば、電流密度Jが、 $J < F_{
m p}/B \equiv J_{
m c}$ の 範囲で電流を損失無しに流せる。よって、 $F_{
m D}$ が増加すれば損失無しにより 大きな電流が流せることが理解できる。すなわち、ピン力を強くすること で臨界電流密度 $J_c$ の向上が図れる。そのためにピン力は特性改善の重要な

要素の一つとなる。

近年は酸化物超伝導体である、Bi 系、Y 系などの研究が盛んに行われている。それに加え 2001 年に  $MgB_2$  が発見され大きな注目を集めた。臨界温度はおよそ 39~K であり酸化物超伝導体と比較すれば低いが、 $MgB_2$  は金属超伝導体であり、金属超伝導体の中では最も高い臨界温度を有することになる。 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などにすることが課題であるが、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応用の期待が高まっている。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 磁束ピンニング機構

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う。 MgB2 の場合では結晶粒界が有効な ピンニングセンターとして働くと考えられていたが、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  $\mathrm{MgB}_2$  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¹)。混合状態時に超伝導体に 侵入する磁束を量子化磁束という。また超伝導電子の密度は $|\Psi|^2$ で与えら れ、この $\Psi$ をオーダーパラメータという。量子化磁束とオーダーパラメータ の構造は図 1.1のようになるが、量子化磁束のサイズはコヒーレンス長  $\xi$  程 度であることが知られており、その範囲を常伝導核と呼ぶ。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 $1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l$  のよう な関係が成り立つことが知られている。ここで $\xi_0$  は $\operatorname{BCS}$  理論によるコヒー レンス長を示す。 $\xi_0$  は定数なので、電子の平均自由行程が減少すれば $\xi$  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 えられる。電子散乱にともない電子の平均自由行程しは減少し、従って結晶 界面付近ではコヒーレンス長 $\varepsilon$ 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 $\xi$ 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。 $\xi$ の変化率がエネルギーの変化率を与えそれがピン力となるため、 $\xi$ の変化率が重要となる。

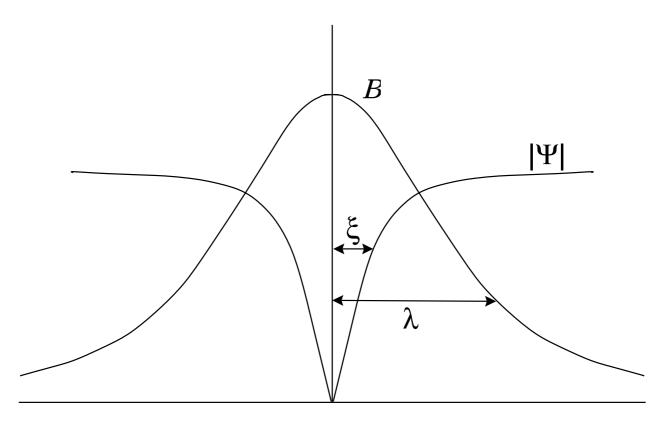


図 1.1 磁束線のオーダーパラメータと磁束密度の構造

#### 1.3 磁化の緩和

超伝導現象は、抵抗無しに電流を流す事ができるという特徴を持つ事から、理論的には、外部環境が一定であれば超伝導体を流れる電流は永久に減衰しないと考えられる。しかし、実際に第二種超伝導試料の直流磁化を長時間にわたって測定してみると、わずかではあるが減衰することが知られている。すなわち、遮蔽電流は完全に一定な値ではなく、時間と共に減衰しており、ピンニングに基づく超伝導電流が真の永久電流ではない事を示している。この現象は高温領域になるほど著しく、急激に電流密度が減衰してしまう。これは、超伝導体内でピン止めされていた量子化磁束が熱的に活性化されることによってピンから外れてしまうためである。つまりこのことは、ピンニング・センターに捕まった磁束の状態は、一時的な安

定状態でしかなく、真の平衡状態ではない事を示している。そのため、真の平衡状態への緩和、すなわち、遮蔽電流の減衰が起こる。この現象を磁化の緩和といい、特徴的なことは、ピン力が強い場合、緩和の時間変化が対数的となることである。このような磁化の緩和を説明する理論として、次節で述べる磁束クリープという考え方がある。

#### 1.4 磁束クリープ

#### 1.4.1 磁束クリープ現象

前節で述べたように磁束クリープとは、ピンニングセンターに捕まった一時的に安定であった磁束が、熱揺動によって真の平衡状態へ緩和していく現象の事である。この磁束の移動の際、磁束線は何本かのまとまった集団で運動すると考えられ、この磁束線の集団を磁束バンドルと呼ぶ。

いま、電流が流れている状態での1つの磁束バンドルを考える。その磁束バンドルをLorentz力の方向に仮想的に変位させていった場合のエネルギー変化は図1.2のようになると考えられる。図の谷の部分(点A、点C)は磁束バンドルがピン止めされている状態である。図が全体として右下がりになっているのはLorentz力の仕事を考慮しているためである。磁束バンドルがピン止された状態からはずれるためには、点Bのエネルギー・バリアを越えなければならない。熱振動がなければ磁束バンドルが動くことがないため、この図の状態で安定である。

熱エネルギー $k_{\rm B}T$  ( $k_{\rm B}$  は Boltzmann 定数 ) がエネルギー・バリア U よりも十分小さければ、このバリアを越える確率は Arrhenius の式  $\exp(-U/k_{\rm B}T)$  で与えられる。また、この U を活性化エネルギーという。磁束バンドルが磁束線格子間隔  $a_{\rm f}$  だけ変位すると、ほぼ元の状態に戻ると予想されるので、a は  $a_{\rm f}$  程度の量であると考えられる。したがって磁束バンドルのエネルギーはほぼ磁束線格子間隔  $a_{\rm f}$  の周期で周期的になっていると予想される。このことから磁束バンドルが磁束クリープを起こして一度に飛ぶ距離は磁束線格子間隔  $a_{\rm f}$  程度であるとしてよいと考えられる。したがって、磁束バンドルの熱振動周波数を  $\nu_0$  とすると Lorentz 力方向の平均の磁束線の移動速度  $v_+$  は

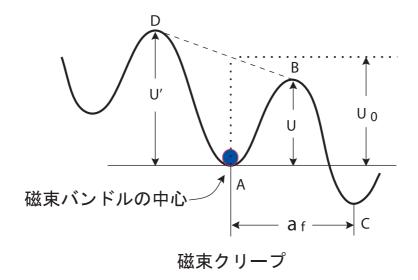


図 1.2 磁束バンドルの位置に対するエネルギー変化の概念図。

$$v_{+} = a_{\rm f} \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_{\rm B}T}\right) \tag{1.1}$$

となる。Lorentz 力とは逆方向の平均の磁束線の移動速度を考慮して、全体としての平均の磁束線の移動速度 v は

$$v = a_{\rm f} \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_{\rm B}T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_{\rm B}T}\right) \right]$$
 (1.2)

となる。ただし、U' は Lorentz 力と逆方向の運動に対する活性化エネルギーである。また、クリープの際の磁束バンドルの振動周波数  $u_0$  は

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_{\rm f} J_{\rm c0}}{2\pi a_{\rm f} B} \tag{1.3}$$

で与えられる。ここで $\zeta$ はピンの種類に依存する定数であり、点状ピンの場合は $\zeta \simeq 2\pi$ 、非超伝導粒子の場合は $\zeta = 4$ であることが知られている。また、 $\rho_{\rm f}$ はフロー比抵抗であり、 $J_{\rm c0}$ は1.3.2節で説明する仮想的な臨界電流密度である。したがって $E = B \times v$ の関係より、生じる電界の大きさは

$$E = Ba_{\rm f}\nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{U}{k_{\rm B}T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_{\rm B}T}\right) \right]$$
 (1.4)

となる。すなわち、超伝導体に電気抵抗が発生していることを示している。 このため、遮蔽電流が時間とともに減衰し、磁化の緩和が起こる。

#### 1.4.2 磁束クリープによる電界

磁束クリープにより発生する電界は(1.4)式のように与えられる。一般的には、磁束バンドル位置に対するエネルギーの変化のは、図 1.2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

$$F(x) = \frac{U_0}{2}\sin(kx) - fx \tag{1.5}$$

のように正弦的なものと仮定する。ここで、 $U_0/2$  はポテンシャルの変化の振幅、 $k=a_{\rm f}/2\pi$  は波数、f=JBV はローレンツ力の傾きを表していて、V は磁束バンドルの体積である。また、x は磁束バンドル中心の位置である。

磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x=-x_0$ とし、 $x=x_0$ 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

$$x_0 = \frac{a_{\rm f}}{2\pi} \cos^{-1} \left( \frac{f a_{\rm f}}{U_0 \pi} \right) \tag{1.6}$$

が求まる。図 1.2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

$$U = U_0 \sin \left[ \cos^{-1} \left( \frac{f a_f}{U_0 \pi} \right) \right] - \frac{f a_f}{\pi} \cos^{-1} \left( \frac{f a_f}{U_0 \pi} \right)$$

$$= U_0 \left[ \left\{ 1 - \left( \frac{2f}{U_0 k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0 k} \cos^{-1} \left( \frac{2f}{U_0 k} \right) \right]$$
(1.7)

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  $J=J_{c0}$  となることから一般に

$$\left(\frac{2f}{U_0k}\right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \tag{1.8}$$

の関係が得られる。j は規格化電流密度である。また、 $J_{c0}$  は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であり、経験的に

$$J_{c0} = A \left[ 1 - \frac{T}{T_c} \right]^m B^{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^{\delta}$$
 (1.9)

と表現できる。  $A,\ m,\ \gamma,\ \delta$  はピンニング・パラメータである。これより (1.7) 式は

$$U(j) = U_0[(1-j^2)^{1/2} - j\cos^{-1}j]$$
(1.10)

となる。また、  $k=a_{\mathrm{f}}/2\pi$  及び (1.8) 式より

$$U'(j) \simeq U + f a_{\rm f} = U + \pi U_0 j$$
 (1.11)

となる。この関係を用いて磁束クリープによる発生する電界 (1.4) 式を整理すると

$$E = Ba_{\rm f}\nu_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{k_{\rm B}T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_{\rm B}T}\right)\right]$$
(1.12)

のように求まる。

#### 1.4.3 ピン・ポテンシャル $U_0$

実験結果によれば、磁束線が臨界状態から、これまでの変位と反対側に 変位したときのピンカ密度の変化は図 1.3のように  $-J_cB$  から  $J_cB$  へと変化 する。すなわち、初期状態 (u=0) からの変位量 u が小さい範囲では、ピン 力密度はuとともにほぼ線形に変化し、現象は可逆である。このときの変 化率  $\alpha_{\rm L}$  を Labusch パラメータといい、ピンニングの強さを表している。磁 束線の平均変位uが大きくなるにつれて、局所的にはピン・ポテンシャル から飛び出す磁束線が現れ始め、現象は可逆から不可逆へと移行する。こ のときの距離 d; は磁束線がピンの影響を線形に受ける距離、すなわち磁束 線の運動が可逆であるピンからの距離であり相互作用距離と呼ばれる量で ある。これは平均化されたピン・ポテンシャルの半径を表している。さらに 変位が大きくなるとピン力密度は $J_cB$ の値に漸近し、現象は完全に不可逆 な臨界状態モデルで記述されるようになる。また図 1.3において  $\alpha_{
m L}d_{
m i}=J_{
m c}B$ の関係がある。ただし、ここで注意しなければならない事は、クリープの 影響を受けない場合のポテンシャルを、実験結果である図1.3から求まるポ テンシャルを用いて表す事はできないということである。そこで、こうし た仮想的な場合でも図1.3のような関係が成り立つと仮定し $J_{
m c} 
ightarrow J_{
m c0}$ とす る。したがって、 $\alpha_{\mathbf{L}}d_{\mathbf{i}}=J_{c0}B$ という関係が導かれる。

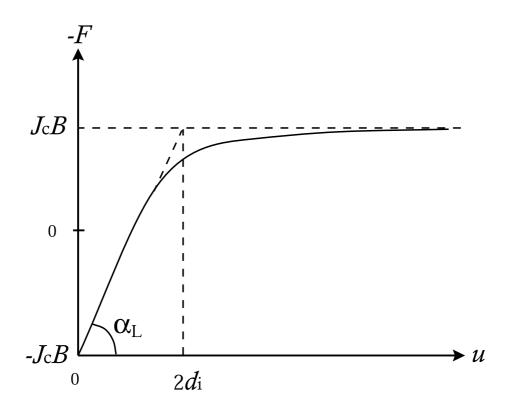


図 1.3 磁束線の変位に対するピン力密度の変化。

図 1.3の力を変位 u で 0 から  $d_{\mathrm{i}}$  まで積分することにより磁束線の単位体積当りの平均化したピン・ポテンシャル  $\hat{U}_0$  が

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_{\rm L} d_{\rm i}^2}{2} \tag{1.13}$$

のように求まる。

クリープがないとした時の磁束バンドルが感じるピン・ポテンシャルは、(1.13) 式と磁束バンドルの体積  $V=R^2L$  との積より

$$U_0 = \hat{U}_0 \times V = \frac{\alpha_{\rm L} d_{\rm i}^2 R^2 L}{2}$$
 (1.14)

と表される。ここで  $g^2$  を磁束バンドル中の磁束線の本数とすると、  $R=ga_{
m f}$  は磁束バンドルの横方向のサイズであり、  $L=B/(\mu_0\alpha_{
m L})^{1/2}$  は磁束バンドルの縦方向のサイズである。これらの関係を用いて (1.14) 式を整理すると

$$U_0 = \frac{0.835k_{\rm B}g^2J_{\rm c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2}B^{1/4}} \tag{1.15}$$

となる。

#### 1.5 磁束フロー

磁束フローとはピン力がローレンツ力を支えきれなくなり、全ての磁束 線が連続的に運動している状態を表す。

単位体積の磁束線に働くローレンツ力は  $J \times B$  で与えられる。一方、ピン力密度はこれと反対方向に働く。ローレンツ力方向の単位ベクトルを $\delta=v/|v|$ とすると、静的釣り合いが取れる場合、すなわち  $J < J_c$  の場合の釣り合いの式は

$$\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} - \boldsymbol{\delta} F_{\mathrm{p}} = 0 \tag{1.16}$$

となる。  $|J|=J_{
m c}$  となるとき  $F_{
m p}$  は最大値を取り、  $J_{
m c}=F_{
m p}/B$  の関係が得られる。

一方、 $J > J_c$  の場合の釣り合いの式は

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} - \delta F_{\mathrm{p}} - \frac{B}{\phi_0} \eta \mathbf{v} = 0 \tag{1.17}$$

となる。ここで  $\phi_0$  は量子化磁束であり、 $\eta$  は粘性係数である。これに  $J_{
m c}=F_{
m p}/B$  及びm E=m B imes vの関係を用いて J について解くと

$$J = J_{\rm c} + \frac{E}{\rho_{\rm f}} \tag{1.18}$$

となる。ここで  $ho_{
m f}=B\phi_0/\eta$  はフロー比抵抗である。 (1.18) 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

$$E = \rho_{\rm f}(J - J_{c0}) \tag{1.19}$$

のように求まる。

#### 1.6 磁束クリープ・フローモデル

これまでに述べてきたように、超伝導体には磁束クリープまたは磁束フローにより電界が発生する。具体的にはローレンツ力がピン力の最大値を超えない場合には  $J < J_{c0}$  の磁束クリープ状態であると考えられ、ローレンツ力がそれを超えた場合  $J > J_{c0}$  は磁束クリープの影響は少なくなる一方で磁束フローの影響が支配的になると考えられる。それぞれの状態の電界は

### クリープ状態 (J < J<sub>c0</sub>)

$$E_{\rm cr} = Ba_{\rm f}\nu_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{K_{\rm B}T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_{\rm B}T}\right)\right]$$

$$E_{\rm ff} = 0$$

フロー状態 (J > J<sub>c0</sub>)

$$E_{
m cr} = B a_{
m f} 
u_0 \left[ 1 - \exp \left( -rac{\pi U_0}{k_{
m B} T} 
ight) 
ight]$$
  $E_{
m ff} = 
ho_{
m f} (J - J_{
m c0})$ 

となる。これらから、二つの寄与からなる電界Eが

$$E = (E_{\rm cr}^2 + E_{\rm ff}^2)^{1/2} \tag{1.20}$$

の近似により与えられると仮定する。

また、超伝導体の構成物質の不均一さを考慮し、(1.9) 式のピン力の強さを表すパラメータ A の分布を(1.21) 式で表現する。またその概形は図 1.4のようになる。

$$f(A) = K \exp\left[-\frac{(\log A - \log A_{\rm m})^2}{2\sigma^2}\right]$$
 (1.21)

ここで K は規格化定数であり  $\sigma^2$  は分布幅を表すパラメータである。また  $A_{\rm m}$  は A の最頻値である。このような A の分布を考慮にいれ、最終的に発生する電界は

$$E(J) = \int_0^\infty Ef(A) dA \qquad (1.22)$$

と表現される。

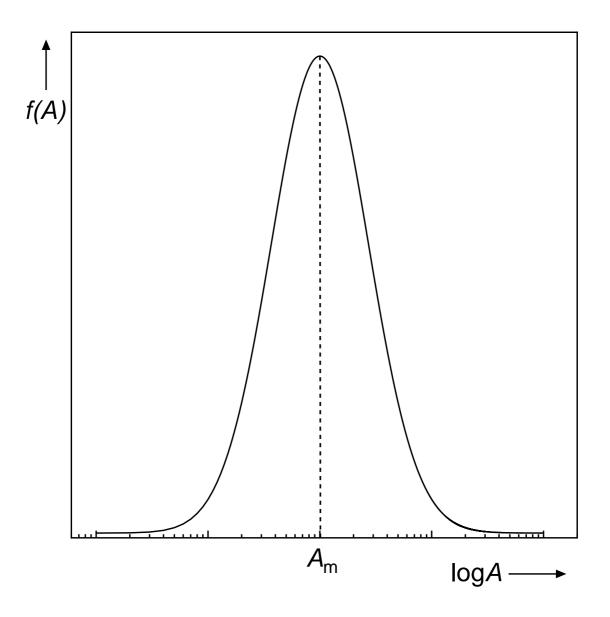


図 1.4 A の分布の概形。

#### 1.7 不可逆磁界

一般に欠陥つまりピンを含んでいる超伝導体は、外部磁界が下部臨界磁界  $B_{c1}$  を越えると磁束線が超伝導体内に侵入する。すると磁化曲線は外部磁界の増減に対して可逆にならず、ヒステリシスを持つ。一般に知られた臨界状態モデルによれば、その磁化のメジャー曲線のヒステリシスの幅  $\triangle M$  が臨界電流密度  $J_c$  に比例することが知られている。金属超伝導体はほぼ上部臨界磁界  $B_{c2}$  まで  $J_c$  が観測できる。

一方で高い $T_{\rm c}$ を持つ高温超伝導体は図1.5 のように上部臨界磁界 $B_{\rm c2}$  以下のある磁界より高磁界側では $J_{\rm c}$  = 0となり可逆になる。この磁化の可逆

と不可逆との境の磁界を不可逆磁界  $B_i$  と言い、また不可逆磁界を温度に対して描いた場合の曲線  $B_i(T)$  を不可逆曲線と呼ぶ。  $\mathrm{MgB}_2$  については不可逆曲線が相境界曲線  $B_{\mathrm{c2}}(T)$  に比べて低い温度及び磁界領域にあるため実用範囲が狭くなっており、実用に向けて特性の向上が必要である。

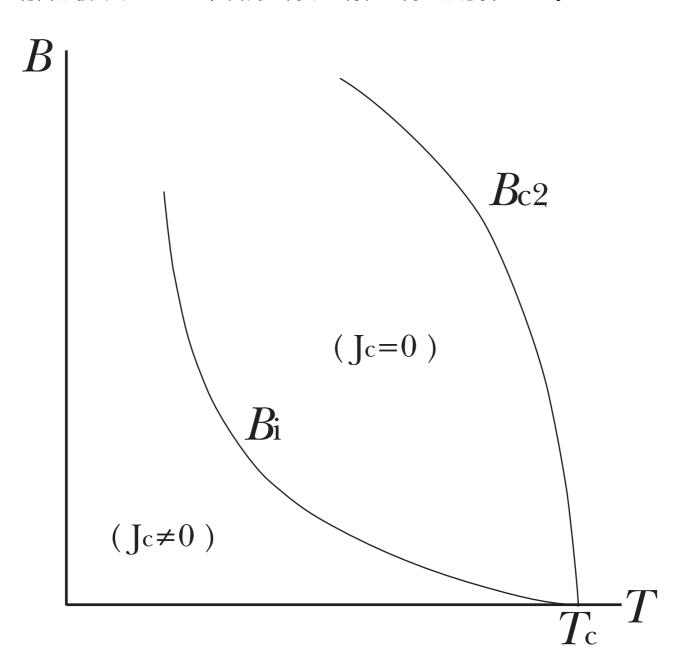


図 1.5 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{\mathrm{c2}}(T)$  と不可逆曲線 $B_{\mathrm{i}}(T)$ 

#### 1.8 本研究の目的

現在超伝導体の応用材料としては、 $\mathrm{NbTi}$  が主な材料として使用されているが、臨界温度は  $T_\mathrm{c}=9.8~\mathrm{K}$  と低い、そのため冷却コストが高く経済的な面が大きな問題となっている。そこで  $\mathrm{MgB}_2$  が  $20~\mathrm{K}$  程度で従来の材料と同等の特性を有していれば、液体水素などが冷媒として使用でき液体ヘリウムを冷媒として用いる必要は無くなり冷却コストの面で大きなアドバンテージを得ることとなり、従来材料にとって代わる材料となるため大きな期待がされている。

しかし実用化にあたっては未だ問題が残っている状況である。応用化に際しては磁界特性が重要となるが、 $20~\mathrm{K}$  程度での $\mathrm{MgB}_2$ の磁界特性が悪いことが知られている。そのために特性改善にむけて、加工技術や不純物添加など様々な試みがされている。その中でも低温熱処理生成や $\mathrm{C}$  ドープによって  $\mathrm{MgB}_2$  の特性が向上することが報告された。さらなる特性改善に向けてはこのような処理が臨界電流特性にどういった影響を与えるのかを調べる必要がある。そこで本研究では、特性改善が報告された低温熱処理生成、 $\mathrm{C}$  ドープの  $\mathrm{MgB}_2$  と従来の高温熱処理生成について磁束クリープフローモデルを用いた解析をおこない比較し、各々が臨界電流特性に与える影響について調べる事を目的とする。

### 第2章 実験

#### 2.1 試料

#### 2.1.1 PICT 法

現在行われている  $MgB_2$  の製造法としては、金属管に超伝導材料の粉末を詰め込んで作成する  $PIT(Powder\ In\ Tube)$  法が主である。 PIT 法には  $MgB_2$  粉末を金属管に詰め込み加工する ex-situ 法と、 Mg と  $B_2$  の粉末を詰め込み加工後に加熱処理し  $MgB_2$  を生成させる in-situ 法と大きく分けて二種類がある。

 $PICT(Powder\ In\ Closed\ Tube)$  法とは in-situ 法に属すもので、具体的には図 2.1に示すように原料粉末を金属管に詰めた後に金属管の両端を閉じてから加工し加熱処理し生成させる方法である  $^2$ )。 PICT 法の利点としては、従来の PIT 法に比べ再現性が高いことと臨界電流特性が良いことが挙げられる。

#### 2.1.2 諸元

今回、測定に用いた試料は東京大学より提供された 4 種類の  $\mathrm{MgB}_2$  バルクである。試料はいづれも PICT 法により作成されたものである。試料の諸元、試料サイズはそれぞれ表 2.1、 2.2に示す。

試料 1、試料 2 はノンドープの  $MgB_2$  である。これらの試料は熱処理条件が異なっており、試料 1 が 950°C で 12 時間の熱処理を行ったもので、試料 2 が 600°C で 24 時間の熱処理を行ったものである。これらの処理条件から試料 1 を高温熱処理、それに対して試料 2 を低温熱処理とする。次に試料 3、試料 4 は C ドープをおこなったもので、試料 3 は  $B_4$  C を、試料 4 は SiC を添加したものとなっている。

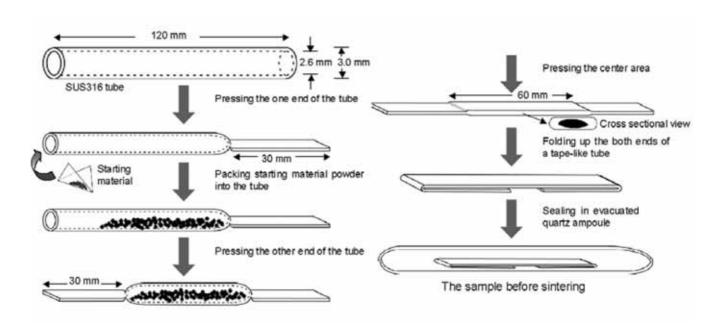


図 2.1 PICT(Powder In Closed Tube) 法

仕込み 熱処理条件  $T_c$ 38.6 K #1  $MgB_2$  (高温熱処理)  $MgB_2$ 950°C,12h  $MgB_2$  (低温熱処理) 600°C,24h 38.2 K #2 $MgB_2$  $B_4C$  添加  $MgB_2$ #3  $MgB_{1.5}(B_4C)_{0.1}$  $850^{\circ}\mathrm{C,3h}$ 35.4 K  $MgB_{1.80}SiC_{0.2}$ SiC 添加 MgB<sub>2</sub>  $850^{\circ}\text{C},3\text{h}$ #4 35.8 K

表 2.1 試料の諸元

#### 2.2 測定方法

本研究では、4端子法による抵抗測定と、SQUID 磁力計 (Superconducting QUantum Interference Device: 超伝導量子干渉素子) の MPMS システム (Magnetic Property Measurement System) を用い、外部磁界に対する直流 磁化を測定した。

#### 2.3 SQUID について

SQUID を用いた MPMS システムで使用する通常の測定過程では、試料移動装置を用いて検出コイルより下の移動の下限の位置に試料を置き、コイル中で引き上げるときの SQUID 検出器の出力を測定する。初期の位置で

表 2.2 試料サイズ

	$w(\mathrm{mm})$	l(mm)	t(mm)
#1	2.09	2.05	0.16
#2	2.24	2.24	0.16
#3	1.98	1.86	0.16
#4	2.00	1.50	0.16

はSQUID が試料の磁気モーメントを検出しないように試料が検出コイルより十分下になくてなはらない。次に上方向にある距離だけ連続的に移動させ SQUID 検出器からの電圧を読み取る事によって測定される。 SQUID 電圧が、多数の点で読み取られるなら、 SQUID 電圧を試料位置に対してプロットする事ができる。そのような一組のデータが一回の走査に相当する。

曲線の形は MPMS システムで使用される検出コイルの幾何学的配置に関係する。コイルは二次微分配置で巻かれ、上部及び下部の一回巻きは二回巻きのセンターコイルに対して逆に巻かれている。この配置は近くの磁気的な雑音源からの干渉を除去せ、 SQUID 検出ループの周囲に超伝導シールドを使用しないでもシステムを機能的にする。

#### 2.4 臨界電流密度 Jcの導出

ある一定温度で試料の広い面に垂直に外部磁界を最初に-7 Tを印加し、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、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  $\Delta M [{\rm emu}]$  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温度下における臨界電流密度の外部磁界依存性  $(J_c$ -B) が求まる。

ここで長さl、幅wの平板状超伝導体(l>w)の試料の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。試料に座標を設け、広い面に垂直な方向を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 モデル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、中心から $x\sim x+\mathrm{d}x$  の部分を流れる電流のパターンは図 2.2のようになる。この部分のz 軸方向のサイズを  $\mathrm{d}z$ 

とすると、これを流れる微小電流は  $\mathrm{d}I_\mathrm{c}=J_\mathrm{c}\mathrm{d}x\mathrm{d}z$  である。この領域の y 方向の長さは、 y=x+(l-w)/2 のように表すことができるので、この領域の面積 S は

$$S = 4x\left(x + \frac{l-w}{2}\right)$$
$$= 4x^2 + 2x(l-w) \tag{2.1}$$

となる。

また、この微小電流により発生する磁気モーメントは  $\mathrm{d}m=S\mathrm{d}I_\mathrm{c}$  となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$m = \int dm$$

$$= \int \int S(x)J_{c}dxdz$$

$$= \int dS(x)J_{c}dx \qquad (2.2)$$

となり、磁界の方向の試料の厚みをdとして、これを計算すると

$$m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w)d \tag{2.3}$$

となる。

図 2.3の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅  $\Delta M$  に相当する磁気モーメント  $\Delta m$  は、式 (2.3) より、

$$\Delta m = \frac{J_c w^2}{6} (3l - w)d \tag{2.4}$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは $\Delta m$ を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w}{6l} (3l - w) \tag{2.5}$$

となり、臨界電流密度は

$$J_{\rm c} = \frac{6l}{w(3l - w)} \Delta M \tag{2.6}$$

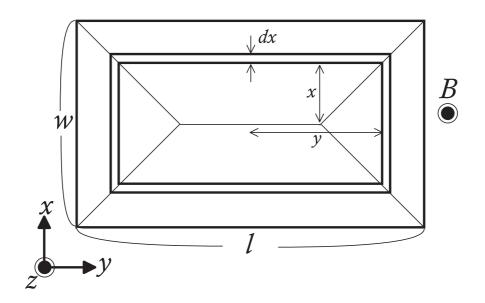


図 2.2 4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

から評価される。ただし、SQUID 磁力計での磁化の測定値の読みは [emu] であり、これを SI 単位系に換算するとき以下の式を用いた。

$$\Delta M[A/m] = \Delta M[emu] \times 10^3$$
 (2.7)

このように $\Delta M$  を測定することにより $J_{
m c}$ を評価することができる。

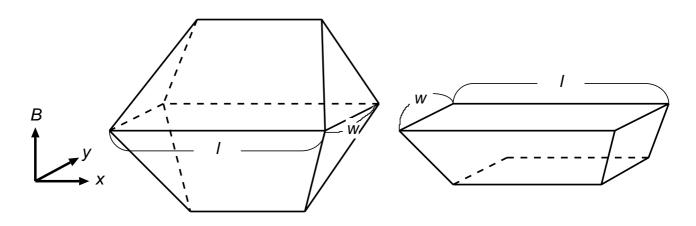


図 2.3 4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程における磁束密度の 空間分布

### 第3章 測定結果及び検討

#### 3.1 臨界電流密度

SQUID による磁化ヒステリシスの測定から得られた臨界電流特性の測定結果を図  $3.1 \sim 3.4$ に示す。各図には、規格化温度値がそれぞれ 0.2, 0.5, 0.6, 0.8 の時の 4 つの試料の臨界電流の比較を示している。 4 つの試料間で臨界温度が異なるため、このように規格化をして比較している。また臨界電流特性から、  $J_{\rm c}=1\times 10^6~{
m A/m^2}$  を基準として得られた不可逆磁界  $B_{\rm i}$  を図 3.5に示す。

臨界電流特性については、高温熱処理に比べ低温熱処理、CFープの試料の特性が優れていることが分かる。試料2について全温度領域共通で言える事は、低磁界での特性が良く高磁界についても試料1と比べ特性が向上している事である。高温熱処理に比べ低温熱処理では $MgB_2$ の結晶成長が抑えられる事が分かっている。そのために結晶界面数が増える事からピン濃度の増加に伴いピン力密度の増加が考えられる。さらに結晶界面付近で電子の散乱が起こることを考えれば、結晶界面数の増加に伴って電子の取乱が起こることを考えれば、結晶界面数の増加に伴って電子の平均自由行程lは減少すると考えられ、 $\xi$ の低下による上部臨界磁界の向上が考えられる。前者は低磁界での特性向上に、後者は高磁界での特性向上の主な影響として考えられる。CFープの試料3,4の傾向としては、高磁界領域で特性が大きく改善されていることがわかる。これはCのBサイトへの置換によって電子散乱がおき、上部臨界磁界が向上することによるものと考えられる。また低温度領域では試料3の $B_4$ C%加したものが高磁界での特性がよく、温度が高くなるにつれて試料4のSiC%加の試料の特性が良くなる事が分かった。

不可逆磁界についても、Cドープの影響から試料 3,4 の不可逆磁界が試料 1 と比べて大きく増加していることが分かった。試料 2 も試料 1 に比べ不可逆磁界の増加が見て取れた。

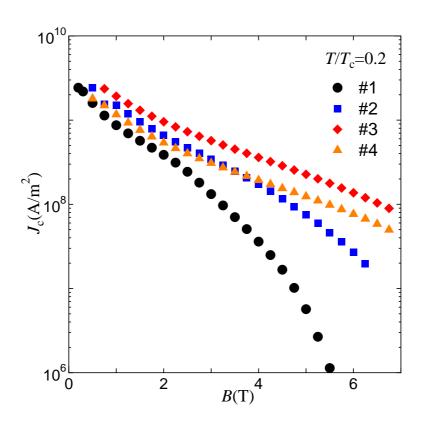


図 3.1 各試料の臨界電流特性  $(T/T_{\rm c}=0.2)$ 

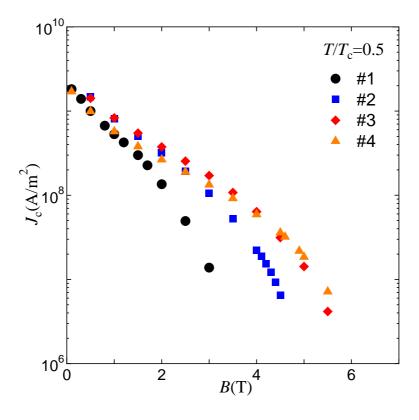


図 3.2 各試料の臨界電流特性  $(T/T_{\rm c}=0.5)$ 

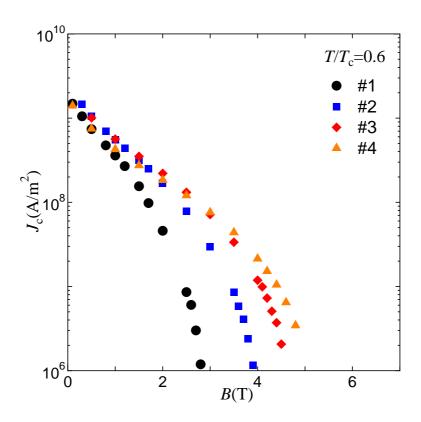


図 3.3 各試料の臨界電流特性  $(T/T_{\rm c}=0.6)$ 

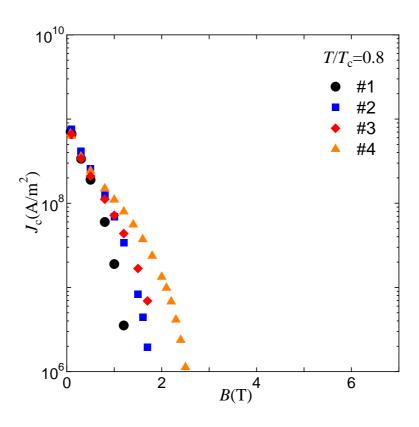


図 3.4 各試料の臨界電流特性  $(T/T_{\rm c}=0.8)$ 

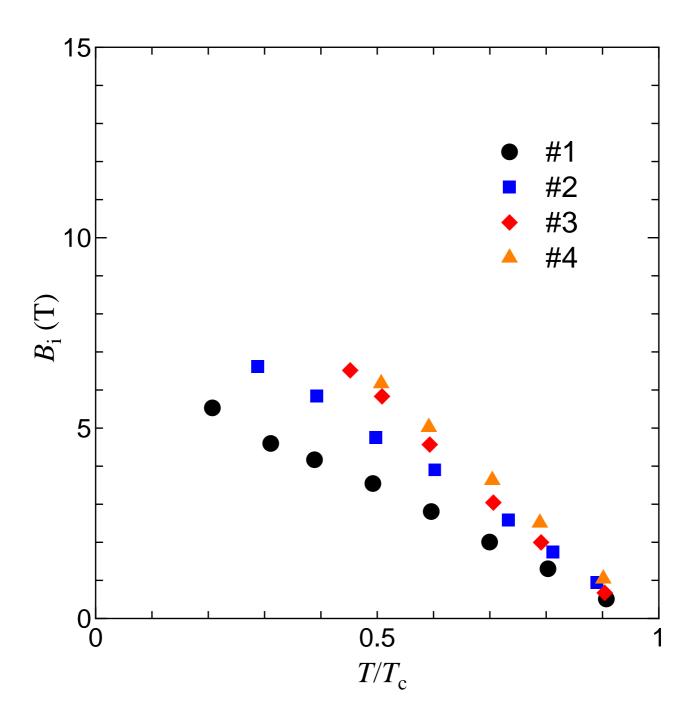


図 3.5 各試料の不可逆磁界

#### 3.2 ピン力密度のスケール則

一般的に規格化磁界  $b=B/B_{\rm c2}$  として  $F_{\rm p}\propto b^{\gamma}(1-b)^{\delta}$  をピン力のスケール則と呼ぶ。今回はパラメータをそれぞれ  $\gamma=1/2,\ \delta=2$  とし、

$$F_{\rm p} \propto b^{1/2} (1-b)^2$$
 (3.1)

のように表した。また今回取り扱う  $\mathrm{MgB}_2$  の場合は不可逆磁界の影響が無視できないため、 $b=B/B_{\mathrm{i}}$  とした。今回の各試料の測定結果から得られたピンカ密度とピンカ密度のスケール則を図  $3.6 \sim 3.9$ に示す。

(3.1) 式のスケール則では b=0.2 で  $F_{\rm p}$  が最大値  $F_{\rm pmax}$  を取る。まず試料 1 について測定結果を見ると、全温度領域で b=0.2 付近で  $F_{\rm pmax}$  が現れており、全体を通してほぼ (3.1) 式と一致している。一方で試料 2 については、 $F_{\rm p}$  は高温領域では (3.1) 式と若干のずれがあり、それに比べ低温領域においては (3.1) 式からさらにずれており、スケールしていない。同様に試料 3,4 についても特に低温領域で  $F_{\rm p}$  が (3.1) 式からずれて、スケールしていないことが分かる。この二つの試料については同様に C をドープしているが、(3.1) 式からのずれ方に違いがある事も分かった。このスケール則との比較を踏まえて低温領域でスケール則とのずれが見られた試料 2,3,4 については、解析に用いたパラメータを高温領域、低温領域に分けて解析を行った。パラーメータについての詳細は 3.4節で述べる。

次に、スケールしない原因については次のようなことが考えられる。まず例として参考文献 3)に示すように、 $MgB_2$  は超伝導状態においてマルチギャップを持つと考えられている。マルチギャップ超伝導体においてはシングルギャップ超伝導体とは上部臨界磁界の温度依存性が異なると考えられている。ここで上部臨界磁界とコヒーレンス長の関係は以下のように示される 40。

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\mu\xi^2} \tag{3.2}$$

(3.2) 式より、コヒーレンス長は上部臨界磁界に依存すると言える。さらに  $\mathrm{MgB}_2$  で働くピンが、結晶界面付近における  $\xi$  の変化率による引力的なピンニング相互作用であることを踏まえれば、上部臨界磁界がピンに影響を及ぼすものといえる。以上のことからマルチギャップによる影響によってシングルギャップとは異なるピンニング機構が現れる可能性があるが、そ

れが図3.7~3.9に示したように低温領域でスケールしない原因と考える。 さらに厳密には全試料について、全温度領域において共通のスケール則を もたず、その影響が高温領域ではあまりみられずに低温領域において顕著 に現れていると考える。このような仮定が正しければマルチギャップによる上部臨界磁界の温度依存性への影響は、試料2,3,4の低温領域において 顕著であると言える。

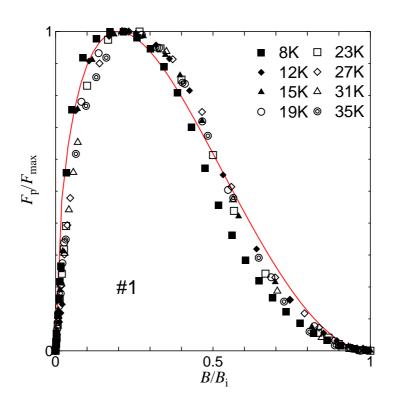


図 3.6 ピンカ密度のスケール則 (試料 1)

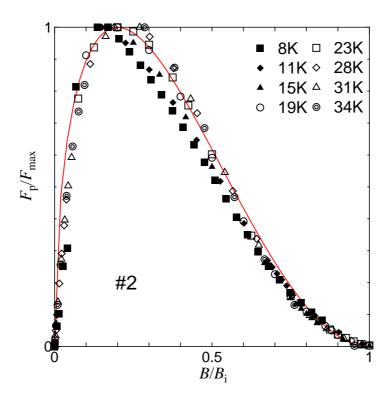


図 3.7 ピンカ密度のスケール則 (試料 2)

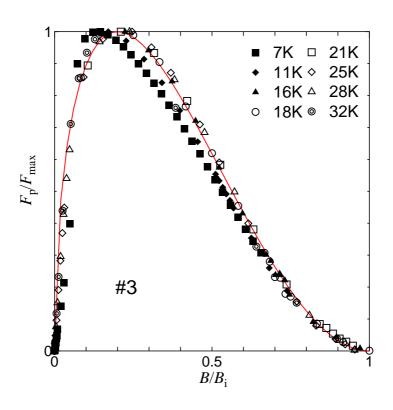


図 3.8 ピンカ密度のスケール則 (試料 3)

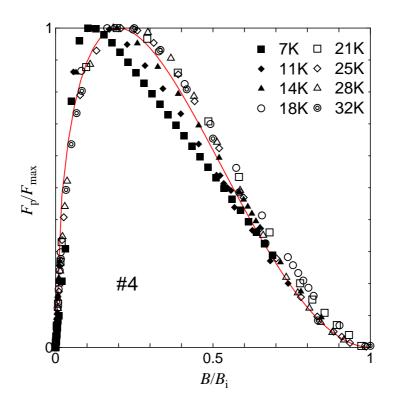


図 3.9 ピンカ密度のスケール則 (試料 4)

#### 3.3 上部臨界磁界

直流磁化率の測定から得られた上部臨界磁界  $B_{c2}$  を図 3.10に示す。上部臨界磁界もC ドープした試料 3, 4 で高い値を示し、試料 2 についても値の増加が見られ、図 3.5に示した不可逆磁界と同様の傾向を示した。

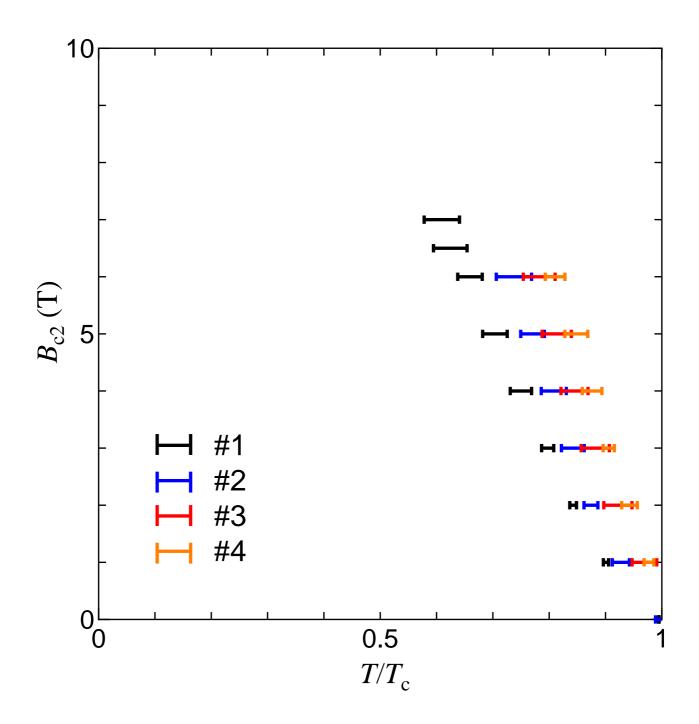


図 3.10 各試料の上部臨界磁界

#### 3.4 磁束クリープフローモデルによる理論値との比較

実験結果を磁束クリープフローモデルを用いて比較を行う。まず $0~{\rm K}$  における上部臨界磁界  $B_{\rm c2}$  の値をパラメータ  $B_{\rm c2}(0)$  とし、さらに温度依存性のパラメータ  $m_1, m_2$  を用いて上部臨界磁界の近似値を (3.3) 式のように仮定した。  $B_{\rm c2}$  の実験値と近似値の比較を図  $3.11 \sim 3.14$ に示す。

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{m_1} \right]^{m_2}$$
 (3.3)

今回解析に用いた  $J_{c0}$  の温度・磁界依存性は  $B_{c2}$  の (3.3) 式の形を用いて (3.4) 式のように決定した。

$$J_{c0} = A \left[ \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{m_1} \right) \right]^{m_2 + m} (B + b_0)^{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^{\delta} (3.4)$$

上の形は(1.9)式の $J_{c0}$ と異なっているが、これは実験値とより良い一致を得るために変更したものである。ピンニングパラメータ $A_{m}$ はピン力の最頻値、 $\sigma^{2}$ はピンの分布幅を示し、(1.21)式の関係で表されるものである。

なお 3.2節で述べたように、図 3.7~ 3.9から試料 2,3,4 においては低温領域と高温領域でピンニング機構が異なっている事が考えられるために、低温領域と高温領域に分けて実験値の臨界電流特性とフィットするようにピンニング・パラメータを与え解析を行った。各試料のピンニング・パラメータの値を温度によって変化させたものを表 3.1に、温度によらないものを表 3.2にそれぞれ示す。試料 1,2 のノンドープ試料についての実験結果の違いは単純に結晶粒径の影響として比較する事ができるが、試料 3,4 の C ドープ試料の場合は臨界電流特性に及ぼす要素として、C 添加率、結晶粒界、不純物などが挙げられる。したがって、ノンドープとC ドープについての厳密な比較は容易でないと考えられるが、大きな傾向はピンニング・パラメータより見て取る事ができた。以下に解析結果より得られた知見を示す。

まず  $A_{\rm m}$  はピン力の最頻値を表す値であるが、試料1 の値に比べて他の試料では高い値を示している。特に試料2 が最も高い $A_{\rm m}$  の値を有する。これは結晶界面の増加に伴うピン濃度の増加が主な寄与として現れているためと考えられる。試料3,4 のC ドープにおいてもピン力の向上が見られるが、B サイトへのC ドープにより結晶性が乱れて電子散乱が起こるために、 $\xi$  の低下がおこると考えられる。そのために結晶界面付近での $\xi$  の変化

率が大きくなる事から要素的ピンカの増加が $A_{\mathrm{m}}$ の増加に寄与していると 考えられる。また結晶粒径の減少に伴うピンカの増加も考えられる。次に  $\sigma^2$  の値は試料 1, 3 に比べて試料 2, 4 の方が大きい事から、低温熱処理で作 製された試料とSiCドープをして作製された試料の場合について超伝導体 内のピンの分布が比較的不均一になっている事が分かる。低温熱処理は結 晶成長を抑えることが目的であるが、逆に言えば未反応物質が高温熱処理 に比べて多く、反応が不十分で MgB<sub>2</sub> とは異なる組成の粒子が存在する可 能性も考えられる。一方でSiCドープした試料の場合は $B_4C$ ドープした試 料に比べて不純物が多く、Mg, MgO,  $Mg_2Si$  が不純物となっている $^5$ )。結果 として両者ともに共通であることは超伝導体内が不均一だということで、 そのために $\sigma^2$ が大きくなったと考えられる。次に試料3と試料4とを比較 した場合、ピンカは試料3が大きく $B_{c2}(0)$ は試料4が大きい事がわかる。 この事から試料4は $B_{c2}$ 増加に伴う不可逆磁界の向上による特性改善の要 素が大きく出ており、一方で試料3に関してはピン力の直接的な向上によ る特性改善の要素が多いと考えられる。このようにCドープの方法により 特性に及ぼす影響が異なる傾向を示す事が分かった。

=	า 1		_ ` ` '	7	=	~/	$\overline{}$	1
ᅏ	.5	Г	ニン	')	ヽっ	· 入:	— <i>'</i> 'y	- 1
	$\sim$ . $\perp$	_	_	,		_	_	_

			-	- • • •	• •	
	$A_{ m m}$	m	$\gamma$	$\sigma^2$	$g^2$	
#1	$2.8 \times 10^{9}$	1.0	0.1	$1 \times 10^{-4}$	1.0-1.2	(8-31K)
#2	$3.9 \times 10^{9}$	1.3	0.2	$1 \times 10^{-3}$	1.0-1.9	(19-34K)
	$3.9 \times 10^{9}$	1.1	0.1	$5 \times 10^{-4}$	1.0	(8-15K)
#3	$3.8 \times 10^{9}$	1.6	0.2	$1 \times 10^{-4}$	1.0-1.3	(18-32K)
	$3.5 \times 10^{9}$	1.1	0.1	$1 \times 10^{-4}$	1.0	(7-16K)
#4	$3.2 \times 10^9$	1.4	0.3	$1 \times 10^{-3}$	1.0-1.4	(18-32K)
	$2.5 \times 10^{9}$	1.0	0.1	$5 \times 10^{-4}$	1.0	(7-14K)

表 3.2 ピンニングパラメータ 2

	$m_1$	$m_2$	$b_0$	$B_{c2}(0)[{ m T}]$	δ
#1	2.8	1.8	0.8	11.0	3.0
#2	2.3	1.4	0.4	14.0	2.0
#3	1.8	1.3	0.4	19.0	2.0
#4	1.4	1.1	0.4	25.0	2.0

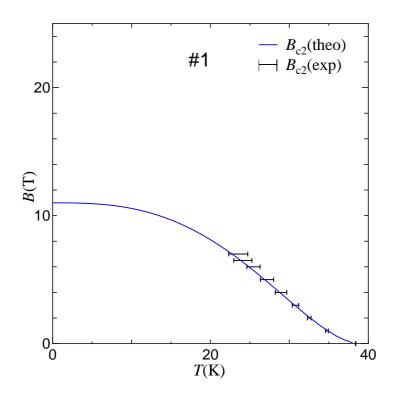


図 3.11 上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料1)

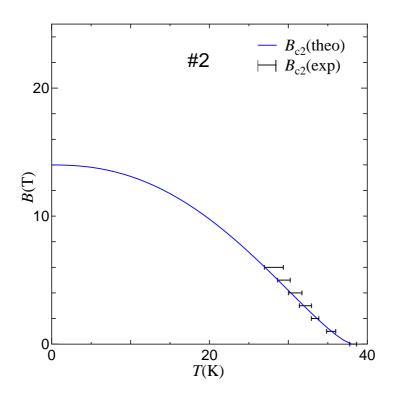


図 3.12 上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料2)

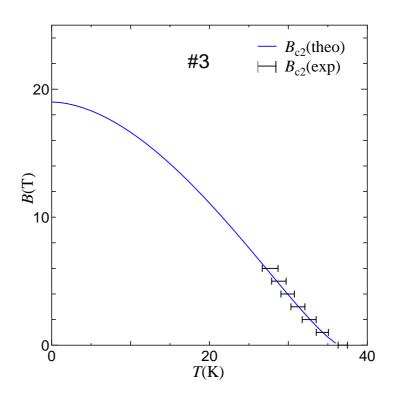


図 3.13 上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料1)

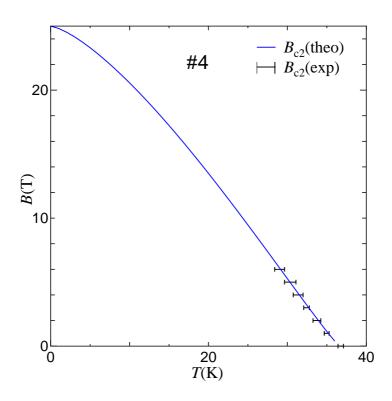


図 3.14 上部臨界磁界の実験値と近似値の比較(試料1)

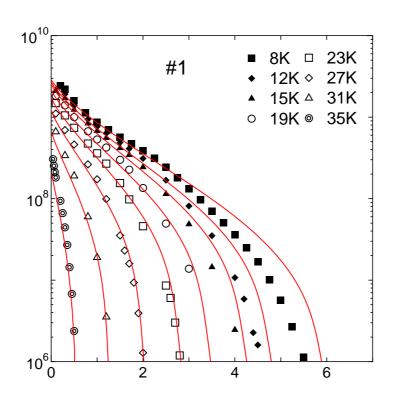


図 3.15 臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料1)

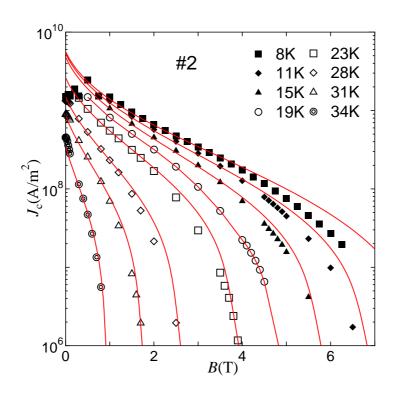


図 3.16 臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料2)

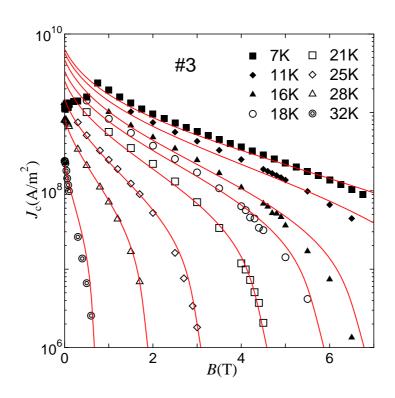


図 3.17 臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料3)

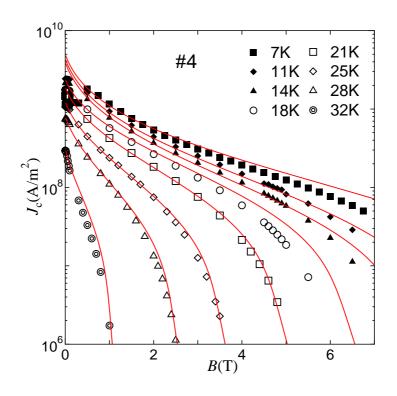


図 3.18 臨界電流特性の実験値と理論値の比較(試料4)

### 第4章 結論

#### 4.1 結論

今回の研究を通して、 $MgB_2$ の低温熱処理試料とCドープした試料が臨界電流特性にどういった影響を与えるかが分かった。臨界電流特性向上に関しては大きく二つの要素がある。一つはピン力の向上であり、これは単位体積当たりのピンの数を示すピン濃度と単位ピン当たりの力を示す要素的ピン力に依存する。二つ目としては上部臨界磁界 $B_{c2}$ の向上である。

低温熱処理生成については、表 3.1,表 3.2よりパラメータ  $A_{\rm m}$  の値が大きい事からピン力の増加による特性向上が考えられる。これは低温熱処理による結晶粒径の低下を考慮すればピン濃度増加がもたらしたものだと理解できる。また  $B_{\rm c2}(0)$  も若干向上している。これは結晶界面の増加により電子散乱が増えるためであると考える事ができる。一方、C ドープした試料全般についても  $A_{\rm m}$ ,  $B_{\rm c2}(0)$  の向上が見られたが、特に  $B_{\rm c2}(0)$  の値が大きく向上していた。これも B サイトへ置換した C による格子の乱れのために電子散乱が著しくなっているためであると考えられる。低温熱処理試料と C ドープした試料では電子散乱の原因となる欠陥密度の違いのために、C ドープした試料では低温熱処理に比べて大きく向上していると考える事ができる。また今回二つの方法からなる C ドープした試料( $B_{\rm 4}C$  ドープ, $S_{\rm i}C$  ドープ)について解析を行ったが、それぞれ異なる傾向を示したと言える。  $B_{\rm 4}C$  ドープ試料は  $S_{\rm i}C$  ドープ試料に比べ  $A_{\rm m}$  が大きく  $B_{\rm c2}(0)$  小さい結果となった。これは  $B_{\rm 4}C$  ドープ試料の方が結晶粒径の低下によるピン力濃度が強いか、或いは不純物等による新たなピンの追加によるものと考えられる。

臨界電流特性についてのまとめとしては、低温熱処理試料ではピン濃度の増加による臨界電流特性向上が支配的で、Cドープした試料では上部臨界磁界の向上における臨界電流特性向上が支配的である事。またCドープの影響については、添加物によって異なる傾向が示される事が分かった。

またピンカ $F_p$ について(3.1)式で示したスケール則と比較を行ったが、  $\mathrm{MgB}_2$  は超伝導状態においてマルチギャップを持つことから厳密には低温 領域のみならず全温度領域で(3.1)式にスケールしない考えた。しかし高温 領域から低温領域にいくにつれて $F_{
m pmax}$ が低磁界側に分布するようにずれ ていたが、低温領域のほうがより大きなずれが見られた。 $\mathrm{MgB}_2$ の熱力学 的臨界磁界 $H_c$ が従来の金属超伝導体と同様であると考えればこの現象の説 明がつく。まず超伝導 - 常伝導状態間の最大エネルギー密度差は  $(1/2)\mu_0H_c^2$ のように表されこれを凝縮エネルギー密度という4)。エネルギー相互作用に よってピン力が発生する機構を考慮すれば、マルチギャップ超伝導体である MgB<sub>2</sub> のピン力について従来の金属の超伝導体と同様の熱力学的臨界磁界 を持てば凝縮エネルギー密度も同様であり結果としてピン力については従 来の金属超伝導体同様の傾向を示すことがいえる。そしてマルチギャップ のために上部臨界磁界の温度依存性がシングルギャップ超伝導体で示され るようなものと比べて低温付近で増加していることから、それにともなっ て不可逆磁界も低温付近で増加することとなる。これをピンカの磁界依存 性について考えれば、ピン力は変わらないが不可逆磁界が低温領域になる につれて増加してしまい、このために上記で述べたようなずれが生じる事 が説明できる。よってマルチギャップによる不可逆磁界への影響は高温領 域より低温領域において顕著で、さらに低温領域に向かうほど不可逆磁界 がより増加する傾向にあると結論付けた。

#### 4.2 今後の課題

低温熱処理試料では単純に結晶粒径の低下によって臨界電流特性が向上することが分かったが、磁界特性の観点から見ると未だ実用化される段階には達していないと言える。一方でCドープした試料では上部臨界磁界の向上による特性向上から低温熱処理生成よりも良い磁界特性を示した。しかしCドープした試料については今回の研究で結晶粒径の影響や結晶界面によるピンニング以外の新たなピンの有無など明らかにできなかった部分がある。そこで今後の課題としてはCドープした試料の結晶粒径が及ぼす影響や、新たなピンの有無を調べる必要がある。

また3.2節で述べたように、低温領域においてスケールしないのは $MgB_2$ がマルチギャップを有するためと考えるが、本研究では低温領域において

スケール則と大きくずれが生じることの直接的な原因を提示する事ができなかった。このことを解明するためには低温領域における上部臨界磁界の測定などが考えられる。

### 謝辞

本研究を行なうにあたり、多大なご指導と助言をして頂いた松下照男教授に深く感謝いたします。また小田部荘司助教授、木内勝講師ならびに木村健吾さんには多大なご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を頂き深く感謝いたします。最後に、公私共々お世話になりました松下・小田部研究室の皆様に、感謝いたします。

### 参考文献

- 1) Y. Katshura, A. Yamamoto, I. Iwayama, S. Horii J. Shimoyama and K. Kishio: 低温工学 41 巻 11 号 p.497-p.504
- 2) A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katshura, S. Horii and K. Kishio: Supercond. Sci. Technol. 17(2004) 921-925
- 3) S. Tsuda, T. Yokota, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kitou, H. Ihara and S. Shin: Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 177006.
- 4) 超伝導応用の基礎:松下 照男 (2004)
- 5) A. Yamamoto, J. Shimoyama, I. Iwayama, Y. Katshura, S. Horii and K. Kishio: 低温工学 41 巻 11 号