

MgB₂線材の圧延による
臨界電流密度の増加に対する考察

谷川 潤弥

平成22年2月23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	磁束クリープ	4
1.4	磁束フローによる電界	8
1.5	ピン・ポテンシャル U_0	9
1.6	磁束クリープ・フローモデル	13
1.7	不可逆磁界	14
1.8	本研究の目的	14
第2章	実験	17
2.1	試料	17
2.2	実験方法	18
2.3	SQUID 磁力計による直流磁化法	18
2.4	SQUID 磁力計による磁化緩和測定	20
2.5	直流四端子法	21
第3章	実験結果	23
3.1	J_c - B 特性	23
3.2	B_{c2}	25
3.3	$E - J$ 特性	26
3.4	n 値特性	28
第4章	解析および考察	29
4.1	ピン力密度のスケール則	29

4.2	臨界電流特性と実験値と理論値の比較	32
4.3	ピンニングパラメータ	33
第5章	まとめ	35
5.1	結論	35

表 目 次

2.1	試料の諸元	17
4.1	ピンニングパラメータ	33

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とエネルギーの関係	5
1.3	磁束フローのエネルギー状態の概念図.	8
1.4	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	10
1.5	ピンニング相関距離 L と超伝導体の厚さ d の関係	11
1.6	不可逆曲線	15
1.7	MgB ₂ の結晶構造	15
2.1	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	19
2.2	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
2.3	磁化のヒステリシスと磁化緩和の開始位置との比較の例	21
2.4	超伝導転移温度の判断基準の例	22
3.1	各試料の J_c - B 特性	24
3.2	各試料の J_c - B 特性の比較	25
3.3	各試料の B_{c2} の比較	26
3.4	各試料の E - J 特性	27
3.5	各試料の n 特性の比較	28
4.1	4.2 K, 25 K での Kramer モデルによる解析	30
4.2	$J_c - B$ 特性の実験値と理論値との比較	31
4.3	各試料の $E - J$ 特性の実験値と理論値との比較	32

4.4	$J_c - B$ 特性の実験値と理論値との比較	33
-----	------------------------------------	----

第1章 序論

1.1 はじめに

1911年にオランダのライデン大学の Kamerlingh-Onnes は液体ヘリウムを用いて水銀の抵抗が4 K以下の極低温で突然消失する現象を発見した。これは今までにない物理現象であることが分かり、このような現象を示す物質は超伝導体と呼ばれるようになった。超伝導状態においては電気抵抗が無いことから大電流を通電できることが期待された。そのためにコイル状の超伝導体を用いた強力な電磁石の作製が試みられたが、ある磁界を境にして超伝導状態が保てないために応用は失敗に終わった。この様に、超伝導体はある温度、磁界の範囲内によってのみその特性を示すことが分かった。それぞれは臨界温度 T_c 、臨界磁界 B_c と呼ばれ、超伝導体の特性を示す指標となっている。その後超伝導分野において目覚ましい進展は無かったものの、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。BCS 理論によると T_c は30 Kを超えることはないだろうと予想されていた。しかし1986年に Bednorz と Müller によって30 Kを超える銅酸化物超伝導体、La-Ba-Cu-O が発見された。その後も次々と記録を更新する銅酸化物超伝導体が発見され、遂には液体窒素温度 (77.3 K) 以上の T_c を持つものも発見され、当時超伝導フィーバーと呼ばれるほどの更新は目まぐるしいものがあった。その後、2001年に青山学院大学の秋光純教授らによって金属超伝導体である MgB_2 が発見された。この物質は試薬として販売されていたことや T_c が約39 K あり、金属系超伝導としては最も高い値を示すことなどから注目が集まった。さらに2007年2月には東京工業大学の細野秀雄教授らによって鉄ヒ素系の超伝導体が発見された。発見当時と同時に研究開発競争によって瞬く間はを超える値を記録した。鉄ヒ素系超伝

導体は応用はもちろんであるが、超伝導体は磁性体と相性が悪いとされているためにその超伝導発現機構にも注目が集まっている。

ところで現在、超伝導体がもつ特殊な物理特性を利用した応用技術が活躍しつつある。医療分野においては MRI（核磁気共鳴画像法）、輸送分野ではリニアモーターカー、電力分野では送電ケーブルや SMES（超伝導磁気エネルギー貯蔵）など多岐に渡る分野で超伝導技術の応用が期待されている。しかし冒頭で紹介した超伝導体を用いた電磁石応用がうまく行かなかったように、応用水準を満たす超伝導体材料は限られている。ここで超伝導体の物性についての話をすると、まず電気抵抗がゼロであることとマイスナー完全反磁性効果を示すことが超伝導体の定義となる。さらに超伝導体には磁性の振る舞いの違いから第一種超伝導体と第二種超伝導体とに分類される。第一種超伝導体は以下の状態でまでマイスナー効果を示し、それ以上の磁界では超伝導状態は消失する。第二種超伝導体でも同様に以下の状態において、ある一定の磁界まではマイスナー効果を示すが、その磁界を超えると超伝導体内に磁束の侵入を許すものの、超伝導状態を保とうとする。このマイスナー効果が失われる磁界を下部臨界磁界と呼ぶ。さらに以降は超伝導体内に侵入する磁束量が増え、さらに磁界を増加するとある磁界をもって超伝導状態が消失する。この磁界を上部臨界磁界と呼ぶ。第一種超伝導体のに比べて非常に高いを有する第二種超伝導体が存在するため、高磁界応用の場合は第二種超伝導体が用いられる。またその間には超伝導体内に磁束線が侵入していることから混合状態と呼ばれるが、ほとんどの応用ではこの混合状態下での利用となる。混合状態下では超伝導体内に磁束線が侵入していることを考えれば超伝導電流の影響で磁束線が Lorentz 力を受ける。超伝導体内に流れる電流密度を J とすると磁束線が受ける Lorentz 力 F_L は侵入した磁束線の磁束密度 B をとして、 $F_L = J \times B$ と表せる。すなわち磁束線はこの F_L による駆動力を受け速度 v を持つ。すると電磁誘導によって、 $E = B \times v$ の電界が発生することになり、損失が生じる。こうした損失をなくするためには磁束線の運動を止める必要がありこのことをピンニングと呼ぶ。実際には Lorentz 力を打ち消す力が必要であり、この単位体積当たりの力をピン力密

度 F_p と呼ぶ。 $J \times B$ がこの F_p を超えなければ電界が発生せず、電気抵抗無しに流せる最大電流密度は J_c と表せ、これを臨界電流密度と呼ぶ。そのため応用の際には、 T_c 、 B_c に加え臨界電流密度 J_c が非常に重要なパラメータとなる。

近年は酸化物超伝導体である、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。 MgB_2 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 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]。混合状態では磁束は超伝導体に量子化して侵入することが知られており、これ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 Ψ 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、量子化磁束の中心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. 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 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. 結晶界面付近によって電子散乱が起こるため, 結晶界面付近では電子の平均自由行程 l の減少によってコヒーレンス長 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領域が減るために自由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. 以上のようなピンニング機構を凝縮エネルギー相互作用と呼ぶ. 電子拡散による ξ 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, ξ の変化率が重要となる. この変化率は界面から離れた部位の超伝導母材の不純物パラメータ $\alpha_i = 0.882 \xi / l$ に依存することが知られている.

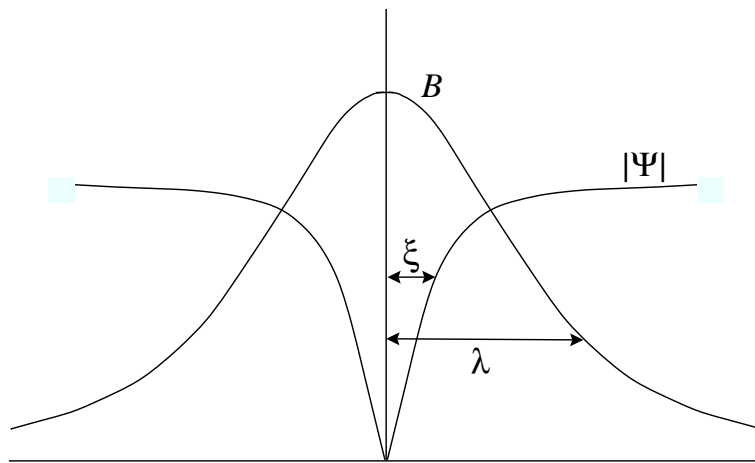


図 1.1: 磁束線のオーダーパラメータと磁束密度の構造

1.3 磁束クリーブ

ピンニングによる超伝導電流 (遮蔽電流) は時間と共に対数的に減衰することが知られている. これは磁束線の熱活性化運動によって磁束線がある確率でピンニングセンターからはずれて運動をすることが原因である. この現象を磁束クリーブという. これは, 磁束線がピンニングセンターに捕ら

えられている状態が、自由エネルギーの極小部分に対応した準平衡状態であり、真の平衡状態ではないことを示している。したがって、真の平衡状態へ向けて遮蔽電流の減衰が起こるのである。また、この現象は後に述べる磁束フローのような連続的な運動ではなく、不連続な運動であると考えられている。この時、磁束線は離散的な集団で移動する。この集団を磁束バンドル (flux bundle) と言う。また、超伝導体に流す電流を増やしていくと、臨界電流を超えた時に急に電界が発生するわけではなく、臨界電流に近づくにつれ緩やかに発生する。これは臨界電流以下においても、磁束クリープによる磁束線の運動が行われるためであり、磁束線が動いた際に発生する電界である。

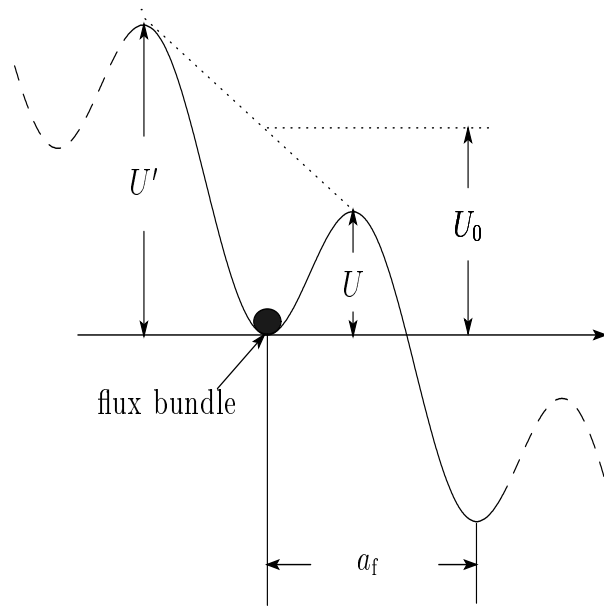


図 1.2: 磁束バンドルの位置とエネルギーの関係

図 1.2 に磁束バンドルの位置とエネルギーの関係を示す。今は磁束線がピン止めされた状態であり、エネルギーが右下がりになっているのは Lorentz 力による仕事のためである。したがって、このエネルギーの勾配は Lorentz 力に比例する、すなわち電流の大きさに比例することになる。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ー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ーを越えて動き出す確率は Arrhenius の式

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \tag{1.1}$$

で表される。このとき、エネルギーバリアー 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、これをピンニング・ポテンシャルという。

一つの磁束バンドルの移動で移動する距離 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。ピンニング・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 (1.1) 式を用いて

$$v = a_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

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

$$\nu_0 = \frac{\zeta \rho_f J_{c0}}{2\pi a_f B} \quad (1.3)$$

で与えられる。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。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

$$E = Bv \quad (1.4)$$

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

$$E = Ba_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.5)$$

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 1.2 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

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin(kx) - fx \quad (1.6)$$

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ローレンツ力である。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

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \quad (1.7)$$

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

$$\begin{aligned} U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\ &= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0k} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.8)$$

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

$$\left(\frac{2f}{U_0k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.9)$$

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 (1.8) 式は

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

となる。また、 $k = 2\pi/a_f$ 及び (1.9) 式より

$$U'(j) \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 j \quad (1.11)$$

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 (1.5) 式を整理すると

$$E = Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right] \quad (1.12)$$

のように求まる。

1.4 磁束フローによる電界

磁束クリープ状態からさらに電流を増加させると, Lorentz力がピン力とつりあうときがくる. このときの状態が臨界状態 (図 2(a)) であり, 図 1.2 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 2(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.

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

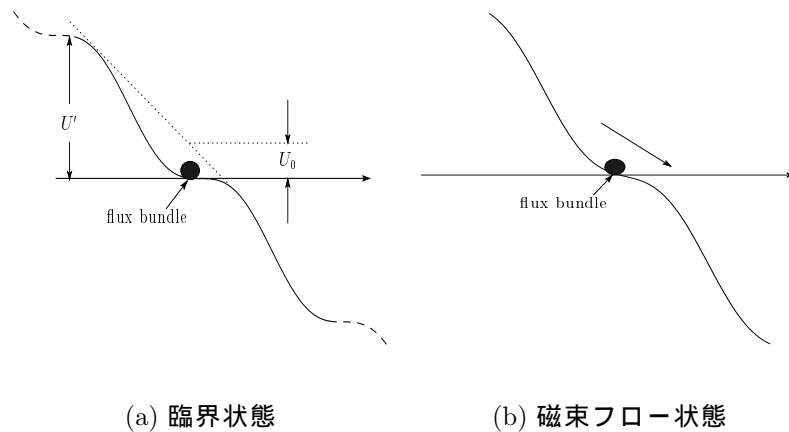


図 1.3: 磁束フローのエネルギー状態の概念図.

束線に働く Lorentz 力は $J \times B$ 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 $\delta = v/|v|$ 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

$$J \times B - \delta F_p = 0 \quad (1.13)$$

となる. ここで F_p はピン力の強さ (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

$$J \times B - \delta F_p - \frac{B}{\phi_0} \eta v = 0 \quad (1.14)$$

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 (1.4) 式の関係を用いて J について解くと

$$J = J_{c0} + \frac{E}{\rho_f} \quad (1.15)$$

となる. ここで $\rho_f = B\phi_0/\eta$ はフロー比抵抗である. (1.15) 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

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

のように求まる.

1.5 ピン・ポテンシャル U_0

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・エネルギー \hat{U}_0 と磁束バンドルの体積 V の積で表され,

$$U_0 = \hat{U}_0 V \quad (1.17)$$

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

$$\hat{U}_0 = \frac{\alpha_L d_i^2}{2} \quad (1.18)$$

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 1.2) と定数 ζ を用いて

$$d_i = \frac{a_f}{\zeta} \quad (1.19)$$

と表すことができる. ここでは点状ピンを仮定するため $\zeta = 2\pi$ を用いる. 磁束線格子間距離 a_f は, ϕ_0 を量子化磁束とすると

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}B} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

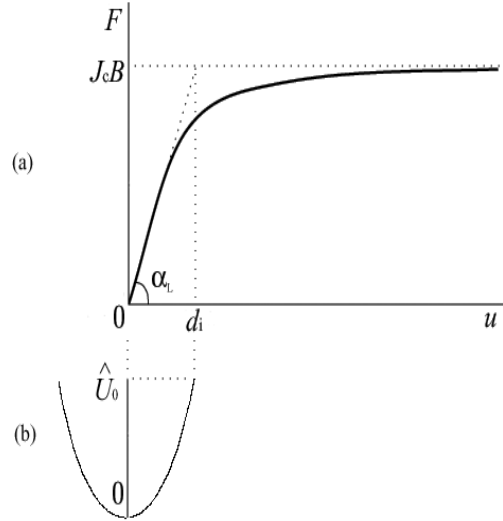


図 1.4: 磁束線が平衡位置から変位したときの (a) ピン力密度および (b) ピンニング・エネルギー密度の変化

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

$$J_{c0}B = \alpha_L d_i \quad (1.21)$$

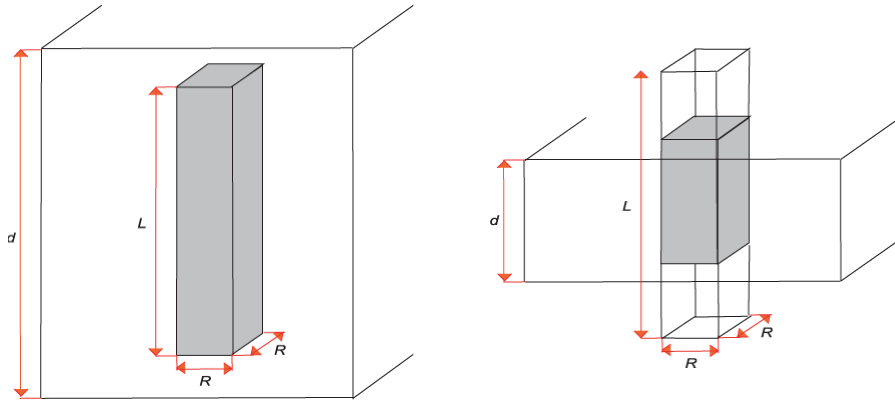
の関係がある. こうした変位によるピン力密度およびピンニング・エネルギー密度の変化を図 1.4 に示す. 以上から

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.22)$$

が得られる.

一方, 磁束バンドルの形状は図 1.5 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 1.5(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 はそれぞれ以下のように表される.

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

(a) $d > L$ (b) $d < L$ 図 1.5: ピンニング相関距離 L と超伝導体の厚さ d の関係

$$R = \left(\frac{C_{66}}{\alpha_L} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

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 は式 (1.19) と式 (1.21) から

$$\alpha_L = \frac{2\pi J_{c0} B}{a_f} \quad (1.25)$$

と表される. よって式 (1.23) は

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{\zeta \mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.26)$$

となる. 縦方向の磁束バンドルサイズは図 1.5 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,

$$R = g a_f \quad (1.27)$$

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. これによると, g^2 の具体的な結果は

$$g^2 = g_e^2 \left[\frac{5k_B T}{2U_e} \ln \left(\frac{Ba_f \nu_0}{E_c} \right) \right]^{4/3} \quad (1.28)$$

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, 式 (1.29) 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, ν_0 は式 (1.3) を参照. 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.

$$g_e^2 = \frac{C_{66}^0}{2\pi J_{c0} B a_f} \quad (1.29)$$

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.

$$C_{66}^0 = \frac{B_c^2 B}{4\mu_0 B_{c2}} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (1.30)$$

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} を用いて式 (1.20), 式 (1.22), 式 (1.26), 式 (1.27) から最終的に

$$U_0 = \frac{1}{2} \times \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^{7/4} \times \left(\frac{2\phi_0^7}{\mu_0^2} \right)^{1/4} \times \frac{g^2 J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.31)$$

となる. ここで ϕ_0 は量子化磁束で 2.0679×10^{-15} Wb である. これを整理して

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.32)$$

となる. また, L に比べて超伝導の厚さ 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式 (1.20), 式 (1.22), 式 (1.27) から最終的に

$$U_0 = \frac{1}{2} \times \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right)^{3/4} \times \phi_0^{2/3} \times \frac{g^2 J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.33)$$

となり,

$$U_0 = \frac{4.23g^2 k_B J_{c0} d}{2\pi B^{1/2}} \quad (1.34)$$

で与えられる.

1.6 磁束クリーブ・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ブモデルによると, ピンポテンシャル U_0 と磁束クリーブ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, 磁束クリーブによる電界 E_{cr} は

$$E_{cr} = \begin{cases} Ba_f \nu_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T}\right)\right]; & j \leq 1 \\ Ba_f \nu_0 \exp\left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0}{k_B T}\right)\right]; & j > 1 \end{cases} \quad (1.35)$$

である. ここで $j = J/J_{c0}$ である. 活性化エネルギー U は (1.10) 式で表わされる.

また, 磁束フローによる電界 E_{ff} は

$$E_{ff} = \begin{cases} 0; & j \leq 1 \\ \rho_f (J - J_{c0}); & j > 1 \end{cases} \quad (1.36)$$

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.

磁束クリーブと磁束フローによる電界 E' は簡単に

$$E' = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{1/2} \quad (1.37)$$

と近似できる. ここで, $j < 1$ のときは磁束クリーブしか起こらず $E = E_{cr}$ 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 $E \cong E_{ff}$ 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

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.38)$$

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. これより (1.8) 式は 前述したように酸化物超伝導体の磁束ピンニングの強さは一定ではなく幅広く分布していると考えられる. したがって, A は以下の式のような対数正規分布をしていると仮定する.

$$f(A) = K \exp \left[\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.39)$$

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

$$E(j) = \int_0^\infty E' f(A) dA \quad (1.40)$$

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.

1.7 不可逆磁界

高温になると磁束線の熱運動が激しくなり磁束クリープの影響が大きくなる. このとき, わずかな電流でも磁束線の運動が顕著になり定常的な電界が観測される. すなわち, 臨界電流密度 J_c が 0 になる. この $J_c=0$ となる磁界を不可逆磁界という. この不可逆磁界より小さい磁界範囲では, 磁化曲線は外部磁界に対して不可逆となりヒステリシス曲線を示す. これは, ピン力が常に Lorentz 力の反対に働くため超伝導体に磁束線が入りにくく出にくいことが起因している. また外部磁界が不可逆磁界より大きい範囲では, 磁化曲線はヒステリシスを示さず, 可逆となる. B - T 平面上における不可逆領域と可逆領域の境の曲線を不可逆曲線という. ピン力の強い試料ではこの曲線が高温側にシフトする.

1.8 本研究の目的

2001 年に発見された MgB_2 は金属系超伝導体の中で最も臨界温度 T_c が高く, また製造が容易ということなどからとても期待されている超伝導体

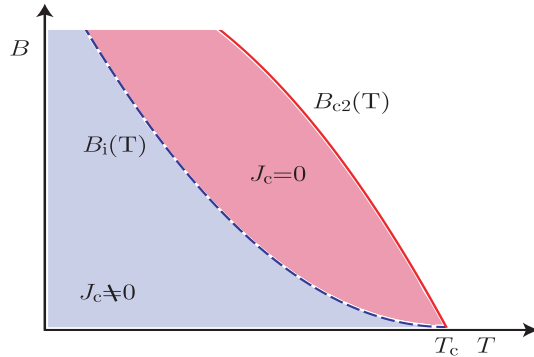


図 1.6: 不可逆曲線

である. 結晶構造は図??に示す.

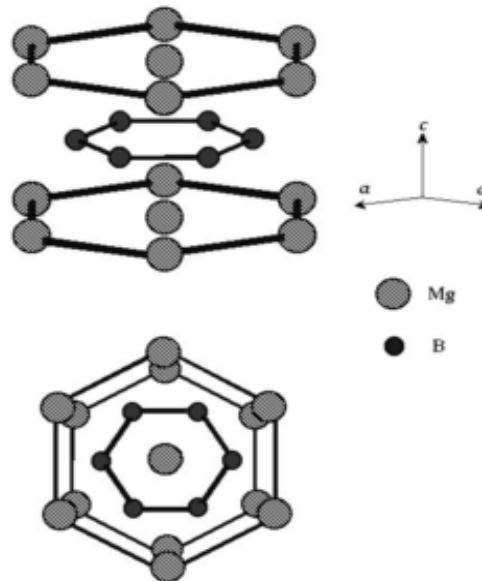


図 1.7: MgB₂ の結晶構造

図 1.7: MgB₂ の結晶構造

MgB₂ はLHD(Large Helical Device) の新しいコイルとして期待されている. 現在使われているコイルは Nb が使われているのだが, 放射化されにくい MgB₂ を使用することが望ましいのである.

2009 年にその MgB₂ に新しいことが発見された. MgB₂ でできた丸線のバルク材を圧力によってテープ線材に圧延すると臨界電流密度 J_c が増加す

ることが報告されている [2]. また, 磁界を印加する向きによって臨界電流密度 J_c に違いがあり、異方性があることが報告されている. 今回は圧延によるそのような変化の原因を明らかにすることが目的である.

第2章 実験

2.1 試料

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 法が主である. PIT 法には B_2 粉末を金属管に詰め込み加工する *ex-situ* 法と, Mg と B 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. 本実験で用いた試料は日立株式会社より提供して頂いた *in-situ* 法で作製された MgB_2 である. 熱処理時間は 660 で1時間である. 種類は丸線材1つと圧延されたテープ線材2つの計3つである. なお, シース材は Nb バリアと Cu とである. 試料諸元は表1に示す.

表 2.1: 試料の諸元

試料	試料寸法 [mm]	フィラメント寸法 [mm]	フィラメントのアスペクト比
丸線 (Wire)	ϕ 0.807	ϕ 0.415	1
Tape2	1.011 \times 0.55	0.616 \times 0.265	2.32
Tape4	1.574 \times 0.322	1.162 \times 0.126	9.22

サンプル名の 2, 4 は試料全体のアスペクト比を示している. しかし, 臨界電流密度 J_c などの計算に必要なのは超伝導フィラメントである. そのアスペクト比はそれぞれ 4.89 と 9.23 である. 本実験はテープ線材のテープ面に対して垂直 (EO) と平行 (FO) と丸線に磁界を加えた 5 通りで, それぞれの臨界電流密度 J_c や上部臨界磁界 B_{c2} を測定した.

2.2 実験方法

本実験では MgB_2 の臨界電流密度を測定する為に、直流四端子法（抵抗法）と SQUID 磁力計（MPMS-7）を用いた。以下にこれらの測定法について示す。

2.3 SQUID 磁力計による直流磁化法

直流磁化測定では、ある一定温度で外部磁界を最初にマイナス 1 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 ΔM [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。図 2.1 のように試料に座標を設け、試料の幅方向を x 軸、長さ方向を y 軸、広い面に垂直な方向を z 軸とし、試料の中心を原点とする。四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図 2.1 の四角で囲まれた部分を流れる環状電流となる。この位置を中心から $x \sim x+dx$ とすると、微小幅 dx 及びに z 軸方向のサイズ dz を流れる微小電流は $dI_c = J_c dx dz$ である。この環状電流に囲まれた領域の面積は

$$S = 4x^2 + 2x(l - w) \quad (2.1)$$

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 $dm = S dI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$m = \int dm = \int \int S(x) J_c dx dz = J_c d \int S(x) dx \quad (2.2)$$

となる。ただし、 d は磁界の方向の試料の厚みある。これを計算すると

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

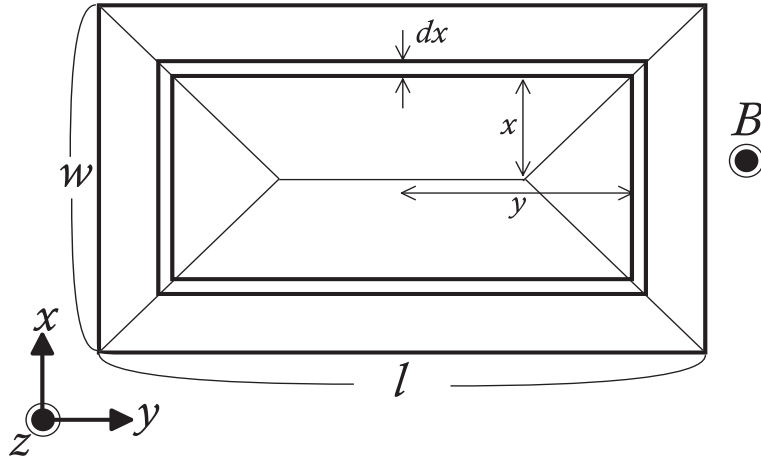


図 2.1: 4 方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域

となる. 図 2.3(b) 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 ΔM に相当する磁気モーメント Δm は、式 (2.3) より、

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

となる. したがって磁化のヒステリシスは Δm を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w^2}{6} (3l - w) d \quad (2.5)$$

となり, 臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6}{w^2 d (3l - w)} \Delta M \quad (2.6)$$

から評価される. また, 丸線材も同様に計算すると,

$$J_c = \frac{3}{a^3 (8l - \pi a)} \Delta M \quad (2.7)$$

このときの a はフィラメントの半径である. なお, SQUID 磁力計から得られる磁化の測定値は emu であるので, これを SI 単位系に換算するために以下の式を用いた.

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

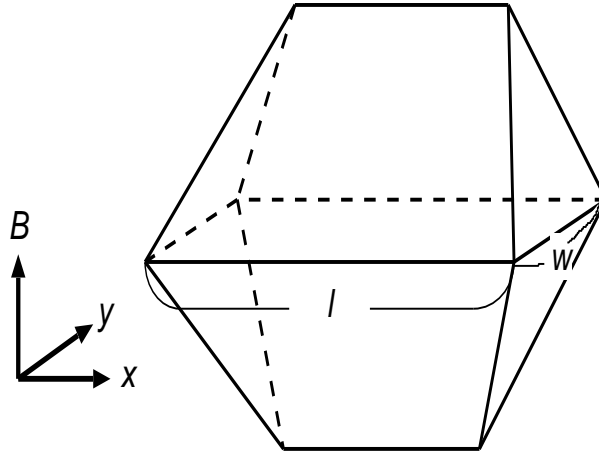


図 2.2: 4 方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程と減磁過程における磁束密度の空間分布

2.4 SQUID 磁力計による磁化緩和測定

一方, 磁化緩和測定では, 試料に対して十分大きな磁界を加え, それから目的とする磁界まで下げる. これは試料に磁束を十分トラップさせた臨界状態にするためである. この操作により試料は内部の磁束を保とうとして永久的に一定の遮蔽電流を流し続けようとする. しかしながら, 実際には時間に対して対数的に遮蔽電流の減衰が起きる. この遮蔽電流は磁化から求めることができ, また Maxwell の方程式と磁化の時間変化から電界を求めることができる. 以上のことから, 磁化の緩和測定から E - J 曲線を得ることができる. ここでの電界領域は約 1.0×10^{-8} V/m 以下の超低電界領域である. まず, 電流密度は, 式 (2.6) より,

$$J = \frac{12m}{w^2 d(3l - w)} \quad (2.9)$$

となる. ここで試料の形状が磁界方向に沿って無限に長い場合を考える. 四方向から磁束が侵入した場合, 試料内の磁束の分布は図 7 のようになっており, このとき試料に侵入した磁束 Φ は,

$$\Phi = wlB_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.10)$$

で表される. 一方, Faraday の法則により試料内の電界 E は,

$$E = -\frac{1}{2(l+w)} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.11)$$

で表される。以上, 式 (2.9) と式 (2.11) を用いて SQUID 磁力計による磁化の緩和測定より E - J 曲線が評価される。また, n 値は $E = 1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-10}$ V/m で決定, 不可逆磁界 B_i は 1.0×10^8 A/m² となる磁界で定義した。ここで, 磁化の緩和より評価された E - J 曲線において各試料で違いはあるが, 緩和開始位置で発生する電界を電界基準 E_c に設定し, そこで J_c を決めた場合, 磁化のヒステリシスから評価された J_c と磁化緩和測定から評価された J_c は一致した。これは磁化のヒステリシスと緩和の開始位置が同じこと (図 8) から理解できるが, これより磁化のヒステリシスから評価される J_c と磁化緩和測定から評価される J_c との対応関係がなりたっていることが分かる。なお, そのときの電界レベルはおよそ $E \simeq 1 \times 10^{-8}$ V/m である。

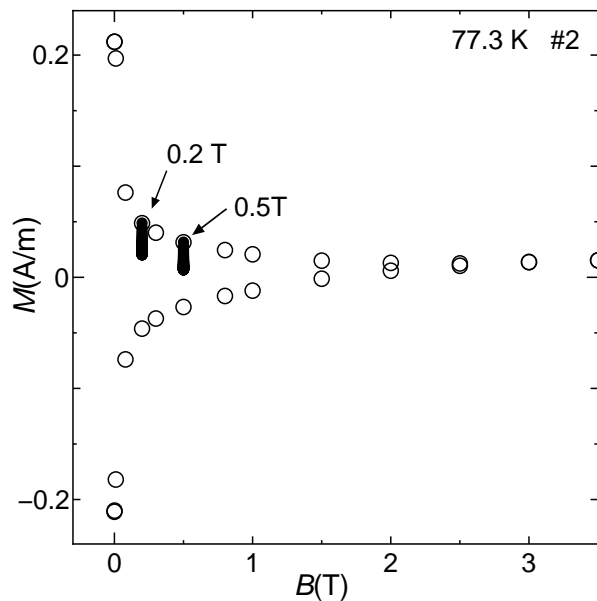


図 2.3: 磁化のヒステリシスと磁化緩和の開始位置との比較の例

2.5 直流四端子法

直流四端子法は, V - I 特性の評価法の一つである。具体的には試料両端から直流電流を通電し, 試料中央部分に電圧端子を設けて V - I 特性を評価する手法である。実際の測定の際には電流, 電圧端子を半田によって試料に取り

付ける。接触抵抗の影響で通電時に熱が発生するが、この影響を抑えるために、電流はパルス電流を印加しその際に発生する電圧を測定するのである。そして、今回は B_{c2} を調べるため、印加する電流を一定にし、徐々に温度を下げていき、そのときの電圧を測定した。 V - T 特性を測定することによってその結果から、臨界温度 T_c および各磁界での超伝導転移温度を求める。例が図 2.4 である。

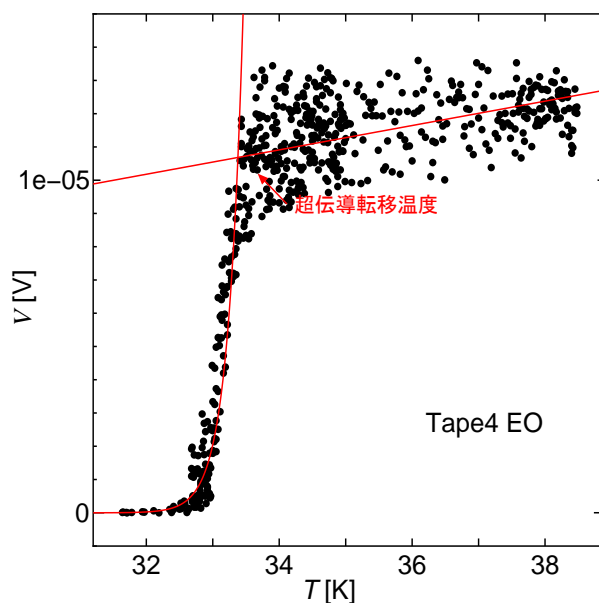


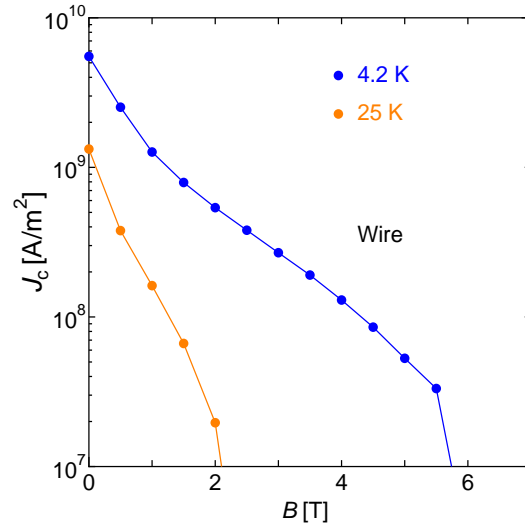
図 2.4: 超伝導転移温度の判断基準の例

また、その印加した磁界がその温度での上部臨界磁界 B_{c2} になる。各温度の上部臨界磁界 B_{c2} が分かることで、外挿により 0 K での B_{c2} を求めることができる。

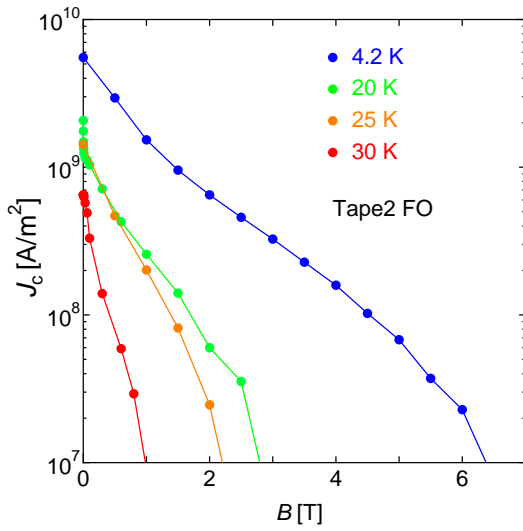
第3章 実験結果

3.1 J_c - B 特性

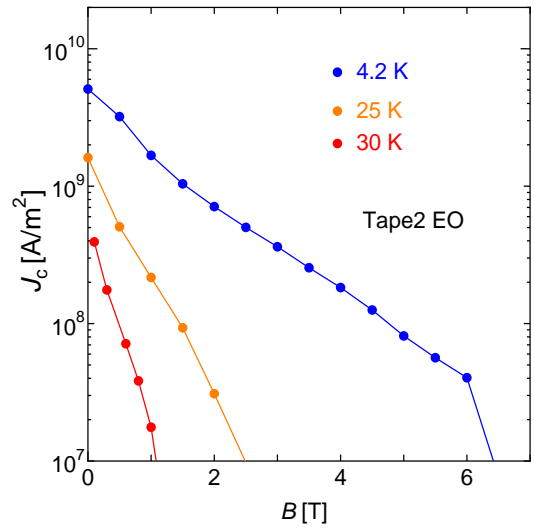
図3.1にSQUID磁力計による直流磁化法により得られた各試料の4.2 K, 20 K, 25 K, 30 Kの J_c - B 特性の結果を示す. 図3.2に各試料の比較した4.2 K, 25 Kでの J_c - B 特性を示す. これから丸線(Wire)を圧延することによって J_c が高くなることが分かる. また, Tape2とTape4を比較するとTape4の方が J_c が高いことが分かる. このことから圧延してアスペクト比を大きくするほど J_c が高い結果となっている. これは, 圧延によって電氣的結合が高くなり J_c が高くなったことが一つの要因だと考えられる. 次にEO(テープ面に対して平行に磁界を印加)とFO(テープ面に対して垂直に磁界を印加)に注目するとTape2でもTape4でもEOの方が J_c が高く, 異方性があることが分かる.



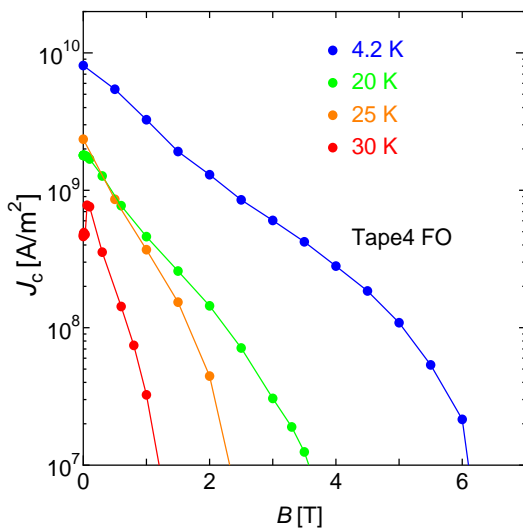
(a) Wire の J_c - B 特性



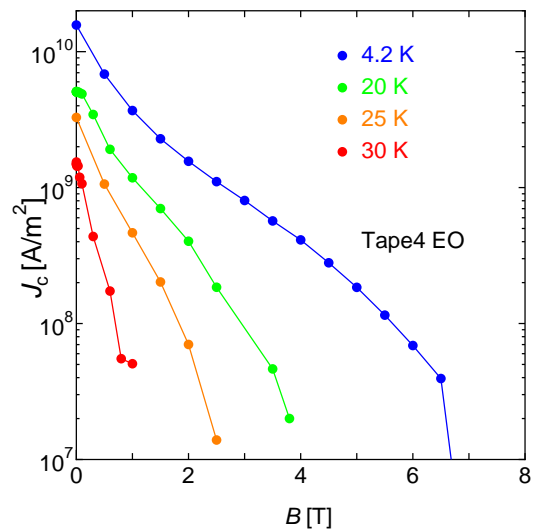
(b) Tape2(FO) の J_c - B 特性



(c) Tape2(EO) の J_c - B 特性



(d) Tape4(FO) の J_c - B 特性



(e) Tape4(EO) の J_c - B 特性

図 3.1: 各試料の J_c - B 特性

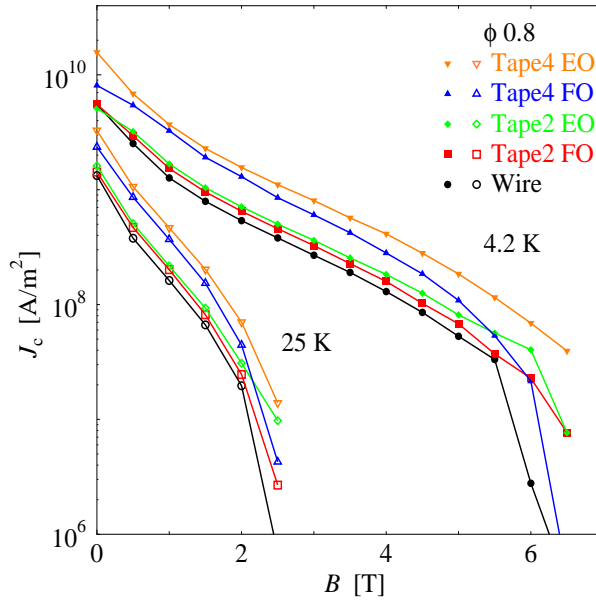


図 3.2: 各試料の J_c - B 特性の比較

3.2 B_{c2}

四端子法による直流通電法によって B_{c2} を評価した. 図2.4のような超伝導転移曲線を磁界中で測定し,これから決定した B_{c2} の温度依存を図3.3に示す. 上部臨界磁界 B_{c2} も J_c と同様に丸線 (Wire) よりも圧延した方が高いことが分かる. また, Tape2 と Tape4 を比較してみると Tape4 の方が B_{c2} が高いことが分かる. これは, 660 の低温焼結ということから圧延したことで生じた歪みにより, 電子の平均自由行程が短くなり, $B_{c2} = \phi/2\pi\xi^2$ の式より B_{c2} が高くなったためと思われる. 実験結果からアスペクト比が大きいほど B_{c2} が高いことが予想される. 次に EO (テープ面に対して平行に磁界を印加) と FO (テープ面に対して垂直に磁界を印加) に注目すると EO の方が B_{c2} が高く, 異方性があることが分かる. これは, MgB_2 の単結晶の B_{c2} の異方性が 3~4 であることから, 圧延によって結晶の配向が少しだけそろったことが考えられる. 低温焼結で MgB_2 の粒子は小さいためにこのようなことが考えられる. また, ピンカのスケール則より圧延したことによって J_c が高くなったのは, B_{c2} が高くなったことがひとつの要素だと考えられる.

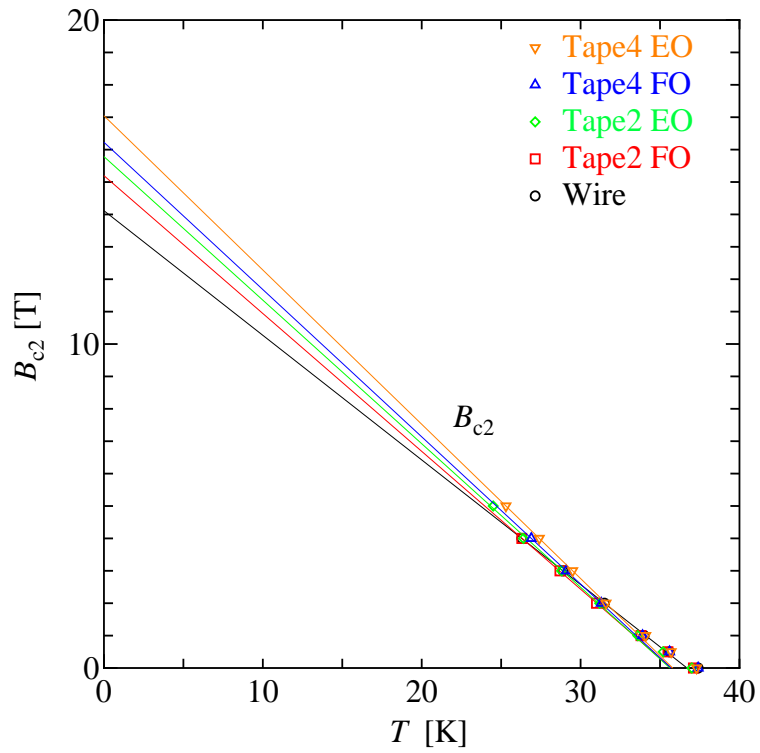
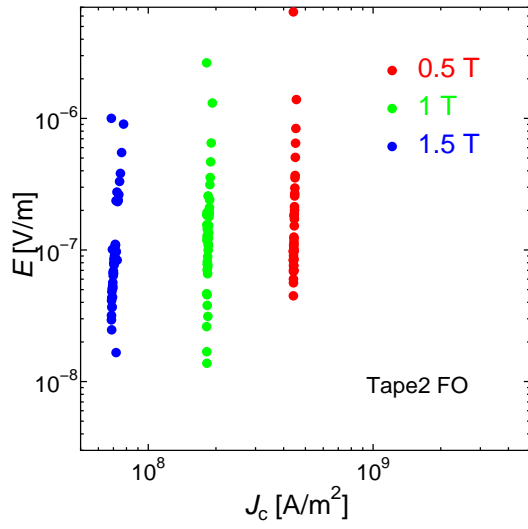


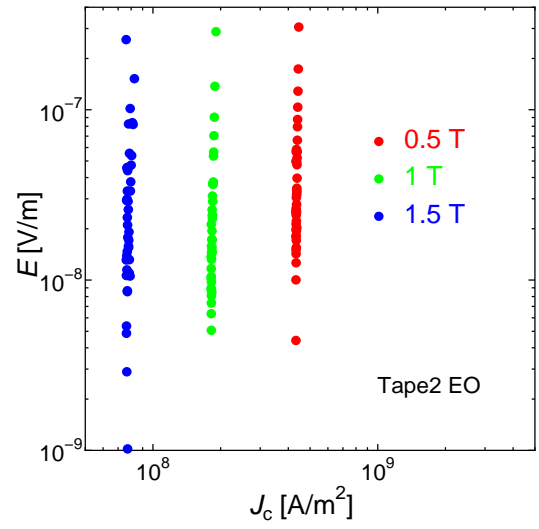
図 3.3: 各試料の B_{c2} の比較

3.3 $E - J$ 特性

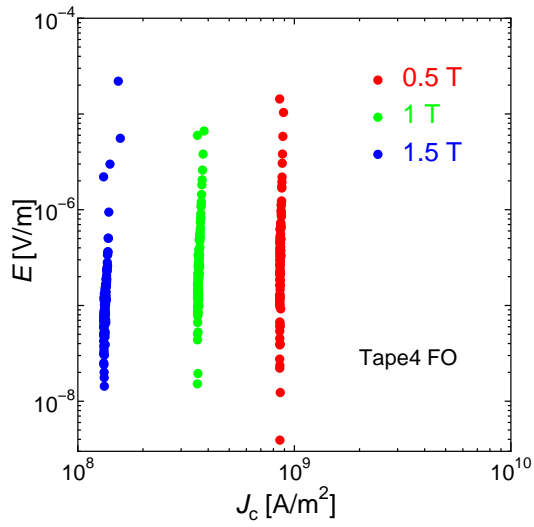
図 3.4 に SUQUID 磁力計による直流磁化法により得られた $E - J$ 特性を示す。



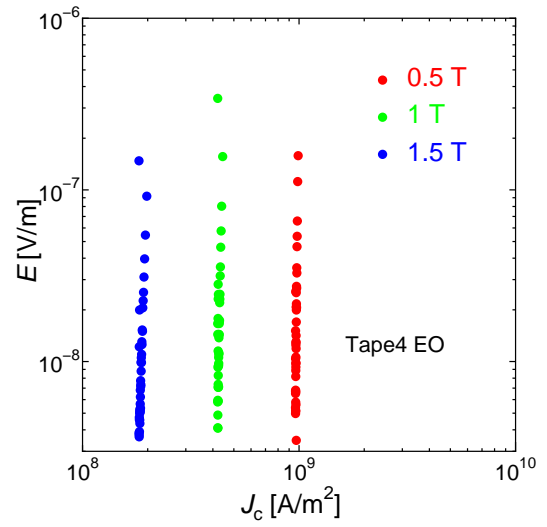
(a) Tape2(FO) の E - J 特性



(b) Tape2(EO) の E - J 特性



(c) Tape4(FO) の E - J 特性



(d) Tape4(EO) の E - J 特性

図 3.4: 各試料の E - J 特性

3.4 n 値特性

図3.5に25 Kでのそれぞれの試料の n 値特性を示す。図より,Tape2よりもTape4の方が高いが, J_c と違いEOよりもFOの方が高いことが分かる。このことから生じた欠陥と磁界の方向が関係していると思われるが,構造の観察などを行い,考察する必要がある。

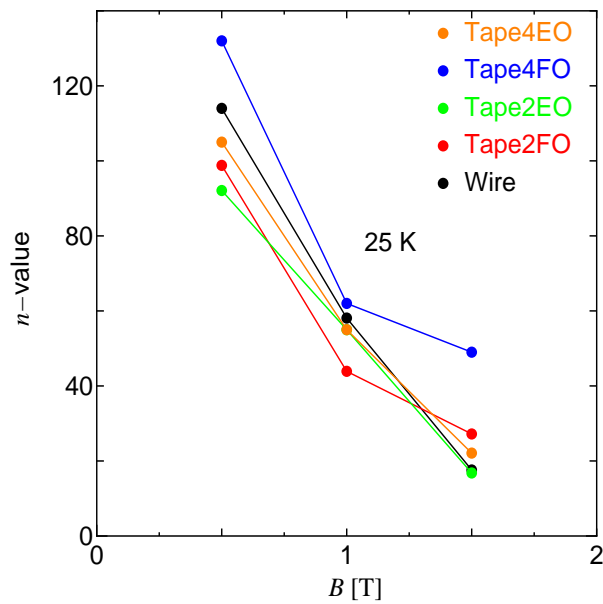


図 3.5: 各試料の n 特性の比較

第4章 解析および考察

4.1 ピン力密度のスケール則

図4.2 に各試料の4.2 Kと25 Kのピン力密度のスケール則を示す。図中の実線は $F_p \propto b^\gamma(1-b)^\delta$ で表されるスケール則である。ここで b は不可逆磁界 B_i によって規格化された値である。Kramer のモデルに似た特性 ($\gamma = 1/2, \delta = 2$),

$$F_p^{1/2} B^{-1/4} = J_c^{1/2} B^{1/4} \propto \left(1 - \frac{B}{B_i}\right) \quad (4.1)$$

を仮定し、この関係を直線的に外挿し、ゼロとなる磁界から B_i 求めている。その結果を図4.1に示す。4.2 Kの低磁界で直線から外れている理由は、 MgB_2 の二ギャップ性から低温になるにつれて B_{c2} が大きく増大し、このため B_i が増大するためであると考えられている [4]。なお、図4.2に注目するとそれぞれの試料で実験値がバラバラであることが分かる。このことから試料によって B_{c2} だけでなく、ピンニングパラメータも違うことが分かる。

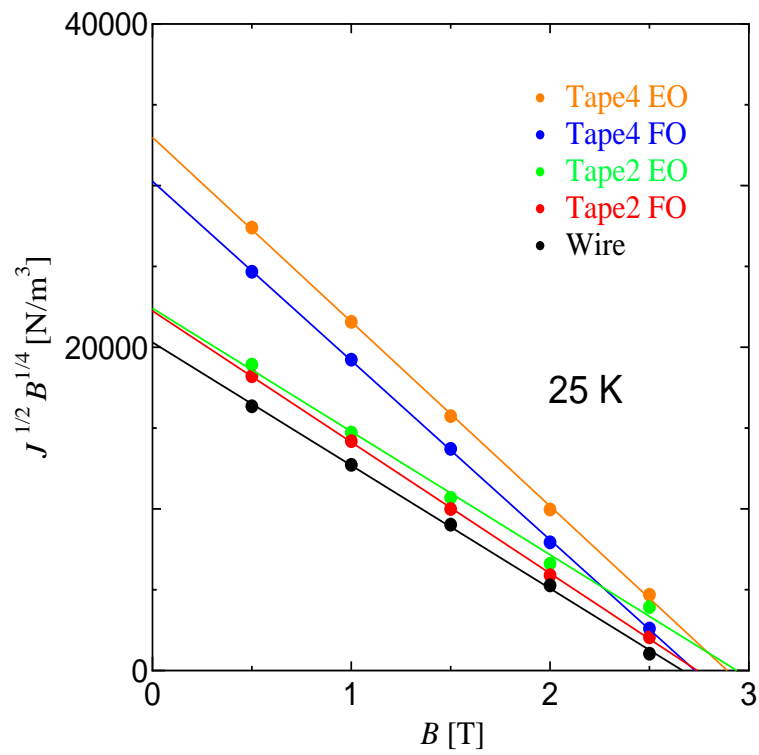
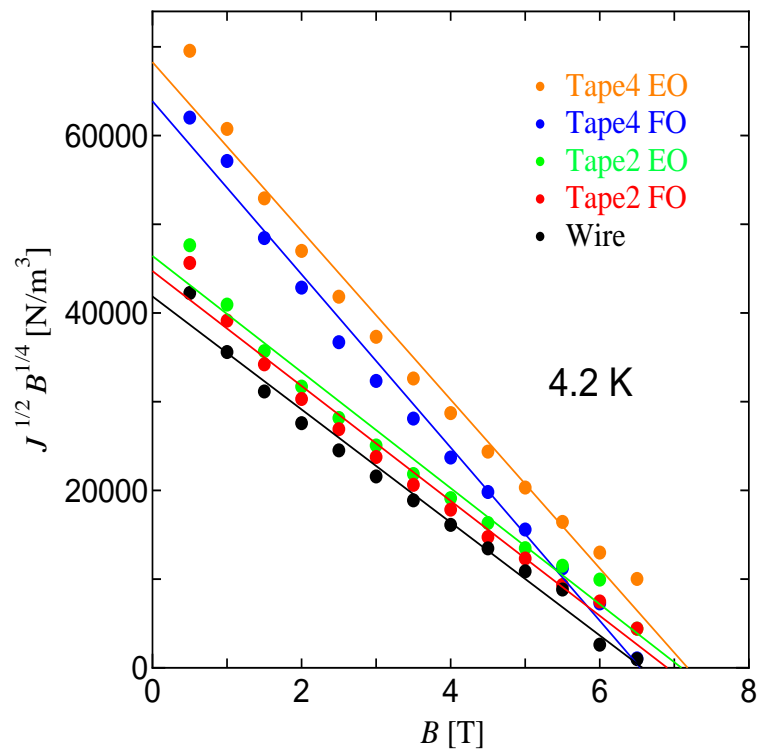


図 4.1: 4.2 K, 25 K での Kramer モデルによる解析

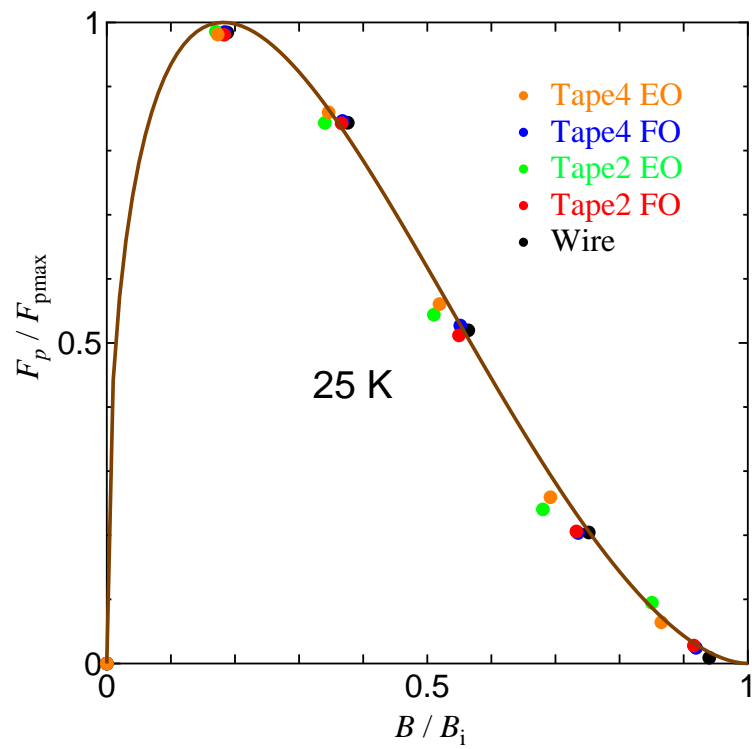
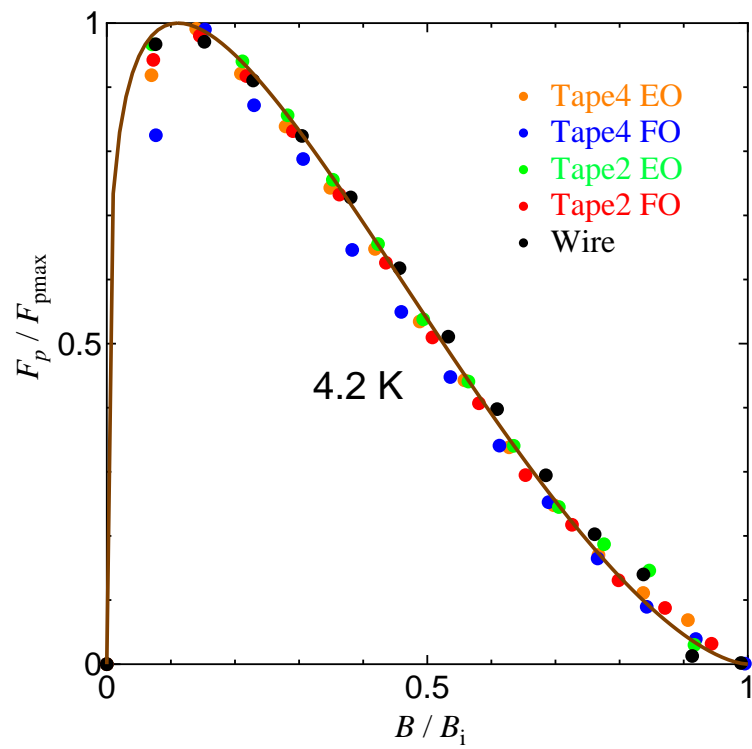
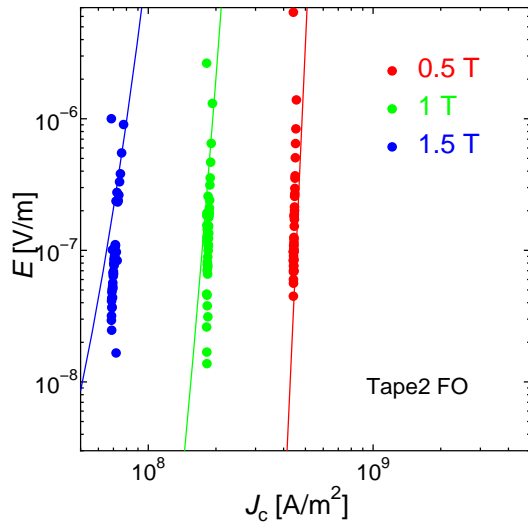


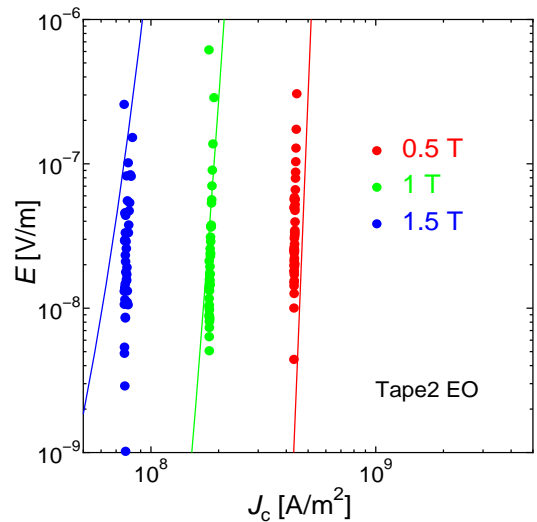
図 4.2: $J_c - B$ 特性の実験値と理論値との比較

4.2 臨界電流特性と実験値と理論値の比較

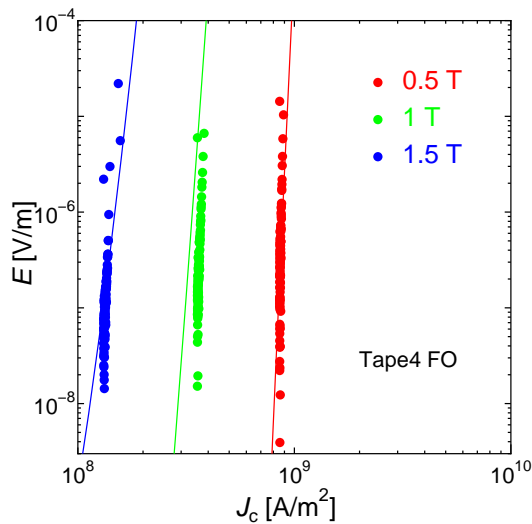
図 4.3, 図 4.4 に SQUID による直流磁化法によって得られた E - J 特性及び J_c - B 特性の実験値と理論値の比較を示す. 両測定結果において図に示すような一致が得られ, 理論値を用いて実験結果をおおよそに説明できていることが分かる.



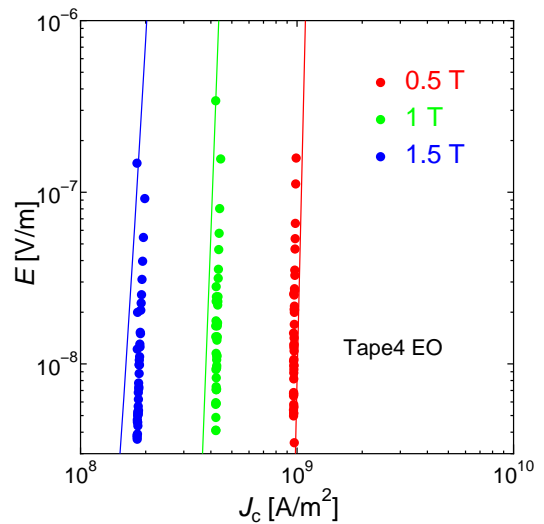
(a) Tape2(FO) の $E - J$ 特性



(b) Tape2(EO) の $E - J$ 特性



(c) Tape4(FO) の $E - J$ 特性



(d) Tape4(EO) の J_c - B 特性

図 4.3: 各試料の $E - J$ 特性の実験値と理論値との比較

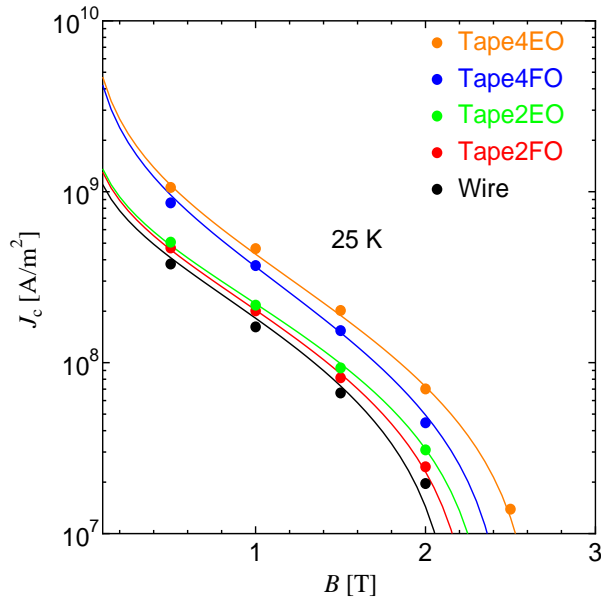


図 4.4: $J_c - B$ 特性の実験値と理論値との比較

4.3 ピンニングパラメータ

磁束クリープ・フローモデルの解析によって4.2節にあるように実験結果をよく説明できることを示したが、この節では得られたピンニングパラメータについて考察を行う。解析により得られたピンニングパラメータを表4.1に示す。

なお、各試料共通で温度依存性を表すパラメータについては $m=1.5$ 、磁束バ

表 4.1: ピンニングパラメータ

試料	B_{c2} [T]	A_m [N/m^3]	γ
丸線 (Wire)	14.1	3.8×10^9	0.55
Tape2 FO	15.2	4.1×10^9	0.4
Tape2 EO	15.8	4.3×10^9	0.4
Tape4 FO	16.2	5.7×10^9	0.2
Tape4 EO	17.1	7.1×10^9	0.2

ンドル中の磁束線数については $g^2 = 1$ としている。

まず、ピン力を表すパラメータ A_m は、アスペクト比が高いほど高い値を示しており、またFOよりもEOの方が高いことが分かった。これは、圧延することによってできた歪みがピンになり、ピン力が増したことが考えられる。

次に磁界依存性 γ に注目すると, 丸線材を圧延することによって悪くなっていることが分かる.

第5章 まとめ

5.1 結論

今回の研究を通して、 MgB_2 の圧延によってどのように影響を与えるかが分かった。圧延することによって、上部臨界磁界 B_{c2} が高くなり、それに伴い臨界電流密度 J_c が高くなることが分かった。また試料のアスペクト比が高いほど B_{c2} および J_c が高くなり、それぞれ異方性があることが分かった。 B_{c2} が高くなる理由としては、低温焼成なので圧延によって生じた歪みによって電子の平均自由行程が短くなったからだと考えられる。また、 MgB_2 の単結晶の B_{c2} の異方性が3~4であることから、圧延によって結晶の配向がそろったためEOとFOでは B_{c2} が違うのだと考えられる。これは、低温焼成なので MgB_2 の粒子が小さいのでその分揃いやすくなったと考えられる。次に圧延することによって J_c が高くなった理由は複数考えられる。まず1つ目として、充填率及び電氣的結合が高くなったことが考えられる。しかし、これはしっかりとした実験を行っているわけではないのでこれからの課題として結果を出していく予定である。2つ目は B_{c2} が圧延によって高くなったからである。スケール則より J_c も高くなったと考えられる。3つ目はピンニングパラメータのピン力の最頻値 A_m が増加していることである。これは、圧延によって歪んだところがピンになったと考えられる。それと同時に磁界依存が悪くなったことが分かった。しかしこれもはっきりしたことはないのでSEMなどで試料を調べる必要があると思われる。

これまで色々考察を行ってきたが、まだはっきりと理由は分かっていないことも多い。しかし、 MgB_2 を圧延するだけで B_{c2} が高くなり、それに伴い J_c が高くなっている。また、アスペクト比が高いほど B_{c2} や J_c が高くなっている。このことを考えると、 T_c が液体水素の20 K 以上で低コストでできる金属系

超伝導がこのように圧延するだけで J_c などが高くなるのである。課題としてこれからは、圧延すると磁界依存性が悪くなることや n 値が FO の方が高いことなどの考察を行っていく必要がある。

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. また小田部荘司教授,木内勝准教授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.

最後に本研究に使用しました試料を提供していただきました日立製作所をはじめ,核融合科学研究所の方々に深く感謝いたします.

関連図書

- [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] 若林ら (鹿児島大学), 高アスペクト比断面をもつ MgB₂ テープ線材の開発, 春季低温工学 (2009)
- [3] 松下照男, 磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- [4] Teruo Matsushita, Flux Pinning in Superconductors (springer)