

論文の内容の要旨

論文題目 **MgB₂超伝導体の臨界電流制限機構**
Critical Current Limiting Mechanism in Magnesium Diboride

氏 名 山 本 明 保

2001年に日本で発見された **MgB₂** (二ホウ化マグネシウム) 超伝導体は、金属系で最も高い転移温度 T_c (~40 K)と上部臨界磁場 H_{c2} (~70 T)を有することから、次世代超伝導材料として実用化研究がなされている。超伝導材料の応用に際しては臨界電流密度(J_c)が最も重要な指標となるが、**MgB₂**は従来の金属系材料(**NbTi**, **Nb₃Sn**)と比較して磁場中において J_c が急激に減衰するという問題点があり、広範な応用分野への展開には J_c 特性の改善が課題となっている。一般に磁場下の J_c は磁束のピンニング特性に支配されるほか、銅酸化物高温超伝導体等では結晶粒界における弱結合が粒間を流れる臨界電流を著しく制限し、 J_c を低下させることが知られている。また、2ギャップ超伝導体である **MgB₂**は特異な T_c 、電子散乱機構を有し、電流輸送特性についても未解明の部分が多い。

本研究では、**MgB₂** 超伝導体における臨界電流の制限機構を解明し、金属系、銅酸化物系に次ぐ第三の超伝導材料としてのポテンシャルを実証することを目的とした。研究方針としては、化学組成と微細組織を精密制御して作製した高品位 **MgB₂** 多結晶体試料の評価を通じて J_c の改善を図り、臨界電流特性の決定因子を明らかにするとともに、観察された現象を新しいモデルにより理論的、定量的に理解することを心がけた。その結果、炭素置換、長時間固相反応合成等の J_c 改善に有効な手法を見出すとともに、**MgB₂**の電流制限機構を初めて定量的に明らかにすることに成功した。

本論文は、全8章から成り、第1章では序論として **MgB₂** 超伝導体の特徴と実用化への課題、第2種超伝導体における電磁特性と磁束ピンニングについて述べ、本研究の背景を記した。

第2章では、再現性良く高特性 **MgB₂** 多結晶体試料を作製するために開発した **PICT** (**Powder-In-Closed-Tube**)法による試料の合成と評価方法について述べた。**PICT**法により化学的反応性や平衡蒸気圧の高い金属 **Mg**の精密組成制御が可能となり、本研究で明らかにした熱処理条件や炭素置換量を系統的に変化させた **MgB₂**の合成や高密度 **MgB₂**バルクの作製が可能となった。

第3章では、従来検討されていなかった条件も含めて広範な合成条件の検討を行い、微細組織の異なる試料を作製して J_c 特性を調べ、微細組織に関する因子として粒径、粒間結合の強さ、結晶性が J_c に決定的な影響を及ぼすことを見出した。Mg 融点(650°C)以下の低温における長時間の熱処理により優れた J_c が得られることを発見し、低温合成においては微細な粒径を保ったまま、結晶粒間の粒結合が密接になり、有効な電流パスを増加できることを見出した。これは、粒間結合強化のために高温で長時間の熱処理を施すと、粒成長が起こり、ピンニングセンターとなる粒界が減少して J_c が低下するという従来のパラドックスを解決するものである。さらに、低温合成により作製した試料は磁束ピンニング力に優れ、不可逆磁場が顕著に改善することを見出し、これが粉末 X 線回折から得られたピーク半値幅(面内方向の結晶性に対応)と強い相関を持つことを見出した(図1)。

第4章では、 MgB_2 への元素置換効果を調べ、炭素(C)置換量を系統的に変化させた試料の評価により、ホウ素サイトへの C 置換は T_c を低下させるが 5-10% 程度の置換で高磁場下における J_c が飛躍的に改善することを明らかにした。C 置換による J_c 改善機構として、置換した C がピンニングセンターとして働く可能性や、それ以外の機構で J_c が改善するか可能性など議論があったが、図1に示すように、不可逆磁場と結晶性の相関は C 置換試料についても普遍的に成り立つことを見出し、C 置換効果の起源が本質的には低温合成と同じで、 MgB_2 の超伝導発現層であるホウ素シートの結晶性が乱れ、電子散乱が増大することにより粒界ピンニング力が強まるためであること示した。また、合成条件と炭素源となる化合物の反応性によって MgB_2 格子内の C 固容量が変化し、 MgB_2 の超伝導特性が決定的に支配されることを明らかにした。

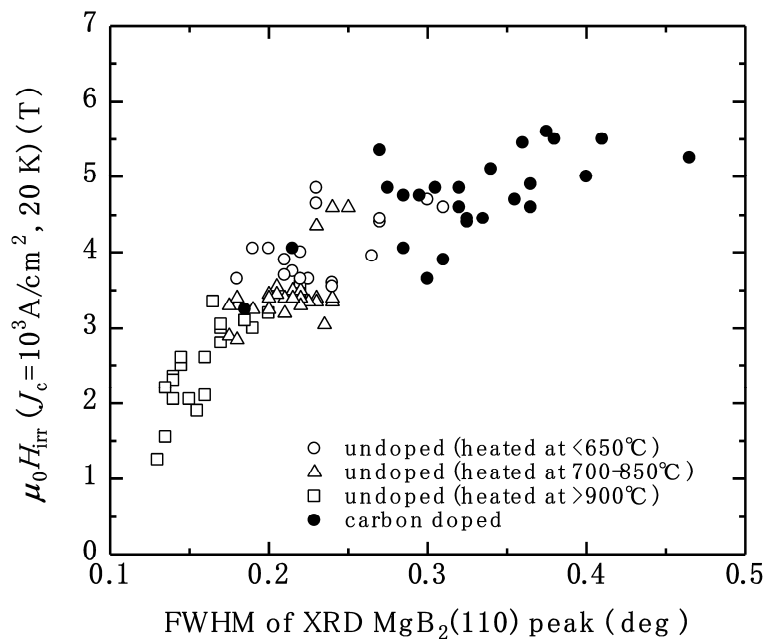


図1. 様々な熱処理温度で合成した MgB_2 試料と C 置換 MgB_2 試料における粉末 X 線半値幅(FWHM)と 20 K における不可逆磁場 H_{ir} の相関。

第 3, 4 章より、結晶性の変化による磁束ピンニング力が高磁場下における J_c 制限因子であることが分かった。一方で、高い T_c 等の MgB_2 の優れた超伝導性から予想される値と比較して低磁場下の J_c は異常に抑制されていることが明らかになってきた。低い J_c の一因は、高い電気抵抗率から示唆される試料断面のうち有効な電流パスの割合(コネクティビティ)が著しく制限されていることに由来すると考えられる。第 5-7 章では、低磁場下の臨界電流制限機構の解明を目指し、電流障害因子の直接観察、及びマクロな電磁気特性の理論モデルによる解析を行った。

第 5 章では、米国 Wisconsin 大学 Madison 校の David Larbalestier 教授、Anatolii Polyanskii 博士と共同で、Faraday 効果を用いた磁気光学測定により超伝導状態の MgB_2 多結晶体内の磁束密度分布を観察し、電流障害因子の可視化を行った。数十マイクロメートル程度の比較的大きな欠陥が電流障害因子として輸送電流を抑制していることを見出した。また、グラニューラ現象を MgB_2 超伝導体で初めて観測し、 MgB_2 においてコネクティビティの低下が生じている確実な実験的証拠を得た。さらに、コネクティビティの低下がサブマイクロメートル以下の粒界レベルのスケールで生じていることが示唆された。

第 6 章では、九州工業大学の松下照男教授と共同で MgB_2 多結晶体の常伝導電流の伝導におけるパーコレーション問題を検討した。充填密度のみを変化させた一連の試料の抵抗率を解析した結果、 MgB_2 の伝導機構はサイト・パーコレーション系における平均場理論により良く近似でき、 MgB_2 試料の電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ が

$$\rho(T) = (\rho_0 + \rho_{ph}(T)) (1 - P_c^2) / [(aP)^2 - P_c^2] \quad (1)$$

式により一般的に記述され、 MgB_2 における低いコネクティビティが空隙と絶縁酸化膜に由来するパーコレーションに起因することを見出した(ρ_0 : 粒内の残留抵抗率、 ρ_{ph} : 抵抗率フォノン項、 a : 界面を絶縁酸化膜で覆われていない輸送電流に寄与可能な粒の割合、 P : 試料の充填密度、 P_c : 臨界閾値)。(1)式により、単結晶、薄膜試料を含む広範な試料のコネクティビティが比較可能になったほか、 MgB_2 のコネクティビティの制限因子を個別に定量評価できるようになり、 MgB_2 粒表面を覆う絶縁酸化膜が輸送電流に及ぼす影響が大きく、典型的な MgB_2 試料のコネクティビティはわずか 10% 以下であることが示唆された(図 2)。次に、コネクティビティの影響を除外した真のピンニング機構の解析を行い、 MgB_2 の支配的なピンニング機構が粒界電子散乱であり、 J_c の決定因子がコネクティビティと粒界ピンの 2 つであることを定量的に明らかにした。

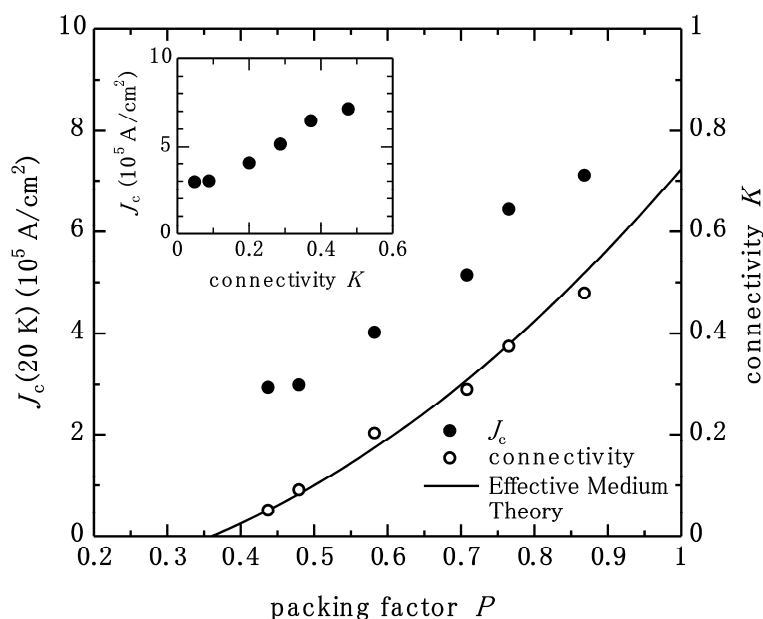


図 2. 試料の有効伝導度(コネクティビティ K)と 20 K における臨界電流密度 J_c における試料の充填密度依存性。実線は(1)式によるフィッティング。実験結果をよく説明することが分かる。

第 7 章では、国立強磁場研究所・フロリダ州立大学の David Larbalestier 教授のグループと共同で、電気抵抗率の解析から得られる常伝導状態のコネクティビティとは異なる、臨界電流のコネクティビティの評価と MgB_2 粒内を流れる粒内 J_c の評価を磁化法により行った。Bean の臨界状態モデルを元に、一般的に第 2 種超伝導体多結晶試料の残留磁化特性を解析する理論モデルを考案し、残留磁化の印加磁場依存性から試料全体を循環する輸送粒間臨界電流と個々の結晶粒内に局在して循環する粒内臨界電流の 2 つの J_c を分離して導出することに成功した。 MgB_2 において磁化法によりコネクティビティ、粒内 J_c を得たのは本研究が初めてであり、局所的には対破壊電流密度の 10% 程度に相当し、試料全体の J_c の 10 倍以上の非常に高い J_c の臨界電流が循環する領域が存在することを見出した。また、ピンニング現象に由来する高い J_c の臨界電流がロス無く循環できる領域は、個々の結晶粒内に限定されておらず、複数の結晶粒に及んでいることを見出した。これは、 MgB_2 の金属的な超伝導性と長いコヒーレンス長 ($\xi_{ab}(0) \sim 6.5 \text{ nm}$) に由来するものと考えられ、第 5, 6 章の結果と併せて、 MgB_2 においては銅酸化物超伝導体と同様に J_c 特性が低いコネクティビティによって制限されているが、その起源は個々の結晶粒間で生じる弱結合ではなく、銅酸化物超伝導体とは異なることを示した。

以上を総括すると、低磁場下においてはコネクティビティが、高磁場下においては結晶性に支配される粒界ピンニングが MgB_2 超伝導体の臨界電流制限因子であり、高密度化、低温合成、C 置換等により J_c の大幅な改善が可能であることを実証した。また、材料科学の研究上重要であるが、粒内の本質的な超伝導特性とは異なり、これまで非本質的なパラメータとして定性的に扱われてきたコネクティビティを定量的に評価するモデルを提案することができた。本

論文の研究結果はすべて多結晶 MgB_2 超伝導体内で深刻なコネクティビティの低下(5-10%)が生じていることを明確に示しており、コネクティビティの改善を達成すれば、 MgB_2 超伝導体は現在超強磁場磁石として用いられている Nb_3Sn の J_c 特性を凌駕するポテンシャルを有することを結論する。