

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19760016  
 研究課題名 (和文) ニホウ化マグネシウム超伝導体のコネクティビティ改善による高性能化  
 研究課題名 (英文) Improvement of connectivity of Magnesium diboride superconductors  
 研究代表者  
 松本 明善 (MATSUMOTO AKIYOSHI)  
 独立行政法人物質・材料研究機構 超伝導材料センター 主任研究員  
 研究者番号：50354303

研究成果の概要 (和文)：ニホウ化マグネシウム ( $MgB_2$ ) は金属系超伝導体として高い超伝導転移温度や上部臨界磁界等のポテンシャルを有しているにもかかわらず、十分な臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性が得られていないことについて粒間における電流経路有効断面積 (コネクティビティ) を含めた観点から研究を行ってきた。 $MgB_2$  超伝導線材において高い  $J_c$  特性を得るためには、線材内部にある空隙を極力少なくすることが重要である。このために我々は不純物添加等を行ってきた。不純物の中には芳香族化合物などのように、結晶粒界の結合性を改善し、コネクティビティを向上させ、 $J_c$  特性を向上させるものが存在することがこれまでの研究でわかった。

研究成果の概要 (英文)：I had investigated the microstructures and superconducting properties of magnesium diboride ( $MgB_2$ ). Although the  $MgB_2$  have a high potential of upper critical fields and transition temperature, critical current density was still low. We concentrated on the connectivity of effective current flowing. The connectivity increased with addition of hydrocarbon. As the results critical current density was also increased. I understood that it was important to add appropriated amount of impurities, because the high density of impurities was also ineffective to enhance the  $J_c$ .

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,000,000 | 0       | 2,000,000 |
| 2008年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 2009年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 390,000 | 3,690,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導材料、ニホウ化マグネシウム、超伝導遷移温度、臨界電流密度、結晶粒結合性、上部臨界磁界

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ニホウ化マグネシウム ( $MgB_2$ ) が超伝導体として発見されて以来、実用化の試みが

世界各国で行われている。 $MgB_2$  は金属系超伝導体としては 39K という非常に高い超伝導転移温度を有しており、高価な液体ヘリウム

を必要としない冷凍機を用いた 20K 近傍での応用が期待されている。超伝導体を実際に使用するためには線材形状に加工する必要があるが、 $\text{MgB}_2$  の粉末あるいは Mg と B の混合粉末を金属管に詰め込み加工するという非常にシンプル且つ一般的な製造手法であるパウダー・イン・チューブ (PIT) 法を用いて作製できる。

$\text{MgB}_2$  の線材化においては線材の単位面積あたりに流すことができる電流である臨界電流密度  $J_c$  が最も重要な因子の一つである。 $\text{MgB}_2$  の  $J_c$  を大きくするためには 3 つのファクター; (1) 上部臨界磁界  $H_{c2}$  の向上、(2) ピン止め力の向上、(3) 粒間結合性の向上が必要である。 $H_{c2}$  は電子の平均自由行程を下げることによって達成されることがわかっており、実際は結晶粒の中に電子の流れを阻害する不純物あるいは欠陥を導入することによって達成される。次に、高磁界側で高い  $J_c$  特性を得るためにはピン止め力の向上が必要不可欠である。ピン止め力を向上させるにはピン止め点となる非超伝導相あるいは欠陥、結晶粒界が考えられる。これらの 2 つの因子についてはこれまでの研究によりほぼ達成されつつある。しかしながら、結晶粒同士の粒間結合性 (コネクティビティ) の向上は  $\text{MgB}_2$  超伝導体に流すことができる電流量を上げることに寄与するために重要であるにもかかわらず、これまで注目されていなかった。

## 2. 研究の目的

$\text{MgB}_2$  超伝導体の  $J_c$  値を向上させるためには上述したような 3 つの手法が考えられるが、本研究ではコネクティビティに寄与する因子を系統的に検討することを目的とする。特に組織形成過程と超伝導特性との関係も詳細に検討することも目的とする

## 3. 研究の方法

(1)  $\text{MgB}_2$  超伝導体は熱処理温度 600°C というマグネシウムの融点以下の温度域でも形成される。その組織は反応結晶領域と未反応未結晶領域が混在した組織であることがこれまでの研究により明らかになった。500°C では全く反応が起きておらずマグネシウムが存在していないが、600°C ではマグネシウムは残存しておらず、 $\text{MgB}_2$  が形成されており、 $\text{MgO}$  も混在している様子が確認されている。これらの反応はいずれも固体反応としては短い 1 時間の熱処理時間で起こる。本研究課題では種々の熱処理温度および熱処理時間における  $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$  の反応過程における組織変化を XRD、SEM (あるいは TEM) において組織変化を解明する。

(2) 充填密度が十分高い薄膜については、C 添加の効果を調査するために、種々の C 源をターゲット中に添加して、パルス・レーザー蒸

着法によって薄膜を作製する。作製された薄膜はコネクティビティの評価および臨界磁界、臨界電流密度特性等の評価を行う。

(3) コネクティビティを阻害する要因として不純物の存在があり、不純物を添加した線材を作製し、超伝導転移が起こる際の残留抵抗率と常温での抵抗率の差から電流パスに寄与している面積を算出する Rowell の式を用いて評価を行う。また、コネクティビティ向上のためにホットプレス法統の新技术についても調査を行う。

## 4. 研究成果

(1) マグネシウムと硼素の反応過程について、検討を行うため、熱処理温度を 500°C ~ 600°C、保持時間を 1 分 ~ 100 時間まで変化

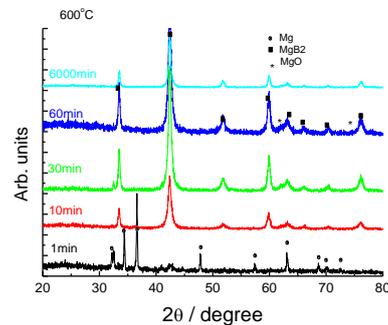


図 1. 種々の時間で熱処理を行った線材の X 線回折パターン

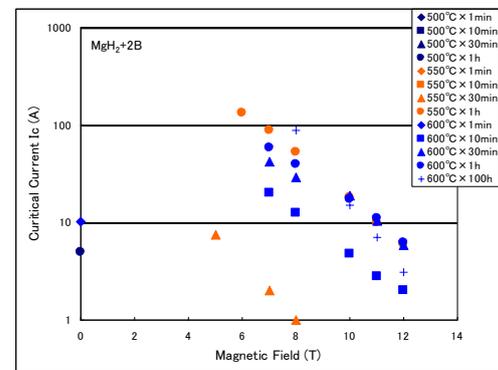


図 2. 種々の時間で熱処理を行った線材の  $J_c$ -B 特性

させた試料の作製を行った。X 線観察結果から 600°C、1 分の低温、短時間の熱処理でも  $\text{MgB}_2$  が形成されていることがわかった (図 2)。また、同試料における電気抵抗率測定から超伝導遷移温度が 37 K 程度であることがわかった。これは十分短い時間において  $\text{MgB}_2$  が作製されていることを示した結果である。しかしながら、 $J_c$  特性は大きくないことから、線材内部において形成された  $\text{MgB}_2$  の量が低いことが示唆される (図 2)。つまり、

反応時間の増大および反応温度の上昇に伴い、線材全域に  $MgB_2$  が形成されていくことがわかった。

$MgB_2$  線材の形成過程をより詳細に検討するために熱処理温度を  $600^\circ C$  として、種々の時間における線材の組織観察を行った。その結果、熱処理の初期段階では  $MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$  の分解反応が起き、その  $Mg$  が B 側へ拡散していく。このとき  $B_2O_3$  などの酸化物として存在していた酸素が  $Mg$  と反応して、 $MgO$  を形成していく。 $MgO$  の反応が終了後、 $MgB_2$  の生成が始まる。図 3 には拡散してきた  $Mg$

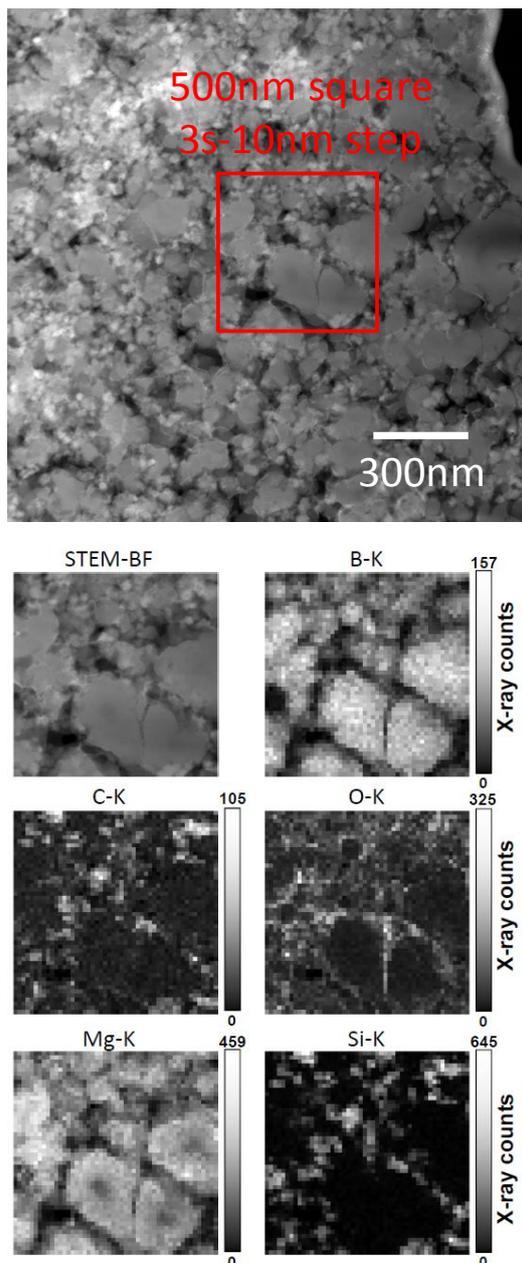


図 3.  $600^\circ C$  で 1 分間熱処理を行った 10mol%SiC 添加線材の TEM 観察結果

が徐々に B 内部に浸透していく様子が観察された。また、このとき  $SiC$  の分解も起こり、分解した  $Si$  と  $Mg$  が反応して  $Mg_2Si$  が形成されていく。これらの素過程の結果、 $MgO$  が  $MgB_2$  結晶同士の粒界に分布したような組織と残留したアモルファス B 領域、および  $Mg_2Si$  と  $SiC$  が微細分散した組織が形成されることがわかった。微細な不純物は超伝導電流経路の障害要因にもなるが、ピン止め点としても働き、高臨界電流密度特性に寄与する。

(2) 薄膜試料においては高い  $J_c$  特性を有することがわかった。薄膜の作製はパルスレーザー蒸着法によって作成したプレカーサー膜を後アニールによって約  $500\text{ nm}$  の厚さを有した  $MgB_2$  を形成させた。薄膜についても  $SiC$  を添加した薄膜の作製を行った。ターゲットとして、線材等で効果が証明されている

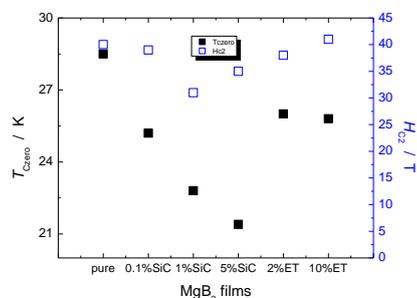


図 4. 各種 C 添加した薄膜の  $T_c$  と  $H_{c2}$

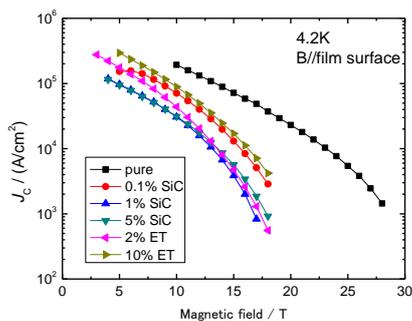


図 5. 各種 C 添加した薄膜の  $J_c$ - $B$  特性

$SiC$  並びにエチルトルエンを種々の量添加したものを使用した。C 添加薄膜では無添加薄膜と比べて、超伝導転移温度が急激な減少を示していることがわかった(図 4)。一方、 $SiC$  添加薄膜やエチルトルエン添加薄膜では電気抵抗測定より算出した  $H_{c2}$  が転移温度近傍から急激に立ち上がり、 $0\text{ K}$  (ゼロケルビン) への外挿で約  $40\text{ T}$  もの高い値を有していることがわかった(図 4)。これは炭素が B サイ

トに置換して電子の平均自由行程が無添加のものより小さくなったためと考えられる。残念ながら、これらの薄膜では  $J_c$  特性が十分高いものが得られなかった (図 5)。その大きな要因の一つは C 添加薄膜において結晶粒の粗大化が起きているためだと考えられる。MgB<sub>2</sub> においては結晶粒界が有効なピン止め点となり、結晶粒径が小さいほど高い特性が得られている。このため粗大化した結晶を持つ C 添加薄膜において高い  $J_c$  特性が得られなかったと考えられる。

(3) 不純物の中には芳香族化合物などのように、結晶粒界の結合性を改善し、コネクティビティを向上させ、 $J_c$  特性を向上させるものが存在することがこれまでの研究でわかってきた。図 5 は種々の C 添加線材における電気抵抗率の温度依存性の結果である。C を添加することによって電気抵抗率が著しく上昇し、不純物による電子の散乱が起きていることを示している。Rowell の式から求めたコネクティビティは不純物である C が増加するに従い、増加することも明らかとなった (図 6)。一方、芳香族化合物を添加した場合、SiC を添加した量に比べると残留電気抵抗率が大きくない。また、コネクティビティ

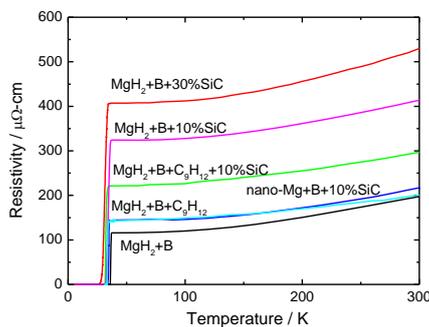


図 5. 種々の C 添加線材における電気抵抗率の温度依存性

イについても SiC 添加より高いことがわか

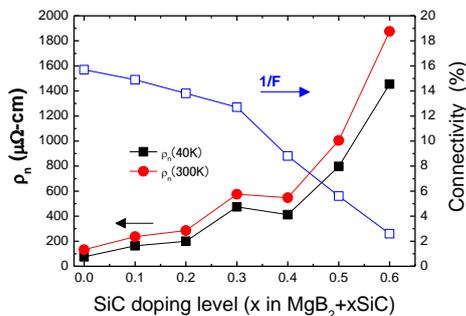


図 6. SiC 添加量とコネクティビティ

った。

このように、不純物自体は MgB<sub>2</sub> 結晶粒間だけでなく、結晶粒間に偏析等して電流経路を阻害する要因である。これに対して、MgB<sub>2</sub> のコネクティビティを上昇させるには空隙を減少させることが重要である。本研究では線材自身に圧力を負荷しながら熱処理を行うホットプレス法を用いてコネクティビティの観点から  $J_c$  向上への評価も行った。パウダー・イン・チューブ法で作成した線材に対して、100MPa の圧力をアルゴンガス雰囲気下で負荷しながら、650°C で熱処理を行った。これらの線材においては  $J_c$  特性が低磁場から高磁場における全磁場領域において向上していることが明らかとなった。組織観察の結果、空隙が大幅に減少しており、コネクティビティが 17% から 21% まで上昇していることがわかった。以上の結果、ホットプレス法が  $J_c$  特性を向上させるのに有効であることを示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 松本明善、山田秀之、五十嵐基仁、北口仁、熊倉浩明、「種々の PIT-MgB<sub>2</sub> 線材における結晶粒間結合性」低温工学学会誌、43, 2009, 317 「査読有」
- ② A. Matsumoto, Y. Kobayashi, K. Takahashi, H. Kumakura, and H. Kitaguchi, "MgB<sub>2</sub> Thin Films Fabricated by a Precursor and Post-annealing Method Have a High  $J_c$  in High Magnetic Fields" Applied Physics Express1, 2008 021702 「査読有」
- ③ A Matsumoto, H Kitaguchi and H Kumakura, "Superconducting properties of MgB<sub>2</sub>/Fe tape heavily doped with nanosized SiC" Supercond. Sci. Technol., 21, 2008, 065007 「査読有」
- ④ Y. Zhu, A. MATSUMOTO, B. J. Senkowicz, H. KUMAKURA, H. KITAGUCHI, M. C. E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, P. M. Voyles, "Microstructures of SiC nanoparticle-doped MgB<sub>2</sub>/Fe tapes" Jour. Appl. Phys. 102, 2007, 013913 「査読有」
- ⑤ 松本明善、熊倉浩明、「MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の開発と将来展望」日本金属学会誌 71, 2007, 928 「査読有」

[学会発表] (計 16 件)

- ① A. Matsumoto, "The superconducting properties in carbon doped MgB<sub>2</sub> thin films fabricated by precursor

- post-annealing process”, EUCAS2009, 2009年9月13日、Dresden(Germany)
- ② 松本明善、Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> thin films fabricated by precursor and post-annealing method “, IUMRS-ICA2008, 2008年12月9日、名古屋
  - ③ 松本明善、「プリカーサー・アニール法によって作製した MgB<sub>2</sub> 薄膜における C 添加効果」低温工学・超電導学会, 2008年11月12日、高知
  - ④ 松本明善、“Superconducting Properties and Microstructures of MgB<sub>2</sub> Thin Films Fabricated With the Precursor and Post-Annealing Method”, ASC2008, 2008年8月17日、Chicago(USA)
  - ⑤ A. Matsumoto,” The superconducting properties of MgB<sub>2</sub> thin films fabricated by precursor and post-annealing method” 、EUCAS2007,2007年9月16日、Vienna, (Austria)
  - ⑥ A. Matsumoto, “High magnetic field properties of MgB<sub>2</sub>/Fe tape fabricated by in-situ-PIT method” , ICMC2007, 2007年7月16日、Chattanooga(USA)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 明善 (MATSUMOTO AKIYOSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・  
超伝導材料センター 主任研究員  
研究者番号： 50354303