

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560647

研究課題名（和文） ニホウ素マグネシウム超伝導体のピン止め機構解明

研究課題名（英文） Investigation for pinning mechanism of magnesium diboride superconductor

研究代表者

土井 俊哉（DOI TOSHIYA）

鹿児島大学・工学部・准教授

研究者番号：30315395

研究成果の概要：

本研究では実用化が期待されていながらも、超伝導体にとって最も基本的で重要な特性である臨界電流密度 J_c （電気抵抗ゼロで流すことができる電流密度の上限値）が低い MgB_2 超伝導体について、 J_c を支配する主たる要因であるピン止め機構を明らかにすることを目的に研究を行ない、Mg 不足組成に伴って発生する点欠陥、1nm 厚の Ni 層、5nm 厚の B 層が非常に有効なピン止め物であることを発見した。また、ピン止めされるべき対象である量子化磁束線が過不足なくピン止め物に捕らえられた時に最も高いピン止め力が得られることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	540,000	3,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超伝導、ピン止め、ニホウ化マグネシウム、量子化磁束線、臨界電流密度

1. 研究開始当初の背景

ニホウ化マグネシウム (MgB_2) は、比較的取り扱い易い金属間化合物でありながら 40 K と非常に高い温度で超伝導性（電気抵抗がゼロになる等）を示す。構成元素が多く結晶構造が複雑であるため実用化が遅れている高温超伝導体と異なって、 MgB_2 は地球上に豊富に存在している Mg と B の 2 元素から出来ているため、人体に無害、安価、合成が容易で安定、超伝導転移温度 (T_c) が高いなどの多くの利点を有しているため、実用化への期待が高い超伝導体である。しかし、超伝導体にと

って最も基本的で重要な特性である臨界電流密度 J_c （電気抵抗ゼロで流すことができる電流密度の上限値）が低いため、実用化に至っていない。 J_c は、主として超伝導体内部に侵入した量子化磁束線の動きを止める力を高めることで向上することが知られている。しかしながら MgB_2 超伝導体のピン止め機構に関する研究は不十分で、ピン止め力を高めるための研究指針が存在しない状態であった。

MgB_2 超伝導体のピン止め機構に関するこれまでの研究は、ペンシルバニア州立大学と

我々の研究を除いて、何れも焼結体もしくは金属パイプ内で MgB_2 粉末を焼結させた試料を用いて行われていた。しかしながらこれらの試料では、ピン止め候補の欠陥や物質を導入した場合、同時に他の因子も変化してしまうので、導入したピン止め候補がピン止めとして有効に働いているか明らかでない。焼結温度を変化させて作製した焼結体の臨界電流密度 J_c 変化から「結晶粒界がピン止め点となっている可能性が高い」と結論付けている論文がいくつか報告されているが、焼結温度が異なることは粒径以外にも様々な違いをサンプルにもたらしめているために、結論が不明確である。また MgB_2 粉末に Zr, Al, ホウ化タングステンや SiC 粉末を混合して焼結体を作製し、その J_c が未添加の MgB_2 焼結体より高いことから、「Zr, Al, ホウ化タングステンや SiC がピン止め点になっているであろう」といった推測を行った論文なども多数報告されている。しかしながら、添加によって結晶粒径が変化したり、焼結状態が異なるために J_c が変化した可能性も高い。また、焼結体に陽子、中性子、重イオンを照射したときに J_c が向上したのでこれらの照射が作り出す欠陥がピン止め点になっているとの報告もあるが、粒子線照射によって結晶粒界の超伝導的結合性が変化している可能性が排除できない。

以上のように、 MgB_2 超伝導体についてのピン止め機構に関する研究は十分ではない状況であった。

2. 研究の目的

本研究では実用化が期待されていながらも、超伝導体にとって最も基本的で重要な特性である臨界電流密度 J_c (電気抵抗ゼロで流すことができる電流密度の上限値) が低いために実用化に至っていない MgB_2 超伝導体について、そのピン止め機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、結晶成長技術を駆使して、 MgB_2 の結晶粒径、結晶方位を精密にコントロールし、導入する不純物の組成、サイズ、形状などを作り分け、ただ 1 種類のみ欠陥あるいは不純物を導入した十分に制御された試料を用いてピン止め点の研究を行った。クリアな実験を行うことで量子化磁束線と各種の欠陥や不純物との相互作用を十分に議論することが可能となった。

具体的には

- (1) ナノ構造を制御した試料を作製し、特性と微細構造の相関からピン止め機構を明らかにし、
- (2) 解明したピン止め機構を基にして、適切なピン止め点を設計し、

- (3) その最適なピン止め点を具体的に導入するための新しい技術を開発して試料を作製して設計したピン止め点が理想的であることを実証した。

4. 研究成果

- (1) MgB_2 超伝導体の組成ずれによる特性変化
蒸着法を用いて組成を変化させた MgB_2 薄膜をシリコン単結晶基板上に作製し、結晶構造の変化、化学的安定性、超伝導特性 (臨界温度: T_c , 臨界電流密度: J_c) を調べた。

X 線回折測定結果及び透過型電子顕微鏡観察結果から、 MgB_2 に組成の不定比が存在し、 $Mg:B=1:2\sim3$ 程度の範囲で B リッチ組成の MgB_2 相が存在すること、そして Mg リッチ組成の MgB_2 相は存在しないことを明らかにした。化学量論組成の MgB_2 相は大気中に含まれる水分などによって変質しやすく、B リッチ MgB_2 相は相対的に化学的に安定であることを明らかにした。また、B リッチ組成になるに従って、 MgB_2 結晶の c 軸が長くなり、常伝導状態の抵抗値が上昇し、 T_c が低下することを明

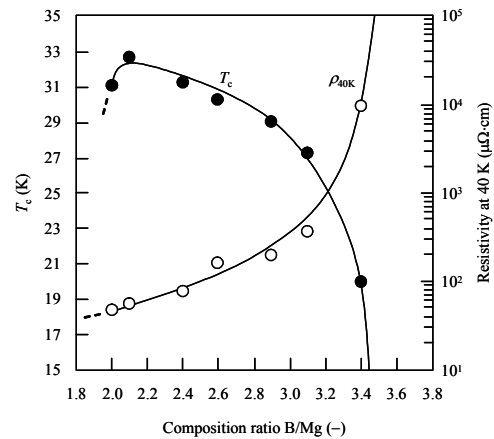


図1 T_c (●) 及び 40K における常伝導抵抗率 (○) の組成依存性

らかにした。

更に、組成を変えて作製した MgB_2 薄膜の磁場中 J_c を測定したところ、B リッチ組成の MgB_2 薄膜の J_c は化学量論組成の B リッチ組成の J_c より 30 倍程度高いことが明らかになった。この結果から、B リッチ組成の MgB_2 結晶中に存在する Mg サイトに空孔、または Mg サイトへの B 置換は、有効なピンニングセンターとなることを明らかにした。

- (2) MgB_2 薄膜中に挿入した 5nm 厚の B 層のピン止め効果

B 層の厚さを 5 nm とし、 MgB_2 層の厚さを 42 nm、24 nm、15 nm と変化させて積層した MgB_2/B 多層膜を作製した。また、B 層を導入していない基準膜として、 MgB_2 層のみを堆積させた MgB_2 薄膜を作製した。作製した MgB_2/B

多層膜の断面を透過型電子顕微鏡により観察し、界面での反応や拡散のない綺麗な層状構造が得られていることを確認した。

これらの試料の磁場中 J_c を測定した。磁場印加方向と J_c に関しては、 MgB_2/B 多層膜では薄膜表面に対して平行に磁場(平行磁場)を印加した時の方が垂直に磁場(垂直磁場)を印加した時よりも J_c は高くなっている。一方、 MgB_2 薄膜では平行磁場を印加したときよりも垂直磁場を印加した時の方が J_c は高かった。平行磁場を印加した場合、 MgB_2/B 多層膜は MgB_2 薄膜よりも J_c は高かった。また、垂直磁場を印加した場合には、 MgB_2/B 多層膜の J_c は全磁場領域で MgB_2 薄膜の J_c よりも低かった。

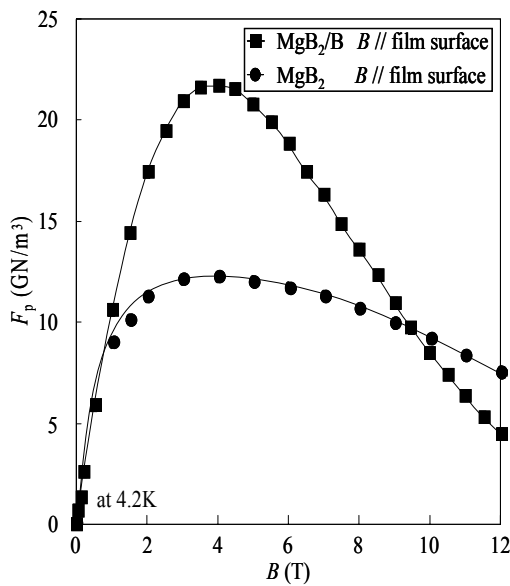


図2 ピン力の印加磁場依存性

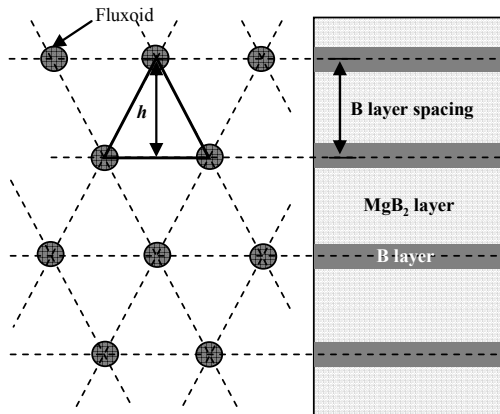


図3 MgB_2/B 多層薄膜中に侵入した量子化磁束線格子のイメージ図

また、 MgB_2 層の厚さを 15nm として作製した試料の B 層に平行に磁場を印加したときの J_c から算出した体積ピン力 (F_p) の磁場依存性をプロットしたところ、4 T に明瞭なピークを有していた。またこの最大 F_p は何も挿入していない MgB_2 薄膜の最大 F_p の 2 倍以上の大きな値を示した。 MgB_2 層の厚さを 15nm として作製した試料の B 層の中心間隔は 20nm であり、一方、印加磁場が 4T の時の量子化磁束線格子の格子間隔は 21nm である。つまり、ピン止め力が最も高くなるのは、量子化磁束線のすべてが B 層の位置にぴったりと納まったときであることがわかる。

以上の結果から、 MgB_2 薄膜中に挿入された B 層は非常に有効なピン止め点として働くことが分かった。

(3) MgB_2 薄膜中に挿入した 1nm 厚の Ni 層のピン止め効果

シリコン単結晶基板上に超高真空中で電子ビーム共蒸着法を用いて、 MgB_2 と Ni を交互に積層した多層膜を作製した。Ni 層の厚さは 1nm として、 MgB_2 層の厚さを 31、21、15nm と変化させて 3 種類の多層膜を作製した。作製した MgB_2/Ni 多層膜の断面を透過型電子顕微鏡により観察し、界面での反応や拡散のない綺麗な層状構造が得られていることを確認した。

これらの試料の磁場中 J_c を測定した。磁場印加方向と J_c に関しては、 MgB_2/Ni 多層膜では薄膜表面に対して平行に磁場(平行磁場)を印加した時の方が垂直に磁場(垂直磁場)を印加した時よりも J_c は高くなっていた。一方、Ni 層を挿入していない MgB_2 薄膜では平行磁場を印加したときよりも垂直磁場を印加した時の方が J_c は高かった。平行磁場を印加した場合、 MgB_2/Ni 多層膜は MgB_2 薄膜よりも J_c は高かった。また、垂直磁場を印加した場合には、 MgB_2/Ni 多層膜の J_c は全磁場領域で MgB_2 薄膜の J_c よりも低かった。特に、高磁場中での高い J_c を狙った MgB_2 層の厚さを 15nm として作製した MgB_2/Ni 多層膜では、4.2K、5T の磁場中で $1,000,000A/cm^2$ を上回る非常に高い値を得ることに成功した。

図 4 に、Ni 層挿入間隔が 32、23、16nm である MgB_2/Ni 多層膜の Ni 層に平行に磁場を印加して 4.2K で測定した J_c から求めた体積ピン力 F_p の磁場依存性を示す。Ni 層間隔 32nm の試料では 2T に $F_p=90GN/m^3$ にも達する非常に強いピン止め力のピークが観測される。23nm の試料では 3.5T、16nm の試料では 6T に明瞭なピークが存在する。この印加磁場は超伝導薄膜内部に侵入した量子化磁束線格子の間隔とよく一致している。このことから、 MgB_2 中に挿入した Ni 層は非常に良好なピン止め点となっていることがわかる。

ここで Ni 層間隔 23nm の結果に注目する。

21nmの半分の11.5nm及び2倍の42nmの量子化磁束線格子に相当するマッチング磁場は、14及び1Tである。しかしながら印加磁場が1Tの位置にも、14Tの位置にもピークは観測されていない。これは、1T以上といった非常に大きな磁場が印加された場合でも、即ち、磁場侵入長を考慮した場合に隣接する量子化磁束線同士がほぼ重なってしまうような状態においても、量子化磁束線は単独で存在し、三角格子を組んでいることを示唆していることを明らかにした。

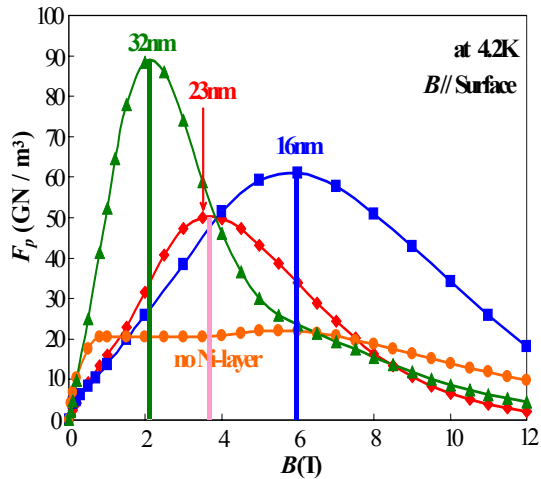


図4 MgB₂/Ni 多層膜のF_pの磁場依存性

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 1件)

- ①東野豊, 土井俊哉, 山下裕生, 白樂善則, 北口仁, 高橋健一郎, Harini SOSIATI, 波多聰, 池田賢一, 中島英治, “組成を変化させて作製した MgB_{2+x} 薄膜の超伝導特性”, 低温工学, vol. 43, pp. 482-490, 2008年, 査読有。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 俊哉 (DOI TOSHIYA)
 鹿児島大学・工学部・准教授
 研究者番号：30315395

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者