研究論文

超電導 MgB₂ 線材および薄膜の磁束ピンニング特性木内 勝[†], 松下 照男Flux Pinning Properties in Superconducting MgB₂ Wires and Thin FilmsMasaru KIUCHI[†] and Teruo MATSUSHITA

Synopsis: Attainable critical current characteristics in the future are theoretically investigated based on the flux pinning mechanism of grain boundaries for superconducting MgB₂ wires and thin films in the dirty limit. A relatively high volume fraction by diffusion processes and high upper critical field by C-addition are assumed for the wire. The critical current density in a normal magnetic field is calculated for a *c*-axis aligned thin film with full connectivity. The flux creep-flow model is used for both cases to estimate the critical current density. It is found the critical current density of the thin film is very high at low temperatures and low magnetic fields due to higher electrical connectivity, although it is significantly degraded at high temperatures and high magnetic fields due to flux creep. However, it is expected that these wires and thin films can carry critical currents of very high density in a magnetic field up to 10 T at 15 K. This shows that MgB₂ is a promising superconductor that can be applied for equipment operating at medium temperatures.

Keywords: MgB₂, grain boundary, flux pinning, critical current density, flux creep-flow model

1. はじめに

MgB₂ は 2001 年に発見されて以来、線材や薄膜が製作され、その臨界電流特性が盛んに調べられた。多結晶構造を示す MgB₂ の臨界電流を決めるのは結晶界面によるピンニングであり¹⁾、高温超電導体で見られた界面の弱結合は生じていない。しかも、ピンニングの強さの元になる凝縮エネルギーとしては、4.2 K においては Nb₃Sn の値を超えることが知られており²⁾、将来性のある超電導体として期待されている。

しかしながら、実際に MgB₂ 線材で観測される値はかなり低く、応用を実現するまでには大幅に特性を改善する必要がある。また、薄膜については、低温では臨界電流密度の値は十分高いものの、磁界の増加とともに急速に劣化してしまうという傾向がある³⁾。

最近、バルクな MgB₂ 超電導体の電氣的結合度が臨界電流密度を決定する重要要因であることが注目され⁴⁾、パーコレーション・モデルによって粒子の充填率および絶縁酸化膜の割合の関数として評価できることが示された⁵⁾。その結果によると、通常の製法では酸化膜が影響する粒子の

割合は 13%程度であり、このために、充填率が 50%ほどに下がると、電氣的結合度は 10%程度に低下することが明らかになった。このため、高い臨界電流密度を確保するためには、充填率を上げ、さらに含有する酸素の量を少なくして酸化膜の影響を排除することが有効であると結論できる。

一方で、結晶界面のピンニングに着目すると、純粋な MgB₂ では不純物パラメーターがあまり大きくないために要素的ピン力は大きくないものの⁶⁾、結晶粒径が小さいためにピン濃度が高く、ピンニングが有効であることが示された。したがって、特性改善のためには不純物パラメーターを増加させることが必要で、そのためには C 添加が有効であると考えられる。実際に、C 添加による結晶界面のピン力の増加が報告されている¹⁾。なお、C 添加は超電導体の電子の平均自由行程を減少させるため、上部臨界磁界 B_{c2} の増加をもたらす、不可逆磁界 B_I の増加をとおして高磁界の臨界電流密度の増加にも貢献している^{7,8)}。

ここでは、超電導 MgB₂ の応用材料としての将来性を検討するために、無配向のバルク材と *c* 軸配向の薄膜について、達成できる臨界電流密度を評価してみることとする。それにあたって、バルク材では C 添加によって最も高い B_{c2} として、0 K で 35.5 T の値が予想されているが⁹⁾、この場合に、その充填率 P が拡散法を改良した Premix-PICT 法¹⁰⁾によって 86.9% まで改善できたと想定して臨界電流密度を計算する。この場合の電氣的結合度は $K = 0.478$ で

Received June 19, 2008

九州工業大学大学院情報工学研究院
〒820-8502 福岡県飯塚市川津 680-4Faculty of Computer Science and Systems Engineering, Kyushu
Institute of Technology, 680-4 Kawazu, Iizuka-shi, Fukuoka, 820-
8502, Japan[†] E-mail: kiuchi@cse.kyutech.ac.jp

ある⁵⁾。また、薄膜についても 0 K における c 軸方向の B_{c2} として 32.0 T のもの¹¹⁾ が予想できることから、ここでもこれを仮定する。なお、薄膜では反応による収縮の問題がなく、また面内の抵抗率の値が非常に低く、かなり高い K の値が期待できることから、ここでは $K = 1.0$ を仮定する。一方で結晶界面による磁束ピンニング決定要因としてピン濃度があるが、これは有効結晶粒径 D_g に依存することから、ここでは高充填率試料に関して電子顕微鏡による観察で確認された $D_g = 97 \text{ nm}$ ⁶⁾ を MgB_2 バルク及び MgB_2 薄膜の両方で典型的な平均粒径として仮定する。また、厚さについては薄膜は 500 nm¹¹⁾、バルクは 1 mm とする。以上の仮定の下で直接和モデルを用いて仮想的臨界電流密度を求め、さらに磁束クリープ・フローモデル¹²⁾ を用いて現実の臨界電流密度を求める。こうした結果を基に、超電導 MgB_2 の実用材料としての可能性を検討する。

2. 結晶界面による磁束ピンニング

ここではまず磁束ピンニング機構で決まる仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を求める。結晶粒径 D_g と並んで結晶界面の磁束ピンニング特性で重要な要因の一つが単位長さ当たりの結晶界面の要素的ピン力である。この値は試料の不純物パラメーター α_i に依存するが、不純物パラメーター α_i は Ginzburg-Landau (G-L) コヒーレンス長 ξ との間にある経験的な近似式

$$\xi(0) = \frac{0.67 \xi_0}{(0.80 + \alpha_i^{0.80})^{0.37}} \quad (1)$$

を用いて評価することができる⁶⁾。ここで、 ξ_0 は BCS のコヒーレンス長で、 $\xi_0 = 6.45 \text{ nm}$ である。したがって、C 添加した場合の上部臨界磁界 $B_{c2}(0) = 35.5 \text{ T}$ ⁹⁾ を用いると、 $\xi(0) = 3.05 \text{ nm}$ となり、式(1)からこの場合の不純物パラメーター α_i は 2.03 と評価できる。また、薄膜で得られている高い上部臨界磁界 $B_{c2}(0) = 32.0 \text{ T}$ ¹¹⁾ を用いると同様に $\xi(0) = 3.21 \text{ nm}$ から不純物パラメーター α_i は 1.58 となる。

Yetter ら¹³⁾ は単位長さ当たりの結晶界面の電子散乱機構による要素的ピン力 f_{pn} と不純物パラメーター α_i の関係を数値的に求めた。解析は Nb の規格化磁界 $b (= B/B_{c2}) = 0.1, 0.5, 0.9$ の場合であり、ここでは磁束クリープの影響が少ない $b = 0.1$ の解析結果を用いる。また、その論文で

では凝縮エネルギーなどの具体的なパラメーターは明らかにされていないため、要素的ピン力の絶対値については議論できない。そのためここでは不純物パラメーターと相対的な要素的ピン力との関係のみを用いることにする。

直接和モデルによると臨界電流密度は電氣的結合度 K 、結晶粒径 D_g 及び結晶界面のピン力を用いて

$$J_{c0}(b = 0.1) = \frac{K C f_{pn}}{D_g} \quad (2)$$

で与えられる。ただし、 f_{pn} は $\alpha_i = 0.344$ の場合に予想されるピン力で規格化された相対的な要素的ピン力であり、20 K において $C = 0.330 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ である⁶⁾。この値が MgB_2 の凝縮エネルギーに対応し、材料固有のパラメーターである。したがって式(2)を用いることにより J_{c0} を評価することができる。C 添加 MgB_2 バルク及び MgB_2 薄膜の評価に用いたパラメーターおよび J_{c0} を Table 1 に示す。

3. 磁束クリープ・フローモデル

次に、ここでは磁束クリープのために J_{c0} の値から減少した、実際の臨界電流密度の値を求めよう。磁束クリープ下での臨界電流密度はピンニング・ポテンシャルによって決定されることが知られている。ピンニング・ポテンシャル U_0 は単位体積当たりの磁束のピンニング・ポテンシャルと磁束バンドルの体積 V の積で与えられる。この体積 V は磁束バンドルの長さ方向の大きさ L と、横方向の大きさ R を用いて

$$V = LR^2 \quad (3)$$

と表される。この磁束バンドルの長さ方向の大きさ L 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} を用いて

$$L = \left(\frac{C_{44}}{\alpha_L} \right)^{1/2} = \left(\frac{B a_f}{2\pi\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

となる¹⁴⁾。ここで C_{44} は曲がりの弾性定数、 a_f は磁束線間隔、 α_L は Labusch パラメーターである。

一方で、横方向の大きさ R を a_f を用いて

Table 1 Parameters used and J_{c0} for MgB_2 bulk material and film samples.

Sample	P	K	T_c [K]	$B_{c2}(0)$ [T]	α_i	D_g [nm]	f_{pn}	$J_{c0}(b = 0.1, 20 \text{ K})$ [A/m ²]
bulk	0.869	0.478	35.5 ⁹⁾	35.5 ⁹⁾	2.03	97 ⁶⁾	1.83	2.98×10^{10}
film	1.0	1.0	31 ¹¹⁾	32.0 ¹¹⁾	1.58	97	1.71	5.82×10^{10}

$$R = ga_f \quad (5)$$

と表すと、 g^2 は磁束バンドル中の磁束線数を表す。なお、ここでの解析には低温度領域で強いピンニングであることから $g^2 = 1.0$ ¹⁵⁾ を用いる。したがって、 L に比べて超電導体の厚さ d が小さい場合のピンニング・ポテンシャルは J_{c0} を用いて

$$U_0 = \frac{4.23 g^2 k_B J_{c0} d}{2\pi B^{1/2}} \quad (6)$$

となる。一方で、 L に比べて d が大きい場合は

$$U_0 = \frac{0.835 g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} B^{1/4}} \quad (7)$$

となる¹²⁾。

磁束クリープ・フローモデルによれば、磁束クリープによって生じる電界 E_{cr} は

$$\begin{aligned} E_{cr} &= Ba_f v_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T}\right)\right]; j \leq 1 \\ &= Ba_f v_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0}{k_B T}\right)\right]; j > 1 \end{aligned} \quad (8)$$

で与えられる。ここで v_0 はピンニング・ポテンシャル内の磁束バンドルの減衰振動周波数、 $j = JJ_{c0}$ は規格化された電流密度及び $U(j)$ は活性化エネルギーで

$$U(j) = U_0 \left[(1 - j^2)^{1/2} - j \cos^{-1} j \right] \quad (9)$$

である。また、磁束フローによって発生する電界 E_{ff} はフロー比抵抗 ρ_f を用いて

$$\begin{aligned} E_{ff} &= 0; \quad j \leq 1 \\ &= \rho_f (J - J_{c0}); \quad j > 1 \end{aligned} \quad (10)$$

で与えられる。この二つの寄与からなる電界 E が

$$E = (E_{cr}^2 + E_{ff}^2)^{1/2} \quad (11)$$

により近似的に与えられると仮定すると、 $j < 1$ では電界 E はクリープ電界 E_{cr} のみとなり、 $j \gg 1$ ではフロー電界 E_{ff} が支配的になる。ここでは J_{c0} の温度及び磁界依存性を

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2 \quad (12)$$

と仮定する。 A 、 m 及び γ はピンニング・パラメータである。粒径 D_g が a_f よりも大きい場合の結晶粒界ピンニングによるピン力密度の温度スケール則は $m = 3/2$ 、 $\gamma = 1/2$ であることから、ここでもこのパラメーターを用いる。

さらに、超電導体内部が不均一で、ピン力の強さもまた広く分布することから、簡単に式(12)の A のみが以下のような分布を持っていると仮定する¹²⁾。

$$f(A) = K_p \exp\left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (13)$$

A_m は最頻値、 K_p は規格化定数、 σ^2 は分布のばらつきの程度を示す定数である。ここでの解析には MgB_2 バルクで典型的に用いられる $\sigma^2 = 0.001$ ⁸⁾ を仮定した。したがって超電導体全体の電界 E は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (14)$$

で与えられ、パラメーターを与えることにより E - J 曲線が理論的に求まり、その E - J 曲線から J_c 及び不可逆磁界 B_i を評価することができる。解析に用いたピンニング・パラメータおよび超電導体の厚さ d を **Table 2** に示す。臨界電流密度は $E = E_c = 1.0 \times 10^{-8}$ V/m となる電流密度の値により、不可逆磁界は $J_c = 1.0 \times 10^7$ A/m² となる磁界の値で定義した。

4. 結果および検討

Fig. 1 は MgB_2 バルクの 5-25 K の温度範囲の臨界電流密度 J_c の磁界依存性を示す。この結果より、5 K では 5 T において 2.77×10^{10} A/m² の臨界電流密度が予想できており、ピン力密度が 139 GN/m³ に達し、約 30 GN/m³ の Nb_3Sn の特性¹⁶⁾ を大きく上回ることになる。これは、一つには MgB_2 の凝縮エネルギーが高いことによるものでもあるが²⁾、不純物パラメーターを大きくすることによって結晶界面の要素的ピン力を大きくできることによるもので

Table 2 Pinning parameters used for MgB_2 bulk material and film samples.

Sample	m	γ	σ^2	g^2	d [m]
bulk	3/2	1/2	0.001	1.0	1.0×10^{-3}
film	3/2	1/2	0.001	1.0	5.0×10^{-7} ¹¹⁾

Fig. 1 Magnetic field dependence of critical current density in MgB₂ bulk material at 5, 10, 15, 20 and 25 K.

もあり、比較的 clean な超電導体と考えられる Nb₃Sn に比べて大きなメリットとなっている。また、20 K において、10 T の磁界の下でも 1×10^9 A/m² 程度の臨界電流密度が得られると予想されている。この場合の上部臨界磁界が 20 T まで増加すると予想されるからであり、結晶界面のピン力の向上と不可逆磁界の向上の両面から高特性が得られている。ただし、正確には上部臨界磁界は各結晶粒の方位によって異なっているため、高磁界特性についてはこうした分布を考慮したパーコレーション・モデルを導入して、再確認を行なう可能性がある。

Fig. 2 Magnetic field dependence of critical current density in a MgB₂ film with a thickness of 500 nm at 5, 10, 15, 20 and 25 K.

Fig. 3 Thickness dependence of irreversibility field in the MgB₂ film at 15 and 20 and 25 K.

Fig. 2 は MgB₂ 薄膜の 5-25 K の温度範囲の臨界電流密度 J_c の磁界依存性を示す。低温においては高磁界までバルク材の臨界電流密度を超える高い特性を示す。これは、バルクに比べて高い電氣的結合度を仮定したためである。しかしながら、温度の増加とともに臨界電流密度はいち早く減衰し、とくに高磁界ではその劣化は顕著である。これは、上部臨界磁界がバルクと同程度となると予想しているため、結晶配向に起因する異方性によるものではなく、単純に、超電導層が薄いために相対的に影響が強く現れている磁束クリープによるものである。例えば、ピン力分布の最頻値 A_m を用いて J_{c0} から磁束バンドルの長さ方向の大きさ L を求めると、15 K、3.48 T で $L = 500$ nm 程度となり、それ以上の磁界では 2 次元ピンニングとなり、ピンニング・ポテンシャルは超電導体の厚さに制限された(6)式で与えられる。したがってこれ以上の磁界では磁束クリープの影響を顕著に受け、臨界電流密度が大きく減少する。

Fig. 3 に薄膜の解析のパラメータを用いて超電導厚さ d のみを変化させた場合に不可逆磁界 B_i が超電導層の厚みとともにどのように変化するかを示す。低温、低磁界領域において高い臨界電流密度を示す薄膜においても、厚さ d とともに大きく不可逆磁界が減少することから、応用のためには超電導層をある程度厚くする必要があることが理解されよう。

5. まとめ

ここでは線材を含むバルク体および薄膜の MgB₂ 超電導体について、現在、一部に達成できている上部臨界磁界、電氣的結合度、結晶粒径といった諸要因を確実に一般的に製造できる技術を達成できたときの臨界電流密度を理論的

に評価してみた。その結果よれば、臨界電流密度の値は 5 K においては Nb_3Sn の特性を大きく超え、いずれの場合も 15 K においても高磁界まで高い値を有して、中温度領域での実用超電導材料として有望であることを示している。

線材などではこうした条件を満たすためには、まず、電氣的結合度を高めるために充填率を高めることが必要で、次に結晶界面のピン力を向上させつつ、不可逆磁界を向上させるために最適な不純物パラメーターが得られるような炭素のドーピングの手法の確立が望まれる。

薄膜の場合は結晶内の歪のために C 添加をしなくても不純物パラメーターが大きいことが特徴であり、比較的電氣的結合度が高いものが製造できるという点から、低温においては線材よりも高い特性が期待できる。しかしながら、高温では磁束クリープの影響が大きく、不可逆磁界の低下が顕著となる。このため、応用を目指しては、できるだけ膜厚の大きなものが望ましく、成膜技術の進歩が望まれる。

参 考 文 献

- 1) Y. Katsura, A. Yamamoto, I. Iwayama, S. Horii, J. Shimoyama and K. Kishio: "Grain size determinants and grain-boundary pinning in in-situ MgB_2 bulks," *TEION KOGAKU* **41** (2006) 497-504 (in Japanese)
桂ゆかり, 山本明保, 岩山功, 堀井滋, 下山淳一, 岸尾光二: "In-situ 法 MgB_2 パルクの粒径支配因子と粒界ピンニング," *低温工学* **41** (2006) 497-504
- 2) T. Matsushita: "Flux Pinning in Superconductors," Springer, Berlin (2006) 431
- 3) W. N. Kang, Eun-Mi Choi, Hyeong-Jin Kim, Hyun-Jung Kim, Sung-Ik Lee: "Growth of superconducting MgB_2 thin films via postannealing techniques," *Physica C* **385** (2003) 24.
- 4) J. M. Rowell: "The widely variable resistivity of MgB_2 samples," *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) R17-R27
- 5) A. Yamamoto, J. Shimoyama, K. Kishio and T. Matsushita: "Limiting factors of normal-state conductivity in superconducting MgB_2 : an application of mean-field theory for a site percolation problem," *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 658-666
- 6) T. Matsushita, M. Kiuchi, A. Yamamoto, J. Shimoyama and K. Kishio: "Essential factors for the critical current density in superconducting MgB_2 : connectivity and flux pinning by grain boundaries," *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 015008
- 7) S. X. Dou, A. V. Pan, S. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu and P. R. Munroe: "Substitution-induced pinning in MgB_2 superconductor doped with SiC nano-particles," *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1587
- 8) M. Kiuchi, H. Mihara, K. Kimura, T. Haraguchi, E. S. Otabe, T. Matsushita, A. Yamamoto, J. Shimoyama and K. Kishio: "Critical current characteristics in MgB_2 bulks," *Physica C* **445** (2006) 474-477
- 9) M. D. Sumption, M. Bhatia, M. Rindfleisch, M. Tomsic, S. Soltanian, S. X. Dou and E. W. Collings: "Large upper critical field and irreversibility field in wires with SiC additions," *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 092507
- 10) I. Iwayama, S. Ueda, A. Yamamoto, Y. Katsura, J. Shimoyama, S. Horii and K. Kishio: "Jc enhancement of high density MgB_2 bulk made by Premix-PICT-Diffusion method," *Physica C* **460** (2007) 581-582
- 11) D.C. Larbalestier, L.D. Cooley, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X.Y. Cai, D.M. Feldmann, A. Gurevich, A.A. Squitieri, M.T. Naus, C.B. Eom, E.E. Hellstrom, R.J. Cava, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, T. He, J.S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru and M. Haas: "Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 ," *Nature* **410** (2001) 186-189
- 12) M. Kiuchi, K. Noguchi, T. Matsushita, T. Kato, T. Hikata and K. Sato: "Scaling of current-voltage curves in superconducting Bi-2223/silver-sheathed tape wires," *Physica C* **278** (1997) 62
- 13) W. E. Yetter, D. A. Thomas and E. J. Kramer: "Flux pinning by thin planar defects" *Philos. Mag. B* **46** (1982) 523.
- 14) T. Matsushita, E. S. Otabe, H. Wada, Y. Takahama and H. Yamauchi: "Size dependence of the peak effect and irreversibility field in superconducting Sm-123 powders," *Physica C* **397** (2003) 38
- 15) T. Matsushita: "On the flux bundle size in weakly pinned superconductors," *Physica C* **217** (1993) 461-466
- 16) R. M. Scanlan, W. A. Fietz and E. F. Koch: "Flux pinning centers in superconducting Nb_3Sn ," *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 2244

木 内 勝 昭和 41 年生. 平成 3 年近畿大学九州工学部電気工学科卒業, 平成 10 年九州工業大学大学院情報工学研究科博士後期課程情報システム専攻修了, 平成 10 年九州大学大学院システム情報科学研究院電気電子システム専攻助手, 平成 14 年九州工業大学情報工学部電子情報工学科助手, 平成 20 年九州工業大学大学院情報工学研究院電子情報工学研究系助教, 現在に至る. 超電導体の磁束ピンニングの研究に従事. 低温工学協会, 応用物理学会, 電気学会会員. 博士(情報工).

松 下 照 男 昭和 23 年生. 昭和 47 年九州大学大学院工学研究科電子工学専攻修士課程修了. 昭和 48 年九州大学工学部助手, 昭和 55 年同助教授, 平成 2 年九州工業大学情報工学部電子情報工学科教授. 平成 18 年低温工学会長. 平成 20 年九州工業大学大学院情報工学研究院電子情報工学研究系教授, 現在に至る. 超電導体における磁束ピンニングと電磁現象に関する研究に従事. 低温工学協会, 応用物理学会, 日本物理学会, 英国物理学会会員. 工学博士.