

【論文】

MgB₂ 超伝導体の粒径と交流帯磁率特性永山 秀幸¹・阿久根 忠博²・坂本 進洋²・松本 泰國³AC susceptibility characteristics and particle size in MgB₂ superconductorHideyuki NAGAYAMA¹, Tadahiro AKUNE²,
Nobuyoshi SAKAMOTO², Yasukuni MATSUMOTO³

Abstract: AC susceptibility χ of MgB₂ superconductor particles with several particle sizes d were studied. MgB₂ showed symmetric and large magnetization and their susceptibility follows well with the theoretical results of the critical state model. In smaller size samples the values of χ became smaller than the calculated value of the critical state model and in some cases double peaks in the imaginary χ'' and shoulders in the real χ' appear.

Double layer model is proposed in which the superconductor is composed of two regions with different superconducting characteristics, the surface and the residual inner layer. The magnetization and susceptibility are numerically computed following the critical state model and they show a variety of characteristics including the double peaks and the shoulders. The double layer model is successfully compared with the measurement of MgB₂. The depth of surface layer gets larger in the small size MgB₂ reflecting an improper composition condition.

Keywords: Double layer model, AC susceptibility, Double peaks, MgB₂

1. はじめに

MgB₂ 超伝導体は 2001 年に発見され¹⁾、その臨界温度 T_c (~ 40 K) は銅酸化物超伝導体と比較して低いが、2 元化合物、シンプルな結晶構造、通常金属、弱異方性、長いコヒーレンス長に由来して粒間結合が比較的強いことから²⁾、超伝導応用に有望な材料として期待されている。臨界電流密度 J_c は、薄膜では $J_c \sim 10^7$ A/cm² に達する高い値が報告されているが³⁾、線材ではまだ十分な実用レベルには達していない。MgB₂ の線材やバルクの一般的作製方法は、Mg と B の混合粉を反応させる *in situ* PIT 法⁴⁾ である。この方法では MgB₂ を固めて作製する方法より J_c が高くなる。したがって J_c の向上を図るために各々の粉末の粒径を微細化することが重要であるが、粒径と超伝導特性の関係を系統的に調べた研究は少ない。一方、薄膜化・微粒子化で交流帯磁率の大きさが急減することが報告され

ている^{5,6)}。従来から、磁束線の可逆運動が顕著になることで証明されているが、ここでは、臨界電流密度の異なる 2 層モデルに基づき、表面層と内層に分けて磁束分布、交流帯磁率を検討し、実測特性と比較・検討する。

2. 試料と測定装置

試料は、市販の MgB₂ 粉末 (Alfa Aesar 社製) である。MgB₂ の純度は 98 % であり、含有不純物は不明である。粒径 d の違いによる超伝導特性の変化を調べるために、原料粉末を乳鉢ですり潰し、網目の異なるフルイにかけて、粒径をそろえた 6 種類の MgB₂ を用意した⁷⁾。即ち、試料 MgB₂-10 ($10 < d < 20 \mu\text{m}$)、MgB₂-20 ($20 < d < 30 \mu\text{m}$)、MgB₂-45 ($45 < d < 50 \mu\text{m}$)、MgB₂-50 ($50 < d < 63 \mu\text{m}$)、MgB₂-75 ($75 < d < 100 \mu\text{m}$) である。測定は、SQUID MPMS2 ($T = 2 \sim 350$ K, $B = 0 \sim 1$ T, Quantum Design 社製)、PPMS ($T = 1.9 \sim 400$ K, $B = 0 \sim 14$ T, 同社製) を用いて行った。試料の質量と体積を Table 1 に示す。ただし、体積は質量と組成から計算した密度を用いて求めた。

¹工学研究科電気工学専攻²電気工学科³福岡大学工学部電気工学科

Table 1 Sample specifications.

試料名	質量 (mg)	体積 (10^{-9}m^3)
MgB ₂ -10	9.4	3.582
MgB ₂ -20	9.9	3.773
MgB ₂ -45	32.0	12.19
MgB ₂ -50	32.7	12.46
MgB ₂ -75	35.4	13.48

3. 磁化曲線

低温域 ($T = 10 \text{ K}$) と高温域 ($T = 30 \text{ K}$) における磁化曲線をそれぞれ Fig. 1 (a), (b) に示す。粒径が小さくなるにつれ、非対称性が現れ、磁化幅が狭くなっている。

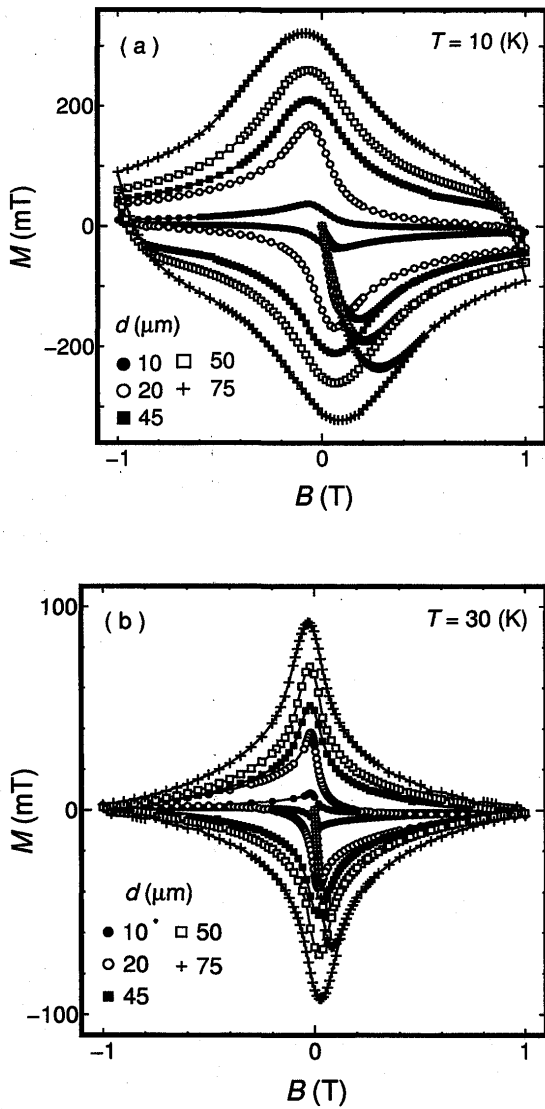


Fig. 1 Magnetization curves for samples with particle sizes of $d = 10 \sim 75 \mu\text{m}$ at (a) 10 K and (b) 30 K.

4. 交流帯磁率

交流印加磁界の振幅 b_0 を 0.5 mT 、周波数を 100 Hz 、直流印加磁界 B を $0 \sim 1.0 \text{ T}$ としたとき、交流帯磁率の虚部 χ'' の測定結果を低磁界域 ($B = 0.2 \text{ T}$)、高磁界域 ($B = 0.8 \text{ T}$) とに分け、それぞれ Fig. 2(a), (b) に示す。粒径が小さくなるにつれ、虚部のピークが低下し、ピーク温度が低温側に若干シフトしている。

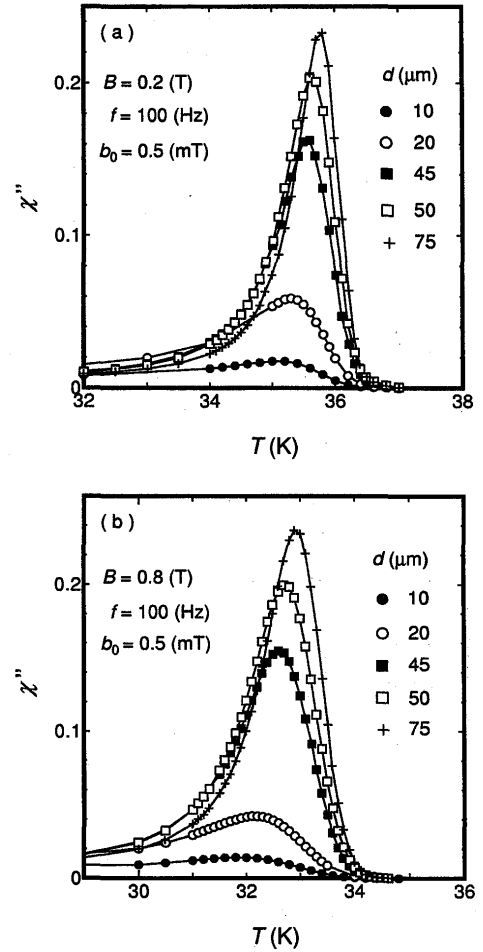


Fig. 2 AC susceptibility for samples with particle sizes of $d = 10 \sim 75 \mu\text{m}$ at (a) 0.2 T and (b) 0.8 T.

5. 2層モデル

厚さ $2d$ の超伝導平板を Fig. 3, 4 に示す。厚さ x_s 、臨界電流密度 J_s の表面層と、厚さ $(d - x_s)$ 、臨界電流密度 J_1 の内層に分ける⁸⁾。中心到達磁界 B_p は

$$B_p = \mu_0 J_s x_s + \mu_0 J_1 (d - x_s) \quad (1)$$

となる。磁氣的な量を B_p で、距離を d で規格化すれば

$$b = \frac{B}{B_p}, \quad \xi = \frac{x}{d}$$

したがって、式(1)は

$$1 = j_s \xi_s + j_i (1 - \xi_s) \quad (2)$$

となる。ただし、 $\xi_s = x_s/d$ である。

5.1 平均磁束密度

交流帯磁率 $b_{ac}(= b_a \cos \theta)$ の1周期にわたって磁束分布、磁化を求めていく。まず、最大値 $b_{max}(= b_{dc} + b_a)$ における分布は

$$b(\xi) = b_{max} - j_s \xi : 0 \leq \xi \leq \xi_s \quad (3)$$

$$= b_{max} - j_s \xi_s - j_i (\xi - \xi_s) : \xi_s \leq \xi \leq 1 \quad (4)$$

となる。したがって、このときの平均磁束密度 $\langle b_{max} \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle b_{max} \rangle &= \langle b(\xi) \rangle \\ &= b_a - \frac{1}{2} \{ j_s \xi_s (2 - \xi_s) + j_i (1 - \xi_s)^2 \} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。次に θ が増加し、 b_{ac} が小さくなる減磁過程を考える。

(a) 減磁 ($0 \leq \theta \leq \theta_{j1}$)

磁束変化が表面層のみで生じる Fig. 3 の形状 (a) のような磁束分布の場合、平均磁束密度 $\langle b \rangle$ は

$$\langle b \rangle = \langle b_{max} \rangle - \frac{(b_a - b_{ac})^2}{4j_s} \quad (6)$$

となる。

(b) 減磁 ($\theta_{j1} < \theta \leq \theta_{d1}$)

磁束変化が内層まで及ぶ Fig. 3 の形状 (b) の場合、 $\langle b \rangle$ は

$$\langle b \rangle = \langle b_{m1} \rangle - b_{ss1} \left(\xi_s + \frac{b_{ss1}}{4j_s} \right) \quad (7)$$

となる。ただし

$$\begin{aligned} \langle b_{m1} \rangle &= \langle b_{max} \rangle - j_s \xi_s^2 \\ b_{ss2} &= b_a - 2j_s \xi_s - b_{ac} \end{aligned}$$

である。

(c) 減磁 ($\theta_{d1} < \theta \leq \pi$)

Fig. 3 の形状 (c) の場合、 $\langle b \rangle$ は

$$\langle b \rangle = b_{ac} + \frac{1}{2} \{ j_s \xi_s (2 - \xi_s) + j_i (1 - \xi_s)^2 \} \quad (8)$$

となり、 $\theta = \pi$ 、即ち $b_{min}(= -b_a)$ における平均 $\langle b_{min} \rangle$ は

$$\langle b_{min} \rangle = -b_a + \frac{1}{2} \{ j_s \xi_s (2 - \xi_s) + j_i (1 - \xi_s)^2 \}$$

である。

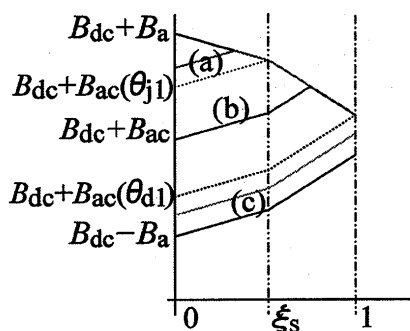


Fig. 3 Magnetic field distribution in double layer model with decreasing field.

そして θ が π を越えると、 b_{ac} は最小値 $-b_a$ から増磁過程に入る。

(d) 増磁 ($\pi < \theta \leq \pi + \theta_{j2}$)

磁束変化が表面層のみで生じる Fig. 4 の形状 (d) の場合、 $\langle b \rangle$ は

$$\langle b \rangle = \langle b_{min} \rangle + \frac{(b_{ac} + b_a)^2}{4j_s} \quad (9)$$

となる。

(e) 増磁 ($\pi + \theta_{j2} < \theta \leq \pi + \theta_{d2}$)

磁束変化が内層まで及ぶ Fig. 4 の形状 (e) の場合、 $\langle b \rangle$ は

$$\langle b \rangle = \langle b_{m4} \rangle - b_{ss5} \xi_s + \frac{b_{ss5}^2}{4j_i} \quad (10)$$

となる。ただし、 $\langle b_{m4} \rangle$ は

$$\langle b_{m4} \rangle = \langle b_{min} \rangle + j_s \xi_s^2$$

である。

(f) 増磁 ($\pi + \theta_{d2} < \theta \leq 2\pi$)

Fig. 4 の形状 (f) の場合、 $\langle b \rangle$ は

$$\langle b \rangle = \langle b_{ac} \rangle - \frac{j_s \xi_s (2 - \xi_s) + j_i (1 - \xi_s)^2}{2} \quad (11)$$

で与えられる。同様にして、増磁過程 ($\theta = 2\pi$) の $\langle b \rangle$ を求めることが出来る。

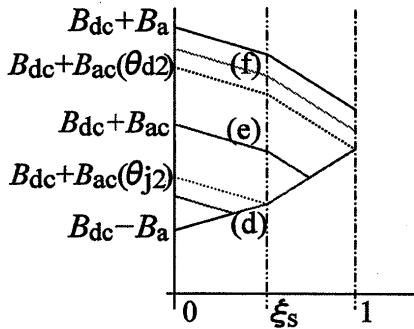


Fig. 4 Magnetic field distribution in double layer model with increasing field.

5.2 磁化と交流帯磁率

磁化 m は平均磁束密度 $\langle b \rangle$ と外部磁束密度 b_0 から

$$m = \langle b \rangle - b_0 \quad (12)$$

であり、交流帯磁率の実部 χ' と虚部 χ'' は、式 (6) ~ (11) を式 (12) に代入し、式 (13)、(14) の数値積分

$$\chi' = \frac{1}{\pi b_0} \int_0^{2\pi} m(\omega t) \cos \omega t d\omega t \quad (13)$$

$$\chi'' = \frac{1}{\pi b_0} \int_0^{2\pi} m(\omega t) \sin \omega t d\omega t \quad (14)$$

で与えられる⁹⁾。

6. 2層モデルの特性

2層モデルの特性を Fig. 5 ~ Fig. 7 に示す。まず、表面層の厚さ ξ_s に関する特性を Fig. 5 (a)、(b) に示す。 ξ_s の範囲は 0.1 ~ 0.9 で、Fig. 5 (a) では $j_s/j_i = 10^{-4}$ 、Fig. 5 (b) では $j_s/j_i = 0.1$ としている。両図とも ξ_s の値が大きくなるにつれ、虚部ピークは低下する。次に表面の臨界電流密度と内部の臨界電流密度の比 j_s/j_i に対する χ'' の温度変化を Fig. 6 (a)、(b) に示す。 j_s/j_i の範囲を $10^{-3} \sim 0.9$ 、 ξ_s を Fig. 6 (a) では 0.1、Fig. 6

(b) では 0.9 としている。両図とも j_s/j_i の値が大きくなるにつれダブルピーク特性¹⁰⁾を示す。最後に交流磁界振幅と温度が 0 K のときの中心到達磁界の比 B_a/B_{p0} をパラメータとした χ'' の温度変化を Fig. 7 (a)、(b) に示す。 B_a/B_{p0} を β とおき、 β の範囲は 0.01 ~ 0.9 で Fig. 7(a) では $\xi_s = 0.1$ 、Fig. 7(b) では $\xi_s = 0.9$ としている。両図とも β 値が大きくなるにつれ、 χ'' は緩やかになり低温側へシフトしている。

表面層の厚さ x_s を $5 \mu\text{m}$ 一定、 d を実験で用いた試料の粒径として求めた χ'' の温度依存性を Fig. 8 に示す。 χ'' のピーク値は d の増大とともに大きくなっており、実験結果の Fig. 2 (a)、(b) と同様の傾向を示している。

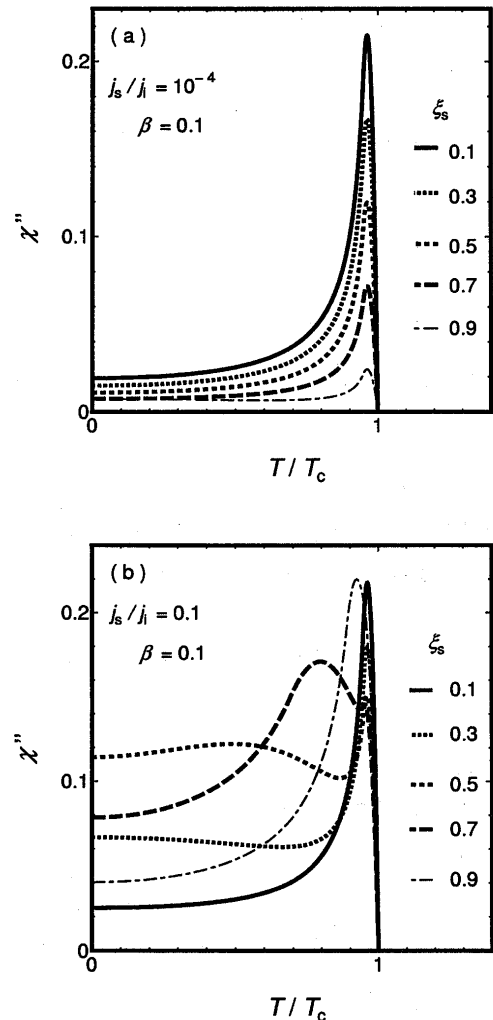


Fig. 5 Temperature dependence of χ'' for various values of $\xi_s = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ and 0.9 , where $\beta = 0.1$ and (a) $j_s/j_i = 10^{-4}$ and (b) $j_s/j_i = 0.1$.

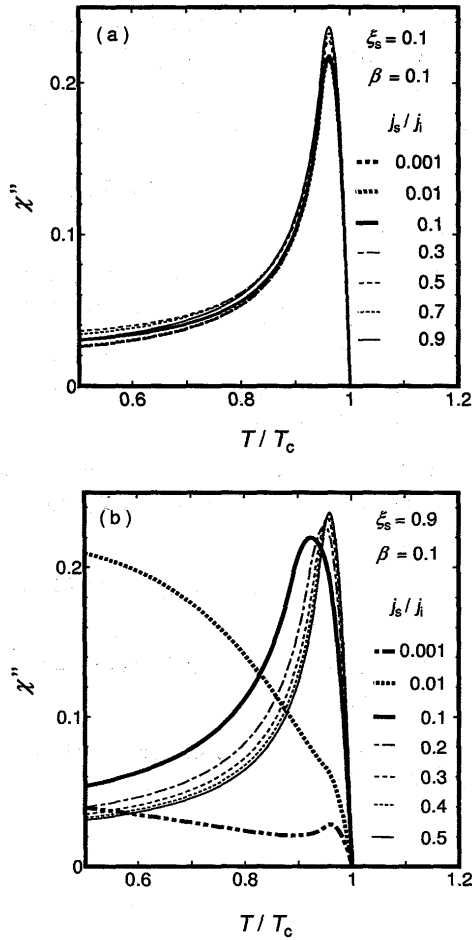


Fig. 6 Temperature dependence of χ'' for various values of j_s/j_i , where $\beta = 0.1$ and (a) $\xi_s = 0.1$ and (b) 0.9.

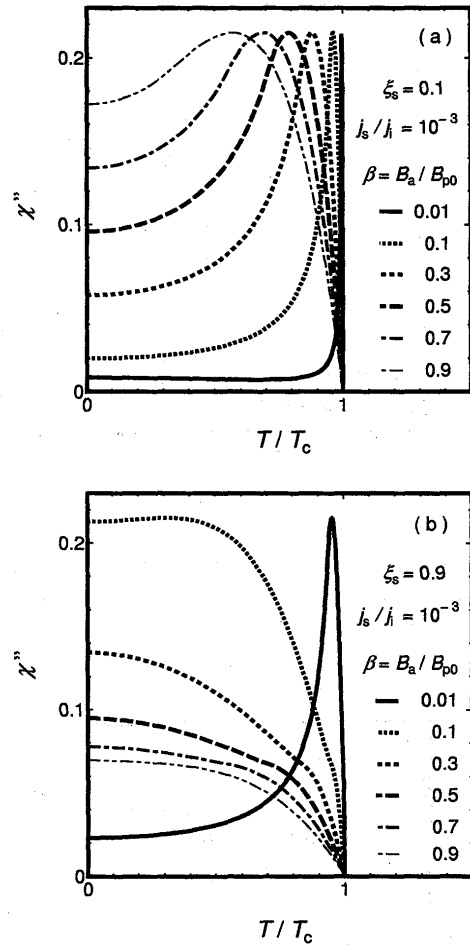


Fig. 7 Temperature dependence of χ'' for various values β of 0.01, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9, where $j_s/j_i = 10^{-3}$ and (a) $\xi_s = 0.1$ and (b) 0.9.

7. フィッティング結果

実測値とフィッティングした結果を Fig. 9 に示す。実測値は磁界を 0.2 ~ 1.0 T の範囲で、 $j_s/j_i = 0.01$ とする。計算値は表面層の厚さ x_s を 5、10、15 μm とし、粒径 d から $\xi_s (= x_s/d)$ を決め、式 (14) の数値積分結果から、そのピーク値 χ'' (peak) を読み取って評価したものである。

8. 結論

MgB₂ 超伝導体の表面層を 2 層モデルによって解析し、次のような結果を得た。

- (1) MgB₂ 超伝導体は粒径が小さいほど、印加磁界が増大するほど、交流帯磁率の虚部ピークは低下する。
- (2) 2 層モデルでは、表面と全体の割合 ξ_s が増加する

と χ'' のピーク値は小さくなる。

- (3) 表面と内部の電流密度比 j_s/j_i が増大すると、 χ'' にダブルピークが現れる。。
- (4) 交流磁界振幅と、温度が 0 K のときの中心到達磁界の比 b_a/B_{p0} が増加すると χ'' のピーク値は緩やかになり、低温側へシフトする。
- (5) MgB₂ 超伝導粒の表面層の厚さは一定ではなく粒径が大きくなる程、表面層が薄くなっている。粒径の大きい MgB₂ の合成環境では表面層も小さくなり、化学量論的な結晶成長が行なわれたと考えられる。

今後の課題としては虚部 χ'' のみのフィッティングでなく、実部 χ' も入れた総合的検討が必要である。

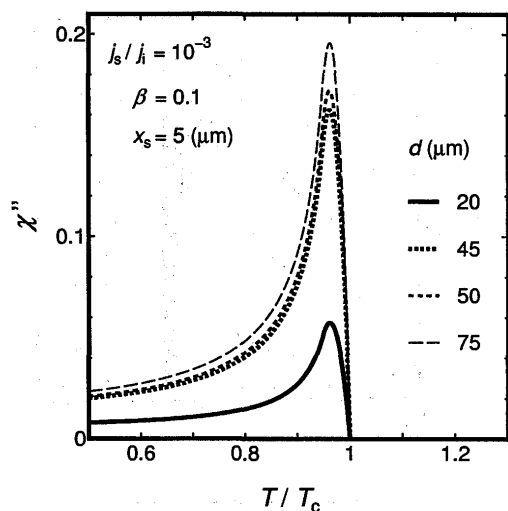


Fig. 8 Temperature dependence of χ'' for various particle sizes d of 20, 45, 50 and 75 μm , where $j_s/j_i = 10^{-3}$, $\beta = 0.1$ and $x_s = 5 \mu\text{m}$.

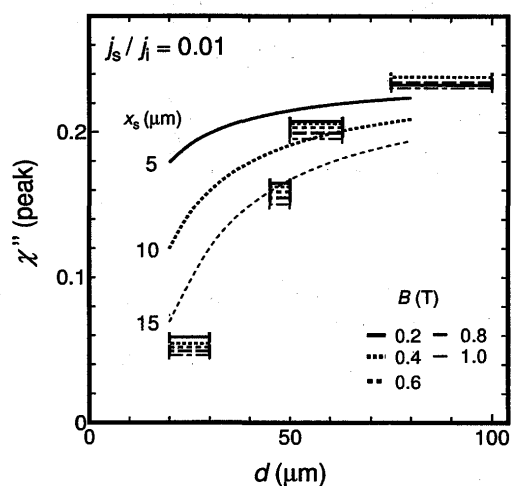


Fig. 9 Dependence of χ'' peak values on particle size d (μm). Curves are computed numerically using double layer model, where $j_s/j_i = 0.01$ and $x_s (= \xi_s d)$ of 5, 10 and 15 μm . Bars indicate experimental results for various magnetic fields of 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1 T.

参考文献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitaka and J. Akimitsu : Nature **410** (2001) 63.
- 2) D.C. Larbalestier, L.D. Cooley, M.O. Rikel, A.A. Polyanskii, J.Y. 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 : Nature **410** (2001) 186.
- 3) W. N. Kang, E. M. Choi, H. J. Kim and S. I. Lee : Physica C **385** (2003) 24.
- 4) S. Jin, H. Mavoori and R. B. van Dover : Nature **411** (2001) 563.
- 5) S. Noguchi, T. Akune, N. Sakamoto, H.R. Khan and K. Lüders : Physica C **378-385** (2002) 381.
- 6) T. Akune, S. Noguchi, K. Mawatari, N. Sakamoto and Y. Matsumoto : Physica C **357-360** (2001) 240.
- 7) Y. Matsumoto, Y. Terasaki, T. Abiru, T. Akune and N. Sakamoto : Physica C **378-381** (2002) 564.
- 8) C. P. Bean and J. D. Livingston : Phys. Rev. Lett. **12** (1964) 14.
- 9) 松下照男 : “磁束ピンニングと電磁現象” (産業図書, 東京, 1994).
- 10) L. Fabrega, A. Sin, A. Calleja and J. Fontcuberta : Phys. Rev. B **61** (2000) 9793.