

ピレンガスによる MgB_2 材料の臨界電流密度の改善Improvement of in-field J_c by pyrene gas diffusion into MgB_2 materials○中山佳威¹, 前田穂², Jung Ho Kim³, 久保田 洋二⁴, 高野 良紀²*Yoshitake Nakayama¹, Minoru Maeda², Jung Ho Kim³, Yoji Kubota⁴, Yoshiki Takano²

We report on an alternative carbon doping technique using oxygen-free pyrene gas for in-field J_c improvement of MgB_2 materials. The technique has the advantages that carbon elements delinked from pyrene are homogeneously distributed into dense MgB_2 matrix and efficiently substituted at the boron sites without any loss of doping caused by carbon agglomeration at grain boundary. The C substitution promotes a significant shrinkage of the a -lattice parameter and an increase of lattice disorder. This results in a considerable enhancement of in-field J_c without any deterioration of structural integrity.

1. はじめに

MgB_2 は 21 世紀初頭に発見された臨界温度 $T_c=39K$ の超伝導体である。この物質は、金属間化合物の中で Nb_3Ge ($T_c=29K$) が発見されて以来の T_c 更新となり、冷凍機で簡単に到達できる温度 (約 20K) で使用できる可能性が高く、その実用化に世界が注目している。特に、 MgB_2 をリニアモーターカーや MRI に応用しようとしている。しかしながら、そのためには、 MgB_2 の臨界電流密度 J_c のさらなる向上が必要である。この課題を解決するために、 MgB_2 に炭素を一様に添加しなければならない。

高磁場下での超伝導応用のためには、 MgB_2 結晶粒内への炭素の一様な組込み方法を、もっと改善する必要がある。炭素置換による MgB_2 結晶の乱れは、上部臨界磁場 H_{c2} を増大させるので高磁場の J_c を増大させる。一方、未反応の残留炭素の塊が、電流流路の有効断面積を縮小させるので、自己磁場下または低磁場下での J_c を減少させる。このため、多くのグループが、 MgB_2 への炭素の組込み効率を改善させるために、固相または化学溶液堆積法での添加方法の改善に焦点を当ててきた。しかし、我々の最近の研究では、リンゴ酸を使用した化学溶液堆積法による炭素添加でも、 MgB_2 結晶粒界に、数百ナノサイズ以上の未反応炭素の塊が多数存在していた。

本研究では、気相拡散法による効果的な炭素添加方法で MgB_2 を作製し、 J_c の向上を目指した。[1]

2. 実験方法

気相拡散法による炭素材料として、ピレン($C_{16}H_{10}$)を使用した。ピレンは、沸点が $404^\circ C$ の芳香族の炭化水

素である。本研究では、ピレンガスによる 2 種類の炭素添加方法を試みた。方法 I では、ホウ素粉末とピレン粉末を入れた Ta 管を、アルゴン中で封入した。その Ta 管を石英管で真空封入し、 $600^\circ C-1h$ の熱処理をした。この熱処理過程により、ピレンまたは炭素を、全てのホウ素粉末の表面に、均等に堆積、またはホウ素と反応させることが期待できる。このホウ素粉末を使用して、マグネシウム拡散法により、 MgB_2 バルクを作製した。方法 II では、マグネシウム粉末、ピレン粉末とホウ素の圧粉成型体を入れた Ta 管を、アルゴン中で封入した。その Ta 管を石英管内で真空封入し、熱処理を加えて、 MgB_2 バルクを作製した。2つの方法の概略図を、Fig. 1. に示す。また、比較のために、ピレンガスを使用せずに、 MgB_2 バルクも作製した。全ての MgB_2 バルクを、 $1100^\circ C-4min$ の熱処理をした後に、 $660\sim 710^\circ C$, 24~48h で熱処理をして MgB_2 試料とした。

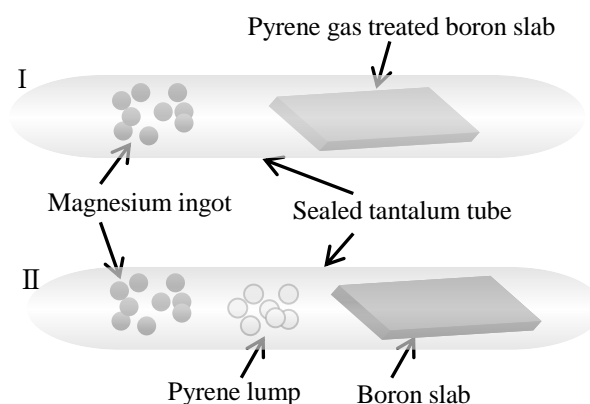


Fig. 1. Schematic of Mg diffusion method with pyrene gas treatment used in I and II.

試料の組成と超伝導特性は、それぞれシンクロトロン放射粉末回折測定、走査型透過電子顕微鏡 STEM、電子エネルギー損失分光法 EELS と超伝導量子干渉計 SQUID による磁化測定から評価した。 J_c は磁化曲線から式(1)で表わされる拡張された Bean モデルを用いて導出した。

$$J_c = \frac{\Delta M}{a \left(1 - \left(\frac{a}{3b} \right)^2 \right)} \quad (1)$$

ΔM は磁場の上昇と下降の時の磁化の差である。試料は大きさ $2a \times 2b \times 2c$ ($a < b$) の平板で、直流磁場は $2a \times 2b$ 面に対して垂直方向になるように印加した。

3. 結果と考察

シンクロトロン放射粉末回折パターンから、全ての試料は主相が MgB_2 のほぼ単相試料であった。不純物として MgO が少量観測された。これは、ピレンガスを使用しても、 MgB_2 が生成されることを示唆している。また、作製方法によらず、ピレンガスを使用して作製した MgB_2 試料は、 a 軸の格子定数が収縮していることがわかった。透過型電子顕微鏡 TEM より、方法 I で作製した試料では、数マイクロサイズ以上のポイドは、観測されなかった(Fig. 2.(a))。STEM と EELS より、 MgB_2 結晶粒内または粒界に、30nm の大きさの MgO が観測された(Fig. 2.(b), (c), (d), (e))。しかし、結晶粒界に未反応炭素の塊は検出されなかった。これは、気相拡散法による炭素添加方法が、化学溶液堆積法による炭素添加方法よりも、効率的に炭素を MgB_2 粒内に組み込むことができる可能性を示唆している。SQUID の磁化曲線から評価した $T=20K$ の J_c 対外部磁場 $\mu_0 H$ の

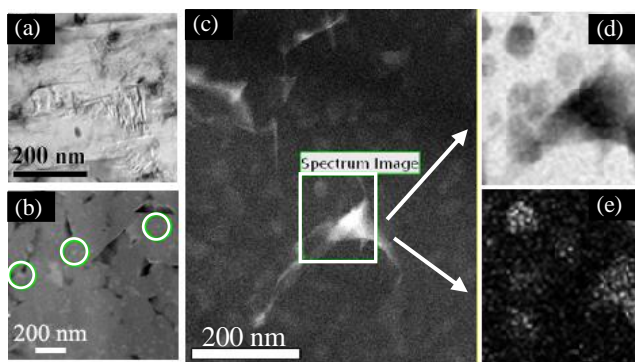


Fig. 2. Microstructure of MgB_2 bulk prepared from boron powder sintered in pyren gas: (a) Bright field TEM image, (b) annular dark field STEM image and MgO nanoparticles are shown by white circles, (c) high angle annular dark field STEM image, (d) Boron K edge map, and (e) Oxygen K edge map.

グラフを Fig. 3. に示す。ピレンガスを使用して作製した試料 J_c は、使用していない試料よりも高磁場側で高くなり。また、磁場依存性が弱くなる。

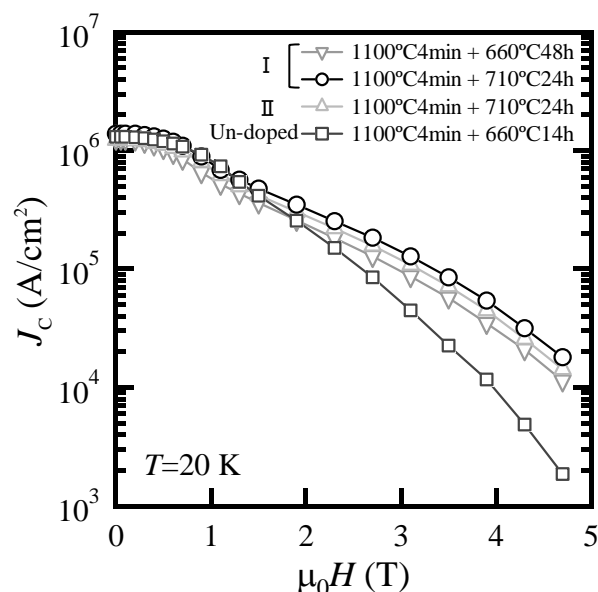


Fig. 3. J_c versus $\mu_0 H$ at 20K for all samples.

交流帯磁率から求めた x' 対 T および $\mu_0 H_{c2}$ 対 T/T_c を Fig. 4. に示す。ピレンガスを使用したものは使用していない試料に比べ、 T_c が低い。また、 $\mu_0 H_{c2}$ 対 T/T_c の傾きが急になっていることがわかる。当日、より詳細に報告する。

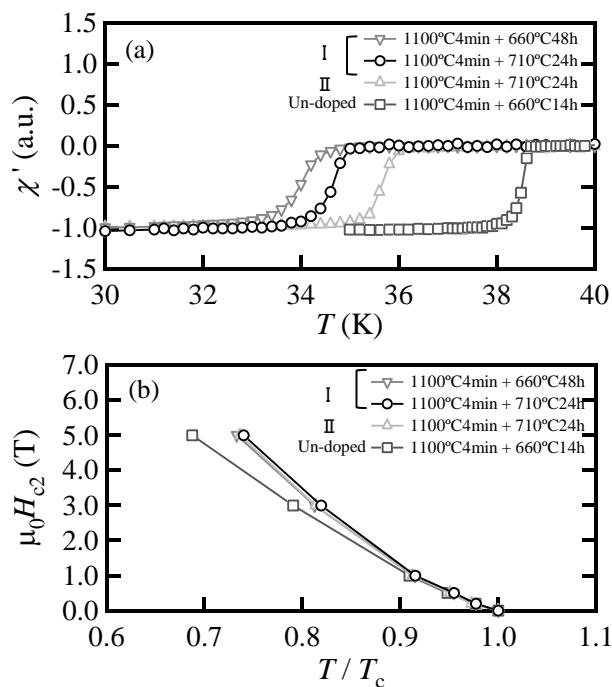


Fig. 4. (a) x' versus T , (b) $\mu_0 H_{c2}$ versus T/T_c for all samples.

4. 参考文献

[1] M. Maeda et al.: Journal of applied Physics, Vol. 109 (2011) 023904