

# 超伝導体 MgB<sub>2</sub> の作製と評価

電子材料学講座 池部研究室 小滝茂則

## 《背景》

2001年1月、青山学院大学の秋光純教授を中心とする研究グループは、マグネシウムとホウ素からなる超伝導体 MgB<sub>2</sub> の超伝導転移温度が 39K であることを発見した。これまでの金属間化合物の超伝導体としては Nb<sub>3</sub>Ge の 23K が最も高いものであり、金属系超伝導体の超伝導転移温度の記録を大きく塗り替えたことになる。

MgB<sub>2</sub> は、Mg で構成される六角形の面と B で構成される六角形の面が相互に積層する非常に簡単な結晶構造であるため、加工が容易で応用の可能性が高い材料である。図 1 に MgB<sub>2</sub> の結晶構造を示す。

MgB<sub>2</sub> を合成する上で注意する点は合成時の圧力である。マグネシウムとホウ素の融点は約 1500°C 違うので、普通に加熱するとマグネシウムだけが蒸発し、高密度の試料を合成するのは非常に困難である。これに関し、金属材料技術研究所の高野等は市販の MgB<sub>2</sub> 粉末を 3.5GPa の高圧下で 1000°C・2 時間焼結することによって、ほぼ理論密度(2.55g/cm<sup>3</sup>)に匹敵する高密度の試料を得られると発表した。また、筑波大の古山等は高圧を印加しなくても、1100°C という比較的高い温度で 24 時間焼結することによって高密度試料が得られるとしている。このように、MgB<sub>2</sub> は多くの人によって研究が進められ、“今一番熱い材料” である。

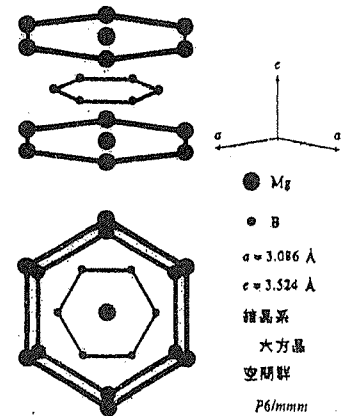


図1 MgB<sub>2</sub> の結晶構造モデル図

## 《目的》

筑波大の古山等は高圧を加えない高密度試料の合成を報告している。そこで本研究の目的は、常圧の合成での超伝導性はどのようになるのかを、実際に市販の MgB<sub>2</sub> の粉末を用い焼結温度・時間を変え試料を作製し、その電気抵抗率・磁化・表面組織・X線回折を測定し評価する事にある。

## 《実験方法》

### (1) 試料の作製

約 2g の原料粉 (フルウチ化学㈱ 粒子サイズ:100Mesh=150 μm 純度:99%) を 2 t で圧縮し直径 20mm・厚さ 3.8 mm 程度のペレットを作った。それを白金板などでは試料と反応してしまうので鉄板に乗せ、石英管の中(Ar 雰囲気中: 30cc/min)で温度・時間を変え焼結した。

### (2) 測定法

電気抵抗率を四端子法、磁化の大きさを SQUID(Superconducting Quantum Interference device: 超伝導量子干渉計)磁束計、表面組織を走査電子顕微鏡(SEM)、構造を X線回折で測定した。

## 《実験結果及び考察》

950°C 1 時間で焼結した試料の密度・充填率を計算したところ、1.49g/cm<sup>3</sup>; 58.43%と作製試料の中で最も低い値になった。また、焼結温度・時間{900°C 1 時間・950°C 1 時間・950°C 15 分・1000°C 15 分}と充填率の関係を図 2 に示す。この図からサンプル数は少ないが、焼結温度はあまり高くなく、焼結時間は短いほうが良いと考えられる。図 3 の X線回折の結果から、密度及び充填率の最も低かった 950°C・1 時間の試料には他には見られない不純物ピークが確認された。この原因は、Mg が蒸発することにより余った B が MgB<sub>2</sub> と結びつき、不純物相として現れたことによるものであろう。また、参考文献から不

純物相は  $MgB_4$  と推定された。

図4は磁化の測定結果である。図中の FC、ZFC は磁場中冷却、ゼロ磁場中冷却の略号である。39K で超伝導転移に伴う反磁性が観測された。950°C・1時間のデータが他と大幅に違うのは、不純物相の存在によるものと考えられる。

図5に電気抵抗率のグラフを示す。900°C・1時間の試料は、電気抵抗があまりにも高く測定できなかった。(a)950°C・1時間と(b)950°C・15分はそれぞれ 22.5K, 25.5K で抵抗がゼロになり超伝導を示す。また、1000°C・15分は超伝導性を示さなかった。

磁化と電気抵抗率の測定値を比べると  $T_c$  が異なる値となった。温度計の較正を行ったが問題は無かった。これについては今のところ原因は分かっていない。また、 $T_c$  の電流依存性については確認中である。

図6に 950°C15分と 1000°C15分の倍率 1000 倍の SEM 写真を示す。また、図7は 950°C15分の倍率 8000 倍の SEM 写真である。密度や充填率の低さを結晶粒界間の間隙の大きさから見る事ができる。また、不純物らしい針状結晶も見られる事ができる。この事から、古山等が報告した常圧合成から良質の試料は現在のところ出来ていない。

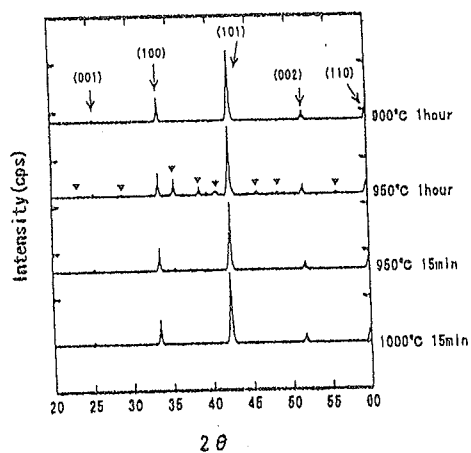


図3 X線回折の結果  
(▽は不純物相のピーク)

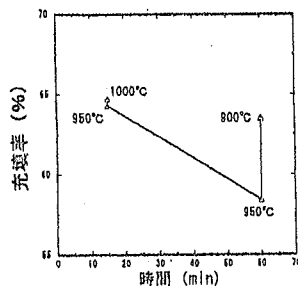


図2 焼結温度・時間と充填率の関係

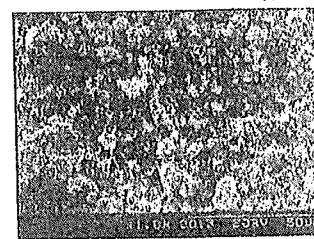
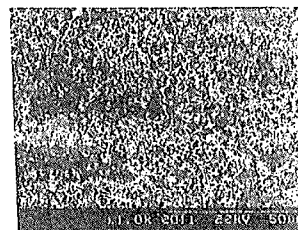


図6 上950°C15分、下1000°C15分の SEM写真

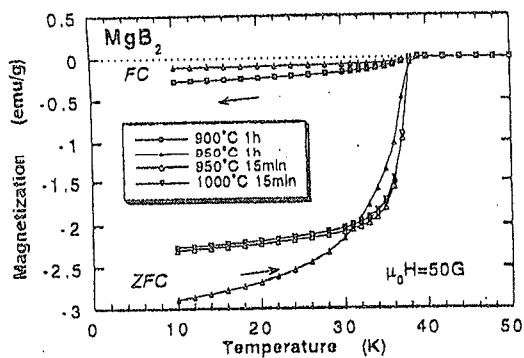


図4 磁化の測定結果

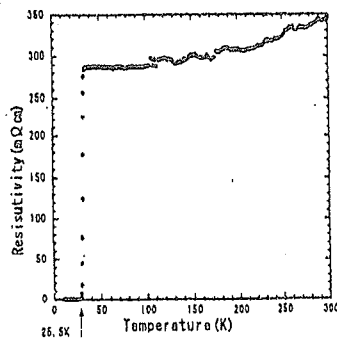
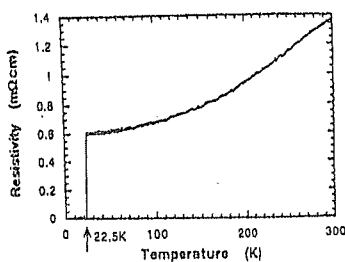


図5 電気抵抗率の測定結果  
上(a)950°C1時間 下(b)950°C15分



図7 950°C15分の試料に見られた針状結晶

### 《結論》

常圧で市販の  $MgB_2$  粉末を用いて試料を作製したが、密度・充填率は低く中には不純物として  $MgB_4$  が出来ているサンプルもあった。この事から、高压下での合成が良質のサンプルを得るために必要な手段であると考えられる。