

# MgB<sub>2</sub>超電導体のMgサイトへのチタン族元素置換効果

平成24年度入学 藤代・内藤研究室 20212035 高橋裕平

## I. Introduction

現在、20 T以上の高磁場を発生させる超電導マグネットが実用化されている。しかしこのような超電導マグネットは大型であることが多い。一方超電導バルクに着磁をした超電導バルク磁石は線材の超電導マグネットに比べて小型でテスラ級の磁場を発生させることができる。

このような超電導バルク磁石の研究はREBCO系超電導体で盛んに行われてきた。しかし、REBCO系超電導体は配向化が必要で大型化が難しい。そこで配向化が不要な多結晶体で高い臨界電流密度  $J_c$  を得ることができるMgB<sub>2</sub>超電導体に着目した。MgB<sub>2</sub>超電導体は臨界温度  $T_c$  が39 Kと金属間化合物の中でも最も高く、液体水素や冷凍機冷却での使用が可能である。しかし、MgB<sub>2</sub>超電導体は不可逆磁場  $B_{irr}$  が比較的低く磁場中で  $J_c$  が著しく減少するため、高い捕捉磁場が得られない。これまでの研究からTiをドープすることでTiB<sub>2</sub>がMgB<sub>2</sub>の結晶粒界に薄く析出し、焼結時の粒成長を抑制するためピン止め中心となる粒界が増加し磁場中の  $J_c$  が向上することが示された[1]。本研究室においても、高圧合成法のHIP(hot isostatic pressing)法で作製したTi20%ドープバルクで20 K, 3 Tでの  $J_c$  がPristineバルクの約7.5倍となることを報告した。MgB<sub>2</sub>バルク磁石の強力化には  $J_c$  向上が不可欠である。そこで、本研究では、MgB<sub>2</sub>超電導体の磁束ピン止めに対するTiとその同族元素であるZrやHfのドープ効果を解明することを目的とした。

## II. Experimental

本研究ではPICT(powder-in-closed-tube)法により種々のチタン族元素を置換した超電導体( $Mg_{1.1-x}B_2A_x$  ( $A=Ti,Zr,Hf$ ) ( $x=0.01-0.5$ ))を作製した。SUS管の中に原料粉末を封入し、Ar雰囲気中で800°C、1時間焼結した。試料の結晶構造はX線回折(XRD)法で評価した。磁化測定は超電導量子干渉磁束計(SQUID)を用いて測定し磁化の温度依存性から臨界温度  $T_c^{mid}$  を、磁気ヒステリシス曲線の幅から拡張型ビーンモデルを用いて臨界電流密度  $J_c$  を算出した。

## III. Results and Discussion

### A. 結晶構造

Fig. 1に代表的な試料のXRD結果を示す。Pristine試料では主相のMgB<sub>2</sub>相の他に未反応のMg相が観測された。また、すべての不純物ドープ試料でMgB<sub>2</sub>相が観測された。その他にTiドープ試料では不純物相としてTi相を観測した。Zrドープ試料では二ホウ化物であるZrB<sub>2</sub>と酸化物であるZrO<sub>2</sub>、未反応のMgを観測した。さらに、Hfドープ試料ではTiドープ試料と同様に未反応のMgとHfが存在し、二ホウ化物であるHfB<sub>2</sub>は観測されなかった。また、MgB<sub>2</sub>相のピーク強度はドープ量の増加に伴って減少し、不純物相のピーク強度が増加した。

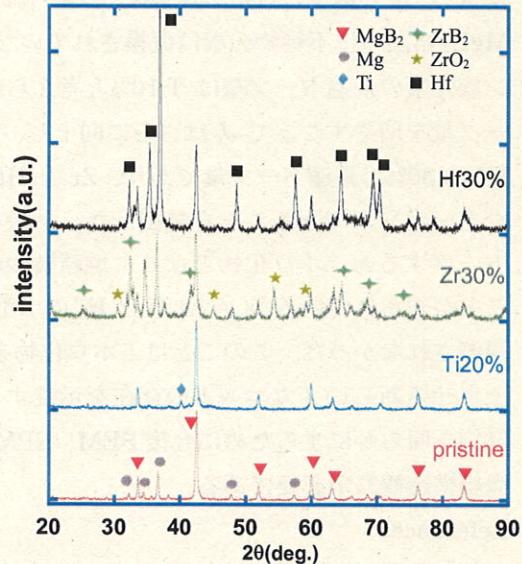


Fig. 1 代表的な試料のXRD結果

## B. 磁化の温度依存性

Fig. 2 に代表的な試料の磁化の温度依存性を示す。また Fig. 3 に各ドープ元素における  $T_c^{mid}$  のドープ量依存性を示す。Ti0-30% 試料の  $T_c^{mid}$  は 37.5-38.3 K で同程度だが、Ti50% 試料の  $T_c^{mid}$  は 36.4 K と他の試料に比べて低くなつた。これはオーバードープにより、Ti が MgB<sub>2</sub> 結晶中の Mg サイトに置換された可能性を示す。他の Ti 族元素ドープ試料の  $T_c^{mid}$  は 37.4-38.3 K で 50% ドープしても Ti のような  $T_c$  の減少は見られなかつた。これは原子半径が Hf > Zr > Ti > Mg の関係にあり、Hf と Zr がより Mg サイトに置換されにくいためだと考えられる。

## C. 磁場中の臨界電流密度

Fig. 4 に代表的な試料の 20 K における  $J_c$  の磁場依存性を示す。不純物元素をドープすることによって Pristine 試料よりも  $J_c$  が向上した。また、Zr ドープ試料と Hf ドープ試料で Ti ドープ試料よりも高い  $J_c$  が得られた。Fig. 5 に 3 T, 20 K での  $J_c$  の不純物ドープ量依存性を示す。Ti は 20%、Zr と Hf は 30% でピーケを持つことがわかつた。これらの結果から Zr と Hf の方が Ti よりも有効なドーパントであるとともに最適ドープ量が 30% であることがわかつた。

## IV. Conclusion

本研究では Ti とその同族元素である Zr や Hf をドープした際のドープ効果を解明することを目的とした。不純物ドープによる  $T_c$  の減少は (Ti50% を除いて) 見られなかつたことから MgB<sub>2</sub> 結晶中に不純物元素は置換されていない。これまでチタン族元素の最適ドープ量は 1-10% と考えられていたが [2]、ドープ量を増やすことで  $J_c$  はさらに向上し、Ti は 20%、Zr と Hf は 30% が最適ドープ量であり、Zr と Hf が Ti よりも有効なドーパントであることを見出した。一般にチタン族元素をドープすると二ホウ化物となり、焼結時の粒成長を抑制することが知られているが、今回 Ti と Hf の二ホウ化物は XRD で観測されなかつた。このことは二ホウ化物を作らずに  $J_c$  を向上させる新しいメカニズムの存在を示唆する。メカニズムの詳細を明らかにするために今後 SEM、EPMA、EBSD などの微細構造観察が必要である。

## References

- [1] Y. Zhao et al., Appl. Phys. Lett. **80** (2002)
- [2] D. Goto et al., Physica C 392-396 (2003) 272.

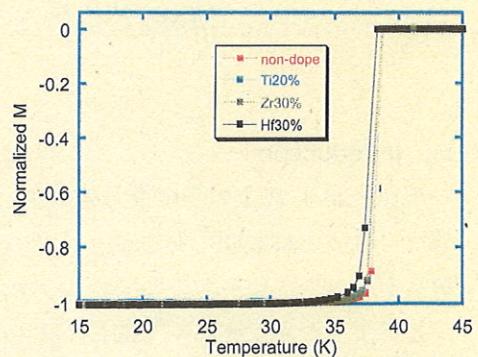


Fig. 2 代表的な試料の磁化の温度依存性

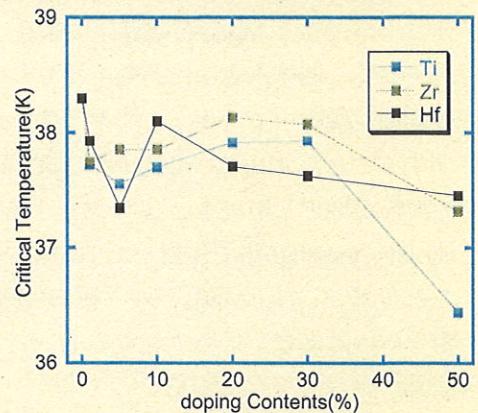


Fig. 3  $T_c^{mid}$  のドープ量依存性

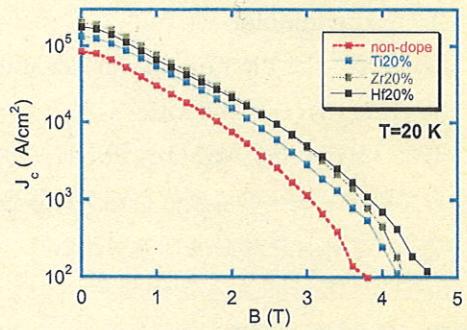


Fig. 4 代表的な試料の  $J_c$  の磁場依存性

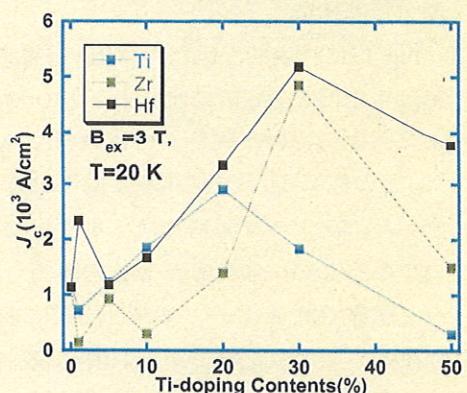


Fig. 5  $J_c$  のドープ量依存性