

# 【論文】MgB<sub>2</sub>とHg1223超伝導体における 磁化とスケーリング則

小林広樹\*・阿久根忠博\*\*・坂本進洋\*\*・松本泰國†・K. Lüders†・H.R. Khan††

## Magnetization curves and the scaled $J_c$ characteristics in MgB<sub>2</sub> and Hg1223 superconductors

Hiroki KOBAYASHI\*, Tadahiro AKUNE\*\*, Nobuyoshi SAKAMOTO\*\*, Yasukuni MATSUMOTO†, K. LÜDERS† and H.R. KHAN††

**Abstract-** From the shape of magnetization curves, the important superconduction characteristics can be evaluated. The critical current densities, the irreversibility fields and the losses of the superconductors can be estimated from hysteretic width, disappearance of the width and the area of the hysteresis loop, respectively. Magnetic field and temperature dependence of the pinning strength  $F_p$  in type-II superconductors is known to be well formalized by the scaling law of the pinning force as  $F_p = AH_{c2}^m(B/B_{c2})^\gamma(1 - B/B_{c2})^\delta$ , where  $H_{c2}$  is the upper critical field,  $\gamma$ ,  $\delta$  and  $m$  are the pinning parameters. In high temperature superconductors, the scaling law fails to describe the pinning properties since the irreversibility field  $B_{irr}$  is much smaller than the upper critical field  $B_{c2}$ . Conversion of field dependence term in the scaling law is accomplished by replacing the  $B_{c2}$  by the  $B_{irr}$ . The magnetization curves differentially computed using the scaled  $J_c$  with the pinning parameters of  $\gamma$ ,  $\delta$  and  $m$  show various shapes and can be fitted well to the observed curves of MgB<sub>2</sub> and Ag-Hg1223 superconductors in the wide range of temperature and magnetic field.

**Keywords :** Magnetization curves, MgB<sub>2</sub>, Ag-Hg1223, Scaling law

### 1. はじめに

超伝導体の諸特性、臨界電流密度  $J_c$ 、磁化  $M$ 、帶磁率  $\chi$ 、損失などは、その磁化特性の詳細が判れば解析的に評価する事ができる。超伝導体の磁化は、磁界の増減によりヒステリシス特性を示すが、磁束線のピン止め作用を考慮した磁束線の分布と運動によって記述できる。金属系超伝導体では磁界と温度の依存性がスケール則に従う事が知られており、新超伝導体 MgB<sub>2</sub>、Hg1223への適応性を調べた。

Hg 系銅酸化物超伝導体は、臨界温度が液体窒素温度 (77 K) を遥かに超える臨界温度  $T_c$ (135 K) を持ち、比較的異方性が低いことがよく知られている。しかし、化学的・構造的に不安定であり、ピンニン

グ力が弱く、超伝導体積分率が低いという問題がある。さらに、焼成時に発生する HgO の高い蒸気圧のため作製は容易ではない<sup>1-3)</sup>。我々はこれら短所を改善し、さらに超伝導特性の向上を目指し、Ag を添加した。

本研究では、Hg 系酸化物超伝導体の中で最も高い  $T_c$  を持つ HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>(Hg1223) 組成に Ag を 20% 混合した Ag-02 と MgB<sub>2</sub> 超伝導体の直流磁化及び交流磁化を測定した。これらの測定は全て SQUID MPMS2 (Quantum Design 社製)、PPMS (同社製) を用いた。

また、Hg1223 の磁化特性は磁界軸に対して非対称な曲線となる。この反磁性成分を超伝導体表面の

\* 工学研究科電気工学専攻

\*\* 電気工学科

† 福岡大学工学部電気工学科

†† Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

†† Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Katharinenstr.17, D-73525 Schwäbisch Gmünd, Germany

スクリーニング電流に基づく磁界のトビ  $\Delta B_s$  を考慮した臨界状態モデルを用いて検討した。臨界電流密度特性はスケーリング則で与え、磁化  $M$  を数値計算し、実測結果と比較検討を行った。

## 2. スケーリング則と磁化特性

### 2.1 スケーリング則

温度  $T$  及び磁界  $B$  に対しピン力密度  $F_p$  はスケーリング則<sup>4)</sup>

$$\begin{aligned} F_p &= AH_{c2}^m(T)b^\gamma(1-b)^\delta \\ &= AH_{c2}^m(T)\left(\frac{B}{B_{c2}}\right)^\gamma\left(1-\frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \end{aligned} \quad (1)$$

の形に整理できることがよく知られている。酸化物超伝導体では不可逆磁界  $B_{irr}$  が上部臨界磁界  $B_{c2}$  より十分小さく、 $B_{c2}$  を  $B_{irr}$  で置き換える<sup>5)</sup>。臨界電流密度  $J_c$  は  $J_c = F_p/B$  で与えられ、

$$J_c = J_\gamma(1-t^2)^{m-1}\left(\frac{B}{B_{irr}}\right)^{\gamma-1}\left(1-\frac{B}{B_{irr}}\right)^\delta \quad (2)$$

ここで  $m$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  は各々ピン止めパラメータであり、 $J_\gamma$  は  $T = 0$ 、 $B = 0$ 、 $\gamma = 1$  における  $J_c$  で、 $J_\gamma = \mu_0^{-m} B_{irr}(0)^{m-1} A$  で与えられる。不可逆磁界的温度変化を  $B_{irr}(T) = B_{irr}(0)(1 - (T/T_c)^2)^n$  で与え<sup>6)</sup>、温度をパラメータとして計算した結果を Fig.1 に示す。温度が高くなるにつれ、 $J_c$  が急減し、 $B_{irr}(T)$  も低下している。

### 2.2 磁束分布と磁化

厚さ  $2d$  の平板超伝導体の磁束分布は、マクスウェルの方程式および臨界状態モデルから

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial x} &= \pm \mu_0 J_c \\ &= \pm \frac{B_\gamma g(T, B)}{d} \end{aligned} \quad (3)$$

ただし  $B_\gamma = \mu_0 d J_\gamma$ 、 $g(T, B) = [1 - (T/T_c)^2]^{m-1} (B/B_{irr})^{\gamma-1} (1 - B/B_{irr})^\delta$  である。次に式(3)を

$$b = B/B_\gamma, \quad \xi = x/d$$

と規格化すれば、式(3)は

$$\frac{\partial b}{\partial \xi} = \pm g(T, B) \quad (4)$$

となる。差分方程式

$$\Delta b = \pm g(T, B) \Delta \xi \quad (5)$$

を数値的に解いて、磁束分布  $b(\xi)$

$$b = b(\xi) \quad (6)$$

を求める。磁束分布から規格化した磁化  $m (= < b > - b_0)$  を求める。ただし  $< b > = \int_0^1 b(\xi) d\xi$  である。

$T/T_c = 0.2$ 、ピンパラメータ  $\gamma = 0.5$ 、 $n = 3$ 、 $B_{irr}(0)/B_\gamma = 100$ 、 $m = 2 \sim 6$ 、 $\delta = 2$  とした磁化曲線を Fig.2(a) に示す。 $m$  の増加に伴い磁化幅が減少する。Fig.2(b) はパラメータ  $\delta$  を 1 から 3 まで変化させ、高磁界領域で磁化が小さくなる様子を示している。種々のカーブ形は、ピンパラメータ  $\gamma$ 、 $n$ 、 $m$  および  $\delta$  の調節により表現できる。磁化特性は磁界軸に対してほぼ対称である。

## 3. 試料

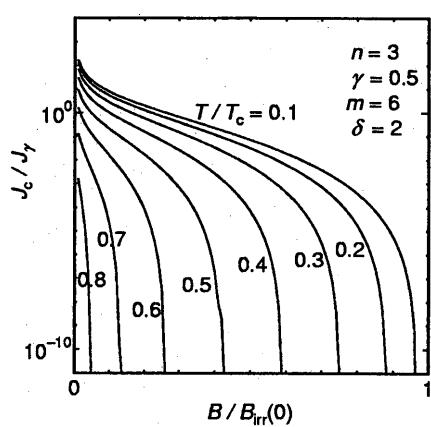
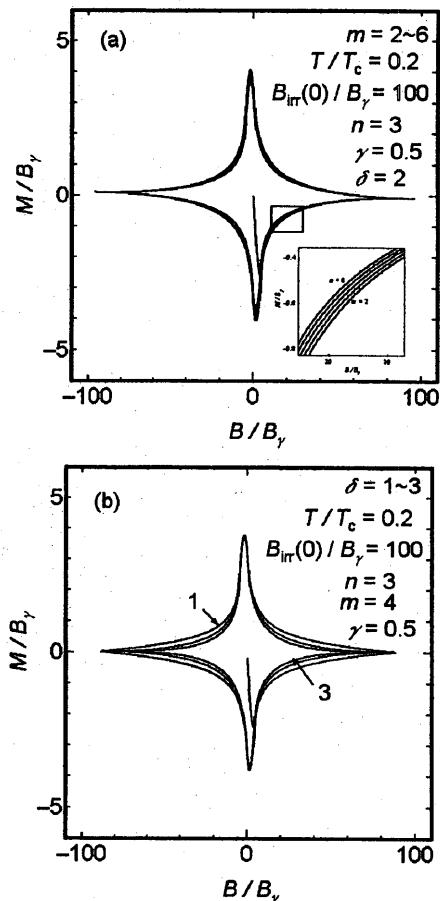
$MgB_2$  試料は、市販の  $MgB_2$  粉末 (Alfa Aesar, 純度 98%) である。その純度は 98% であり、不純物の詳細は不明である。粒径の違いによる超伝導特性の変化を調べるために、原料粉末を乳鉢ですり潰し、網目の異なるふるいを通して粒径をそろえた。3 種類の  $MgB_2$ 、即ち、 $MgB_2$ -45 試料 ( $45 < d < 50 \mu m$ )、 $MgB_2$ -50 試料 ( $50 < d < 63 \mu m$ )、 $MgB_2$ -75 試料 ( $75 < d < 100 \mu m$ ) である。

Ag 混合試料の組成は、 $Ag_{0.2}(HgBa_{1.9}Bi_{0.1}Ca_2Cu_3O_{8+\delta})_{0.8}$ (試料 Ag-02) であり、FUBerlin と FEM で作製されたものである。この試料は、結晶構造が Hg1233 と同じ焼結体試料であり、結晶粒が集積した多結晶である。試料の形状は円柱状で、直径が 3.8 mm、高さ 7.9 mm、質量 315.6 mg である。

化学量論的組成から算出した体積  $V_{mass}$ 、臨界温度  $T_c$  を Table 1 に示す。

Table 1. Sample specifications.

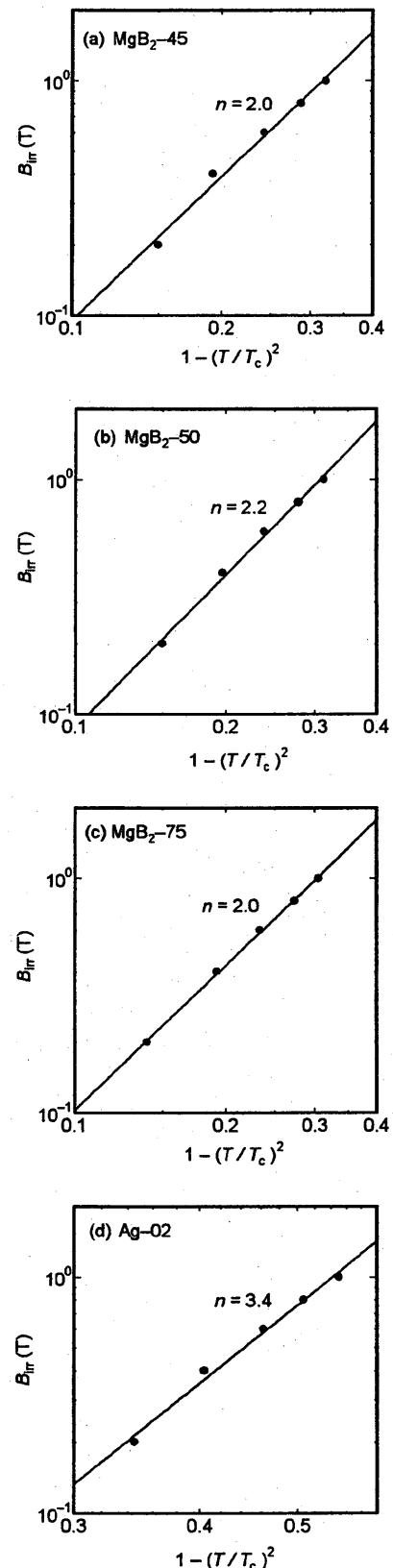
Sample	Composition	$V_{mass} (\text{mm}^3)$	$T_c (\text{K})$
$MgB_2$ -45	$MgB_2$	12.19	38.5
$MgB_2$ -50	$MgB_2$	12.46	38.5
$MgB_2$ -75	$MgB_2$	13.48	38.5
Ag-02	$Ag_{0.2}(HgBa_{1.9}Bi_{0.1}Ca_2Cu_3O_{8+\delta})_{0.8}$	49.55	131

Fig. 1 Scaling law of the critical current density  $J_c$ .Fig. 2 Magnetization curves numerically computed by the scaled  $J_c$  of Fig. 1 with the pinning parameters of (a)  $m$  and (b)  $\delta$ .

#### 4. MgB<sub>2</sub> と Hg 系超伝導体の磁化特性

##### 4.1 不可逆磁界

Ag-02 及び MgB<sub>2</sub> の交流帯磁率は、0.5 mT の交流磁界、100 Hz の周波数で測定した。その不可逆磁界  $B_{\text{irr}}$  は交流帯磁率  $\chi''$  の虚部のピークから見積もり、Fig.3 にその温度依存性と温度指数  $n$  を示す。

Fig. 3 The irreversibility field  $B_{\text{irr}}$  estimated from the peak of the imaginary part  $\chi''$  of the AC susceptibilities for (a)MgB<sub>2</sub>-45, (b)MgB<sub>2</sub>-50, (c)MgB<sub>2</sub>-75 and (d)Ag-02.

## 4.2 磁化幅の Fitting

磁化幅  $\Delta M$  は臨界電流密度  $J_c = \Delta M / \mu_0 d$  を与える。Fig.4 に各試料の  $\Delta M$  を示している。 $B_{\text{irr}}(0)$  は不可逆磁界の温度変化から求めた。 $\bullet$  は実測データで、実線は式(2)を使用して数値計算したものである。実測データと一致するように諸パラメータを変化させ調節する。

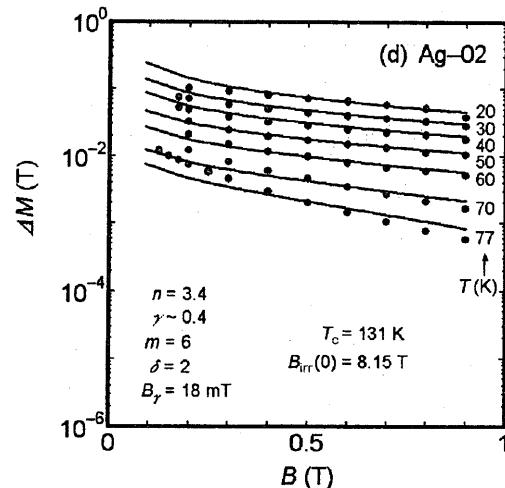
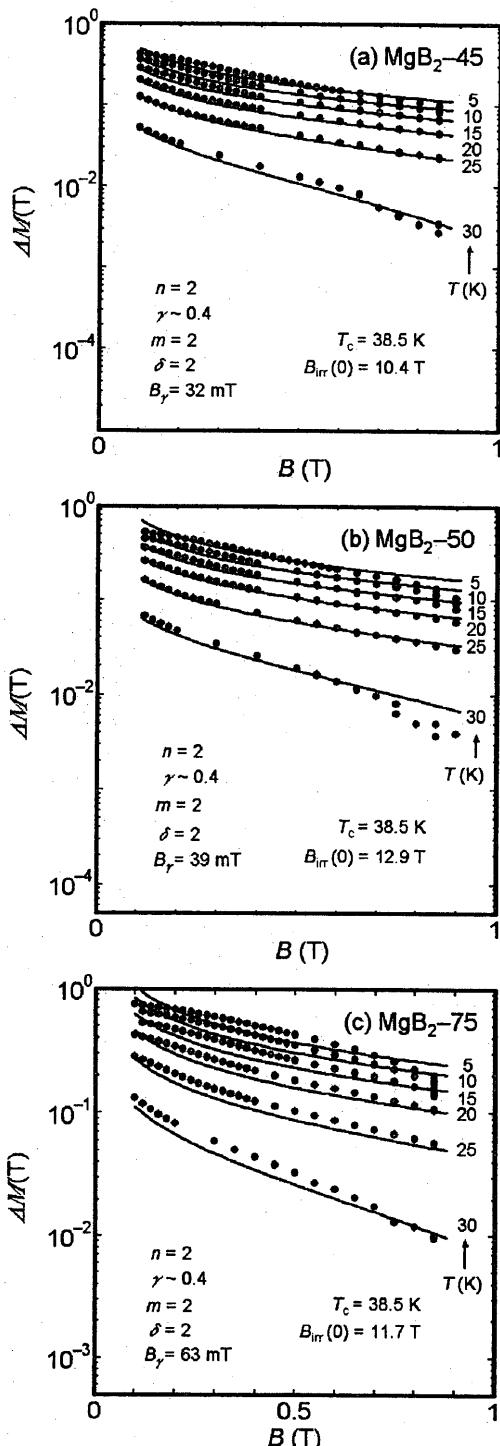


Fig. 4 Field dependence of the hysteresis width for  
(a)  $\text{MgB}_2$ -45, (b)  $\text{MgB}_2$ -50, (c)  $\text{MgB}_2$ -75 and  
(d) Ag-02.

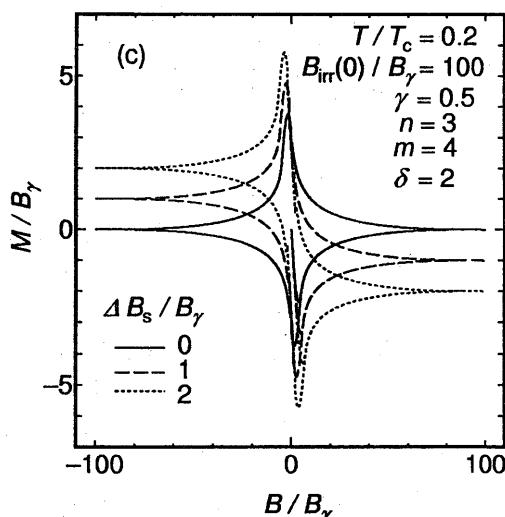
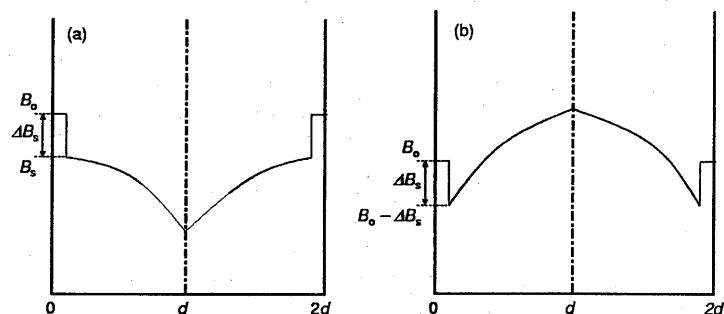


Fig. 5 Flux density distribution in (a) field increasing branch and (b) decreasing, where the field just inside the surface  $B_s$  is expressed as  $B_s = B_0 - \Delta B_s$ . Magnetization curves for  $\Delta B_s / B_p = 0, 1$  and 2 are drawn in (c).

### 4.3 磁界のトビ $\Delta B_s$

Hg系酸化物超伝導体は非対称を示すことから、Fig.5(a)(b)に示すように超伝導体表面のスクリーニング電流に基づく磁界のトビ  $\Delta B_s$  を導入する。Fig.5(c)において、 $\Delta B_s = 0$  の場合(実線)は対称な磁化曲線で、 $\Delta B_s/B_\gamma = 1, 2$  と増加すると中心到達磁界  $B_p (= \mu_0 dJ_c)$  が微増し反磁性のシフトが大きくなる。これはHg系の酸化物超伝導体でよく観測される特性である<sup>7)</sup>。

### 4.4 磁化特性のFitting

磁化幅Fittingで決定された諸パラメータを用い、式(4)～(6)を数値的に計算した結果をFig.6に示す。MgB<sub>2</sub>は対称的な磁化特性が良く再現されている。Hg1223では $\Delta B_s$ を調整して磁化特性のFittingを行った。●は実測データである。

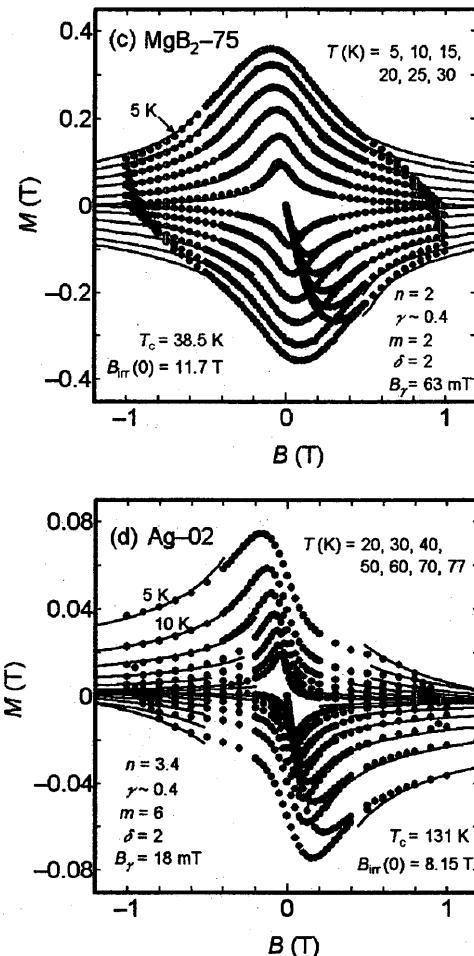
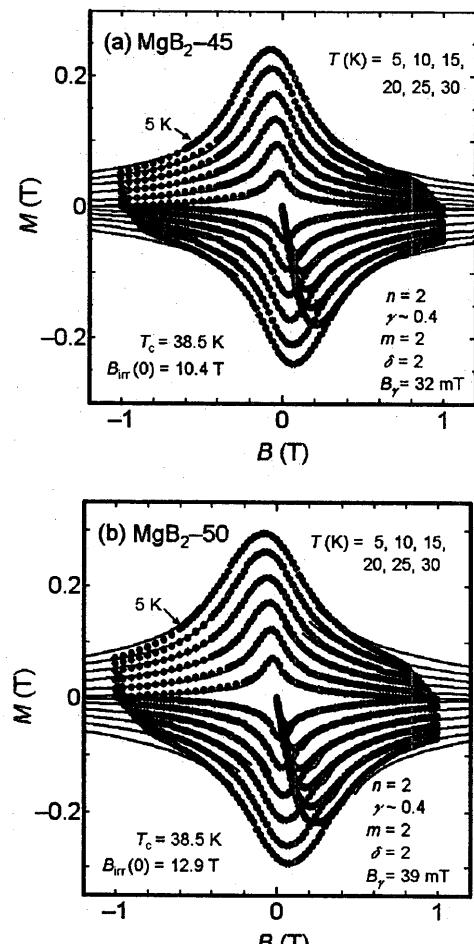


Fig.6 Magnetization curves observed are plotted as solid circles for (a)MgB<sub>2</sub>-45, (b)MgB<sub>2</sub>-50, (c)MgB<sub>2</sub>-75 and (d)Ag-02. Numerically computed values are drawn as lines using the scaling law as eqs.(1) to (6).

### 4.5 パラメータ $\Delta B_s$ と $B_p$

磁界のトビ  $\Delta B_s$  は  $B_p$  の約 1/10 でかなり大きく、これは表面の影響を強く受けている。

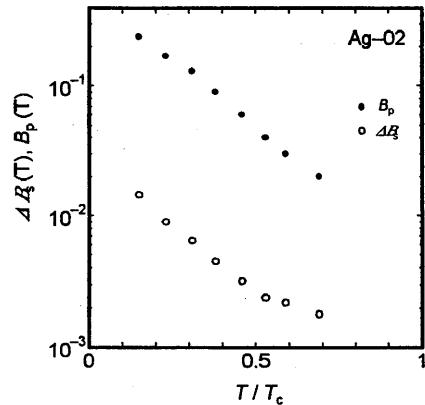


Fig.7 The field step  $\Delta B_s$  and the pinning penetration field  $B_p$ .

$MgB_2$  と Ag-02 両試料のピンパラメータを比較してみると、 $MgB_2$  では  $\gamma$  がほぼ一定であるのに対し、Ag-02 では高温なるにつれて  $\gamma$  も大きくなり温度により磁界依存が変化している。また、中心到達磁界  $B_p$  が  $MgB_2$  においてゆるやかに減少しているのに対し、Ag-02 では高温で大きく減少し、 $MgB_2$  超伝導体のほうがスケーリング則への適応性が高い。

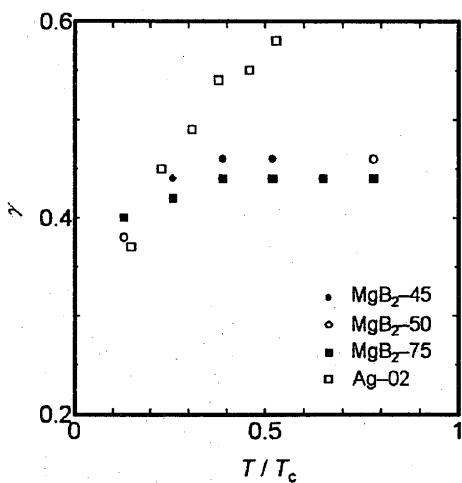


Fig. 8 Temperature dependence of the pinning parameter  $\gamma$ .

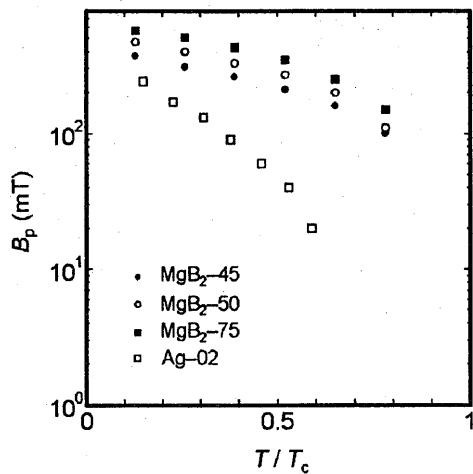


Fig. 9 Temperature dependence of the pinning penetration field  $B_p$ .

## 5. まとめ

- (1) 金属系超伝導体  $MgB_2$  及び Hg1223 超伝導体に Ag20 % を混合した試料の臨界電流密度特性は、スケーリング則に不可逆磁界  $B_{irr}$  を導入すれば、広い温度範囲で実測特性を再現できる。
- (2) Hg1223 超伝導体の磁化特性に現れる反磁性成分は、マイスナー・シールディング電流による表面磁界のトビ  $\Delta B_s$  を考慮して Fitting できた。
- (3) Hg1223 超伝導体において磁界のトビ  $\Delta B_s$  は、約  $B_p/10$  でかなり大きく、表面の影響が強いことを示す。
- (4)  $MgB_2$  ではピンパラメータ  $\gamma$  がほぼ一定であるのに対し、Ag-02 では温度が高くなるにつれて  $\gamma$  も大きくなる。 $MgB_2$  の方がスケーリング則に良く適応している。

## 参考文献

- 1) ISTEC ジャーナル編集委員会：“超電導技術とその応用”(丸善、東京, 1996).
- 2) 立木昌、藤田敏三：“高温超伝導の科学”(裳華房、東京, 1999).
- 3) 長村光造：“超伝導材料”(産業図書、東京, 2000).
- 4) A.M. Campbell and J.E. Evetts: Adv. Phys. **21** (1972) 199.
- 5) K. Noda, M. Nozue, E.S. Otake, T. Matsushita, T. Umemura, S. Miyashita, H. Higuma and F. Uchikawa : Adv. Supercond. **7** (1995) 501.
- 6) T. Matsushita, T. Fujiyoshi, K. Toko and K. Yamafuji : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2039.
- 7) N. Sakamoto, T. Ohashi, T. Akune and Y. Matsumoto, to be published in Physica C.