

氏 名	佐々木 尚 子
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 5 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 55 年 3 月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	TiNb 超伝導合金の基礎物性と微視的構造に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤 好民    東北大学教授 渡辺 剛 東北大学教授 花田 修治    東北大学助教授 小池 洋二

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序

#### 研究の背景

TiNb 合金は、現在用いられている唯一の超伝導磁石用合金系材料である。優れた超伝導線材の条件は、超伝導臨界温度  $T_c$ 、上部臨界磁場  $H_{c2}$ 、臨界電流密度  $J_c$  が高く、機械的強度及び加工性に優れていることである。これらの臨界特性のうち  $T_c$  と  $H_{c2}$  は、主に電子的性質で支配される。一方  $J_c$  は、微視的構造に強く依存し、TiNb 合金では  $\alpha$  相と呼ばれる析出相が優れたピン止め中心として利用されている。電子的特性である  $T_c$  および  $H_{c2}$  を微視的構造と関係付ける研究は、殆ど行われていない。 $T_c$  に関しては、TiNb 合金と同じ  $\beta$  型 Ti 合金系に属する TiV, TiMo 合金で、高 Ti 濃度側での  $T_c$  の急激な低下が、この領域で現われる別の析出相  $\omega$  相に関係するという報告があるだけである。TiNb 合金の  $T_c$  は Nb 濃度 50~60at% で 10K 近くまで上昇するが、その原因がはたして微視的構造と関係するかどうかは分かっていない。また  $H_{c2}$  は、常伝導状態の電気抵抗に関係するが、TiNb 合金の電気抵抗は、 $\omega$  相の析出に関係している。即ち、概ね  $\omega$  相の析出量の増加が抵抗を増大させる。しかし、TiNb 合金の高い  $T_c$  と  $H_{c2}$  のために、低温での電気抵抗の研究は進まず、 $\omega$  相がどのような機構で低温の電気抵抗に寄与するのかは、未だ明らかでない。

#### 研究の目的

本論文では、電子線回折法によって実際に合金の構造を観察し、微視的構造との関係から、 $T_c$  および低温での電気抵抗の散乱機構を研究する。

$T_c$ の挙動を研究するためには、フェルミ面での状態密度やデバイ温度を求め、電子-格子相互作用の強さを見積る必要がある。これらの情報は、低温比熱から得られるが、TiNb合金の持つ高い $H_{c2}$ のため、これまでは、十分低温まで常伝導比熱を測定することは出来なかった。そこで本研究では、15Tの高磁場中で使用できる比熱測定装置を新たに開発し、TiNb合金の超伝導、常伝導両状態の低温比熱を10Kより1.5Kまでの温度範囲で測定する。この結果から見積られた電子-格子相互作用の強さを電子線回折法によって得られた微視的構造と比較して、TiNb合金の中間組成での高い $T_c$ の原因を解明する。

次に、最高23Tまでの高磁場を用いて $T_c$ 以下1.8K迄の領域で電気抵抗の温度依存性と磁場依存性を測定し、これらの結果を、微視的構造と比較することによって電気抵抗の散乱機構を明らかにする。比較のため、TiV合金についても電気抵抗と微視的構造の研究を行う。

以上、TiNb合金の臨界温度 $T_c$ の挙動と電子の散乱機構を、合金系超伝導体の重要な物質パラメータの一つである微視的構造との関係に於いて調べることにより、TiNb超伝導合金の基礎物性を明らかにすることが本研究の目的である。

## 第2章 $\beta$ 型Ti合金の微視的構造

### $\beta$ 型Ti合金の相図

本節では、TiNb、TiV合金に特徴的な非平衡 $\omega$ 相の析出と、 $\omega$ 相と母相( $\beta$ 相)との構造的な関係について述べる。

遷移金属(TM)の常温での結晶構造は、周期律表の族番号の増加に従って、hcp構造( $\alpha$ 相)から、bcc構造( $\beta$ 相)へ変化する。bcc構造はVI族元素において最も安定になり、それに比べてV族元素での安定性は低い。そのためV族元素であるNbまたはVとVI族元素であるTi( $\alpha$ 相)との合金(Ti-TM合金)においては、合金組成の広い範囲にわたって( $\alpha + \beta$ )相が平衡相となる。このような組成で試料を高温の $\beta$ 単相から常温に急冷すると、平衡相である( $\alpha + \beta$ )相は現われず、高温の $\beta$ 相が凍結される。この時TM濃度の低い領域では、 $\beta$ 母相中に非平衡 $\omega$ 相が析出する。 $\omega$ 相はhexagonal構造をもち、 $\beta \rightarrow \omega$ 変態は母相のbcc格子の(111)面が $\langle 111 \rangle$ 方向に周期的に変位することによって生ずる。変位の大きさは僅か0.47Å程度である。析出 $\omega$ 粒子は、直径数十から数百Åと小さい。

### TiNb、TiV合金に於ける電子線回折法による $\omega$ 相観察

電気抵抗の測定用に作製したTiNb、TiV合金の急冷試料について、常温で電子線回折法によって(110)面の回折パターンを観察し、 $\omega$ 相生成の組成依存性を明らかにした。更にアニールによる $\omega$ 相の変化を調べた。

急冷試料においては、低TM濃度領域では $\beta$ 相の回折点( $\beta$ 反射)と $\omega$ 相の回折点( $\omega$ 反射)が観測され、 $\beta$ 母相中に $\omega$ 相が析出している。TM濃度が増加するにしたがって $\omega$ 反射は弱まり、弱い回折線(散漫散乱)に変わっていく。散漫散乱は、 $\omega$ 相析出の前駆的格子歪を反映している。高TM濃度の試料では $\beta$ 反射のみが観測され、試料は $\beta$ 単相である。 $\omega$ 相の析出状態は、TiNb、TiVの両合金において次表に示す4つの組成領域に区分される。

領域	I	II	III	IV
Ti <sub>100-x</sub> Nb <sub>x</sub>	X = 22~26	X = 26~35	X = 35~75	X = 75~100
Ti <sub>100-x</sub> V <sub>x</sub>	X = 17~20	X = 20~50	X = 50~75	X = 75~100
回折パターン の特徴	β反射 + ω反射	β反射 + ω反射 + 散漫散乱	β反射 + 散漫散乱	β反射

領域IIのTiNb合金と領域IとIIのTiV合金をそれぞれ350℃と300℃でアニールした。TiNb合金では、回折パターンにアニールによる変化は認められなかった。TiV合金のX=17~23では、ω反射が弱まり散漫散乱が強まった。

### 第3章 超伝導特性

#### TiNb合金の低温比熱

低温比熱の測定結果に基づいて算出したエントロピーから熱力学的諸量を導出し、次のことを明らかにした。

図1に示すように、TiNb合金のT<sub>c</sub>は、Nb濃度50~100at%で9K以上の高い値を示す。特に、Nb濃度50at%近傍では10K近くまで上昇し、極大値をとる。低Nb濃度側では急激に減少する。BCS理論に基づいて得られる熱力学的無次元量  $\Delta C / \gamma T_c$ ,  $H_c^2(0) / \gamma T_c^2$ ,  $2 \Delta(0) / k_B T_c$ ,  $(-dh/dt)_{t=1}$  は超伝導を引き起こしている電子-格子相互作用の強さの目安となるが、これらの量はすべてT<sub>c</sub>が最大となるNb濃度50at%近傍で極大値をとり、純Nbの値よりも大きくなる。従ってこの組成領域のTiNb合金は、Nbよりもやや強い中間的結合超伝導体である。T<sub>c</sub>とデバイ温度Θ<sub>D</sub>を用いてMcMillanの式

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right]$$

から見積られた電子-格子相互作用の強さλも上記の諸量と同様の組成依存性を示す。図1に示すようにλはΘ<sub>D</sub>が低いほど大きくなる傾向を示すが、Θ<sub>D</sub>の低下は散漫散乱(図中、β→ω)の増加に対応している。低Nb濃度側で一旦ω反射が現われ始めると、即ちω相が析出し始めると、

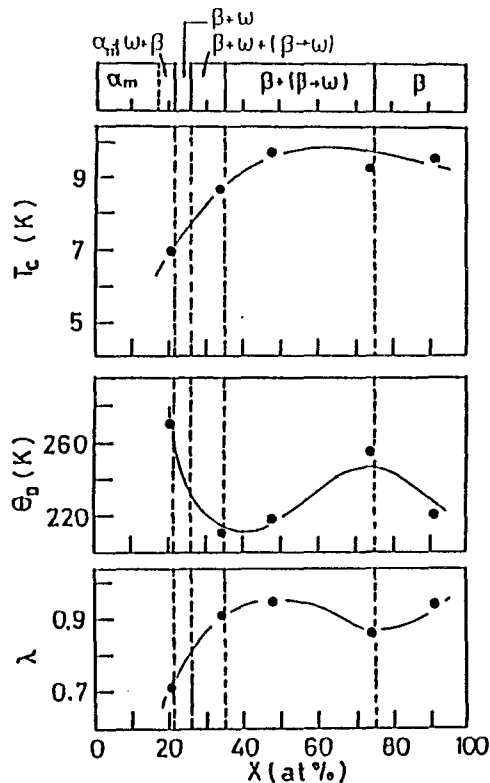


図1 Ti<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub>の非平衡相図(α<sub>m</sub>はマルテンサイト相を示す。ωはω反射を、β→ωは散漫散乱を、βはβ反射を表す。)と超伝導臨界温度T<sub>c</sub>、デバイ温度Θ<sub>D</sub>、電子-格子相互作用の強さλのNb濃度依存性。

$\Theta_D$  は再び高くなる。散漫散乱は  $\beta \rightarrow \omega$  変態の前兆であり母相の bcc 格子が不安定になっている事を示している。従って  $\beta \rightarrow \omega$  変態を引き起こす  $\beta$  母相の格子不安定性が、電子-格子相互作用を強め、中間組成領域で  $T_c$  を上昇させる原因の一つになっていると考える事ができる。

#### 上部臨界磁場

TiNb 合金と TiV 合金について、15T までの高磁場を用いて  $H_{c2}$  を測定した。 $H_{c2}$  の温度依存性は、WHH-Maki 理論によく一致した。解析から次の事が明らかとなった。0 K での  $H_{c2}$  は、Nb 濃度 40at% 近傍で最大約 15.8T となる。TiNb 合金では TiV 合金に比べてスピン-軌道相互作用が強く、これが TiNb 合金の  $H_{c2}$  を高める原因の一つになっている。

### 第 4 章 電気抵抗

TiNb 合金 (Nb 濃度 22~100at%) と TiV 合金 (V 濃度 17~100at%) の急冷試料について、2~280K の温度範囲で電気抵抗の温度依存性を測定した。 $T_c$  以下の温度を含む低温領域の電気抵抗の測定は、 $H > H_{c2}$  なる外部磁場  $H$  を印加して行った。更に幾つかの試料について、低温で磁気抵抗を測定した。Nb または V 濃度が 70at% 以下の試料では、温度  $T_c$  以下で温度の低下と共に増加する新たな抵抗成分が観測される。 $T_c$  における抵抗を  $\rho_0$  とする。図 2 および図 3 に  $H = 15T$  での  $\rho(T)/\rho_0$  を対数温度 ( $\ln T$ ) に対して示す。TiNb 合金では、 $\rho(T)/\rho_0$  は  $\ln T$  にほぼ直線的に変化している。これに対して TiV 合金では、V 濃度 30at% 以上では  $\ln T$  に、30at% 以下ではむしろ  $\sqrt{T}$  に比例する。

異常抵抗の大きさの目安として、温度差 5 K での抵抗の増加分  $\Delta \rho_{5K}$  を取る。図 4 に  $\Delta \rho_{5K}$  と  $\rho_0$  の組成依存性と  $\omega$  相に関する領域区分を示す。異常抵抗は、 $\beta \rightarrow \omega$  変態の兆候である散漫散乱 (図中  $\beta \rightarrow \omega$  で表わす) が観測される領域 III で現われ、 $\Delta \rho_{5K}$  は散漫散乱と  $\omega$  反射 (図中  $\omega$  で表わす) が共に観測される領域 II において最大値をとる。異常抵抗の温度依存性が  $\sqrt{T}$  に従う V 濃度 17~30at% の TiV 合金の  $\rho_0$  は、全て  $110 \mu\Omega\text{cm}$  以上であり、 $\sqrt{T}$  依存性は高抵抗試料に特有のものであると言う事が出来る。

異常抵抗は、次のような磁場依存性を示す。 $\rho_0 < 110 \mu\Omega\text{cm}$  である TiNb 合金では、温度係数  $A$  ( $\rho(T)/\rho_0 \propto -A \ln T$ ) の大きさは、磁場の大きさに依存しない。また電気抵抗は高磁場で飽和する。これに対して  $\rho_0 > 110 \mu\Omega\text{cm}$  である TiV 合金では、高磁場での

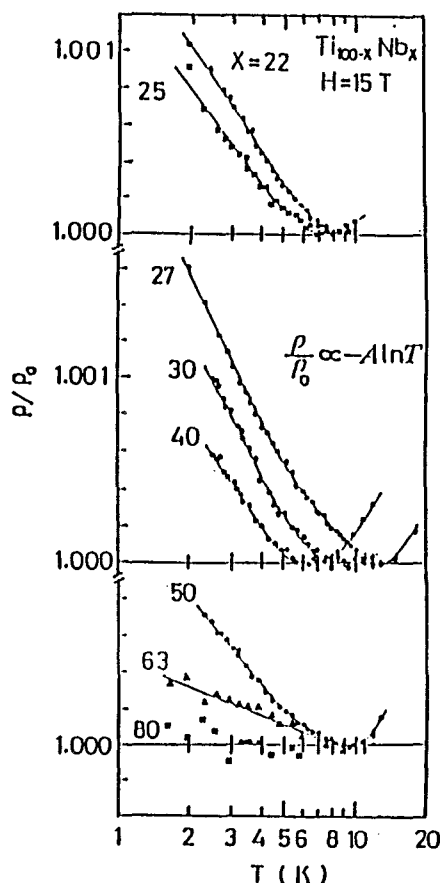


図 2 急冷 TiNb 合金の  $\rho/\rho_0$  の温度依存性。

電気抵抗は $-\sqrt{H}$ に比例する負の磁場依存性を示す。

アニール試料（V濃度17~27at%）の結果を図4に●で示す。 $\rho_0 > 110 \mu\Omega\text{cm}$ のTiV合金をアニールすると、 $\rho_0$ はほぼ $110 \mu\Omega\text{cm}$ 以下に減少した。この時、領域IIの $\Delta\rho_{5K}$ は大きく減少し、温度依存性は $\sqrt{T}$ から $\ln T$ に変化した。更に、負の磁場依存性も消失した。これらのことから、異常抵抗のうちアニールによって減少した分が、 $\sqrt{T}$ 依存性と負の磁気抵抗を担っていたと考える事が出来る。即ちアニール前の試料の異常抵抗は、原因の異なる二つの抵抗成分から成っていたと考えられる。

$\beta$ 相と $\omega$ 相の間では原子が動き易い。第2章で述べた $\beta \rightarrow \omega$ 変態の特徴に基づいて、二相の原子配置間に図5に示す様な二準位系を考えることができる。二つの準安定な状態（ $\beta$ と $\omega$ ）は、エネルギー障壁 $V$ によって隔てられている。低温では、原子はトンネリングによってこの障壁を通り抜けることができるであろう。これによって伝導電子が散乱される時、其れによる電気抵抗は、 $\ln T$ の温度依存性を示し、磁場に依存しない。これは、TiNb合金と低抵抗のTiV合金の実験結果を良く説明する。

$\omega$ 相の析出等によって結晶の不規則性が増すと、電子は空間的に弱く局在するようになる。弱局在効果による電気抵抗の増加は $\rho_0$ が高い程顕著に現われ、その温度依存性は $-\rho_0^2\sqrt{T}$ と表わされる。また外部磁場によって局在は弱められ、その効果は $-\rho_0^2\sqrt{H}$ で表わされる。これらの特徴は、 $\rho_0 > 110 \mu\Omega\text{cm}$ なるTiV合金の実験結果と一致する。更に、実験結果から見積もられる負の磁気抵抗の磁場係数は、弱局在効果から期待されるものと同程度である。以上の結果から、低温での電

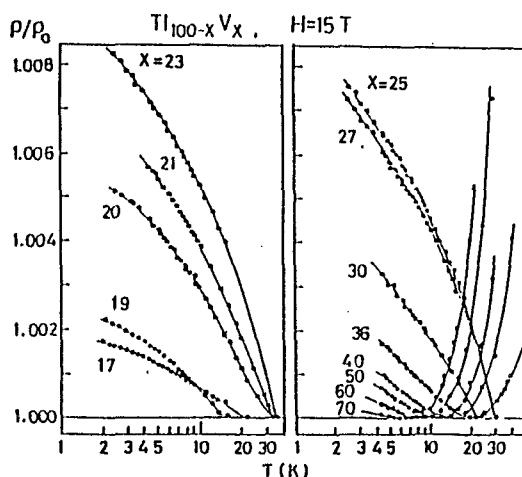


図3 急冷TiV合金の抵抗比 $\rho/\rho_0$ の温度依存性。

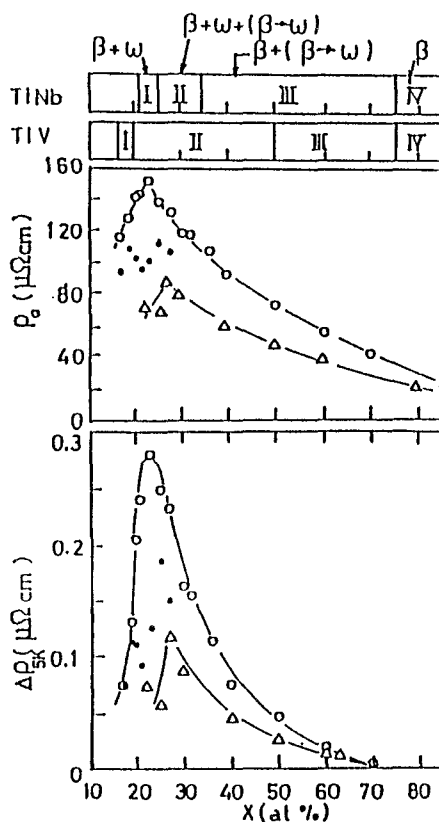


図4 TiNbとTiV合金の非平衡相区分と比抵抗 $\rho_0$ 、抵抗の増加分 $\Delta\rho_{5K}$ の組成依存性、 $\Delta$ は、TiNbの急冷試料を、 $\circ$ と $\bullet$ は、夫々TiVの急冷試料と $300^\circ\text{C}$ で1時間アニールをした試料を表す。

電気抵抗は全体として

$$\rho(T) = C - A \ln T - B \rho_0^2 \sqrt{T}$$

のように表わされる。 $\omega$ 相が析出する全ての試料で、第2項は存在する。 $\rho_0$ が高くなると第3項が優り、 $\ln T$ 依存性よりも $\sqrt{T}$ 依存性が強く現われる。このように二準位系と弱局在効果を考えることによって、TiNb, TiV合金の低温での電気抵抗は定性的に理解できた。

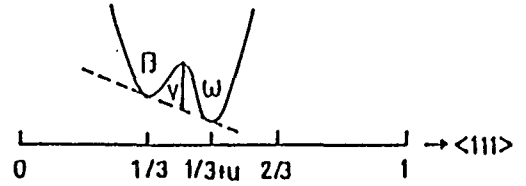


図5  $\beta - \omega$ 間で考えられる二準位系。  
uは原子の変位, Vはエネルギー障壁である。

## 第5章 総括

第2, 3, 4章で得られた結果から, TiNb合金では,  $J_c$ のみならず電子的性質である  $T_c$ ,  $H_{c2}$  及び電気抵抗にも微細構造が強く反映している事が明らかとなった。TiNb合金の基礎物性は,  $\beta$ 母相の不安定性とその結果生ずる $\omega$ 相の析出を考慮することによって初めて理解された。また本研究の結果から, 何らかの微細構造の揺らぎの存在が, 超伝導線材料を探索する時の一つの指針となり得ると指摘することができた。

## 審査結果の要旨

TiNb 合金は、現在最も広く用いられている超伝導磁石用材料である。この優れた実用合金の基礎物性の研究は、今後の超伝導材料の開発に少なからぬ寄与をするものと期待される。しかしながら、TiNb 合金の高い上部臨界磁場  $H_{c2}$  のために、低温物性の研究は進んでいない。超伝導臨界温度  $T_c$  に関しては、 $\beta$  型合金に特徴的な  $\omega$  相の析出が  $T_c$  の低下に関係すると考えられているが、中間組成領域での  $T_c$  の上昇の原因は明らかでない。また  $T_c$  以下の温度領域の電気抵抗については、未だ詳細な報告は無い。本論文では、最高23T の定常高磁場を用いて、低温比熱、上部臨界磁場、電気抵抗の測定を行うと共に、電子線回折法によって合金の微視的構造を観察し、金相学的知見から TiNb 合金の低温基礎物性について研究を行っている。本論文はその成果をとりまとめたもので、全編5章より成る。

第1章は序論である。

第2章では、電子線回折の結果に基づいて、TiNb、TiV 合金の  $\omega$  相生成の組成依存性を明らかにしている。

第3章では、新たに開発した15T 用比熱測定装置を用いて TiNb 合金の低温比熱を測定し、その結果に基づいて、超伝導臨界温度  $T_c$  が最大となる中間組成領域の TiNb 合金は中間的強結合超伝導体であることを明らかにしている。更にデバイ温度の組成依存性と第2章で得られた微視的構造の対応関係から、中間領域で電子-格子相互作用を強めている原因の一つが  $\beta \rightarrow \omega$  変態を引き起こす  $\beta$  母相の格子不安定性にあることを指摘している。 $H_{c2}$  に関しては、 $\omega$  相の析出が比抵抗の増加を通して  $H_{c2}$  の上昇につながっていること、TiNb 合金では TiV 合金に比べてスピン-軌道相互作用が強いことを明らかにしている。

第4章では、TiNb、TiV 合金について最高23T の磁場を用いて低温領域の電気抵抗の測定を行い、その結果、温度の低下とともに増加する特異な抵抗成分を見いだした。この異常抵抗の温度依存性、磁場依存性、組成依存性を第2章で明らかにした微視的構造や比抵抗の大きさとの関係に於いて考察し、更にアニールによる変化を調べることによって、合金が  $\beta \rightarrow \omega$  変態を起こす場合には必ず  $\beta - \omega$  原子配置間の二準位系に起因する電気抵抗が現われること、更に比抵抗が高い場合にはこれに弱局在の効果が重なって現われることを明らかにしている。

第5章は、総括である。

以上要するに本論文は、TiNb 合金の基礎物性が  $\omega$  相の析出と密接に関わっていることを明らかにするとともに、 $\beta - \omega$  変態の存在が優れた超伝導特性を生み出す起因となっていることを示したもので、応用物理学ならびに低温工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。