

Title	新型金属超伝導体MgB ₂ のB-NMRによる研究
Author(s)	石田, 憲二; 小手川, 恒; 北岡, 良雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 115, p. 6-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12510
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

新型金属超伝導体 MgB_2 の B-NMR による研究

基礎工学研究科 石田憲二 (内線6438)、小手川恒、北岡良雄 (内線6435)

E-mail: ishida@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

低温センターだよりの編集者の方から最近発見された MgB_2 の超伝導の研究についての原稿依頼を頂いた。低温センターだよりは、豊中キャンパスでは窒素供給室の机の上におかれており、空の窒素容器がいっぱいになるまでの待ち時間に読まれることが多い。通常、窒素汲みのお役目をおおせつかるのは学部学生や M1 の学生であり、本研究ノートが彼らのこのような「チョットした時間」に興味をもって読んでもらえれば幸いである。

今年 1 月 10 日に仙台で開かれた研究会で青山学院大の秋光教授は MgB_2 が $T_c \sim 40$ K の超伝導体であることを報告した^[1]。私は正月ボケのせいか、はたまたこの会議以前に流れていた「秋光さんは室温超伝導を見つけたらしい」という噂のせいか、発表を聞いた直後はそれほど驚かなかったような気がする。日本の研究者が世界の研究者より 1 ヶ月も前にこの貴重な情報を知るという特別な“お年玉”をもらっておきながら、十分に生かせ切れなかったのが今に思えば非常に残念に思われる。これとは対照的にこの発見に対する日本のマスコミの取り上げ方は大きかった。NHK の 7 時のニュースや、夕刊の 1 面に取り上げられたのは物性研究の中では異例の快挙である。これはこの発見を発表した Nature 誌の“瓶のなかの精霊”^[2] という記事の影響もあると思う。この記事は今回の大発見の物質は実は市販薬品として簡単に手に入る物質であったということを報告しており、特に一般読者が喜びそうな話題である。またこの大発見が研究の初心者学部学生によってなされたということが、この発見があたかも偶然の産物のように受け取れるのにも関係しているのではないであろうか？ この点に関しては、秋光教授は強く否定されている。教授によると、超伝導は最初 Mg-Ti-B の化合物で発見された後粘り強い探索の結果 Ti の濃度を少なくすると超伝導性が上がるということを見出し、超伝導の単相化 MgB_2 の発見に結びついたそうである。近年の超伝導研究のトレンドである電子相関による超伝導機構から考えると多くの人が考えるように遷移金属の Ti が超伝導出現に不可欠と思われるが、そこは怖いもの知らずの学部学生のなせる業、常識にとらわれなかったことがこの発見につながったのだと思う。

随分前置きが長くなったが、我々はこの新型金属高温超伝導体 MgB_2 において ^{11}B -NMR (核磁気共鳴) の実験から調べた。NMR は原子核スピンをプローブとして局所的な電子状態を調べる微視的実験手段であり、用いられる共鳴周波数のエネルギー (mK 程度) が非常に低いため超伝導体の場合ギャップを壊さず調べることが出来るという利点がある。また超伝導の研究の歴史的流れからも、Al の超伝導状態の緩和時間測定は BCS 理論を確立させる重要な実験として知られている。また銅酸化物高温超伝導に

においても d -波超伝導であることや常伝導状態における強い反強磁性相関の存在を明らかにした立役者として、NMR は高温超伝導研究にも多大な貢献をしてきている。

今回の B-NMR の結果を他の超伝導体のものと比較することにより、主に MgB_2 の超伝導対の対称性及び超伝導機構について議論したい。

2. 実験結果

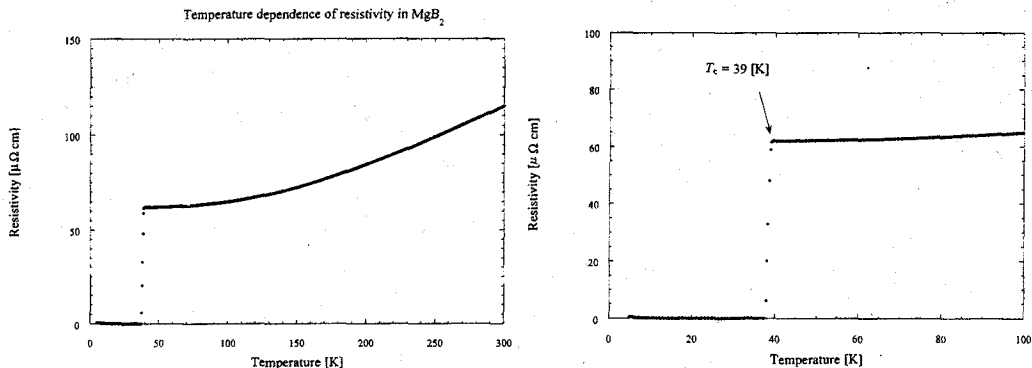


図1 多結晶 MgB_2 の電気抵抗

実験に用いた試料は青山学院大の秋光研究室から論文発表直後に提供頂いた。図1は頂いた試料の電気抵抗の振る舞いである^[1]。電気抵抗は高温まで金属的振る舞いをし、非常に sharp な超伝導転移が39 Kに見られている。通常 NMR は試料を粉末に砕いて実験を行うが、今回は超伝導の劣化を恐れ頂いた試料のまま(ブロック状)で実験を行った。図2は ^{11}B -NMR による核スピン-格子緩和率 ($1/T_1$) を温度 (T)

で規格化した量 ($1/T_1 T$) を示す^[3]。 T_1 は核スピン系がそれを取り囲む電子系とのエネルギーのやり取りを通じて熱平衡状態に戻っていく時間であり、通常緩和時間の逆数である緩和率 ($1/T_1$) を用いて表す。通常金属の場合、 $1/T_1$ はフェルミ面の状態密度の2乗とフェルミ面の熱的ばやけ ($k_B T$) に比例する。したがって金属状態では $1/T_1 T = \text{一定}$ の関係が成り立つ (Korringa 則)。図1に見るように T_c から300 K までの広い温度範囲でこの関係が成り立っている。この結果は図3に示す同程度の T_c を持つ銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO: $T_c \sim 36$ K) とは大きく異なる^[4]。LSCO では

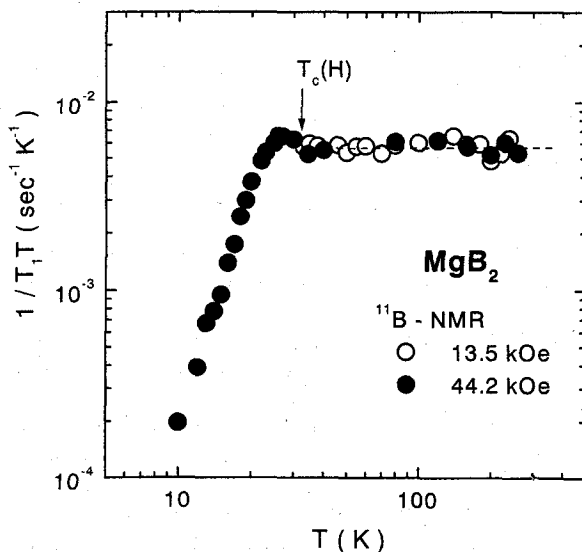


図2 ^{11}B -NMR による $1/T_1 T$ vs. T 。常伝導の値は $H=13.5, 44.2$ kOe、超伝導は $H=44.2$ kOe ($T_c(H) = 29$ K) で測定された。

強い反強磁性相関のため $1/T_1T$ がキュリー-ワイス的振る舞いをしたが、 MgB_2 の $1/T_1T$ の温度依存性からは磁気相関の存在は示唆されなかった。

次に超伝導対の波動関数の対称性について議論する。波動関数の対称性は超伝導の引力と密接に関係している。例えば引力が通常金属超伝導体に見られる電子-格子相互作用の場合、引力は対を作る2つの電子の相対座標が小さいほど大きく広がりも等方的である。(実際は遅延効果のため同一の場所にくることはないのだが)。これを反映して波動関数は等方的な s -波の対称性を持つ。これに対し現在盛んに研究されている強相関電子系超伝導体(銅酸化物超

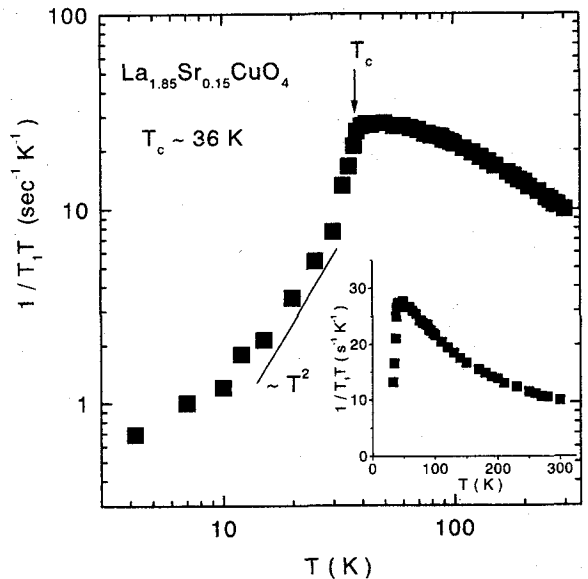


図3 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c \sim 36 \text{ K}$) の Cu-NQR による $1/T_1T$ の温度変化。

伝導体、有機超伝導体、重い電子超伝導体、 Sr_2RuO_4 等) の場合、強い電子間の相互作用のためお互い避けあって対を形成し、その結果相対座標の原点における存在確率はゼロとなる高いエネルギー状態の p -波や d -波の対称性が実現する。この様に超伝導対の対称性の同定は超伝導機構の解明に結びつく重要な実験である。超伝導の対称性は $1/T_1T$ の振る舞いに結びついている。 s -波超伝導体の場合、超伝導特有の干渉効果と超伝導ギャップ端の発散のため T_c 直下で $1/T_1T$ にピーク (NMR 業界? では、発見者にちなんで Hebel-Slichter peak (H-S peak) と呼ぶことが多い) がみられ、その後等方的な超伝導ギャップを反映し指数関数的に減少する。この振る舞いは広く金属の超伝導や金属間化合物の超伝導状態で確認されている。これに対し p や d -波超伝導体の場合、干渉効果は超伝導ギャップの符号変化のためフェルミ面で積分すると消えること、超伝導ギャップが点 (point) や線 (line) の節 (node) をもつためギャップ端での発散が弱くなることが知られている。従って T_c 直下の H-S peak はギャップの大きさによっては完全に消失し、 $1/T_1T$ は T_c 直下から急激に減少し、その後ギャップの node の形を反映して T^2 (line-nodes)、 T^4 (point-nodes) に従って変化する。

果たして今回の MgB_2 の $1/T_1T$ の振る舞いはどうであろうか?

MgB_2 の超伝導状態の $1/T_1T$ は、 T_c 直下に小さな増大が見られその後急激に減少していく。図4に示すアレニウス plot から、超伝導状態の $1/T_1T$ は T^2 より急激な指数関数的な振る舞いであることがわかる。これは典型的な s -波超伝導に見られる振る舞いである。またこの plot による傾きから超伝導ギャップの大きさは $2\Delta/k_B T_c \sim 5$ と通常の BCS 超伝導体の 3.4 より 1.5 倍も大きな値であることがわかった。超伝導状態の緩和率の振る舞いも、H-S peak をもたず line-node を示唆する LSCO の振る舞いと大きく異なっている。超伝導状態の $1/T_1T$ の結果より、 MgB_2 は s 波強結合超伝導体と結論することができる。この結果は p や d 波の対称性を持つ強相関電子系の超伝導と対照的である。

強相関電子系超伝導体では、超伝導転移温度が異なるものの T_c や T_1 の値を規格化すれば、 $1/T_1$ の

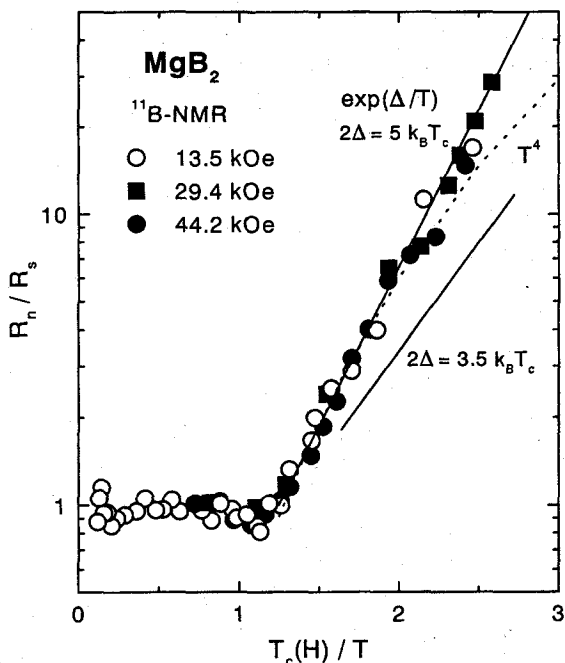


図4 $R_n/R_s \equiv (1/T_c T_n)/(1/T_c T)_{sc}$ と $T_c(H)/T$ とのアレニウスプロット。直線は指数関数の温度依存性。

伝導体や重い電子超伝導体では T_c の同位体効果は大変小さかったが、 MgB_2 では $\alpha \equiv -d(\ln T_c)/d(\ln m) \sim 0.3$ と大きな値を示す^[6]。この結果は MgB_2 においては電子-格子相互作用が超伝導の発現機構と考えられ、超伝導が s -波対称性をもつこととも矛盾しない。また最近の研究ではBの同位体効果がMgに比べ非常に大きいことや、中性子散乱の実験から高い周波数を持ったフォノンが超伝導に重要であるという結果が報告されている^[7]。これらの結果を考え合わせれば、 MgB_2 における高い T_c は軽いB元素とBが形成するグラファイト構造固有の optical フォノンが原因ではないであろうか？

3. 終わりに

緩和率の実験結果が出てすぐ、秋光先生に電話で結果を伝えたところ、「sですか」と

温度依存性に共通の振る舞いが見られることが知られている。この実験結果から、強相関電子系において共通の超伝導発現機構が働いていると考えることができるであろう。高温超伝導体や重い電子超伝導体では、対の引力として強い反強磁性相関がフォノンに代わる有力な候補と考えられ、実際に T_c も見積もられている。これに対し図5に見る様に MgB_2 の $1/T_c T$ の振る舞いは、超伝導ギャップの大きさは異なるものの、同程度の T_c をもつ Rb_2CsC_{60} のものと大変酷似しており^[5]、 C_{60} 系の超伝導と共通性があると考えられる。両物質における共通点としては T_c の同位体効果が挙げられる。同位体効果は通常のBCS超伝導体において見られ、電子-格子相互作用が超伝導の引力になっていることを示す重要な実験的証拠である。先程挙げた酸化物超

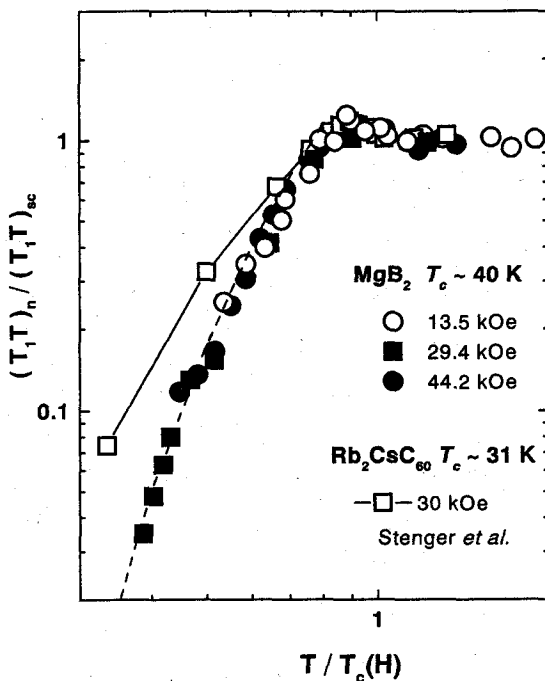


図5 MgB_2 ($T_c \sim 39$ K) と $RbCsC_{60}$ ($T_c \sim 31$ K) における、常伝導の値と $T_c(H)$ で規格化された $1/T_c T$ の温度変化。

がっかりなされた声で言われたような気がする。理学系の超伝導研究者の多くは、BCS機構(通常の電子-格子相互作用)で説明つかない新しい超伝導や、高いエネルギー状態にあるクーパー対固有の新奇な超伝導現象の探索に興味が注がれている。その意味でs波超伝導体では物足りなく思われたのかもしれない。しかし超伝導の応用の立場からはs波超伝導である方がむしろ好都合であるかもしれない。それは異方的超伝導体の場合、クーパー対が高いエネルギー状態であるため僅かな結晶のひずみや不純物によって壊されるからである。この性質は、薄膜や線材への加工や超伝導を用いたデバイス加工には致命的と思われる。薄膜や線材にしやすいs波超伝導でかつ、安価で軽く高い T_c の MgB_2 は超伝導の産業への応用化の切り札的存在ではないであろうか?

最後に余談ではあるが、今回の発見に関して私としてうれしかったことは、この大発見が日本でなされたことである。最近の超伝導研究において、目を見張るような重要な発見が次々と日本でなされている。日本の研究水準の高さは本物であろう。

そろそろ100リットルの容器から窒素があふれ出る頃と思われるので終わりたいと思う。学部学生やMI諸君が「自分も一発当ててやろう」と思って研究に励んでもらえれば執筆の甲斐がある。ひょっとして今日の失敗は明日の大発見につながるかも知れないのだから。

その前に窒素は容器転倒に気を付けてゆっくりと運搬して頂きたい。

本研究は、青山学院理工物理 村中隆弘氏、秋光 純教授との共同実験であり、理論面では播磨尚朝助教授、白井正文助教授に有益な議論を頂いた。最後に、日頃液体Heの供給等で大変お世話になっている浅井攻氏、株喜代次氏をはじめ低温センター豊中地区の方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakazawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] R. J. Cava, *Nature* **410**, 23 (2001).
- [3] H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muranaka, J. Akimitsu, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [4] K. Ishida, Y. Kitaoka, and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn* **58**, 36 (1989).
S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G.-q. Zheng and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 700 (1994).
- [5] V. A. Stenger, C. H. Pennington, D. R. Buffinger and R. P. Ziebarth, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1649 (1995).
- [6] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [7] T. Yildirim, *et al.*, cond-mat/0103469