

学 位 論 文 題 名

 ^{27}Al and ^{11}B NMR Studies of
a Two-Band Superconductor $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ (^{27}Al および ^{11}B 核磁気共鳴法による 2 バンド超伝導体 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ の研究)

学位論文内容の要旨

1911 年、Kamerlingh Onnes により超伝導 (Hg , $T_c=4\text{K}$) が発見されて以来、多くの金属系超伝導体が研究されてきた。しかし、格子振動を媒介とする BCS 超伝導発現機構による転移温度 T_c は、BCS 理論で予言された上限温度、いわゆる 23K の壁を越えることはなかった。一方、1986 年の酸化物超伝導体 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の発見を契機として、 T_c が 150K を超える多くの酸化物高温超伝導体が発見されている。液体窒素温度 ($T=77\text{K}$) で使用可能な超伝導体として応用的な観点からの物質開発がなされるとともに、強い電子相関による新たな超伝導発現機構を解明するための研究が進んでいる。2001 年に軽元素から構成される超伝導体 MgB_2 が発見され、超伝導研究に新たな視点を与えた。金属超伝導体では最も高い $T_c=39\text{K}$ を示す MgB_2 は軽元素から構成されるシンプルな分子構造をもち、応用面からも線材やエレクトロニクス材料として期待されている。微視論的な観点からも軽元素金属化合物における高い T_c を示す超伝導発現機構の解明に興味を持たれている。

MgB_2 ではその結晶構造を反映し、B 原子の p 電子から作られる π バンドと σ バンドが構成される。多くの実験により、2 つの大きさの異なる超伝導エネルギーギャップをもつ超伝導体であることが指摘され、高い T_c の超伝導発現との関連において電子論観点から議論されている。しかしながら、これまでの ^{11}B -NMR の実験では大きな超伝導ギャップの存在を示し、単一バンドによる BCS 描像で理解され、他の実験結果とは異なる結論が得られていた。本研究では、この問題を理解するために、 π バンドを強く反映する Mg サイトでの NMR の重要性に着目した。B サイトでは σ バンドが支配的であり、Mg サイトでは π バンドが支配的であることがバンド計算等で示されている。超伝導ギャップの現れ方はサイトにより異なるのであれば局所的な電子状態密度を選択的に検出することが重要である。

本研究では、Mg 核の NMR は困難なため、このサイトに NMR 可能な核種を置換することで Mg サイト局所的電子情報を得ることを試みた。具体的には、NMR 観測に最も適した Al 原子を Mg と置換し ^{27}Al -NMR をおこなう。Al は Mg に対し価数電子が一個多く、Al 置換により各バンドに電子を注入することになり、バンドに対する電子ドーピング効果の知見を得ることが出来るので、高い T_c を示す MgB_2 の超伝導発現機構の解明に重要な知見を得ることが出来る。

試料、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ 、はローマ大学 (イタリア) のグループの協力を得て作製した。45% の Al 置換までの幾つかの濃度の良質の試料に対して、磁化測定、パルス NMR 法により ^{27}Al および ^{11}B -NMR

の測定を行った。NMR のナイトシフト、核スピン-格子緩和率、 $1/T_1$ は局所的な準粒子状態を反映する量であり、超伝導状態を微視的に調べる事が可能である。

まず、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ の磁化測定によりバルク超伝導特性を調べた。 T_c は Al 置換により減少し、 $x=0.6$ 付近で超伝導が消失する。高磁場 $H=9.4\text{T}$ のもとで正常状態での NMR 測定を行った結果、Al 濃度の増加とともに Al と B サイトとともに局所状態密度の減少が観測された。これらの Al 置換による変化は σ バンドへの電子ドーピングによる効果で説明される。さらに低磁場での NMR をおこない、超伝導相への転移温度直下近傍で T_1 の測定をおこなった。 $x=0.16$ の試料では Al サイトでは T_c 直下での $1/T_1$ の増加と、低温領域で指数関数的な減少が観測された。その温度変化は $2\Delta/kT_c=1.6$ 程度のギャップの大きさであり、 π バンドギャップが主に寄与していると考えられる。一方 $x=0.16$ 試料での B サイトの $1/T_1$ の温度変化はあまり顕著に見られず、B サイトの超伝導ギャップが大きく抑制されたと思われる。 MgB_2 における B サイトでは $1/T_1$ は指数関数での減少から $2\Delta/kT_c=5$ 大きなギャップの存在が示されているので、Al ドーピングにより σ バンド超伝導ギャップが大きく抑制されていることが結論される。

このように本研究では、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ 試料を作製し、B サイトのみならず、Mg サイトの局所的電子状態の知見を得ることにより、微視的な観点から大きな超伝導ギャップの (σ バンド) と小さな SC ギャップ (π バンド) の 2 ギャップモデルで説明できることを示した。また、電子ドーピングにより σ バンドの状態密度が減少することを示し、高温超伝体 MgB_2 における超伝導発現機構の解明に寄与した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 熊 谷 健 一
副 査 教 授 網 塚 浩
副 査 准教授 北 孝 文
副 査 准教授 河 本 充 司

学 位 論 文 題 名

^{27}Al and ^{11}B NMR Studies of a Two-Band Superconductor $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$

(^{27}Al および ^{11}B 核磁気共鳴法による 2 バンド超伝導体 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ の研究)

2001 年に軽元素から構成される超伝導体 MgB_2 が発見され、超伝導研究に新たな視点を与えた。金属超伝導体では最も高い $T_c=39\text{K}$ を示す MgB_2 は軽元素から構成されるシンプルな分子構造をもち、微視論的な観点から軽元素金属化合物における高い T_c を示す超伝導発現機構の解明に興味を持たれた。 MgB_2 ではその結晶構造を反映し、B 原子の p 電子から作られる π バンドと σ バンドから構成される。多くの実験により、2 つの大きさの異なる超伝導エネルギーギャップをもつ超伝導体であることが指摘され、高い T_c の超伝導発現との関連において電子論観点から議論されている。しかしながら、これまでの ^{11}B -NMR の実験では大きな超伝導ギャップの存在を示し、単一バンドによる BCS 描像で理解され他の実験結果とは異なる結論が得られていた。

申請者はこの問題を理解するために、 π バンドを強く反映する Mg サイトでの NMR の重要性に着目した。B サイトでは σ バンドが支配的であり、Mg サイトでは π バンドが支配的であることがバンド計算等で示されている。超伝導ギャップの現れ方がサイトにより異なるのであれば、局所的な電子状態密度を選択的に検出することが重要である。

しかしながら Mg 核の NMR は困難なため、本研究ではこのサイトに NMR 可能な核種を置換することで Mg サイト局所的電子情報を得ることを試みた。申請者は、NMR 観測に最も適した Al 原子を Mg と置換し ^{27}Al -NMR をおこなった。Al は Mg に対し価数電子が一個多く、Al 置換により各バンドに電子を注入することになり、バンドに対する電子ドーピング効果の知見を得ることが出来るので、高い T_c を示す MgB_2 の超伝導発現機構の解明に重要な知見を得ることが期待される。

まず、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ 試料の磁化測定によりバルク超伝導特性を調べ、 T_c は Al 置換により

減少し、 $x=0.6$ 付近で超伝導が消失することを明らかにした。高磁場 $H=9.4\text{T}$ のもとで正常状態での NMR 測定を行った結果、Al 濃度の増加とともに Al と B サイトでともに局所状態密度の減少が観測され、Al 置換による変化は σ バンドへの電子ドーピングによる効果で解釈した。さらに、低磁場での NMR により、 $x=0.16$ の試料では Al サイトでは T_c 直下の $1/T_1$ の増加と、さらに低温で指数関数的な減少が観測された。その温度変化から $2\Delta/kT_c=1.6$ 程度の超伝導ギャップが得られ、 π バンドギャップに主に寄与していると考えられる。一方、 $x=0.16$ 試料での B サイトの $1/T_1$ の温度変化はあまり顕著に見られず、B サイトでは超伝導ギャップが大きく抑制された。MgB₂ における B サイトでは $1/T_1$ は指数関数での減少から $2\Delta/kT_c=5$ 大きなギャップの存在が示されているので、Al ドーピングにより σ バンド超伝導ギャップが大きく抑制されていることが結論された。

このように本研究では、Mg_{1-x}Al_xB₂ 試料を作製し核磁気共鳴法の実験的研究をおこない、B サイトのみならず Mg サイトの局所的電子状態の知見を得て、微視的な観点から、高い T_c を示す MgB₂ の超伝導特性が大きな超伝導ギャップ (σ バンド) と小さな超伝導ギャップ (π バンド) からなる 2 ギャップモデルで説明できることを示した。また、Al ドーピングにより σ バンドの状態密度が減少するなど電子ドーピングの効果の知見を得て、高温超伝体 MgB₂ における超伝導発現機構の解明に寄与した。

これを要するに、著者は、新超伝導体 MgB₂ について核磁気共鳴の観点から 2 つの超伝導エネルギーギャップ存在に関する新知見を得たものであり、超伝導発現機構の解明に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。