科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23年 5月 25日現在

機関番号:11301 研究種目:基盤研究(C) 研究期間:2008~2010 課題番号:20540343 研究課題名(和文) ニホウ化物超伝導体の渦糸状態の研究-多ギャップ効果により発現する 新渦糸相図探索-

研究課題名(英文) Study of vortex state in magnesium diboride superconductors -A vortex matter phase diagram originating from two superconducting gap

研究代表者 野島 勉 (NOJIMA TSUTOMU) 東北大学・金属材料研究所・准教授 研究者番号:80222199

研究成果の概要(和文):2種類の超伝導ギャップ(電子対)を持つ MgB2の渦糸相図(磁場中 超伝導状態図)およびその不純物効果を研究した。銅酸化物超伝導体で統一的に観測されてき たものと同様な渦糸相転移に加え、この系特有の渦糸状態転移と渦糸相図の不純物による変調 効果を見出した。またポイントコンタクト法によるトンネル効果測定により、MgB2の関連物 質 Ba(Fe0.93C00.07)2As2の2つの超伝導ギャップエネルギーの観測に成功した。

研究成果の概要(英文): We studied the vortex matter phase diagram in MgB₂, which has been known as a typical two-gap superconductor, and the impurity effect on it. In addition to clarifying the universal characteristics of vortex phase transitions, which have been remarkably observed in high- T_c cuprate superconductors, we found a new type of transition in the vortex state and a modulation of the phase diagram due to Al substitution, which were considered to be peculiar to this system. We also succeeded in measuring the two kinds of gap energies in Ba(Fe0.93C00.07)2As₂, which is related materials of MgB₂.

(金額単位:円) 直接経費 間接経費 合 計 2008年度 2,400,000 720,000 3, 120, 000 2009年度 600,000 180,000 780,000 2010年度 600,000 180,000 780,000 年度 年度 計 3,600,000 1,080,000 4,680,000 総

交付決定額

研究分野:低温物理学

科研費の分科・細目:物理学・物性Ⅱ

キーワード:ホウ化物超伝導体、渦糸相転移、渦糸相図、多ギャップ超伝導、磁気トルク測定、 元素置換効果、ポイントコンタクト

1. 研究開始当初の背景

(1)研究背景

2001 年に青山大学の秋光グループによっ て発見された MgB_2 は、当時、銅酸化物高温 超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度 T_c (= 39 K)を持っていたため、その超伝導機構に関 する研究が盛んに行われてきた。その結果、 この物質は一般的な超伝導体とは異なり、2 つのホールおよび電子軌道(2次元的 σ バンド と3次元的 π バンド)からそれぞれ独立に発 生する2種類の超伝導ギャップ Δ_{σ} 、 Δ_{π} (Δ_{σ} > Δ_{n})をもつ特殊な超伝導体であることがわか り、この事実は「多ギャップ超伝導」という 観念を広く認識させるに至った。 一方、MgB2 は比較的大きな異方性や GL パラメータを持つ典型的な第二種超伝導体 であることから、渦糸系は熱揺らぎの効果を 受けやすく、銅酸化物超伝導体で顕著に観測 されるような、渦糸系相転移も興味ある研究 対象となっていた。しかし当時 MgB2の渦糸 相図についてはあまり多くの事はわかって おらず、かつ渦糸相図の研究に2ギャップと いう観念はほとんど考慮されていなかった。

(2)動機

本研究代表者らは、MgB2の発見直後から この良質単結晶の磁化特性や異方性の温度 磁場特性を調べ、単一ギャップのみを考慮し た一般的な現象論では説明できない実験結 果を報告してきた。超伝導体の磁化の起源と なる渦糸は常伝導コアとその周りを回転す る超伝導電流渦からなり、どちらのサイズも 超伝導ギャップの大きさに依存する。よって 観測されている磁化は2つのギャップの相 対的変化を反映していることになる。そこで まだ明らかになっていない MgB2の渦糸相図 には、これまでに報告例のない2ギャップの 性質が隠れているのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、MgB₂および Mg_{1-x}Al_xB₂ の良質単結晶を用いて、

(1) 多ギャップであるがゆえ現われる新しい 渦糸状態やその相転移を探索しその機構を 解明すること、

(2) ギャップの磁場依存性を不純物(Al) により変化させ、この渦糸状態を制御すること、である。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、(1)MgB₂お よび Mg_{1-x}Al_xB₂の詳細な渦糸相図の作成と (2)各相における超伝導ギャップの直接測定 の両方が必要となる。

(1) 渦糸相図は、磁化 Mの温度 T・磁場 H依 存性を詳細に測定することにより決定した。 特に本研究では、測定試料が小さいため(100 ×100×50 um³程度)、原子間力顕微鏡(AFM) 用のカンチレバーの先端に試料を張り付け、 磁場を磁化容易軸(MgB2の場合は c 軸)か ら傾けて印加することにより、発生した磁気 トルク**τ**(=**M**×**H**) を同じくカンチレバー に蒸着したピエゾ抵抗により検出し、磁化を 観測するといった特殊な方法を採用した(図 1(a)参照)。この方法では*H*>1Tで10⁻⁸ emu 以下といった高精度が得られる。さらに渦糸 ピニングによる M(H, T) ヒステリシスが相転 移の観測を阻害する場合、渦糸 Shaking 法を 用いて、ピニングの効果を消去した。これは 印加した直流磁場に小さなAC磁場Haを(10



図 1 (a)トルク*τ*測定の概念図と(b)作製したト ンネル測定ユニット.

-20 Hz) 重ねることにより渦糸を局所的に振動させ、ピニング位置から熱力学的平衡位置 へ緩和させる方法であり、本研究期間中に新たに開発した。

(2) 超伝導ギャップの観測には、ポイントコ ンタクト法によるトンネル効果測定を試み た。本研究では新たなトンネル測定ユニット を、ピエゾポジショナー、ピエゾローテータ を用いて作製した(図1(b))。この装置は、 低温で磁場方向と試料-ポイントコンタク ト針(PtIrやAu)間の距離を室温に取り出 すことなく自由に変化できる特徴を持つ。

4. 研究成果

(1)MgB2単結晶の渦糸相図の決定

 MgB_2 良質単結晶の (H)の温度変化を様々 な磁場方向 θ (ここで θ は H方向と c軸のなす 角度) について詳細に測定することにより、 この系の渦糸相転移現象を明らかにした。

図 2 に典型例として $\theta = 60^{\circ}$ での磁化曲線 M(H) (= t(H)/H)の各温度での測定例を示 す。各磁化曲線はヒステリシスが小さく、本 研究で用いた試料が良質であることを示し ている。T > 26 Kの高温領域で超伝導が壊れ る上部臨界磁場 H_{c2} 付近を詳細に測定するこ とにより、図 3 に示すよう、ステップ的な M(H)の変化(微分磁化 dM/dHのピーク)が 磁場 H_m において観測され、これが渦糸融解 一次相転移の発見の証明となった。同様な変



図 2 MgB₂ 単結晶の磁化曲線の測定例 $(\theta = 60^\circ, \text{ Shaking 磁場なし}).$



図3 MgB2単結晶の渦糸格子融解の測定例.

化は 33 K > T > 26 K のすべての温度範囲 で観測された。

温度の下降とともにこの磁化のステップ は T < 25 K でヒステリシスピークに変化す る (図 2)。図 4 に θ = 70°、T=16 K におけ るピーク近傍での通常の M(H)曲線、渦糸 shaking 法を用いて熱平衡状態にした M(H) 曲線およびその dMdH 曲線の例をそれぞれ 示す。このヒステリシスピークは近年、渦糸 格子相から渦糸グラス相への秩序-無秩序 一次相転移を反映したものであるという予 測がなされるようになっていた。実際、図 5 に示すよう熱平衡条件に近い可逆的な M(H) では、ピーク磁場 H*でステップ状の変化

(dM/dH のピーク)が観測され一次相転移がおこっていることを見出した。図4でさらに $注目したいのは、<math>H^*$ より少し高磁場側の不可 逆磁場(磁化のヒステリシスがなくなる磁 場) $H_{\rm trr}$ で dM/dHステップが観測されるこ とである。これは $H_{\rm trr}$ で二次の相転移、つま り渦糸グラス融解転移が起こっていること を意味する。このような2つの相転移はT < 25 K のすべての温度範囲、すべての θ 、にお いて観測された。

図5に本研究で得られた渦糸(H-T)相図



図 4 秩序-無秩序転移 H*と渦糸グラス融 解転移 Hgの測定例 (θ = 70°).



図5 MgB₂単結晶の渦糸相図 ($\theta = 70^{\circ}$).

($\theta = 70^{\circ}$ の場合)を示す。他の θ でもほぼ同様な結果が得られた。渦糸格子融解線 $H_m(T)$ 、渦糸グラス融解線 $H_g(T)$ 、秩序-無秩序転移線 $H^{*}(T)$ といった渦糸系特有の3つの相転移線の存在を明瞭に示すことができた。これまでこの3つの相転移線が明瞭に観測された例は銅化物超伝導体を除いてはなく、 MgB_2 では国内外を含め始めての観測例となる。

33 K 以上の高温域では、相転移線は消失している。後の述べるよう、相転移が観測される温度・磁場領域は、2 種類のギャップのうち、大きな σ バンドからの超伝導ギャップ Δ_{σ} のみが主成分となる領域であると考えられる。よってこの相転移線の消失は、 T_{e} 近傍および低磁場でその寄与が大きくなる π バンドからのギャップ Δ_{π} の影響かも知れない。理論的考察も含め今後の課題である。

(2)MgB2単結晶の渦糸相転移における過冷却 現象と多ギャップ効果の発見

(1)での M(H)による研究では渦糸相図上に、 多ギャップの効果を見出すことができない。 もしこの効果がクロスオーバ的に現れるも のであれば、測定時に常に渦糸が移動する M(H)では観測が難しい。そこで、渦糸系への 刺激の少ない一定磁場中での磁化の温度依 存性 M(T)測定を行い、下記のような、この 系特有の2ギャップ効果を発見した。

図 6に θ =70°の各磁場での M(T)の測定例 を示す。測定は5Kまでゼロ磁場中冷却の後、 (i)磁場を印加して温度を T_c 以上まで上昇、(ii) 磁場中で温度を下降、(iii)再び T_c 以上まで温 度を上昇、という過程で測定した。図 5 中の $H_g(T)$ や $H^*(T)$ が観測される高磁場領域(θ = 70°では H > 2.9 T)で新たな M(T)のふるま いが発見された。M(T)は(ii)の過程で温度の 下降とともに $H_g(T)$ 上の温度 T_g 以下になると (i)や(iii)のものより離れほぼ一定値をとり、 その後 $H^*(T)$ 上の温度 T^* (図中点線)では相 転移を起こさず、代わりにある特徴的温度 T_2 * (< T^*)で (i)や(iii)の M(T)へ向けての急



図 6 MgB_2 単結晶の M(T)曲線の測定例 (θ = 70°).



図 7 MgB2単結晶の磁化曲線の 1 バンド GL モデルによるフィッティング例.

激な飛び(フラックスジャンプ)を示す。こ の現象は **T***以下で渦糸グラス相(無秩序相) の過冷却現象がおこり、それが **T**₂*で急激に 熱平衡状態(渦糸格子相(秩序相))に飛び 移る現象と解釈できる(実際渦糸 shaking 法 を用いて測定すると、ヒステリシスはなくな る)。しかしこのような大きなフラックスジ ャンプを伴う渦糸系の過冷却はこれまで報 告例がほとんどなく、かつ **T**₂*は温度の下降 速度にもよらないばかりか、試料にもよらな いことも見出した。よって図 6 で観測された 現象は MgB₂に固有の効果である。

 T_2 *での M(T)の飛びが 2 ギャップの出現と どう関連するか調べるため、図 2 で調べた M(H)をさらに解析した。図 7 に示すよう、 渦糸 shaking 法により熱平衡に近付けた M(H)曲線は H_{c2} 近傍の高磁領域では、1 ギャ ップを仮定した GL モデル (図中赤の実線) でうまくフィッティングできるが、ある磁場 H_a を境に徐々にこのモデルから離れていく。 これは高磁場で主な寄与をしていた σ バンド の超伝導に π バンドギャップ Δ_{π} の寄与が現れ 始めたことを意味する。

上記のように求めた $T_2^*(H) > H_d(T) > H_T$ 相図上にプロットすると (図 8)、両者はほぼ 同様な位置にあることがわかる。これより温



図8 MgB2単結晶の渦糸相図上への過冷却 転移温度 T_2 * $c\pi/\gamma$ ド超伝導の臨界磁場 H_d のプロット ($\theta = 70^\circ$).

度磁場の下降に伴う4_nの出現が、渦糸グラス の過冷却状態から渦糸格子相へ転移のトリ ガーになっていることがわかった。このよう な多ギャップの効果が渦糸系の変化に現れ た例はこれまでになく、この発見も本研究の 大きな成果の一つと言える。

図 8 中の低磁場領域(1 T 近傍)では、 M(T,H)の両方に D*で観測されたものとは 違う小さな異常が観測されている。これは、 Δ_{π} の寄与のさらなる増大に起因する渦糸格 子の回転に関連するものであると考えられ るが、今後詳しく検証する必要がある。

(3)Al 置換効果

渦糸相図への不純物効果

通常の1ギャップ第二種超伝導体では、不 純物 (disorder) の増加とともに、H_{c2} が上 昇し、かつ H*と Hc2 で囲まれる渦糸グラス 相(無秩序相)の領域は広がる。これらは不 純物散乱によって超伝度電子対のコヒーレ ンス長 ξ が短くなること(H_{c2} は ξ^2 に反比例) と不純物による渦糸ピニングにより渦糸グ ラス状態が安定になるたことで理解できる。 しかし MgB2の場合、Mg サイトを Al で置換 した $Mg_{1-x}Al_{x}B_{2}$ では、x の増加とともに T_{c} で規格化した温度で比べた Hc2 は変化しない (HI/c)か、むしろ減少する(HLc)ことが 知られ、本研究でも $Mg_{1-x}Al_xB_2$ (x = 0.12, 0.21) 単結晶を用いた M(H)測定より同様な 結果が確認された。これは Mg 面と B 面から 構成される MgB2 中において Hc2 は B 面内に 2次元的とどまる**σ**バンドからの超伝導ギャ ップによって決まり、Al 不純物の影響を受け ないと考えれば、2ギャップ効果としてうま く説明できる。

一方、Mg 面を横切る 3 次元的 π バンドは Al による不純物散乱の効果を受け、これが $H_{c2}(T)$ 線以下の渦糸相図に通常とは逆の変調 を起こすことを新たに見出した。図 9 に x =0.12 の場合の $\theta = 60^{\circ}$ における渦糸相図の測



図 9 $Mg_{0.88}Al_{0.12}B_2$ 単結晶における渦糸相 図 ($\theta = 60^{\circ}$).

定例を示す。Al ドープ試料では、測定精度の 範囲内で秩序-無秩序転移 H*(T)のみしか観 測されなかった。さらに注目したいのは図 5 (x = 0) と比べ H*と Hc2 で囲まれる渦糸グ ラス相(無秩序相)の温度領域が相対的に狭 くなっていることである (x = 0.21の試料で は測定の範囲内で H*(ピーク効果)は観測 されなかった)。図5と図8を比べてわかる ようにこれまで x = 0の試料で観測された 3 種類の渦糸相転移はσバンドからの超伝導ギ ャップが主な寄与をする温度・磁場領域のみ で観測されてきた。Al をドープすることによ りπバンド超伝導の実質的な Hc2 (ここでは図 8 の T₂*(H)や H_d(T)上の磁場) が上昇し、σ バンド超伝導が主となる領域を狭めた(x = 0.21 ではほとんどの温度磁場領域がΔ_gとΔ_π の混合する領域になった)と考えれば、実験 結果をうまく説明できる。ただしなぜπバン ド超伝導が現れると渦糸系の相転移が観測 されなくなるのかは未だ不明である。4(1)の 33K以上の高温・低磁場領域で渦糸相転移が 観測されないことと関連すると予想される。 今後さらなる理論的考察が必要である。

②渦糸ピニングへの効果

 $Mg_{1*x}Al_xB_2$ (x =0, 0.12, 0.21)の $M(\theta, H)$ を詳細に調べることにより、Al 置換によって θ = 90°付近のピニング力のみが急激に大き くなることを発見した。これは、この物質の 層状構造に起因するピニング効果に見える が、Al 置換により異方性は逆に小さくなるの で、それでは説明不能である。上記 4(3)①と 同様 Al 置換により π バンド超伝導が強くなる ことによる効果と考えられるが詳細はわか っていない。

(4) 関連物質 Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂の異方性パ ラメータの導出

本研究を始めた2008年から2009年にかけ て鉄砒素系超伝導が数多く発見され、この一 連の超伝導体も MgB₂と同様多ギャップ超伝 導体であることが指摘されていた。本研究者 は東京大学の為ヶ井グループとの共同研究 により、Ba(Fe0.93C00.07)2As2単結晶($T_c = 23$ K)の提供を受け、その多バンド的効果を磁 気トルク t測定から導出される異方性パラメ ータ γ の磁場依存性によって検出することを 試みた。MgB₂とは対照的に γ は 20 K 以上の 測定範囲ではほとんど 3 ~ 3.5 の値で磁場依 存しない。この系では 2 つのバンドの異方性 があまり変わらないか、測定範囲が T_c 近傍で あるため 2 つのバンドが混成していると考察 される。より低温での測定は大きなピニング の効果により実現できなかった。今後よりク リーンな結晶を用いた研究が待たれる。

(5)超伝導ギャップ測定①装置開発

本研究では図8に示されるような渦糸状態 における2ギャップの効果を超伝導ギャップ の直接測定からも確認するため、ピエゾ素子 を用いたポイントコンタト型トンネル測定装置 を開発した。従来型超伝導体NbとAuを使った 試験では、報告例とよく一致する超伝導ギャップ を反映した電流電圧(*I-V*)特性、およびトンネ ルコンダクタンス(d*IdV*-*V*)特性の温度変化を 測定することに成功した。

②関連物質 Ba(Fe0.93Co0.07)2As2 の超伝導ギャップ測定

本研究の目的であるの MgB_2 のトンネルコ ンダクタンスによる超伝導ギャップ測定は 期間内に到達されなかった。試料が小さい (100×100×50 μ m³) ことに起因する正常表 面(へきかい表面)出しの失敗が原因と考え られ、今後の課題となる。一方、 MgB_2 の関 連物質である $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ 単結晶っ を用いて2つの超伝導ギャップ構造を観測



図 10 Ba(Fe0.93C00.07)2As2 単結晶のトンネ ルコンダクタンスと BTK 理論によるフィッ ティング (実線). α , Δ s,L, Z, Γ はフィッテ ィングパラメータで、それぞれ 2 つのギャッ プの重み, 超伝導ギャップエネルギー,トン ネルバリアエネルギー,ブロードニングパラ メータである.

することに成功した。図10に探針としてPtIr 合金を用いて測定した T=1.7 K での dId V-V特性の測定例を示す。これをBlonder-Tinkham-Klapwijk (BKT) 理論を用いてフィットすること により 2.2 - 2.5 meV と 7 - 8 meV の2種類のギ ャップエネルギーを導出できた。今後、実験方法 をさらに工夫することにより MgB₂ の2つの超 伝導ギャップも観測できるものと考えられ る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

- ①<u>T. Nojima</u>, Y. Honda, Y. Nakajima, T. Tamegai, Superconducting anisotropy in single-crystalline Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂ near T_c, Physica C, 査読有, Vol. 470, 2010, pp.S813–S814
- ②M. Chotoku, <u>T. Nojima</u>, A. Ochiai, H. Aoki, H.-G. Lee, S.-I. Lee, Anomalous flux jump and supercooling phenomenon around the order-disorder transition in MgB₂ single crystals, Physica C, 査読有, Vol.469, Issues 15-20, 2009, pp.1132-1135
- ③<u>T. Nojima</u>, K. Takahashi, M. Chotoku, A. Ochiai, H. Aoki, H.-G. Lee, S.-I. Lee, Observation of magnetization step at order-disorder transition in MgB₂ single crystals, Physica C, 査読有, Vol.469, Issues 15-20, 2009, pp.1055-1058
- ④<u>T. Nojima</u>, M. Chotoku, K. Takahashi, H.-G. Lee and S.-I. Lee, Intrinsic pinning effect and its enhancement by Al substitution in MgB₂ single crystals, Journal of Physics: Conference Series, 査 読有, Vol.150, 2009, pp.052190(1-4)
- ⑤<u>T. Nojima</u>, K. Takahashi, M. Chotoku, A. Ochiai, H. Aoki, H.-G. Lee and S.-I. Lee, Observation of first-order transitions of the vortex lattice in MgB₂ single crystals, Journal of Physics: Conference Series, 查 読有, Vol.150, 2009, pp. 052189(1-4)

〔学会発表〕(計12件)

- 野島<u>勉</u>, MgB2単結晶のH-T相図ー渦糸相転移と多バンド効果ー,第18回渦糸物理国内会議,2010年12月2日,日本原子力研究開発機構システム計算科学センター(東京都)
- ②<u>野島勉</u>,鉄砒素系超伝導体 Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂単結晶の電子異方性,日本物理学会2009年秋季大会,2009年9月 25日,熊本大学
- ③<u>T. Nojima</u>, Phase transitions and a supercooling phenomenon of the vortex matter in MgB₂ single crystals, 12th

International Workshop on Vortex Matter in Superconductors,東京大学山中寮内藤 セミナーハウス(山梨県南都留郡)

- ④<u>T. Nojima</u>, Thermodynamic phase diagram of the vortex matter in MgB₂ single crystals, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Supercondctivity, 2009 年 9月11日、京王プラザホテル(東京都)
- ⑤Y. Honda, Superconducting anisotropy in single-crystalline Ba(Fe0.9Co0.1)₂As₂ near T_c, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Supercondctivity, 2009年9月9日. 京王プ ラザホテル
- ⑥<u>野島勉</u>,磁束 shaking 法を用いた MgB2 単結晶の磁束相転移の観測 II,日本物理学 会第 64 回年次大会,2009 年 3 月 29 日, 立教大学(東京都)
- ⑦<u>野島勉</u>,磁束 Shaking 法を用いた MgB2 単結晶の渦糸相図の研究,第16回渦糸物理 国内会議,2008年12月8日,東京工業大学(東京都)
- ⑧M. Chotoku, Anomalous flux jump and supercooling phenomenon around the order-disorder transition in MgB2 single crystals, The 21st International Symposium on Superconductivity, 2008年

10月28日, つくば国際会議場 (つくば市)

- ⑨<u>T. Nojima</u>, Observation of magnetization step at order-disorder transition in MgB₂ single crystals, The 21st International Symposium on Superconductivity, 2008年 10月28日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑩長徳峰美, MgB2単結晶における渦糸相転
 移-熱平衡磁化の温度依存性からの観測-,
 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9
 月 21 日, 岩手大学上田キャンパス(盛岡市)
- ①<u>T. Nojima</u>, Observation of first-order transitions of the vortex lattice in MgB₂ single crystals, 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008年8月12日, RAI Conference Center (オランダ・アムステルダム市)
- ①<u>T. Nojima</u>, Intrinsic pinning effect and its enhancement by Al substitution in MgB₂ single crystals, 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008年8月11日, RAI Conference Center (オランダ・アムステルダム市)

6. 研究組織

(1)研究代表者
 野島 勉 (NOJIMA TSUTOMU)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号:80222199