

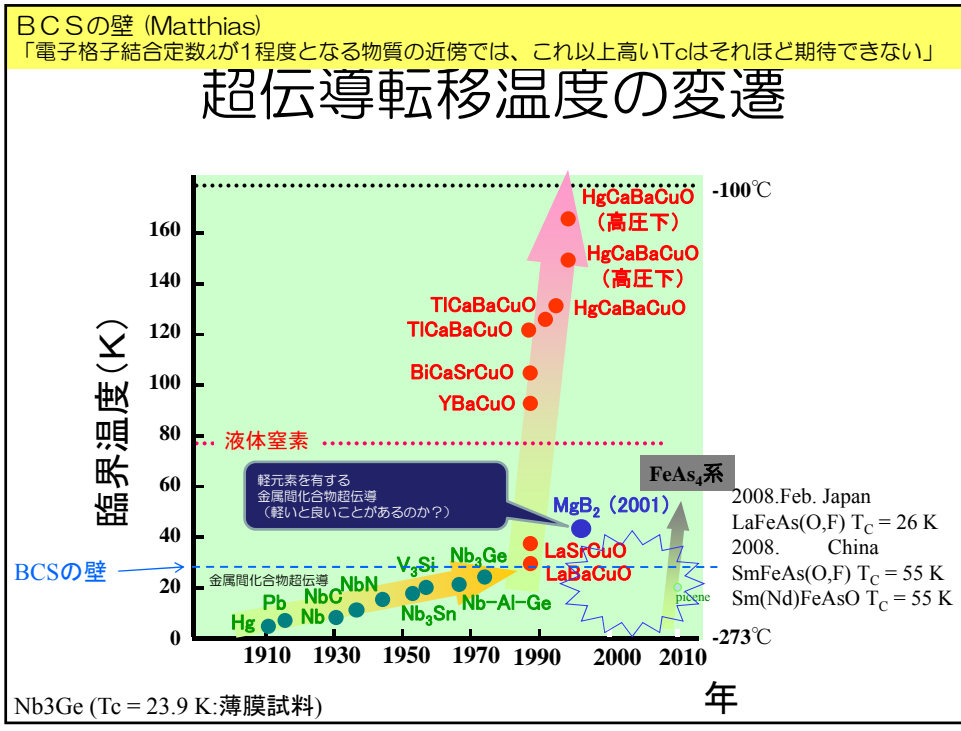
# 量子物性特論（第6回目） 12/22

## MgB<sub>2</sub>について

Tcが高くて、線材加工が容易な夢のような物質


## Outline / H27

- 超伝導発見の歴史 (12/8)
- 超伝導の未来 (エネルギー問題, 世界的ネットワーク構築< 電力, 物流>, 医療, デバイス) (12/8)
- 超伝(電)導が夢を抱かせる社会情勢の認識 (12/8)
- 超伝導のしくみ (基本概念) (12/15)
- 実用化段階の超伝導体  
(酸化物高温超伝導体 (12/15, 22), MgB<sub>2</sub> (12/22))
- FET超伝導? (疑惑と最新研究) (1/12)
- 室温超伝導探索  
有機超伝導体(1/12), 酸化物高温超伝導体(1/12), フラーレン系(1/19), グラファイト系(1/19), CNT (1/19), ピセン (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) (1/19), C(diamond)/Si系(1/26), Co系, Fe系超伝導(1/26), 高圧力印加(2/9), laser cooling (2/9), セメント(2/9)
- 期末試験(2/16)



### 軽いとなぜ良いか?

## BCS理論



Bardeen Cooper Schrieffer  
Nobel Prize (1972)

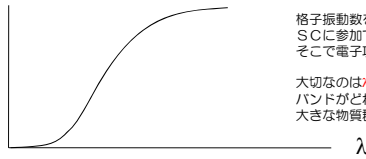
**弱結合**  $N(0)V \ll 1$   
 $T_c = 1.14 \langle \omega \rangle \exp[-1/N(0)V]$

$\omega$ : characteristic phonon frequency ( $\propto$  Debye temp.)  
 $N(0)$ : density of states at the Fermi level  
 $V$ : net electron-electron interaction

**強結合**  $N(0)V \gg 1$   
 McMillan方程式  $\lambda$  が1.5以下までOK  
 $T_c \sim \langle \omega \rangle \exp[-(1+\lambda)/\lambda]$ ,  $\lambda = N(0) \langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$   
 参考)  $\lambda$ の値: Pb:1.55, Sn:0.72, Hg:1.60, Nb:0.98

**BCSの壁**  $T_c$

合金系では30-40Kとされている。



$\lambda$

格子振動数を大きくするとたくさんの電子がSCに参加できる。しかし、格子項が増える。そこで電子項の利得を大きくする必要がある。

大切なのは、(イオンが動いた時に電子のバンドがどれだけ変形するかを表す。)の大きな物質群をつくること。

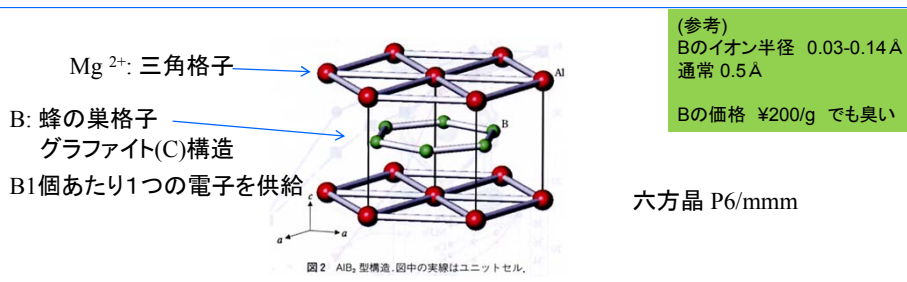
# 高圧力下における超伝導探索

元素周期表  
Periodic Table of the Elements  
自然も暮らしもすべて元素記号で書かれている

一家に1枚の元素周期表

## MgB<sub>2</sub>

\*実は、1950年代から良く知られており、試薬として販売されていた。



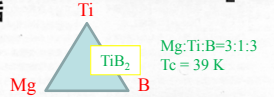
### 作成方法

粉末Mg(99.9%)と粉末B(99%)を  
1:2の割合でドライボックス中で混ぜる。  
その後、アルゴン雰囲気中(196MPa)で  
973Kで10時間熱処理する。

1970 Cooper : NbB<sub>2.5</sub> (T<sub>c</sub> = 3.87 K)  
NbサイトへY置換 → T<sub>c</sub> = 9.3 K  
NbサイトへYb置換 → T<sub>c</sub> = 7 K  
1979 Leyarovska : NbB<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> = 0.62 K)

### エキゾチックなホウ素化合物 MgB<sub>2</sub> の発見秘話

秋光 純



この話は編集委員から与えられたものである。「秘話」といって、さきやかながら「光と影」があり、多少おもしろおかしくなるのはやむを得ない。このような話でいつも話題になるのは、有名な、「二重らせん」である。これは、ワトソン(James Dewey Watson)という天才が、アメリカ人らしく自分の功績を赤線々に告白した本であるが、フランクリン(Rosalind Elsie Franklin)という若くして亡くなった女性に対して若干あけすきに書いており、多くの賛否両論を巻き起こした。

しかし、ここで述べたいのは、凡人の「さきやかなでまこと」にすぎない。ほかの人を傷つけないことではないであろう。初めは実名を出すまいかと思ったが、それでは「秘話」にならないので実名で書くことにした。実名で登場した方、申し訳ありません。

昨年10月24日の朝9時、私が3年生の「固体物理学」の授業に向かおうとしているとき、私の研究室の4年生、永松君が、「先生見てください」とか冷たく口調で言ってきた。彼は、この1か月近くほとんど寝ていないらしく、なんとなく青ざめた顔をしていた。実は、永松君には、4年生の卒業研究のテーマで、Mg-遷移金属-Bの三元系で超伝導を探してみないかと指示していた。Mgが目目なら、ほかの2つは他に異なる予定であった。3月-4月にかけての実習期間(私の研究室では卒業研究のテーマが本格的に決まる前、しばらく「秋光研究室の基礎知識」という大部の(?)本を設けて実習期間を設けている)の後、本格的に研究を開始して、そんなに遅くない時期に、彼は「1%弱の超伝導体成分」をもつ超伝導体をすぐ発見した。しかし、それからは難行苦行であった。実は私は忘れられない昔い記憶がある。老人の歳首のように恐ろしい。いまから7-8年前、われわれのグループも、インドやCavaのグループとは異なりY-Pd-Bで超伝導を発見していた。しかもそのときも体積分率が1%くらいしかあっても上がらず、状況は打開されず、絶望的な心境に追い込まれていた。それからしばらくしてCavaの共同研究者の森本(英典)さん(現東京大学新領域創成科学研究科)から、カーボンが含まれていることが本格的であることが知られた。彼らは偶然、カーボンを混ぜて材料をつくったところ、体積分率が微量的に向上したということから気づいたということである。しかも、安いカーボンを買わずに少し高価なカーボンを買ったため、常に1%程度の超伝導体が含ま

れていることであつた。筆者はそれを知って、「金銀で銀を鍛える」という言葉を受けた(金銀ながら、今度のわれわれの発見で森本さんがショックを受けたということをお人から聞いた。でも森本さん、ガツガツされることはありません。勝負はこれからです)。そのことを思い出したのである。それで、カーボンを入れてみたりしたが、そんなことでうまくゆくわけがない。ところが森本君が偶然、遷移元素(この場合Ti)の量を減らして減らしてつづけてみたところ、体積分率が微量的に向上した(約10%)の目標の途につながらなかった。筆者には「磁性元素を抜いたのでは物理としておもしろくない」という思い込みがあり、Tiを抜くことには抵抗があったが、最終的に、永松君がTiを抜いてみたところ、依然として超伝導の体積分率は減らないので、もう「磁性元素のない超伝導体」というのは、筆者の抵抗(?)にもかかわらず、いかんともしがない事実となった。しかし、ここでも一波乱であった。初期の頃、Mg金属にBを増やしていくと、体積分率は次第に上昇していくが、その途中でX線を調べてみると、Mg金属しか出てこない。これはひょっとすると、「Mg<sup>+</sup>」という自由電子系に不純物を入れると超伝導になるのでは」という発想を抱いて、今田(正徳)さん(東京大学物性研究所)に話を尋ねたところ、「うーん、そんなことがあれば、私は今まで何をやってたんだろう」ということになりましたね。でも考えてみましょう」と言われ、しばらくすると、MgB<sub>2</sub>という物質であることがわかった。汗の冷やっていた次第である。そのうち、生来の熱っついられない

### 応用研究

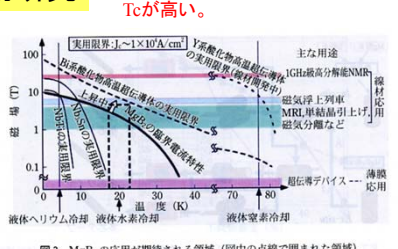


図3 MgB<sub>2</sub> の応用が期待される領域 (図中の点線で囲まれた領域)。下山淳一氏(東京大学)のご厚意による。

結晶粒間の弱結合が存在しないため線材化が容易。

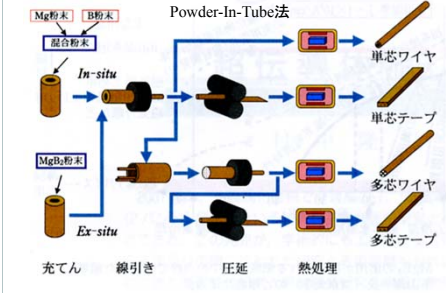


図4 PIT法によるMgB<sub>2</sub>線材の作製法。NbTiの1/2の価格 100mクラス以上

Hc2はそれほど高くない。(コヒーレンス長が長い)

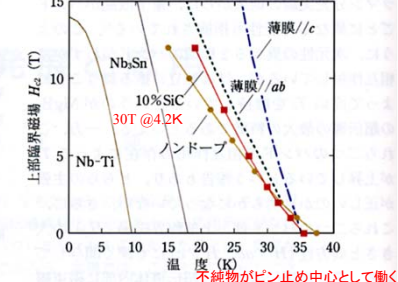


図5 MgB<sub>2</sub>線材ならびに薄膜と実用線材のHc2の比較。熊倉浩明氏(物質材料研究機構)のご厚意による。

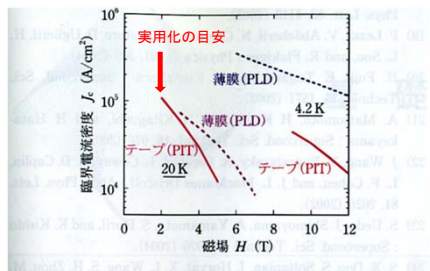
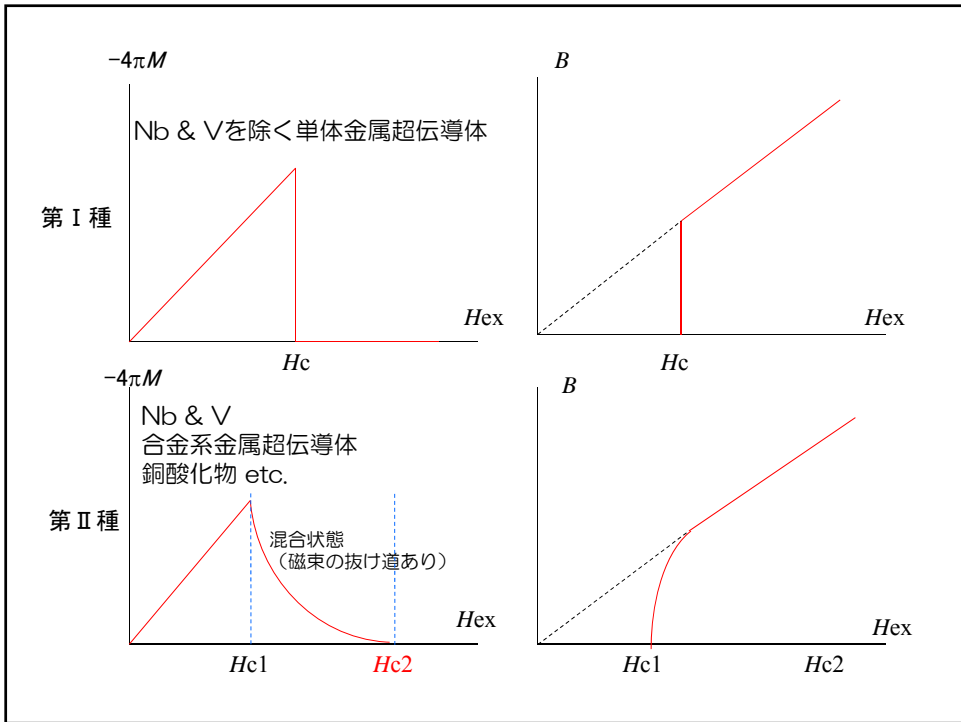
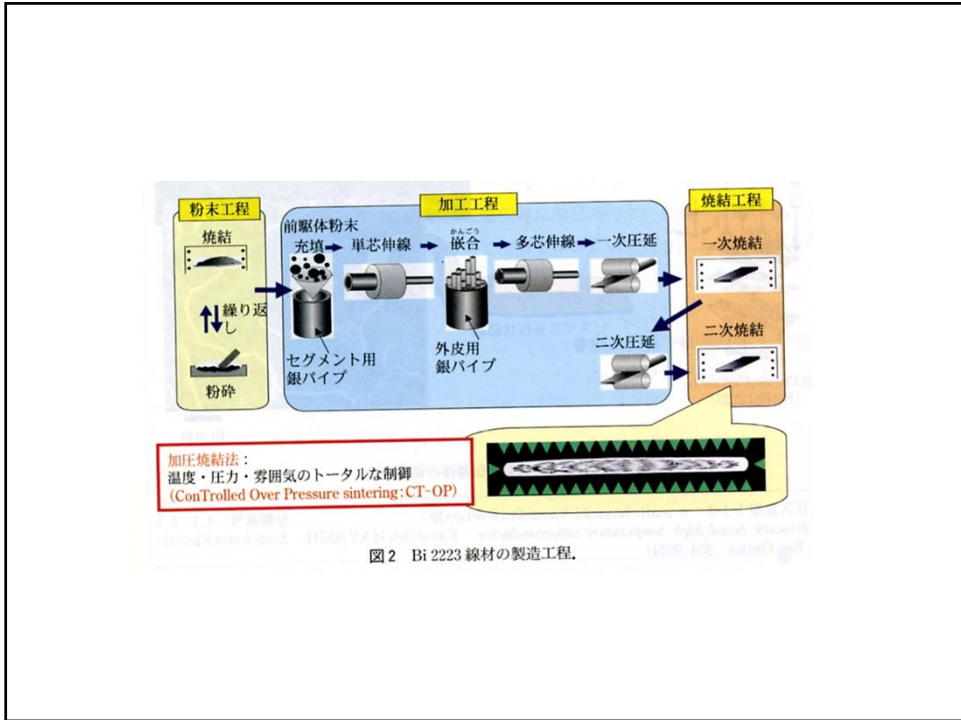
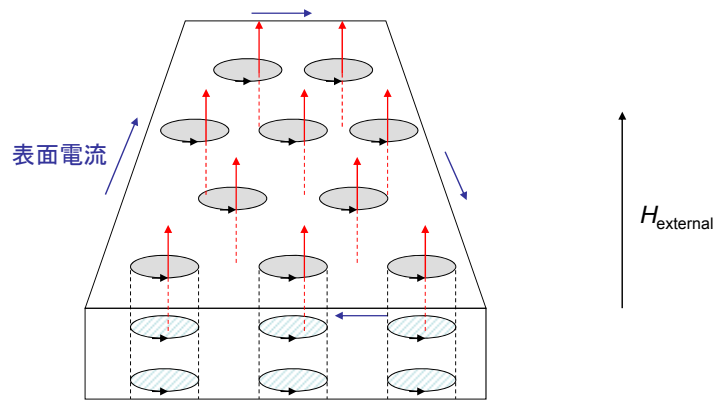


図6 MgB<sub>2</sub>線材ならびに薄膜のJc-H特性。熊倉浩明氏(物質材料研究機構)のご厚意による。



## 第二種超伝導体(混合状態)



常伝導核の磁束はその周りをめぐる永久電流の渦によって発生している。  
常伝導核の位置では、超伝導電子密度が零で、磁束密度の極大をもつ。

### さらなる実用化へ

- 2005年 ソレノイドコイルの試作 1.5T 永久電流モードで12時間保持  
(日本:日立・物質・材料研究機構)
- 2006年 無冷媒式オープン型・全身用MRIマグネット (米国)
- 2007年 コイルの大型化(直径30mm→500mm)  
無冷媒冷却方式で630kgのおもりの磁気浮上に成功 (日本:JR東海+日立)

応用研究

# 超伝導のメカニズムは？ whether BCS or not?

\* Mgが電荷供給層(MgとB面をつなぐ $p_\pi$ バンドを通じて)

\* 主にBの2次元面からなる $p_\sigma$ バンドが超伝導を担う。

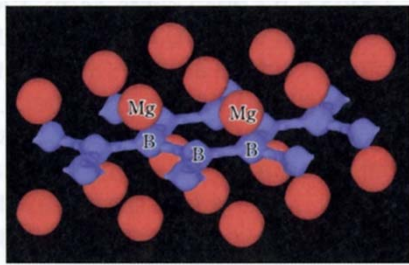


図1 MgB<sub>2</sub>の電荷分布図<sup>2)</sup>

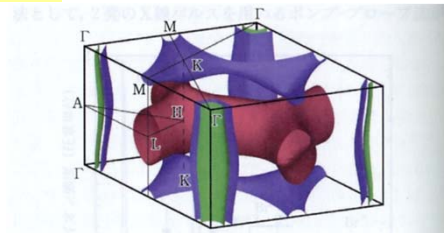


図2 MgB<sub>2</sub>のフェルミ面<sup>3)</sup>。緑色と青色のシリンダー状のフェルミ面は、 $\sigma$ バンドからなるホール面を表し、赤色のフェルミ面は、反結合 $\pi$ バンドからなる電子面を表す。

どうにかしてTcは上がらないものか？

MgB<sub>2</sub>発見以後の類似物質  
BeB<sub>2.75</sub> (Tc = 0.72 K)  
ZrB<sub>2</sub> (Tc = 5.5 K)  
TaB<sub>2</sub> (Tc = 9.5 K)  
NbB<sub>2</sub>

MgB<sub>2</sub>のキャリアはホール(正孔)である。ホールドープによる有効キャリア数の増加によるTcの上昇を期待し、他元素置換が試みられてきた。

Mgサイトへの置換: Li, Mn, Al → Tcの抑制  
Bサイトへの置換: C, Be → Tcの抑制

他元素置換による電子状態密度の上昇+ $\sigma$ バンドのキャリア数の減少 → Tcの抑制

SiC基板上やサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板上に育成した薄膜では、格子が広げられ、Tcが41.8 Kまで上昇。  
理由: E<sub>2g</sub>モードのソフトニング

対比: BサイトへのC置換では、E<sub>2g</sub>モードのハードニング

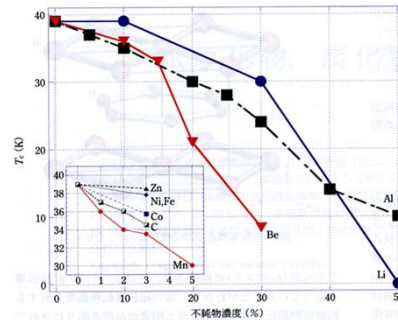


図3 元素置換によるMgB<sub>2</sub>のTcの変化。挿入図は低濃度側の拡大図。

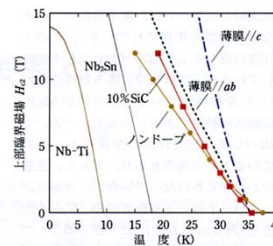


図5 MgB<sub>2</sub>線材ならびに薄膜と実用線材のH<sub>c2</sub>の比較。熊倉浩明氏(物質材料研究機構)のご厚意による。

どうにかしてTcは上がらないものか？

面白い理論計算

- AuB<sub>2</sub> (Tc = 65 K)
- AgB<sub>2</sub> (Tc = 59 K)
- CuB<sub>2</sub> (Tc = 72 K)
- Li<sub>x</sub>BC (x = 0.5) (Tc = 100 K)

まだ、物質は合成されていない。

AgB<sub>2</sub> 薄膜で Tc = 6.4-6.7K @2004

MgB<sub>2</sub>

p<sub>σ</sub>バンドとp<sub>π</sub>バンドが超伝導を担う。  
これらはほぼ独立

Two σ-band (2D)  
Two π-band (3D)

Hole: 2 σ + 1 π

Electron: 1 π

硼素面内に広がる。  
硼素面内の振動と強く結合する

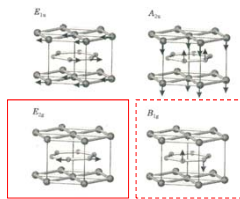
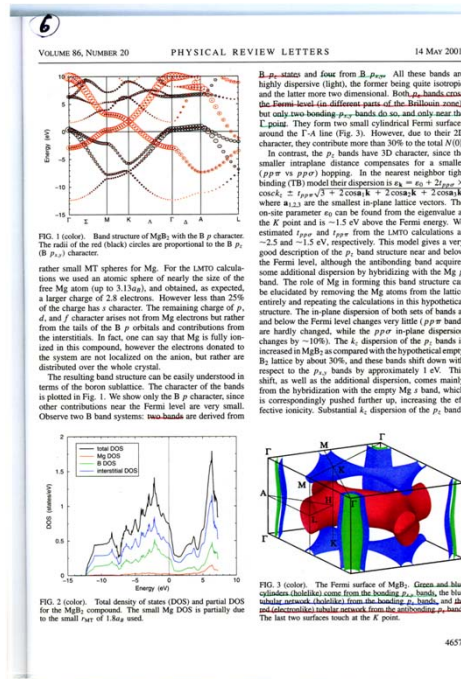


図 8.17 MgB<sub>2</sub> のフェノンモード。矢印の方向に各光素が振動する。



# 同位体効果

$$M \propto T_c = \text{const}$$

M: mass of the element  
 $\alpha \sim 0.5$

- Hg:  $0.50 \pm 0.03$
- Zn:  $0.45 \pm 0.05$
- Pb:  $0.49 \pm 0.02$
- Sn:  $0.47 \pm 0.02$

BCS theory

$$T_c \sim 1.14 \Theta_D \exp(-1/N(0)V)$$

$$Q_D \propto M^{-1/2}$$

## Boron Isotope Effect in Superconducting MgB<sub>2</sub>

S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, and P. C. Canfield  
*Ames Laboratory and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011*  
 (Received 30 January 2001)

We report the preparation method of and boron isotope effect for MgB<sub>2</sub>, a new binary intermetallic superconductor with a remarkably high superconducting transition temperature  $T_c$  ( $T_c^0$ ) of 40.2 K. Measurements of both temperature-dependent magnetization and specific heat reveal a 1.0 K shift in  $T_c$  between Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> and Mg<sup>11</sup>B<sub>2</sub>. Whereas such a high transition temperature might imply exotic coupling mechanisms, the boron isotope effect in MgB<sub>2</sub> is consistent with the material being a phonon-mediated BCS superconductor.

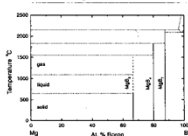


FIG. 1. Proposed schematic binary phase diagram for the B-Mg system (after Ref. [9]).

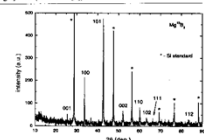


FIG. 2. Powder x-ray (Cu Kα) neutron diffraction spectra of Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> (with  $h, k, l$  values) and Si standard (\*).

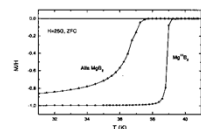


FIG. 3. Magnetization divided by applied field as a function of temperature for Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> and natural boron sample of Mg<sup>11</sup> from Alfa-Aesar. Data are normalized to -1 at 3 K, as discussed in text.

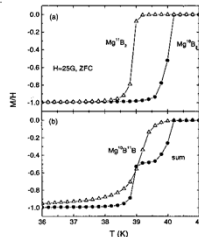


FIG. 4. (a) Magnetization divided by applied field as a function of temperature for Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> and Mg<sup>11</sup>B<sub>2</sub>. (b) Magnetization divided by applied field as a function of temperature for Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> and sum of Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> and Mg<sup>11</sup>B<sub>2</sub> data shown in panel (a). Data are normalized to -1 at 3 K, as discussed in text.

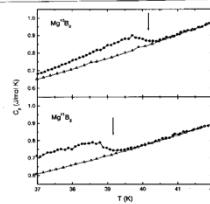


FIG. 5. Temperature dependent specific heat of Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub> and Mg<sup>11</sup>B<sub>2</sub> in zero (filled circles) and 90 kOe (open triangles) applied field for temperatures near the  $T_c$ . Arrows mark transition temperatures determined from the magnetization measurements shown in Fig. 4a.

# 臨界電流

## 臨界磁場

Bulk:  $H_{c2} = 20 \text{ T (H//ab)}$   
 $10 \text{ T (H//c)}$

Film:  $H_{c2} = 40 \text{ T (H//ab)}$   
 $20 \text{ T (H//c)}$

## Anisotropic Superconducting Properties of Aligned MgB<sub>2</sub> Crystallites

O. F. de Lima, R. A. Ribeiro, M. A. Avila, C. A. Cardoso, and A. A. Coelho  
*Instituto de Física "Gleb Wataghin," UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*  
 (Received 15 March 2001)

Samples of aligned MgB<sub>2</sub> crystallites have been prepared, allowing for the first time the direct identification of an upper critical field anisotropy  $H_{c2}^{\parallel}/H_{c2}^{\perp} = \xi_{ab}/\xi_c = 1.7$ , with  $\xi_{ab} = 70 \text{ \AA}$ ,  $\xi_c = 40 \text{ \AA}$ , and a mass anisotropy ratio  $m_{ab}/m_c = 0.3$ . A ferromagnetic background signal was identified, possibly related to the raw materials purity.

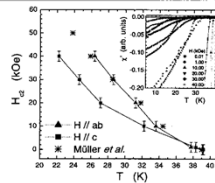


FIG. 2. Upper critical field  $H_{c2}$  vs temperature phase diagram for both sample orientations. The stars represent the  $H_{c2}$  vs  $T$  line from Ref. [13]. The inset shows the real component  $\chi'$  of the ac susceptibility vs temperature, measured at several dc fields for both orientations. Open symbols are for the  $H \parallel ab$  curves and solid symbols for  $H \parallel c$ .

## High Current-Carrying Capability in c-Axis-Oriented Superconducting MgB<sub>2</sub> Thin Films

Hyeyong-Jin Kim, W. N. Kang, Eun-Mi Choi, Mun-Seog Kim, Kijoon H. P. Kim, and Sung-Ik Lee  
*National Creative Research Initiative Center for Superconductivity, Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea*  
 (Received 18 May 2001; published 3 August 2001)

In high-quality c-axis-oriented MgB<sub>2</sub> thin films, we observed high critical current densities ( $J_c$ ) of  $\sim 10 \text{ MA/cm}^2$  at 15 K under self-fields comparable to those of current high-temperature superconductors. The extrapolated value of  $J_c$  at 3 K was estimated to be  $\sim 40 \text{ MA/cm}^2$ . For a magnetic field of 5 T, a  $J_c$  of  $\sim 0.1 \text{ MA/cm}^2$  was detected at 15 K, suggesting that this compound would be a very promising candidate for practical applications at high temperature and lower power consumption. The vortex-glass phase is considered to be a possible explanation for the observed high current-carrying capability.

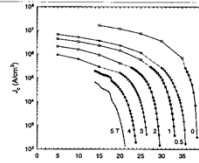


FIG. 3. Temperature dependence of the critical current density of MgB<sub>2</sub> thin films for  $H = 0-5 \text{ T}$  extracted from the  $M-H$  (open symbols) and the  $J-H$  (solid symbols) curves.  $J_c = 0.1 \text{ MA/cm}^2$  is a common benchmark for practical applications.

# 臨界電流

MgB<sub>2</sub>:  $J_c = 10^6 \text{ A/cm}^2$

HTSC:  $J_c = 10^4-5 \text{ A/cm}^2$

## 圧力効果

PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 64, 012507

### High-pressure study on MgB<sub>2</sub>

B. Lorenz, R. L. Meng, and C. W. Chu\*

Department of Physics and Texas Center for Superconductivity, University of Houston, Houston, Texas 77204-5932  
(Received 14 February 2001; published 12 June 2001)

The hydrostatic pressure effect on the newly discovered superconductor MgB<sub>2</sub> has been determined. The transition temperature  $T_c$  was found to decrease linearly at a large rate of  $-1.6$  K/GPa, in good quantitative agreement with the ensuing calculated value of  $-1.4$  K/GPa within the BCS framework by Los and Syassen, using the full-potential linearized augmented plane-wave method. The relative pressure coefficient  $d \ln T_c / dp$  for MgB<sub>2</sub> also falls between the known values for conventional  $sp$  and  $d$  superconductors. The observation, therefore, suggests that electron-phonon interactions play a significant role in the superconductivity of the compound.

$dT_c/dP = -1.6$  K/GPa

BCSの枠組みの中で  
許容される値

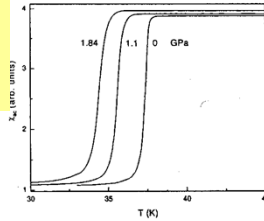


FIG. 2.  $\Delta C$  vs  $T$  at various pressures.

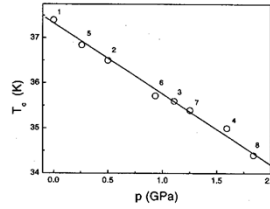


FIG. 3.  $T_c$  vs  $p$ . The numbers represent the sequential order of the experimental runs.

## 特性表

$\omega$ : average phonon energy  
 $N(0)$ : DOS at the Fermi energy  
 $M$ : atomic mass

186

Y. Wang et al. / Physica C 355 (2001) 179–193

Table 2  
Characteristic parameters of the superconductors Nb<sub>3</sub>Sn, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, and MgB<sub>2</sub>

	Nb <sub>3</sub> Sn	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	MgB <sub>2</sub>
$M_{\text{grm}}$ (g)	99.4	51.5	15.31
$V_{\text{grm}}$ (cm <sup>3</sup> )	11.1	8.0	5.83
$T_c$ (K)	18	90	36.7
$\omega_{\text{av}}$ (K)	125		480
$\omega_2$ (K)	174		633
$(\omega^2)^{1/2}$ (K)	226		808
$\gamma$ (mJ/K <sup>2</sup> gat)	13	$\approx 1.5$	0.89
$N(0)$ (eV <sup>-1</sup> atom <sup>-1</sup> spin <sup>-1</sup> )	0.99	$\approx 0.13$	0.12
$\lambda_{\text{ep}}$ , from $T_c/\omega_{\text{av}}$	1.8		(1.07)
$\lambda_{\text{ep}}$ , from $\gamma/N(0)$	1.8	$\approx 1.5$	0.58
$M\bar{E}_c^2$ (eV/Å <sup>3</sup> )	5.3		10.9
$N(0)/I^2$ (eV/Å <sup>3</sup> )	9.5		6.3
$\Delta C/\gamma T_c$	2.5	27	0.82
$\Delta C/k_B$ (carriers/cm <sup>3</sup> )	$3.8 \times 10^{21}$	$2.5 \times 10^{21}$	$3.3 \times 10^{20}$
$\mu_0 H_c(0)$ (T)	0.52	1.0	0.26
$E_c$ (mJ/cm <sup>3</sup> )	108	$\approx 400$	27
$0.2364\gamma T_c^2$ (mJ/cm <sup>3</sup> )	90	$\approx 360$	49
$2d(0)/k_B T_c$	4.8	5	1.2–4.2
$-\mu_0(dH_{c2}/dT)_T$ (T/K)	1.6	2.3	0.56
$\mu_0 H_{c2}(0)$ (T)	25	150	14
$\xi(0)$ (nm)	11.5	1.5	4.9
$\kappa$	3.4	$\approx 100$	38
$\lambda(0)$ (nm)	39	$\approx 150$	185
$\mu_0 H_{c1}(0)$ (T)	0.13	$\approx 0.03$	0.018

Data for Nb<sub>3</sub>Sn are compiled from Refs. [2,16–20]; YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> from Refs. [15,21]; the EDOS for MgB<sub>2</sub> is from Ref. [14]; tunneling gaps for MgB<sub>2</sub> from Refs. [22–24]; other data are from this work.  $M_{\text{grm}}$ , mass of one gram-atom (1 mol of MgB<sub>2</sub> is 3 gat);  $V_{\text{grm}}$ , volume of one gram-atom;  $T_c$ , average critical temperature obtained by an equal-entropy construction of the idealized specific heat jump; average values of phonon energies  $\omega$  as defined in the text;  $\gamma$ , Sommerfeld constant;  $N(0)$ , bare band-structure EDOS at the Fermi level;  $\lambda_{\text{ep}}$ , electron-phonon coupling constant;  $M\bar{E}_c^2$ , average lattice force constant;  $N(0)/I^2$ , electronic Hopfield parameter;  $\Delta C/\gamma T_c$ , normalized specific heat jump at  $T_c$ ;  $H_c(0)$ , thermodynamic critical field at  $T = 0$  obtained by integration of the specific heat difference  $C_s - C_n$ ;  $E_c$ , measured condensation energy;  $0.2364\gamma T_c^2$ , BCS value of the condensation energy in the isotropic, weak-coupling limit;  $d(0)$ , superconducting gap;  $(dH_{c2}/dT)_T$ , slope of the upper critical field at  $T_c$  as evaluated from the shift of the onset of the specific heat anomaly in fields 1–3 T;  $H_{c2}(0)$ , upper critical field at  $T = 0$ ;  $\xi(0)$ , coherence length at  $T = 0$ ;  $\kappa \equiv \lambda/\xi$ ;  $\lambda(0)$ , London penetration depth at  $T = 0$ ;  $H_{c1}(0)$ , lower critical field at  $T = 0$ .