

基調講演

406

超高压力・極低温下の超伝導検出

大阪大学 ○清水克哉

Observation of Superconductivity at Very High Pressure and Low Temperature

Katsuya SHIMIZU

1 はじめに

われわれは 1 K 以下の極低温実験と 10 GPa 以上の超高压実験とを同時に実現させる手法を導入し、超伝導研究をはじめとした極限環境下の物性研究を行っています。(1 GPa はおよそ 1 万気圧) このような超高压発生のためにダイヤモンドアンビルセル (DAC) を開発しました (Fig. 1)。このセルにより約 250 GPa を発生することができます。これは地球の中心部に匹敵する圧力ですが、これがポケットに入る程度の小型の実験装置で実現できるわけです。小型であることは冷凍機に取り付けて冷却することに好都合ですので、数十 mK まで冷却可能な希釈冷凍機 (市販品) に装着すれば、超高压力・極低温の複合極限環境ができあがります。

DAC は加圧下の試料が直接観測できるため X 線構造解析をはじめ光学的測定に使用されることが多いのですが、扱える試料が $10^{-5} \sim 10^{-9}$ cc といった微量であるため、電気抵抗・磁気測定等の測定はほとんどなされていませんでした。我々は DAC に用いられる金属ガスケットをアルミナなどで電気絶縁して金属箔を電極として用いることで電気抵抗をはじめ各種物性測定を可能にしました¹⁾。

2 研究対象

2.1 超高压下ではすべての物質は金属になると考えられています。では、「金属は冷却すると超伝導になる」のでしょうか？これが我々の長年の命題であり、これに答えるべく元素の超伝導の可能性を追求してきました。超伝導が発見された元素を周期表 (Fig. 2) に示します。元素番号 1 の水素も木星等の巨惑星内部では金属化していると考えられています。金属水素の実験室での実現は物性物理研究者の長年の夢です。理論的には室温超伝導が予言されていますが、400 GPa 以上の超高压が必要

と考えられており、まだ実現していません。

2.2 研究対象はもちろん単体の元素だけではなく、酸化物高温超伝導体や f 電子系をはじめとする強相関電子系物質における超伝導探索、有機分子の圧力誘起超伝導など、圧力下において新規に発現する超伝導の探索を広く対象としています。このように様々な物質群において圧力誘起超伝導を探索すると同時に、研究手法の開発—比熱測定、磁気測定、NMR、X 線回折等の測定の開発など—に取り組んでいます。以下にその開発の現状を列挙していきます。

3 実験技術

複合極限環境は DAC の採用で比較的手軽に実現できるようになったとはいえ、ダイヤモンドは超高压を発生させれば破損する可能性が高く、また希釈冷凍機には高価な液体ヘリウムが大量に必要です。

3.1 極低温環境で超伝導探索に使用する加圧容器の材料の選定は、熱的良導体、高強度、低温脆性を示さない、そして非磁性材—と条件を絞ると、ほとんど銅ベリリウム (Be-Cu) 合金が唯一の選択でした。微量な試料からの微弱な超伝導転移の信号は、DAC 自身や周辺部品の磁性体からの磁場により容易に消失しかねないので、Fig. 1 にも示したように DAC 内部に使用するベアリングにも非磁性のアルミナ硬球を使用しました。試料に最も近い位置にある金属ガスケットの選定が最も重要で、SUS 系では非磁性ステンレス (たとえば SUS310S) がありますが、極低温では強磁性がその正体を現します。また Be-Cu では 100 GPa 級の高压力の発生は不可能なので、現在はレニウム (Re) を超高压用に使用しています。レニウムは $T_c = 1.7$ K の超伝導体であることを注意しなければならないし、なにより高価ですのでガスケットの選定には未だ頭を悩まされ続けています。

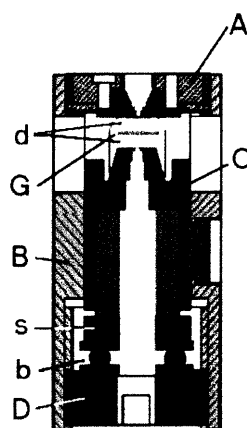


Fig. 1 Photograph of the DAC made of non-magnetic Be-Cu which used for measurements at pressures up to 250 GPa and temperatures down to 30 mK. A: upper diamond holder, B: main body, C: cylinder with lower diamond, D: loading nut, d: diamond, s: plastic ring.

¹H																																				²He
³Li ⁴Be																⁵B	⁶C	⁷N	⁸O	⁹F	¹⁰Ne															
¹¹Na	¹²Mg															¹³Al	¹⁴Si	¹⁵P	¹⁶S	¹⁷Cl	¹⁸Ar															
¹⁹K	²⁰Ca	²¹Sc	²²Ti	²³V	²⁴Cr	²⁵Mn	²⁶Fe	²⁷Co	²⁸Ni	²⁹Cu	³⁰Zn	³¹Ga	³²Ge	³³As	³⁴Se	³⁵Br	³⁶Kr																			
³⁷Rb	³⁸Sr	³⁹Y	⁴⁰Zr	⁴¹Nb	⁴²Mo	⁴³Tc	⁴⁴Ru	⁴⁵Rh	⁴⁶Pd	⁴⁷Ag	⁴⁸Cd	⁴⁹In	⁵⁰Sn	⁵¹Sb	⁵²Te	⁵³I	⁵⁴Xe																			
⁵⁵Cs	⁵⁶Ba	⁵⁷La	⁷²Hf	⁷³Ta	⁷⁴W	⁷⁵Re	⁷⁶Os	⁷⁷Ir	⁷⁸Pt	⁷⁹Au	⁸⁰Hg	⁸¹Tl	⁸²Pb	⁸³Bi	⁸⁴Po	⁸⁵At	⁸⁶Rn																			
⁸⁷Fr	⁸⁸Ra	⁸⁹Ac															⁹⁰Th	⁹¹Pa	⁹²U	⁹³Np	⁹⁴Pu	⁹⁵Am	⁹⁶Cm	⁹⁷Bk	⁹⁸Cf	⁹⁹Es	¹⁰⁰Fm	¹⁰¹Md	¹⁰²No	¹⁰³Lr						

Fig. 2 Periodic table for element superconductors. Light gray: superconductive at 1 bar, Dark gray: superconductive at high pressure, Dotted square: superconductive at high pressure found by our group.

3.2 Fig. 3 に DAC 内の試料セッティングの模式図および実際の写真を示します。金属ガasketをアルミナで覆って、リード線のついた試料を入れます。試料室から出たところで金線と白金箔の電極は圧着して試料室は圧力媒体を満たして圧力をかけます。

3 測定例

最近のトピックスとして、アルカリ土類金属元素のカルシウム (Ca) の超伝導について紹介します。アルカリ土類金属の高圧下結晶構造は興味ある変化をします。例えば Ca は常温常圧下で面心立方構造ですが、圧力下で体心立方、単純立方へと充填率が低い構造に変わっていきます。アルカリ土類金属が示すこのような結晶構造変化や電気的性質は、加圧による s-d 電子遷移によって説明できるとされています。T_c の変化も電子遷移の進行と深く関連しているものと予想されています。さて、Ca の超伝導は 50 GPa 付近から発現した後は圧力とともに上昇し、161 GPa までの加圧で 26.5 K まで上昇しました²⁾。T_c の圧力依存性は結晶構造の境界で変化して、それぞれの構造において異なっていることがわかりました。25 K を超える超伝導転移は他の元素では未だ報告されておらず、元素の超伝導として最も高いものです。

4 まとめ

複合極限環境下の超伝導・磁性研究は未だ発展途上にあると言えます。さらなる極限環境を達成させる一方で様々な物性測定を行えるようにすることにより、隠れたより多彩な物性の発見につながると考えています。Fig. 2 をあらためて眺めてみると、色が塗られていない元素は未だ超伝導の発見されていない元素ですが、圧力下という条件まで加えるとむしろ超伝導性を示さない元素が例外的であると考えられないでしょうか。白地の元素こそが我々の今後のターゲットといえます。

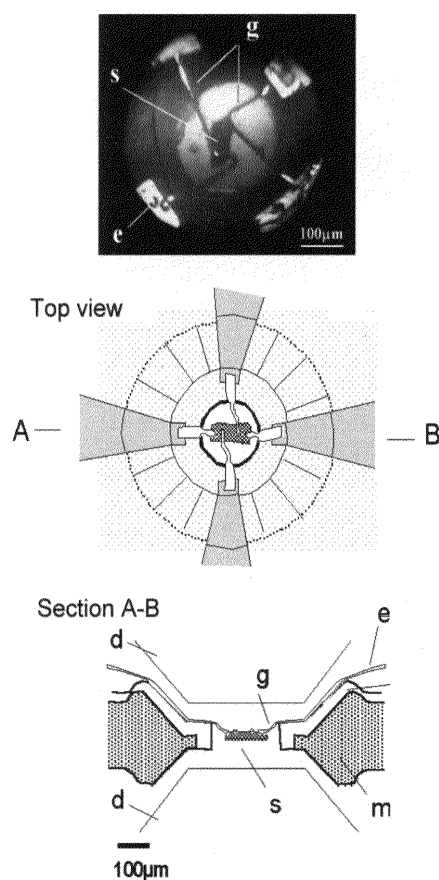


Fig.3 Photograph and schematic drawing of the arrangement of the sample and electrodes on the gasket for a hydrostatic press. d: diamond, m: gasket, a: aluminum insulating layer, e: platinum electrode, g: gold wire, s: sample.

参考文献

- 1) 清水克哉, 高圧力の科学と技術, **20**, 133 (2010).
- 2) T. Yabuuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 083703 (2006).