

超高压力の科学と技術が拓く物質科学

-超高压下の超伝導化現象-

Frontier of Material Science at Extreme Conditions

アブストラクト

物質研究において高圧力がもたらす効果は枚挙にいとまがない。物質が示す多様な物性は、電子の運動エネルギー、電子間相互作用エネルギー、電子と核の相互作用エネルギーの競合から生れるから、圧力を加えることはこれら三者の相対的大きさを変化させる最も単純でかつ有効な手段といえる。例えば最も単純な元素である水素の超高压の究極の姿はどのようなものであろうか。室温超伝導を示す金属になると考えられているが、未だ実験的検証はされていない。物質の究極の姿を求め、その中に潜む普遍性を見いだすことこそ物理研究の本質といえるだろう。近年の圧力誘起絶縁体－金属転移や圧力誘起超伝導体の発見、また高温超伝導体や強相関電子系の研究に代表される様に、圧力が誘起する量子相転移は近代物理学の中心的課題といえる。本ゼミでは、高圧・低温の発生や超伝導の検出方法、測定例の順で基礎的な実験テクニックから実際の測定の詳細を説明して、超高压を用いた物質科学を入門的に紹介する。

清水克哉
大阪大学極限量子科学研究センター
560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
Katsuya SHIMIZU
Center for Quantum Science and Technology under Extreme Conditions

1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531
Tel: +81-6-6850-6675, Fax: +81-6-6850-6662
shimizu@cqst.osaka-u.ac.jp
<http://www.cqst.osaka-u.ac.jp>

1. はじめに

近年における圧力発生技術の進展に伴って、特に数 GPa 以上 100 GPa に至る超高圧力が以前にもまして積極的に、新物質の創製、新現象の探索及び新機構の解明を目指して物性研究に応用されるようになった。本ゼミでは、筆者らがここ十年余りに開発を続けて来た極低温・超高圧という舞台の生成と基礎的な物質群の超伝導性に着目して行われた研究を紹介する。[1]

筆者自身、ダイヤモンドアンビルセル（以下 DAC と略記）という装置が世の中にはあり、それは冷凍機に取り付けられるほどコンパクトである事を知ったのは十数年ほど前である。それ以来「極低温・超高圧」という複合極限分野への参入が始まったわけであるが、かつて傍で見聞きして勝手に抱いていた「油圧ポンプのオイルにまみれた巨大なプレスに囲まれた」高压研究室のイメージ（男殺油地獄）は払拭された。コンパクトな圧力セルにより、今やミリ K・百万気圧域の世界が現実のものとなっている。

(1 GPa $\approx$ 1 万気圧)

2. 実験技術

1K 以下の極低温用に開発した小型の非磁性素材で作った DAC によって試料を加圧した後、圧力を保持したまま希釈冷凍機に取り付ける。およそ 200 GPa の超高圧力と 30 mK の極低温の条件が同時に達成できる。

図 1 に DAC の写真と概略図を示す。図中の樹脂リング (s) は低温での DAC の熱収縮による発生圧力の変化を抑える働きを持つ。超高圧実験では試料は極微量になることと、圧力の等方性と均一性が低くなることが避けられないが、およそ 30 GPa までは比較的良質な圧力が発生できている。超伝導の検出は、主に電気抵抗の測定（零抵抗の検出）によって行うことができる。研究対象になった元素の常温常圧下での形態（たとえば固体、液体、気体）に合わせて、または必要とされる圧力条件（たとえば静水圧性、圧力値など）に合わせた DAC 中の超高圧力下電気抵抗測定の設定を図 2 に紹介する。

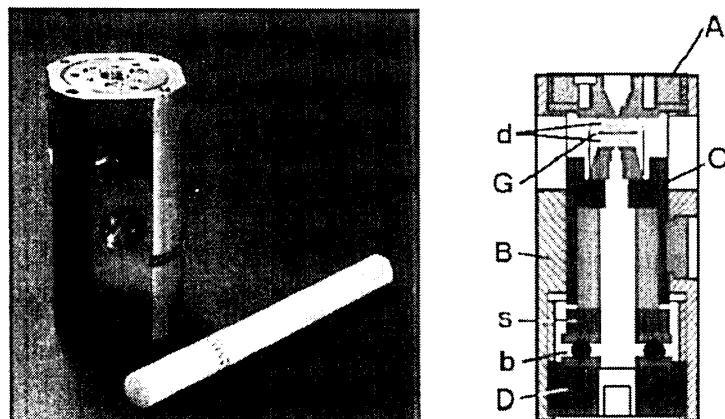


図 1 DAC の写真 (左) とその構造 (右)。A: 上部ダイヤモンドホルダ、B: 本体シリンダ、C: 下部ダイヤモンド付ピストン、D: 加圧ナット、G: ガasket、b: セラミックベアリング、d: ダイヤモンド、s: 樹脂製リング

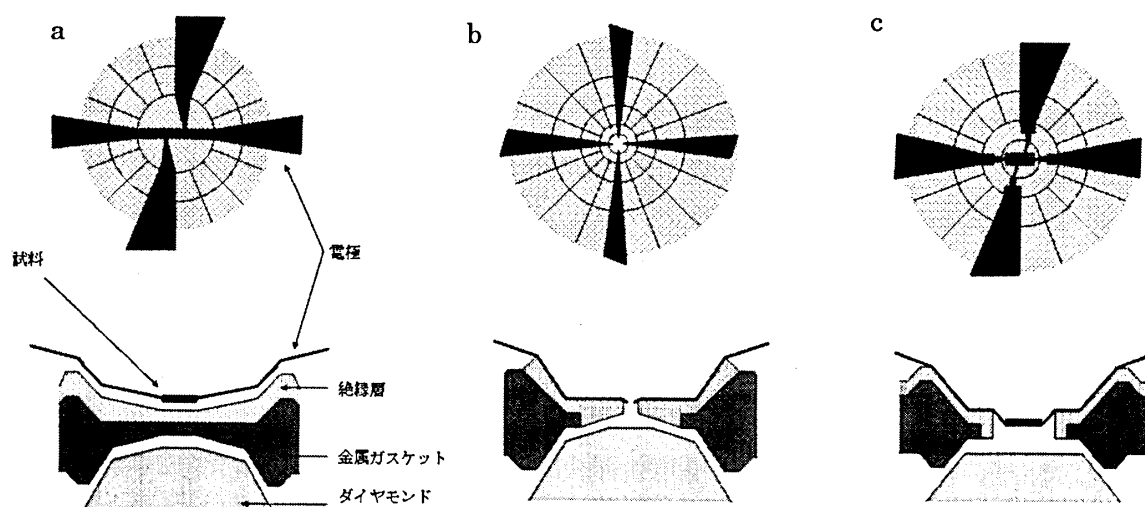


図2 電気抵抗測定用 DAC のダイヤモンド周辺のセッティングの概略図。

(a) 固体試料用、低静水圧性、簡便な方法。(b) 液体試料用。(c) 固体試料、高静水圧性。

3. 元素の超伝導の探索実験

一般に超伝導は限られた物質においてかつ低温下で発現する稀な現象と考えられている。果たしてそうだろうか。いまや多くの化合物で超伝導が観測され 150 K に迫る転移温度を示す高温超伝導物質も発見されている。ここで、超伝導現象はすべての物質に共通する普遍的な現象であり、その発現機構に豊富なバリエーションがあると考えられないだろうか。今、このような観点をもって新しい機構の超伝導を探る立場に立てば、物質の状態を大きく変えることのできる“圧力”を用いた高圧力条件下の超伝導探索は手っ取り早い方法といえる。

ここで、物質の構成要素である元素すべては超伝導を示す、という仮説を立てた上で、未だ超伝導を示していない元素の超伝導性を圧力条件下で探索した研究を紹介する。そこには新しい超伝導の仕組みが潜んでいるのではないかと期待がある。図3に1996年までに超伝導を示すことがわかっている元素を色分けして整理した周期律表を示す。常圧力下で超伝導を示す元素は薄い灰色を塗ってある。圧力を印加して初めて超伝導になる元素には暗い灰色が塗ってある。点線で囲まれている元素は以降に紹介する通り、1996年以降に筆者のグループで圧力下超伝導を示すことが発見された元素であり、現在では暗い灰色を塗るべきものであるがここでは塗っていない。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ある。これを見ると、色が塗っていない元素はおおよそ4つのグループに分けることができるように見える。右から非金属元素群、貴金属元素群、磁性金属元素群、アルカリ金属元素群の4つである。この中で貴金属元素(金、銀、銅)の超伝導は本来は常圧力下で発現するが、転移温度が極めて低いのが原因で観測に至っていないと理解されている。そのほかの3つの元素群には超高

Figure 3: Periodic table highlighting superconducting elements. Shading indicates the conditions under which superconductivity is observed: light gray for ambient pressure, dark gray for high pressure. Dotted boxes indicate elements where the author's group observed high-pressure superconductivity.

図3 超伝導を示す元素。薄い灰色：常圧下で超伝導を示す。濃い灰色：圧力下で超伝導。点線：筆者のグループで圧力下超伝導を発見。

圧下超伝導を示す元素—すなわち点線で囲んだ代表選手(元素)がある。したがってすべてのグループ—すべての元素で超伝導が発現する可能性が高い。以下に3つの代表選手の超伝導を紹介する。

(3-1) 非金属元素群の超伝導—酸素

非金属であっても超伝導は起こる。詳しく言い換えれば、常温常圧で非金属であってもすべての物質は十分な高圧力状態では金属になり、その金属状態で超伝導になりうる。高圧下での金属化現象は、物質を構成する原子や分子の距離が狭まることによって各々の原子に属する電子状態の重なりが生じるというイメージで理解できる。低温または高圧力下で固化した酸素は分子性固体であり、酸素の電子はその分子の共有結合に携わり電気伝導性はない。しかし、酸素を図2(b)のセッティングで行ったところ、100 GPa以上の超高圧状態では上に示したシナリオ通りに金属になった。さらに金属酸素が超伝導を示すまでの実験データを図4に示す。電気抵抗の温度依存性を示した曲線は半導体的な振る舞い(温度依存性が負)から圧力を上げるに従って金属的(温度依存性が正)になり、金属化と同時に超伝導が発現している。金

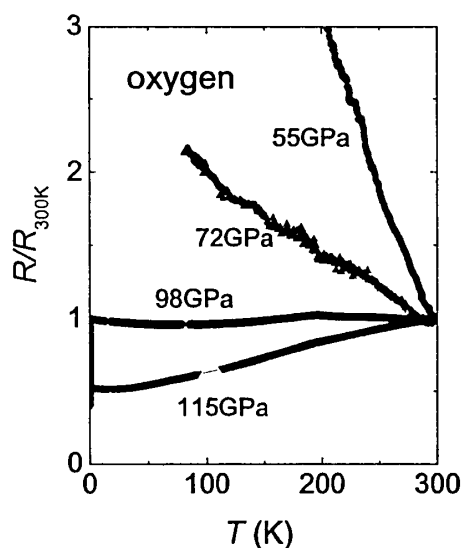
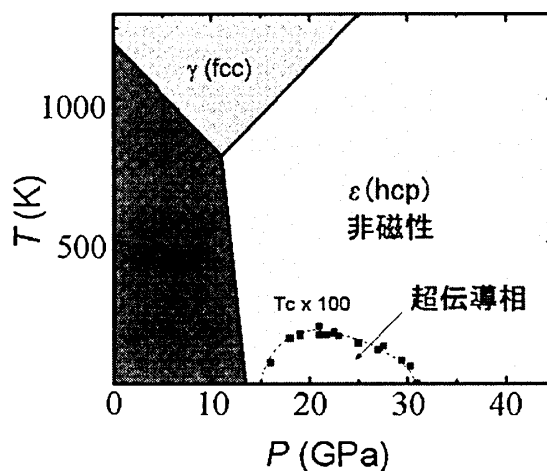


図4 様々な圧力において測定した酸素の電気抵抗の温度変化。室温(300 K)における抵抗値を1として規格化してある。

講義ノート

属化と超伝導はおよそ 100 GPa の超高压力下のため超伝導発現機構に迫る詳細な実験は未だなされていない。[2]

酸素を等核 2 原子分子の代表と見れば、ヨウ素や臭素も同じ分子性金属であり、分子性を取る元素においては上記のシナリオが普遍的に成り立つように見える。さらに水素もと期待がかかるが、金属化にも未だ到達できていない。分子のまま金属性を示すのか、そもそも水素が単原子状態(プロトン)で規則的に格子を組むことができるのかも未だわからないでいる。



(3-2) 磁性金属群の超伝導—鉄

磁性と超伝導は相容れないものと理解されているが、最近では、磁性と超伝導が共存または協力する物質も発見され、新たな超伝導発現

の場との関心が寄せられている。一方、超伝導にならない元素でも、その原因を取り除けば(非磁性化すれば)超伝導が現れるとの考えで、非磁性相を高圧に持つ鉄において超伝導探索してきた。実験的な困難からその発見には 10 数年を要したが、それは低圧強磁性相の残留や試料に印加する圧力の質にあった。高純度に精製された鉄試料を用い、図 2(c)に示す印加圧力の静水圧性を考慮したセッティングで実験を行った。得られた鉄の超伝導相図を図 5 に示す。[3]

鉄の超伝導は単なる非磁性金属の超伝導ではなく、磁性がその発現にかかわっているのではとの意見もある。超伝導の共存・競合に関して、さらに例を探索すべく、コバルト、ニッケルそしてマンガンなど他の磁性金属についても超伝導性探索を開始したところである。

図 5 鉄の温度—圧力相図。超伝導相は温度スケールを図中で 100 倍して示してある。転移温度の最高点は 2K である。

(3-3) アルカリ金属群の超伝導—リチウム

リチウムは常温常圧下の金属の中で最も低密度で最も軽い金属である。金属の代表格と思われるアルカリ金属に常圧力下で超伝導性が見られないのはなぜであろうか。また、金属水素が実現したとすれば、アルカリ金属と類似した性質を持つであろうという、金属水素のモデルとしての期待が、このリチウムの超伝導探索には秘められている。単体のリチウムは高压実験には非常に厄介な試料であった。化学反応性、流動性が高く、さらに最も厄介なのは DAC のダイヤモンドとも反応してダイヤモンドを割ってしまう。高压下ではより一層反応が顕著で、加圧の途中でダイヤモンドが破損することが多い。

反応性を出来るだけ抑えるように 10 K の低温で圧力が印加できるガス圧力駆動式の DAC を導入して、高压下の反応性をある程度抑制することに成功した。図 2(b)に示す液体用のセッティングを用いて実験を行い、約 30 GPa 以上の圧力で超伝導が発見された。48 GPa では 20 K に達した。リチウムが最も高い超伝導転移温度を示す元素となった。[4] しかし、その後の実験で転移温度は 50 GPa 以上では

徐々に低下することがわかった。アルカリ金属が超伝導を示すこと、またより軽元素がより高い超伝導を示すという傾向を示して、金属水素の高温超伝導を示唆したことになる。

4. まとめ—今後の展望

以上のように、我々のグループでは、単体元素が圧力下で示す超伝導について研究してきた。超伝導を示さない物質も圧力下においては超伝導を示す傾向が読み取れる。超伝導現象は元素には一般的な(普遍的な)現象に思える。さて、単体元素に限らずほとんどの超伝導体の転移温度(T_c)の圧力依存性は負で T_c は圧力下で降下する。しかし中には測定された圧力範囲では上昇を続ける物質もあり、さらに高い T_c を示す可能性がある。超高压力の印加によって T_c はどこまで上昇するのか、超高压での“元素の高温超伝導”の可能性を展望してまとめにかきたい。

たとえば図6に示すとおり、金属元素において10 K以上の T_c を示すものはLa、Li、V、Caなどがある。特にCaの T_c は圧力に対して2次関数的に上昇し、また他の元素と比較して最も上昇率が顕著である。図には示していないが非金属元素もカルコゲンを例にとると、 T_c の発現や最大値は、軽元素の方が高い傾向を示す。以上のように超高压が未踏の高温超伝導を誘起する可能性を持っており、より軽い元素により高い T_c を期待できる。究極のターゲットは最も軽い水素であろう。水素の金属状態には室温超伝導が予言されているが400 GPa以上が必要とされており実験的にも究極の目標といえる。超高压誘起超伝導という、その環境だけがエキゾチックと思われがちであるが、ありふれた単体元素を舞台に起こる超伝導現象にも様々な(エキゾチックな)発現機構が隠されており、超伝導現象の機構解明の鍵があるように思われる。

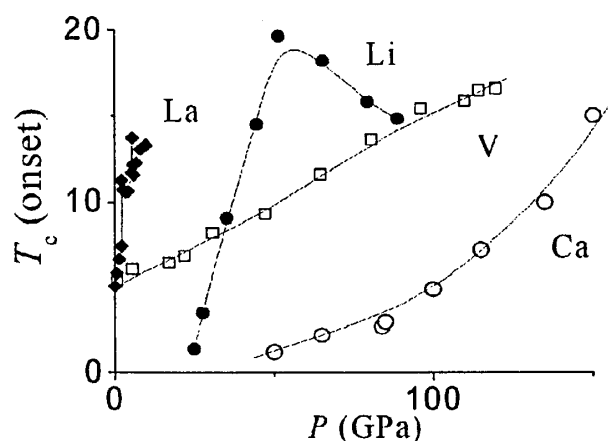


図6 10 K以上の T_c を示す金属元素の T_c の圧力効果。[5-7]

参考文献

- [1] K. Shimizu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 13454.
- [2] K. Shimizu *et al.*, Nature, **393**(1998)767.
- [3] K. Shimizu *et al.*, Nature **412** (2001) 316.
- [4] K. Shimizu *et al.*, Nature **419** (2002) 597.
- [5] V. G. Tissen, Phys. Rev. B **53** (1996) 8238.
- [6] M. Ishizuka *et al.*, Phys. Rev. B **61** (2000) R3823.
- [7] S. Okada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1924.