

酸素分子の超伝導

Superconductivity in O₂

清水克哉・天谷喜一 大阪大学大学院基礎工学研究科

K. Shimizu and K. Amaya, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Oxygen is unique among diatomic molecules in that it behaves magnetically at low temperature. Under high pressure, however, we expect the insulator-metal transition. This expectation has been suggested by measuring its optical reflectivity [Degreniers *et al.*: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1117 (1990)] under high pressures around 95 GPa (1 Mbar). A new structural transition [Akahama *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4690 (1995)] is considered to be accompanied by metallization. Obviously, the most direct method of detecting metallization is to measure the electrical resistance. We measured the resistance of oxygen at pressures of over 100 GPa [Shimizu *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1527 (1996)] and identified the metallic state from a change in the slope of dR/dT . In this paper, we present our findings on the superconducting transition of oxygen under high pressures of around 100 GPa and at temperatures of under 0.6 K. The superconducting transition is indicated by a drop in resistance. We confirmed this by observing the magnetic field dependence of the drop and by detecting the Meissner diamagnetization signal.

Key words: oxygen, diatomic molecule, ultra-high pressure, metallization, molecular dissociation, superconductivity, electrical resistance

1. はじめに

我々に大変身近な酸素が超伝導になるといっても、それには極低温、超高圧下でという厳しい条件がつく。手のひらに乗るサイズの超高圧発生装置を希釈冷凍機に取り付けて冷却するという手段で、今、周期律表上の元素の超伝導が次々と発見されつつある。

Fig. 1 は元素を圧力下を含めて超伝導になるかならないかを分類した周期律表である*。こうやって見渡すと超伝導にならない元素は少数派のようにも思える。どんな元素でも圧力をかければ金属になり、冷やせば超伝導になる可能性があるという、著者の恩師たちによる大胆かつ単純な発想が当研究をけん引してきた。ではなぜ酸素なのか？ どうやって押す（加圧する）のか？ どれだけ冷やせばいいのか？

* 圧力の単位について：1 万気圧～10,000 bar=1 GPa（ギガパスカル）。本稿では GPa を使用する。

2. 酸素の物性

酸素はあまりにもありふれていて、かえってその物性がよく知られていないフシがある。酸素は磁気モーメント（スピン量子数 1）をもつという点では、等核 2 原子分子の中では唯一であり、極めてまれな分子である。常温常圧では気体であるが 90 K 以下では液体で淡青色をしている。この青い磁性流体は電磁石の磁場に反応して磁場中心に集まる。そもそも青く色づいているのも分子のもつ磁性によるもので、強磁場下で青色が消失するという現象も見られる。さらに冷却して得られる固体酸素の磁性はやや複雑である。23.9 K 以下の α 相と呼ばれる低温相では分子間の反強磁性的相互作用を反映した磁氣的秩序状態をつくっている。

Fig. 2 に、従来報告されている酸素の温度圧力相図を示す^{1),2)}。圧力下で磁性がどうなっているのかということは、実はまだよくわかっていない。超高圧力下では 2 原子分子の構造相転移および金属化に興味が移行する。

低圧相の淡青色から ϵ 相へ向けて、しだいに赤みを増し、やがて光を通さなくなり、ついには金属的な反射が観測されるようになる。赤浜ら²⁾は X 線構造解析により、96 万気圧において構造相転移があることを発見し ϵ 相と名づけた。一方、Ruoff ら¹⁾の光学反射の実験において、100 万気圧より急速に反射率が上昇することが報告されており、96 万気圧における構造相転移と関連づけて議論されている。実際に我々が顕微鏡を通して見た超高圧下固体酸素は、定量的でないことを承知で言わせていただくと、白金電極に比すべき光沢を放っていた。

3. 実験とその結果

前節の実験を念頭に、分子性固体酸素の超高圧下における金属化の直接検証として電気抵抗測定を試みた。伝導度とその温度変化は物質の金属性を最も明確に示すと考えられるからである。ここで、極低温・高圧実験の概略を以下に紹介しておく。

〈ダイヤモンドアンビルセル〉

ダイヤモンドアンビル（以下 DAC）とは、宝石または装飾用のダイヤモンド（0.2 カラット程度）のとがった先を少し平らに研磨し、そのダイヤモンド二つの先どうして試

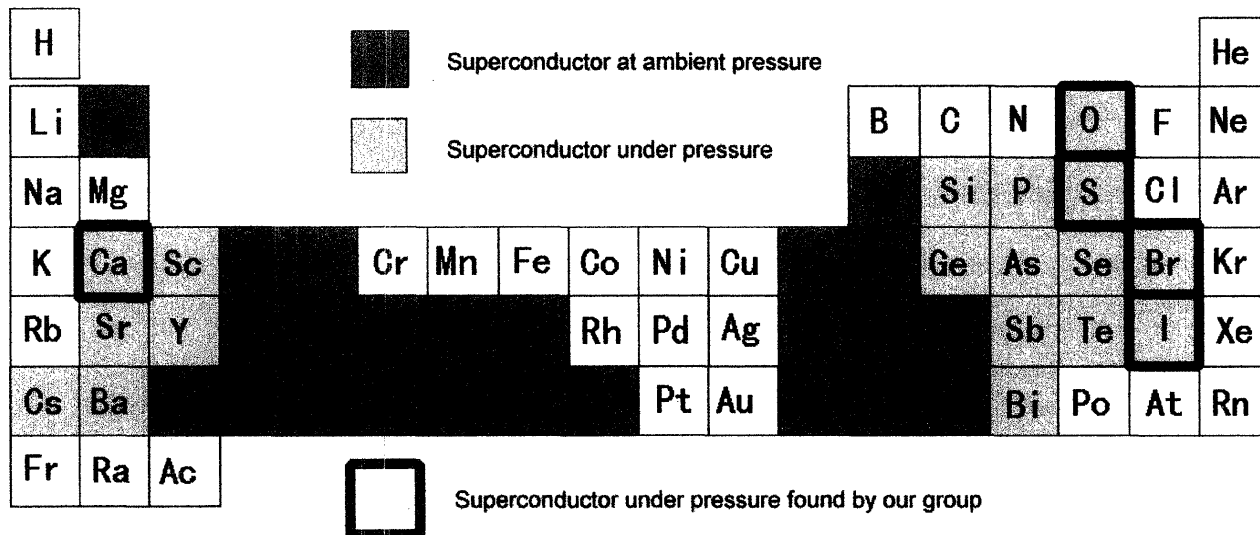


Fig. 1 Superconducting elements.

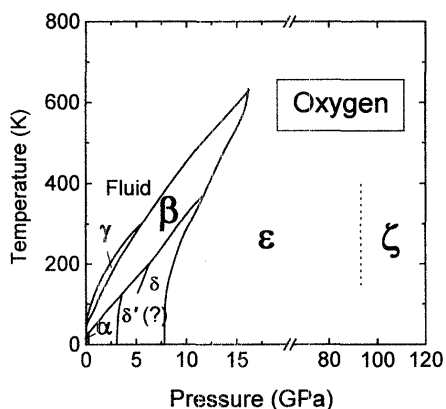


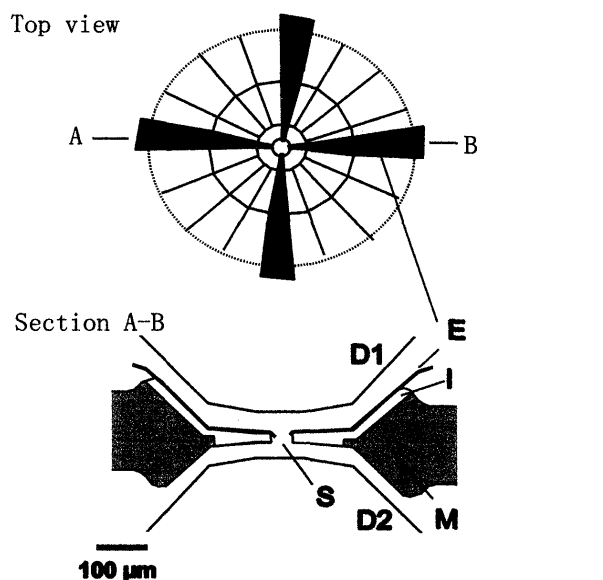
Fig. 2 Phase diagram of oxygen (refs. 1, 2).

料を挟んで圧力を発生させる高圧装置である。DACは他の高圧発生装置に比べて加圧できる試料体積は極端に微量であるが、超高圧（100万気圧以上）が発生でき、おもに室温またはそれ以上の温度域で光学測定、X線回折実験などに盛んに使用されてきた。我々は極低温実験を前提に希釈冷凍機に取り付けるべく新たにDACを設計した。極低温環境—特に超伝導探索に使用するDACは(1)熱的良導体であり、(2)低温脆性を示さず、また微細な試料の磁気測定などを念頭に、(3)非磁性であることの3点が不可欠で、材料の選択肢としてはほかにほとんどないという理由から銅ベリリウム合金(Be-Cu)を選ぶことになった。

DAC中での電気抵抗測定はFig. 3のようになる。酸素が封入される試料室は絶縁体のアルミナガasketに孔をあけて作り、周囲は金属ガasketで囲んである。酸素の電気抵抗は細く薄い白金箔の電極が試料室に導入されており、それによって測定される。金属ガasketと白金電極間は電気的絶縁を実験の準備から測定に至る全過程で注意深くチェックして短絡のないことを確認している。

〈試料の封入〉

常温常圧下で気体である酸素を圧力セル内に封じ込める



S: sample chamber, E: electrode, I: insulator M: gasket, D1: upper diamond, D2: lower diamond

Fig. 3 Arrangement of the sample chamber on the gasket in DAC.

には、低温容器内で液化した酸素中に圧力セル全体を浸し、試料孔に液体酸素を導入して加圧・封じ込めを行う。高純度(99.999%)の酸素ガスをポンプより液体窒素のトラップを経由して断熱管内に導く。徐々にデュワーに液体窒素をためていくと酸素は液化していく。図のようにダイヤモンドの先端部が少し開けてあり、液化した酸素が試料室に導入される。そこで加圧ロッドにより加圧し試料室に入った酸素を封じ込め、昇温して室温に取り出しさらに加圧を続ける。

3.1 酸素の金属化

Fig. 4は、DACに封じ込めた固体酸素の電気抵抗を、圧力を加えながら測定した結果である³⁾。100万気圧近くで $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 程度の抵抗率というのは金属的というより半導

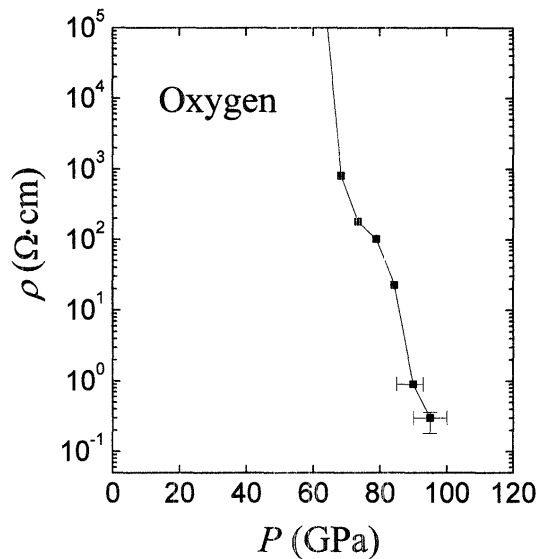


Fig. 4 Pressure dependence of the electrical resistance of oxygen at room temperature.

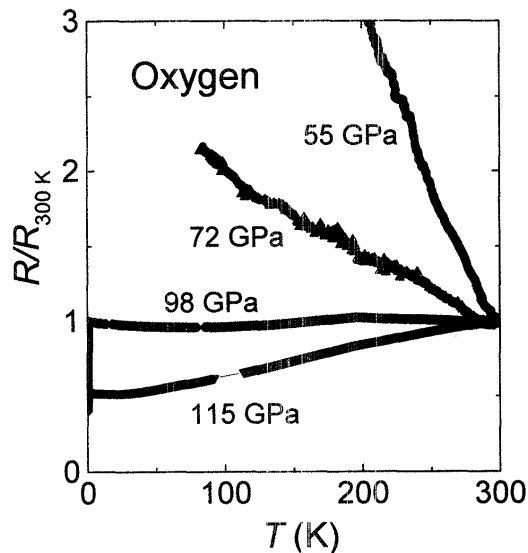


Fig. 5 Temperature dependence of the electrical resistance of oxygen under high pressure.

体に近い。さて、金属か非金属かということを検証するには電気抵抗の温度依存性を測定してやればよい。超高压を発生した DAC を希釈冷凍機に取り付けて冷却して、酸素の電気抵抗の変化を測定する。

その結果、Fig. 5 に示すように、抵抗の温度変化は 70 万気圧では確かに半導体的であるが、98 万を境に金属的傾向に変わることがわかる⁴⁾。前述の構造解析²⁾で、100 万気圧域では酸素はまだ分子性を保っているとする結果と合わせて、分子性金属状態にあると考えられる。ところで、このような金属状態で酸素の磁気モーメントはどうなっているのだろうか。

3.2 金属酸素の磁性

結論を先に述べると、酸素が金属的となる超高压下では磁気モーメントの消失が起こり、酸素は非磁性となるとい

うのが理論的計算の結果である。分子動力学的手法を用いたシュミレーション⁵⁾、あるいは第一原理的バンド計算⁶⁾の結果はいずれも伝導電子のパウリ常磁性のみを残すと結論している。このことを磁化測定などにより直接実験的に検証することは至難である。磁性がもともと反強磁性であることと試料サイズが極微量であることにより、圧力の広い範囲で磁性検出が困難と思えるからである。理論ではまた、磁気的交換相互作用も、低圧側では分子間距離の減少とともに指数関数的に増大するものの、ある圧力域より減少を始め、金属化へ向けて磁気モーメントと同様に連続的に消失していくと予想されている⁶⁾。したがって、固体酸素の反強磁性転移温度は圧力に関してどこかで最大値をとると期待される。その最大値が圧力温度相図上の融解曲線より上にくれば、反強磁性液体が出現することになる。

3.3 金属酸素の超伝導

圧力値 120 万気圧での電気抵抗測定の結果を Fig. 6 に示す。この圧力域での抵抗値は 50 K 以下でほとんど温度によらないで一定値を示す。そして 0.6 K あたりより急に抵抗減少が始まり、60% 程度抵抗値の落ちた 0.3 K 以下で再び一定値となる。(Fig. 5 でも低温部でこの落ちが見えている。) 残りの 40% の抵抗の寄与として試料酸素に加わる圧力の分布が考えられる。急激な抵抗減少は酸素の超伝導転移によるものであることは、図に示すように、500 ガウスおよび 1,000 ガウスの磁場を外部より加えたときの転移点の磁場変化から明らかと思われる。挿入図は 115 万気圧の結果も合わせた磁場-転移温度 (H - T) 相図である。この H - T 相図から、超伝導金属酸素の臨界磁場値 H_c は 2,000 ガウスと決定された。転移の始まる温度は 95 万気圧から 125 万気圧の間で圧力にほとんどよらないが、転移温度の幅はシャープになることがわかった。 T_c の圧力

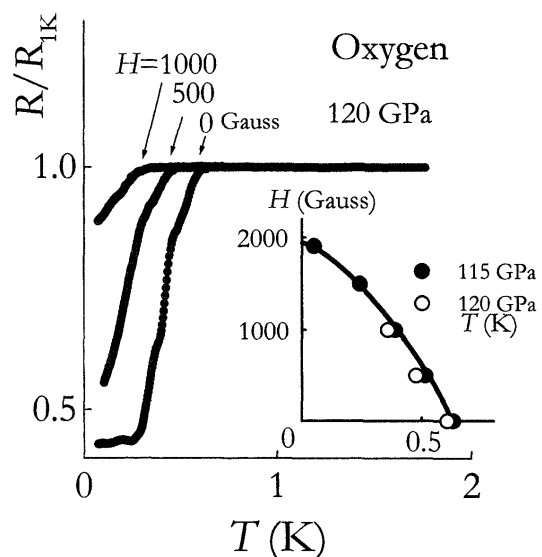


Fig. 6 Drop in resistance indicates the superconducting transition of oxygen at 0.6 K and 120 GPa. The drop is suppressed by a magnetic field.

依存性が弱い一方で、試料に加わる圧力分布の下限値が上昇し、見かけ上転移がシャープになったとも解釈できるが、詳細な検討は今後に残す。マイスナー効果については詳細は省略するが、電気抵抗測定で観測された転移温度で反磁性が観測され、酸素の超伝導発見と結論した⁷⁾。

4. 考 察

酸素に先立ち、元素の周期律表上で同じ VIb 族のイオウについても低温・高圧実験を行い、同じく 100 万気圧において 10 K という超伝導転移を測定している⁸⁾。ただ、 T_c は圧力増加とともに増大し、150 万気圧近くでは 17 K にも達し、単体金属の示す超伝導転移温度として最も高いことが別のグループにより報告された⁹⁾。そこで VIb 族をより重い元素に向かって Se, Te とみていくと、それぞれ T_c は 6.9 K, 4.5 K である。つまり、VIb 族ではより軽い元素がより高い T_c を示すと期待されたのであるが、意外と最も軽い酸素が最も低い T_c 値を与えた。この結果は、本来固体酸素が低圧相で示していた反強磁性と関係していると思われるが、詳細はまだ明らかでない。

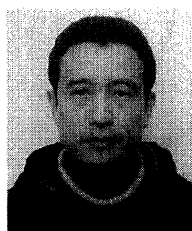
さらに加圧を行うことで、酸素の分子解離が当然期待されるが、この単原子金属酸素相に入れば、あるいは高い T_c を与えるのかも知れない。ヨウ素は分子解離前の分子性金属状態が報告されているのであるが、超伝導は数十 mK 域までの探索でも現れず、単原子金属状態に入って初めて、1.2 K という T_c が観測されたのである¹⁰⁾。現在、固体酸素は 150 万気圧に至るまで、新しい構造相転移は見いだされておらず、さらに高い圧力値での実験と理論計算が望まれる。

謝 辞 本研究遂行に当たり、ご協力いただいた大阪大学極限科学研究センター低温部門小林達生助教授に感謝いたします。また、本研究は CREST (科学技術振興事業団・戦略的基礎研究事業)、COE (文部省・中核的研究拠点形成プログラム)、JAERI (日本原子力研究所・先端基礎研究センター)、および文部省科研費基盤研究 (A) (2) などの援助を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) S. Degreniers, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1117 (1990).
- 2) Y. Akahama, H. Kawamura, D. Hausermann, M. Hansfland, and O. Shimomura: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4690 (1995).
- 3) K. Shimizu, K. Suhara, K. Amaya, and S. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 1527 (1996).
- 4) K. Shimizu, M. I. Eremets, K. Suhara, and K. Amaya: *Rev. High Pressure Sci. & Technol.*, **7**, 784 (1998).
- 5) S. Serra, G. Chiarotti, S. Scandolo, and E. Tosatti: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5160 (1998).
- 6) M. Otani, K. Yamaguchi, H. Miyagi, and N. Suzuki: *Rev. High Pressure Sci. & Technol.*, **7**, 178 (1998).
- 7) K. Shimizu, K. Suhara, M. I. Eremets, and K. Amaya: *Nature*, **393**, 767 (1998).
- 8) S. Kometani, K. Shimizu, M. I. Eremets, M. Kobayashi, and K. Amaya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2564 (1997).
- 9) V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, and H. K. Mao: *Nature*, **390**, 382 (1997).
- 10) N. Sakai, K. Takemura, and K. Tsuji: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1811 (1982).

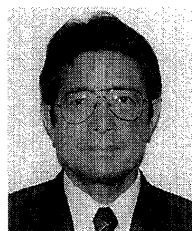
(1999年2月26日受理)



清水克哉 しみず かつや

平 6 大阪大学基礎工学研究科物理系専攻 (博士課程修了), 平 6 日本学術振興会特別研究員, 平 8 大阪大学大学院基礎工学研究科助手, 現在に至る。

専門 超高压物性 (理博)



天谷喜一 あまや きいち

昭 43 京都大学大学院理学研究科 (博士課程修了), 昭 44 大阪大学基礎工学部助手, 昭 60 大阪大学基礎工学部助教授, 平 1 大阪大学大学院基礎工学研究科教授, 現在に至る。

専門 低温磁性 (理博)