

静水圧的高圧力下 物性測定実験による 物性機能開拓

Material Research with Hydrostatic High Pressure

Key-words : Hydrostatic pressure, Cuprate superconductor, Electrical resistivity

竹下 直

Nao TAKESHITA

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

1. はじめに

高圧力は物性研究のさまざまな目的に応じて広く使われている実験手法である。これをまず大きく分けるならば、物質合成等の目的をもって使われるものがあげられ、もう一つは物性測定手段、つまり変更可能な物理パラメータの一つとして用いられている。本特集号でも多くの寄稿はこれら二つのどちらか、或いはその両方にまたがるものだと思う。本稿では物性測定手段としての静水圧発生技術と、これを用いた測定例を紹介したい。その利点を理解していただければ幸いである。

2. なぜ静水圧が重要か

まず、なぜ圧力が有効なのか、私の場合に関して述べようと思う。物質開発の現場においては、ある組成の物質に対してその機能を高める等の目的のもと、一部の元素を違う元素に置き換える、という手法は頻繁に行われている。この時に、例えば、価数転移を引き起こしたい、結晶構造自体を変化させたい、といった目的をもたせることもあるが、もっと単純に元素置換を行うことによって「結晶のサイズを増減させる」「原子間の距離を微調整する」ことが目的であることも多い。こういった場合、周期律表を眺めた時の同じ族の上下のように同じ価数でサイズの違うイオン（たとえば Si と Ge とか）のような置換を連続的に（絨毯爆撃的に）行うことで、目的を果たすのが常套手段である。つまり、結晶サイズの少し違う試料を多く揃え、それぞれ特性を測り、一番良いところを見つける。特に一般的な根拠があるわけではないが、こういった方法でいくらでもサイズを変更できるわけではなくて、大体

体積で言えば1割程度が限界（それ以上変えたくても、結晶構造自体が変わってしまったり、目的の組成の結晶自体が得られなかったり）になることが多いようである。

試料に圧力をかけると、当然の事ながら縮む。結晶のサイズの変更が目的なのであれば、シリーズ中の一番大きい試料をまずは用意して、そこに圧力をかければその目的は果たせるのではないだろうか。そして、これなら用意する試料も一つだけで済むわけで、格段に効率的な研究手法になるのでは、と思える。では、どれくらいの圧力をかければ良いのだろう。体積弾性率という物性値がある（圧縮率の逆数、単位は圧力）。例えば体積を1割程度小さくしたいとすると、体積弾性率の値の1/10程度の圧力を加えればよい、ということを示唆する物理量になっている。一般的な無機化合物における体積弾性率の値は、大体100~200 GPa程度の値^{*1}である。したがって、圧力発生値の上限として10~20 GPaが見込める圧力装置を用意する必要がある。

もう一つ重要なこととして、静水圧性の確保がある。さまざまな組成の試料を用意する場合には、各々の試料のクオリティ、この場合例えば結晶性だったり一様性だったりということだが、これを揃えることが出来なければ良い実験にはならないだろう。たまたま良い試料ができた組成の特性が良い、というだけでは最適組成に行きつくことができない。この点でも、圧力による方法では対象の試料は一番大きいサイズをもつ端（組成一覧のなかの Endmember）の一つだけで良いので、試料のバラツキに関する問題は回避できる。しかし同時に「圧力下の試料のクオリティが変化しない」ことが要求される。圧力によって試料の結晶が乱れる、端的には破壊してしまったりするようでは、目的達成はおぼつかない。超伝導が消えてしまったり、結晶構造や磁気秩序の転移温度が不明瞭になってしまったりといったことが起きる。

キュービクアンビル型の高圧力装置は60年程前に日本（京都大学）で開発された装置¹⁾である。もともとは高温高圧力下の化学反応や物質合成実験のために開発された装置であると思うが、比較的コンパクトでありながら立方体の圧力発生空間を6方向から均等に加圧できるという特長を持っている。そのコンパクトさを生かし、圧力発生にこの方式を用いて、毛利、高橋によって室温から低温下までの物性測定を行う装置が開発された²⁾。試料空間には4つの端子を導入することができ、4端子法による電気抵抗率測定や交流帯磁率、誘電率測定などが可能である。温度は室温か

ら液体ヘリウムを使用することで 4.2 K 以下まで到達することができる。圧力値は加圧するアンビルに WC 製のものを使うことで 8~10 GPa 程度まで発生することができた。この装置は画期的なもので、新たな実験可能領域を切り開き、多くの成果を生み出した。私が最も凄いと考えるのは圧力装置としての性能だけではなく、その汎用性や取り扱いの良さである。現在も東京大学物性研究所の共同利用施設の装置として日本中の物性研究者に継続的に貢献し続けている。

筆者は助手として物性研の毛利研究室に着任するという幸運に恵まれ、この低温物性測定用のキュービクアンビルに初めて触れた。そしてこれに惚れこみ、さらに高性能化することができれば素晴らしい、と感じた。つまり、先ほど書いたように 8 GPa という圧力発生限界は「若干」物足りない。もっと押したらこの先どうなるのだろう？という測定結果も多かった。その後、新たに同様の装置を整備する機会に恵まれ、1. アンビル素材にさらに硬い焼結ダイヤモンド素材を用いること、2. 圧力を封止するために用いられる重要なガスケット素材を吟味すること、の二つのポイントに関して取り組んだ。ガスケットには通常パイロフェライトと呼ばれる蠟石の一種が使用されていた。これは天然物であるが、ガスケットの変形具合は圧力発生効率に直接影響し、出来れば品質の安定する人工物での置き換えも行いたかった。さまざまな素材の吟味を美濃窯業(株)の協力で行うことができ、最終的に MgO の反焼結体を選び、最適な焼結条件や加工方法を見出すことができた。これらにより発生可能圧力を 20 GPa 程度まで高めることができた(但し、アンビルが損傷するとコスト的には大変なので、従来の倍程度の 15 GPa 程度までが実際の守備範囲である)。

3. 静水圧だと結果が変わる！

キュービクアンビルによる物性測定法が編み出されるまでは、10 GPa を超える程度の圧力領域での実験は対向式のアンビルによる圧力発生によるものだった。この場合、試料は対向するアンビル間で押しつぶされる形になる。筆者は博士課程の学生であった頃にこのタイプの圧力装置を用いていたが、圧力下で現れるはずの超伝導現象が不完全な状態、具体的にはバルクとしての超伝導、ゼロ抵抗が得られない、という結果に苦しめられ、最終的に諦めざるを得なかった。これは挫折であったけれども、その後の実験に対する大事な指針となった。キュービクアンビルによって静水圧的な圧力発生下での実験が可能な対象であれば、やはりそれを用いるべきである。本稿では同じような

超伝導性に影響が出る例として、水銀系銅酸化物高温超伝導体における結果を示したい。

超高压力下の超伝導現象が硫化水素や LaH_{10} などの高水素化物に広がり、室温下での超伝導が達成されたといってもよいのに対して、常圧における超伝導転移温度はこの 30 年以上特に進展がない。現在、常圧において最も高い温度で超伝導になる物質は「銅酸化物高温超伝導体の水銀系の 3 枚もの」と呼ばれるユニットセル中に CuO_2 面が 3 枚含まれているもので、組成式は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ (Hg-1223) で表される³⁾。圧力をかける場合、超伝導転移温度 (T_c) が上がるか下がるかはそれほど自明ではない。単体金属であっても、あがるものもあれば下がるものもある。銅酸化物高温超伝導体はこの点でとても特徴的かつ魅力的で、 T_c はたいていの場合当初上昇する。したがって Hg-1223 も発見の直後に圧力下実験が Chu らのグループによって行われた^{4), 5)}。この結果では高压力下では非常に超伝導転移がブロードになってしまい、ゼロ抵抗も見られていない。これは前述のような「圧力をかけることによって生じた乱れ」がはなはだしく、もはやバルクとしての超伝導性が失われたということを意味している。だが、これらの結果が認められたことによって、実際に超伝導が起きているという間違った結果が広がり定着してしまった。今でも超伝導転移温度、世界記録とキーワードを入力して検索をすると 31 GPa で 164 K という結果が出てくるものと思う。これらの結果は、電気抵抗変化のオンセットとして決定されているのだが、そもそも Hg-1223 は温度の全域において上凸の温度変化を示す物質で、そのオンセットで転移温度を決めること自体に無理がある。同じ論文内でも常圧ではゼロ抵抗を示す温度で T_c を決めているのに、圧力下で転移幅が数 10 K に達しゼロ抵抗も見えない結果のオンセットから T_c を決めた結果を混在させるのは適切とは言えない。

Hg-1223 の正しい圧力-温度超伝導相図を確定させることは大きな意義がある。 T_c がどんな要因にしたがい決定されているかを正しく検証することができれば、Hg-1223 よりもさらに高い T_c を持つ新物質の開発につなげることができるかもしれない。こと世界記録に関わるような実験であるから、研究者は責任をもって正確な結果を報告することが必要である。このような背景があり、以前から Hg-1223 の温度圧力相図の決定について、キュービクアンビル型高压力装置を用いて自分の手で結果を確かめたいと思っていた。それには純良な試料を用意することが必要で、これを山本文子氏(芝浦工業大学大学院理工学研究科)にお

願いした。山本氏は（筆者が用いるのと同様のキュービックアンビル型の装置による）高压合成法を用いて、大変稠密で均質、高品位な Hg-1223 多結晶試料を用意していただいた。キュービックアンビル型装置による低温物性測定は難易度という点では高くなく、試料に良い電極さえ取り付けられれば簡単なので、とても良い試料を手にとれた時点でほぼ実験は成功していた。

実際の結果⁶⁾を図1に示す。電気抵抗率のカーブは綺麗に圧力に対して平行移動した。また、もちろん最後までゼロ抵抗を観測することができている。若干見づらくなってしまうが、あえて1 GPa ごとの結果をすべて載せている。これは生データであり、もちろんデータ間の規格化のような操作は行っていない。圧力下においても常圧と変わらないクオリティの測定、という言葉の意味が分かってもらえるものと思う。図2に、

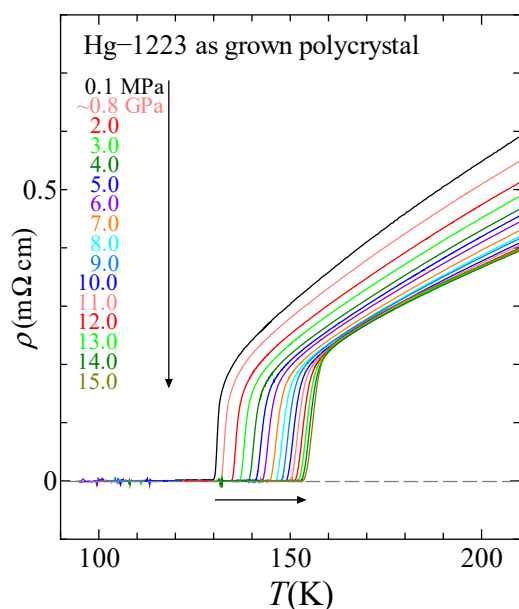


図1 Hg-1223 の圧力下電気抵抗率の温度依存性

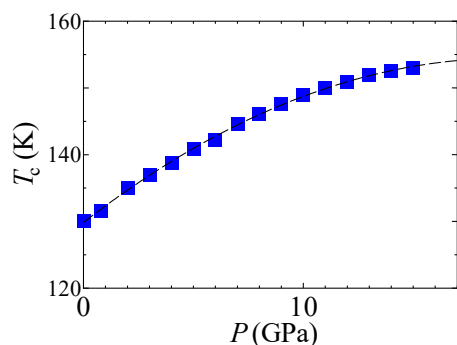


図2 ゼロ抵抗になる温度から決定した Hg-1223 の超伝導転移温度の圧力依存性。15 GPa において 153 K に到達した

この結果から作成した Hg-1223 の温度圧力相図を示す。 T_c はゼロ抵抗の温度から決定している。実験をする前は結果について二つの可能性が考えられた。常圧付近の T_c の圧力依存性は Chu らは +2.0 K/GPa 程度の値を持っていることを示していたので、そのまま上昇し続けるのではないかと。というものである。彼らの結果はすぐに上昇率が鈍り、31 GPa で 164 K になるというものであったが、これは加えた圧力の質が悪かったために結晶が乱れ、その乱れから上昇率が抑えられた可能性が考えられた。もう一つは、やはり上昇が頭打ちになることにはそれなりの信ぴょう性があり、キュービックアンビルによって等方性の高い圧力を加えてもだんだん上昇率は飽和してくるのではないかと。というものである。我々の結果は図2の様に後者が正しいことを示した。図2から、 T_c は測定を行った最高圧力である 15 GPa まで上昇を続け、さらに高圧力下ではより高い T_c を示すことが予想される。これ以上の高い圧力領域は、山本らによって実験的検証がなされ⁷⁾、20 GPa 近辺で頂点を持って、その後下降に転ずることが結論付けられている。また、ドーピングレベルと圧力の二つのパラメータの下で T_c がどのようにふるまうかに関して詳細な検討が行われ、 T_c の決定要因に関する考察が行われている。当初の上昇は CuO_2 面の面内の圧縮による利得が支配的だが、さらに圧力が高くなるといわゆるオーバードープに似た状態が実現して T_c が低下するように見えている。

それまで行われた実験では、電気抵抗率は超伝導転移よりも高い温度における値で各圧力での結果を規格化した結果として示されている。これはおそらく試料の損傷によって大きく電気抵抗率が変化してしまい、生データを並べると考察が難しい結果になってしまったからであると考えられる。キュービックアンビルでの結果はそのような必要はないが、ここで彼らの主張する最も高い T_c に到達したとする結果に加えて、今回の結果を常圧と最高圧力の結果について、その流儀にしたがってまとめたものが図3である。Gao らの結果⁵⁾ はオンセットで T_c を決めたことに明らかに無理があることがわかるだろう。我々の結果は規格化を行った温度より高い温度の領域では常圧と 15 GPa の結果は非常によく重なるのだが、であればその二つが不一致を示し始める温度が超伝導転移のオンセットであると言えなくもない。この場合 T_c は 170 K 付近にあるように見える。つまり、そんな T_c の決定自体が不適切であり、バルクとしての超伝導現象の証拠（電気抵抗の消失、マイスナー効果の確認、比熱の飛び）のうち、せめて電気抵抗の消失は T_c の決定要素として満

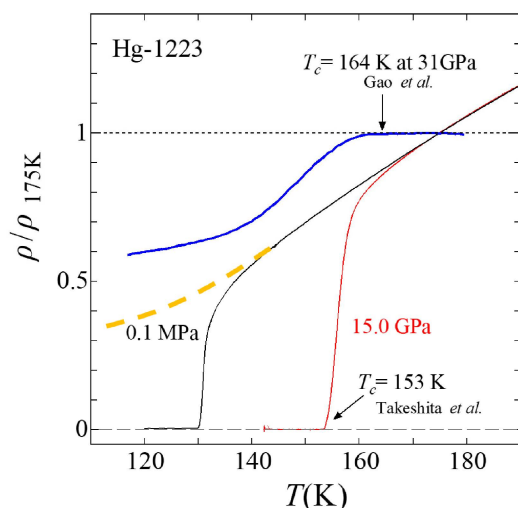


図3 175 Kの電気抵抗率の値で結果を規格化した結果。オレンジの破線は、常圧下で例えば磁場などをかけて、超伝導を抑制したときの想像。オンセットによる T_c 決定の危うさ分かる

たすべきであるし、それが難しい場合はより慎重に T_c の決定を行わなければならない、という事を示している。

4. おわりに

こういった実験結果の解釈がなぜ起こるのか、少し述べてみる。日本においてはキュービクアンビル型の装置の登場から35年以上の時間がたっており、高圧力の研究者でなくても静水圧によってもたらされる綺麗な圧力下の結果とそうでない場合の違いがなんとなく物性研究者の頭の中にあるのではないと思われる。物性測定用のキュービクアンビル装置は日本だけに存在しているので、諸外国の研究者はあまりそういう圧力の質による結果の違いを見慣れていない。おそらく査読者は「仮にすべてが完璧であれば、そこで超伝導が起こるのかもしれないな」と考えてしまったのだろう。日本の研究者にとっては、ここまで乱れてしまっている結果から T_c の見積もりができるだろうか、ということが最初に気になる。したがって、これには

私のような日本国内の研究者にも少し責任があるように思う。つまり、もっと「静水圧性の高い実験での結果は、違ったものになる」という内容を国外にむけてアピールする必要がある、ということである。実際、今回のような事例で外国に投稿を行うと「それは単なる追試ですね」というコメントが返ってくることも多い。静水圧によってはじめて本質が明らかになったのだ、という結果をさらに積み上げ発信していく必要性を感じている。

注

* 1 例えば軟鉄では 169.8 GPa, タングステンカーバイドは 319.0 GPa (理科年表より)

文 献

- 1) J. Osugi, K. Shimizu, K. Inoue and K. Yasunami, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **34**, 1 (1964).
- 2) N. Mōri, H. Takahashi and N. Takeshita, *High Pressure Research*, **24**, 225-232 (2004).
- 3) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature*, **363**, 56 (1993).
- 4) C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng and Y. Y. Xue, *Nature*, **365**, 323-325 (1993).
- 5) L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao, *Phys. Rev. B*, **50**, 4260 (1994).
- 6) N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo and H. Eisaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 023711 (2013).
- 7) A. Yamamoto, N. Takeshita, C. Terakura and Y. Tokura, *Nature Comm.*, **6**, 8990 (2015).

筆者紹介



竹下 直 (たけした なお)

1996年大阪大学大学院基礎工学研究科単位取得退学, 1997年東京大学物性研究所助手, その後ポスドクを経て現在, 国立研究開発法人産業技術総合研究所 量子・AI融合技術ビジネス開発グローバル研究センター主任研究員, 趣味は国内を巡ってクルマのレースをすること。

[連絡先] 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央事業所2群 国立研究開発法人産業技術総合研究所 量子・AI融合技術ビジネス開発グローバル研究センター

E-mail: takeshita.n@aist.go.jp