

鉄も超伝導に Superconductivity in Iron

清水克哉
Katsuya Shimizu

大阪大学 大学院基礎工学研究科 講師

1 はじめに

(表題に続けて) …なるとは実は我々も驚いている。この発見に至る十数年間の超伝導探索における研究を半ばあきらめかけていたからである。

ここに報告する超伝導は我々のよく知る所の鉄を冷やしただけで見つかったものではない。鉄はいうまでも無く強磁性を持った金属である。超伝導の基本的な性質として、強磁性と超伝導は相反し、強磁性は超伝導を抑制するので共存は不可能である。つまり強磁性をもった金属は超伝導にならない、というのが通常の超伝導に関するBCS理論の示すところであるのだ。また、鉄と何か別の金属との合金での超伝導でもない。高圧力下で発見された純鉄の超伝導なのである。

筆者らのグループは元来、低温磁性の研究を行っていた。そこに「鉄も押せば(加圧すれば)非磁性になる。非磁性金属であれば冷やせば超伝導になるのでは」といった、今から思えばかなり単純で強引な発想からスタートしたのである。研究の対象は鉄に限るわけではなく、1気圧の下では超伝導を示さない物質はすべて、この研究対象下になった。表題の鉄に至るまでに、振り返るとヨウ素に始まる5つの元素¹⁻⁵⁾(I, Br, S, O, Ca)なども、有機・無機化合物やイオン結晶などについても超伝導が発見に至っている。しかし当初の目標であった鉄は現実には(実験的には)なかなか手強い相手であって、筆者のグループの天谷教授の「押して冷やしてもだめなら、もっと押せ冷やせ」の号令の下、十数年来試行錯誤を重ねてきた。この間には幾多の失敗や挫折があり、多くの大学院生が交代していった。そして、この後示すように、残る手段や可能性を絞りきってやっとたどり着いた成果といえる。本稿では、鉄の実験の詳細を述べる前に、高圧下での超伝導探索実験における、低温・高圧実験法を入門的に紹介し、つづいて実験の切り札のひとつとなった、純鉄試料の純良化も紹介し、広い層の研究者の方々の参考になればと思う。

2 低温高圧実験

我々の使用する高圧装置はDAC(ダイヤモンド・アンビル・セル)と呼ばれるダイヤモンドを使った高圧装置で、手のひらにのる程度の大きさである。油圧式の大型プレスを用いた高圧装置に比べ、ダイヤモンドの単結晶を用いたDACは小型で低温装置に取り付けるのに適している。さらに実際に数百GPa(1GPa $\approx$ 1万気圧)に至る超高圧が発生できる装置である。一方、試料の体積が非常に小さく、DACではおよそ1億分の1cc程度の極微な試料を扱わねばならず、これが実験の最大の困難となる。DACは主に室温またはそれ以上の温度域で光学測定、X線回折実験等に盛んに使用されてきた。筆者らは極低温における超伝導探索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。極低温環境一特に超伝導探索に使用するDACは(1)熱的良好な導体であり、(2)低温脆性を示さず、また微細な試料の磁気測定等を念頭に、(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他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。図1に筆者らが設計して

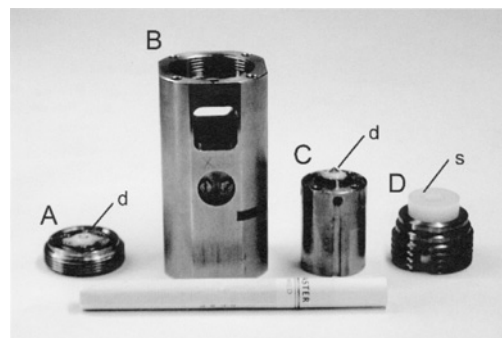


図1 非磁性Be-Cu合金製DAC
低温30mK、250GPa下での実験が可能。
A：上蓋、B：本体、C：下部ダイヤモンド付シリンドラ、
D：加圧ナット、d：ダイヤモンド、
s：プラスチックリング

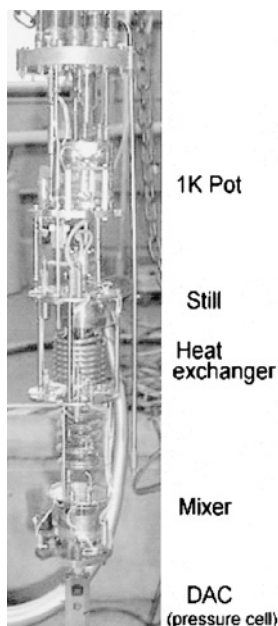


図2 DACを取り付けた $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機

使用しているDACの写真を示す。

非磁性DACを用意し圧力を発生した後は冷凍機に取り付けるだけなのだが、室温でクランプした圧力は一般に低温下では変化する。DACの構成材(Be-Cu、ダイヤモンド、アルミナ球)の熱収縮の違いによるもので、冷却時ダイヤモンドがほとんど収縮しないため、多くの場合圧力は低温では上昇する。これは低温で幾ら圧力が発生しているかが解らないだけでなく、時に低温で荷重がかかりすぎてダイヤの破損を招いた。DAC内のピストンと加圧ナットの間に数ミリ厚の樹脂(デルリン)を挿入する方法で総合的に熱収縮を緩和し、何とか室温との圧力変化を数%に抑えている。その上で低温下(窒素温度またはヘリウム温度)で圧力を測定してやり、極低温度における発生圧力を決定している。

超伝導を探索するにおいて、やっぱり冷やせるだけ冷やしたい。mK域の温度を狙うには $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機が一般的である。図2は筆者らの研究室で用いている冷凍機にDACを取り付けた写真である。混合室に取り付けた銅製の棒にDACをねじ込み、この銅を介した熱伝導でDACを冷却する。この冷凍機でDACの温度は約30mKまで下げることができる。実際の試料の温度はダイヤモンド、Be-Cuを介してDAC上に取り付けた温度計によって測定されるので、温度の「つき」が懸念される。これは測定時の温度スweepを慎重にすればその温度ヒステリシスでおおよそわかる。筆者らの経験では100mK以上ではほとんど問題ないが、それ以下の温度域では本当に試料が冷えているか注意が必要であった。この希釈冷凍機ではDACの取り付けから最低温度(30mK)に達するまでの所用時間はおよそ1日である。

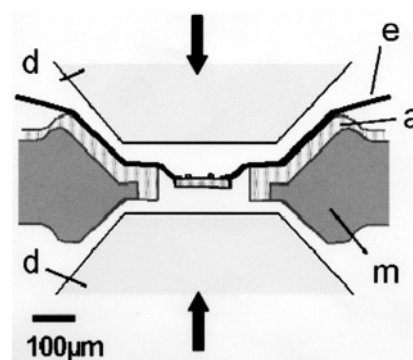


図3 試料のセッティング
d: ダイヤモンド、e: 電極、a: 絶縁膜(アルミナ)、m: 金属ガスケット。中心にあるのが試料。

高圧下電気抵抗測定のための試料のセッティングはだまかには以下の通りである(図3)。使用するダイヤモンドは先端を数百 μm 径(正16角形)にすりあげてある。この先端部に圧力が発生する。ガスケットは金属部と絶縁部の二重構造で、金属部はレニウム(厚さ250 μm)、絶縁部はアルミナ粉末(粒径0.5~1 μm)を実際使用するダイヤ同志で数万気圧かけて押し固めて作る。試料に接する電極線には白金の薄箔(厚さ5 μm)を細長く切り出して使っている。

3 実験の詳細と経過

3.1 鉄について

鉄の高圧相に対しては古くから多くの実験がなされてきている。我々になじみ深い強磁性のbcc相は約10GPaの圧力をかけると、非磁性のhcp相への結晶構造相転移をすることが知られている。筆者らの興味あるhcp相の鉄について、 ^{57}Fe メスバウアー効果の測定結果は30mKの極低温まで原子核位置の内部磁場は測定分解能の範囲では観測されない^{6,7)}。つまり、 ^{57}Fe は局在磁気モーメントを持たず、磁性は伝導電子常磁性のみである。したがってこの非磁性の鉄においての超伝導探索を行ったわけである。図4に鉄の温度-圧力相図を示す。この斜線で示した領域が探索範囲となったわけであるが、強磁性相から非磁性相への結晶変化は大きな圧力幅、及び圧力ヒステリシスを持つことが分っていた。つまり、圧力を上げていく過程においては、低压bcc相が高圧まで残留する。強磁性の相が残留すると、それがたとえ僅かであっても、あるべき超伝導相を壊してしまい、検出できない可能性があり、超伝導探索にはこれが大きな問題である。とにかく圧力分布があっても、十分な高圧力をかければ残留低压相もすべて相転移を完了して非磁性状態になるだろうと、とにかく押した。そして数年をかけて温度範囲30mK~300K、圧力範囲100GPaに至るまでくまなく探索を行ったが、超伝導の兆候は見られなかった。

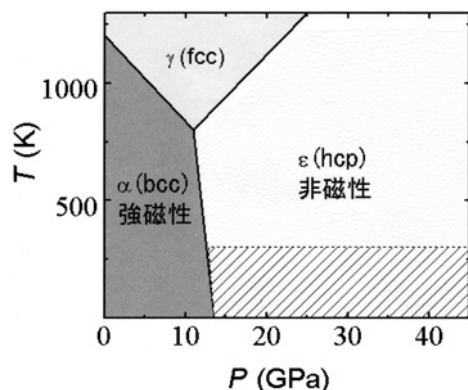


図4 鉄の温度-圧力相図

3.2 超伝導検出の可能性

残された可能性は3つ考えられた。1つはやはり静水圧加压の開発が必要で、そのために上記の実験ではやり残された圧力域があった。それはhcp相の低圧力部、強磁性bcc相に隣接した圧力領域である。そこは前述のとにかく押す方法では実験上、低圧相が混ざってしまう領域である。2つめは出発試料の純度が重要であること。加压前の試料に含まれる不純物や結晶の歪は極力取り除いてやるのが望ましいはずである。そして3つめはそれでもまだ残るやり残された領域—100GPaを超える超高压下または30mK以下の超低温域—に超伝導相が存在するということである。筆者らは1, 2の可能性を信じて実験に取り組んだ。

3.3 静水圧加压と電極取り付け

必要な技術開発が大きく分けて2つあった。少し細かなDACの圧力発生技術に話が及ぶが、DACによる高压下電気抵抗測定には金属ガスケットとの絶縁が必須である。アルミナの粉末をガスケットの表面で押し固めて、電極及び試料と金属ガスケットの間に絶縁膜を形成している。試料と圧力媒体を封入する試料室をこの絶縁されたガスケットの中心に作る場合、圧力の印加によって試料室が変形し、また絶縁用のアルミナ膜が外に移動し、絶縁を保つことが難しい。さらにこの流動によって試料や試料に取り付けた電極が引っ張られ、断線やショートが起こる。さらにこれらは静水圧性が良い媒体を使用するほどに顕著である。液体の圧力媒体（例えばメタノールとエタノールの混合液など）を用いることができれば最良なのではあるが、10GPa以上の圧力発生は困難であった。そのため、“やわらかい”固体媒体として食塩（NaCl）を採用することにした。そしてもう一つが、微小な試料への電極の取り付け法である。数十GPaを目標にした場合、試料の大きさは200 μ m程度が最大であろう。これは銀ペースト等を用いて試料と電極を取り付けるには小さすぎ

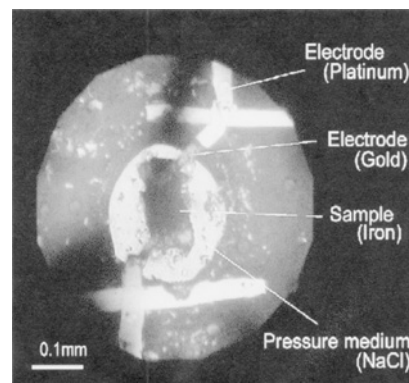


図5 DAC中の試料の様子
ダイヤモンドアンビルを通して観察したおよそ20GPaでの試料の様子。

る。そこでマイクロスポットウエルドを選択した。顕微鏡下で試料と電極を接触させておいて、試料-電極間にパルス電流を流しその接触抵抗部におけるジュール熱によって融着するものである。作業はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行い、またこの電流を制御することで、融着時試料に酸化やダメージを与えないように微細な試料への電極付けができるようになった。以上により、図5に示す準静水圧のサンプリングが可能になった。液体の圧力媒体では10GPaが限界だが、固体媒体では30GPaを達成した。

3.4 試料の純良化

今回の超伝導の発見に至るまで、購入先の異なる幾種類かの素材で実験を行ってきた。中でも、実験ミスを疑ってしまうほどの僅かな兆候が見られなかったわけではないが、断定には至っていなかった。そこで、試料の高純度化を大阪大学大学院理学研究科の大貫研究室に依頼して行った。ウラン等の高純度化に実績のあるSSE法⁸⁾によって得られる最高純度のものを準備できた。高純度化した試料は顕微鏡下でダイヤモンドカッターによって厚さ40 μ m、長さ200 μ m、幅70 μ mに成型した。成型後の試料の残留抵抗比 (R_{RT}/R_{4K}) はおよそ200であった。これに10 μ mの金線をスポットウエルド法によって2本取り付け、図5に示した通り、試料は食塩の圧力媒体と共にDACの試料室に封じて加压した。数十GPaを発生させるための試料室の大きさの制限等から、測定電極の金線は4本取り付けることができず、試料室の外側で4本の白金の電極に接続されており、試料の抵抗値は金線部分を含めて4端子測定することとした。

3.5 超伝導の発見

室温において非磁性相まで圧力を印加し、³He/⁴He希釈冷凍機にDACを取り付け冷却し、鉄の高压下の電気抵抗の温度依存性を測定した。冷却の過程でその電気抵抗の減少は

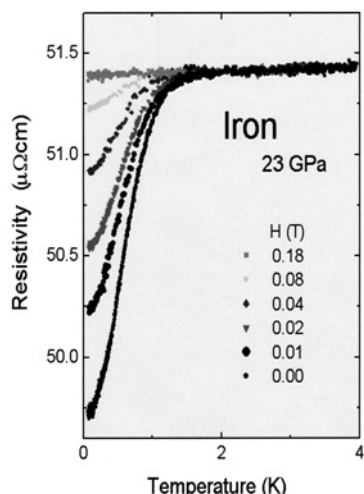


図6 鉄の超伝導転移に伴う電気抵抗の減少の観測結果
外部磁場を印加すると、転移温度は低くなり、およそ
0.2Tにおいて消滅する。

およそ2Kから始まるが、最低温度30mKまで冷却したが0抵抗は観測できなかった。しかしこの電気抵抗の減少は外部磁場を印加することにより低温側へ抑制され、およそ0.2Tで完全に消滅したことから、この減少が超伝導に起因することが示唆された(図6)。金線を含めた電気抵抗を観測しているため全抵抗値の数%の減少としてしか観測できないと理解できる。さらに磁気測定により同じ圧力、同じ温度でマイスナー効果が観測され、この転移が超伝導転移であることが決定付けられた⁹⁾。

4 考察

超伝導転移温度と臨界磁場値の圧力依存性を調べると図7に示す結果が得られた。強磁性bcc相との相境界線に近い15GPa以上で超伝導が出現し、その後20GPa付近で転移温度は最高値2Kに上昇する。30GPaまで加圧すると超伝導転移は観測されない。まさにやり残されていた圧力域に超伝導相が潜んでいたわけである。今回の実験では、印加圧力の静水圧性、出発試料の純度の両方の向上によって、残留bcc相を無くし完全な非磁性化がなされ、やり残されていた領域に探索が及び、超伝導の発見に至ったものと考えられる。

鉄の超伝導は単なる非磁性金属の超伝導でいいのだろうか。と、高压低温下の鉄の磁性については議論を残しているようだ。別の磁気相が低温に存在する、または僅かに磁性を残しており、最近、圧力下で磁性と超伝導が共存する物質(UGe₂)などと同様に磁性との共存として理解できるとの意見もある¹⁰⁾。確かにこの α 相から ϵ 相への相転移境界は、超伝導が観測された低温下においては詳しくは調べられてい

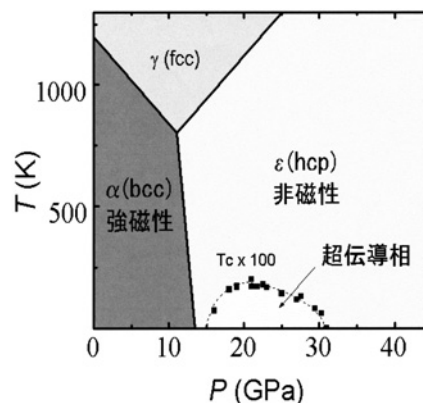


図7 鉄の超伝導相図

ない。筆者らはこれまでに、酸素についても超伝導転移を発見しているが⁴⁾、酸素分子は常圧で $s=1$ の磁性を有する分子であり、これも常圧の状態が磁性を有するものの高压下での超伝導発現の一例といえる。およそ100GPaで金属化し、次いで冷却することで超伝導体へと転移したのだが、高压X線回折実験からは100GPaでも分子性を残しているとの報告がある。すなわち酸素分子本来の持つ磁性が完全に消失していない状態での超伝導出現の可能性も否定できない。このように磁性と超伝導の共存・競合に関して、さらにその例を探索すべく、強磁性コバルトやニッケル、反強磁性マンガンなど、他の磁性金属についてその超伝導性探索を開始したところである。今後の実験・理論両面からの追求が大いに期待される。

この研究は大阪大学大学院基礎工学研究科天谷喜一教授のグループにおいて、文部科学省COE形成プログラム(10CE2004)、科学研究費基盤研究(A)(2)(11304022)、戦略的基礎研究(CREST)の援助を得て行ったものである。

参考文献

- 1) K. Shimizu et al. : Physica B 194-196 (1994) 1959.
- 2) K. Shimizu et al. : Proc. Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG Int'l. Conf., Warsaw, (1995), 498.
- 3) S. Kometani et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 2564.
- 4) K. Shimizu et al. : Nature 393 (1998) 767.
- 5) S. Okada et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1924.
- 6) R. D. Taylor et al. : J. Appl. Phys. 53 (1982) 8199.
- 7) G. Cord et al. : J. Appl. Phys. 53 (1982) 2064.
- 8) Y. Haga et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 3604.
- 9) K. Shimizu et al. : Nature 412 (2001) 316.
- 10) S. Saxena et al. : Nature 406 (2000) 587.

(2002年8月1日受付)