

超高圧・超強磁場・極低温－複合極限の生成と物性研究

－超伝導・磁性・誘電体の新しい展開－

研究代表者 遠藤将一 大阪大学極限科学研究センター教授

1. 非破壊パルスマグネットの開発とそれを用いた複合極限条件の実現

エナメル線をストローに巻き付けて電池につないで磁場を発生するだけなら、理科の勉強をした小学生ならやってのける。ところが強い磁場を発生することとなると、少しばかり小学生の手に余る。十分に大きな電流を供給できる電源を与えれば小学生でも強磁場を発生することが出来るのであろうか？答えは Yes である。ある程度の強磁場、数値で表すと約 40T (テスラ) 程の磁場であればほとんど苦労することなく発生可能である。それ以上になると磁場発生に際して色々な問題が生じる。最も大きな問題は、マグネットに働く電磁応力による破壊であり、これが磁場上昇の行く手を阻むのである。40T の壁を突破することはできるが、それでも 60T 程度を越える磁場を作り出すことは特別な技術なしではできない。実際に 60T 以上の磁場発生を追求している実験室は世界でも限られた施設にしかない。本研究で目的とした非破壊パルスマグネットの開発は、この 60T 以上の強磁場を安定に発生する技術を確認して、100T に近い強磁場発生を可能にし、様々な物質の磁場に対する応答を明らかにすることにあった。我々は、マグネット

の材料や補強を工夫して 80.8T の磁場を発生することに成功した。強磁場の世界記録となった。磁場波形を図 1 に示す。磁場波形に添えたインデックスは、内径－層数を表しており、例えば世界記録の磁場は内径 10mm の 18 層マグネットによって発生され、発生時間が約 20 ミリ秒であることが分かる。

さて、達成された極限条件は、70T までの磁気測定を He 温度まで行えるようになった。また、0.1K までの極低温及び 1GPa までの超高圧との複合条件実現に必要な広さの口径を持ったマグネットで 74.5T の磁場発生に成功した。

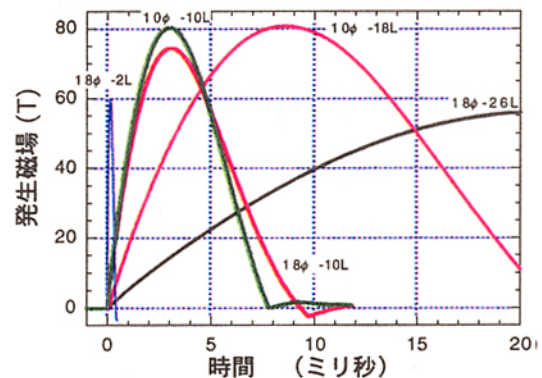


図 1 パルスマグネットの磁場波形

2. 圧力誘起超伝導の探索

磁性金属である Fe、Co、Ni 等は極低温まで常伝導体である。磁気モーメントの存在がクーパ対形成を妨げるからである。我々は戦略基礎研究当初より、磁性金属も、例えば圧力下で磁性を失った状態では超伝導性を示すのではないかと考え、その探索を試みてきた。具体例として、強磁性鉄をとりあげた。我々が強磁性鉄として衆知の鉄は bcc 相

の α Fe であり、10GPa から 14GPa の圧力下で hcp 相の ϵ Fe に構造相転移をする。那須らは最近、次項 3 に示すように、低温・強磁場下のメスバウアー実験から ϵ Fe の磁性は伝導電子によるパウリ常磁性であることをつきとめた。極低温・超高压下の電気抵抗および磁化測定を従来まで行われなかった高純度化された鉄試料について行い、超伝導状態の探索に最終的な挑戦を試みた。非磁性ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と希釈冷凍機を用いた。電気抵抗・磁気測定はいずれも NaCl 圧力媒体を用い準静水圧的加圧条件下で行われた。これは bcc \rightarrow hcp 相転移をシャープにする上で必須であった。

得られた結果を図 2 に示す。23GPa の圧力下における電気抵抗が 2K 以下でわずかながら、しかし明確に減少を示し、かつそれが磁場変化を示し 0.2T に至って消失することが観測された。対応する磁化測定でも確かに反磁性磁化 (マイスナー効果) が検出されていることからこの抵抗減少が超伝導性の発現によるものと結論づけられた。超伝導転移点の圧力依存性は図 3 に示すとおりである。興味ある点は、超伝導相が強磁性の消失する 15GPa より現れ、20GPa で T_c は最大値 2K をとり、のち 30GPa にむけて T_c の消失するとみられるところで、これは Ce 系や U 系等の化合物等、重い電子系にみられる超伝導の生起に似ており、通常のフォノンを媒介とする電子対形成と異なり、磁氣的ゆらぎによるとするいわゆる非 BCS 機構が既に提案されつつある。このような“磁性金属の超伝導”は鉄以外に Co、Ni 或いは反強磁性 Mn についても充分期待されるところである。

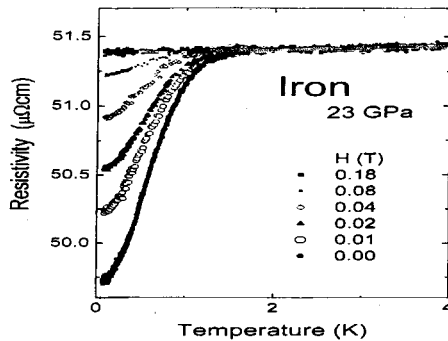


図 2. ϵ Fe の超伝導転移を示す電気抵抗の温度変化

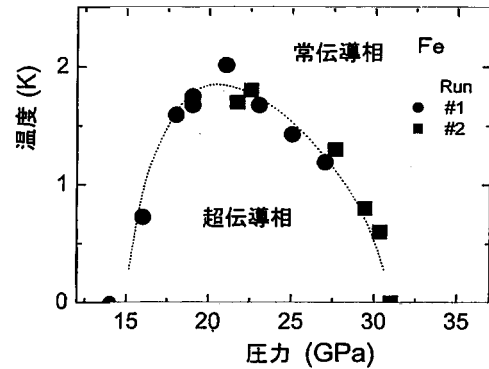


図 3. 鉄の超伝導相図

3. 高压・低温・強磁場下のメスバウアー分光

鉄の高压相である ϵ Fe の 4.5K, 20GPa でのメスバウアー分光測定を 7T までの外部磁場下で測定した。DAC 中の ϵ Fe 試料を γ 線吸収体として測定しているが、線源である Rh 中の ^{57}Co にも外部磁場が印加され、外部磁場の向きは γ 線の伝播方向と平行である。Rh 中で鉄原子は局在磁気モーメントを持ち、外部磁場をキャンセルする大きさの超微細場が誘起され、測定時での線源のスペクトルは単一線である。したがって、観測されるスペクトルは吸収体である ϵ Fe の線形を示しその線形から、

ϵ Fe は 0.1 ボーア磁子以上の大きさの局在磁気モーメントを有していないことが明らかとなった。 ϵ Fe はパウリ常磁性と考えられる。

4. 水素結合型結晶 KDP と DKDP の強誘電性相転移機構

KH_2PO_4 (KDP)の水素を重水素で置換した KD_2PO_4 (DKDP)が 2 倍近く大きい T_c を示す同位元素効果に興味を持たれ、半世紀を越えて数多くの実験と理論が積み上げられてきた。この系の強誘電相転移の機構は、日本では秩序-無秩序型とみなされているのに対し、外国特にヨーロッパでは proton tunneling model が主流となっている。

高圧下の誘電率測定から決めた T_c の圧力依存を図 4 に示す。KDP の T_c がほぼ 1.7GPa で消失するのに対し、DKDP では 3.5 倍の約 6GPa と極めて大きな同位元素効果を示す。両者とも、 $T_c \neq 0$ になっても有限のキュリー・ワイス定数 C を有することが判った。秩序-無秩序型とすると $T=0$ でも有限の双極子モーメントを持つ無秩序相が存在することになり熱力学第 3 法則に反する。一方、非調和格子振動系に基づく変位型では $T_c=0$ で C が 0 でなくてもよいことが理論的に示され、実験的にも典型的な変位型である SbSI で確認されている。“臨界圧力 p_c 付近では KDP、DKDP ともに変位型の相転移機構に転化した”といえる。

$p > p_c$ では誘電率 ϵ_c は 0K に近づくにしたがい頭打ちになり、キュリー・ワイス則から外れる。変位型強誘電体については同様な現象が見出されており、零点振動に起因する Barrett の式(1)によって記述され、量子

$$\epsilon_c = \epsilon_\infty + M/[T_1 \coth(T_1/2T)/2 - T_0] \quad (1)$$

常誘電性と呼ばれてきた。KDP と DKDP の誘電率も 0K 近くでは式(1)によってよく表される。この事実もこの系の相転移機構が高圧下では変位型であるとの上述の主張を裏付ける。 ϵ_c - T 関係に対して式(1)と同型の式が proton tunneling model でも導かれる。このモデルの場合は $T_1=2$

Ω_1/k_B (Ω_1 は tunneling frequency)である。我々の実験で得られた T_0 と T_1 の値はこのモデルによる常圧での同位元素効果の説明には矛盾する。また KDP と DKDP で高圧での Ω_1 値が殆ど等しくなった(Phys. Rev. Lett. in press)。これらの結果はこのモデルには否定的である。

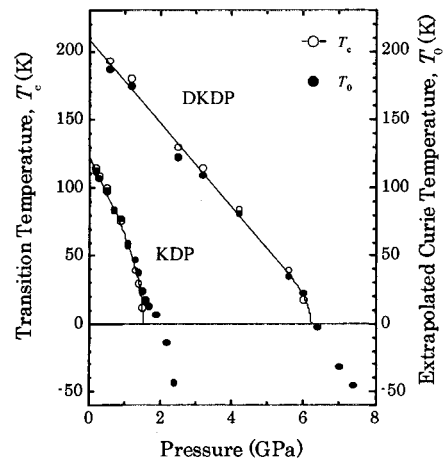


図 4 KDP と DKDP の T_c - p .

5. 低温高圧力下における固体酸素のラマン散乱

酸素分子は $S=1$ のスピンをもっているため、その集合体である固体酸素は分子性結晶であるとともに磁性体でもある。常圧最低温相である α 相はネール温度 24K の反強磁性で、その構造は monoclinic であることがわかっている。しかしながら加圧条件下でそれらがどうなるかについては磁氣的性質のみならず構造相転移についても未だに明確ではない。

我々はこの領域の磁氣的及び構造的情報を得ることを目的として極低温下においてラマン散乱でマグノンや格子振動(リブロン)を観測した。その結果 1-マグノンピークが 3GPa あたりで消失すること、5GPa から 8GPa までは α 相のリブロンと ϵ 相のリブロンが共存することなどを見出した。したがって前者からは 3GPa あたりで反強磁性的長距離秩序が消失する(すなわち磁氣的相転移がおこっている)ことが、後者からは 5GPa から 8GPa までは α 相と ϵ 相を含む混相であることが明らかになった。

6. バナジウムの格子振動と T_c の圧力依存性

第 1 原理計算により、bcc V の格子振動と超伝導転移温度 T_c の圧力依存性を計算して次に示す知見を得た。フォノン振動数は全体的には圧力増加とともにハードニングを示すが、 ΓH 線上 Γ より 1/4 のところの横モードが異常(顕著なソフトニング)を示し、約 130GPa で虚となる。このことは、bcc 構造が不安定になることを示唆する。 ΓH 線上のフォノン異常を反映して超伝導転移に参与する電子格子結合も圧力増加とともに増加し、それに伴って転移温度 T_c も顕著に増加する。計算された T_c の圧力依存性(図 6 参照)は遠藤グループの実験結果を判定的に良く説明する。

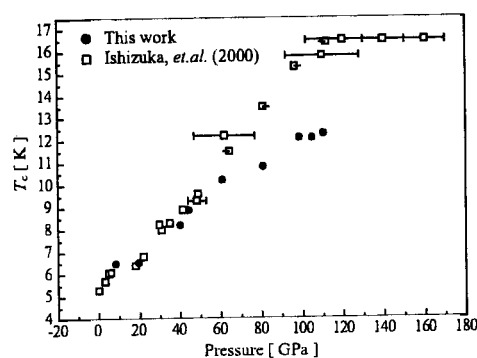


図 5. V の T_c の圧力依存性。黒丸が計算結果、白丸が遠藤グループによって得られた実験結果を示す。

7. 分子性結晶の圧力誘起構造相転移・金属化・分子解離の理論的研究

金属水素の実現を目指して多くの実験家が挑戦し、理論的研究も盛んである。同じ 2 原子分子の水素が、ハロゲン族と同様に、高压下でバンドの重なりによる金属化から分子解離へという道をたどるのか。一連のハロゲン族固体の圧力下の物性の研究は、水素との関係においても大いに興味がある。我々のグループは、圧力下の固体水素とハロゲン族分子性固体の理論的研究を進めた。超高压下の水素の結晶構造・分子解離・金属化圧を第一原理計算に基づいて研究した。分子解離圧の評価では、核の量子効果が解離圧を約 100GPa 下げ、分子解離圧は約 400GPa 付近になると予想する。解離前の分子相は $Cmca$ か、これに近い構造であり、解離後は CsIV 型である可能性が高い。分子解離は金属化圧の上限を与えるが、分子相でのバンドの重なりによる金属化の可能性も排除できない。ハロゲン族分子性固体(水素、臭素、塩素)についてはラマン活性 A_g モードの振動数の圧力依存性を調べ、実験とのよい一致を得た。また、計算結果においても金属化圧のスケールング則が成立していることも確かめた。GGA および LDA の計算結果の差は小さかった。