超高压下超伝導探索の 15 年

15 years of Searching for Superconductivity under Ultra-high Pressure

天谷 喜一

清水 克哉

Kiichi AMAYA

Katsuya SHIMIZU

15 years have passed since we started to develop techniques for the complex extreme condition of very low temperature and ultra-high pressure. In this article our experimental results are briefly reviewed with rather informal stories which are, however, closely related with our research work.

[DAC, ultra-high pressure, superconductivity, resistance measurement, magnetization measurement]

1. はじめに

極低温・超高压という複合極限環境の開発とその下での物性研究を志して 15 年が経過した。丁度、筆者の一人（天谷）が退官するのを機に総説を書かせて頂く事になったが、仕上がりはこれまでに我々のグループで開発してきた技術と得られた成果をそこに至る過程を振り返りながら紹介するといった内容になった。極めて限られた領域のしかもいわば打ち明け話であるが読者の参考になれば幸いである。

尚、執筆は 1, 2, 4 章を天谷, 3, 5 章を清水, そして 6 章を共同とした。

隣の花は赤いーじゃないが、長年同じ事やっていると少々違った事もやってみたくなる時がある。それまでの極低温・強磁場をベースに極低温・超高压に手を出したのも重大な決意というよりちょっとした浮気に近い気分からであった。しかし、物事には動機ときっかけが必要である。これについては後述するが、結果的にこの新しい未知の環境に研究室の大勢がのめり込むことになった。

ここに筆者らを取り巻く阪大の高压研究環境に触れたい。以前より阪大には超高压施設（現極限科学研究センター）を筆頭に、基礎工、理学部、教養部（現全学共通）にそれぞれ高压実験研究室が、また基礎工には高密度物質理論研究室があって、高压研究の一大拠点の観があった。逆に、他大学から阪大に移ってこられた先生方からはなぜ高压ばかりやっているのかと問

われるほどであった。また、高压の国際会議においても、日本人出席者の大半が阪大関係者であったりするのである。だからキャンパスでは、犬もあるけば一高压の先生に当たり、突然、“天谷君！地球は冷えとるぞ！”などと声を掛けられ、そのまま昼食の間中、高压地球科学の最先端を拝聴する羽目になるのである。

したがって、朱に（ながく）染まれば赤くもなる訳で、筆者らは門外漢ながらも、知らず知らず潜在的に高压物性に対する興味は植え付けられていたという状況にあった。その中でも特に興味を引かれたのは、水素や酸素の金属化に関するものである。唯、水素の金属化に関する当時の報告はすべてなんらかの実験ミスと考えられ、また、酸素の金属化は単なるアイデアの域を出ていなかった。しかし、これらに対しては高压をはじめたらいつかは挑戦するはずの標的との意識はあったがきっかけとするには相手が悪すぎた。では、我々にとって何がきっかけとなったのか？ その話から始めたい。

2. 超高压への旅立ち

そのきっかけは不意にやって来た。ある時、高压関係のスタッフの集まりの後、酒も少々入ったところで、“鉄も圧力をかけると磁性を失うが非磁性金属となれば低温では超伝導性を示すのではないか”という事が話題になった。しかも冷凍機で冷やせるサイズの高圧発生器があるという。その名をダイヤモンド・アンビ

ル・セル(DAC)といった。以上の事を筆者はまったく知らなかった。そこで、酒の勢いもあって、明日にでもDACを冷凍機にのせようということになった。極低温・超高圧複合極限の実現が明確に意識された瞬間であった。

きっかけを得て間なしに、2ヶ月間の海外視察旅行が認められた。この時、大学院生であった清水が自費で同行した。ドンキホーテとサンチョパンサの旅立ちである。しかし期待の海の向こうで、mK, 100 GPa 超級の複合極限環境は見当たらず、やや拍子抜けの感概をもって帰国した。我々はこのに至って、かつての恩師の言葉「誰もやってない事をやろう、オリジナルをやれ」を想起し、この状況をチャンスととらえ開発研究に着手することになった。我々には失うものはなく、夢と若さだけがあつた。唯、お金(研究費)は欲しかった。ところが幸運なことに次々と科研費があたり、研究遂行が可能となった。その結果、夢が妄想でないこと、つまり成果を挙げることが求められた。とりあえず以下でその報告をする。

3. 極低温・超高圧技術の開発

極低温・超高圧に関わる技術開発にあたって最初にアタックしたい標的は決まっていた。固体ヨウ素の圧力下の超伝導探索である。そもそもDAC中の試料サイズが極微小である事から測定にかかる現象として磁気では強磁性転移、電気では超伝導転移といった信号強度が大で明確なものに限られた。後に我々も測定のレパートリーを、光学測定、X線回折と広げていくのであるが出発点においては自信のある電気磁気測定で興味ある物性を探るということで圧力誘起超伝導の探索は必然の成り行きであった。そしてこの線に沿った研究がいまも主流となっているのである。

DACも冷凍機も手近にあったのだが、ステンレス鋼のDACをそのまま使うわけにはいかないのはすぐに分かった。

3.1 材料

極低温環境で超伝導探索に使用するという条件で調べてみると加圧容器の材料には、(1)熱的良導体、(2)高強度、(3)低温脆性を示さない、そして(4)非磁性材であることが要求された。これらを満たす材料には銅ベリリウム(Be-Cu)合金しかないようだった。とにかく試料は微少である。DACに強磁性体の部品を使えばその僅かな磁場によっても試料からの微弱な超伝導転移の信号は消失しかねない。我々はDACの部品を極力非

磁性体でかためた。Be-Cu合金に含まれるCoをも考慮してCoフリーのBe-Cuを特注し、DAC内のベアリングにも通常用いられる鉄系のものに代わってアルミナセラミックの球を使用するといったように徹底した。しかし試料に最も近い位置にある金属ガスケットが最も重要である。当時使われていた高圧発生用のガスケット材はことごとく強磁性体ばかりで、選定には頭を悩ました。SUS系のものにも非磁性ステンレスと呼ばれるものもあるが(たとえばSUS310S)、極低温では強磁性が正体を現す。ガスケット材もやはりBe-Cuに落ち着くわけであるがBe-Cuではそれほど高圧力の発生は見込めなかった。他にCu-Tiや単体金属もいろいろと試したが、「非磁性金属は柔らかい」という結論に至った。現在はレニウムを超高圧用には使用しているが、レニウムは $T_c = 1.7$ Kの超伝導体であることを注意しなければならないし、ガスケットとして使い捨てるには高価な金属である。ガスケットの選定には未だ頭を悩まされ続けている。技術開発には材料の選定・研究といった側面を持つことを痛感した。

3.2 DACと冷凍機

15年の間にDACのデザインも2代目、3代目と変化して、第1号から順に振った番号は24号に至っている。実験目的にあわせた亜種を含めると30台近いDACを有しているが、実働しているのは初代型を除いた十数台である。最も多く使用中のDACをFig. 1に示す。

冷凍機につけて冷やすにあたっては、室温で決めてクランプした圧力が、低温下で変化することがわかった。DACが複数の異なる材料からできており、これら(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ある。冷却時にダイヤモンドとアルミナ球がほとんど収縮しないため、多くの場合圧力は低温

Fig. 1. Non-magnetic DAC.

では室温に比べて上昇した。高い圧力を狙って実験すると冷却中にダイヤモンドが割れたが、これは低温で圧力が予定以上に大きく上がってしまったのが原因だった。Be-Cu の熱収縮は液体窒素温度程度までは大きく変化し、それ以下で収縮がおさまる。窒素温度以下の圧力の変化は窒素温度以上における変化量に比べほとんど無視できるので窒素温度で圧力を測定してやれば、上に述べた理由から、窒素温度以下における圧力を見積もることができた。小さなガラスデュワーを DAC 用に作って、ゆっくりと液体窒素を注いで冷やして圧力測定を行った。当時は自前の光学装置が無く、基礎工学部と極限センターとの往復数百 m を白い煙の出るデュワーをそーっと抱えて運んで行って圧力測定をさせてもらっていた。最近は光学装置・光学窓付きのクライオスタットを購入している。

低温での圧力の変化をなくすことは DAC 内のピストンと加圧ナットの間に数ミリ厚の樹脂スペーサを挿入する方法で成功した。樹脂には手元にあったデルリン(デュポン社の商品名)が加工にも都合よく、100 GPa を超える実験にも耐えた。うまく調節すると 50 GPa 以上でも 10 %以内に、室温との圧力変化を抑えることができた。

3.3 電気抵抗測定

超伝導の検出には電気抵抗ゼロとマイスナー効果の両方の検出が欠かせない。まず、電気抵抗測定の方法

Fig. 2. Arrangement of sample, electrode, insulation and gasket on the diamond for electrical resistance measurements; s: sample, p: platinum electrode, a: aluminum oxide insulator, d: diamond, m: metal gasket.

を述べる。Fig. 2 には 100 GPa を超える高圧でのセッティングを示しているが、実験の目的(必要圧力)に応じて、適宜適当な直径のダイヤモンドアンビルを選んで使っている。ガスケットは金属部と絶縁部の二重構造で、金属部はアルミナ粉末(粒径 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$)を実際使用するダイヤモンドで数 GPa かけて押し固めて作っている。試料に接する電極線には白金の薄箔(厚さ $5 \mu\text{m}$)を細長く切り出して使っている。超伝導を壊してしまうほど試料に過剰な電流が流れないようにするため、また、極低温に保つため測定電流は極力絞って測定することになる。測定電流は交流で与え、ロックインアンプにより電圧降下を増幅して検出し電気抵抗を求める。もしも、温度変化の測定中に電気抵抗の減少が検出されると、今度は測定電流を逆に大きくしてやったり、外部磁場を与えて転移を壊してやり、その電気抵抗の減少が超伝導転移に起因することを支持するデータを収集する。

3.4 磁気測定

T_c が判明すると磁気測定による観測も、まと(温度域)を絞った測定により可能になり、電気抵抗=零の観測後、マイスナー信号を検出して、発見した超伝導を確定させるといった手順が確立した。Fig. 3 にコイルの配置を示す。図のようにコイルを巻いてもやはり大きなバックグラウンドは避けがたいが、何とか超伝導信号の検出にはこれで足りた。片方の検出コイルに既知の超伝導体を試料と同程度の体積で入れておくと、試料からの信号の向きや大きさが同定できる。

3.5 静水圧加圧

試料は媒体中で加圧するのが望ましい。上記の方法によると試料は上下のダイヤモンドによって一軸的に

Fig. 3. Schematic drawing of the detecting coil wound around a diamond for magnetic measurements using a SQUID(=Superconducting Quantum Interference Device) magnetometer.

加圧される。試料内の圧力分布や等方的な加圧が重要な場合がほとんどであろう。今だ開発の域を出ていないが以下に圧力の「質」にこだわったサンプリングを紹介する。現在この方法で強相関係物質の圧力下超伝導の探索を行っている。金属ガasketをアルミナで覆ったガasketをつくり、それにリード線のついた試料を入れる。限られた試料室に試料を収めるためにリード線(金線)は試料にスポットウェルドしてある。ちょうど試料室から出たところで金線と白金箔の電極は圧着されている。従来、キュービックプレス、ピストンシリンダー等の装置では達成できなかった1 K以下・3 GPa以上の温度・圧力領域に超伝導探索実験が可能となってきた。

3.6 今後の開発事項

本章と話が前後するが、今後に向けて我々が現在技術的な課題としていることの一つにさらに超高压力の発生がある。

ダイヤモンドの選定を例に挙げて述べる。ダイヤモンドの値段は色で大きく上下するが、我々の行う電気抵抗測定や磁気測定には光学測定等に要求されるほどの無色透明のダイヤモンドは必要ないと考えていた。色のグレードの低いもの、または黄色い人工ダイヤモンドでも実際100 GPa以下だと使用に耐えた。しかし100 GPaを超えたところで急に発生したのが圧力測定の問題である。圧力値は試料と共に加圧したルビーにレーザー光を当てその蛍光スペクトルの測定で決定していたが、超高压力になるとルビーの蛍光も微弱になる上、ダイヤモンド自身が発光するため、これが圧力測定を妨げた。色のついたダイヤモンドほど発光は顕著であり、金属化する試料にルビーが埋まってくるとさらにルビーの蛍光測定は困難(または不可能)になった。X線を使った標準試料の格子定数測定による圧力値の決定も解決策の一つかもしれないが簡便さに欠ける。結果的に超高压力実験には良質の天然ダイヤモンドを探して使うか、または良質(しかし高価)の人工ダイヤモンドを使用することになった。

硬いアルミナの薄板に数十 μm 径、十数 μm 厚の試料室を作成、そこに測定電極を取り付ける現在の手作業にも限界を感じている。半導体プロセス等に使われる微細電極作成技術の応用を模索している段階である。

4. 圧力誘起超伝導の探索

新しく圧力誘起超伝導体を探索するには、どこまで加圧したら良いのか、静水圧性はどれだけ要求されるのか、またどれだけ冷やせばいいのであろうか。現在

カバーしている圧力-温度域の拡大、または圧力の質の向上を目指した技術的進展が、超伝導探索に限らずとも、冒頭で述べた新たな物性の発見に必要なのはまちがいない。以下、代表的な成果について経過を含めて振り返ってみる。

4.1 固体ヨウ素

なぜ最初の目標が固体ヨウ素であったのか?超高压を始めるときめた頃、これまたタイミングよく固体物理セミナーで固体ヨウ素の圧力下構造相転移の最新の報告に接する機会を得た。ともに等核2原子分子であるという点で、ヨウ素は水素のプロトタイプとしての興味はあったが、もっと直接的に分子解離現象およびその前後の金属状態につよく惹かれるものがあった。報告者の当時阪大基礎工の藤井氏に焚き付けられたこともあって、やるなら素性の知れた金属ヨウ素からと決めていた。そのこともあって、海外視察の際に真っ先にJülichにいたWittigに会いに出かけた。実は、直前に、ヨウ素については彼がかつてゴールドン会議で超伝導転移の報告をしていたと聞いたからである。会議録は出さない決まりでその後の論文発表もないという状態であったが研究の進展次第ではあきらめるつもりであった。待つ事1週間、我々の前にあらわれた彼は一言、“ヨウ素はもうやっていない”と言い残し、廊下での会談は1分で終わった。実際、その後の報告は現れず、実験は我々の手に移される形となった。一方、金属ヨウ素の電気抵抗の測定自体は慶応大の辻らによって既に行われていた[1]。

分子性金属状態の存在や分子解離後の電気抵抗の温度依存性の単体金属としての特性を示すなど興味深いものであったが超伝導性は実験のなされた2 K近傍まで見出されていなかった。2 Kは極低温冷凍機をもたないかれらの測定下限であったが低温研究室との共同までは聞けなかった。この先はいよいよ我々の出番、根拠も信念も無かったが、期待と予感があった。

当初はSQUID磁束計による磁気測定で、なんとか捕らえようとがんばり、“怪しい”データはたくさん集まったが、決定的なデータは見つからなかった。電気抵抗測定に挑戦すると結果は意外と早く出た。分子解離直後の単原子金属状態に入った直後の圧力21 GPaで T_c は1.2 Kであった[2]。なぜか、解離直前の分子性金属状態では50 mKまでの探索でも超伝導は見つからなかった。同時に行ったホール効果の実験からは、キャリアーはホールである事、かつキャリアー濃度は分子解離直前から急速に増大し、解離後はほぼ一定値になることを確認した[3]。この事が超伝導性の生起と関連

しているであろう。また、ヨウ素は単体元素のホール金属として最初の例ではないかと思われる。 T_c の圧力依存性について、鈴木らは直ちに第一原理バンド計算を行った[4]。残念ながら dT_c/dP の符号は実験と反対であった。実験側の反省として、一軸性加圧から圧力媒体を用いた準静水圧加圧の結果と比べたいと思っているがまだ実現していない。

固体ヨウ素に続いて固体臭素においても圧力下の金属化および超伝導転移を観測した[5]。この先の固体塩素までをふくむハロゲン族について、金属化圧同様、超伝導転移についてもなんらかのスケーリング則[6]が成り立つのではないかというのが藤井らの期待であるが塩素は超高压を要し、まだ手が届かずにいる。

4.2 カルシウム

分子性結晶からいきなりアルカリ土類金属に移ったが別に必然性があつての事ではない。たまたま眼にした圧力下の電気抵抗値が2 K以下でわずかな減少を示していて Bundy らはそれをもって超伝導の可能性を主張していたのであるが納得の行くものではなかった[7]。低温実験家として見過ごすわけにはいかないと考えるデータであつたので、早速、ひまそうな4年生に2 K以下の実験をやらせた。興にのった学生は就職を取りやめ留年し修士に進学したが、最終的に明確なゼロ抵抗の検出によって超伝導性を確定、外部磁場、圧力依存性を決定した。アルカリ土類金属の面白い点は、同族のバリウム、ストロンチウム同様、高圧力で s-d 電子遷移がおこることでカルシウムの超伝導転移も一定の d 電子数に対応する圧力値で観測されるとして説明された。Fig. 4 に示すように、カルシウムの T_c は圧力とともに増大、150 GPa の圧力下 $T_c = 15$ K を

記録、この時点で単体金属として最高値であつたがまだピークはみえていない (Fig. 4 参照) [8]。

4.3 有機分子結晶

電荷移動型錯体といった複雑なものではなくもっと単純な、例えばベンゼン類似の単一分子型有機分子結晶において圧力下の金属化や超伝導性が見られるであろうか？ この問いに対する重要な情報を得たのはまたしてもたまたま出席した分子研における研究会においてであつた。当時阪大基礎工の小野寺らは既に幾つかのベンゼン類似の有機分子結晶に対して圧力下の電気伝導性を調べ分子性金属状態を示す結果を得ていた。その中でもベンゼン分子の水素を4個のヨウ素と2個の酸素で置換した構造をもつヨードアニルは測定された高圧の上限まで最も低い抵抗値を保ち、分子が壊れずに金属化していると受け取れる結果を示していた[9]。

直ちに室蘭工大の城谷より提供をうけた単結晶において電気抵抗の圧力依存性とヒステシスの無い事を確認、更に抵抗値の圧力下の温度依存性から金属性も確認した。この超伝導探索では50 GPaの圧力下2 K近傍で超伝導を観測した[10]。我々の学会発表に興味を持った物質研の中山は赤外スペクトルの解析から高圧下における分子の安定性を明らかにした[11]。この結果は測定試料の高圧安定性に関する我々の不安を払拭するという意味で重大であつたが、化学者の反応は多少違って、もとの分子でなくても、たとえば高分子化していても面白いではないかという大胆なもので、発想の違いに驚かされた。この実験にはまだ先があつて、ベンゼン分子の水素をすべてヨウ素に置換したヘキサヨードベンゼンにおいても超伝導を見出した[12]。両者の比較から電気伝導の経路に関する知見が得られるとの狙いがあつたが実験は構造解析の詳細な検討と理論計算との比較も必要でなお進行中である。

4.4 酸素とイオウ

アイデアのまま立ち消えになった金属酸素については既に述べた。DAC と冷凍機の組み合わせが終わったところで、岐阜大の清水を尋ね、液体の圧力封じの実験を学んだ。この時点で技術的なポイントはおおよそ把握できた。液体酸素中に浸した DAC の試料穴に液体酸素を閉じ込め、室温に戻したところで加圧、顕微鏡で固化の過程を直視観測しながら電気抵抗を同時測定するといったことは一昔前には想像も出来なかった。そこで学生には、金属化とまでは言わないが赤い酸素の単結晶を見せてくれといった。高圧にかけた男のロマ

Fig. 4. Superconducting temperatures in heavy alkaline earth metals (Ba, Sr, Ca) as a function of pressure.

ンと受け入れてくれたようで、結果は、単結晶作成には成功しなかったが、加圧とともに赤みを帯び、やがて光を通さなくなると黒くなるまで確認することが出来た。更に 100 GPa 迄加圧をすると光を反射するようになった。電気抵抗は測定可能となった 50 GPa あたりから何桁も減少を続けて 100 GPa では一定値に近づく傾向を見せた[13]。そこでの温度変化は確かに金属的傾向を示した。その先の 100 GPa, 0.6 K 近傍で発見した超伝導については文献に詳しい[14]。Fig. 5 に酸素の相図をまとめて示す。低温で超伝導を示した金属酸素は今も DAC 中の試料穴の中にあつて学園祭や市民講座の展示品として欠かせないものとなっている。さて、なぜ酸素であったのかについて、単に身近であつただけではなく、アカデミックな立場からは酸素分子が磁性をもつという点にある。ちなみに固体酸素は低温では反強磁性体である。しかし、磁性の圧力依存性についてはほとんど実験的に知られていないのである。再び鈴木らは、第一原理バンド計算により磁気モーメントの圧力依存性を調べ、金属化の圧力域ではほとんど消失しているとの結果をだしている[15]。しかし微小な残留磁気が超伝導転移温度を下げている可能性も否定できない。というのは酸素とほとんど同時に我々は周期表上同じ VIb 族に属するイオウについて圧力下超伝導を発見していたのであるが超伝導転移温度は Fig. 6 に示すように、100 GPa で 10 K を超えて[16], 150 GPa までの実験では単体金属中最高値である 17 K を報告しているからである[17]。先のアルカリ土類金属の例同様、この VIb 族においても軽元素に向って転移温度は上昇し、イオウより軽い酸素では 20 K をこえる T_C も期待された。ただ、100 GPa 近傍では酸素はま

Fig. 5. Pressure-temperature schematic phase structure of oxygen.

だ分子性を保ち、かつ磁気モーメントも完全に消失しているわけではなく、本来の高い T_C は、固体ヨウ素のアナロジーからも、より高い、おそらくは 200 GPa 域で期待される単原子金属相ではじめて現れる可能性も考えられるのである。

先達が我々に残した夢のひとつ、金属酸素、は超伝導というおまけをつけて実現する事が出来た。そろそろ残るもうひとつの課題に決着をつける時がきた。

4.5 鉄

磁性金属は超伝導性を示さない。外部磁場同様、磁性原子の磁気モーメントの存在は、従来の BCS 理論におけるスピン 1 重項クーパー対を破壊するからである。事実、周期表上の鉄、コバルト、ニッケルあるいはマンガン、クロムなどはいずれも単体で強磁性および反強磁性の磁性金属であり極低温まで超伝導性を示さない。面白いのは、すべて高圧下で磁性を失い非磁性化することである。さて代表選手の鉄については我々の動機となったことは既に述べた。実際、我々は機をみては挑戦を繰り返した。圧力範囲は鉄が bcc 構造から hcp 構造に結晶構造転移しそれに伴い非磁性化する 10 GPa 以上 100 GPa まで、温度は到達下限の 50 mK までくまなく超伝導探索を行った。結果はすべて失敗に終わった。hcp 相に残存する bcc 相の強磁性に問題があるかもしれないと考え、圧力媒体を用いた静水圧加圧や加圧下試料のレーザー加熱、果ては 100 GPa 超級迄加圧後に低圧に戻すなどそれぞれメスbauer効果およ

Fig. 6. Metallization and superconductivity in sulfur.

Fig. 7. T - P Phase diagram for iron.

びX線構造解析において有効とわかった処方も試みた。最後に、ここまでやってだめならあとでどこかでやられても悔いはないといえる事—試料の純良化—を理学部の大貫に依頼した。超高真空中、試料ロッドに大電流をながし加熱する事で、脱ガスと同時に高純度化できるということであった。この純良化試料を用いることで試料に対する迷いはなくなったが、超伝導探索すべき圧力・温度域は手探りのままであった。唯一、セリウム化合物等の重い電子系の超伝導が磁性の消失する圧力近傍から出現することにヒントを得て探索域を絞った。その結果、Fig. 7 に示すように、予想どおり bcc-hcp 相転移がおわりほぼ完全に非磁性化した圧力値である 15 GPa から 30 GPa の圧力域で最高値 2 K の超伝導相を発見した[18]。鉄にはじめて挑戦してから既に 10 年以上が経過していた。酸素の場合同様、何世代かの院生が入れ代わりたち代わり挑戦し、泣きを見た結果の集積があつてのことである。その後、世界には他にも競合するグループがあつて中には我々よりむしろゴールに近い位置にいたものがいたことを知った。唯、どのグループも試料の純良化までやっていなかった。その点がレースの明暗を分けたようである。ところで肝心の超伝導機構であるが、重い電子系で指摘されているような非 BCS 機構による可能性はあるが、今

Fig. 8. Deformation of the Al_2O_3 sample chamber for hydrogen under pressure up to 10 GPa.

の所積極的な実験的証拠はない。単体磁性金属の圧力誘起超伝導がはじめて発見されたという事で、今後他の磁性金属に対しても同様の期待が寄せられ、その結果次第では、新しい超伝導体としての位置づけがなされるかもしれない。

5. トピックス

高圧物理にたずさわる者として、「金属水素」の実現はやはり大きな目標の一つである。金属水素が室温超伝導体であろうという理論予想も非常に興味深い[19]。つい最近、300 GPa 以上の超高圧下で水素が金属化の兆候として、赤黒い色をみせたという報告がなされた[20]。最近の超高圧技術の進歩は目覚しく、いよいよ金属水素も間近との感がある。もちろん我々の超高圧下の電気抵抗測定の実験開発は、水素の金属化の直接検出にもその方向がある。しかし、水素はなかなか手強い。水素吸蔵金属と呼ばれる合金に限らず、水素は金属へ吸蔵されやすい。DAC で用いることのできる金属ガスケットは限られる。我々の電気抵抗測定で使用するのは金属ガスケットではなく、アルミナなどであるが、この非金属ガスケットへの水素封入は数年前から取り組んでいるがなかなかうまくいかない。水素を高压ガス (1500 気圧以上) の状態で封入を行う方法を行っているが、Fig. 8 に示す通り、DAC の駆動に伴って図中央の試料室は変形していき、(a)→(b)では圧力変化はなく、水素はそのひび割れに浸入し試料室から漏れているようだ。(注：透過光観察のため、試料室中に崩れたアルミナが黒く見える。実際は試料水素は透明である) (c)においては 10 GPa 程度までは圧縮できたが、そのときの試料径は 10 ミクロン程度であった。この 10 ミクロン程度の大きさに電極を挿入できないと測定には至らないし加圧に伴い、さらに試料径は小さくなるであろう。さらに微細な電極作成が求められる。水素の封入装置は物質・材料研究機構、物質研究所の竹村氏に協力を得て、行っている。

模範的金属と考えられてきたリチウムについて、近年超高圧下においては原子がペアリングを起こして絶縁体化するという理論予想がされた[21]。これについて実験において検証を行っている。リチウムについてはその高い反応性から加圧実験が困難であったが、低温下において取り扱うことで、その反応を抑えることができるようになった。現在、およそ 40 GPa までの電気伝導の測定に成功し超伝導探索も進行中である。

6. まとめ

阪大院基礎工極限物性講座の天谷研究室では DAC による超高圧物性研究およびピストンシリンダーなどによる低圧域での重い電子系の研究が行われてきたがここでは前者について研究の足跡を記した。成果についての物理については他でも解説記事をかいているのでむしろその周辺に重点を置いた。振り返ってみて改めて驚くのは多くのアイデアをセミナーなどの機会に偶然得たという事実であり、我々の全くの独創といえるものがほとんど見当たらないという事実である。そして研究遂行の過程でいかに多くの人達の協力に支えられたかという事、そして、押して駄目ならもっと押せという指導教官のもと、時に酒のサカナとも呼ばれながらもひたむきに頑張って成果に結び付けてくれた学生達に恵まれたという事である。最後に研究室の川井昭技官には高压部品の精密加工等で特にお世話になった。以上、研究を支えてくれたすべての人達に感謝し、筆を置く。

参考文献

- [1] N. Sakai, K. Takemura, K. Tsuji: J. Phys. Soc. Jpn., **51**, 1811 (1982).
- [2] K. Shimizu, N. Tamitani, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya, S. Endo: Physica B, **194-196**, 1959 (1994).
- [3] T. Yamauchi, K. Shimizu, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya, S. Endo: J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 3207 (1994).
- [4] H. Sakamoto, M. Shirai, N. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn., **64**, 3860 (1995).
- [5] K. Shimizu, K. Amaya, S. Endo: *Proc. Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG Int'l. Conf.*, pp. 498 (Warsaw 1995).
- [6] H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, O. Shimomura: J. Phys. Chem. Solids., **56**, 1439 (1995).
- [7] K. J. Dunn, F. P. Bundy: Phys. Rev. B, **24**, 1643 (1981).
- [8] S. Okada, K. Shimizu, T.C. Kobayashi, K. Amaya, S. Endo: J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 1924 (1996).
- [9] A. Onodera, N. Kawai, I. Shirotni, H. Inokuchi: Chem. Phys. Lett., **25**, 296 (1974).
- [10] T. Yokota, N. Takeshita, K. Shimizu, K. Amaya, A. Onodera, I. Shirotni, S. Endo: Pressure-induced superconductivity of iodanil, Czech J. Phys., **46** Suppl. 2, 817 (1996).
- [11] A. Nakayama, K. Aoki, Y. Matsushita, I. Shirotni: Solid State Commun., **110**, 627 (1999).
- [12] E. Iwasaki, K. Shimizu, K. Amaya, A. Nakayama, K. Aoki, R. P. Carlón: Synthetic Metals, **120**, 1003 (2001).
- [13] K. Shimizu, K. Suhara, K. Amaya, S. Endo: J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 1527 (1996).
- [14] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Eremets, K. Amaya: Nature, **393**, 767 (1998).
- [15] N. Suzuki, M. Otani: Polyhedron, **20**, 1381 (2001).
- [16] S. Kometani, K. Shimizu, M. I. Eremets, M. Kobayashi, K. Amaya: J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 2564 (1997).
- [17] V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H-k. Mao: Nature, **390**, 382 (1997).
- [18] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya: Nature, **412**, 316 (2001).
- [19] N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **78**, 118 (1997).
- [20] P. Loubeyre, F. Occelli, R. LeToullec: Nature, **416**, 613 (2002).
- [21] J. B. Neaton, N. W. Ashcroft: Nature, **400**, 141 (1999).

[2002 年 9 月 2 日受理]

[2001 年度仁科記念賞受賞を記念して依頼した原稿]