特集 —— 良質高圧力に支えられた物理学 ——

良質な高圧力環境下で開拓された
強相関電子系物質における圧力誘起超伝導Pressure-Induced Superconductivity in Strongly Correlated Systems
under High Quality Pressure Condition松林 和幸^{1,2,*}上床 美也²Kazuyuki MATSUBAYASHI^{1,2,*}Yoshiya UWATOKO²

In this article, recent advances in cubic anvil cell (CAC) using an integrated-fin gasket technique, which extends the pressure range up to 16 GPa, were reviewed. We demonstrate that the high quality 10 GPa-class pressure using CAC allows us to extract the intrinsic properties, and to explore novel phenomena in strongly correlated electron systems.

[cubic anvil cell, hydrostatic pressure, quantum phase transition, superconductivity]

1. はじめに

近年、高圧力下における物性測定は強相関電子系における圧力誘起超伝導、量子臨界現象などを研究する際の有力な手法として広く認識され、その装置開発も含めた活発な研究が行われている[1]。一般的に物理的圧力は元素置換による化学圧力効果と比較して系に与える乱れが小さいと考えられているが、実際には高圧力の「質」の違い、すなわち非静水圧効果によって異なった実験結果が得られることが数多く報告されている。この問題は高压実験に取り組む多くの研究者によって広く認識され、従来からの高压装置開発に加えて、圧力媒体の探索と開発、その性能の系統評価が行われるようになり[2–6]、高圧力の「質」と物性との相関に着目した注意深い研究が行われるようになってきた。強相関電子系物質における未踏の新奇物性を開拓するためには10 GPaを超える高圧力領域までの精密物性測定を行うことが求められているが、発生可能な圧力とそ

の「質」の両者を高めることは実験研究者にとって大変チャレンジングな課題である。我々は10 GPa級の高圧力下においても良好な静水圧性と比較的広い試料体積を確保できる圧力装置であるキュービクアンビルセルに着目し、測定可能な温度、圧力領域を拡張すべくその開発と改良を行ってきた。従来の定荷重方式からクランプ型への変更および高強度材料を用いることにより、装置の大幅な小型化に成功し、従来型のキュービクアンビルでは困難であった2 K以下の極低温域(³He冷凍機を用いた場合の測定最低温度は450 mK)での物性測定が可能となったことは、高圧力学会誌の誌面において紹介をさせて頂いた[7]。ごく最近では、同装置を希釈冷凍機に搭載することによって、測定最低温度が約100 mKにまで到達しつつある。また、装置が小型化できたことによって量子ビーム施設に圧力セルを持ち込むことが可能となり、高圧力下の中性子回折実験も行われるようになってきた[8]。本稿では、キュービクアンビルセルのガasketに施した新

¹ 〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1 電気通信大学大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻
Graduate School of Informatics and Engineering, Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-858

² 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 東京大学 物性研究所
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

* Electronic address: k.matsubayashi@uec.ac.jp

たな工夫によって初期加圧時の成功率が飛躍的に高まり、最大発生圧力を低温で約 16 GPa にまで拡張することに成功したので、その開発状況について報告する。また、キュービックアンビルセルに代表される静水圧性のよい高圧力装置を用いることによる新規物性の開拓またはその本質的な振る舞いが明らかとなった研究例として、トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 における圧力誘起超伝導と、四極子秩序を示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における圧力誘起重い電子超伝導に関する研究成果を紹介したい[9,10]。

2. 新型ガasketを用いたキュービックアンビルセルの改良

キュービックアンビルセル圧力発生装置では、6つのアンビルの中心に置かれた立方体のガasketが3軸方向から等方的に圧縮されることにより、多くの液体圧力媒体が固化してしまう 10 GPa 級の高圧力領域においても、擬似的な静水圧環境が実現できる。Fig. 1a に示すように、従来型のキュービックアンビルセルでは、アンビル先端 4 mm 角に対して 6 mm 角の立方体状のガasketを用いることで、100 ton の荷重で約 10 GPa の圧力発生が可能であった。より高い圧力を発生させるためにはアンビル先端を縮小すればよいが、そのサイズを 2.5 mm 角にまで小さくすると初期加圧時の成功率が極端に悪くなるという問題に直面した。キュービックアンビルセルでは、加圧時にアンビル間の隙間にガasket

トが押し延ばされることによってフィンが形成されるが、ガasket内の圧力はフィンとアンビルの摩擦によって封止される。したがって、初期加圧時の成功率や圧力発生効率はフィンの形成の良し悪しによって強く影響を受けると考えられた。そこで Fig. 1b に示すようにアンビル先端の形状に合わせたフィンをあらかじめガasketに対して加工することで、安定した加圧が実現できるのではないかと考えた。この工夫は予想以上に功を奏し、初期加圧時の成功率が飛躍的に向上した（これまでに数十回程度の加圧を行っているが、フィン付き新型ガasketを用いた時はほぼすべての加圧に成功している）。ここで加圧前のフィンの厚みは 1 mm、ガasket自体の大きさは 5 mm 角とした。Fig. 2a に室温において測定されたビスマス (Bi)、錫 (Sn) および鉛 (Pb) の電気抵抗の圧力依存性を示す。いずれの場合においても低圧領域から連続的に圧力が印加さ

Fig. 1. (Color online) Schematic drawings of (a) the gasket for the conventional cubic anvil cell and (b) integrated-fin gasket for 2.5 mm square-top anvil.

Fig. 2. (Color online) (a) Resistivity of Bi, Sn and Pb as a function of loading force at room temperature. (b) Pressure calibration curve for the palm cubic anvil cell at room temperature.

れ始め、構造相転移に起因する明確な異常が観測された。また、相転移圧力における異常のシャープさから、良好な静水圧性が高圧力下においても保たれていることがわかる。ここでアンビルは WC 製、ガスケットは MgO 製であり、液体圧力媒体としてフロリナート（FC70 と FC77 の 1:1 混合液）を用いた。

上記の測定から得られた圧力校正結果を Fig. 2b に示す。従来型の先端 4 mm 角の場合と比較すると同じ荷重で約 1.6 倍の圧力発生が可能となっており、小型キュービックアンビルセルの最大耐荷重である 100 ton へと外挿して得られる最大発生圧力はおおよそ 16 GPa となった。次に室温で印加された荷重をクランプして、低温における圧力発生効率を調べた結果を Fig. 3 に示す。ここで低温での圧力校正には Pb の超伝導転移を用いた。従来型のガスケットとアンビル先端 4 mm 角の時は、クランプ状態で低温にした時の圧力は室温と比較して 10% 程度は低下していたが、新型ガスケットでは低温の圧力の方が若干高くなる傾向があることがわかった。この違いがガスケットの形状のみに依存するのか、アンビル先端の面積の違いも関係しているかは明らかではないが、これらのパラメータと発生圧力との相関を今後明らかにする必要があると考えている。また、WC 製のアンビルを焼結ダイヤモンド製に変更することによって、20 GPa 程度の高圧に到達できるとの期待もあり、現在もさらなる改良に取り組んでいる。

Fig. 3. (Color online) Pressure calibration curves for the palm cubic anvil cell with integrated-fin gasket and 2.5 mm square-top anvil at room and low temperatures.

3. トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 における圧力誘起超伝導

高圧力の「質」の重要性を示す実験例として、トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 における最近の高圧下物性研究について紹介したい。 Bi_2Te_3 の研究の歴史は古く、1960 年代から熱電材料として注目を集めていたが、最近になって 3 次元トポロジカル絶縁体（バルクにはエネルギーギャップを持つ絶縁体であるが、そのエッジ状態にギャップレスの金属状態が生じている物質）という視点から再び注目されるようになり、活発な研究が行われている[11]。高圧力下物性に関しては、1970 年代に約 6 GPa 以上の高圧力下で超伝導を示すとの報告があったが[12]、ごく最近に中国の複数の研究グループによって 3 GPa 程度の低圧領域から超伝導が発現すると報告され、トポロジカル超伝導が実現している可能性が提案された[13,14]。ところが上記の中国グループによる高圧実験はいずれもダイヤモンドアンビルセル (DAC) と固体圧力媒体を用いて行われており、低圧領域における超伝導相は非静水圧性に起因するのではないかという疑念もあった。実際に、同時期に活発に研究が行われていた鉄系超伝導体においても、圧力装置による実験結果の相違が数多く報告されており、高圧実験における静水圧環境の重要性が議論されていた[15–18]。この系における本質的な物性を明らかにするために、キュービックアンビルセルを用いて良好な静水圧環境下における電気抵抗、交流磁化率測定を行った。

Fig. 4 に Bi_2Te_3 の単結晶試料を用いて測定された高圧下電気抵抗および交流磁化率の温度依存を示す。その圧力効果は従来の報告とは全く異なり、キュービックアンビルセルを用いた場合には 7 GPa 以上の圧力領域においてのみ超伝導が観測された。電気抵抗と交流磁化率の転移温度がよい一致を示していることは、本実験の信頼性の高さを示すものである。また、磁化率の体積分率の大きさはほぼ 100 % に近いことから、超伝導のバルク性について検証することに成功した。Fig. 5 にキュービックアンビルセル（液体圧力媒体：グリセリン）を用いて得られた相図と DAC（固体圧力媒体）を用いて行われた結果とを比較して示す。詳細は割愛するが、本研究では常圧での伝導特性が異なる試料についても測定を行ったが、超伝導が発現する臨界圧力に違いは見られなかった。したがって、実験結果の違いは高

Fig. 4. (Color online) Low-temperature part of the electrical resistivity and ac magnetic susceptibility of Bi_2Te_3 at various pressures.

Fig. 5. (Color online) Temperature-pressure phase diagram of Bi_2Te_3 .

圧力環境，すなわち高圧力の「質」の違いによると結論づけられる。ここでキュービックアンビルセルでの実験から得られた超伝導発現に関する臨界圧力は，この系が示す菱面体構造から単斜晶構造への構造相転移圧力とはほぼ一致している点に着目したい[19,20]。なお，構造相転移が観測されたX線回折実験ではDACと静水圧性のよい圧力媒体（ヘリウムガスまたはメタノールとエタノールの1:1混合液）を用いて行われているため，我々の実験結果と比較することに問題はない。構造相転移に伴い，超伝導が発現することは単体Biや Bi_4Te_3 などの類縁

物質においてもよく見られる現象である。そう考えると，過去に報告された低圧領域（ $3\text{ GPa} < P < 7\text{ GPa}$ ）における超伝導は圧力の不均一性によって高压相の一部が低压相に混入した部分超伝導である可能性が考えられる。実際にDACで行われた磁化率測定から得られた超伝導の体積分率は，本研究におけるものより格段に小さく，転移もかなりブロードであった。以上の結果から，過去に報告された Bi_2Te_3 の菱面体構造における超伝導（ $3\text{ GPa} < P < 7\text{ GPa}$ ）は，圧力の不均一性による非本質的な振る舞いであると結論付けた。このように圧力の「質」の違いによって全く異なる実験結果が得られることをまざまざと経験したことによって，静水圧環境下での高压実験の重要性を再認識することとなった。

4. 四極子秩序を示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における圧力誘起重い電子超伝導

最後に10 GPa級の高压力下で見出された新奇な超伝導として，四極子（軌道）秩序を示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の圧力効果について紹介したい。重い電子系物質において圧力や化学置換，磁場などによってチューニングされる量子相転移の近傍では，量子臨界性に起因した異常物性や非従来型超伝導が数多く見出されている。従来の研究の多くは磁気的自由度による磁気秩序および近藤効果を示す系におけるものであったが，最近，多極子自由度をもつ Γ_3 非磁性結晶場基底状態をとるPr化合物である $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ や $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ において四極子秩序と超伝導の共存が報告された。本研究において着目した $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は常圧において非磁性 Γ_3 結晶場基底状態をとり，低温で強的な四極子秩序を $T_{\text{FQ}} \sim 2.0\text{ K}$ において示す[21]。また，さらに低温の $T_{\text{SC}} \sim 200\text{ mK}$ において超伝導を示すことから，四極子秩序と超伝導が共存する物質としても大変興味深い。さらに Γ_3 結晶場基底状態をとる系では伝導電子との強い混成効果によって四極子近藤効果が発現するとの期待もあり，その圧力効果を調べることに重要な意義がある。ただし，一般的に四極子自由度に起因する物性は系の乱れに対して敏感であることが知られているため，「質」のよい圧力を用いて研究を行うことが必要不可欠である。Fig. 6に高い静水圧性が実現できる圧力発生装置（キュービックアンビルセルおよび圧力媒体としてアルゴンをういた対向アンビル型圧力セル）を用いて得られた $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の温度-圧力相図

Fig. 6. (Color online) Temperature pressure phase diagram of $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$.

を示す[22]。強四極子秩序の転移温度は加圧により一旦上昇するが、より高圧域では低温へと抑制されることを電気抵抗および交流比熱測定から見出した。高圧域における四極子転移温度の減少とは対照的に、超伝導転移温度 T_{SC} は加圧によって増大し、8.7 GPa においては $T_{\text{SC}} \sim 1.1$ K に達する。また、上部臨界磁場の initial slope から評価される有効質量は自由電子の 100 倍程度となっており、重い電子超伝導が実現していることが明らかとなった。以上の実験事実は四極子秩序の抑制に伴うゆらぎが超伝導の発現に重要な役割を果たしていることを強く示唆する[10]。今後さらに明らかにすべき課題としては「四極子秩序が消失する量子臨界点は本当に存在するのか？」そしてもしそうであれば「超伝導が消失した高圧相はどのような基底状態をとるのか？」という疑問を解消することであろう。この点を明らかにするために先に紹介した新型ガスケットを用いた 10 GPa 超級の高圧実験が現在進行中であるが、その結果の詳細に関してはまた別の機会があれば紹介をさせて頂きたい。

5. おわりに

本稿では「質」のよい高圧力の発生を目指した装置開発とその重要性を示す最近の研究例について紹介した。長年にわたる開発の歴史があるキュービクアンビルセルにおいて、ガスケットの形状に一工夫を加えただけの改良によってその成功率が飛躍的

に増大したことは思いがけない発見であった。共同利用研である物性研究所においては、誰もが使いやすい装置を開発することの意義はとて大きい。最高発生圧力とその「質」の両方を高めることを目指して、今後もさらなる開発と改良を行っていききたい。

謝 辞

本稿で紹介した実験結果の一部は、寺井 達哉 氏、平山 貴士 氏、鈴木 淳一郎 氏（東京大学）、J.-G. Cheng 氏（東京大学、中国科学院）、久田 旭彦 氏（徳島大学）によって行われた。また、キュービクアンビルセルの新型ガスケットの開発には長崎 尚子 氏（東京大学）に多大なる協力を頂いた。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹 編: 高圧技術ハンドブック (丸善, 東京, 2007).
- [2] 上床美也: 高圧力の科学と技術, **12**, 306 (2002).
- [3] J.H. Burnett, H.M. Cheong, W. Paul: Rev. Sci. Instrum., **61**, 3904 (1990).
- [4] H. Fukazawa, K. Hirayama, T. Yamazaki, Y. Kohori, T. Matsumoto: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 125001 (2007).
- [5] 立岩尚之, 芳賀芳範: 固体物理, **45**, 225 (2010).
- [6] 北川健太郎, 松林和幸, 後藤弘匡, 松本武彦, 上床美也, 八木健彦, 瀧川仁: 高圧力の科学と技術, **22**, 198 (2012).
- [7] 松林和幸, 久田旭彦, 河江達也, 上床美也: 高圧力の科学と技術, **22**, 206 (2012).
- [8] 上床美也, 松林和幸, 松本武彦, 阿曾尚文, 西正和, 藤原哲也, 辺土正人, 田端諭史, 高木克啓, 田渡正史, 鍵裕之: 高圧力の科学と技術, **18**, 230 (2008).
- [9] K. Matsubayashi, T. Terai, J.S. Zhou, Y. Uwatoko: Phys. Rev. B, **90**, 125126 (2014).
- [10] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, Y. Uwatoko: Phys. Rev. Lett., **84**, 187004 (2012).
- [11] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.H. Chu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen: Science, **325**, 178 (2009).
- [12] M.A. Il'ina, E.S. Itskevich: Sov. Phys. Solid State, **13**, 2098 (1972).
- [13] J.L. Zhang, S.J. Zhanga, H.M. Weng, W.

- Zhang, L.X. Yang, Q.Q. Liu, S.M. Feng, X.C. Wang, R.C. Yu, L.Z. Cao, L. Wang, W.G. Yang, H.Z. Liu, W.Y. Zhao, S.C. Zhang, X. Dai, Z. Fang, C.Q. Jin: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, 24 (2011).
- [14] C. Zhang, L. Sun, Z. Chen, X. Zhou, Q. Wu, W. Yi, J. Guo, X. Dong, Z. Zhao: Phys. Rev. B, **83**, 140504 (2011).
- [15] P.L. Alireza, J. Gillett, Y.T. Chris Ko, S.E. Sebastian, G.G. Lonzarich: J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 012208 (2009).
- [16] H. Kotegawa, T. Kawazoe, H. Sugawara, K. Murata, H. Tou: J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 083702 (2009).
- [17] K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, A. Yamada, K. Munakata, T. Matsumoto, Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 073706 (2009).
- [18] N. Kurita, M. Kimata, K. Kodama, A. Harada, M. Tomita, H.S. Suzuki, T. Matsumoto, K. Murata, S. Uji, T. Terashima: Phys. Rev. B, **83**, 214513 (2011).
- [19] A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa, Y. Yamada: High Pressure Res., **29**, 245 (2009).
- [20] M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, F. Ishikawa, Y. Yamada, S. Nakano: Phys. Rev. B, **83**, 092102 (2011).
- [21] A. Sakai, S. Nakatsuji: J Phys. Soc. Jpn., **80**, 063701 (2011).
- [22] K. Matsubayashi, T. Tanaka, J. Suzuki, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Kubo, Y. Uwatoko: JPS Conf. Proc., **3**, 011077 (2014).
- [2015 年 11 月 6 日受付, 2015 年 11 月 26 日受理]
© 2016 日本高圧力学会