超高压力処理による Al-Si および Al-Ge 過飽和固溶体の超伝導特性*

松 室 昭 仁^{*1}, 村 田 浩 一^{*2}
酒 井 克 彦^{*3}, 妹 尾 允 史^{*4}

Superconductivity of Supersaturated Al-Si and Al-Ge Solid Solutions Using High-Pressure Techniques

Akihito MATSUMURO, Kouichi MURATA,
Katsuhiko SAKAI and Masafumi SENOO

Supersaturated Al-Si and Al-Ge solid solutions were prepared at a high pressure of 5.4 GPa. Superconducting transition temperature T_c and low-temperature specific heat of the obtained samples were measured. It was confirmed that the dependence of T_c on the electron concentration e/a was much greater than that of other nontransition alloys. With increasing e/a the electronic-specific-heat coefficient was approximately constant within experimental errors, but in the Debye temperature, a remarkable decreasing trend was observed when compared with noble and simple alloy superconductors. The above results could explain the dependence of T_c on e/a qualitatively, using free electron approximation.

Key Words: Nonferrous Metal, Superconductivity, Aluminum-Silicon, Aluminum-Germanium, Solid Solution, High-Pressure Treatment, Debye Temperature, Electronic Specific Heat

1. 序 論

完全導電性, マイスナー効果およびジョセフソン効果等の極めて特異な現象を出現させる超伝導材料は, 半導体等の従来の機能材料にとって代わり, さらには実現困難であった量子応用工学の新しい技術分野を開拓する可能性がある。このように, 新たな超伝導材料の開発は将来を展望した社会的要求に直結する最も重要な工学および物理学上の課題である。

これまで, 高臨界温度 (T_c), 高臨界磁場 (H_c), 高臨界電流 (J_c) を開発目標に金属系超伝導材料を中心に有機超伝導体や, さらには最近の T_c が液体窒素温度を超える酸化物高温超伝導体などさまざまな材料の活発の研究開発が行われてきた。特に, 高 T_c 化の要求に応える一つの手法として, 超高压処理をはじめとして分子線エピタキシー (MBE), 液体急冷法などの極限条件処理を利用した非平衡物質系超伝導材料の開発が注目されている。例えば追試に成功していないが, CdS

($T_c=77\text{ K}$)⁽¹⁾, CuCl (100 K)⁽²⁾, TiB₂ (室温)⁽³⁾ など超高压力処理により非常に高い T_c が報告されており大変興味深い。また, 圧力 10 GPa, 温度 500°C 程度の超高压力処理後, 液体窒素温度への急冷凍結により得られた Al-Si, Al-Ge 過飽和固溶体は超伝導遷移を示し, さらに T_c に影響を与える電子状態および格子状態の変化の指標である平均価電子濃度 (e/a) の T_c への依存性が他の非遷移金属合金系よりも格段に大きくなる。ことが Degtyareva ら⁽⁴⁾ により報告され, 新たな金属系高温超伝導体としての可能性が期待されている。

本研究では, これまで著者らが報告してきた Al-Si⁽⁵⁾ および Al-Ge⁽⁶⁾ 合金系超高压力状態図をもとに室温への急冷凍結により過飽和固溶体を作製し, その超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性を測定するとともに Degtyareva らの報告の確認を行った。さらに, 極低温下での比熱測定より電子比熱係数およびデバイ温度を決定し, 超伝導現象の本質に関わる電子状態および格子状態の (e/a) に対する変化を調べた。また, 得られた測定結果より本合金系の持つ超伝導遷移温度の高い平均価電子依存性の原因に検討を加えたものである。

* 平成元年 3 月 11 日 東海支部第 38 期総会講演会において講演, 原稿受付 平成 2 年 5 月 10 日。

^{*1} 正員, 名古屋大学工学部 (〒464 名古屋市千種区不老町)。

^{*2} 日本電信電話(株) NTT LSI 研究所 (〒243 厚木市森の里若宮 3-1)。

^{*3} 名古屋大学工学部。

2. 実験方法

2・1 試料および超高压力処理 超伝導遷移温度 (T_c) 測定用試料には純度 99.9% の Al, Si, Ge の純粉末を出発材料とした。それぞれの粉末材料を所定の割合に配合し、乳鉢で十分混合した後、ピストンシリンダ成形器を用いて $\phi 6 \times 6$ mm の形状に約 1 GPa の圧力で加圧成形した。また、比熱測定には高純度鑄造材 (純度 99.999%) をそれぞれ配合し 800°C で再溶融鑄造後、旋盤で $\phi 6 \times 6$ mm の円柱体に加工した。試料はそれぞれ Al-5, 10, 15, 20, 25 at % Si および Al-5, 10, 15 at % Ge を作製した。

超高压力溶体化処理は、調整した成形試料を図 1 に示す圧力セルに封入し、図 2 に示すようなタングステンカーバイト製アンビルを 6 個有する立方形加圧装置により準静水圧的に圧力を発生させた。処理条件は高压力状態図をもとに、圧力 5.4 GPa, 温度 600°C (Al-Si 合金系) および 400°C (Al-Ge 合金系) で 10 h 保持し、その後投入電力を遮断することにより急冷凍結 (冷却速度 140°C/s) した。なお、発生圧力および温度はあらかじめ圧力定点 (Bi, Tl, Ba) と熱電対 (Pt/Pt-13 % Rh) でプレス荷重および投入電力を更正した。固溶の確認は X 線回折によりダイヤモンド構造の Si および Ge の回折線の有無により判断した。

2・2 超伝導遷移温度の測定 超伝導遷移温度の測定では、より確実に超伝導遷移であることを知るために、直流四端子法による電気抵抗測定と交流帯磁率法による磁化率の測定を行った。

電気抵抗測定は極低温装置として液体 He 連続フロー式クライオスタット (Oxford 社) を用いた。測定温

度範囲は 3.8 K~300 K とし、Au-0.03 % Fe/Cr 熱電対と温度コントローラにより ± 0.1 K で温度制御をした。試料は固有抵抗率が小さいため、超高压処理された円柱体試験片から約 $0.5 \times 1 \times 5$ mm の短冊形に切り出した。リード線は低温用銀ペーストで確実に接着した。測定電流は臨界電流を考慮して 10~50 mA (電流密度 $2 \sim 10$ A/cm²) で、電気抵抗率は温度が十分安定 (± 0.1 K) しているのを確認した後、極性を逆転させ数回測定して平均値を採用した。なお、試料部の温度検出はゲルマニウム温度計を用いた。

交流帯磁率による超伝導転移の観測は、超伝導状態でのマイスナー効果を利用したものである。本測定ではハーツホーン・ブリッジ⁽⁷⁾を用いて 1 kHz の交流により帯磁率変化を測定した。この際、冷却装置には真空ガラスデュワを用いた。温度はゲルマニウム温度計で検出され、試料部にあるヒータにより ± 0.1 K で制御した。測定温度範囲は 1.5 K~25 K である。

2・3 低温比熱の測定 低温比熱測定には直流断熱法⁽⁸⁾を適用し、供給した熱量 ΔQ と温度上昇 ΔT とから比熱 ($C = \Delta Q / \Delta T$) を換算した。温度上昇 ΔT は加熱前後の温度上昇の平均値より求めた。温度はゲルマニウム温度計で測定した。比熱の測定では特に断熱する配慮が必要でありリード線はすべて超伝導線 (Nb) を介して接続し、熱の流出による温度変化を約 1 mK/s 以下に抑えることが可能であった。測定には最低 0.03 mol 程度の試料が必要なため、超高压処理材では 3~4 個の同一濃度の試料を必要とした。冷却装置には真空ガラスデュワを用いた。測定温度範囲は 1.6 K~6 K で再現性を確認するため 2 回昇降温を繰返し

図 1 超高压力処理用セル構成

図 2 立方形加圧装置

た。

3. 実験結果および考察

3.1 超伝導遷移温度 図3にAl-10 at % Siの電気抵抗の温度依存性を示す。4.5 K付近で抵抗0に漸近する急激な変化が見られる。また、同一試料について交流帯磁率 χ の温度依存性を図4に示す。同様に4.5 K付近で試料の磁化率が急激に変化しており反磁性的振舞いが観測される。電気抵抗率と交流帯磁率の同一温度付近でのそれぞれの挙動から、これらの変化は超伝導転移に基づくものであると判断できる。転移に伴う電気抵抗および帯磁率の変化の中間値に対応する温度を超伝導遷移温度と定義した。決定された超伝導遷移温度は電気抵抗法および帯磁率法いずれも4.6 Kで測定誤差範囲内で一致しており各測定法の妥当性が確認された。

各固溶濃度に対して同様な方法で決定された超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性を図5に示す。図中Al-20 ($e/a=3.2$), 25 at % Si (3.25) および Al-15 at % Ge (3.15) はX線回折によりダイヤモンド構造のSi, Geの存在が確認され二相分離状態であると判断される。これらの結果はこれまでの高圧状態図に関する

図3 Al-10 at % Siの電気抵抗の温度依存性

図4 Al-10 at % Siの交流帯磁率の温度依存性

る研究結果とも一致している。均一固溶体に対して超伝導遷移温度はAl-Si, Al-Geともに固溶量 (e/a) の増加に伴いほぼ直線的に増加しており、その平均価電子濃度依存性はAl-Siでは36.4 K/(e/a), Al-Geでは26.6 K/(e/a)であった。一方、二相分離状態の試料は固溶限(約15 at % Siおよび10 at % Ge)まで固溶した固溶相のパスが試料全体でつながっているため0抵抗は観測されるが T_c の上昇は見られない。

図6に本測定結果とDegtyarevaらの結果および他の非遷移合金系超伝導体との比較を示す。本実験では試料を室温へ急冷凍結させたのにもかかわらずDegtyarevaらの液体窒素温度へ急冷凍結された場合とその超伝導遷移温度および平均価電子濃度依存性に有意な差異は見られず、彼らの報告した本合金系の T_c の(e/a)依存性を確認することができた。また、

図5 超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性

図6 超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性について他の非遷移合金との比較

Al-Si, Al-Ge ともに他の非遷移合金系と比較して格段に高い平均価電子濃度依存性を有していることが理解できる。

3.2 低温比熱測定 Al-5 at % Si についての低温比熱の測定例を図 7 に示す。温度の低下に従い比熱は減少するが 6 K² (2.5 K) 付近で超伝導遷移に伴う比熱のとびが観測され、対応する温度は交流帯磁率から測定された T_c と一致した。これらの特徴はすべての固溶体試料について観測された。

電子状態と格子状態を特徴づける電子比熱およびデバイ温度を決定するために常伝導状態の温度領域の比熱の値を次式を用いて最小二乗法により回帰させた。

$$C = \gamma T + \alpha T^3 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで γ は電子比熱係数, α は格子比熱係数である。格子比熱係数からデバイ温度 θ_D は次式より導かれる。

$$\theta_D^3 = 12\pi^4 R / (5\alpha) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで R はガス定数である。

図 8 に Al-Si および Al-Ge 合金系の電子比熱係数の平均価電子濃度依存性を示す。図中破線は自由電子

近似を用いた次式による値である。

$$\gamma_f = \pi^2 k_B^2 N_f(E_F) / 3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで γ_f , $N_f(E_F)$ および K_B はそれぞれ自由電子近似を用いた場合の電子比熱係数, フェルミ面上での電子状態密度, ボルツマン定数である。また, 図示されているように決定誤差が (e/a) の増加に従い大きい。これは超伝導転移により決定に用いられる常伝導状態でのデータの数が少なく, しかも γ を決定するために外挿される 0 K² から離れているためである。純 Al の電子比熱の値は Aoki らの報告値 1.37⁽⁹⁾ と良く一致しており本測定が妥当なものであったと判断できる。また, その (e/a) 依存性については, Al-10 at % Si ($e/a=3.1$) で定量的に若干低下する傾向が見られるが測定誤差を考慮に入れると純 Al の値とほぼ等しく, 平均価電子濃度依存性も自由電子近似による値の変化に対応している。これらのことから判断すると Al-Si および Al-Ge 過飽和固溶体の電子状態は純 Al と大きくは変わらず自由電子的であると思われる。

測定されたデバイ温度の平均価電子濃度依存性を図 9 に示す。図中著者らが報告した多モード共振法により測定された弾性定数から決定されたデバイ温度⁽¹⁰⁾と比較した測定手法が異なることによる観測可能な格子振動状態の差異を考慮すると得られた結果は純 Al に対する Howling ら⁽¹¹⁾の 408 K と良く一致し, また純 Al および各 (e/a) での値とも弾性定数から決定されたデバイ温度とほぼ一致することから測定が妥当であったと判断される。また, (e/a) の増加に伴い Al-Ge 系の変化率がやや大きいものの Al-Si 系ともに減少している。これは, 別報で指摘したように⁽¹²⁾, 固溶量

図 7 Al-5at % Si の低温比熱測定例 (実線は回帰曲線を表す)

図 8 電子比熱係数の平均電子濃度依存性

図 9 デバイ温度の平均価電子濃度依存性 (S. H.: 比熱測定, E. C.: 弾性定数測定による値を示す)

(e/a) の増加に伴い価電子バンドに電子が供給された原子間相互作用力が低下したためであると思われる。

3.3 超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性に関する考察 格子振動を媒介に電子間に引力が働き電子対を形成する物理像をもとに量子力学的に展開された次式に示す McMillan の定式化⁽¹³⁾は、一般に元素、合金の T_c のおおよその評価が可能であることが知られている。

$$T_c = (\theta_D / 1.45) \times \exp \{ -1.04(1 + \lambda) / [\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)] \} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 λ および μ^* はそれぞれ電子-格子結合定数、有効電子間クーロン反発力である。典型元素では経験的に $\mu^* = 0.1$ と近似できる⁽¹⁴⁾。上述したように Al-Si, Al-Ge 固溶体の電子状態は純 Al と同様に自由電子的であると判断されるため、 λ を単純金属に対して適用できる次式で評価することができる⁽¹³⁾。

$$\lambda = C / (\langle \omega^2 \rangle / \Omega_P^2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 C は定数、 $\langle \omega^2 \rangle$ はフォノン振動数の二乗平均、 Ω_P はプラズマ振動数 (イオンと電子からなるプラズマ中の電子の集団運動の振動数) である。 $\langle \omega^2 \rangle$ はデバイ温度を用いて元素と合金の場合に経験的に次式⁽¹⁵⁾のように表せる。

$$\langle \omega^2 \rangle = \theta_D^2 k_B^2 / (2\hbar^2) \quad \dots\dots\dots (6)$$

また、 Ω_P はジェリュウムモデルを用いて次式⁽¹⁶⁾で与えられる。

$$\Omega_P = (NZ^2 e^2 / \epsilon_0 M)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 N はイオンの密度、 Z は価電子数、 M はイオンの質量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

本合金系にこれらの定式化を適用して、 T_c の (e/a)

図 10 超伝導遷移温度について McMillan の式による計算値と実測値の比較

依存性を評価した。この際、式(5)の定数 C は式(4)を純 Al に適用し、本研究で測定された T_c と比熱からのデバイ温度より算出した λ の値から決定した。イオンの密度は X 線回折による格子定数の測定⁽¹²⁾より算出した。図 10 に計算された T_c の (e/a) 依存性を測定値と比較して示す。McMillan の式の数係数が Nb の実験値と一致するように決定され、さらに本計算では電子状態については自動電子近似が適用されているため定量的な一致は不十分であるが、定性的には T_c の (e/a) に対する直線的な増加がデバイ温度の低下と価電子数の増加によって説明できるものと考えられる。

図 11 に本合金系の特徴を他の金属系超伝導体と比較するために、 $\ln(k_B T_c / \hbar \Omega_P)$ について平均価電子濃度で整理をした。この値は式(4)のおおよその指数部分を表現し、電子-フォノン結合定数 λ を推測することができる。各合金系ともに (e/a) の増加に伴いほぼ直線的に増加し、本合金系は Pb-Bi, Pb-Tl, Sn-Bi 非遷移合金系⁽¹⁴⁾と比較すると格段に (e/a) 依存性が大きくなっているが、Au-Ga⁽¹⁷⁾, Ag-Ga⁽⁸⁾, Cu-Ga⁽⁸⁾

表 1 デバイ温度の平均価電子濃度依存性の比較

Alloys	Al-Si	Al-Ge	Au-Ga	Ag-Ga	Cu-Ga	Pb-Bi
$\theta_D / (e/a)$	-193	-640	-88	-51	-42	-20

図 11 プラズマ振動数で規格化された超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性の比較

などの貴金属合金系とほぼ等しい依存性を示している。つまり、電子-フォノン相互作用の大きさは価電子状態がsもしくはp軌道状態である貴金属合金系と同程度であると判断される。表1にデバイ温度の (e/a) 依存性を同様に比較して示す。明らかに、貴金属合金系を含めた他の超伝導体と比較してその依存性は大きい。以上の考察により上述したAl-Si, Al-Ge固溶体の T_c の (e/a) 依存性は溶質原子の固溶によるデバイ温度つまり格子振動状態の変化による寄与が大きいためであると思われる。

4. 結 論

超高压力溶体処理によりAl-SiおよびAl-Ge過飽和固溶体を作製しその超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性を測定した。また、低温比熱測定により電子比熱係数、デバイ温度を決定した。さらに、固溶に伴う電子状態、格子状態の変化から本固溶体の超伝導特性の特徴を評価した。得られた知見を要約すると以下のとおりである。

(1) 超高压溶体化処理により室温へ急冷凍結された固溶体の超伝導遷移温度の平均価電子濃度依存性は液体窒素へ急冷凍結されたDegtyarevaらの結果と一致し、他の非遷移合金超伝導体と比較すると T_c の極めて高い (e/a) 依存性を有していることが確認された。

(2) 低温比熱の測定の結果、Al-Si, Al-Ge固溶体とも固溶濃度にかかわらず電子状態は純Alと大きく変化せず、一方格子状態つまりデバイ温度は固溶に伴い低下した。

(3) Al-Si, Al-Ge固溶体の超伝導遷移温度の高

い平均電子濃度依存性は他の超伝導体と比較すると、デバイ温度の低下による寄与が大きいためであると判断された。

最後に、本研究を遂行するにあたり、有意義な議論をしていただいた名古屋大学教養部・松尾進教授、工学部・水谷宇一郎教授に謝意を表す。また、試料の作製等で協力していただいた名古屋大学工学部・正中康博技官に感謝する。

文 献

- (1) Homan, C. G., ほか2名 (Schilling, J. S. and Shelton, R. N.編), *Physics of Solids under High Pressure*, North Holland, (1981), 407.
- (2) Brandt, N. B., ほか3名, *JETP Lett.*, **27**-1 (1978), 33.
- (3) 伊原・権田, 固体物理, アグネ, **16** (1981), 583.
- (4) Degtyareva, V. F., ほか4名, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **89**-2 (1985), K127.
- (5) Mii, H., ほか2名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**-5 (1976), 777.
- (6) 妹尾, 日本塑性加工学会誌, **27**-303 (1986), 464.
- (7) 小林・大塚, 低温技術, (1987), 44, 東京大学出版会.
- (8) Mizutani, U., ほか2名, *Phys. Rev.*, **B**, 5-6 (1972), 2057.
- (9) Aoki, R. and Ohtsuka, T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **26**-3 (1969), 651.
- (10) 松室・ほか3名, 機論, **57**-533, A (1991), 127.
- (11) Howling, D. H., ほか3名, *Proc. Roy. Soc. London., A*, **229**-1176 (1955), 85.
- (12) 妹尾・松室, 材料, **37**-413 (1988), 126.
- (13) McMillan, W. L., *Phys. Rev.*, **167**-2 (1968), 331.
- (14) Allen, P. B. and Dynes, R. C., *Phys. Rev.*, **B**, **12**-3 (1975), 905.
- (15) Bennemann, R. F. and Garland, J. W., *AIP Conf. Proc.*, **4** (1973), 103.
- (16) Johnson, W. L., *J. Phys. (Paris)*, **41**-8 (1980), C8-731.
- (17) Hoyt, R. F., *Phys. Rev.*, **B**, **14**-2 (1976), 441.