



Title	高圧下でのカルシウムの超伝導転移と構造相転移
Author(s)	中本, 有紀; 坂田, 雅文; 松岡, 岳洋 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2014, 161, p. 17-21
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27388">https://hdl.handle.net/11094/27388</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 高圧下でのカルシウムの超伝導転移と構造相転移

極限量子科学研究中心

中本 有紀、坂田 雅文、

松岡 岳洋、清水 克哉（内線6677）

E-mail: nakamoto@cqst.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

低温で電気抵抗がゼロとなる超伝導現象は、その現象自体に対する興味と共に、昨今の様々な問題（環境、エネルギーなど）に対応し得る潜在的な可能性により、物質探索、超伝導機構の解明など、物理・化学の両面で幅広い研究が進められている。これらの研究によって、数多く且つ多彩な超伝導性物質が合成、発見されている。一方、物質を構成する最も基本的な単位である元素単体における超伝導現象に着目すると、これまで、53種類の元素で超伝導が発現することが分かっている。最初に超伝導が観測された水銀に代表されるように、常圧・低温下で超伝導を示す元素もあるが、着目すべきは、常圧下では超伝導を示さない元素でも、高圧下に置くことで超伝導を示すようになることである。図1は周期表上で超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を示したものである。中でもリチウム、カルシウム、スカンジウムやイットリウムのような周期表の左上に位置する元素は、常圧では、超伝導を示さない、あるいは極低温においてのみ超伝導を示すが、圧力を印加することにより、20 K前後の非常に高い  $T_c$  が観測されることから、実験・理論の両面で多くのグループによって、精力的に研究が進められている。特にカルシウムは、161 GPaの超高压下において、単体元素においては最も高い  $T_c = 25$  Kに到達することを、我々のグループは報告してきた<sup>[1, 2]</sup>。

カルシウム、ストロンチウム、バリウムの属するアルカリ土類金属元素の  $T_c$  の上昇は  $s-d$  電荷移動によって引き起こされると議論されている<sup>[3]</sup>。バリウムやストロンチウムは圧力と共に  $T_c$  が上昇し、それぞれ Ba-IV 相、Sr-V 相において極大値をとる。これはこの相内で  $s-d$  転移が完了するためであると考えられている<sup>[4, 5]</sup>。興味深いことに、これら二つの高圧相は共に、ホストゲスト構造と呼ばれる複雑な結晶構造をもつことが知られていた。

一方、カルシウムは圧力を加えるにつれて、常圧下での fcc 相 (Ca-I) から 20 GPa で bcc 相 (Ca-II)、32 GPa で sc 相 (Ca-III) へと逐次の圧力誘起構造相転移を示す。この内、Ca-III 相については、最近、その結晶構造が本当に“simple cubic”であるかに対して、多くの実験及び理論研究の報告がおこなわれている<sup>[6-11]</sup>。この Ca-III 相の高圧側に、これまで我々は Ca-IV 相 (113 GPa)、Ca-V 相 (139 GPa) への構造相転移があることを報告してきた<sup>[12-14]</sup>。さらには、近年、Ca-VI 相 (158 GPa) への相転

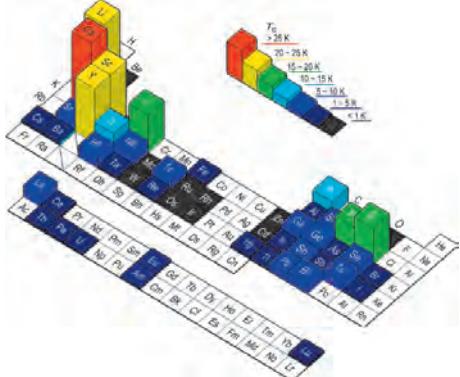


図1 超伝導を示す元素とその転移温度。

移の存在を発見し、その結晶構造が*Pmna*構造であることを明らかにした<sup>[15]</sup>。このように、我々は既に、三つのカルシウム高圧相を発見していたが、全てホストーゲスト構造とは異なる結晶構造をもつ相であり、170 GPa以下の圧力下では、カルシウムはホストーゲスト構造は現れていないことになる。これに対して、理論研究では、Yao ら<sup>[16]</sup>やIshikawa ら<sup>[17]</sup>が、我々の発見した*Pmna*相の存在を提案していた。それと共に、さらなる高圧下でホストーゲスト構造をもつ高圧相が存在する可能性を示していた<sup>[17]</sup>。

そこで我々はストロンチウム、バリウムと同様にカルシウムにおいても予測される、 $T_c$ が最大値をもつようなホストーゲスト構造が存在するのかどうかを知るために高圧下でのX線回折測定および電気抵抗測定をおこなった。

## 2. 実験

本研究ではダイヤモンドアンビルセル (DAC) と呼ばれる高圧装置の中にカルシウムを封入し、200 GPaを超える圧力を加えた。DACは宝石用ダイヤモンドを用いた小型の高圧装置で、ダイヤモンドは圧力を発生させる尖頭状の部品(アンビル)として用いられる。ガスケットと呼ばれる金属の板に小さな穴をあけその穴に試料と圧力媒体を入れて2つのダイヤモンドアンビルで挟み込むことで高圧を発生する。試料は純度99.99%のものを使用した。空気中の酸素や水分による酸化、その他の化学反応を避けるため、酸素、水分濃度共に0.1 ppm以下のアルゴン雰囲気を維持したグローブボックス内で試料のセッティングをおこなった。粉末X線回折実験には、キュレット径100 μmのダイヤモンドアンビルを用いた。ガスケット材にはレニウムを使用し、厚み15 μm、直径30 μmの試料スペースを作成した。高圧下での結晶構造を知るために、SPRING-8の高圧粉末X線回折ビームラインBL10XUの放射光( $\lambda=0.4123 \text{ \AA}$ )とイメージングプレート(IP)検出器を利用した高圧力下でのX線回折測定を行った。200 GPaの超高圧力下では、試料のサイズは10 μm程度になるため、質の高いX線回折パターンを得るには、高輝度のX線を数ミクロンの領域に集光することが必要である。BL10XUでは樹脂製多段X線屈折レンズを導入することでこれを実現し、精度の高いX線回折パターンを得ることができる。電気抵抗測定については、200 GPa超の高圧力を確実に発生させるために用いるダイヤモンドアンビルの先端径を50 μmまで小さくし、その中にカルシウムを封じ込めた。特に、DACを用いる電気抵抗測定においては、ガスケット材のレニウムと抵抗測定用電極として導入する白金箔との間を絶縁する必要があるが、本研究では、カルシウムの化学的反応性を考慮して、化学的に安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を絶縁層材に選択した(図2)。圧力をかけた状態のDACを冷凍機に導入し、低温領域までの電気抵抗測定を行った。全ての測定で、圧力決定には、ダイヤモンドアンビル先端部分のラマン散乱線の圧力シフトを用いた<sup>[18]</sup>。

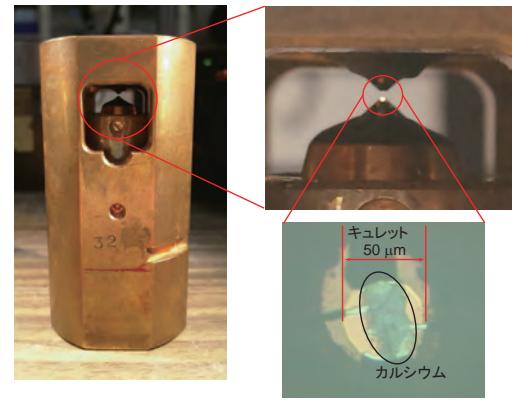


図2 圧力発生用ダイヤモンドアンビルセルと試料室内部の抵抗測定の様子。

### 3. 結果

SPring-8で得られた157 GPaから229 GPaまでの高圧下のX線回折パターンを図3に示す。図3の\*で示されたピークはガスケットのレニウムからの回折線である。172 GPaまで加圧することによって、我々のグループが既に報告したCa-V相からCa-VI相への構造相転移を確認した。さらに207 GPa付近でパターンに変化が現れた。 $2\theta=12.2$ と $15.3$ 度の付近に矢印で示したように明らかに新しいピークが現れた。この変化は、Ca-VI相のさらに高圧側に新たな高圧相が存在することを示し、我々は、この相をCa-VII相と名付けた。圧力の上昇に伴い、新たに出現したピーク強度は連続的に増大し、229 GPaでCa-VII相単相の粉末X線回折パターンが得られた。さらに高圧側まで測定をおこない、このCa-VII相が、241 GPa程度の超高压下まで安定であることを明らかにした。得られたCa-VII相の粉末X線回折パターンを、ストロンチウムやバリウムにおけるホストゲスト構造を持つ高圧相のものと比較すると、非常に良く一致しており、我々は、Ca-VII相が、カルシウムにおいてホストゲスト構造を持つ高圧相であると結論付けた。加えて、最近、我々が測定したCa-VII相の粉末X線回折パターンを用いた結晶構造決定が、我々の共同研究者によつてなされ、その構造が我々の考えた通り、ホストゲスト構造であることが証明された<sup>[19]</sup>。

上述のようにホストゲスト構造をもつ高圧相中で、ストロンチウムやバリウムの $T_c$ は最高値となることが報告されているため、カルシウムでもCa-VII相で高い $T_c$ が観測されるのではないかと予想される。そこで、DACを用いた電気抵抗測定をおこなった。図4に各圧力下での電気抵抗の温度変化を示す。本研究では、216 GPaまでの超高压下におけるカルシウム電気抵抗の四端子法による精密な測定に成功し、超伝導転移によるゼロ抵抗が観測できた。圧力の上昇と共に、 $T_c$ が高温側にシフトしていることがわかる。本研究の電気抵抗測定によって決定された $T_c$ の圧力変化を、ストロンチウムやバリウムの結果と合わせて図5に示す。Ca-VI相からCa-VII相にかけて、圧力の上昇と共に、 $T_c$ は連続的に上昇し、Ca-VII相において、216 GPa、 $T_c=29$  Kというこれまでのカルシウムにおける $T_c$ の最高値を更新する値が観測された。加えて、本測定後におこなった、より高圧領域での測定によって、 $T_c=29$  KがCa-VII相における極大値であることも明らかになっている<sup>[19]</sup>。本研究の結果は、カルシウムにおいても他のアルカリ土類金属元素と同様に、ホストゲスト構造を持つ相において、 $T_c$ が高くなることを示している。さらに、今回観測された $T_c$ は、これまでの単体元素における超伝導において最も高い値である。

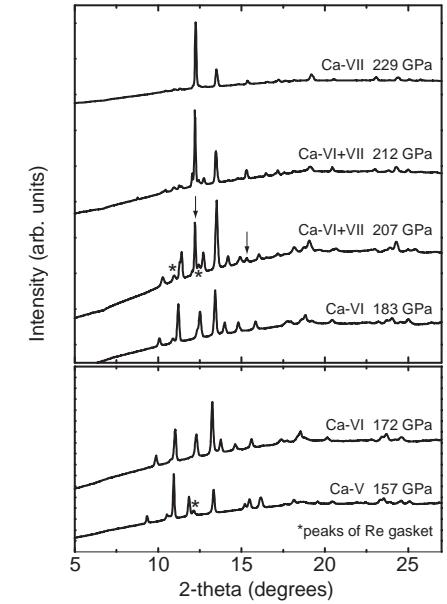


図3 カルシウムの高圧下X線回折プロファイル。

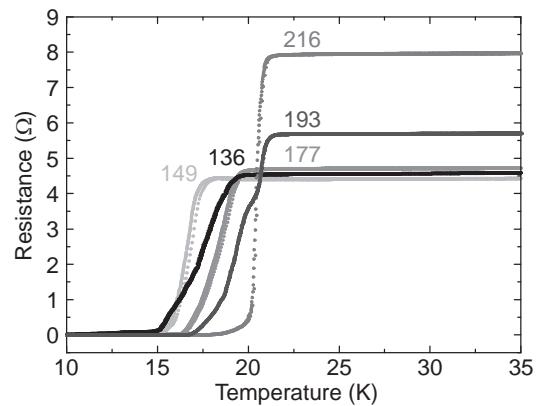


図4 各圧力下の電気抵抗の温度依存性。

#### 4.まとめ

本研究により、カルシウムにおいて、他のアルカリ土類金属元素と同様に、ホスト-ゲスト構造を持った高压相が存在すること、また、この相が高い超伝導転移温度を示すことが明らかになった。観測された  $T_c$  は単体元素の超伝導において世界最高記録を更新した。またアルカリ土類金属において、共通した結晶構造と超伝導との関係があることを示しており、今後の元素の超伝導探索に一つの指針を与えると期待される。また、カルシウムのような身近な元素であっても超高压下では高温超伝導体に近い高い超伝導転移温度をもつことを示し、今後の超伝導体設計に対して、波及的な知見を与えることができると考えられる。

#### 謝辞

本研究成果はJASRI：大石泰生主幹研究員、産総研：藤久裕司主任研究員との共同研究によって得られたものである。また、本研究は日本学術振興会の「最先端・次世代研究開発支援プログラム」(GR068)により助成をうけた。

#### 参考文献

- [1] S. Okada, K. Shimizu, T. C. Kobayashi, K. Amaya, and S. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1924.
- [2] T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto, and K. Shimizu, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 083703.
- [3] H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1768.
- [4] M. I. McMahon, T. Bovornratanarak, D. R. Allan, S. A. Belmonte, and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B **61** (2000) 3135.
- [5] R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon, and S. A. Belmonte, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4081.
- [6] I. Errea, B. Rousseau, and A. Bergara, Int. J. High Pressure Res. **28** (2008) 443.
- [7] Y. Yao, R. Martonak, S. Patcjkovskii, and D. D. Klug, Phys. Rev. B **82** (2010) 094107.
- [8] A. M. Teweldeberhan, J. L. Dubois, and S. A. Bonev, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 235503.
- [9] Q. F. Gu, G. Krauss, Y. Grin, and W. Steurer, Phys. Rev. B **79** (2009) 134121.
- [10] W. L. Mao, L. Wang, Y. Ding, W. Yang, W. Liu, D. Y. Kim, W. Luo, R. Ahuja, Y. Meng, S.

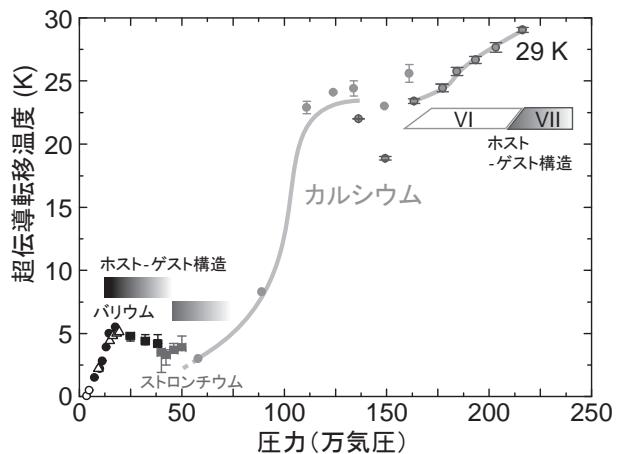


図5 アルカリ土類金属元素の超伝導転移温度の圧力変化。

- Sinogeikin, J. Shu, and H. K. Mao, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **107**(2010) 9965.
- [11] Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, H. Fujihisa, T. Matsuoka, Y. Ohishi, and T. Kikegawa, Phys. Rev. B **81**(2010) 140106.
- [12] T. Yabuuchi, Y. Nakamoto, K. Shimizu, and T. Kikegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **74**(2005) 2391.
- [13] Y. Nakamoto, T. Yabuuchi, T. Matsuoka, K. Shimizu, and K. Takemura, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A **76**(2007) 25.
- [14] H. Fujihisa, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Yabuuchi, and Y. Gotoh, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 095503.
- [16] Y. Yao, J. S. Tse, Z. Song, D. D. Klug, J. Sun, and Y. Le Page, Phys. Rev. B **78**(2008) 054506.
- [17] T. Ishikawa, H. Nagara, N. Suzuki, T. Tsuchiya, and J. Tsuchiya, Phys. Rev. B **81**(2010) 092104.
- [18] Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. **100**(2004) 3748.
- [19] H. Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya, and Y. Gotoh, Phys. Rev. Lett, **110**(2013) 235501.