

Title	ピストンシリンダー型圧力セルを用いた圧力誘起超伝 導体の研究
Author(s)	宍戸, 寛明; 大貫, 惇睦
Citation	大阪大学低温センターだより. 2006, 134, p. 10-17
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4432
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

研究ノート

# ピストンシリンダー型圧力セルを用いた 圧力誘起超伝導体の研究

理学研究科 宍戸 寛明・大貫 惇睦(内線 5371)

E-mail: shishido@crystal.phys.sci.osaka-u.ac.jp

#### 1. はじめに

圧力は温度、磁場に次ぐ外部パラメータとして、物性研究において重要な実験手段である.従来 は高圧発生の難しさと試料空間の小ささからくる測定の難しさが相まって、一部の実験家だけが行 う特殊な実験であった。しかしながら近年の圧力材料と技術の向上にともない、これまで高圧測定 を専門としなかった実験家が高圧下での測定を盛んに行うようになった。筆者らもその仲間である。 これまで希釈冷凍機と17T超伝導マグネットを組み合わせ、極低温・高磁場下での電気抵抗やドハ ース・ファンアルフェン (dHvA) 効果などの測定を行ってきたが、ピストンシリンダー型の圧力 発生装置をもちいた圧力下測定を実験手段に加えた。反強磁性体CeRhIn<sub>5</sub>とCeIrSi<sub>3</sub>を例にとり、圧 力誘起超伝導について紹介する。

## 2. 圧力セル

圧力セルを設計するとき、一般にごく狭い空間 に高圧力を発生させる方が純粋に到達圧力の点で は有利である。例えばダイヤモンドアンビルセル では103mm3以下の試料空間で100GPaを超える圧 力を達成している。しかしながらこのように小さ な試料空間ではX線散乱、電気抵抗、交流比熱な どの限られた測定しか行えない。また必然的に試 料は小さくなり、端子付け等の実験上の困難さが 大きく、万人向けとは言い難い。高圧を専門とし てこなかった研究室で広く使われているのは、図 1に示すようなピストンシリンダー型の圧力セル である。ピストンシリンダー型圧力セルは到達圧 力が3GPa程度だが、大きな試料空間を持つこと が特徴であり、dHvA効果を始め、さまざまな測 定に対応できる利点がある。ピストンシリンダー 型圧力セルでは、円筒状のシリンダー内部に圧力



媒体を詰め、圧力媒体をピストンで圧縮することにより高圧を発生させる。そのためピストンには 圧縮強度に優れた超硬材料で作成する必要がある。そのためタングステン・カーバイト(WC)か ジルコニアが一般によく用いられる。ただし、WC粉末を焼結する際、糊としてCo粉末が混ぜられ ているとピストンが磁性を持つ場合があり注意が必要である。筆者らは非磁性WCのピストンを用 いている。シリンダー部は圧力媒体の膨張を抑えるため高い引っ張り強度が求められる。また、実 験の安全面を考慮すると限界を超えたところでいきなり破断するような材料は好ましくなく、靭性 に優れた材料が望ましい。従来はシリンダー部にCuBe合金が良く用いられてきた。近年、CuBeに 変わる超硬合金としてNiCrCoMo合金がMP35Nの名で商品化されており、容易に市販品を手に入 れることができるようになった<sup>[1]</sup>。またロシアで開発されたNiCrAl合金も圧力セル用超硬合金と して注目を集めている。CuBe合金よりも硬度が高いMP35Nはより高い圧力を狙え、靭性も十分に 高い。図1に示した圧力セルはMP35N製であり、シリンダー部の内径5mm、外形20mmで、最大 圧力3GPaを達成している。またMP35NはCuBeに比べ電気伝導率、熱伝導率が著しく低いことが 報告されている。例えばCuBe合金の電気抵抗率率は室温で6~8μΩ・cmであるのに対しMP35N では110μΩ・cmである<sup>[1]</sup>。MP35N製セルを用いる場合、低温でセルの外部に取り付けた温度計 とシリンダー内部の試料との間に温度差を生じる場合があるため、測定には注意を要する。ただし 高い電気抵抗率は圧力下dHvA効果測定には利点となる。dHvA効果測定は、通常磁場変調法を用い るため、CuBeでは渦電流によりセル自体が発熱してしまう。圧力セルを用いないときの希釈冷凍 機の到達温度が30mKのとき、CuBeの圧力セルを導入すると約100mKに上昇する。これに対し電気 抵抗率の高いMP35Nでは渦電流がかなり抑えられて、最低温が80mK程度まで改善された。 MP35Nの欠点としてCuBeよりも1桁大きい磁化率を持つことがあげられる<sup>[2]</sup>。ただしdHvA測定 の場合は磁化の絶対値を決める必要はなく、磁化の上に載ったdHvA振動の検出が目的なため、大 きな問題とはならない。

図2にオブチレーターの構造を示す。導線はオブチレーターの穴を通して圧力空間につながる。

オブチレーターの穴はスタイキャストとCuBe製のコーン で塞いだ。dHvA測定用のピックアップコイルはワニスで、 電気抵抗率測定用の端子台はアラルダイトでオブチレータ ーの上に貼り付けた。コイル、端子台以外にも圧力決定用 のマンガニン線、Snもあわせてセットした。圧力決定の 詳細については後述する。圧力媒体としてダフニーオイル 7373と石油エーテルの1:2混合液を使用した。ダフニー オイル7373は温度変化にともなう圧力変化が緩やかであ り、粘性が高く圧力セル中に封入するのが易しい。しかし ながら、室温では約2GPa以上で固化する欠点がある<sup>[3]</sup>。 一方、石油エーテルは10GPaまで固化しないが、粘性が低 く圧力セルにシールするのが難しい。そこで石油エーテル をダフニーオイル7373に混合することにより室温で固化す



図2 オプチレータ

る圧力を3GPa付近まで上げて使用した。圧力媒体はテフロンセルで封入する。テフロンだけでは 加圧時に圧力媒体がもれてしまうのでCuBeのリング2個をそれぞれテフロンセルの上下に配し、 圧力中でのシールに使う。オブチレーターをバックアップナットで支え、WC製のピストンをシリ ンダーに上から押し込むことによりシリンダー内部に圧力を発生させる。上部のバックアップナッ トによってピストンを支え、圧力を保持する。なお加圧は手動の油圧ジャッキを用いている。

dHvA効果測定のためには高感度 な検出コイルが必要とされる。本 研究では外径3.5mm、内径2mm、 長さ5mmのコイルをつくるために、 直径15µmの極細の被覆胴線で、内 巻き3000ターン、外巻き2100ター ン程度の補償コイルを製作した。 検出コイルの内部はなるべく試料 で満たした方がノイズを減らすこ とができる。そのためコイルはシ リンダー内部に置き、試料と一緒 に加圧する。つまりコイルの外形 は圧力空間の大きさによって制限



される。電気抵抗率測定は交流四端子法を用いて測定した。0.5×0.5×3mm程度の試料に金線を銀ペーストで貼り付けて端子とした。

マンガニン線を加圧すると圧力に対して直 線的に抵抗が増大することが知られている。 このことを利用し、マンガニン線の抵抗の変 化から室温での圧力を決定した。加圧時には こまめにマンガニン線の抵抗を調べ、油圧に 対するセル内部の圧力が適正かどうかを調べ ることが安全上重要である。つまり、油圧を 上げてもセル内部の圧力が上がらない場合は シリンダーが変形していることが考えられ、 直ちに加圧を中止すべきであることがわか る。温度を冷やすと圧力媒体の熱収縮により 圧力は低下する。低温の圧力はSnの超伝導転 移点の圧力依存性から決定した。図3はdHvA 用ピックアップコイルを用いて測定した各圧 力でのSnのマイスナー効果である。



-12 -

# 3. 実験結果

CeTIn<sub>s</sub> (T:Co, Rh, Ir) は図4に示 すような正方晶の結晶構造をもつ 近年ロスアラモス国立研究所のグ ループにより発見された新たな重 い電子系超伝導体で、CeCoIn<sub>s</sub>(超 伝導転移温度 $T_{sc}$ =2.3K)<sup>[4]</sup>、CeIrIn<sub>s</sub> ( $T_{sc}$ =0.4K)<sup>[5]</sup>、PuCoGa<sub>s</sub>( $T_{sc}$ = 18.5K)<sup>[6]</sup>など、従来の重い電子系 超伝導体の転移温度を大きく上回 り、注目を集めている。CeRhIn<sub>s</sub>も これと同じ結晶構造をもつが、低 温で反強磁性体(ネール温度 $T_{N}$ =



3.8K)となる。しかしながら圧力を印加することにより、図5に示すように次第に $T_N$ が減少し 1.6GPa以上の圧力で超伝導を示す<sup>[7]</sup>。超伝導転移温度 $T_{sc}$ は2.3~2.5GPaで最大値( $T_{sc}$ =2.25K)を示し、後はゆっくりと減少する<sup>[8,9]</sup>。CeRhIn<sub>5</sub>の圧力誘起超伝導を調べるため、圧力下dHvA効果 測定を行ったのでその結果について述べる。図6に播磨尚朝教授によるバンド計算から得られた LaRhIn<sub>5</sub>とCeCoIn<sub>5</sub>のフェルミ面を示す。LaRhIn<sub>5</sub>は4f電子を持たない参照物質であり当然フェルミ 面に対する4f電子の寄与はほとんど無い。それに対しCeCoIn<sub>5</sub>では4f電子のフェルミ面に対する寄 与が大きい。そのためf電子を持たないLaに対し4f電子がフェルミ面に顔を出しているCeCoIn<sub>5</sub>で は電子フェルミ面は僅かに大きい。我々は常圧でのCeRhIn<sub>5</sub>のフェルミ面はLaRhIn<sub>5</sub>のフェルミ面に 極めて近く、f電子のフェルミ面に対する寄与は小さいことをdHvA効果の測定から明らかにしている [10, 11]。

図7はCeRhIn<sub>5</sub>のdHvA振動数の圧力 依存性を、図8はそのサイクロトロン有 効質量の圧力依存性を示している<sup>[12]</sup>。 ここでdHvA振動数 $F(=\hbar S_F/2\pi e)$ は フェルミ面の極地断面積 $S_F$ に比例す る。 $\beta_2$ 、 $\alpha_1$ ブランチはそれぞれ、図 6のLaRhIn<sub>5</sub>のフェルミ面の $\beta_2$ 、 $\alpha_1$ 軌 道に対応している。 $\alpha_{2,3}$ ブランチはバ ンド15のいずれかの極値断面積をとる 軌道に対応している。dHvA振動数は 超伝導が現れる圧力 $P^*=1.6$ GPaの前 後で全く変化していない。すなわち dHvA振動数は2.4GPa以下ではほとん



- 13 -



ど変化を示さないが、サイクロトロン質量は加圧と共に著しく増大する。特にP\*以上の圧力でサ イクロトロン質量は急激に増大し、臨界圧 $P_c=2.4$ GPaに向けて発散的な増大を示す。同時に $P_c$ で dHvA振動数は急激に変化し、常圧から観測されていたブランチは急激に変化し、A,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ の ブランチが観測される。このうち $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ に関してはCeCoIn<sub>5</sub>で観測されたブランチとほぼ同じ

大きさの振動数であり、図6のCeCoIn のフェル ミ面における α, α, α, 軌道に対応している。 サイクロトロン質量は、P以下での圧力依存性 とは対照的に、加圧と共にゆっくりと減少する。 dHvA振動数の圧力依存性から、常圧では CeRhIn の4f電子はフェルミ面に大きな寄与を与 えない。言い換えると4f電子は局在的であるが、 P.以上では4f電子はフェルミ面に寄与し、遍歴 的になることが明らかになった。ここで $P_c =$ 2.4GPaであり、超伝導転移温度Tsが最大になる 圧力に対応している。しかしながら超伝導自体 はP\*=1.6GPa以上で出現している。P\*前後では dHvA振動数に変化は認められないが、サイクロ トロン質量は急激な増大をはじめる。超伝導の 出現にはフェルミ面の変化よりも非常に大きな サイクロトロン質量、つまりフェルミ面上で大 きな状態密度をもつ重い電子系の形成が重要な



- 14 -

### 働きをしていると結論される。

次に圧力下電気抵抗率測定について述べ る。CeIrSi<sub>3</sub>は図9に示すようなBaNiSn<sub>3</sub>型 の正方晶の結晶構造を持ち、[001] 方向に 反転対称性を持たない。結晶構造の反転対 称性が崩れていること、スピン・軌道相互 作用が強いことからバンドのスピン縮退が 解け、そのフェルミ面は2つに分裂すると 考えられる。昨年、同じ結晶構造をもつ CeRhSi<sub>3</sub>で圧力誘起超伝導が発見され、注 目されている<sup>[13]</sup>。BaNiSn<sub>3</sub>型の結晶構造で は反転対称性がないため、従来のスピン一 重項あるいはスピン三重項ではない、新し いクーパー対を考えなければならない。反



強磁性体CeIrSi<sub>a</sub>に対し、ロックインアンプを用いた交流4端子法で圧力下電気抵抗率を測定し、圧力誘起超伝導を発見した<sup>[14]</sup>。図10はCeIrSi<sub>a</sub>の圧力相図である。ネール温度 $T_N$ =5.0Kは加圧とともに徐々に減少し、反強磁性が消失する量子臨界点近傍で超伝導が現れる。臨界圧力 $P_c$ は $P_c$ =2.5GPaと見積もられ、この圧力で超伝導転移温度が最大値をとる。2GPa付近では反強磁性と超伝導が共存する。反強磁性と超伝導が共存する領域では電気抵抗率はだらだらと減少しゼロ抵抗に達する。しかしながら2.5GPaでは電気抵抗率はシャープに抵抗ゼロに落ちる。図11(a)は2.5GPaでの電気抵抗率ρの温度依存性を各磁場について、図11(b)は電気抵抗率ρの磁場依存性を各温度について示している。ゼロ磁場では約20K付近まで非フェルミ液体的な $\rho = \rho_0 + AT$ の温度依存性を示している。磁場を印加するにつれ $T^c$ (n>1)となるが、フェルミ液体の $T^c$ には16Tでもならない。これらのデータから上部臨界磁場 $H_{ee}$ を見積もると $H_{ee}$ =11.1Tでありパウリリミット $H_e$ =3Tを超えて





いる。このことと結晶構造の空間反転対称性を持たないことからCeIrSi<sub>3</sub>の超伝導はスピン一重項や スピン三重項ではない、新しいタイプの超伝導と結論された。

本研究におけるバンド計算は播磨尚朝教授(神戸大理)に行っていただきました。また摂待力生 助教授(理)、奥田悠介(D2)、杉谷一郎(M2)各氏との共同研究でもあります。厚く感謝致します。

## 用語解説

ドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果

金属を磁場中に置くと伝導電子はサイクロトロン運動を始める。そのときのエネルギー準位は量 子化によりランダウ準位と呼ばれる離散的な値をとる。磁場を増大させるとエネルギー準位は次々 にフェルミエネルギーを横切る。電子はフェルミエネルギー以上のエネルギーを取れないので、横 切るたびごとにランダウ準位を電子が占有する数が不連続に変化することになる。これを原因とし て自由エネルギーが磁場Hに対して1/Hで振動する。磁化で観測されるこの振動をdHvA効果とよぶ。 dHvA効果を観測するには純良単結晶、低温、強磁場が必要とされる。

フェルミ面

k空間に伝導電子のエネルギーを低い順から占有させたときの最大のエネルギー(フェルミエネ ルギー)をもつ電子状態をフェルミ面とよぶ。一番簡単なフェルミ面は球面であり、3次元の電気 伝導を有する。2次元電子系はシリンダー状のフェルミ面を持ち、1次元電子系は1対の平行平面 となる。

#### dHvA振動数

dHvA振動の振動数FはF = ?SF/2peと表わされ、フェルミ面の極値(極大または極小)断面積SF に比例し、通常磁場強度を単位として表現される。

#### サイクロトロン質量

dHvA振動の振幅の温度依存性から伝導電子がサイクロトロン運動しているときの有効質量を決 定できる。この有効質量をサイクロトロン質量とよび、電子の静止質量m<sub>0</sub>を単位として表す。伝 導電子の多体効果はサイクロトロン質量に反映される。

#### 圧力誘起超伝導

Ce化合物では伝導電子を媒介として4f電子の磁気モーメントをそろえようとするRKKY相互作用 と、伝導電子が4f電子と混成してその磁気モーメントを遮蔽する近藤効果が競合している。RKKY 相互作用と近藤効果が丁度つりあい、磁気秩序が消失する点を量子臨界点とよぶ。これはCe化合 物に圧力を加えることで実現される。量子臨界点近傍で特異な超伝導が発見され、これを圧力誘起 超伝導と呼ぶ。

## 参考文献

[1] ロックゲート株式会社のHP参照(http://www.rockgateco.com/products/MP35N.html)

[2] K. Murata *et al*, Rev. Sci. Instrum. **69** (1997) 2490.

[3] 上床美也 高圧力の科学と技術 11 (2001) 181.

[4] R. Movshovich et al, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5152.

[5] C. Petrovic et al, Europhys. Lett. 53 (2001) 354.

[6] J. L. Sarrao et al, Nature. 420 (2002) 297.

[7] H. Hegger et al, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4986.

[8] T. Mito et al, J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 3362.

[9] S.Kawasaki et al, Phys. Rev. B. 65 (2002) 020504 (R).

[10] H. Shishido et al, J. Phys. Soc. Jpn 71 (2002) 162.

[11] H. Shishido et al, J. Phys. Soc. Jpn 71 (2002) 276.

[12] H. Shishido et al, Phys. Rev. B 66 (2002) 214510.

[13] N. Kimura et al, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 247004.

[14] I. Sugitani et al, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 043703.