



Title	全元素の超伝導化
Author(s)	清水, 克哉
Citation	大阪大学低温センターだより. 2014, 162, p. 13-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/47007
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

全元素の超伝導化

基礎工学研究科 清水克哉（内線172-6675）

E-mail: shimizu@stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

「超伝導」は低温で物質の電気抵抗がゼロになる究極の物理現象であり、新しい超伝導体の発見は学術的にも産業的にも大きなインパクトを生んできた。しかし、どのような物質が超伝導になるのか、室温で実用できる超伝導体が存在するのか明らかでない。理論的には原子番号1の水素が高圧力状態で室温超伝導体になるとされるが、実験的な検証はなされておらず、これらは100年前の「超伝導」発見以来の課題といえる。

最先端・次世代研究開発支援プログラム（以下NEXT）において、標題のとおり、全ての元素を超伝導化することをめざして、上記の水素をはじめ、超伝導が発見されていない元素について高圧力状態を広範囲に探索することを目指した。高圧力はこれまで発見されていない物質の性質にアクセスできる手法といえ、これまでも高圧合成や高圧力をかけることによって新たな超伝導体が発見されてきた。この高圧力を使って、物質を構成する基本単位である元素を対象に、究極の物理現象である超伝導の普遍性と可能性を追求することをめざした。このようにして得た元素の超伝導のデータは、既にある超伝導体の性質の向上や新しい超伝導体の設計につながり、将来、電子デバイスの開発やエネルギー問題の解決に応用されると期待する。

2. 研究の手法と経過

現在も全元素のうち半数が未だ非超伝導元素である。NEXTの4年間に残り全元素をくまなく調べ上げるという方法とはらず、元素のもつ様々な特徴を代表する性質を持つ、いわばマイルストーンとなる元素を選んだ。水素、炭素、酸素、金、鉄の5つである。この中にはすでに超伝導を発見した、酸素と鉄が含まれているが、これらの超伝導機構や圧力依存性、類似元素への拡張を追求することで、全元素の超伝導化へつなげていく。この追求と同時に、300 GPa以上の超高压発生、超高压下の元素の結晶構造解析、ミクロンオーダーの微細領域で超伝導を検出できるプローブ開発、さらに第一原理電子状態計算等の計算手法を駆使した超高压下の元素の物性の予測や解析を行った。これらを所属する大阪大学極限量子科学研究センター（当時）の超高压部門を中心に研究体制をとり、X線構造解析実験などはSPring-8の大型放射光の共同利用実験により行った。

3. 結果

マイルストーン5元素を含め様々な元素の超伝導性について結果を得た。ここに顕著な成果を3つ示し、他をその下に列挙する。

（1）元素最高温度の超伝導達成

216 GPaの超高压力下で、カルシウムが元素中では最高の超伝導転移温度となる 29 Kを示すことを発見し、この元素最高温度を示すカルシウムの結晶構造を、超高压下構造解析により、ホスト-ゲスト構造と呼ばれる構造であることを明らかにした。(文献1、図1, 2)

(2) 元素の超伝導転移温度の可視可

高温の超伝導が元素でも発現することを発見したほか、元素の超伝導性に一定のルール；周期表の端の元素の方が高い傾向を示すことなど普遍性や傾向の存在を明らかにし、超伝導体の開発指針を示した。(図3)

(3) 従来の2倍の圧力発生とその他の技術開発

単結晶ダイヤモンドを凌駕する高い硬度をもつとされる、ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD) を超高压・大容量発生用ダイヤモンドアンビルセルのアンビル素材として採用した。(文献2、図4) 先端の直径が0.3 mm以上のアンビルではNPDアンビルは天然単結晶ダイヤモンド(SCD) アンビルより約 1.5～ 2倍の圧力発生が可能であり、さらにアンビル底面の形状を最適化して 2.5倍にまでの発生圧力更新に成功した。このほか技術開発事項においては、大型放射光施設 SPring-8において利用できる、放射光X線下極低温下物性測定装

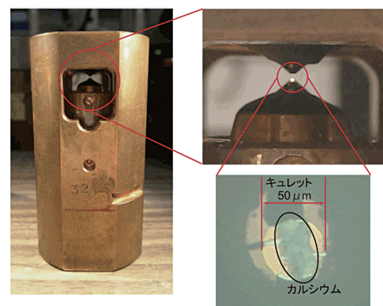


図1. カルシウムを加圧したダイヤモンドアンビルセル

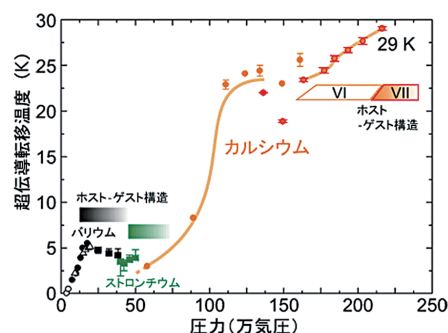


図2. カルシウムおよび同族アルカリ土類金属元素の超伝導温度の圧力変化

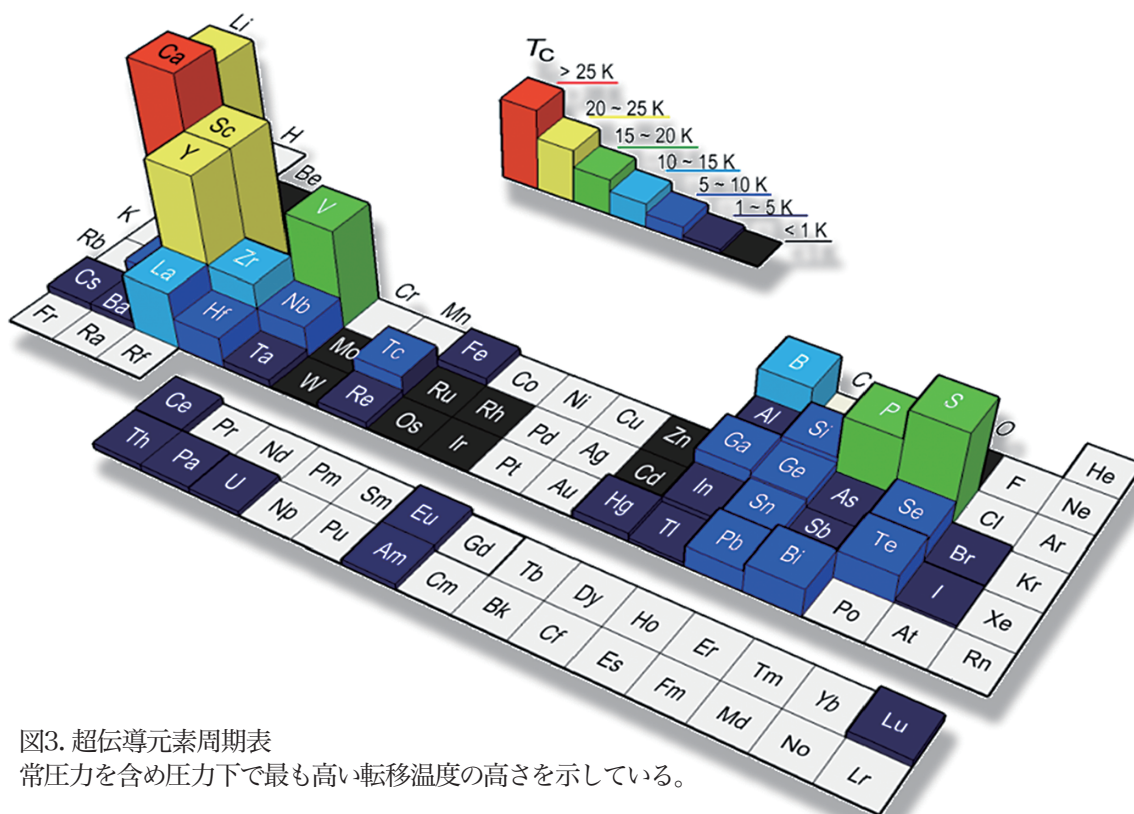


図3. 超伝導元素周期表
常圧力を含め圧力下で最も高い転移温度の高さを示している。

置の導入、300 GPa以上の圧力下の計測測定が可能なダイヤモンドの表面上の微細電極作成、水素の液化充填装置を利用して、ダイヤモンドアンビルセル高圧装置に高密度で水素の封入の達成などが挙げられる。

(4) 様々な元素の超伝導

マイルストーン元素およびその周辺の元素において、それぞれ以下の成果を得た。

①水素 高温高圧下においては流体金属相が存在するとされている。ダイヤモンドアンビル中へのレーザー加熱を行い、流体金属水素の生成を捉えた。これにより、流体金属相の安定域が明らかとなり、より低温高圧下に存在する固体金属相など、水素の高圧下状態図の完成に近づいたといえる。

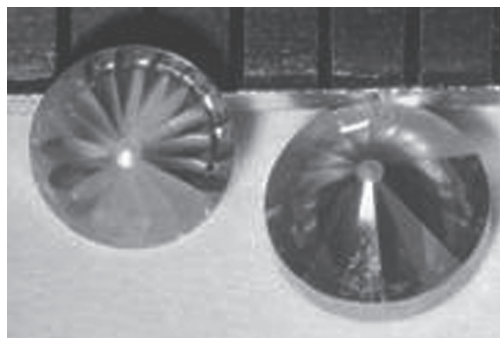


図4.高圧実験に使用したNPDアンビル

この成果と同時に、ダイヤモンドアンビルの表面へのチタン成膜によるアンビル破壊の抑制、岩塩壁による水素のガスケットへの侵入の防御などの技術開発を達成した。さらに第一原理遺伝的アルゴリズムを駆使し、固体水素金属相の構造探索を行い、従来予測されている構造からわずかに歪んだ構造が金属相として出現することを予測できた。

②ベリリウム 常圧で24 mKという非常に低い超伝導転移温度が、20 GPa以上では2 K以上に上昇することを発見した。この圧力域においてc/a軸比にわずかな変化を検出し、構造変化がこの極度な増大に関係している可能性を示した。

③リチウム 金属水素のモデルとして高密度リチウムの超伝導性を測定し、超伝導-半導体転移を発見していたが、さらに高圧下で再金属化および再超伝導化を発見した。(文献3)

④炭素 グラファイトは高圧力下では六方晶ダイヤモンドに相転移して絶縁化してしまうが、高結晶性グラファイトを用い、さらに低温度において加圧することによって、グラファイト構造をより高圧力まで保持できることを発見した。

⑤酸素 X線回折実験、電気抵抗測定に加えて第一原理計算による超伝導計算を行い、超伝導を示す金属酸素(ζ相)の結晶構造を明らかにした。これまで予想されていた結晶構造より安定であり、これらは実験結果をよく再現した。(文献4)

⑥金 面心立方格子(fcc)の積層順序をかえた48種類の積層構造間でギブスの自由エネルギーを比較して高圧力下及び有限温度下における安定構造の理論的探索を試み、低温領域ではABC(fcc)→ABCACB→ABAC→AB(hcp)のような段階的な積層変化を示すことを予測した。インジウムとの合金化によって電子-フォノン結合が強められ、12.5 at.%のインジウムを含む系では超伝導転移温度が0.04 μKから0.1 Kまで上昇することを理論的に明らかにした。(文献5)

⑦鉄 低温領域において電気抵抗と比熱測定を同時に行い、さらに放射光X線回折実験と比較することで、強磁性—非磁性境界と常伝導—超伝導境界を明らかにした。

4. まとめ

本事業の推進する超伝導の基礎研究は省エネルギーによるグリーン・イノベーションの推進へ寄与する。いずれは高圧下で「室温超伝導」の実現と、常圧下での実用化につなげる指針を与え、学術・基礎科学のみならずエネルギーシステム開発に貢献し、人類の社会・経済的な課題であるエネルギー問題を解決に導くことが見込まれる。

参考文献

- 1 H. Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya, and Y. Gotoh, Phys. Rev. Lett. 110, 235501 (2013).
- 2 Y. Nakamoto, M. Sakata, H. Sumiya, K. Shimizu, T. Irifune, T. Matsuoka and Y. Ohishi, Rev. Sci. Inst. 82, 066104 (2011).
- 3 T. Matsuoka, M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Takahama, K. Ichimaru, K. Mukai, K. Ohta, N. Hirao, Y. Ohishi, and K. Shimizu, Phys. Rev. B 89, 144103 (2014).
- 4 T. Ishikawa, K. Mukai and K. Shimizu, High Pressure Res., 32, 457-463 (2012).
- 5 T. Ishikawa, K. Kato, M. Nomura, N. Suzuki, H. Nagara, and K. Shimizu, Phys. Rev. B 88, 214110 (2013).