

Title	600キロガウス超伝導体
Author(s)	奥田, 喜一; 伊達, 宗行
Citation	大阪大学低温センターだより. 1981, 35, p. 4-6
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7315">https://hdl.handle.net/11094/7315</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 600キログウス超伝導体

理学部\*奥田喜一, 伊達宗行(豊中4155)

超伝導マグネットは核融合から物性研究まで広範囲にわたって使用されており、現在、この方法で得られる磁場は200kGが限度である。ところが、最近、シュブレル相と称する超伝導3元化合物の一群の中に、上部臨界磁場  $H_{c2}$  が600kGを越すものがあると言われている。これは驚異的なことであり、超伝導マグネット線材として開発されればその応用上はかりしれない効果を各分野に与えることになるだろう。しかしながら、このような新材料の開発・研究には“猫の首に鈴”とも言うべき実験的困難さがある。つまり、新材料の上部臨界磁場をはるかに越す測定磁場が必要なことである。阪大超強磁場実験施設において、最近、我々はいかに“猫の首に鈴”をつけることに成功した。以下、その概要を報告する。

今、話題とする超伝導3元化合物は、分子式  $M_x Mo_6 S_8$  で表わされ、1971年フランスの鉱物学者シュブレルによって合成され、その名称も彼の名に由来している。Mとして鉛、錫、銅、希土類金属など、Xとしてイオウ、セレン、ハロゲンなどと置換することによって、物的に非常に多彩な現象が現われ、また、結晶学的にも興味ある問題を含む。

結晶構造は六方・菱面体系に属し、図1に示す小さな立方体の面心に  $Mo$  が、各コーナーに  $X$  が位置する  $Mo_6 X_8$  のブロックが先ず構築され、これらブロック間のオープン・スペースに  $M$  イオンが入る。従って、 $M$  イオンの入る可能な位置として  $(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0)$  の2ヶのサイト — 6fサイト、計12ヶの位置 — が統計的に許される。Mの数  $x$  は  $M$  原子のイオン半径の違いによって異なり  $x \approx 1 \sim 4$  の変化をもち、また、各サイトへの占有率も  $M$  原子の種類によって異なってくる。このような意味において、この化合物は本質的に非ストイキオメトリックであり、結晶学的な面白さがある。後述する  $M = Pb$  の場合は第1サイトのみを占め  $x \approx 1$  となり、図1に示すような  $CsCl$  型の格子を形成する。

さて、この化合物の超伝導性はどこからく

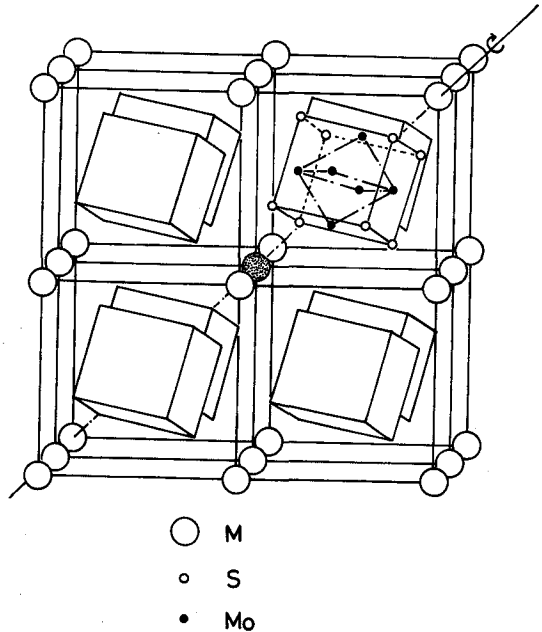


図1.  $M_x Mo_6 S_8$  の結晶構造

\*現在、大阪府立大学工学部 (0722 (52) 1161, ext. 2282)

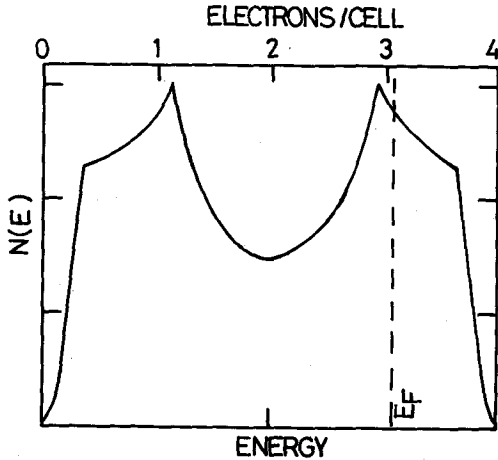


図2. シェブレル相化合物の超伝導に寄与する  $E_g$ -band の状態密度  $N(E)$

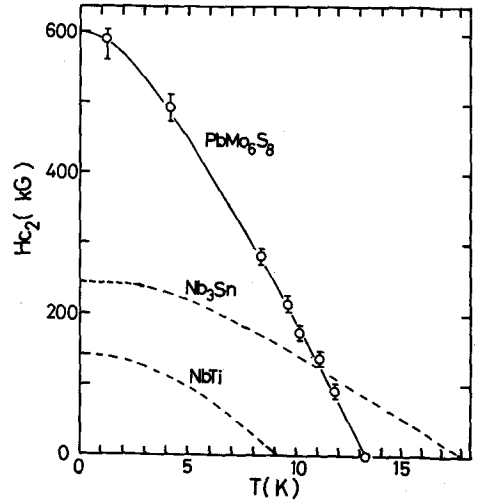


図3.  $PbMo_6S_8$  の  $H_{c2}(T)$

るのだろうか。M金属単独で超伝導を示しても、それがシェブレル相を形成したとき必ずしも超伝導を示すとは限らない。このことからシェブレル相の超伝導には  $MO_6X_8$  のブロックが寄与するものと推測できる。その後、O.K. Anderson 達のバンド計算によってフェルミ準位近くのバンドは  $MO_6$  クラスタの4  $d$  電子による狭い  $E_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) バンドが主であることが示された。これをモデル的に示したのが図2である。従ってシェブレル相化合物の超伝導電子は主として  $MO_6$  の4  $d$  電子であり、バンドの狭さはMイオンによって引き離された  $MO_6$  クラスタ間の結合の弱さによるものと考えられる。

数あるシェブレル相化合物のうち、高臨界磁場、高臨界温度を示すものとして  $PbMo_6S_8$ ,  $SnMo_6S_8$  が挙げられる。特に、 $PbMo_6S_8$  の  $H_{c2}(0)$  が500 kGを越すだろうという推測は、かなり以前から、スイスのフィッシャー達による超伝導転移温度  $T_c$  近傍の測定からなされ、当時、MITのフォナー達は懸命にこの物質の  $H_{c2}$  の測定を試みた。しかし、残念ながら4.2 Kにおいて  $PbMo_6S_8$  の常伝導への完全な転移を見るには測定磁場が足りなかった。“猫はフォナーを尻目に悠々と逃げ去った”のである。それから4年後、我々はこの問題を取りあげ、1.3 Kから  $T_c$  に至る略全域にわたって  $PbMo_6S_8$  の  $H_{c2}(T)$  の観測を完全に行った。

試料は構成要素の焼結法により合成し、その後適切な熱処理を加えることによって単一相  $PbMo_6S_8$  を得た。 $H_{c2}$  の測定は通常の4端子電気抵抗測定法により阪大超強磁場施設で行われた。測定法の詳細に関しては、阪大強磁場レポート創刊号を参照されたい。得られた結果を図3に示す。予測通り  $H_{c2}(0)$  は約600 kGであり、 $T_c = 13.3$  K、 $(\partial H_{c2} / \partial T)_{T=T_c} = 60$  kG/Kとなる。図3には、現在、超伝導マグネット線材として実用化されている  $NbTi$ ,  $Nb_3Sn$  の  $H_{c2}(T)$  曲線を参考として入れた。これからも、 $PbMo_6S_8$  の実用化への期待の大きいことがわかる。

シェブレル相では何故このように  $H_{c2}$  が高くなるのか。高磁場超伝導体の理論は未だ確立されているとは言えないが、従来の理論に従えば、 $H_{c2}$  を決定するのに次の3つの要素が挙げられる。

- 1) 電子軌道と磁場との相互作用
- 2) スピン常磁性効果
- 3) スピン軌道散乱効果

1)の機構による軌道臨界磁場はdirty limit で、定性的には、 $H_{c2}^* \sim T_c / l v_F$  で与えられる。

ここで、 $l$ 、 $v_F$  は電子の平均自由行程、フェルミ速度である。一方、2)の常磁性効果による“Clogston limit”は  $H_p = 18.4 T_c$  (kG) で与えられ、 $PbMo_6S_8$  では  $H_p \approx 250$  kG となる。ところが、実測された  $H_{c_2}$  は 600 kG であり  $H_p$  をはるかに越えている。これは、3)のスピン-軌道散乱効果が非常に強く働き常磁性効果による限界が消えてしまった結果 (no paramagnetic limiting) であると理解される。もしそうだとすれば、high  $Z$  の物質 (スピン-軌道散乱係数  $\lambda_{SO} \propto Z^4$ ) で、 $T_c$  が高く  $v_F$  と  $l$  が小さいものならば、 $H_{c_2}$  が得られる可能性がある。したがって、フェルミ面での電子状態密度  $N_{BS}(0)$  が高く、しかもバンド巾の狭いもの ( $v_F = \hbar^{-1} \partial E / \partial k$ ) で可能性が高く、シェブレル型化合物、特に  $PbMo_6S_8$  ではいい条件になっているものと考えられる。

このような high  $H_{c_2}$  へのガイディング・プリンシプルに対して、 $M_x Mo_6 X_8$  中の  $M$ 、 $X$  イオンは無用の長物なのか? とんでもない。  $M$ 、 $X$  イオンから  $Mo_6$  クラスターへの電荷移動を通してフェルミ面の位置に微妙な影響を与える。更に、 $Mo_6$  クラスター間に介在する  $M$  イオンはクラスター間の結合に関与しバンド幅を変える。ここで、先述のこの物質の非ストイキオメトリ性が我々に味方し、面白い局面を展開してくれることになる。すなわち、high  $H_{c_2}$  条件を求めて、 $M$ 、 $X$  イオンの種類と数をコントロールし、更に不純物  $M'$  の添加といった人為的操作の可能性が若干残されていることである。

更に、もう一つ“Jaccarino-Peter機構”なる  $H_{c_2}$  エンハンスメントのアイデアがある。これは、 $M$  イオンの一部に局在磁気モーメントをもつ不純物イオンを置換し、外場によって分極した不純物スピンの伝導電子スピン系に負の交換磁場を与える場合、外場を相殺し臨界磁場が有効的に増加するというわけである。我々は  $Pb_{1-x}Gd_x Mo_6 S_8$  系でこれを試みたが、結果はnegativeであった。即ち、 $Gd$  の場合、正の  $s-f$  交換相互作用なのである。我々はこれであきらめたわけではない。目下、800 kG 超伝導体を目指し試料を合成、測定中である。

以上、主として物性の立場から、最近の研究結果の概略を述べてきたが、実用化を目指した開発研究例は未だ非常に少ない。特に、国内においては皆無である。最近、超伝導電磁石屋さん達の集会で聞いた話であるが、現在、200 kG 超伝導電磁石を使いこなすことが先決であり、これ以上の磁場では、マグネットを支える低温構造材料自体が問題となる。従って、600 kG 超伝導マグネットはお呼びでないとの様子である。これは、非常に残念なことである。勿論、実用化に際しては、臨界電流、材料強度等の多くの問題があり、“夢の超伝導マグネット”として終わるかも知れない。しかし、外国では、例えばスイスのSeeber達は  $PbMo_6S_8$  をモリブデン管につめ込み臨界電流の測定を行うなど、実用化へ向けて積極的な努力を行っていると聞く。我々も、粉末冶金や低温材料等の各分野の先生方の御協力を願って、“600 kG 超伝導マグネット”へのロマンを追求したいものである。