

# 超高压を用いた超伝導物質開拓

大阪大学 大学院基礎工学研究科

清水 克哉

## 1. はじめに

近年、高圧力下条件ながら水素化物において高温の超伝導が発見され、超伝導現象が室温を超える温度でも実現可能になると期待されるようになってきた、それらの水素化合物が超伝導状態になるには 100 GPa (約 100 万気圧) を超える超高压力が必要ではあるが、近い将来に冷却を必要としない超伝導材料の誕生を期待させている。本稿では、高圧力を用いた超伝導研究から近年の水素化物の超伝導へ続いた経緯を含めて、超高压力を用いた超伝導物質の研究を紹介する。

## 2. 高圧力と高温超伝導体

高圧力研究の目標には金属水素の実現がある。水素の高密度極限状態には金属状態があり、BCS 理論によれば電子格子相互作用が強く格子振動数も非常に高いため、金属化と同時に室温超伝導体になると理論予測されている<sup>1)</sup>。土星や木星などのガス惑星の内部にはすでに金属水素は存在するが、それは液体(流体)金属水素であって、惑星磁場を生み出している。液体金属水素はすでに実験室で生成されたが<sup>2)3)</sup>、室温超伝導を期待する固体金属水素は未だ実現されていない。

固体金属水素に代わって提案されたのが水素化物である。水素を多く含む水素化物を圧縮すれば、水

素を直接圧縮するよりも低い圧力で金属水素様の状態を水素化物中に生み出せるという提案である<sup>4)</sup>。独のグループが、この提案を元に 2015 年に硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )を加圧することで、200 K を超える超伝導転移温度( $T_c$ )を発見したことから<sup>5)</sup>、水素化物が、高温超伝導体の有力候補になった。

ただし、200 K を超える超伝導は 150 GPa の高圧力によって実現する。一般的に、高圧力下で物質がどのような結晶構造をとるか、その結晶構造でどのような物性が発現するかを予測することは容易ではない。近年の理論計算技術の進歩により、高圧力下の安定構造を予測する精度は高くなってきた。上記の硫化水素の超伝導は理論計算による予測<sup>6)</sup>が契機になり実証実験がなされたものであるが、我々が直後に行った構造解析実験で決定した結晶構造と  $T_c$  は理論予測どおりであった<sup>7)</sup>。このように理論予測の成功によって、より高温の超伝導水素化物の探索が盛んに行われることになった。元素周期表の中から元素を 1 つ選び、水素化物が安定になる水素の割合と圧力と構造を計算する。そしてその構造パラメータを使って超伝導性を計算して、高温超伝導になる水素化物が次々と提案されている。実験室における実験に先行して計算機の中で水素化物の合成実験がすすめられているともいえるだろう。

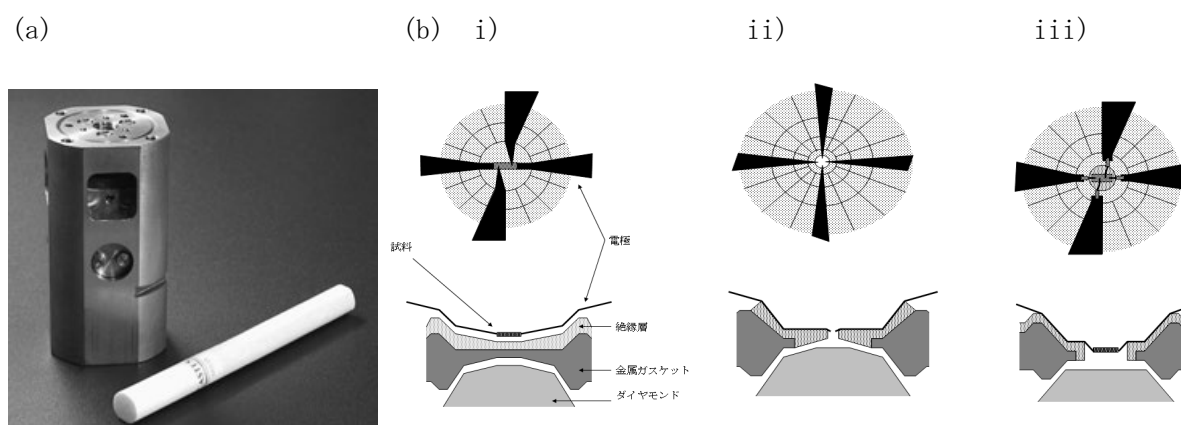


図 1 低温高圧実験用小型 DAC : (a) DAC の外観写真 (b) 一般的な試料と電極の配置。 i) 固体試料 : 一軸性圧縮だが簡便な方法、 ii) 液体試料、 iii) 固体試料 : 圧力伝達媒体を用い、静水圧性を高めている。上図はダイヤモンドアンビルで挟む前のガスケットを上から見た図。 iii) では試料が圧力媒体に囲まれ、圧力は圧力媒体を通して間接的にかかるため、静水圧性が比較的高い。この圧力媒体の部分の水素や水素発生源にすることで、水素化物の高圧合成と電気抵抗測定を行うことができる。

### 3. 水素化物超伝導体の合成

高圧力下の超伝導探索用に我々は低温高圧実験用小型 DAC (Diamond Anvil Cell) と呼ばれる高圧発生装置を開発した (図 1. 詳細は文献<sup>8,9)</sup>を参照)。この DAC を用いて合成実験を行うことが出来る。

#### 3-1. 分子解離による合成

最初の硫化水素の超伝導は、図 1 (b)ii) のセッティングを用いて発見されている<sup>9)</sup>。冷凍機で冷却し液化した硫化水素を低温のまま加圧する方法で合成・発見された<sup>9)</sup>。我々は再現実験と放射光 X 線を用いた構造解析を通じて、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) より水素量が多い組成の水素化物 ( $\text{H}_3\text{S}$ ) が 200 K の超伝導体の正体であることを突き止めた。X 線構造解析によって硫黄が析出していることから、 $\text{H}_2\text{S}$  が分子解離して硫黄を排出し、水素量の多い  $\text{H}_3\text{S}$  が合成されていることが明らかになった。

#### 3-2. 元素+水素からの直接合成

硫化水素の超伝導の発見をうけて、直ちに我々は硫黄と水素を直接混ぜて加圧して水素化物を合成することを試みた。図 1(b) iii) の試料を硫黄に、圧力媒体を水素に置き換えたセッティングである。加圧だけでは反応は起こらず、赤外レーザーで加熱することで合成反応が起こり、 $\text{H}_3\text{S}$  が得られた<sup>10)</sup>。この手法は計算機の中の合成実験で示された高温超伝導水素化物の実験的検証に現在も多く用いられている。

### 4. 今後の展望

#### 4-1. 水素化のコントロール

理論計算が提案する通りの水素量をもつ水素化物を合成することが出来ないものが多い。 $\text{LaH}_{10}$  の合成を試みた例では、文献値の 250-270 K<sup>11,12)</sup> よりも低温度であった。独自のグループは合成実験の中で、合成されるランタン水素化物は単一組成ではなく、異なる化学量論組成のランタン水素化物が試料中に混在している。そのため、より低い  $T_c$  をもつ水素量が異なる超伝導体が合成されている。これは、温度や圧力などの合成条件のわずかな違いによる可能性があると考えられる。より多くの合成実験がなされ、そのデータを理論計算へとフィードバックすることで、計算精度を上げ、より詳細なレシピが明らかになる必要があるだろう。

#### 4-2. より高温へ

$T_c$  をより高温にするのはどうすればよいか。構成元素をより軽い元素への置換することや添加することが考えられる。硫化水素であれば、硫黄を同じ元

素属でより軽い酸素に置換するまたは酸素を添加することになる。これも理論計算による提案が先行していて、リンの添加が提案された<sup>13,14)</sup>。このような置換や添加はこれまで新しい超伝導体が発見されるたびに試行される常套手段ともいえる。しかし我々の実験的検証では、今のところ明確な上昇は観測できていない。

#### 4-3. まとめ

本稿執筆時は、ほぼ室温または室温を超える超伝導体発見したという報告が相次ぎ、それらの検証実験が盛んに行われている最中である。それらの真偽は本稿では言及しないが、冒頭に述べたとおり、水素がエネルギー源としてだけでなく超伝導体として、省エネルギーに使われる期待が高まってきた。

しかし、この室温に迫る超伝導を利用するにはもう少し時間がかかると予想している。それは、水素化物の超伝導はその圧力下のみで達成されているためである。前章で述べた展望の他に、上記の期待に応じるべく、現在はその必要な圧力を低く抑えることとともに、高圧力をかけたまま利用することに我々は注力している。

### 5. 参考文献

- 1) N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1749
- 2) S. T. Weir, et al.: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1860
- 3) K. Ohta, et al.: Sci. Rep. **5** (2015) 6560
- 4) N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **92**, (2004) 187002
- 5) A. P. Drozdov, et al.: Nature **525** (2015) 73
- 6) Y. Li, et al.: J. Chem. Phys. **140** (2014) 174712
- 7) M. Einaga, et al.: Nature Physics **12** (2016) 835
- 8) 清水克哉: 高圧力の科学と技術 **8** (1998) 41
- 9) K. Shimizu, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1345
- 10) H. Nakao, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **88** (2019) 123701
- 11) M. Somayazulu, et al.: Phys. Rev. Lett. **122** (2019) 027001
- 12) A. P. Drozdov, et al.: Nature **569** (2019) 528
- 13) Y. Ge, et al.: Phys. Rev. B **93** (2016) 224513
- 14) A. Nakanishi, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 124711