

Title	200Kにせまる高温超伝導と結晶構造
Author(s)	榮永, 茉利; 坂田, 雅文; 中尾, 敏臣 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2016, 164-165, p. 10-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/57831
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

200K にせまる 高温超伝導と結晶構造

基礎工学研究科 榮永茉莉、坂田雅文、中尾敏臣、清水克哉（内線172-6677）

Max Planck Institute Mainz M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan

SPring-8/JASRI 大石泰生、平尾直久

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

1. はじめに

超伝導は Kamerlingh Onnes によって1911年に初めて発見されてから現在まで、最も研究者の興味を惹く現象のひとつである¹。その後、超伝導は様々な金属・合金で発見されていたが、1986年に銅の酸化物が窒素の液化温度77 Kを大幅に超える温度で超伝導となることが発見され、世界的な超伝導フィーバーとなった。現在、常圧において最も高い超伝導転移温度 T_c は1993年に発見された水銀の酸化物の135 Kである²。これらの酸化物の中には、圧力を印加するとキャリア濃度が変化し、超伝導転移が上昇するものがある。最も高いもので31 GPa (31万気圧) で $T_c = 164$ K の報告があるが、超伝導を特徴づけるゼロ抵抗が示されていない。しかし近年、純良な試料と静水圧性の高い圧力下で実験が行われ、ゼロ抵抗を伴う超伝導としては最高の $T_c = 153$ K の超伝導が示された³。これらの高温超伝導物質の超伝導の機構は未だ完全には明らかでない。一方で、Bardeen-Cooper-Schrieffer の理論から、高い T_c を得るためには高いフォノン振動数、強い電子-格子相互作用、高い状態密度が必要であり、軽元素の炭素の共有結合結晶であるダイヤモンドにホウ素をドーピングして得られた超伝導が良く知られている。以前より、最も軽い元素である単体水素は超高压下で固体の金属水素となり、室温を大きく超える超伝導体となることは理論的に予測されているが、水素の封入や超高压発生などの実験的な困難さから現在まで実現していない。単体の水素だけでなく、共有結合性の水素化合物においても室温に近い T_c が予想されている。しかし、これまでに実験的に明らかとなっているのはシラン (SiH_4) の $T_c = 17$ K のみである⁴。

ごく最近、硫化水素 (H_2S) を加圧すると150 GPa以上で $T_c = 203$ K の超伝導を示すことが報告された⁵。これまで報告されていた T_c を30 K 以上も更新し、我々のごく身近に存在するこの物質には、国内外の多くの研究者の注目が集まっている。本稿では、当該論文の解説とこの物質に関する我々の最近の研究結果について紹介する。

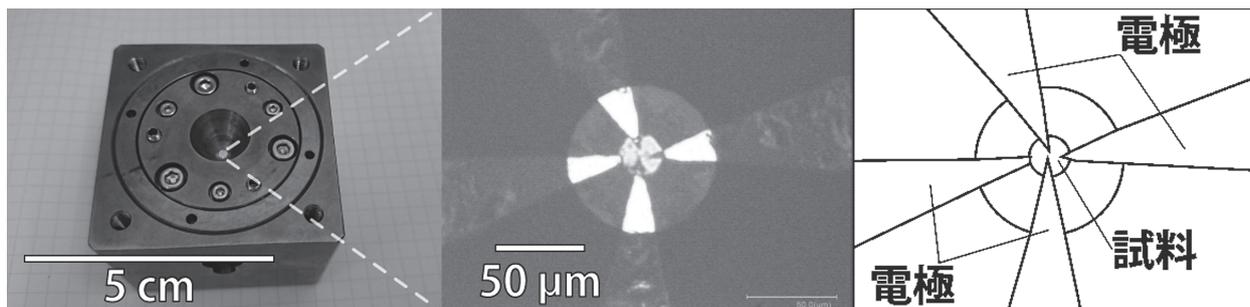


図1. 清水研究室所有の低温用DACの外観と硫化水素を充填後（約10 GPa）の試料室内の様子。

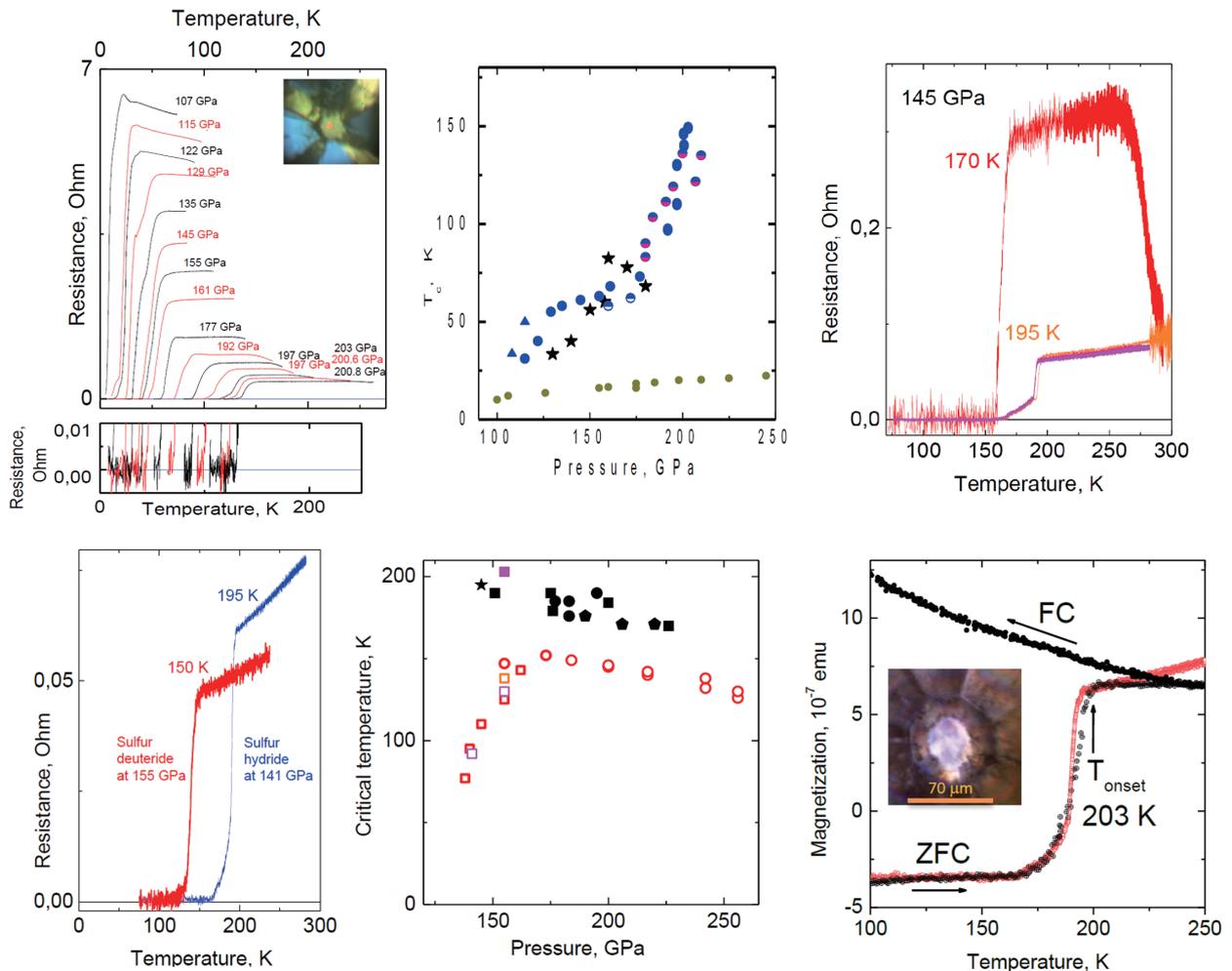


図2. 文献5より (上段左) 各圧力における硫化水素の電気抵抗の温度依存性、(中) 超伝導転移温度 T_c の圧力依存性。青丸、星、黄丸の点はそれぞれ硫化水素、硫化水素 (理論計算)、硫黄単体の T_c を示す。(上段右) 145 GPaにおける硫化水素の電気抵抗の温度依存性。室温において試料のアニールが進み、高超伝導相 ($T_c = 195$ K) へと変化する様子。(下段左) 高超伝導相の硫化水素と硫化重水素の電気抵抗の温度依存性、(中) 高超伝導相の T_c の圧力依存性。黒点、白丸がそれぞれ硫化水素と硫化重水素の結果を示す。濃い四角で示された最も高い T_c は帯磁率測定の結果である (下段右)。

2. 203 Kの超伝導

地球の外殻の圧力に匹敵する150 GPaもの高圧力を発生させるためには、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) が用いられる。これは、地球上でもっとも硬い物質であるダイヤモンドで上下方向から測定試料を挟み込んで加圧する装置である。圧力発生装置というと大きな装置を想像するかもしれないが、高圧力を発生させるには荷重のかかる面積を小さくしなければならぬため、実際には小さい装置である (図1)。

図2にDrozdovらが報告した硫化水素の圧力誘起超伝導の結果を示す。硫化水素を低温で加圧すると、電気抵抗が90-100 GPaで急激に減少し金属的な温度依存性を示す。図2上段左に示すように100 GPa付近で超伝導への転移を示す電気抵抗のシャープな落ちが観測され、120 GPa以上ではゼロ抵抗が観測された。超伝導転移温度 T_c は加圧とともに上昇するが、170 GPaで傾きが変わっている (図2上段中)。Drozdovらはこの T_c の急激な上昇と昇温による電気抵抗の減少が、さらに

高い超伝導を持つ相への転移であると考え、試料のアニールを行った。図2上段右は145 GPaにおける電気抵抗の温度依存性を示す。170 K以上の温度で常伝導となったのち電気抵抗が室温付近で急激に減少し、再度冷却すると $T_c = 195$ K を持つ高超伝導相へと完全に転移した。図2下段中に黒点で示すように、 T_c は150 GPa 付近で最大であり、帯磁率測定において最高の $T_c = 203$ K が観測された。また、Drozdovらは、硫化重水素についても測定を行っている（図2下段中）。その結果、硫化水素は強い同位体効果を示すことから、その超伝導はBCS理論で説明できるとした。しかし、図2上段中に星で示したように、理論的に求められた H_2S の T_c は高くても80 K程度であるため、200 Kを超える高超伝導相の T_c を説明できない。そこで、Drozdovらは H_2S が分子解離によって別の組成比を持つ H_nS ($n > 2$) へ変化していると考えた。分子性物質である硫化水素を加圧すると分子解離を起こし、単体硫黄が出現することは50 GPa程度まで実験的に調べられている⁶。理論計算によれば、 H_2S を加圧すると H_3S 分子の状態が最も安定となるため、高圧下では次式のような分子解離が起こる。 $3H_2S \rightarrow 2H_3S + S^7$ 。この H_3S は超伝導の圧力領域で三方晶系の結晶構造を持ち、180 GPa以上では体心立方 (bcc) 構造に転移すると予測されている。これらの結晶構造で硫黄原子のみに注目してみると、どちらも bcc で配列しているため相転移しても XRD 回折パターンで検出することができない。しかし、体心立方 (bcc) 構造であるとき200 K近い T_c が可能であることが理論的に明らかとなっており、その超伝導は水素からの寄与が大きい。つまり、この水素化物内では高圧下で固体金属水素由来の超伝導が実現している可能性も示唆される。

3. 本研究室での最近の結果

硫化水素を加圧すると現れる高温超伝導相がどのような結晶構造であるか実験的に明らかでなく、この物質の超伝導機構の解明には必要不可欠な情報である。そこで我々は、Drozdovらが硫化水素および硫化重水素を封入したDACを用いてSPring-8 BL10XUにおいて放射光XRDと電気抵抗測定を行い、高超伝導相における結晶構造を調べた。得られた回折パターンを解析した結果、理論的に示された三方晶もしくはbcc構造の H_3S と β ポロニウム構造の単体硫黄の混相でほぼ全てのピークを説明できた。低温領域においても、回折パターンは室温の結果と同様に、この混相からの反射

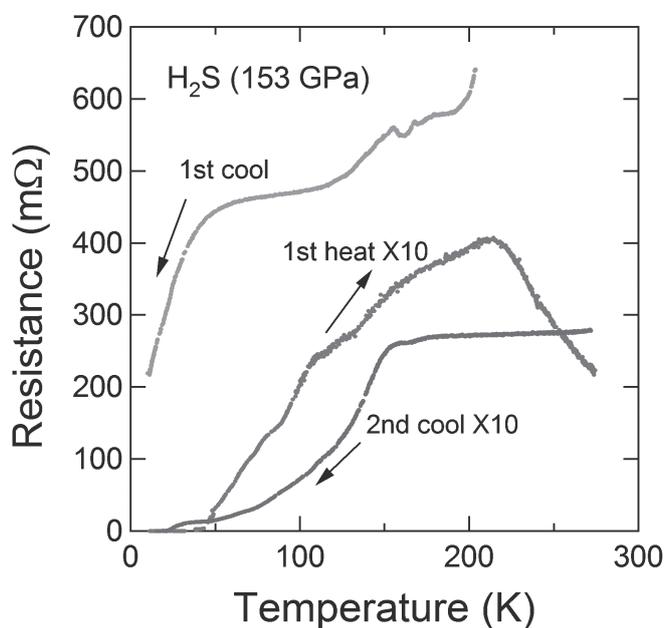


図3. 硫化水素の電気抵抗の温度依存性。

で説明できる。さらに、高圧下ラマン分光測定から試料室内に水素分子が存在しないことがわかった。よって、硫化水素を加圧すると単体硫黄と H_3S へと分子解離を起こし、その高温超伝導相は三方晶もしくはbcc構造を持つと考えられる。しかし、試料の他の高圧相と思われる未決定の反射

があり、低温超伝導相の結晶構造も不明である。そのため、今後さらに高圧下のX線回折実験を行って硫化水素の温度-圧力相図を明らかにし、各高圧相の結晶構造を決定する必要がある。

本研究室では、高圧下電気抵抗・交流帯磁率測定により硫化水素の超伝導の再現実験も進行中であり、試料の封入・加圧方法が確立しつつある。硫化水素は有毒な気体であるため、グローブボックス内において液体窒素で冷やし、液化して圧力セルへ封入する。硫化水素は常圧での液化温度である200 K付近で加圧する。試料封入時には絶縁体で、光を透過していた試料が加圧すると不透明になり、電気的な導通を持つようになる。153 GPaでは光を反射する金属的な振る舞いが見られた。図3は硫化水素の電気抵抗の温度依存性を示す。2端子で測定した1st coolでは、50 K付近で電気抵抗が減少した。10 Kまで冷えたところで4端子接続するとゼロ抵抗を示した。昇温すると常伝導にもどった後、200 Kから抵抗が急激に減少し、室温から再度冷却(2nd cool)すると180 K付近で抵抗が急激に減少する。この結果は、Drozdovらの結果をよく再現している。残念ながら、このセッティングでは2回目の冷却後、最低温でアンビルが割れてしまい測定が終了した。

4. まとめ

硫化水素を加圧して得られる高温超伝導相が報告され、本研究では、電気抵抗測定と放射光X線回折実験を組み合わせ、この高温超伝導相の高圧下結晶構造を調べた。この結果は、硫化水素の持つ高温超伝導の機構解明に大きく貢献するものである。今後、電気抵抗などの物性測定と共に結晶構造の圧力変化の測定も進めていく。

謝辞

本研究はSPring-8の課題番号2015A0112のもと行われた。また、科研費特別推進研究(26000006)の助成を受けたものである。

参考文献

1. H. Kamerlingh Onnes: Leiden Comm. (1911) 122b, 124c.
2. A. Schilling *et al.*, Nature, **363** (1993) 56.
3. N. Takeshita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **82** (2013) 023711.
4. M. I. Eremets *et al.*, Nature, **319** (2008) 1506.
5. A. P. Drozdov *et al.*, arXiv1412.0460 (2014), arXiv1506.08190 (2015).
6. H. Fujihisa *et al.*, PRB **69** (2004) 214102.
7. D. Duan *et al.*, Sci. Reports **4** (2014) 6968, Y. Li *et al.*, J. Chem. Phys. **140** (2014) 174712, D. Duan *et al.*, PRB. **91** (2015) 180502, I. Errea *et al.*, PRL **114** (2015) 157004, D. A. Papaconstantopoulos *et al.*, (2015) arXiv1501.03950v1, N. Bernstein *et al.*, PRB, **91** (2015) 060511など.