

新手法で挑む極限環境下の高温超伝導

[1] 要旨

本研究では、単体の硫黄と水素を超高圧力下（150 万気圧）でレーザー加熱することにより H_3S を合成した。放射光 X 線を用いた粉末 X 線回折実験によって合成された試料は、 H_2S を出発物質として合成された H_3S よりも結晶性が良く、さらに硫黄等の不純物を含まない純良なものであることが分かった。この試料に対して電気抵抗測定を行ったところ、 $T = 200 \text{ K}$ で急峻な抵抗値の減少を伴う超伝導転移が観測された。

[2] 本文

1911 年に Kamerlingh Onnes によって超伝導が発見されて以来、室温超伝導の実現は物理学の重要な課題のひとつとして理論・実験の両面から様々な研究が行われてきた。これまで高温超伝導といえば銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体などが主な研究の舞台であった。ところが近年、200 - 300 K という極めて高い超伝導転移温度 (T_c) を示す物質として、超高圧下の水素化物が注目を集めている。

最も軽い元素である水素は、金属化すればその高いフォノン振動数と電子-格子相互作用によって BCS 理論の枠組みで説明できる従来型の高温（室温）超伝導体となることが理論的に予測されている。しかし、水素を金属化するには惑星の内殻に匹敵、あるいはそれを超えるような超高圧力（少なくとも 450 万気圧以上）が必要であり、実験技術上の大きな困難も相まって未だ単体水素の超伝導化を実現したという例は報告されていない。

そこで、金属水素に対する別のアプローチとして、水素を多く含んだ物質の超伝導が考え出された。水素を高密度に含んだ系では、単体水素よりも水素の密度が高いために、水素が疑似的に圧縮されていると見做すことができ、この効果によって水素の電子状態を金属化・超伝導化するのに必要な圧力をかなり低くすることが出来る。このアイデア（化学的圧縮、chemical precompression と呼ばれる）に基づいて様々な超高圧下の水素化物を対象とした超伝導の探索が行われてきた。

2014 年に Max Planck 研究所の Eremets らのグループによって発見された硫黄水素化物 (H_3S) は上記のアイデアによって高温超伝導が発現しうることを実証した最初の例である。 H_3S は H_2S をある特別な温度-圧力経路で圧縮することで得られる相で、bcc 構造に並んだ硫黄原子の間に水素原子が入ったシンプルな構造を取る (図 1)。観測された T_c は最大で 203 K (155 万気圧) をマークし、圧力下とはいえこれまで銅酸化物超伝導体が持っていた記録を大きく更新した。しかし、 H_2S から合成した H_3S の T_c は実験条件に敏感で、同じ手続きを経てもかなりバラツキがあることが分かっている。これは、 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}$ の相転移が硫黄過剰な条件で起こるために結晶中に水素の欠損が発生しているためであると考えられる。また、粉末 X 線回折実験によって、 H_2S を出発物質として合成された H_3S は結晶性が悪く、余剰な硫黄が不純物として含まれることも明らかにされている。よって、水素欠損が無く結晶性の良い、純良な H_3S の T_c はどの程度であるかという点には大きな興味を持たれていた。

最近、大阪大学大学院基礎工学研究科附属極限科学センターのメンバーを中心とする研究グループは、超高圧下で単体の硫黄と水素から直接的に合成された H_3S の超伝導転移を観測することに成功した。これは母材となる物質と水素を超高圧下でレーザー加熱することで反応させる手法と電気抵抗測定を組み合わせるはじめて可能になる実験 (図 2) である。この手法を用いて水素過剰な条

件下で H_3S を合成することによって得られた純良な試料の超伝導測定が行われた。観測された T_c は 200 K (146 万気圧) で、従来の実験手法で得られていた T_c の最大値と良く一致するだけでなく、理論計算による H_3S の T_c 予測が高い精度で正しかったことを明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2019 年 12 月号に掲載された。

従来の水素化物超伝導体の探索では、水素化物の常圧相に超高压を印加するという実験手法が取られてきた。しかし、水素化物の超高压相の多くは常圧相よりも水素を多く含んだ化学的組成を取るため、既知の水素化物を単に圧縮しただけでは望む相を得られないケースが殆どだった。今回の研究対象である H_3S は、常圧相である H_2S が超高压下で自発的に分子解離を起こすという特殊な性質を持っていたために偶然発見された稀有な例である。そのため従来の水素化物の常圧相に超高压を印加するという実験手法でも発見できた。しかし、一般にはこのような性質は期待できず、高压物理学の分野では、超高压下の水素化物超伝導体を探索するより普遍的な手段が強く求められていた。今回の研究で実証された実験手法を用いれば、あらゆる水素化物を数百万気圧という極限環境下で直接的に合成し、その超伝導性を評価することが出来るため、今後の研究の展開によってより高い T_c を持つ新奇な超伝導体が発見されることに大きな期待が持たれる。

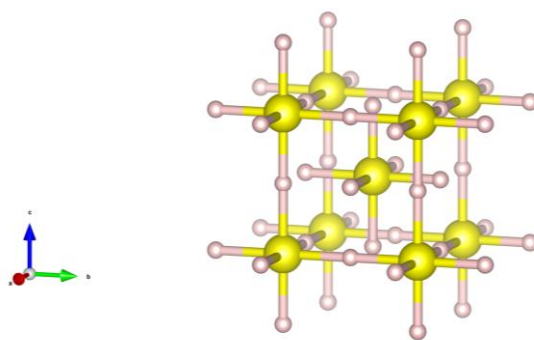


図 1. H_3S の高温超伝導相 ($Im-3m$ 構造) の結晶構造

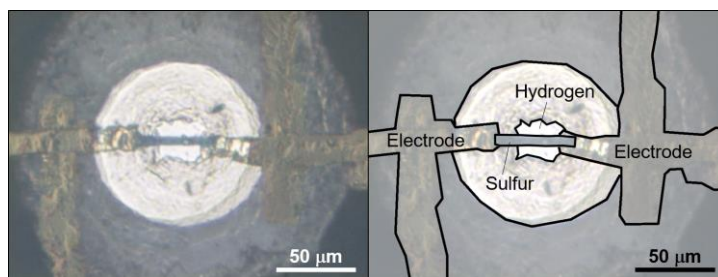


図 2. 固体水素中に封入された単体硫黄 (25 万気圧下) の顕微鏡写真。超高压の「水素のプール」の中で硫黄を加熱することにより H_3S を合成する。

原論文

Superconductivity of Pure H_3S Synthesized from Elemental Sulfur and Hydrogen

Harushige Nakao, Mari Einaga, Masafumi Sakata, Masaomi Kitagaki, Katsuya Shimizu, Saori Kawaguchi, Naohisa Hirao, and Yasuo Ohishi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 123701 (2019).

<情報提供：中尾 敏臣（大阪大学大学院基礎工学研究科附属極限科学センター）>