

# 硫化水素からの高温超伝導

## 1. はじめに

2014年末に190 Kの超伝導がarXivに報告され周囲は騒然となった。<sup>1)</sup> 銅酸化物の最高値164 K<sup>2)</sup> (高圧力下)を大きく超え、室温超伝導にいよいよ近づいたと感じられた。どのようにして彼らはその発見に至ったのか、追試の状況はどうか、発表からは半年が経過したが、これらの状況をわかる範囲でまとめてみた。

高温超伝導の実現にむけて様々な物質探索がなされているが、水素は永くそのひとつとして考えられてきた。つまり、水素を金属結晶化させることができれば、その高いフォノン振動数と電子格子相互作用によって高温(室温)超伝導体となるとAshcroftが理論予測した。<sup>3)</sup> しかし、その生成に必要な超高圧力(400 GPa以上)の発生に実験技術は至っていない(1 GPaは約1万気圧)。実験の進捗に疲れた(?) Ashcroftは水素を多く含有する水素化物等に、金属水素に必要とされる圧力よりは低い圧力で高い超伝導転移温度を予測してみせた。<sup>4)</sup> 様々な水素化物において理論計算がなされ、200 Kを超える転移温度を示す物質も提案されたが、<sup>5)</sup> 実験的にはシラン(SiH<sub>4</sub>)を加圧して得られた17 Kに留まっていた。<sup>6)</sup>

## 2. 硫化水素について

硫化水素(H<sub>2</sub>S)は、火山ガスや温泉などに含まれ、いわゆる「硫黄臭」の素となる分子性気体である。労働安全衛生法では、特定化学物質および名称等を通知すべき危険物および有害物に指定され、その取り扱いには注意を要する。実際、我々が後で紹介する実験を行うにあたって、ボンベや減圧器の調達をはじめ、準備には相当の時間を費やした。

さて、硫化水素は2個の水素を含む分子であり、Ashcroftが提案した水素リッチなシステムのひとつといえるが、一方で水(H<sub>2</sub>O)の類似物質としてすでに圧力下の物性研究がなされている。室温下では約27 GPaで分子解離し、<sup>7)</sup> 96 GPa以上で、金属化する報告があるが、<sup>8)</sup> これは分子解離にもなった単体硫黄の析出とも考えられている。単体硫黄の圧力誘起金属化と超伝導は、約80 GPaで観測されており、<sup>9)</sup> 転移温度は160 GPaで17 Kまで上昇する。<sup>10)</sup> 以上からは、硫化水素を加圧しても、分子解離してしまい単体硫黄の析出しかないように思われる。実際に、2014年の報告を受けて追試を行ったというグループからは、単体硫黄の超伝導しか観測できなかった、という話を聞いた。

## 3. 200 Kを超える超伝導の報告の概要

本稿を執筆中に、“Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system”と題された論文がNature誌に掲載された。<sup>11)</sup> 題名にもある通り、水素を重水素に置換した試料(D<sub>2</sub>S)による同位体効果から、この超伝導はconventionalな超伝導として報告されている。以下に論文の概要を私見も含めて述べる。

理論計算から、高圧力下の高温超伝導が期待できる様々な水素化物が提案され、Eremetsらも多くの水素化物を加圧して実験を行ってきたが、<sup>6)</sup> その中で160 GPaの圧力下において80 Kの超伝導が予測された<sup>12)</sup> 硫化水素に注目した。実験は以下のようにして行われた。硫化水素を沸点以下の温度(約200 K)まで冷却して、液化した試料をダイヤモンドアンビルセル(DAC)の試料室に封入し、その低温のまま加圧した。<sup>11)</sup> 加圧により試料は直ちに固化し、色は次第に黒色化して、約50 GPaからは伝導性が観測され、約90 GPa以上では温度依存性は金属的になり、100 GPaで冷却すると、超伝導転移と思われる電気抵抗の大きな減少がみられた。その転移温度は単体硫黄において報告されていたもの<sup>9,10)</sup> よりも高く、圧力によって大きく上昇し、160 GPaまでは理論予測されていた超伝導転移温度<sup>12)</sup> と非常に良い一致をみせた。160 GPa以上の圧力では、理論予測から外れ、転移温度は引き続き上昇をみせ、約200 GPaで150 Kに達した。ここまでは試料の温度を250 K以下に保ったままで行われた実験であるが、室温まで温度を上げると異なる結果が得られた。

約150 GPaで室温まで上昇させると、試料の抵抗は3分の1程度まで減少し、何らかの相転移が室温までの温度上昇の間に起こっていると考えられる。ここから冷却を行うと、190 Kから電気抵抗が下がりはじめ、超伝導が現れた。室温まで温度を上昇させたときに生成される相(High- $T_c$ 相)は時間とともに増加するとみられ、室温で時間をおくと転移幅がシャープになってくる。High- $T_c$ 相の転移温度は、低温で加圧したときの相(Low- $T_c$ 相)とは異なり、負の圧力依存性を持っていた。

重水素で置換した硫化重水素(D<sub>2</sub>S)を用いて同様な実験を行っても、同様に超伝導が観測された。そして、硫化水素を用いた場合と比較すると超伝導転移温度は低く、170 GPa以上においては、BCSによる同位体効果の指標 $T_{c\infty}(\text{質量})^a=0.5$ に対して $a\approx 0.3$ を示した。7 Tまでの外部磁場の印加による転移温度の減少も確認され、185 Kの超伝導の場合、臨界磁場は70 T程度と外挿されている。

2014年末に投稿されたarXivにはなかったマイルスナー効果が確認できたことで、Nature誌への掲載に至ったと思われる。一般的に、100 GPaを超える高圧力下では試料のサイズは数ミクロンであり、試料からのシグナルは、試料と比較して非常に大きな体積を持つ高圧装置からのバックグラウンドシグナルに埋もれてしまい、磁気測定は困難とされている。Eremetsらは、市販のSQUIDを用いた帯磁率測定システムに組み込める程度に小型のDACを開発して、比較的大きな体積の試料で155 GPaの発生を可能にしてマイルスナー効果を観測した。ZFCでのシグナルはオンセット203 Kの超伝導転移温度を示し、電気抵抗測定の結果と良い一致を示したとしているが、FCではシグナルはほとんど見えていない。Low- $T_c$ 相は理論予測された $H_2S$ <sup>12)</sup>と考えられるが、High- $T_c$ 相は何か。H<sub>2</sub>Sの分子解離で生成されると考えられるのが、水素分子(H<sub>2</sub>)であるが、同時に行われたRaman分光では水素分子からのvibron振動は観測されないことから、水素分子が現れるような反応は起こっていないと考えられる。3H<sub>2</sub>S→H<sub>6</sub>S+2Sや2H<sub>2</sub>S→H<sub>4</sub>S+Sなども考えられるが、3H<sub>2</sub>S→2H<sub>3</sub>S+Sで生成されたH<sub>3</sub>Sの可能性が高い。(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(≈H<sub>3</sub>S)が180 GPa以上で硫黄原子が体心立方格子を組む $Im-3m$ の構造をとり、200 K程度の超伝導を示す理論計算が報告されており、<sup>13)</sup>これが実験結果とほぼ一致している。したがって、このHigh- $T_c$ 相は $Im-3m$ 構造をとるH<sub>3</sub>Sからのもので、水素が関係する強い共有結合と高い振動モードの組み合わせで実現していると考えられる。加えて、零点振動と非調和効果を考慮した計算では $\alpha \approx 0.35$ と予測され、同位体効果の実験結果をうまく説明できる。<sup>14)</sup>

#### 4. 結晶構造の探索

最近、筆者のグループはEremetsらと協力し、High- $T_c$ 相の同定のために結晶構造解析を行った。SPRING-8のBL10XUに設置された冷凍機に、硫化水素および硫化重水素を約150 GPaに加圧したDACを取り付けて、電気抵抗の温度依存性、結晶構造の温度・圧力依存性を測定した。電気抵抗測定により超伝導転移することを確認したのちに、高圧力下の試料から回折線を取得した。高強度な放射光X線を用いても水素原子からの回折線は得られないが、硫黄原子からの回折線から結晶構造が解析可能である。硫化水素および硫化重水素の試料において、H<sub>3</sub>Sを主成分とする単体硫黄との混合物であることがわかった。構造に温度依存性はなかった。このように、H<sub>3</sub>Sがこの高温超伝導物質であることを強く示す結果が得られている。<sup>15)</sup>

#### 5. 追試の状況

Eremetsらとは独立に筆者の研究室において硫化水素ガスをDACに封入して、Eremetsらの示した通り、低温下で加圧する方法により超伝導探索実験を行っている。Eremetsらの実験よりやや低い温度の160 Kで加圧を行ったところ、150 GPaでは金属光沢が観測され、冷却すると約70 Kのオンセットを持つ超伝導が観測された。一旦、室温まで温度を上げると、Eremetsらの結果と同様にHigh- $T_c$ 相へ転移を示す電気抵抗の減少がみられ、再冷却すると、オンセット180 Kの超伝導が再現された。転移温度幅が広い(100 Kでゼロ抵抗)が、これはEremetsらの試料でもみられ、室温での保持時間が短いためだと考えられる。DACをSPRING-8に持ち込み、結晶構造解析を行ったところ、Eremetsらの加圧した試料と同じ結果を得た。

#### 6. まとめ

硫化水素の高温超伝導およびその結晶構造を予測しえた近年の理論計算の精度に驚かされた。本稿を執筆した時点では、われわれのグループによる電気抵抗測定に限られ、マイルスナー効果測定を含めた再現実験の報告がない。複数のグループによる再現実験を含め、他の水素化物への展開も望まれるところである。ごく最近、EremetsらのグループからPH<sub>3</sub>においても約200 GPaで100 K級の超伝導が報告され、<sup>16)</sup>この系の可能性をあらためて認識した。水素リッチなシステムの追求によって、室温超伝導体の実現—少なくともその指針が得られる日が近いと感じている。

#### 参考文献

- 1) A. P. Drozdov, *et al.*: arXiv 1412.0460 (2014).
- 2) C. W. Chu: AAPS Bulletin **18** (2008) 9.
- 3) N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1748.
- 4) N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 187002.
- 5) Y. Wang and Y. Ma: J. Chem. Phys. **140** (2014) 040901.
- 6) M. I. Eremets, *et al.*: Science **319** (2008) 1506.
- 7) H. Fujihisa, *et al.*: Phys. Rev. B **70** (2004) 134106.
- 8) M. Sakashita, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1082.
- 9) S. Kometani, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2564.
- 10) V. V. Struzhkin, *et al.*: Nature **390** (1997) 382.
- 11) P. A. Drozdov, *et al.*: Nature **525** (2015) 73.
- 12) Y. Li, *et al.*: J. Chem. Phys. **140** (2014) 174712.
- 13) D. Duan, *et al.*: Scientific Reports **4** (2014) 6968.
- 14) I. Errea, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 157004.
- 15) M. Einaga, *et al.*: submitted.
- 16) P. A. Drozdov, *et al.*: arXiv 1508.06224 (2015).

清水克哉〈大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター〉

(2015年9月9日原稿受付)