

室温付近超伝導

1. はじめに

ほぼ7年前にここに掲載させていただいた記事を、「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。」と結んでいた。指針は得られたのだろうか。再度寄稿の機会を得、当該実験に携わってきた研究者の立場でこの7年間を振り返ってみる。

2. 理論計算と実験検証

室温付近の超伝導転移温度 (T_c) をもつ候補物質の提案が次々となされ、その実験的検証がそれを追いかけて実施された7年ともいえる。硫化水素の超伝導¹⁾が、理論予測されたH₂Sの80 Kの超伝導²⁾の実験的検証の過程で発見され、H₂Sの T_c もその圧力も理論予測されたもの³⁾と驚くほど一致したことにはじまる。第一原理計算による結晶構造をはじめ超伝導性の予測が精度よく可能となり、水素化物にその計算が適用された。室温超伝導の候補になる水素化物はあるのか、というリスト作りがすぐに開始され、瞬く間にはほぼすべての元素と水素の組み合わせの2元系水素化物の組成、安定圧力、結晶構造、そして超伝導転移温度が出そろった。室温に近い T_c の水素化物候補が示されれば、それらを次々に実験で検証していきたいところである。ただ、硫化水素の場合は特殊で、母物質となるH₂Sを使ってより水素数の多いH₃Sが合成されたが、理論計算で提案された水素化物は、単に元素と水素を混合して加圧すれば直接合成できるのかは自明でない。我々は、H₂Sの超伝導の発見の第一報の数日後には硫黄と水素を高圧装置に封入して、直接合成による追試験を開始した。ただ、水素は圧縮率が高く、高圧力下の実験装置の試料室に封入することが難しく、およそ3年を費やした後、硫化水素 (H₂S) から作られるものと同じ結晶構造かつ T_c のH₃Sの直接合成に成功した⁴⁾。これによって、前述の計算機のなかで合成された超伝導水素化物を実験的に検証する、という現在の研究の流れの堰が切られたといえる。

さて、100 GPaを超える高圧力実験は高価な実験である。高圧力発生用のダイヤモンドアンビルセル (DAC) に用いるダイヤモンドは高額な消耗品のため⁵⁾提案された水素化物を次から次へと検証していくことはできず、高い T_c で、そこそこの圧力の水素化物を選んで実験検証したくなる。表1に室温に近い T_c が予測された水素化物の例を5つ示すが、それでも100 GPaを超える実験が要求される。

表1 室温に近い T_c が予測された水素化物の例。⁶⁾

水素化物	T_c (K)	安定圧力 (GPa)
MgH ₆ ⁷⁾	263	300
CaH ₆ ⁸⁾	220-235	150
YH ₆ ^{9,10)}	251-264	120
YH ₁₀ ¹¹⁾	320	120
LaH ₁₀ ⁹⁾	288	200

3. 水素を扱う難しさ

水素化物の超伝導は、乱暴にいうと金属水素様の (水素化物中の水素が金属水素と同じような) 電子状態が、母元素がなす結晶構造 (フレーム) 中で達成されているようなものである。しかし、X線構造解析では、母元素からの回折線強度と比較して水素原子からの強度は極めて弱いため、水素元素の位置は決定できない。中性子を用いても100 GPa級の圧力下の試料サイズでは十分な回折強度が得られない。前述のH₂Sの場合でも結晶内の水素原子の位置は実験的には観測できておらず、硫黄原子が組む結晶構造が理論計算と一致していることから、水素原子を含めた結晶構造が決定された。いわば主役である水素原子の位置は実験的には決定されないままなのである。

この7年間で最も注目された超伝導水素化物は表1にもあるLaH₁₀であろう。2つのグループが250-260 Kの超伝導を報告した^{12,13)}。どちらも高圧力下のレーザー加熱合成が行われているが、一方のグループは直接水素を封入した直接合成を用い、もう一方はアンモニアボラン (NH₃BH₃) を水素発生源として用いた間接合成を用いている。アンモニアボランは高温にすると分解して水素を発生し、それがLaと水素化物を作る。水素発生源を用いるのにはいくつか理由がある。その一つに簡便さがある。純水素を用いるためには、水素の液化温度 (約20 K) 以下まで冷却するか、2,000気圧以上の高圧流体として封入する設備が必要である。アンモニアボランは固体であり、高圧装置へ封じ込むことが容易であるからである。純水素は高圧力下でダイヤモンドを脆化させる恐れもある。ダイヤモンドアンビルの表面研磨の状態にもよるといわれているが、特に室温以上の温度では水素をダイヤモンドで押すとダイヤモンドがよく割れた。

4. より高温、より低圧へ

元素置換やドーピングによってより高い T_c の探索が精力的に試みられている。硫化水素では、Pをドーピングした系

で上昇が理論計算で示され¹⁴⁾ 我々はその理論計算を追試¹⁵⁾ し、検証実験を行った。LaH₁₀にも上昇が示され¹⁶⁾ 我々はAlのドーピングを試みた。どちらの水素化物においてもT_cの上昇は認められなかったが、理論提案通りのドーピング量が達成できたか検証が必要と考えている。

母元素をもう一つ増やした3元系水素化物の理論計算も進んでいる。より高温のT_cのほか、より低圧力で合成できる超伝導水素化物の探索にも注力されている。我々は、LaとBのHの3元系水素化物(LaBH₈)に100 GPa以下で100 K超のT_cが予測¹⁷⁾ されていることに注目し実験を行った。図1に示す手法は、最近のほぼすべての超伝導水素化物の合成実験に用いられているものであり、あわせて紹介したい。母元素となるLaとアモルファスホウ素(B)を1:1混合して、水素発生源のアンモニアボランとともにDACに封入し、大型放射光施設SPring-8に持ち込み、結晶構造解析を行いながら加圧およびレーザー加熱を行った。加圧および加熱中の試料の電気抵抗も同時にモニターする。レーザーの出力を上げていくと、図1(c)、(d)に示すように試料の色が黒く変化し、X線回折パターンと電気抵抗に変化があった。DACを研究室に持ち帰り、電気抵抗の温度依存性を測定したところ、約90 Kに超伝導転移が観測され、93 GPaまで減圧して冷却すると約100 KまでT_cは上昇し理論予測された温度圧力とおおよそ一致した。合成圧力を50 GPaまで低下できれば、ミリメートルサイズの試料が扱えるKAWAI型プレスなどで、数GPaまで低下できれば、センチメートルサイズで超伝導水素化物の合成が可能になる。十分な強度で中性子回折実験が可能となれば、主役の水素の姿が明らかになり、水素化物超伝導体の理解と圧力フリーの常温常圧超伝導体の開発がより現実的になると期待している。

5. 展望

純水素を含めて水素を多く含む物質が、室温超伝導体を実現する有力な候補であることは疑いないと考えている。室温を超える水素化物の理論提案もいくつかあるが¹⁸⁾ 実験的検証は難航している。それは、100 GPaを超える実験コストが高いこともあるが、理論提案通りの水素化物が実験合成できない例が少なくない。高压合成中に試料がたどる圧力と温度の経路の途中に、異なる水素量でより安定な水素化物が存在し、それ以上の水素化が進まないのかもしれない。

振り返ってみると、超伝導研究において理論提案がここまで先行し実験検証が後を追うというパターンはこれまでにないが、理論と実験がここまで緊密に連携した超伝導研究もないであろう。引き続き多くの候補物質が理論提案さ

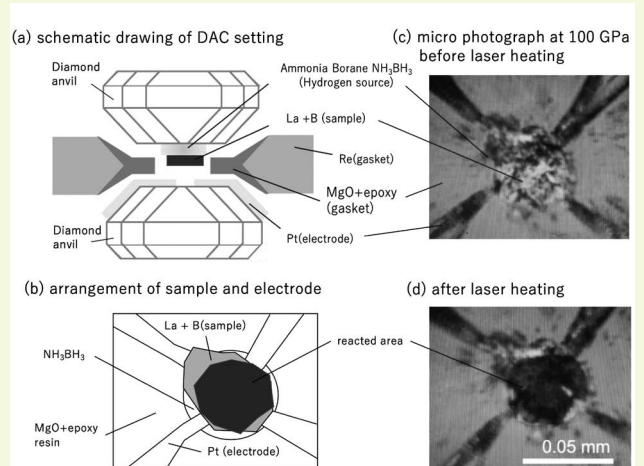


図1 LaBH₈の高温高压合成実験。(a) DACの加圧部分の模式断面図。(b) 試料周辺の模式図。(c) レーザー加熱を行う前の約100 GPaを発生した圧力発生部の顕微鏡写真。(d) 加熱後の顕微鏡写真。反応した試料部分の色が黒くなっている。

れ実験的検証が行われ、その結果が理論計算へフィードバックされ、より精度高く候補物質が絞り込まれてくるだろう。いやそれとも、あっと驚く実験結果が先行するのだろうか。*

参考文献

- 1) P. A. Drozdov et al., Nature **525**, 73 (2015).
- 2) Y. Li et al., J. Chem. Phys. **140**, 174712 (2014).
- 3) D. Duan et al., Sci. Rep. **4**, 6968 (2014).
- 4) H. Nakao et al., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 123701 (2019).
- 5) 例えばH₃Sの150 GPaの発生には1個数十万円のダイヤモンド anvilの1対(2個)を1回で消耗する。
- 6) E. Zurek and T. Bi, J. Chem. Phys. **150**, 050901 (2019).
- 7) X. Feng et al., RSC Adv. **5**, 59292 (2015).
- 8) T. Bi et al., arXiv:1806.00163 (2018).
- 9) F. Peng et al., Phys. Rev. Lett. **119**, 107001 (2017).
- 10) Y. Li et al., Sci. Rep. **5**, 9948 (2015).
- 11) H. Liu et al., PNAS **114**, 6990 (2017).
- 12) M. Somayazulu et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2018).
- 13) A. P. Drozdov et al., Nature **569**, 528 (2019).
- 14) Y. Ge et al., Phys. Rev. B **93**, 224513 (2016).
- 15) A. Nakanishi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 124711 (2018).
- 16) T. Wang et al., Phys. Rev. B **105**, 174516 (2022).
- 17) Z. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. **128**, 047001 (2022).
- 18) Y. Sun et al., Phys. Rev. Lett. **123**, 097001 (2019).
- 19) N. Dasenbrock-Gammon et al., Nature **615**, 244 (2023).

清水克哉 (大阪大学大学院基礎工学研究科
shimizu.katsuya.es@osaka-u.ac.jp)

(2023年2月8日原稿受付)

* (追記) この原稿を送付してひと月後にまさにあっと驚く報告があった。極めて低圧力(〜1 GPa)で室温超伝導を観測したというものである。¹⁹⁾ 直ちにその検証実験に我々を含めて多くの研究者が取り組んでいるところであるが、今のところ理論計算による検証においても肯定的な結果はでていない。(4月18日追記受付)