

解説

高圧力下の超伝導研究

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

(受取日: 2022年10月25日, 受理日: 2023年1月5日)

Superconductivity Research under High Pressure

Katsuya Shimizu

KYOKUGEN, Center for Science and Technology under Extreme Conditions,
Graduate School of Engineering Science, Osaka University

(Received Oct. 25, 2022; Accepted Jan. 5, 2023)

Superconductors having critical temperatures close to room temperature under high pressure are reported recently. We can expect, if a room-temperature superconductor (RTS) is realized, it will greatly contribute to the future of mankind as a highly energy-saving and highly functional material. Removing the requirement of high pressure seems not easy. However, from a different point of view, the fact that RTS can exist even at high pressure is an important fact that led us to investigate further material synthesis and development. In this paper, the latest research themes under high pressure, not limited to RTS are reviewed.

Keywords: superconductivity, pressure, resistivity, x-ray diffraction

1. はじめに

高圧力という条件下とはいえ、室温に近い温度で超伝導になる物質の報告が相次いでいる。室温で超伝導になる物質が得られれば、それは極めて省エネルギーと高機能な材料として人類の未来に大きく貢献するであろう。しかし、高圧力という条件を取り去るのは容易ではなさそうだ。しかし見方を変えれば、室温超伝導体が高圧力という条件とはいえ存在し得るという事実こそ、今後の物質開発に道を示す重要な事実であろう。本稿では、高圧力下の超伝導研究とはどのような陣立てで行われるものかをはじめ、室温超伝導に限らず最新の研究テーマ等を実験技術を含めて紹介する。

2. 装置の陣立て

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は、その先端部分を平らに研磨したダイヤモンドを対向させて、その間に試料を封入して加圧する小型の加圧装置である。希釈冷凍機に取り付けることで、数ミリケルビン (数 mK) の極低温までの冷却が可能となる。DAC を用いて極低温までの広い温度域で、1 メガバール (1 Mbar, 100 GPa) を超える超高圧という2つの極限状態を同時に実現できるようになっている。以下に、我々が行ってきた高圧力下の超伝導探索における実験装置を説明する。¹⁾

2.1 低温用ダイヤモンドアンビルセル

高圧力下での超伝導探索実験には、できる限り低温まで

冷却することと、できる限り高圧力を発生させるといった複合した極限状態を作り出すことが要求される。極低温、超高圧のそれぞれを別々に発生させることは、比較的簡単に可能になっている。したがって、先に示したように、100 GPa を超える超高圧力はコンパクトな DAC をベース温度が 5 mK の希釈冷凍機に組み合わせることで、極低温—超高圧の環境が実現できる。難しさはその条件下で物性測定を可能にすることにある。まず、DAC 内で加圧された試料を冷却するためには、DAC は熱伝導性の良い部品で構成されることが必要である。加えて、試料の超伝導を破壊しないよう、すべての部品は非磁性材料でなければならない。非磁性、高強度、高熱伝導性等の条件を満たす材料の探査に我々は多くの時間を要したが、最終的には銅ベリリウム合金を採用した。また、DAC を構成する部品は、冷却の過程で熱収縮率の違いにより圧力が変化 (おおむね上昇) するため、低温下において発生圧力を測定する手段が必要である。または、DAC 内部の駆動ナットとピストンの間に適切なバネなどを挿入することによってこの圧力差を改善すれば、一定圧力下での冷却も可能である。我々がデザインして用いている DAC を Fig.1 に示す。

100 GPa 以上での試料の電気抵抗測定を可能にするためにダイヤモンドアンビルの圧力発生面に微細な電気回路を蒸着する。フォトリソグラフィ技術を応用した試料付近の電極等の様子を Fig.2 に示す。ここに示した電極材料の他にも金や白金を用いることもできる。目的の圧力が比較的低い場合は、カッターで切り出した金属箔を電極として使うことも可能である。DAC に必須であるガスケットは通常金属を用いるが、その間に電極を挿入する必要があり、

これを金属のガスケットと絶縁することが不可欠である。この絶縁技術が最も重要なものである。その方法を我々が開発したことで、高圧力下の電気伝導または電気抵抗測定が可能になり、高圧力下の超伝導研究が盛んに行われるようになった。この絶縁体には Fig.2 に示したダイヤモンド粉末の他にも、窒化ホウ素 (cBN) をはじめ酸化マグネシウム (MgO) などの粉末を用いて絶縁層を形成している。金属ガスケットにも硬さが要求され、さらに非磁性であることが必要である。レニウム (Re) が今のところ最も適した金属のようである。もちろん対象とする超伝導が、極低温を必要としなければ、高強度のステンレス鋼 (T301) なども使用可能である。金属ガスケットの中と表面に絶縁体粉末を入れて押し固めることで、この図のような複合ガスケットを形成する。その後片方のダイヤモンドアンビルの表面に電極を形成して試料を封じる。

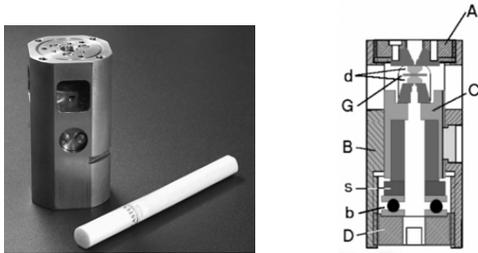


Fig.1 Picture of DAC (left) and the cross section (right). A: upper diamond holder, B: main body, b: ceramic-ball bearing, C: lower diamond cylinder, D: loading nut, d: diamond, G: gasket, s: plastic ring.

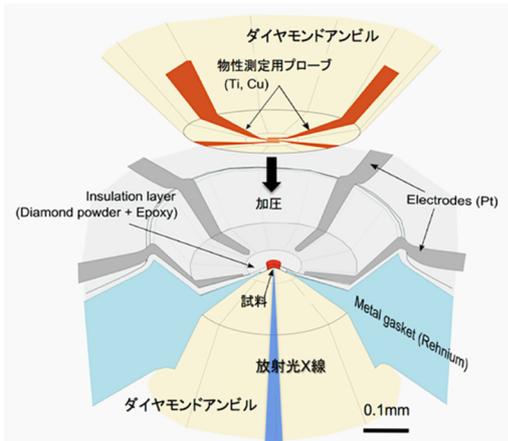


Fig.2 Schematic drawing of the gasket and diamond anvil in DAC.

3. 圧力誘起超伝導体の例

この章では、これまでに我々のグループが観測また発見した圧力下の超伝導体の例をいくつか紹介する。それぞれの試料の詳細は文献を参考していただき、ここではその試料ならではの技術的な留意点などに焦点をあてたい。

3.1 カルシウム

金属元素の超伝導探索の例としてカルシウム (Ca) の超伝導を紹介する。我々が取り組みは始める前に Ca と同族のバリウム (Ba) とストロンチウム (Sr) の超伝導は既に報告されていた。²⁾ それらの圧力誘起超伝導化は高圧力下で生じる *s-d* 電子変換の結果として議論されている。Ca の超伝導化も実はすでに試行されていて Bundy らは予備的な結果を報告していた。³⁾

アルカリ土類金属の反応性は重い元素のほうが顕著であって、Ca は比較的穏やかではあるが、試料の扱いには不活性ガス (アルゴン) 雰囲気グローブボックス内で行う必要があった。また、ガスケットの絶縁層として用いるアルミナ粉末も、水分が付着しないよう十分に乾燥させた。電気抵抗を測定しながら加圧し、その圧力を保持したまま冷却することで超伝導転移の有無をしらべた。その結果、超伝導転移温度 (T_c) は圧力とともに増加する傾向を示し、150 GPa で最大 15 K となった。これは当時の元素超伝導体の最大値であった。⁴⁾ Ca の超伝導発見時には圧力測定はルビー蛍光法を用いていたため、圧力はやや不確かなところがあったが、後の実験によってそれほど大きな誤差はもたないことがわかった。

超伝導探索実験は、室温で加圧し、その圧力をキープしたまま冷却する方法で行うのが一般的であるが、冷凍機中の低温のまま加圧することが可能となり Ba の低温高圧領域に室温加圧では現れない結晶相が発見され、その相の超伝導は室温加圧より高い T_c を示すことも明らかとなった。このような低温高圧相がこの族に普遍的なものであるかに注目しているところである。なお、低温加圧法の詳細は後の章で述べる。

3.2 酸素

気体の元素の代表として酸素を例にあげる。16 族の元素 (O, S, Se, Te) は圧力下において次々に構造相転移をする。これらの元素はすべて常温常圧下では分子性固体であって絶縁体であるが、高圧力下では酸素以外は金属化が発見されていた。その逐次構造相転移の圧力や金属化の圧力は、軽元素ほど高くなる傾向がある。また、軽い元素ほど T_c も高い傾向があるので、酸素の T_c が最も高いことが期待された。さて、分子性固体の場合、極限的な高圧力下では分子は分子性を失い、原子が格子を組む結晶への構造変化が起こるはずである。その分子解離においては分子内の原子間の共有結合が壊れるので、同時に絶縁体から金属への転移も起こると考えられる。しかし、分子解離よりも前に分子同士が接近することにより金属化する可能性もあるので、分子解離と金属化はどちらが先に起こるのかは一意には決められない。Se や Te は分子解離と金属化は同時であるが、酸素の先行研究によると、90 GPa から光学反射が始まるが、分子状態は保持されていた。⁵⁾

液体酸素クライオスタット内で酸素を液化して DAC の試料室に液体酸素を導入して封入した。その後室温まで昇温して DAC を取り出し、室温下で加圧した。Fig.3 に酸素の電気抵抗の圧力依存性を示した。すべての run において電気抵抗の急激な減少は 100 GPa 付近で止まり、顕微鏡

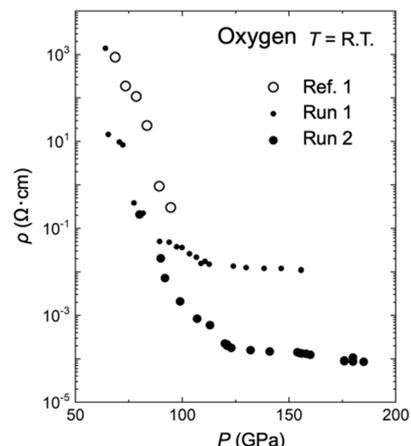


Fig.3 Electrical resistivity of oxygen under pressure.

観察によっても金属的な反射を観測した。さらに各圧力下での電気抵抗の温度依存性が 100 GPa 付近の金属化を検証した。さらには、100 GPa 以上の圧力では超伝導の発現も発見され、その圧力依存性を Fig.4 に示す。Run によって圧力依存性が異なるがその原因はまだわかっていない。観測された 1 K 程度の転移温度は、他の 16 族元素に比べて予想外に低く、酸素だけが分子性金属状態を保持していることが原因であると考えられ、より高圧力下で起こるであろう分子解離のあとの単原子金属状態では、より高い T_c が期待される。

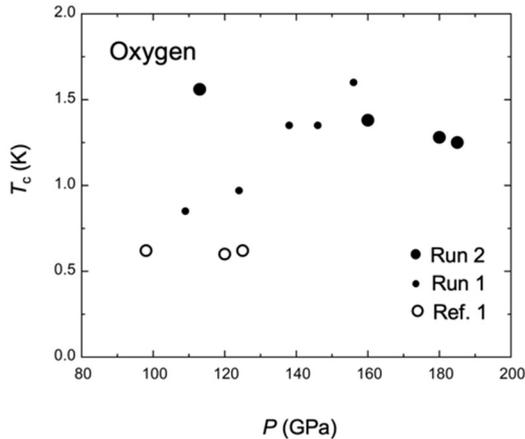


Fig.4 Pressure dependence of T_c of oxygen.

3.3 鉄

高圧実験ならではの困難として挙げられるものに、試料への圧力の均一性や静水圧性がある。鉄 (Fe) はその困難を克服した例として紹介する。強磁性と超伝導は相反し、強磁性体は超伝導にはならないとされていた。しかし、圧力下では磁性と超伝導が共存する物質 (UGe₂) が発見された。⁶⁾ 我々は、常圧力下で超伝導にならない元素でも、そのならない原因を取り除けば超伝導が現れる、つまり、磁性を持つ金属であっても圧力で磁性を取り除くことができれば (高圧力下で非磁性に相転移させて) 超伝導にすることが可能と考えた。その研究対象として上げたのが Fe である。Fe はこの条件通りに高圧力下で非磁性の結晶相が存在する例である。さらには、この圧力を使った超伝導研究の先には、常圧で金属である必要も非磁性である必要はなく、すべての元素、もしかするとすべての物質が広い温度圧力範囲の下では超伝導体である条件が存在するという、「なんでも超伝導」のアイデアがある。

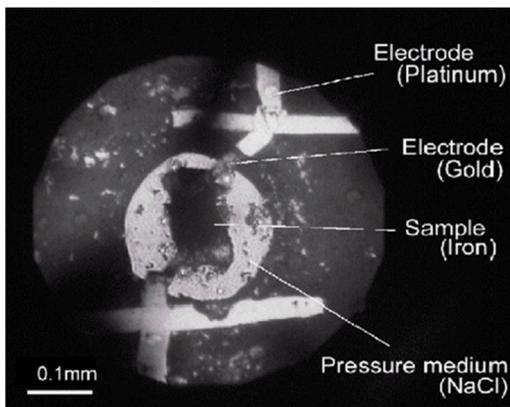


Fig.5 Microscopic picture of the sample chamber of iron in DAC.

Fe は約 10 GPa の圧力で常圧力相の bcc 相から hcp 相へと構造相転移し伝導電子常磁性体となる。研究開始当初は 10 GPa を超えた圧力から 100 GPa までの広い圧力範囲で探索したが、30 mK までの温度範囲にも超伝導は観測できなかった。これは、印可圧力の静水圧性が低い場合、この構造相転移は広い圧力幅で起こり、低圧強磁性 bcc 相が高圧まで残留する。強磁性相が残留する圧力域ではそれが僅かであっても、あるべき超伝導相を壊してしまい、検出できない。Fe の圧力下の超伝導探索にはこれが大きな問題であった。もうひとつは試料の結晶性と純度の高さも重要であった。加圧前の出発試料に含まれる不純物や結晶の歪をできる限り取り除いた試料を準備した。静水圧力化は、液体の圧力媒体を用いることで達成できるが、10 GPa 以上ではどの圧力媒体も固化する。比較的やわらかい固体の圧力媒体として岩塩 (NaCl) を採用して Fig.5 に示すような準静水圧のセッティングを採用した。出発試料は固相電解精製法⁷⁾によって純化したものを厚さ 40 μm 、長さ 200 μm 、幅 70 μm に成型したものを用いた。これらによって、約 20 GPa で超伝導転移 ($T_c \sim 2$ K) を発見した。超伝導転移の圧力依存性を調べると、強磁性 bcc 相との相境界線に近い圧力で超伝導が出現し、30 GPa 以上では消失した。⁸⁾ しかし、Fe の超伝導は単に非磁性金属の超伝導でいいのだろうか。磁性との共存、または磁性揺らぎを媒介としたものとはいえないだろうか、との意見もある。前項に示した酸素についても実は同じことがいえる。分子状態では磁性を有する分子であり、酸素においても磁性と超伝導の共存・競合が考えられるかもしれない。実験理論両面からの追求が期待される。

3.4 硫化水素

水素化物の超伝導は、高圧下に限らず超伝導研究において、現在最も注目されている研究のひとつといえる。最も軽い元素である水素 (H) は高温超伝導の鍵として永く考えられてきた。H を金属結晶化させることができれば、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 が理論予測している。⁹⁾ それに必要な超高圧力は今達成されず、実現に至っていないが、Ashcroft は H を多く含む水素化合物に、高温超伝導を予測した。¹⁰⁾ シラン (SiH₄) では金属化と超伝導が報告されたが、 T_c は 17 K に留まり、¹¹⁾ しばらく水素化物の研究は下火になっていた。そして硫化水素 (H₂S) に Ma のグループが 160 GPa において 80 K の超伝導を予測して¹²⁾ 状況が一変する。Eremets らは H₂S をその沸点以下の 200 K に冷却し、液化した試料を DAC に封入、その低温のまま加圧した。DAC の加圧機構は冷凍機のとまで延長されていて、それによって封入を行い、さらに加圧をした。試料は直ちに固化して 90 GPa 以上で金属化した。100 GPa でさらに冷却すると、30 K 付近の超伝導が発見された。 T_c は圧力を上げると大きく上昇して、160 GPa までは Ma らの理論予測と良く一致したが、それ以上の圧力では上昇を続けて、約 200 GPa で 150 K に達した。室温まで温度を上げると、常伝導時の電気抵抗は大きく変化して、その後の冷却では 200 K の超伝導が得られた。¹³⁾

ほぼ同時に 200 K の超伝導体の構造が Cui らによって予測された。¹⁴⁾ 我々はすぐに Eremets らと協力して 200 K の超伝導相の結晶構造解析を行った。Spring-8 の BL10XU に設置した冷凍機に、H₂S および硫化重水素 (D₂S) を 150 GPa まで加圧した DAC を取り付け、電気抵抗の温度依存性による超伝導の観測と同時に、結晶構造を測定した。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、Cui らの予想と合致する bcc 構造と単体の硫黄 (S) の β -Po 構造が得られた。したがって、 $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ と

いう分子解離をもって合成された H_2S が 200 K の超伝導体の正体であることを示した。¹⁵⁾

4. 超伝導体の高温高压合成

Eremets らによる H_2S の最初の報告の直後から、その高温超伝導体の合成を別の方法で試みた。それは S と H とを直接反応させる方法である。これにはいくつかの利点があると当初から考えていた。1つは、Eremets らの使った母物質である H_2S は、毒性のガスであるため取り扱いが難しい。2つめは、分子解離で合成される場合、余剰の S が不純物となり、結晶性も損なわれるはずである。さらに、H 原子の欠損も可能性がある。これは我々が測定した高温超伝導相 H_2S の X 線回折パターンの各ピークはかなりブロードであって、試料の結晶性は良くはなかった。3つめは、他の水素化物の合成法の開発に展開できる可能性をもつことである。事実、現在まで水素化物の合成法に用いられることになった。

4.1 硫黄水素物超伝導体の直接合成

試料である S を DAC のダイヤモンドアンビル上に細長く切り出し、金箔でできた測定電極に橋渡しするように接続した (Fig.6)。先述の酸素の実験と同様に、加圧機構のついた冷凍機で冷却して液化した H_2 を試料室内に充満させた後に封止した。そのあと DAC を室温に戻して 150 GPa まで加圧した。この加圧過程で S は金属化した。水素化は起こらなかった。SPRING-8 BL10XU において電気抵抗を測定しながら、赤外レーザーを硫黄試料に照射して出力を少しずつ上げていくと、急に電気抵抗が減少して、X 線回折パターンは bcc 構造を示すものに変化し、 H_2S の生成を強く示唆した。DAC を冷却したところ 200 K の超伝導が観測された。¹⁶⁾ 赤外レーザーで金属硫黄が加熱され、その周囲の水素も加熱されて水素化反応が起こったものと考えられる。

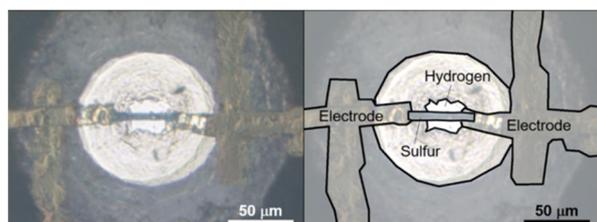


Fig.6 Arrangement of sample (sulfur) and electrode in DAC.

H_2 を封入するには上述の低温液化をする方法に加えて、高圧ガスにして封入する方法もあるが、どちらも冷凍機または高圧ガス製造施設が必要である。水素化物を加熱分解して H_2 を得る方法が簡便であるので、パラフィンなどの炭化水素、 AlH_3 などの金属水素化物が使用できる。現在は、アンモニアボラン (NH_3BH_3) が H_2 発生源として、純 H_2 に置き換えて使われることが多くなった。

4.2 多元系水素化物の合成

第一原理計算を使った水素化物超伝導体の理論予測は、 H_2S を皮切りに、極めて精力的に行われてきた。その結果、1 元素と水素による 2 元系水素化物の計算はすべての元素において終了し、その構造と転移温度まではリストアップされている。最高値はランタンの水素化物 (LaH_{10}) で報告された 260 K である。^{17,18)} もう 1 元素を加えた 3 元系水素化物にはさらに高い室温を超える超伝導水素化物も予測されているが、¹⁹⁾ 未だ実験的報告はない。その詳細は割愛す

るが、さらに 4 元系以上へと高圧力下の室温超伝導の探索は拡張されていくであろう。

5. まとめと展望

高圧力を用いた超伝導研究は極微な試料からの超伝導の信号を検出するだけでなく、加圧 (合成) 実験と同時に結晶構造を決定するなど、多角的な物性測定が必要となってきた。特に結晶構造解析は、理論計算との照合の上で特に重要性を増してきている。つまり、放射光施設などの大型施設が実験に不可欠となった。しかし、高強度な放射光 X 線を用いても、水素化物超伝導体の主役である H 原子の位置は観測できていない。H 原子の位置検出には中性子回折実験が一般的であるが、試料が小さいため十分な強度が得られていない。手段が制限される高圧力下の超伝導研究であるが、それ故にさらに他の手法を用いることが求められる。

現在盛んに研究されている水素化物の超伝導体に、すぐそこに室温超伝導が迫った感をもちながらも、同時に高圧力という条件を緩和または削除できないかと考えられている。つまり元素置換や結晶構造の工夫によって、より低い圧力または常圧力で高い超伝導転移温度をもつ水素化物が得られないかということである。これは今後の高圧力下の超伝導研究の大きな目標軸となると考えている。

謝 辞

本稿における研究は長期にわたって研究室に所属した学生およびスタッフにより、複数の科学研究費補助金によってサポートされて行われたものである。

文 献

- 1) K. Amaya and K. Shimizu, *Physica C* **392-396**, 17-21 (2003).
- 2) J. J. Hamlin, *Physica C* **514**, 59 (2015).
- 3) R. P. Bundy and K. J. Dunn, *Phys. Rev. B* **22**, 3157-3164 (1980).
- 4) S. Kometani, K. Shimizu *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2564-2565 (1997).
- 5) S. Desgreniers *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94**, 1117-1122 (1990).
- 6) S. Saxena *et al.*, *Nature* **406**, 587-592 (2000).
- 7) Y. Haga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3604-3609 (1998).
- 8) K. Shimizu *et al.*, *Nature* **412**, 316-318 (2001).
- 9) N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748-1749 (1968).
- 10) N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187002 (2004).
- 11) M. I. Eremets *et al.*, *Science* **319**, 1506-1509 (2008).
- 12) Y. Li *et al.*, *J. Chem. Phys.* **140**, 174712 (2014).
- 13) A. Drozdov *et al.*, *Nature* **525**, 73-76 (2015).
- 14) D. Duan *et al.*, *Scientific Reports* **4**, 6968 (2014).
- 15) M. Einaga *et al.*, *Nature Physics* **12**, 835-838 (2016).
- 16) H. Nakao, K. Shimizu *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 123701 (2019).
- 17) M. Somayazulu, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
- 18) A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* **569**, 528-531 (2019).
- 19) Y. Sun *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 097001 (2019).



清水 克哉
Katsuya Shimizu
E-mail: shimizu.katsuya.es@osaka-u.ac.jp