

放射光を用いた水素化合物の圧力誘起高温超伝導の研究

榮永茉莉

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

坂田雅文

岐阜大学工学部電気電子・情報工学科 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

中尾敏臣

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

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 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

要旨

近年、理論と実験の協働により、以前から存在が予言されていた高い超伝導転移温度を示す水素化合物が100万気圧を超える超高压下で発見された。超高压は近年のダイヤモンドアンビルセルによる技術的進歩によって到達が可能となった。超高压下の物性測定には未だ様々な困難があるものの、常圧では実現できない物質系を作るための重要なパラメータとして、新奇機能性材料の開発や物性探索に向けた研究に用いられている。本稿では、水素化合物の圧力誘起超伝導の探索に関する著者らの近年の研究成果や高压物性研究における放射光施設での研究の現状、国外のグループにおける放射光施設利用を含めた研究動向について紹介する。

1. 背景

超伝導とは、物質固有の臨界温度（超伝導転移温度： T_c ）まで物質を冷却すると電気抵抗がゼロとなり、物質内部の磁束を完全に排除する現象である。1911年に水銀において初めて超伝導現象（電気抵抗ゼロ）が発見¹⁾されたから現在に至るまで、基礎研究だけでなく実用材料としての研究が行われ、極めて重要な物理現象として、科学者の興味を惹く対象となった。現在では、超伝導量子干渉デバイス（SQUID）や、強力な磁場が必要となる粒子加速器、磁気共鳴画像診断装置（MRI）や日本でもそろそろ開業となるリニアモーターカーなどが実用化されている。しかし、物質を超伝導状態に保つためには T_c 以下まで温度を下げなければならず、現状では液体ヘリウム温度（4.2 K）並の温度が必要なため冷却コストがかかる。そのため、多くの研究者によって、より高い T_c を持つ物質の探索が続けられてきた。水銀の超伝導の発見から数十年に渡り、様々な金属や合金において超伝導現象が発見された（Fig. 1）。1957年頃にはこれらの物質の超伝導の起源は、金属中の電子がフォノンを媒介としてペアリングされたクーパー対の凝縮相であるということが Bardeen-Cooper-Schrieffer（BCS）理論によって説明され²⁾、この理論で説明できる超伝導体は従来型超伝導体（conventional superconductor）と呼ばれている。1986年には窒素の液化温度77 K（-196°C）を大幅に超える T_c を持つ銅酸化物超伝導体の登場によって世界的な超伝導フィーバーとな

った。現在、常圧で最も高い T_c は1993年に発見された水銀を含む銅酸化物の135 Kである³⁾。これらの酸化物の中には、圧力の印加によって T_c が上昇するものがあり、31 GPa（31万気圧）において $T_c = 164$ K が最も高い転移温度であるとされてきた⁴⁾。しかし、銅酸化物超伝導体の発現機構は未だ完全には明らかでなく、非従来型超伝導体（unconventional superconductor）と呼ばれる（Fig. 1▲）。

BCS 理論の確立によって、従来型超伝導体の T_c は以下の式で説明できる。

$$T_c = 0.85\Theta_D \exp(-1/N_0V)$$

Θ_D はデ바이温度、 N_0 はフェルミ準位での電子状態密度、 V は電子-格子相互作用の強さを表す。デバイ温度は一般的に軽元素の方が高く、高い T_c を得るためには軽い原子質量の元素で構成され、フェルミ準位に高い状態密度を持つ超伝導となる可能性があることがわかる。例えば、軽元素である炭素の共有結合結晶で、高いデバイ温度を持つ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⁵⁾。このBCS理論の観点から、Ashcroftは1968年に“METALLIC HYDROGEN: A HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR?”という論文を発表した⁶⁾。全元素中で最も軽い元素である水素を金属化させることができれば、高温超伝導体となるかもしれないというのがAshcroftの主張であり、金属水素は高压科学の最も重要な研究対象のひとつとして長年研究されてきた。し

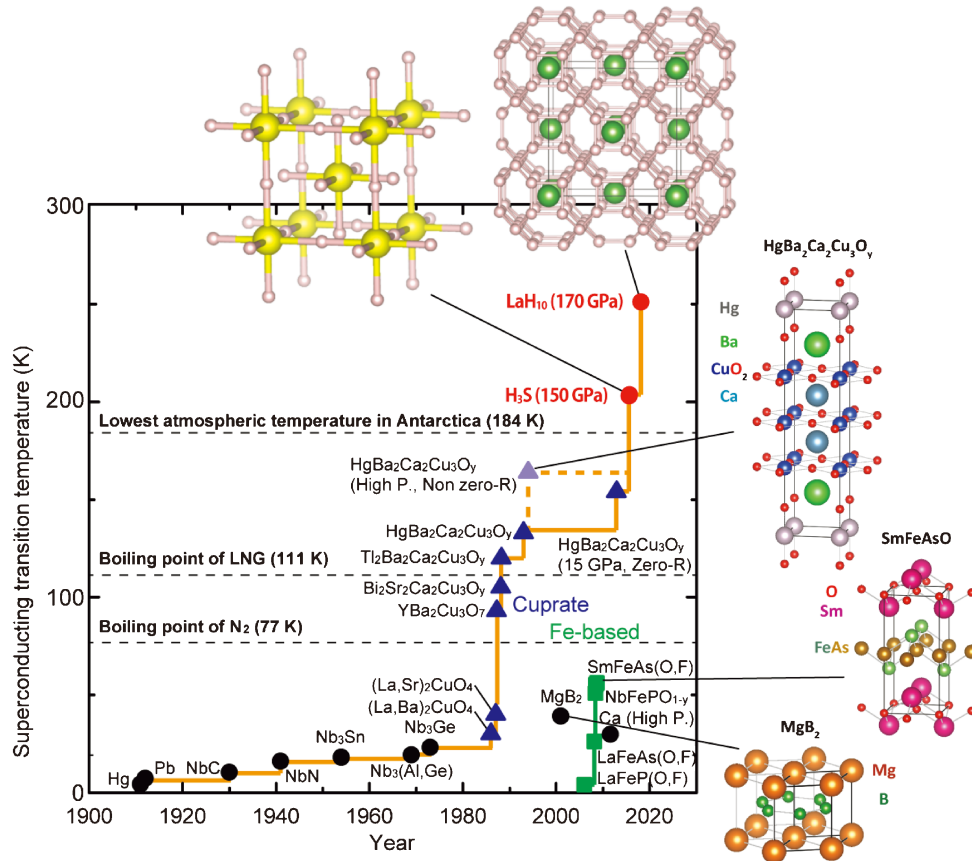


Fig. 1 (Color online) Temporal evolution of the superconducting critical temperature, T_c , and the crystal structures exhibiting highest- T_c in each families of superconductors: super-hydride synthesized under high-pressure and simple metals (●), cuprates (▲), iron-based (■). Solid circles indicate conventional superconductors, whereas solid triangles and squares are unconventional superconductors. Boiling temperature of nitrogen and liquid-natural-gas, LNG, and the record of the lowest air temperature in Antarctica are shown with the dashed-lines for reference.

かし、水素の金属化には地球の中心圧力（～360 GPa）を優に超える、400 GPa 以上の圧力が必要であると理論的に予測されている。そのようなすさまじい圧力下の実験は困難を極め、水素の金属化については近年、複数のグループから実験報告があるものの、その真偽については論争となっている⁷⁻⁹⁾。

2004年、Ashcroft は水素含有量の高い化合物であれば、水素が“化合物内であらかじめ加圧された”状態となり、単体水素より低い圧力において金属化が期待できることを提言した¹⁰⁾。しかし、実験的には約100 GPa のシラン (SiH₄) が $T_c \sim 20$ K の超伝導を示したのみで、目覚ましい結果は得られていなかった¹¹⁾。しかし、2014年末に Eremets らは150 GPa に加圧された硫化水素 (H₂S) において $T_c = 203$ K (−70°C) の超伝導を報告し、水素化合物の高温超伝導の期待が現実のものとなった¹²⁾。これまでの T_c の最高記録を30 K 以上も更新し、地球表面の最低温度を超え、我々のごく身近に存在する硫化水素が超伝導となるという報告は大きく注目された。これを受けて、より高い T_c を目指した水素化合物の研究が加速しており、

2019年には Hemley や Eremets らにより、ランタン水素化合物 (LaH_x, $x \sim 10$) において $T_c \sim 260$ K の超伝導が相次いで報告された^{13,14)}。水素化合物の圧力誘起超伝導の探索においては未だ理論研究が先行しており、様々な元素の二元系水素化合物の超伝導が提案され、最近ではリチウムとマグネシウムの三元型水素化合物において250 GPa で473 K もの T_c が予測された¹⁵⁾。しかし、実験的には100 GPa を超える超高圧下での実験の特殊さ、特に電子輸送特性測定の高難度から、超伝導に関する実験的な報告の数は世界的にも限られているのが現状である。さらに、超高圧では圧力発生領域（試料）の極小化のため、結晶構造の決定には放射光の利用が欠かせず、水素化合物の研究には第3世代放射光施設における、高温高圧環境を用いた試料のその場合成と物性測定を行うことが世界的な基準となっている。本稿では、我々がこれまでに行ってきた硫化水素をはじめとした高圧下水素化合物の研究の進捗と、国外の放射光施設の利用状況も含めた他のグループの研究動向について紹介する。

2. 放射光 X 線回折実験による硫化水素の高温超伝導の構造と超伝導の研究

2.1 硫化水素の $T_c \sim 203$ K を示す高温超伝導

超伝導体となることが予測されていた水素化合物の中で、硫化水素 (H_2S) は比較的低い圧力160 GPa で高い $T_c \sim 80$ K が期待されていた¹⁶⁾。この理論予測に基づき、Eremets らはダイヤモンドアンビルセル (DAC) と呼ばれる圧力発生装置内に硫化水素を充填し、電気抵抗測定を行って超伝導を探索した。硫化水素は常温常圧で気体であるが、冷凍機内で200 K 程まで冷却・液化し、DAC に充填した。その後、液化温度を保ちながら150 GPa まで加圧した後、室温まで昇温すると、 $T_c \sim 203$ K を示す高温超伝導相 (High- T_c 相) へ相転移する。

DAC は、地球上で最も硬い物質であるダイヤモンドで、圧力を保持するための金属板 (ガスケット) に試料を詰め込み、これらを挟み込んで加圧する装置である (Fig. 2a)。150 GPa の圧力を発生させるためには、ブリリアントカット状のダイヤモンドの先端をカットした加圧面 (キュレット) を小さくする必要がある。キュレットの直径は通常50ミクロン以下となり、試料は大きくても20ミクロン程度である。結晶構造の決定にはなるべく多くの回折線が必要であるが、高圧力の印加により格子定数が短くなることで回折角が大きくなるうえ、DAC は光学的開口角に制限があるため、低エネルギーの X 線では広角側の回折線が取得できない。そのため、高圧力下の物性研究に対しては放射光 X 線の特徴である高エネルギー・高強度・高空間分解能特性は非常に有効である。また、DAC で用いられるダイヤモンドは広い波長領域の光に対して透明であるため、X 線回折実験やラマン分光測定などの光学測定が主に行われるが、電極を挿入すれば電気抵抗測定などの電子輸送特性も評価が可能である (Fig. 2b)。

硫化水素の圧力誘起超伝導で特徴的な点は、2つの超伝導相を持つことである。低温で加圧することで得られる Low- T_c 相と、室温まで試料を温めることで得られる

High- T_c 相である。硫化水素を低温で封入後にそのまま低温で加圧すると、電気抵抗は90 GPa 付近で急激に減少し金属的な温度依存性を示すようになり、100 GPa 付近で超伝導が観測され始める。120 GPa 以上ではゼロ抵抗が観測され、 T_c は加圧とともに急激に上昇し、200 GPa で約150 K に到達する (Low- T_c 相)。この Low- T_c 相に到達した後、室温まで試料を温めると、さらに高い T_c を持つ2つめの相 (High- T_c 相) へと転移し、 T_c は150 GPa 付近で最大となり、200 K を示す¹²⁾。磁化率によっても $T_c \sim 203$ K を確認している。さらに、硫化重水素 (D_2S) についても高圧下電気抵抗測定を行っており、この系の超伝導が同位体効果を示すことから、BCS 理論で説明できる従来型超伝導であるとした。

理論計算から予測された H_2S の最高 T_c は80 K 程度である。Eremets らが観測した Low- T_c 相の低圧側は硫化水素で予測された超伝導とおおよそ一致するが、High- T_c 相は説明できない。そのため、Eremets らは硫化水素が分子解離によって水素の含有量がより高い別の組成比を持つ H_nS ($n > 2$) へ変化していると考えた。彼らの論文とはほぼ同時期に出版された理論計算の論文によれば、硫化水素を加圧すると H_3S の組成が最も安定となり¹⁷⁾、高圧力下では次式のような分子解離が起こることが提案された； $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ 。 H_3S は111 GPa 以上で六方晶の結晶構造を持ち、180 GPa 以上では立方晶の構造に転移すると予測され、それぞれ $T_c \sim 150$ K、 $T_c \sim 200$ K が予測された。これらの超伝導は水素からの寄与が大きく、この水素化合物内では高圧力下で水素由来の超伝導の実現が示唆された。

2.2 High- T_c 相の結晶構造

High- T_c 相の正体を突き止めるため、我々は Eremets らと協力し、硫化水素および硫化重水素をそれぞれ封入した DAC を用いて SPring-8 の高圧専用ビームライン BL10XU において放射光 X 線回折 (XRD) 実験を行った¹⁸⁾。このビームラインでは、超高圧・低温・高温の複

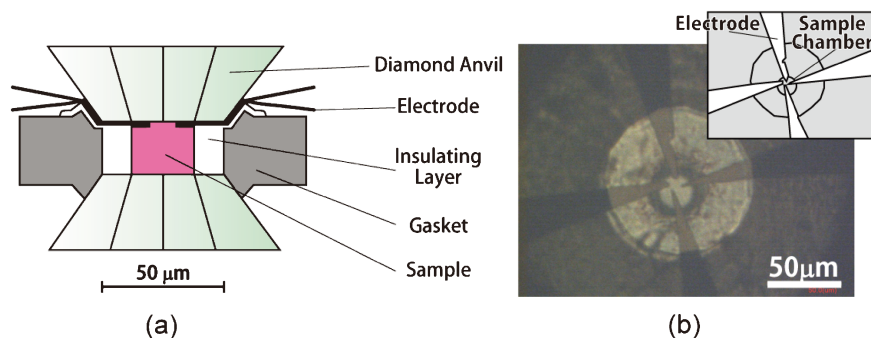


Fig. 2 (Color online) (a) Schema of a setting for electrical resistivity measurement of sulfur hydride under high pressure using DAC. (b) Photograph around sample chamber taken through the diamond anvil. Four-electrodes are deposited on the surface of anvil and placed near the sample chamber.

合極限環境下での物質の構造物性を研究するために、主に角度分散法による粉末 X 線回折測定用に整備されており、ラマン分光・電気抵抗などの同時測定も可能で、同一試料における多角的な物性測定を行うことができる。実験ハッチはふたつあり、上流ハッチ内には低温・高圧実験用の冷凍機が設置され、圧力を印加したまま温度変化を観測でき、冷凍機内で試料を低温に保ったまま加圧することもできる。下流ハッチには高温・高圧実験用の両面加熱式赤外レーザーシステム (1500~6000 K) が設置しており、高圧高温合成などに用いられる。現在、BL10XU で使用できる X 線ビームは半幅幅でサブミクロンにまで絞ることができ、X 線回折像は Imaging Plate もしくは Flat Panel のふたつの二次元検出器を使用できる。特に、Flat Panel はサブ秒での回折像取得が可能で、加熱合成中の試料の相転移の観測や高圧下試料の二次元マッピングなどを行う際に非常に便利である。

硫化水素・硫化重水素の測定には 30 keV ($\lambda \sim 0.41 \text{ \AA}$) に単色化された X 線を使用し、Imaging plate (露光時間 120~300 秒) を用いて二次元回折像を得た。これを積分して得られた XRD パターンは、理論的に示された H_3S と硫黄の高圧相である β -ポロニウム型構造との混相ではほぼ全てのピークを説明できた (Fig. 3 の Compressed H_2S , Simulated H_3S , Simulated S)。さらに、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を確認した。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 ($3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$) を起こしており、High- T_c 相は H_3S であると結論付けた。前述の通り、この H_3S の超伝導相には六方晶構造と立方晶構造の 2 つの相が存在する

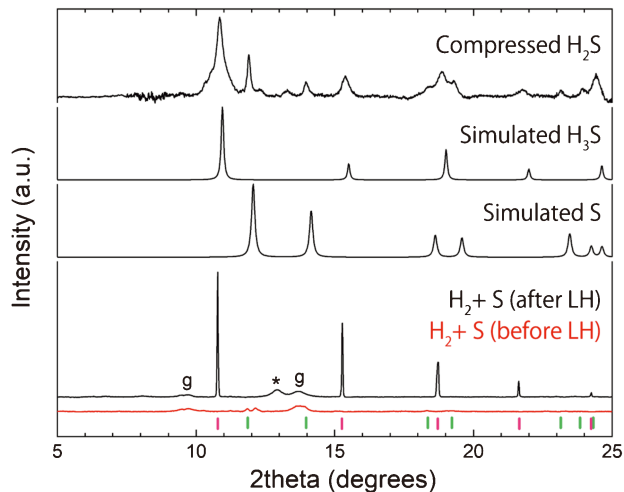


Fig. 3 (Color online) XRD patterns of compressed H_2S , simulated H_3S and beta-Po type high-pressure phase of pure sulfur, before (red) and after (black) LASER heating for $\text{H}_2 + \text{S}$ at around 150 GPa. Peaks indicating with g and star come from gasket (insulating layer) and unknown material, respectively. Pink and green ticks indicate the simulated peak position of H_3S and sulfur at 150 GPa.

ことが理論的に示唆されていた (Fig. 4 上部)。これらの結晶構造について硫黄原子のみに注目してみると、どちらも体心立方構造で配列しており、その違いは水素原子の位置だけである。X 線の回折線の強度は結晶面を構成する元素の電子数が多いほど強くなるため、電子数が 16 の硫黄原子に対して 1 の水素原子の回折は相対的に観測することができず、XRD 実験だけではこれら 2 つの構造を判別することは難しい。しかし、同時に行った電気抵抗測定から 150 GPa 付近を境に硫化水素・硫化重水素の T_c の圧力依存性が正から負へ変化することがわかった。Fig. 4 の破線・実線で示した T_c の圧力依存性の理論予測^{19,20}は実験を良く説明したことから、この圧力で六方晶から立方晶への構造相転移を起こしているとし (Fig. 4 一点鎖線)、High- T_c 相は立方晶構造の H_3S であると結論づけた。

2.3 Low- T_c 相の結晶構造

Eremets らが発見した硫化水素の 2 つの圧力誘起超伝導相のうち、High- T_c 相についてはその結晶構造が明らかになったが、200 GPa までの加圧で 150 K の T_c に到達する Low- T_c 相は一体どんな構造なのであろうか。これまで、いくつかのグループにより Low- T_c 相の結晶構造やその T_c が算出されたが、この相の加圧による急激な T_c の上昇を説明できなかった。Akashi らは Low- T_c 相とし

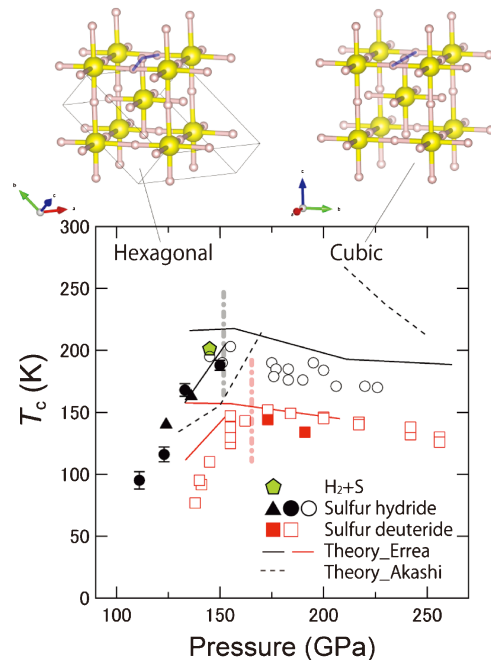


Fig. 4 (Color online) Pressure-dependence of T_c and the crystal structures of High- T_c phase of H_3S . Black triangles and circles and red squares indicate T_c of sulfur hydride and sulfur deuteride^{12,26}. Pentagon is synthesized- H_3S from elemental hydrogen and sulfur³⁰. Full and dashed lines are theoretically predicted T_c ^{23,24}. Phase boundary between hexagonal and cubic structure of High- T_c phase of H_3S is shown by the chain-lines.

てこれまでに提唱された H_2S の高圧相を用いて、 H_2S と H_3S のスラブが重なった長周期構造を考案し、これが T_c の圧力変化をよく説明した²¹⁾。彼らは加圧により T_c の高い H_3S の領域が増えたことで T_c が急激に上昇するとした。一方、我々は H_2S から H_3S への反応経路や Low- T_c 相の結晶構造を明らかにするために低温加圧でのその場 XRD 測定を行ったが、Akashi らの報告にあったようなスラブ構造に当たる結果は得られなかった²²⁾。

XRD 測定から、室温下 10 GPa では硫化水素の I' 相の回折パターンが得られたが、200 K までの冷却によって回折線の強度が約 10 分の 1 以下にまで急激に減少し、その後温度を 200 K に保ちながら加圧すると 20 GPa 付近で明確な回折線は消えた。さらに 150 GPa まで加圧したのち、256 K までは回折線が消えた状態が維持されるが、150 GPa で 260 K まで昇温すると High- T_c 相である H_3S 中の体心立方構造に並んだ硫黄原子を示す回折線が出現し、さらに昇温するとピーク強度が増大した。回折線のない状態は H_2S の非晶質相への転移もしくは微結晶への変化を示すと考えられる。非晶質相における超伝導は SnI_4 で報告されているが、その T_c は 2 K 以下である^{23,24)}。硫化水素の回折のない領域は $T_c > 150$ K の Low- T_c 相に相当するため、この相が非晶質であれば結晶構造に長周期性のない高温超伝導体として興味深い。放射光 X 線回折実験により、硫化水素は加圧により様々な化学量論組成の準安定相が出現することがわかってきた。低温加圧中の結晶構造の変化は、超伝導となることを確認しながら測定することが非常に重要であり、さらなる研究が必要である。

2.4 水素過剰な条件で高温高圧合成された純良な H_3S の超伝導

硫化水素を低温加圧して得られた H_3S の T_c は初期の理論予測に比べて低かったうえ (Fig. 4 破線)、回折パターンをみると各回折線の半値幅が大きかった (Fig. 3 Compressed H_3S)。このことから、硫化水素を出発物質とした場合には水素量が不足するために H_3S 中の水素原子が一部欠損して結晶構造がひずみ、 T_c が低くなっている可能性が考えられた。そのため、我々は水素の欠損がない純良な試料を合成し、さらに高い T_c を狙った²⁵⁾。水素欠損の無い水素化合物を合成する最も単純な方法は、単体元素と化学量論的に過剰な単体水素を混合し高温高圧力下で反応させることである。しかし、DAC を用いて高圧下で電気抵抗測定を行う場合、水素を DAC に封入すること自体が非常に難しい。なぜなら、金属ガスケットと電極の間を電氣的に絶縁するために、ガスケット上に絶縁層を作製する必要があるが (Fig. 2)、水素の高い拡散性や反応性のために、金属に比べて密度の低い酸化アルミニウムや窒化ボロン粉末などでできた絶縁層は水素を簡単に透過してしまうからである。我々は、絶縁層の材質などの実験条件を最適化することで、DAC への水素封入を成功させた。

電極を導入した DAC を冷凍機内で冷却し、水素ガスを液化して充填・封入する方法をとった。封入成功後、 H_3S の T_c が最も高くなる 150 GPa まで加圧し、SPRING-8 の BL10XU にて赤外レーザーを用いた高温高圧合成を行った。この圧力で硫黄は金属化しており、試料自体が赤外レーザーの吸収材となって加熱されることで、硫黄に対して十分量の周囲の水素と反応して水素化する。加熱中も Flat Panel 検出器による高速 X 線回折と電気抵抗測定を行うことで、試料の変化が瞬時にわかる。Fig. 3 にレーザー加熱前後の XRD パターンを示す。レーザー加熱前は強度は弱いものの、硫黄の高圧相とガスケットの絶縁層 (g) からの回折線が観測された。レーザー強度をゆっくりと上げていくと 12 W で電気抵抗が大きく減少し、スポット状のデバイリングが新たに出現した。加熱後のパターンは、ガスケット由来のピークと同定できなかった一本のピーク (*) 以外は立方晶構造の H_3S で説明できた。さらに、硫化水素を加圧して得られた H_3S の回折パターンと比べて回折線の幅が細く、硫黄の高圧相も含んでいなかった。これらのことより、水素過剰条件下で単体硫黄から高温高圧合成された H_3S は結晶構造のひずみの少ない、純良な試料であると考えられた。なお、同定できていないピーク (*) は H_3S 由来の回折線半値幅に比べて数倍大きいため、 H_3S とは異なる相であると結論付けた。XRD 測定後、電気抵抗の温度依存性を測定すると、200 K 付近で超伝導転移が観測され、“純良な” H_3S 相の超伝導をはじめて測定できた。期待していた 203 K より高い T_c は得られなかったが、硫化水素 H_2S を出発物質として低温加圧して得られた H_3S でも、水素過剰な条件で高温高圧合成で得られた H_3S でも T_c の値には変わりがないことが明らかとなった (Fig. 4)。

他のグループでも、単体の硫黄と水素から H_3S を合成する試みが行われ、放射光 XRD 測定により温度-圧力相図が調べられた^{26,27)}。Guigue らはフランスの放射光施設 ESRF のビームライン ID27 で 75 GPa もしくは 100 GPa でレーザー加熱を行い、加熱前後と加圧中の XRD 測定を行った²⁶⁾。加熱前の試料は硫黄の高圧 III 相であったが、レーザー加熱を行うと 75 GPa と 100 GPa のどちらの圧力においても直方晶で説明できる回折パターンに変化した。この構造は Duan らが予測した 40~110 GPa で安定となる直方晶- H_3S によく一致した¹⁷⁾。彼らはさらに、High- T_c 相である立方晶- H_3S を目指して 160 GPa まで加圧したが、構造相転移は観測されず直方晶のままであった。一方、Goncharov らは 140 GPa での加熱後、アメリカの放射光施設である APS (Advanced Photon Source) のビームライン GSECARS において XRD 測定を行ったところ、 H_3S に相当する硫黄の体心立方構造で説明できる XRD パターンを得た²⁷⁾。さらに立方晶- H_3S の合成後、減圧すると 140 GPa より低圧で回折線がスプリットした。この回折パターンは前述の六方晶- H_3S で説明でき、XRD 測定で

も立方晶-六方晶の構造相転移を観測できた。この六方晶は減圧して70 GPaまで観測されたが、70 GPaでレーザー加熱を行ったところ Guigue らの報告にあった直方晶へ瞬時に相転移した。これらの結果から High- T_c 相である立方晶-H₃Sは130~140 GPa以上の圧力で安定となるが、それより低圧側で一度、直方晶-H₃Sとなってしまうと広い圧力-温度範囲で安定となり、立方晶-H₃Sになることは難しいことがわかった。直方晶-H₃Sは超伝導を示すかは不明であるが、理論計算からは絶縁体であるとされている¹⁷⁾。

硫化水素は温度と圧力のパスによって様々な準安定相をとることが実験的に明らかになったが、水素化合物においてはそのパスにおいてどのような相を経てどのような相に到達するか理論的に予測することは未だ困難である。そのため、水素化合物の高温高压合成による超伝導探索においては、結晶構造の同定と共に電気抵抗測定もしくは磁気測定などの同時測定を行うことが非常に重要であろう。

2.5 High- T_c 相に到達するために

Eremets らが High- T_c 相を得るために、硫化水素を200 Kの低温で加圧した理由には、Fujihisa らの先行研究の結果が考えられる²⁸⁾。Eremets らの実験以前、硫化水素の温度-圧力相図は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL18C において行われた放射光 X 線回折測定によって、50 GPa までの圧力領域について明らかにされており、室温で27 GPaまで加圧すると H₂S が分子解離を起こすことがわかっていた (V 相)²⁸⁾。Eremets らはこの分子解離 (V 相) を避けるように200 K程度の低温を保って硫化水素を加圧したと考えられる。

硫化水素は室温で加圧すると、96 GPa 付近で不透明となるが²⁹⁾、この圧力が単体硫黄の金属化圧力に非常に近いことから³⁰⁾、硫化水素が分子解離して生成された単体硫黄の金属化によるものと考えられていた。しかし、硫化水素の超伝導の発見の後、Li らによる Shanghai Synchrotron Radiation Facility の15U1での放射光 X 線回折実験と第一原理計算による水素-硫黄化合物の探索から、硫化水素が圧力によって複雑に変化することが明らかにされた³¹⁾。Li らによれば、圧力によって H₂S (10 GPa)→H₂S + H₃S + S + H₄S₃ (45 GPa)→H₄S₃ + H₃S + H₂S (66-139 GPa) と異なる化学量論組成の相が混在し、66 GPa 以上の圧力では H₄S₃ が主相となる。この H₄S₃ は理論的には102 GPaで金属化するが、残念ながら H₄S₃ の T_c は140 GPaで2 K以下と予測されており、硫化水素の High- T_c 相とは異なると結論づけられ、High- T_c 相への到達には低温での加圧が必要であることが確認された。

3. ランタン水素化合物 LaH_x の超伝導

2014年末の硫化水素の高温超伝導の発見の後、水素と

様々な元素の二元系水素化合物について高温超伝導の理論的な予測が盛んに行われていたが、しばらく実証実験の報告はなかった。しかし、2019年に Eremets, Hemley らのふたつのグループによりランタンの水素化合物 LaH_x ($x \sim 10$) が170 GPa 付近で $T_c \sim 260$ K を示すことが報告され、 T_c の最高値がさらに更新された^{13,14)}。この新しい超伝導体 LaH₁₀ は2017年に210 GPaで280 Kもの高い T_c を示すことが理論的に予測され、その結晶構造は水素原子が形成したカゴの中心にランタン原子が配置されたクラスレート型の構造であると予言された (Fig. 1)³²⁾。この物質は単体のランタンと十分量の水素から高温高压下で合成されたが、超伝導探索においてはランタンを水素化させる方法として、Eremets のグループでは単体の水素を使用し、Hemley のグループでは水素“供給源”となる NH₃BH₃ を用いているのが異なる点である。

3.1 Hemley らの実験: NH₃BH₃ + La

Hemley らはまず、目的のランタンの水素化合物が合成できるのかを放射光 XRD 測定のみで検証した³³⁾。彼らは170 MPaに加圧した高密度水素ガスとランタンを DAC に充填して170 GPaまで加圧し、2-4と同様にランタンに赤外レーザーを照射して加熱を行った。加熱前はガセットのタングステン、圧力決定用の金、ランタンの高压相 (六方晶) との混相による回折パターンだったが、加熱後は水素化したタングステン、金、面心立方構造で説明できる5本の回折線が混ざった回折パターンとなった。この面心立方構造は理論的に予言されていた LaH₁₀ のランタン原子の並びとよく一致したため、LaH₁₀ を合成できたとした。

この報告の後、Hemley らは超伝導探索のために電極を導入した DAC を用いて LaH₁₀ の合成を行った¹⁴⁾。この際に使用したのが水素源の NH₃BH₃ である。この物質は10 GPa級の圧力までは水素源としての研究がなされており、水素を放出後は非常に安定な窒化ボロンとなるが、5 GPa以上では不安定となり水素を再吸収してしまうことが示唆されていた³⁴⁾。彼らが電気抵抗測定において NH₃BH₃ を使用したのは、2-4で述べた通り、絶縁層に囲まれた試料室に水素を充填して加圧することが困難であるためであると考えられる。170 GPa以上の圧力での高温高压合成と XRD 測定はアメリカの放射光施設である APS の HPCAT の Sector 16-ID-B で行われ、超伝導探索のための電気抵抗測定は合成後に行われた。加熱にはレーザー径が30ミクロン程度の赤外領域波長のパルスレーザーを使用し、目的の LaH₁₀ 以外の物質の生成を防ぐために温度が1000~1500 Kとなるように調整した。また、パルス波を用いることで、超高压の印加されたダイヤモンドへのダメージを軽減できるとした。合成後の試料は XRD 実験により確認され、面心立方で説明できる2本の回折線から LaH₁₀ であることを確認した。さらに、低温での XRD 測定も行っており、回折パターンには冷凍機の窓であるサフ

ファイアと圧力決定用の白金、面心立方構造で説明できる回折線が含まれていたことから、低温でも面心立方構造のLaH₁₀が存在していると主張している。また、DACに4本の電極を導入し、電気抵抗測定を4端子法で行っている。理由は不明であるが、どの測定試料においてもゼロ抵抗が観測されておらず、電極分の電気抵抗で規格化されている。また、 T_c の電流依存性は0.1 mA, 1.0 mA, 10 mAで測定され、 T_c と思われる抵抗の減少はそれぞれ260, 270, 280 K付近で得られた。電気抵抗の温度依存性を測定すると、 T_c は室温下188 GPaにおいて冷却過程で260 K, 昇温過程で250 Kとされ、温度サイクル後の圧力は196 GPaであった。 T_c 付近で圧力を測定していないため、各圧力での T_c を明確にすることは難しいが、170 GPaで260 K以上の T_c が得られたとした。

3.2 Eremets らの実験: H₂+La

一方、Eremetsらは電気抵抗のための絶縁層ガasketを用いて水素を充填する方法を確立しており、100 MPaまで加圧した高密度水素ガスとランタンを130~180 GPaまで加圧した後、パルス波の赤外レーザーを用いて約700 Kに加熱しLaH₁₀を合成した¹³⁾。また、彼らは超伝導の同位体効果を調べるために、重水素ガスを用いて100~160 GPaでLaD₁₀の高温高圧合成を行った他、LaH₃と水素もしくはLaD₃と重水素からも合成を試みている。論文のSupplement Tableには合計21試料の結果がまとめてあり、その成功率(水素ガスの充填・加圧・高温高圧合成・4端子法によるゼロ抵抗の観測)は20パーセントであるという。

電気抵抗測定では、超伝導転移によると考えられる急峻な抵抗値の減少とゼロ抵抗を観測することができたが、いくつかの試料で抵抗の減少が階段状となっており、ゼロ抵抗を観測するのに T_c よりもさらに100 K程度冷却しなくてはならないものもあった。これは、後に述べる不純物相の存在や試料の不均一性が原因であるとしている。 T_c は170 GPaで250 Kを最大として、130 GPa-220 GPaでドーム状の圧力依存性を示しており、Hemleyらの報告したような200 GPaまでの加圧で T_c が上昇し275 Kに到達するような結果は得られなかったとした。また、同位体効果は、150 GPaにおいてLaH₁₀とLaD₁₀の T_c がそれぞれ250 Kと180 Kであることから、同位体係数 α は0.46と見積もられ、BCS型超伝導の場合の0.5に非常に近い値となった。

なお、彼らは超伝導の確認のために硫化水素と同様の方法で磁化率測定も試みたが、成功しなかった。これは、試料が小さいために信号がSQUID磁力計の感度限界を下回ってしまったとためとしている。そこで彼らは、PPMS(Physical Properties Measurement System)を用いて T_c の磁場依存性を9 Tまで測定した。得られたデータの外挿によって、上部臨界磁場 H_{c2} は95~136 Tであると見積

もられた。

超伝導の確認後、APSのGeoSoilEnviro CARS(The University of Chicago, Sector 13)においてXRD実験から結晶構造を決定した。150 GPaで T_c ~250 Kを示した試料については、XRDパターンのメインのピークは面心立方で説明することができ、残りのマイナーピークは不純物相であるhcp構造(hcp-I)とした。このパターンから得られた面心立方構造の格子定数は理論予測されたLaH₁₀やHemleyらの結果とよく一致しており、この超伝導はLaH₁₀のものであるとした。一方で、La-D系の結晶構造についても、高温超伝導を示す相は面心立方のLaD₁₀であることが確認された。しかし、最安定・準安定として現れる結晶構造はLa-H系とは異なる結果となった。合成を行った130~160 GPaの圧力領域においては、面心立方-LaD₁₀は準安定相であり、正方晶-LaD₁₁の方が安定のようだが、この正方晶の構造はLa-H系では見つからない。正方晶-LaD₁₁は超伝導相であり、 T_c はそれぞれ140 GPa付近で140 K, 160 GPa付近で168 Kだった。合成条件の最適化を行ったが、面心立方-LaD₁₀の単相は得られず、格子定数の c/a 比が理想的な1.63であるhcp-I-LaD₁₀や、 c/a 比が1.48で格子体積がhcp-Iに比べて少し小さいhcp-II-LaD₁₀などの回折が面心立方-LaD₁₁に匹敵する強度で観測された。Eremetsらはhcp-Iもしくはhcp-IIと面心立方-LaD₁₀の混じった試料を2000 K以上まで加熱することによって、面心立方-LaD₁₀のみが正方晶-LaD₁₁に変化し、その前後で T_c が180 Kから160 Kへ大きく減少したこと、また、hcp-II相が超伝導を示さないことから、面心立方-LaD₁₀が最も高い T_c を持つ相であるとした。

さらに、Eremetsらは多くの合成実験の中で、 T_c の値が前述のLaH₁₀やLaD_{10/11}に比べて非常に低かったり、超伝導転移を示す抵抗の減少が階段状になっていたり、複数の化学量論組成の相が混じっていると考えられる複雑なX線回折パターンを示す試料があることに気がついた。La-H系ではLaH₁₀の T_c ~275 Kの超伝導相以外に T_c ~70 K, 110 K, 215 Kの3つの超伝導相が発見されている。一度目のレーザー加熱で T_c ~70 Kを示した試料をさらに加熱し、試料室内に残っていた水素と再度反応させたところ、 T_c ~112 Kを示した。他にも、LaH₃と水素を充填後に141 GPaで2週間おいておくと加熱なしに T_c ~250 Kが観測されたが、別のLaH₃+H₂の試料を150 GPaでレーザー加熱したところ、半透明化して超伝導を示さない単純立方構造のLaH₁₂を得た。理論予測によると、150 GPa付近ではLaH₄, LaH₆, LaH₈などの水素化合物が安定に存在することが示唆され³²⁾、加えて、熱伝導率の高いダイヤモンドに挟まれた試料はレーザー加熱を行った際に局所的に温まり、不均一な試料ができやすい傾向にあることは、超高压下での水素化合物の合成や超伝導の探索、その結晶構造の同定を難しくしている。

3.3 他の水素供給源の探索

硫化水素の高い T_c が報告された後、すぐに我々のグループでも NH_3BH_3 (Aldrich 社製, 90%) やパラフィンなどを水素供給源として用いて水素化合物の合成や再現実験を試みた。しかし、硫黄のみならずランタンも水素化させることができなかった。そこで、異なる水素供給源を検討し、水素化アルミニウム (AlH_3 , 東北大金研 佐藤氏提供) からランタン水素化合物の超伝導相の合成を試みた³⁵⁾。 AlH_3 は 10 GPa 程度の比較的低压で水素供給源として用いられる物質であり、高压下で熱を加えることで水素を放出し、単体のアルミニウム、もしくは周辺に酸素のある場合は酸素と反応して酸化アルミニウムとなる。ガスケットの絶縁層にあけた試料室に AlH_3 と成形したランタン片 (NewMet, 99.9%) を充填し、電極として白金箔を挿入した。試料封入後 150 GPa 程度まで加圧し、研究室もしくは SPring-8 の BL10XU にて連続波の赤外レーザーによる加熱を行った。BL10XU では加熱中と後に XRD 実験と電気抵抗測定により試料の状態を観察し、冷凍機を用いて合成した試料の超伝導を探索した。

150 GPa で AlH_3 およびランタンを 2 時間程度レーザーで加熱したところ、電気抵抗は加熱前後で 5 倍ほど上昇した (1 ohm → 5 ohm)。その後、電気抵抗の温度依存性を測定すると、Fig. 5 に示すように、70 K 付近で超伝導と思われる電気抵抗の急峻な減少が観測され、2 K 付近で抵抗がさらに減少しゼロ抵抗を示した。この $T_c \sim 2$ K は単体のランタンの T_c と一致する³⁶⁾。一方で、70 K 付近で観測された転移は磁場に対して抑制されることから、超伝導転移であると考えた。 AlH_3 は 160 GPa までの圧力で超伝導を示さないことが実験的に明らかにされており³⁷⁾、この $T_c \sim 70$ K の超伝導相は、Eremets のグループからも報告されており、ランタンに対して水素量が不足した際に現れ

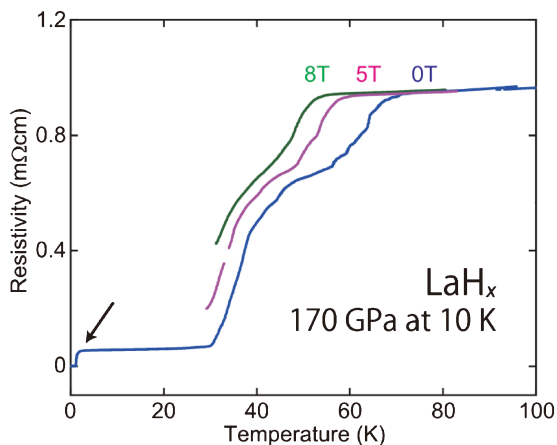


Fig. 5 (Color online) Temperature dependence of resistivity of LaH_x synthesized from lanthanum and aluminum tri-hydride under magnetic field (0, 5 and 8 T) at 170 GPa confirmed at 10 K. A black arrow exhibits T_c of pure lanthanum under high pressure at around 2 K.

るとされるが、合成試料の XRD パターンはいくつかの相が混ざったような複雑なパターンを示しており、結晶構造の同定はなされていない。我々の得た回折パターンのうち、いくつかの回折線は Eremets の結果と一致することがわかったが、やはり結晶構造の同定までには至っていない。試料室に充填できる量の AlH_3 から放出される水素量では LaH_{10} の合成には至らず、水素が欠乏状態の LaH_x が合成されたことが示唆された。

4. おわりに

近年の高圧力技術および理論計算精度の向上や普及は、様々な物質系において実験と理論計算の両面からの新奇機能性材料開発や物性探索に向けた研究を可能にさせた。この 100 GPa 以上の超高压下で高い超伝導転移温度を示す水素化合物の発見も、理論と実験の協働により成功した例といえる。ランタン水素化合物の超伝導が見つかったのち、Eremets らや Oganov らが立て続けにイットリウム (YH_6 , YH_9)、プラセオジウム、トリウムなどの水素化合物の超伝導を報告した³⁸⁻⁴¹⁾。Oganov らも Hemley と同様に水素源として NH_3BH_3 を使用しているが、4 端子法によるゼロ抵抗の観測や ESRF での放射光 X 線回折実験を用いた結晶構造の同定を行っている。さらにこれらのグループにおいては、実験だけでなく理論計算を用いた固体物性研究の専門家である Oganov が合成できた結晶構造の予測やその電子状態や超伝導特性を議論できるという強みがある。

これまでの研究によって、常圧力下では水素化合物を形成しない元素も、高温高压力を用いることで水素化合物を形成し、さらに合成条件によって水素含有量の異なる様々な化学量論組成をもつ傾向にあることが明らかになった。比較的低い圧力で高い T_c の予測されているカルシウムや、イットリウム水素化合物 YH_{10} は未だに報告がなく、また、二元系だけでなく三元系においても理論予測が行われ始め、水素化合物 $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$ が 250 GPa において $T_c \sim 475$ K を示すことが予想されている¹⁵⁾。さらに、2020 年 6 月には、La-H 系において 550 K もの T_c を示すことが示唆される結果が投稿された⁴²⁾。これはランタンと NH_3BH_3 から LaH_{10} の合成中に偶発的に発見されたようであり、 NH_3BH_3 から水素が放出されたのちのボロン、窒素もしくは両方が影響を及ぼしている可能性がある。より詳しい実験や、他のグループによる再現実験も必要である。今後も超高压下の物質探索によって、さらに高い T_c を持つ物質が発見されることが大いに期待できる。

現在のところ、水素化合物の 100 GPa 以上の高圧力領域における超伝導の実験的研究は、主に超高压力における水素化合物の合成と電気抵抗測定、放射光 X 線を用いた結晶構造のその場観察によって遂行されている。しかしながら、X 線に対する散乱が全元素中で最も小さい水素の位置は他の元素との化合物を形成した際に、相対的に観測

できなくなる。ゆえに、Fig. 1 に示した H_3S や LaH_{10} の結晶構造は水素の位置を実験的に確定したものではなく、もっともらしい予想図でしかない。結晶中の水素位置は、一般的には中性子回折によって決定することが可能であるが、ダイヤモンドに挟まれた超高压下試料のサイズが非常に小さいために、これらの試料からの十分な回折を得ることができず、中性子回折による水素位置の決定はなされていない。このように、超高压力下実験には未だ様々な制限があり、今後、室温超伝導体の実現に向け、高温超伝導機構の解明やさらに高い T_c を持つ新奇超伝導体を探索・創成するためには、放射光 X 線回折実験や電気抵抗測定以外にも、磁化測定や水素・重水素のプロトン信号を測定できる NMR 測定など、他の測定手法の開発の推進も望まれる。

謝辞

本研究の一部は、科研費特別推進研究（課題番号 26000006）および科研費若手研究（課題番号 19K14659）、2018年度豊田理研スカラーによって行われた。本解説記事で示した X 線回折実験は、SPring-8 の共同利用実験課題 2015A - 2017A0112, 2016A1615, 2017B1711, 2018B1677, 2019B1663, 2018A-2019B0149, 2018B1460, 2019B1573によって行われた。

参考文献

- H. K. Onnes: Liden Comm. (1911) 122b, 124c.
- J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- A. Scilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: Nature **363**, 56 (1993).
- C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng and Y. Y. Xue: Nature **365**, 323 (1993).
- E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov: Nature **428**, 542 (2004).
- N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
- R. P. Dias and I. F. Silvera: Science **355**, 715 (2017).
- M. I. Erements, A. P. Drozdov, P. P. Kong and H. Wang: Nature Physics **15**, 1246 (2019).
- P. Loubeyre, F. Occelli and P. Dumas: Nature **577**, 631 (2020).
- N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **92**, 187002 (2004).
- M. I. Erements, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse and Y. Yao: Science **319**, 5869 (2008).
- A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin: Nature **525**, 73 (2015).
- A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz and M. I. Erements: Nature **569**, 528 (2019).
- M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin and R. J. Hemley: Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
- Y. Sun, J. Lv, Y. Xie, H. Liu and Y. Ma: Phys. Rev. Lett. **123**, 097001 (2019).
- Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li and Y. Ma: J. Chem. Phys. **140**, 174712 (2014).
- D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian and T. Cui: Science Reports **4**, 6968 (2014).
- M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Erements, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao and Y. Ohishi: Nat. Phys. **12**, 835 (2016).
- R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki, Y. Nomura and R. Arita: Phys. Rev. B **91**, 224513 (2015).
- I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma and F. Mauri: Nature **532**, 81 (2016).
- R. Akashi, W. Sano, R. Arita and S. Tsuneyuki: Phys. Rev. Lett. **117**, 075503 (2016).
- M. Einaga, M. Sakata, A. Masuda, H. Nakao, K. Shimizu, A. Drozdov, M. Erements, S. Kawaguchi, N. Hirao and Y. Ohishi: Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 05FA13 (2017).
- N. Takeshita, S. Kometani, K. Shimizu, K. Amaya, N. Hamaya and S. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3400 (1996).
- A. Ohmura, K. Sato, N. Hamaya, M. Isshiki and Y. Ohishi: Phys. Rev. B **80**, 054201 (2009).
- H. Nakao, M. Einaga, M. Sakata, M. Kitagaki, K. Shimizu, S. Kawaguchi, N. Hirao and Y. Ohishi: J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 123701 (2019).
- B. Guigue, A. Marizy and P. Loubeyre: Phys. Rev. B **95**, 020104(R) (2017).
- A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, V. B. Prakapenka and E. Greenberg: Phys. Rev. B **95**, 140101(R) (2017).
- H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, A. Nakayama, T. Yamada and K. Aoki: Phys. Rev. B **69**, 214102 (2004).
- M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki and H. Shimizu: Phys. Rev. Lett. **79**, 1082 (1997).
- H. Luo, S. Desgreniers, Y. K. Vohra and A. L. Ruoff: Phys. Rev. Lett. **67**, 2998 (1991).
- Y. Li, L. Wang, H. Liu, Y. Zhang, J. Hao, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, W. Li, Y. Huang, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri and Y. Ma: Phys. Rev. B **93**, 020103 (2016).
- H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft and R. J. Hemley: PNAS **114**, 6990 (2018).
- Z. M. Geballe, H. Liu, A. K. Mishra, M. Ahart, M. Somayazulu, Y. Meng, M. Baldini and R. J. Hemley: Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 688 (2018).
- V. E. Antonov, B. M. Bulychev, V. K. Fedotov, D. I. Kapustin, V. I. Kulakov and I. A. Sholin: Int. J. Hydrogen Energy **42**, 22454 (2017).
- M. Sakata, M. Einaga, M. Dezhong and K. Shimizu: accepted (<https://doi.org/10.1088/1361-6668/abb204>).
- W. Chen, D. V. Semenok, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, X. Huang, A. R. Oganov and T. Cui: e-print: <https://arxiv.org/abs/1903.02194>.
- I. Goncharenko, M. I. Erements, M. Hanfland, J. S. Tse, M. Amboage, Y. Yao and I. A. Trojan: Phys. Rev. Lett. **100**, 045504 (2008).
- P. P. Kong, V. S. Minkov, M. A. Kuzovnikov, S. P. Besedin, A. P. Drozdov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev and M. I. Erements: e-print: <https://arxiv.org/abs/1909.10482>.
- I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. G. Gavriluk, V. V. Struzhkin, A. Bergara, I. Errea, R. Bianco, M. Calandra, F. Mauri, L. Monacelli, R. Akashi and A. R. Oganov: e-print: <https://arxiv.org/abs/1908.01534>.
- D. Zhou, D. V. Semenok, D. Duan, H. Xie, W. Chen, X. Huang and X. Li: Sci. Adv. **6**, eaax6849 (2020).
- D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. G. Ivanova, V. Svitlyk, V. Y. Fominski, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M.

Pudalov, I. A. Troyan and A. R. Ogano: *Materials today* **33**, 36 (2020).

42) A. D. Grockowiak, M. Ahart, T. Helm, W. A. Coniglio, R. Kumar, M. Somayazulu, Y. Meng, M. Oliff, V. Williams, N.

W. Ashcroft, R. J. Hemley and S. W. Tozer: e-print: <https://arxiv.org/abs/2006.03004>.

著者紹介



榮永 茉莉

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター 助教

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

専門：高圧物性，粉末 X 線回折，超伝導

【略歴】

2013年新潟大学大学院博士後期課程修了，博士（理学），日本学術振興会特別研究員，2013年大阪大学極限量子科学研究センター・特任研究員，2014年大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター特任研究員，2016年同・特任助教，2020年より現職。



坂田 雅文

岐阜大学工学部電気電子・情報工学科 准教授

E-mail: m_sakata@gifu-u.ac.jp

専門：高圧物性，超伝導

【略歴】

2003年熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了，博士（理学），京都大学理学研究科・研究機関研究員，東北大学工学研究科・CREST 研究員，京都大学理学研究科・産学官連携研究員，大阪大学極限量子科学研究センター・特任研究員，同・特任助教，岡山大学自然科学研究科・特任講師，大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター・特任講師，同・特任研究員，2020年より現職。



中尾 敏臣

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター 招へい教員

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

専門：高圧物性，超伝導

【略歴】

2019年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了，博士（理学），大阪大学国際共創大学院学位プログラム推進機構・特任助教，大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター・招へい教員（兼任），2019年より現職。



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 教授

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

専門：高圧物性，粉末 X 線回折，超伝導

【略歴】

1994年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了，理学（博士），日本学術振興会特別研究員，1996年大阪大学大学院基礎工学研究科・助手，2002年大阪大学大学院基礎工学研究科・講師，2003年大阪大学極限量子科学研究センター・教授，2014年より現職。

Pressure-induced high-temperature superconductivity in hydrogen compounds using synchrotron radiation

Mari EINAGA KYOKUGEN, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyamacho 1-3, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Masafumi SAKATA Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu city, Gifu, 501-1193, Japan

Harushige NAKAO KYOKUGEN, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyamacho 1-3, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Katsuya SHIMIZU KYOKUGEN, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyamacho 1-3, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Abstract The recent collaboration between theory and experiment has led to the discovery of high- T_c superconductive hydrogen dominant compounds under ultra-high pressure over one million atmospheres which can be attained by the recent advances in technology using diamond anvil cell. Although there are still various difficulties in measuring the physical properties of materials under ultra-high pressure, high-pressure is expected as an important parameter for development of novel functional materials and search for physical properties, which cannot be realized at ambient pressure. In this article, we review the recent our results and that of the foreign groups on the search for pressure-induced superconductivity in hydrogen compounds and the progress of the researches using synchrotron radiation of the synchrotron facilities in Japan and abroad.