

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19104009

研究課題名（和文）超高压下における元素の超伝導化の研究

研究課題名（英文）Superconductivity in elements under very high pressure

研究代表者

清水 克哉（SHIMIZU KATSUYA）

大阪大学・極限量子科学研究センター・教授

研究者番号：70283736

研究代表者の専門分野：超高压物理

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：超高压、超伝導、単体元素、高温超伝導、高密度

1. 研究計画の概要

物性研究において高圧力がもたらす効果は枚挙にいとまがない。物質内の原子間距離を直接的に操作しうる圧力は、結晶構造を変化させるのみならず、これに伴って物質の性質を大きく変える。金属化や超伝導化といった劇的な変化がよい例である。常圧力の条件下では超伝導にならない元素も圧力下で超伝導が発現している例がいくつも報告されている。圧力が誘起する量子相転移や、新物質・新機能の創成を目指して高圧下の物性研究が行われてきていた。超高压力が誘起する超伝導はその極限環境がエキゾチックと思われるが、ありふれた元素を舞台に起こる超伝導現象にこそ「超伝導」理解の本質があると考え、本研究計画を立案した。

高温超伝導の機構解明と室温超伝導の実現につながる物質設計の指針を得ることを目的として元素の超伝導化を追求する。未踏の超高压力下で室温超伝導が理論予測されている水素の金属化と超伝導化を究極の目標として、超高压力の発生と低温下での物性測定技術を開発して、元素における超伝導現象の普遍性や可能性を追求する。

2. 研究の進捗状況

未検出の超伝導元素、軽元素、比較的高い超伝導転移を示す金属元素の3群を中心にして、以下の(1)～(4)の項目において推進した。

(1)新超伝導元素探索

・ホウ素（アルファ型）の超伝導を世界で始めて発見した。160万気圧の超高压下で転移温度は約6ケルビンであり、これはベータ型と比較してやや高温であった。

・反強磁性体のユーロピウム（Eu）の圧力誘起超超

伝導を世界で始めて発見した。超伝導の転移温度の圧力依存性は正であった。

・カルシウムは160万気圧下で25ケルビンを超える超伝導転移温度を発生するが、その圧力域において新たな構造相転移を複数発見した。これらは理論グループの計算から予測した構造に一致した。

(2)高圧発生および測定技術開発

・集束イオンビーム（FIB）加工装置およびマニピュレータを導入し、試料の整形と測定電極のダイヤモンドアンビル先端への直接描画、ガスケットの上の試料室の整形をマイクロサイズで行うことを可能にし、超高压発生のため必須である微細化を達成した。

・SPring-8において軽元素のX線とラマン分光などの光学測定との同時測定を可能にし、高圧下固体水素において同時測定に成功した。他グループの先行実験を上回る圧力発生は達成しなかったが、より精度良い回折線の取得や温度制御に成功し、今後計画している電気抵抗や構造研究へ準備を完了した。

・多結晶ナノダイヤモンド（NPD）をアンビルとして使用して超高压力発生限界を探りおよそ200万気圧までの発生に成功し、アンビル先端の変形情報を得た。これまでにない大容量で100万気圧を超える高圧を達成した。

(3)超高压下の電子・結晶構造解析

・金属水素のモデルの一つとして注目する超高密度のリチウムにおいて、SPring-8の放射光X線を用いた結晶構造解析と電気抵抗測定を超高压・低温下で同時計測し、これにより約80万気圧以上で電気的性質が半導体へ変化することを発見した。（Nature誌に掲載）

(4)理論計算による物性予測と物質機能設計

・メタダイナミクスと第一原理計算を組み合

わせたシミュレーションを開発し、実験で発見したカルシウムの超高压下の複雑構造である IV 相および V 相の構造探索を行いそれぞれが螺旋変調構造、ジグザグ変調構造となることを明らかにした。

・実験で発見したカルシウムの V 相よりさらに高压の結晶構造と超伝導転移温度について第一原理電子状態計算によって予測し、VI、VII、さらに VIII 相の存在を発見した。これは、最新の実験の結果と非常に良く一致し計算精度の向上を示した。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

(理由) 元素の超伝導は着々と達成しているといえる。元素という物質の最も基本的で一般的にも馴染み深い対象に焦点を絞ったことに加え、超伝導という量子現象の極みを集中的に研究は他に例が無く、元素における超高密度状態を極限まで追求して得られた結果は、学術的な成果として、国内に限らず関連する研究分野に波及しているといえる。

4. 今後の研究の推進方策

計画通り磁性金属のマンガンやイッテルビウムなどを加えて遂行していく。金属水素が生成するとされる 450 万気圧を超える超高压の発生には至っていないが、以下のように金属水素の生成に出来る限り迫る計画である。静的圧縮法に加えて過渡的圧縮法の開発に着手し、懸念される温度上昇を回避する圧縮法開発に取り組む。また水素を多量に含む水素化物も研究対象に追加する。すなわち水素がすでに高密度に圧縮されて内包されていると考えることができ、単体水素の金属化に必要とされる圧力に比べて低い圧力で金属水素状の物性が期待できる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

K. Shimizu, M. Kaneshige, Y. Hashimoto, T. Nagatochi, H. Hyodo, K. Kimura, Superconductivity in alpha-Boron at Mbar Pressure, *Physica C* (2009), doi:10.1016/j.physc.2009.10.080(電子版)、査読有り

M. Debessai, T. Matsuoka, J. J. Hamlin, and J. S. Schilling, K. Shimizu, Pressure-Induced Superconducting State of Europium Metal at Low Temperatures, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 197002-1-4 (2009)、査読有り

T. Matsuoka & K. Shimizu, Direct observation of a pressure-induced

metal-to-semiconductor transition in lithium, *Nature* 458, 186-189 (2009)、査読有り

H. Fujihisa, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Yabuuchi, and Y. Gotoh, Crystal Structures of Calcium IV and V under High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 101, 095503-1-4 (2008)、査読有り

T. Matsuoka, M. Debessai, J. J. Hamlin, A. K. Gangopadhyay, J. S. Schilling, K. Shimizu, Pressure-Induced Superconductivity in CaLi₂, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 197003-1-4 (2008)、査読有り

[学会発表](計 29 件)

K. Shimizu, "High pressure induced superconductivity in light elements", The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 2009.9.10, Tokyo

T. Ishikawa, H. Nagara, K. Kusakabe, N. Suzuki, J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, "Review of High Pressure Phases of Calcium by the First-principles Calculation", Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 (2009.7.29, Tokyo)

清水克哉, "超高压を用いた物性解析と機能探索", 日本物理学会 第64回年次大会, 2009.3.27, 立教大学

K. Shimizu, M. Kaneshige, H. Hyodo, K. Kimura, "Electrical resistivity measurements of α -Boron at high pressure and low temperature", The 4th Asian Conference on High Pressure Research, 2008.10.14, Seoul

K. Shimizu, "Exploring higher T_c superconducting element", Gordon Conference on Research at High Pressures, 2008.8.1, Main, USA

[図書](計 1 件)

清水克哉, "超伝導ハンドブック 福山秀敏 秋光純編", 2009 年, 朝倉書店, 共著(担当 214~217 ページ)

[その他]

新聞掲載

日刊工業新聞 24 面「キラリ研究開発 41 回全ての物質が超伝導に? 超不思議な超高压の世界」2010.2.1(前編)2010.2.15(後編)
朝日新聞 17 面「高压低温で通電ストップ リチウムが半導体に変化」, 2009.4.7