

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03514

研究課題名（和文）超高圧力を用いた水素リッチな軽元素分子の新奇な結晶構造と超伝導の探索

研究課題名（英文）Investigation of novel crystal structure and superconductivity of hydrogen-rich molecule under ultra-high pressure

研究代表者

坂田 雅文（Sakata, Masafumi）

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：30378559

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：水素リッチな分子を出発物質として超高圧力下での超伝導発現を目指した研究を行った。その結果、常圧力下で水素結合を持つチオ尿素を160 GPa以上まで加圧することによって、超伝導と考えられる挙動が観測された。このことは、分子性物質から水素化物超伝導体を合成するためには、常圧力下での水素結合の存在が重要であることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、これまで不明であった分子性物質を出発物質とした超高圧力下での水素化物超伝導体の合成に対して、「水素結合」の重要性を示した。これは、今後の非金属元素の水素化物超伝導体研究において、重要な指針となると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Investigation for synthesis of hydride superconductor under ultra-high pressure was performed using hydrogen-rich molecule as starting material. As a result, superconducting behavior was observed on thiourea having N-H-S hydrogen bond in a crystal structure under the pressure above 160 GPa. It suggests that hydrogen bond in a starting material is important for synthesis of superconducting hydride under high pressure.

研究分野：高圧物性科学

キーワード：水素化物超伝導体 水素リッチな分子 超高圧物性

1. 研究開始当初の背景

電気抵抗がゼロとなる超伝導現象は、Kamerlingh Onnes によって液体ヘリウム温度下の水銀で初めて観測 (超伝導転移温度: $T_c = 4.2 \text{ K}$) されて以来、現在に至るまで、基礎・応用の両面で多くの研究者の興味を集めている。超伝導研究の中で、高い T_c を持つ超伝導体を発見することは、最も基本的な研究目的の一つである。これまで、電子 - 格子相互作用に基づく従来型 (conventional) 超伝導体では、20~30 K が上限であった。それに対して、1986 年から次々に開発された一連の銅酸化物超伝導体は、それまでの記録を一気に塗り替え、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Hg-1223) において、常圧下での T_c 最高値 133 K が報告された。この銅酸化物超伝導体の発現機構は電子 - 格子相互作用とは異なる強い電子相関による超伝導と考えられており、非従来型 (unconventional) 超伝導体と呼ばれている。この他、分子性 (有機) 超伝導体 (最高 $T_c = 38 \text{ K}$, 0.7 GPa, $\text{A15-C}_8\text{S}_3\text{C}_{60}$)、鉄系超伝導体 (最高 $T_c = 56 \text{ K}$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$) の超伝導体群が報告されてきた。これら二種類の超伝導体群も非従来型超伝導体であるが、Hg-1223 の T_c 最高値を超える超伝導体は発見されていなかった。

ドイツの Eremets の研究グループによって、硫化水素 (H_2S) が 150 GPa 以上の超高压下におくことにより $T_c = 203 \text{ K}$ の高温超伝導体となることが、超高压下の電気抵抗測定及び SQUID 磁化測定 (マイスナー効果) によって示された。Ashcroft は、固体金属水素の達成に必要な超高压力を低減させるために、高密度の水素を含む水素化合物を対象とする手法を提案したが、硫化水素の高温超伝導は、Ashcroft による提案とそれに続く理論計算研究による予測が、実験的に立証された初めての例である。

その後、この高温超伝導がどのような結晶構造によって発現しているかについて理論計算や実験から示された。報告された $T_c = 203 \text{ K}$ の高温超伝導は、 H_2S 組成を維持したままでは説明できず、水素 : 硫黄組成比の異なる硫黄水素化合物が超高压力下で生成することが鍵になると予測された。その結果、 H_2S は $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ の分子解離を起こし、超高压力下で H_3S 組成を持つ硫黄水素化合物が生成すると考えられた。100 GPa を超える圧力領域では、三方晶 (Trigonal) と体心立方 (bcc) の二つの結晶構造が予測された。このうち bcc 構造から 190~200 K の高い T_c が計算され、これが硫化水素高温超伝導相の結晶構造ではないかと予測された。これに対して、申請者の研究グループは Eremets らと共同で硫化水素高温超伝導相の結晶構造を放射光粉末 X 線回折実験により検討した。その結果、理論計算によって予想された H_3S の bcc 構造 (bcc- H_3S) が実際に超高压下で形成されていることを明らかにした。bcc- H_3S では水素と硫黄が化学結合によって格子を形成しており、それによって水素の特性を反映した高温超伝導が実現したと言える。

bcc- H_3S 高温超伝導体の発見以降、超高压力下で安定化する高密度水素化合物超伝導体の探索が進められていたが、理論予測による候補物質は多岐にわたるものの、その合成手法はまだ確立されておらず、試行錯誤が必要であった。そのため、金属元素と水素の単純な 2 元系水素化合物に対する研究が主に行われていた。一方、非金属元素の水素化合物については、bcc- H_3S がほぼ唯一の高温超伝導体の例であった。

2. 研究の目的

本研究では、水素を多く含む (水素リッチな) 分子を出発物質として、超高压力下での超伝導体合成を目指した。これによって、硫化水素において観測された超高压力下での分子解離・再構成による新奇構造の形成とそれによる高温超伝導などの新たな物性発現が、他の軽元素を含む水素リッチな分子において達成されるのかを明らかにし、水素 - 軽元素系において、「水素の特性を十分に発現する新しい結晶構造を作れるか」「より高い T_c を実現できるか」「より低圧力下で超伝導を発現できるか」を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

硫黄を含む水素リッチな分子としてジチアン ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$) とチオ尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) を選択し、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による 100 GPa を超える超高压力下での電気抵抗測定と放射光粉末 X 線回折測定を行った。電気抵抗測定により、超高压力下での導電性・超伝導性の観測、粉末 X 線回折測定により、超高压力下での構造変化と超伝導体の構造決定を試みた。

4. 研究成果

水素 - 炭素 - 硫黄系分子であるジチアン ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$) に対して 160 GPa までの加圧実験を行った。粉末 X 線回折測定の結果から、ジチアンが常圧下とは異なる結晶構造へ変化するとともに、高圧力の印加によって、常圧の透明色から赤色化することを確認した。さらに、電気抵抗は 163 GPa で 1 k Ω まで減少した。しかしながら、金属化・超伝導体化は観測されなかった。超高压力下での構造変化を H_2S と比較すると、 H_2S では室温下では 20~30 GPa で分子解離が起こることが報告されている (同程度の圧力で黒色化も観測される)。これに対してジチアンは、同程度の圧力では透明なままであり、分子解離などの構造の大きな変化は起こらなかったと考えられる。すなわち、 H_2S と比べてジチアンは圧力に対して安定であることを示唆している。この原因として、

H₂S は比較的低い圧力下で、硫黄 - 水素間の水素結合と共有結合による硫黄 - 水素 - 硫黄のネットワークが形成されるが、ジチアンでは水素は炭素と共有結合しており、水素結合と共有結合による硫黄と水素のネットワークを形成しにくいことが考えられた。この結果から、単純に水素を多く含む分子を対象とするだけでなく、水素結合に着目して出発物質を選択することとした。

チオ尿素 (NH₂)₂CS) は、常圧力下で窒素 - 水素 - 硫黄の水素結合を形成しており、これを前駆構造として、超高压力下で水素を含むネットワークを形成できるのではないかと考えた。本試料に対して、180 GPa までの加圧実験を行った。粉末 X 線回折の結果からは約 10 GPa まではチオ尿素の分子構造が維持されていることが分かった。一方、50 GPa 以上の高压力下ではチオ尿素からの回折線が消失し、分子解離が起こったことが示唆された。室温の電気抵抗値は常圧では完全な絶縁体であったが、加圧とともに抵抗値の減少が見られ、100 GPa では数 k Ω となり、180 GPa の高压力下では 100 Ω 以下まで低下した。さらに、180 GPa での電気抵抗の温度依存性は金属的であり、さらに 30 から 40 K 付近で電気抵抗の落ちが観測された。この電気抵抗の落ちが超伝導転移によるものであるとすると、単体硫黄 (約 20 K) よりも高い T_c を持つ新規超伝導相が高压力下で生じた可能性が示唆された。さらに、磁場下での電気抵抗測定によって、この電気抵抗の落ちが磁場によって低温側にシフトすることを確認した。これによって、この電気抵抗の落ちが超伝導転移によるものであることが示唆された。しかしながら、この超伝導体の結晶構造を決定するために放射光粉末 X 線回折実験を多数回行ったが、構造決定には至らなかった。また、高压力下での高压力下でのチオ尿素の構造変化を検討するために、ラマン分光測定を行った。常圧から 20 GPa 弱までの測定を行い、この圧力領域で水素結合の対称化は起こっていないことを明らかにした。

本研究期間を通して、水素リッチな分子を出発物質として新たな水素化物超伝導体を作製することを目的として研究を進め、上記の通り超伝導を示唆する挙動を観測するに至った。これは出発物質における水素結合に着目した結果であったが、現時点で新たな超伝導体の構造を同定するには至っていないため、期間終了後は、構造同定に注力することとしている。また、本研究で得られた合成指針を基に、他の水素リッチ分子を対象とした実験を進めることとしている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂田雅文、城所聡一、中村大斗、中本有紀、清水克哉、河口沙織、平尾直久、大石泰生
2. 発表標題 水素リッチ分子1,3-ジチアンの高圧力下の構造変化と導電性
3. 学会等名 第59回高圧討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------