

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14659

研究課題名（和文）カルコゲン水素化合物の圧力誘起高温超伝導の探索

研究課題名（英文）Search for Pressure-Induced Superconductivity in Chalcogen Hydrides

研究代表者

榮永 茉莉（EINAGA, Mari）

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：70709899

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、新たな高温超伝導体を見出すことを目的に、硫黄と同族のカルコゲンであるセレンの水素化合物の合成と物性測定による超伝導探索を行った。圧力発生装置であるダイヤモンドアンビルセル内に封入した単体セレンと水素に赤外レーザーを入射することで水素化セレンを高温高圧合成し、圧力誘起分子解離を防ぐため低温で150 GPaまで加圧した。この圧力で電気抵抗の温度依存性を測定したところ、30 K、20 K付近に抵抗値の急峻な減少が見られた。この合成試料の結晶構造は明らかではないが、電気抵抗の減少は低温加圧で得られる硫化水素のlow-Tc相に相当する、セレン水素化合物の超伝導相を観測したものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の水素化合物における高温超伝導の発見により、金属水素や水素化合物における室温超伝導体への期待や興味は社会的・学術的にも高まっている。多くの理論グループにより硫化水素や他の水素化物の圧力誘起超伝導の予測が行われているものの、超高圧下実験の特殊性、特に電子輸送特性測定の高難しさから実験的な超伝導観測に関する報告は、世界においても少ない。その中でも本研究は、硫黄と同族のセレンの水素化物の研究によって、この系の超伝導機構の体系的な理解を進めるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, for the aim of finding new high-temperature superconductors, we have synthesized hydride of selenium, which is one of chalcogen as well as sulfur, and searched for its superconductivity. Selenium hydride was synthesized under high temperature and high pressure by injection infrared laser into selenium and hydrogen loaded in diamond anvil cell, and then, pressurized up to 150 GPa at low temperature to prevent pressure-induced molecular dissociation near room temperature. At this pressure, temperature dependence of electrical resistance shows sharp drops in resistance at around 30 K and 20 K. Although the crystal structure of the synthesized sample is not decided, the decrease in resistance might be caused superconducting transition of selenium hydride, which can correspond to the low-Tc phase of sulfur hydride obtained by low temperature compression.

研究分野：高圧科学

キーワード：圧力誘起超伝導 水素化合物 高温高圧合成 放射光粉末X線回折

## 1. 研究開始当初の背景

高圧下で発現する様々な物性の中でも、水素は400万気圧(約400 GPa)を超える超高压下で金属化し、室温超伝導体となることが理論的に予測されているが、その金属化圧力は400 GPa以上という超高压力のため、未だ実現されていない。近年、単体水素は多くの相転移が発見され、固体金属水素の実現に迫る道程として活発に研究されている。単体金属水素の探索の一方で、水素を多く含む物質(水素化合物)であれば、より低圧力で高い超伝導の発現が理論的に予測された[1]。その中で、2015年にEremetsのグループは、硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )において150万気圧(150 GPa)の高圧下で203 K (-70°C) もの高い $T_c$ を報告し、さらに、硫化重水素の $T_c$ の同位体効果により、この超伝導がBCS理論で説明できる従来型超伝導体であるとした[2]。いくつか理論グループから高圧力下の結晶構造が提案され、 $\text{H}_2\text{S}$ を加圧すると水素比率が大きい $\text{H}_3\text{S}$ へと分子解離を起し、その高い $T_c$ は立方晶構造の $\text{H}_3\text{S}$ で実現する金属水素に起因することが示唆された。我々はEremetsらと協力し、電気抵抗測定と放射光X線回折実験の硫化水素の高温超伝導相の結晶構造が立方晶構造の $\text{H}_3\text{S}$ であることを明らかにした[3]。

硫化水素の高温超伝導の発見を受けて、他の水素化合物の合成による、より高い $T_c$ を目指した研究が加速している。硫化水素の後、Eremetsらによりリン水素化物 $\text{PH}_3$ の圧力誘起超伝導がarXivに報告されており、申請者の所属グループでも、単体水素と硫黄から高温高压で硫化水素の高温超伝導相(high- $T_c$ 相)を直接的な合成の研究を行っている。圧力誘起超伝導の探索においては理論研究が先行しており、 $\text{LiH}_6$ 、 $\text{CaH}_6$ 、 $\text{YH}_6$ や $\text{UH}_8$ などで液体窒素温度を優に超える $T_c$ を持つ様々な水素化合物が提案されている。しかし、実験的にはこれらの合成の報告はなく、電気抵抗測定などの直接的な物性測定は殆どなされていなかった。しかしながら、2019年に入り、Eremets、Hemleyらのグループがランタン水素化物( $\text{LaH}_x$ )を高温高压下で合成し、それぞれが $T_c \sim 215$  K、ゼロ抵抗は観測されていないものの電気抵抗のドロップを超伝導として $T_c^{\text{onset}} \sim 260$  KをarXivへ報告し、高圧下水素化物における高温超伝導の探索が激化しているという背景がある。

[1] N. W. Ashcroft, PRL, **92** (2004) 187002.

[2] A. P. Drozdov *et al.*, Nature, **525** (2015) 73.

[3] M. Einaga *et al.*, Nature Physics, **12** (2015) 835.

## 2. 研究の目的

本研究では水素化物における新奇超伝導体の機構解明と、より高い $T_c$ の発見を目指し、硫黄と同族のカルコゲン水素化物の超伝導の体系的な理解を目的として、その生成過程や圧力-温度相図の決定や圧力誘起超伝導の探索を行う。すなわち、超高压と低温・高温における物性測定、結晶構造解析を加えた複合実験を行い、室温超伝導体の実現を目指した研究を推進する。

## 3. 研究の方法

高圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。DACは金属板(ガスケット)に開けた穴を試料室とし、ダイヤモンドアンビルで挟み込んで加圧する。水素は常温常圧で気体のため、充填には既設の冷凍機を用いて試料とともに密閉して冷却・液化して封入した。もしくは、物質・材料研究機構の中野智志氏との共同研究により、高圧水素ガス設備を使用した充填を試みた。水素の圧縮率による試料室の変形に耐えられるように、電極はアンビル上に既設のイオンスパッタリング装置で描画され、白金箔を経由してセル外に取り出される。ガスケット-電極間の絶縁層としてはこれまでと同様に水素化合物との化学的な反応性の少ない物質を選んだ。

試料となるガス状の第16族水素化物 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ などは購入可能ではあるが、反応性が高く有毒で可燃性があるなど、取り扱いが非常に困難である。そのため、本研究では単体セレンと水素からこれらの水素化物をDAC内で赤外レーザーを用いて加熱することによりセレン水素化合物の合成を行った。水素化合物の合成パスは①単体元素と水素を室温で目的の圧力(セレンであれば $P \sim 150$  GPa)まで加圧したのち、レーザー加熱を行う方法と、②低圧においてレーザー加熱で合成を行った後、目的の圧力まで低温で加圧する方法がある。方法②では、セレン水素化物は硫化水素と同様に、光化学的に不安定であるため、室温で加圧すると分子解離する可能性があ

るため、合成後に 100 K 以下の低温下で加圧する。セレン水素化合物の超伝導相の合成の圧力-温度パスは不明であるため、どちらの方法でも合成を試みた。

充填後の低温加圧、試料の高温合成および電気抵抗測定、X 線回折 (XRD) 実験は加熱用レーザーが使用でき、さらに高輝度の放射光 X 線を直径 2  $\mu\text{m}$  まで絞ることのできる SPring-8 の高圧専用ビームライン BL10XU での実験を行った。

#### 4. 研究成果

##### 1) 電極を導入した DAC への高密度水素ガスの封入

まず、水素の DAC 内に充填するための最適条件を決定した。前述の通り、DAC を用いた電気抵抗測定では、この金属板と電極の間に電氣的絶縁をとるための絶縁層を設置し、この層にあけた穴を試料室とするが、試料である水素は全元素中で最も小さく、物質に容易に侵入する。そのため、この試料室への液体水素や水素ガスの充填・保持が極めて難しい。初年度のほとんどは絶縁層の素材や厚み・試料室の穴径、充填手順などの水素封止の最適条件の模索に費やし、充填条件をほぼ決定できた。

##### 2) セレン水素化合物の合成と超伝導探索

前述の通り、次の 2 つの合成パスについて、セレン水素化合物の合成条件を模索した; ①120 GPa まで加圧後、レーザー加熱を行う。②低圧でレーザー加熱による合成を行った後、低温で 150 GPa まで加圧する。

① DAC への水素充填後、100 GPa 付近まで加圧をおこなった。アンビルにクラックが入ったため、120 GPa で加圧を断念し、この圧力で 1500 K 程度まで加熱をおこなったところ、試料の XRD パターンが変化した。そこで、室温から 10 K までの電気抵抗の温度依存性の測定を行ったが、超伝導転移は観測されなかった。理論計算によれば、high- $T_c$  相である  $\text{H}_3\text{Se}$  は 150 GPa 以上で安定であると予測されており、合成後得られた XRD パターンは予測されていたセレン水素化合物の high- $T_c$  相にあたる結晶構造では説明できないことから、本実験パスの加熱圧力である 120 GPa では目的の  $\text{H}_3\text{Se}$ 、または超伝導を示す他の組成比のセレン水素化合物は合成できなかったと結論付けた。

② DAC への水素充填後、1.5 GPa においてレーザー加熱を行い、水素化セレンを合成した。その後、50 K で 150 GPa まで加圧し、圧力 150 GPa において 50 K 以下にさらに 8 K まで冷却し、電気抵抗の温度依存性を測定した。その結果、ゼロ抵抗は観測されなかったものの、30 K、20 K 付近にそれぞれ抵抗値の急峻な減少が見られた。その後、室温まで試料を昇温し、再度冷却すると、30 K 付近のドロップは消え、20 K 付近のドロップのみが観測された。硫化水素の低温加圧で得られる low- $T_c$  相も、室温まで加熱すると消失し、high- $T_c$  相へと相転移することが知られている[2]。そのため、この焼失した 30 K の抵抗のドロップもセレン水素化合物の low- $T_c$  相に相当するものではないかと考えられる。この合成された試料の XRD パターンは解析中であり、high- $T_c$  相では説明できず、結晶構造は明らかではない。しかし、本実験パスでは目的の high- $T_c$  相に相当する X 線回折線や、予測されていた  $T_c$  ( $T_c \sim 116$  K, 150 GPa [4]) を得ることはできなかったことから、さらに高い圧力でレーザー加熱を行い、 $\text{H}_3\text{Se}$  の合成を行う必要があると考えられる。

[4] S. Zhang *et al.*, Scientific Reports **5**, 15433 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 榮永茉莉
2. 発表標題 高压下での水素化物創成と構造解析
3. 学会等名 第50回SPring-8先端利用技術ワークショップ: 室温超伝導への道筋とSPring-8での水素化物研究 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mari EINAGA
2. 発表標題 Search for Superconductivity of Hydrides synthesized under High Pressure and High Temperature
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田大知, 榮永茉莉, 坂田雅文, 清水克哉, 河口沙織, 平尾直久, 大石泰生
2. 発表標題 セレン水素化物の高圧合成と超伝導探索
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榮永茉莉
2. 発表標題 水素化合物の超高圧下の結晶構造と超伝導の実験的研究
3. 学会等名 第61回高圧討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田大知, 榮永茉莉, 清水克哉, 中野智志, 河口沙織, 平尾直久, 大石泰生
2. 発表標題 セレン水素化物の高圧合成と超伝導探索II
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020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