

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	全元素の超伝導化
研究機関・ 部局・職名	大阪大学・極限量子科学研究センター・教授
氏名	清水 克哉

1. 当該年度の研究目的

<p>前年度から引き続き、以下の元素において目標を設定した。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・水素: 室温金属相のみならず高温金属相の研究を行い、金属状態実現および超伝導化を探索する。</li> <li>・酸素: 超伝導性をさらに高圧まで探索し、その超伝導相の構造を明らかにする。</li> <li>・金: 微量なインジウムとの合金の超伝導の圧力効果を研究し純金の超伝導の可能性を追求する。</li> <li>・鉄: 構造相転移近傍の超伝導発現領域の結晶および磁気構造を明らかにする。</li> <li>・炭素: 低温加圧したグラファイトおよびカーボンナノチューブに超伝導を探索する。</li> </ul> <p>さらにこれらにより、全研究期間で明らかになった元素の超伝導における知見を公表する。</p>
--

2. 研究の実施状況

<p>目標に設定した項目毎に状況を以下に述べる。</p> <p>・水素 圧力下で実現すると予想される水素の金属状態の生成を目指して、水素の加圧、Raman 散乱及び X 線回折測定による構造物性変化の測定を行った。昨年度に引き続き、実験的困難を克服するための技術開発を行い、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)を用いた流体金属水素の生成とその安定領域を明らかにすることを目指した。低温にて液化した水素をダイヤモンドアンビルセル中に封入した。通常、室温では 20-30 GPa 程度の圧力を加えると水素がアンビル内部へ侵入しアンビルが破壊されるが、アンビルの表面にチタンを成膜することにより水素のアンビルへの侵入を防ぎ、室温下においても安定した加圧を行うことが可能にした。試料室の収縮を最小限に抑えるため、厚さ 10 μm 程度の非常に薄いガスケットを用い、さらに試料室に NaCl の壁を作ることで水素のガスケットへの侵入や反応を防ぐことに成功した。加熱レーザーの吸収材として試料室内に金箔を封入し、輻射光のスペクトルから温度を決定し温度とレーザー出力の関係を調べたところ、出力に対し温度の上昇が抑えられる現象が見られた。これは流体金属水素の生成による水素の熱伝導率の上昇、転移熱、反射率の変化に起因すると考えられ、さらに試料のレーザー吸収率の変化が見られた温度圧力条件は理論計算や高圧実験によって予想されている流体水素の流体-流体金属転移境界とよい一致を示した。すなわち、流体水素から流体金属水素の生成を捉えたと考えられる。</p> <p>第一原理遺伝的アルゴリズムを使用して、固体水素金属相の構造探索を行ったところ、これまでの理論的研究で予測されている <math>A_1/amd</math> 構造からわずかに歪んだ <math>Fddd</math> 構造が金属相として出現することを予測した。ゼロ点振動エネルギーを考慮すると <math>Fddd</math> が更なる安定化を示すことも明らかになった。</p>
---

・酸素 固体酸素は低圧領域では二原子分子が周期的に並んだ結晶構造をとるが、圧力を加えていくとおよそ 10 GPa において磁性が消滅し、4 つの酸素分子にて構成されるクラスターが周期的に並んだ結晶構造が出現する( $\epsilon$  相) とされる。およそ 96 GPa において新たな結晶構造が出現し、分子性を保ったまま絶縁体から金属への転移が起こり ( $\zeta$  相)、0.6 K 以下では超伝導状態に転移する。しかし、 $\zeta$  相の結晶構造、超伝導特性に関しては不明な点が多く、今年度は、X 線回折実験、電気抵抗測定に加えて第一原理計算による超伝導計算を行い、高圧力下における固体酸素の物性を追求した。SPring-8 において X 線回折測定を行い、100 K において少なくとも 165 GPa までは  $\zeta$  相が保持されることを確認した。第一原理計算により、室温においても、229 GPa までは  $\zeta$  相が安定であることが分かった。 $\epsilon$ - $\zeta$  転移が起きる圧力は、100 K においても室温と同程度の圧力であることも確認した。さらにこれまで予想されていた結晶構造より安定な構造を発見し、これは実験結果をよく再現した。超伝導転移温度を見積もったところ、およそ 3-4 K の転移温度が予測できた。これは実験値とオーダーは一致したが圧力依存性は再現できていない。今後より詳細な計算及び実験が必要である。

・金 48 種類の積層構造間でギブスの自由エネルギーを比較して高圧力下及び有限温度下における安定構造の理論的探索を試みた。有限温度下におけるエントロピー効果はフォノンの自由エネルギーを計算することで考慮した。その結果、400 K 以上では 600 GPa 付近でABC積層(fcc)からAB積層(hcp)へ相転移するが、それよりも低温領域では ABC (fcc)→ABCACB→ABAC→AB (hcp) のような段階的な積層変化を示すことを予測した。また、インジウムとの合金化によって電子-フォノン結合が強められ、12.5 at.%のインジウムを含む系では超伝導転移温度が 0.04  $\mu$ K から 0.1 K まで上昇することを理論的に明らかにした。

・鉄および炭素は今年度の実施にいたらなかった。

#### 予定以外の項目

・金属水素化物 多くの金属は水素と水素化物を作ることが知られている。水素化は顕著な物性変化を誘起するため、金属格子中の水素は特異な環境におかれた水素の物性に大きく影響を受けているものと考えられる。例えば白金族のパラジウム(Pd)は単体では超伝導体でないが、水素化により転移温度が 10 K までの超伝導体になる。白金(Pt)は常温常圧下では安定で化合物を作りにくく、超伝導体でないことが知られている。しかし約 27 GPa の高圧力下では水素化物をつくるのが X 線回折測定で明らかになった。第一原理計算からは、白金水素化物(PtH<sub>x</sub>)は転移温度 25 K を持つ超伝導体であると予測されている。PtH<sub>x</sub> を高圧力下で合成し、低温高圧下における電気抵抗測定により超伝導状態を探索した。クライオスタット内で液化した水素内に DAC を入れて加圧することで、水素を試料空間内に封入した。水素は高圧力下で白金と反応し水素化物を作るいっぽうで圧力媒体も兼ねている。ガasket材はレニウムと押し固めたダイヤモンドパウダーまたは立方晶窒化ホウ素を用いた。加圧中 20 GPa 付近において電気抵抗が上昇する振る舞いが観測された。これは水素化に伴う散乱の増加によるものと考えられる。冷却すると、5 K 付近で電気抵抗が急激に減少する振る舞いが観測された。ゼロ抵抗には達していないが、白金水素化物の超伝導現象の可能性を示した。

・カリウム 低温・高圧下での粉末 X 線回折測定を行った結果、周期表上で隣接するアルカリ土類金属元素において高い超伝導転移温度を示す高圧相に特徴的な構造であるホスト-ゲスト構造が、カリウムにおいては K-III 相において見られるが、低温下では、K-III 相の存在する圧力領域が常温よりも高圧側に広がっていることが分かり、さらに、K-III 相の高圧側に回折線が観測されない領域(Amorphous-like 領域)が存在することが分かった。

・アンビルの最適化による超高圧発生研究 グラファイトからの直接変換焼結により得られる高純度多結

様式19 別紙1

晶ダイヤモンドは数十 nm の非常に微細なダイヤモンド粒子が介在物なしに強固に結合した組織を有し、単結晶ダイヤモンド(SCD)を凌駕する硬さを有することが明らかされている。この高純度ナノ多結晶ダイヤモンドは(NPD)劈開性もなく、非常に高い靱性を有する。この NPD と SCD をアンビルとした場合の比較検討を行った。先端キュレット径が 0.3mmφ 以上の比較的大きいアンビルでは NPD は SCD を使用する場合より約 1.5~2 倍の高い圧力を発生することが可能であるという結果を得ることができ NPD の優位性を明確にした。またアンビルのテーブル面にかかる張力の抑制を考慮した形状でさらに発生到達圧力 2.5 倍にまで更新することができた。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計9件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計7件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1 K. Shigemori, Y. Hironaka, H. Nagatomo, S. Fujioka, A. Sunahara, T. Kadono, H. Azechi, and <u>K. Shimizu</u> "Extremely high-pressure generation and compression with laser implosion plasmas", Appl. Phys. Lett. 102, 183501-3 (2013).</li> <li>2 A. Miyake, K. Kasano, T. Kagayama, <u>K. Shimizu</u>, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, T. Kimura, T. Ebihara, "Interplay between Charge and Magnetic Orderings in YbPd", J. Phys. Soc. Jpn. 82 084706-6 (2013)</li> <li>3 H. Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, <u>K. Shimizu</u>, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya, and Y. Gotoh, Phys. Rev. Lett. 110, 235501 (2013).</li> <li>4 R. Takahashi, T. Honda, A. Miyake, T. Kagayama, <u>K. Shimizu</u>, T. Ebihara, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, "Valence ordering in the intermediate-valence magnet YbPd", Phys. Rev. B 88, 054109-7 (2013)</li> <li>5 T. Ishikawa, K. Kato, M. Nomura, N. Suzuki, H. Nagara, and <u>K. Shimizu</u>, "Pressure-induced stacking sequence variations in gold from first principles", Phys. Rev. B 88, 214110 (2013).</li> <li>6 G. Fabbris, T. Matsuoka, J. Lim, J. R. L. Mardegan, <u>K. Shimizu</u>, D. Haskel, and J. S. Schilling "Different routes to pressure-induced volume collapse transitions in gadolinium and terbium metals", Phys. Rev. B 88, 245103 (2013)</li> <li>7 S. Tanaka, T. Kato, A. Miyake, T. Kagayama, <u>K. Shimizu</u>, S. W. Kim, S. Matsuishi and H. Hosono "Strong Enhancement of Superconductivity in Inorganic Electride 12CaO 7Al2O3:e-", J. Kor. Phys. Soc. 63, 3 , 477-480 (2012)</li> </ol> <p>(掲載済み一査読無し) 計0件</p> <p>(未掲載) 計2件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>8 M Einaga, A Ohmura, F Ishikawa, A Nakayama, Yuh Yamada, S Nakano, A Matsushita and <u>K Shimizu</u>, "Pressure-induced superconductivity in non-stoichiometric bismuth telluride Bi<sub>35</sub>Te<sub>65</sub>", Journal of Physics: Conference series, in press</li> <li>9 T. Ishikawa, N. Suzuki, and <u>K. Shimizu</u>, "Crystal structure searching by free energy surface trekking: application to carbon at 1 TPa" J. Phys.: Conf. Ser., in press</li> </ol>
<p>会議発表 計33件</p>	<p>専門家向け 計30件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>K. Shimizu</u>: "Transport measurement at high pressure" LEMSUPER Meeting (Kyoto, Japan, 4-5 April, 2013)</li> <li>2. <u>K. Shimizu</u>, T. Matsuoka, M. Sakata, Y. Nakamoto, T. Ishikawa, T. Kagayama: "All Elements Superconduct at High Pressure?", International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy (Awaji, Japan, 16-19 June, 2013)</li> <li>3. <u>K. Shimizu</u>, K. Kubota, T. Matsuoka, A. Miyake, M. Sakata, Y. Nakamoto, Y. Ohishi "Enhancement of Superconductivity of Beryllium at High Pressure" AIRAPT2013 (Seattle, USA, 7-12 July, 2013)</li> <li>4. T. Ishikawa, N. Suzuki, <u>K. Shimizu</u>, "Crystal Structure Searching by Free Energy Surface Trekking: Application to Carbon above 1 Tpa" AIRAPT2013 (Seattle, USA, 7-12 July, 2013)</li> <li>5. K. Ichimaru, K. Ohta, <u>K. Shimizu</u>, K. Ohgushi, K. Yamaura: "Observation of electrical and magnetic property of CaIrO<sub>3</sub> and CaRhO<sub>3</sub> post-perovskite by electrical resistivity measurement under high pressure" AIRAPT2013 (Seattle, USA, 7-12 July, 2013)</li> <li>6. K. Takahama, T. Matsuoka, <u>K. Shimizu</u>: "Pressure Effect on Superconductivity of Rhenium" AIRAPT2013 (Seattle, USA, 7-12 July, 2013)</li> <li>7. Y. Nakamoto, M. Sakata, H. Sumiya, K. Ohta, T. Matsuoka, <u>K. Shimizu</u>, T. Irfune, Y. Ohishi: "Diamond</li> </ol>

Anvils Using Nano-polycrystalline Diamonds for the High-pressure Generation” AIRAPT2013 (Seattle, USA, 7-12 July, 2013)

8. T. Ishikawa, T. Oda, N. Suzuki, K. Shimizu: “Reinvestigation on distorted-fcc phase in yttrium via ab-initio genetic algorithm technique” The European Research Group Meeting 2013 (EHPRG2013) (London, UK, 1-6 September, 2013)
9. K. Shimizu, T. Nagatochi, K. Kimura, H. Hyodo: “Superconductivity of boron and related materials at very high pressure” CECAM Workshop “Modeling the Physical Properties of Clustering Crystal” (Lausanne, Switzerland, 4-6 November, 2013)
10. K. Shimizu: “International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics” International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics (Okayama, 9-11 December, 2013)
11. K. Shimizu, K. Ohta, K. Ichimaru, T. Matsuoka, Y. Ohishi, N. Hirao: “Phase transition in liquid hydrogen at high pressure and temperature” March Meeting of The American Physical Society (Denver, USA, 3-7 March, 2014)
12. M. Eigana, T. Kagayama, K. Shimizu, A. Ohmura, Y. Yamada: “Pressure-induced superconductivity in n-type bismuth telluride” March Meeting of The American Physical Society (Denver, USA, 3-7 March, 2014)
13. 清水克哉: “超伝導元素の極限環境における構造物性” SPring-8シンポジウム 2013 (京都府宇治市, 2013年9月7日~8日)
14. 清水克哉: “過渡的圧縮による炭素の金属相の探索” NEXT program / JSPS Grants-in-Aid for Scientific Program 25800195 共同セミナー 一極限環境下の物質科学一(岐阜県岐阜市, 2013年9月30日)
15. 石河孝洋, 長柄一誠, 小田竜樹, 鈴木直, 清水克哉: “遺伝的アルゴリズムによる固体水素金属相の結晶構造探索” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
16. 加賀山朋子・Nguyen Huyen, 大石泰生, 清水克哉, 久保園芳博: “芳香族有機分子におけるアルカリ金属の圧力ドーピングと超伝導” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
17. 高濱和嗣, 松岡岳洋, 清水克哉, 平尾直久, 大石泰生: “白金水素化物の超伝導探索” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
18. 太田健二, 市丸孝太, 松岡岳洋・清水克哉・大石泰生・平尾直久: “高温高圧下における金属水素流体の安定領域の決定” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
19. 中本有紀, 藤久裕司, 石河孝洋, 太田健二, 市丸孝太, 林由馬, 清水克哉, 大石泰生: “高圧下における臭素の構造相転移” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
20. 榮永茉莉, 加賀山朋子・清水克哉, 大村彩子, 中山敦子, 石川文洋, 山田裕, 中野智志, 松下明行: “非化学量論組成Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>における超伝導転移温度の圧力効果” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
21. 貝出直大, 清水克哉, 岡部博孝, 磯部雅朗, 秋光純: “Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>の高圧力下における金属化探索” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
22. 佳山周永, 田中茂揮, 加賀山朋子, 清水克哉, 仲村愛, 辺土正人, 仲間隆男, 大貫惇睦: “高圧力下におけるEu化合物の電気抵抗” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
23. 向健太, 石河孝洋, 中本有紀, 清水克哉, 大石泰生: “固体酸素と相の超伝導と結晶構造” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
24. 市丸孝太, 太田健二, 松岡岳洋, 清水克哉, 平尾直久, 大石泰生: “水素の高圧実験のための技術開発” 第54回日本高圧力学会(新潟県新潟市, 2013年11月14日~16日)
25. 清水克哉: “軽元素高温超伝導探索—ベリリウムの超伝導” 第13回琉球大学研究会(沖縄県西原郡, 12月14日~15日)
26. 清水克哉, 松岡岳洋, 石河孝洋, 坂田雅文, 太田健二, 中本有紀, 大石泰生: “全元素の超電導化に向けて” 第69回日本物理学会春季大会(神奈川県平塚市, 2014年3月26日~29日)
27. 石河孝洋, 長柄一誠, 小田竜樹, 鈴木直, 清水克哉: “第一原理計算から見た固体水素金属相の結晶構造と超伝導” 第69回日本物理学会春季大会(神奈川県平塚市, 2014年3月26日~29日)
28. 浅野正行, 石河孝洋, 小幡正雄, 鈴木直, 小田竜樹, 清水克哉: “固体アルゴンの圧力誘起構造相転移と金属化に関する第一原理的研究” 第69回日本物理学会春季大会(神奈川県平塚市, 2014年3月26日~29日)
29. 木村優介, 石河孝洋, 鈴木直, 清水克哉: “第一原理計算による銅の圧力誘起積層変化” 第69回日本物理学会春季大会(神奈川県平塚市, 2014年3月26日~29日)
30. 榮永茉莉, 加賀山朋子, 清水克哉, 大村彩子, 山田裕: “n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の圧力誘起超伝導” 第69回日本物理学会春季大会(神奈川県平塚市, 2014年3月26日~29日)

様式19 別紙1

	<p>一般向け 計3件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 清水克哉:“超伝導はフツー？極限な物質をみてみよう！” 夢ナビ講師 2013年10月19日(福岡西日本総合展示場)</li> <li>2. 清水克哉:“No Pressure, No Life ~圧力で世界はこんなに変わる” アカデミックッキング講師 2013年10月24日(大阪府豊中市)</li> <li>3. 清水克哉:“超伝導はフツー？極限な物質をみてみよう！” 夢ナビ講師 2013年11月9日(ツインメッセ静岡)</li> </ol>
図書	
計0件	
産業財産権 出願・取得状況	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
計0件	
Webページ (URL)	<p>大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム  <a href="http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next">http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next</a>            大阪大学大型教育研究プロジェクト支援室・最先端・次世代研究開発支援プログラム  <a href="http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html">http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html</a>            大阪大学極限量子科学研究センター清水研究室  <a href="http://www.hpr.cqst.osaka-u.ac.jp/">http://www.hpr.cqst.osaka-u.ac.jp/</a></p>
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>・大学祭(5月3日および11月2日)において、「超高压・極低温の世界へようこそ」と題して、研究室公開を行った。参加者は近隣の一般の方から小中高大学生の約20名。高圧力を使ったデモンストレーションとプログラムを紹介した。</p> <p>・高校生を対象とした進学セミナー「夢ナビライブ」講師を10月 福岡西日本総合展示場および11月ツインメッセ静岡にて行い、本研究課題を含めた物性物理学について講義を行った。参加者はそれぞれ100名程度。</p> <p>・アカデミックッキングと称する講演を、料理教室に参加する一般の方に行い、本研究に関する元素や圧力に関する講義「No Pressure, No Life ~圧力で世界はこんなに変わる」を行った。参加者25名。</p>
新聞・一般雑誌等掲載	
計0件	
その他	

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計) (単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	129,000,000	99,900,000	29,100,000	0	0
間接経費	38,700,000	29,970,000	8,730,000	0	0
合計	167,700,000	129,870,000	37,830,000	0	0

2. 当該年度の収支状況 (単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	0	29,100,000	0	29,100,000	29,100,000	0	0
間接経費	18,461,351	8,730,000	0	27,191,351	27,191,351	0	0
合計	18,461,351	37,830,000	0	56,291,351	56,291,351	0	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	17,585,712	SHアンビル各種、ミリングプロ、クラスタエレメン
旅費	2,756,131	研究成果発表旅費(京都大学、岐阜大学)等
謝金・人件費等	5,428,279	特任研究員人件費
その他	3,329,878	実験装置修理、低温センター利用料、学会参加 登録費、論文掲載料等
直接経費計	29,100,000	
間接経費計	27,191,351	
合計	56,291,351	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
SHアンビル	B-0075033520 1 個 外4点	1	1,281,000	1,281,000	2013/4/30	大阪大学
SHアンビル	B-0120363520 4 個 外1点	1	2,058,000	2,058,000	2013/6/10	大阪大学
クラスタエレメント	TS3DR1- E510(28)L- 99a/DP/M640	2	697,410	1,394,820	2013/11/18	大阪大学
クランプ加圧式ダイヤモ ンドアンビルセル	CDAC-048-27 超硬ベースなし	1	682,500	682,500	2013/11/21	大阪大学
ミリングプロ ミリングユニッ ト	MIL-1	1	900,375	900,375	2013/12/18	大阪大学