

酸素-水素系化合物における高温超伝導相の第一原理的探索

石河 孝 洋*

First-principles search for superconducting phase in oxygen-hydrogen system

Takahiro ISHIKAWA*

In 2015, superconductivity at 203 K was discovered in hydrogen sulfide at 155 GPa, and other hydrogen compounds are expected to have a potential of similar high critical temperature (T_c) superconductivity. In this study, I focused on hydrogen compounds of oxygen, a lighter chalcogen than sulfur, and explored the superconducting phases using first-principles calculations and genetic algorithm technique. I found a metallic HO_2 compound with an orthorhombic $Pnmm$ structure as a metastable phase. Calculated T_c value shows 4.97 K at 200 GPa, which is slightly enhanced from that of pure solid oxygen, 1.30 K, owing to inclusion of hydrogen. However, unlike sulfur-hydrogen system, oxygen-hydrogen system shows no high T_c superconductivity in pressure range of at least 200-500 GPa because the s -orbitals of hydrogen little participates to the electronic states at Fermi level.

1. 緒言

室温超伝導物質の探索は100年以上に渡って実験・理論の両面から行われている。金属水素化合物は水素の効果によってデバイ振動数や電子-フォノン相互作用が大きくなるため高温超伝導の有力な候補として考えられていた[1]。2015年にEremetsらは高圧力下における硫化水素(H_2S)の電気抵抗測定及び磁化率測定を行い、155 GPaまで圧縮すると203 Kで超伝導になることを発見した[2]。この超伝導転移温度(T_c)は銅酸化物で記録されたこれまでの最高値(164 K)をBCS理論で説明できる従来型超伝導の範疇で大きく塗り替えるため注目されている。出発物質の H_2S は加圧とともに H_5S_2 を経て H_3S へと分解し、超伝導性が増大すると考えられている[3]。そのため、他の水素化合物でも高圧力下では未知の化合物が出現して高温超伝導が誘起される可能性が高い。

本研究では硫黄と同じカルコゲンで、且つ軽量の酸素に注目した。酸素-水素系は硫黄-水素系よりも軽量となるため、 T_c を決定するパラメータのひとつであるデバイ振動数が高くなり、 T_c の更なる上昇が期待できる。超伝導相を探索するためにはまず金属相を見つける必要があるが、 H_2S の類似物質となる氷(H_2O)とそれよりも水素が豊富な化合物(H_xO_{1-x} , $0.6666 < x < 1$)についてはテラパスカル領域まで加圧しても金属化しないことがPickardらによって予測されている[4]。一方、 $x=0$ の固体酸素では96 GPaにおける α 相への相転移によって金属化し、0.6 Kで超伝導化することが高圧力下電気抵抗測定によって報告されている[5]。そこで本研究では、第一原理計算と組み合わせた遺伝的アルゴリズムによる結晶構造探索手法を用いて、 H_2O よりも酸素が豊富な化合物($0 < x < 0.6666$)における熱力学的に安定な高圧相をまずは決定し、その結果を踏まえて金属相及び超伝導相の理論的探索を行った。

2. 研究方法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算コードパッケージのQuantum ESPRESSO (QE) [6]に、我々が開発・応用を進めている遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測コードを組み合わせて50-1000 GPaの圧力下で結晶構造探索を実行した。水素化合物では零点振動の影響が大きくなるため、QEに実装されている密度汎関数摂動理論に基づくフォノン計算コードを使って零点振動エネルギーを計算し、それぞれの化合物の生成エンタルピー(H)を求めた。水素量 x に対して H をプロットし、その凸包から各圧力下における酸素-水素系の熱力学的に安定な化合物を決定した。得られた結晶構造を使って電子状態密度(DOS)を計算し、バンドギャップが閉じているかを確認した。金属状態をとる化合物については、QEのフォノン計算コードを使用して対数平均フォノン振動数 ω_{ln} と電子-フォノン結合定数 λ を求めて、Allen-Dyneの式[7]から T_c を計算した。有効遮蔽クーロン反発定数 μ^* は0.13を使用した。

2017年3月8日 受理

* 豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科附属極限科学センター

3. 結果と考察

1000 GPa までの圧力領域において x に対する H をプロットして凸包を調べたところ、 H_2O 以外では HO のみが 400 GPa 以上で熱力学的に安定な化合物として出現することが明らかになった。300、400、500 GPa の結果を図 1 に示す。 H_2O_2 分子が並んだ直方晶 $Pnca$ 構造となっており (図 1)、分子性が強いので 1000 GPa まで圧縮してもおよそ 2 eV のバンドギャップが保持され、 H_2O と同様に金属化が起こりにくい。一方、バンドギャップに注目して他の化合物を調べたところ、金属の中では HO_2 が最も安定な化合物となることが明らかになった。この結晶構造は直方晶 $Pnmm$ に属し、図 1 に示すように、H 原子を介して O_2 分子が連結した構造となっている。凸包を見ると熱力学的には不安定となるが、500 GPa で 0 ($x=0$) と HO を結ぶラインに 2.8 mRy/atom のところまで接近しており、また、少なくとも 200–500 GPa の圧力領域ではフォノンが安定となるため、準安定相として得られる可能性がある。

この $PnmmHO_2$ について計算した 400 GPa での DOS と、200–500 GPa における T_c 、 λ 、 ω_{in} の結果を図 2 に示す。加圧によって ω_{in} が増大するが、 λ が 0.46 から 0.39 まで減少する影響の方が大きいため T_c は 4.97 K から 2.17 K まで低下する。固体酸素における 200 GPa での計算結果 (図中の白記号) と比較すると、水素の効果によって ω_{in} は 1.67 倍、 λ は 1.14 倍に増大し、 T_c が 1.30 K から 4.97 K まで上昇する。硫黄-水素系の場合、水素の s 軌道 ($H(s)$) が Fermi 準位での電子状態に大きく寄与するために λ が増大し、高い T_c が引き起こされるが、図 2 から分かるように HO_2 では $H(s)$ が Fermi 準位にほとんど現れないため λ は酸素単体の値から大きく増大せず、硫黄-水素系で見られるような高温超伝導は得られないと考えられる。

4. 結言

遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測手法と第一原理電子状態計算手法を使って、酸素-水素系における金属相及び超伝導相の探索を試みた。生成エンタルピーの比較から 500 GPa 以上で $PbcaHO$ が熱力学的に安定な化合物として出現するが、 H_2O と同様に絶縁体となり、金属化にはテラパスカル領域までの加圧が必要となることが明らかになった。これに加えて、金属状態をとる $PnmmHO_2$ が準安定相として得られた。超伝導 T_c は 200–500 GPa の領域で 4.97–2.17 K となり、200 GPa では固体酸素での値よりも 3.67 K 上昇した。 $H(s)$ は Fermi 準位での電子状態にほとんど寄与しないため、硫黄-水素系で報告されたような高温超伝導は本研究で調べた領域では得られなかった。

REFERENCES

- (1) N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **92**, 187002 (2004).
- (2) A. P. Drozdov *et al.*, Nature **525**, 73 (2015).
- (3) T. Ishikawa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 23160 (2016).
- (4) C. J. Pickard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 245701 (2013).
- (5) K. Shimizu *et al.*, Nature **393**, 767 (1998).
- (6) P. Giannozzi *et al.*, J. Phys. Condens. Mat. **21**, 395502 (2009).
- (7) P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).

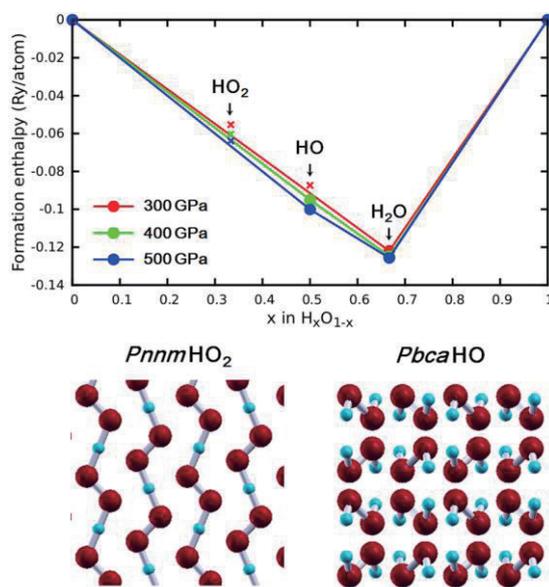


図 1. (上) 生成エンタルピーの比較。実線が凸包に対応する。(下) HO_2 及び HO の結晶構造。水素原子を小球、酸素原子を大球で表す。

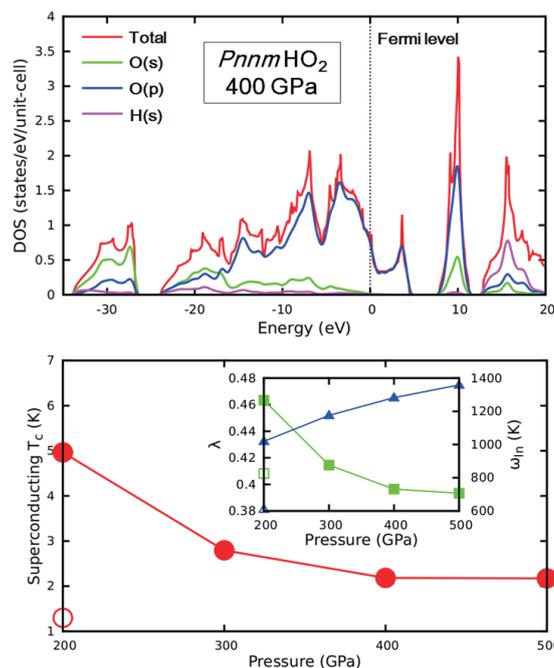


図 2. (上) 400 GPa における $PnmmHO_2$ の DOS。O(s)、O(p)、H(s) はそれぞれ酸素の s 軌道、酸素の p 軌道、水素の s 軌道を表す。(下) $PnmmHO_2$ における T_c (●)、 λ (■)、 ω_{in} (▲) の計算結果。○、□、△は 200 GPa における固体酸素の計算結果を示している。