

キャリアドーパダイヤモンドを配線として用いたダイヤモンドアンビルセルによる
高圧物性測定

物質・材料研究機構 松本凌・高野義彦

§1 はじめに

結晶構造は物質の物性を司る基本的なパラメータであり、その制御により様々な物質・材料研究が行われてきた。格子定数を変化させる手法として最も一般的な手法は、物質を構成する元素の一部を、異なるイオン半径の元素に置換することである。一方で多くの場合は固溶限界があるため、そもそも置換系を合成できるかどうかは自明ではなく、合成条件の探索に多くの労力を割く必要がある。圧力は、温度とともに物質の状態を決定する重要なパラメータであり、圧力印加装置を用いて外部から制御可能である。物質に高圧力を印加すると、格子定数や空間群が変化し、それに伴って少なからず物性が変化する。物質によっては、絶縁体が金属になる¹⁾、磁気転移が消失する²⁾、超伝導が発現する³⁾など劇的な物性変化が生じる。圧力印加による物性研究の特筆すべき点は、元素の種類は不変で結晶構造の変化だけをもたらすことであり「クリーン」な手法と言われている。また固溶限界などに縛られず、母物質から連続的に物性を変化させることができる点で優れる。高圧力下で試料を合成する高圧合成法は、常圧では得られない準安定物質を合成できる場合があり、物質探索のバリエーションが広がる魅力的な手法である⁴⁾。

一方で高圧力を用いた物性研究は、常圧で行われる実験に比べて多くの制約があり、難易度が高くなることが課題である。特に 20 GPa 以上の高圧力下での物性測定にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いることが多いが、試料空間は 200 μm 以下程度と小さく、実験に様々な不都合が生じる。物性研究分野での高圧合成は、20 GPa 以下ではマルチアンビルプレスやベルト型プレスで圧力を印加し、試料室内に設置したヒーターにより高温を発生させる手法を用いることが多い。それ以上の圧力では DAC 中の試料にレーザーを照射して加熱する方法が知られている。しかしながらいずれの手法でも、実験手順の煩雑さや均熱性などに課題を抱えており、多くのノウハウを必要とする。筆者らは高圧力実験特有の制約を少しずつ解消していくことで、より活発な物性研究が発展すると信じて装置開発を進めている。本稿では筆者らが開発した電極導入型 DAC⁵⁻⁸⁾の詳細を解説する。さらに開発した DAC を用いた超伝導研究の例として 200 GPa 級の圧力下で測定した硫黄水素化物の超伝導⁹⁾や、高圧合成した Sn_3S_4 ¹⁰⁾および In_3S_4 ¹¹⁾における超伝導の発見など最近の成果を紹介する。

§2 電極導入型ダイヤモンドアンビルセル

DAC は対向するダイヤモンドアンビルで試料を 2 方向から加圧する圧力発生装置である。キュレットと呼ばれるアンビル先端のフラット部の面積を極小にすることで、小さな荷重で大きな圧力を発生することができる。ダイヤモンドアンビルで試料を直接加圧すると、試料が変形してしまい圧力が印加されない。したがって試料は穴を空けた金属ガスケットに圧力伝達媒体とともに封入される。試料空間内の圧力は、試料と同封したルビー結晶の蛍光スペクトルの圧力シフトおよび、ダイヤモンドアンビルのラマンスペクトルの圧力シフトから決定できる^{12,13)}。圧力を印加しながら試料の電気抵抗を測定するためには、DAC の試料空間内にある極小の試料に 4 端子測定用の電極を取り付けなければならない^{14,15)}。汎用的なマルチアンビルプレスの圧力である 20 GP 以上を発生させる場合、キュレット部の直径は 400 μm 、ガスケットの穴は 200 μm 以下となるため、試料のサイズは 100 μm 程度である。ここに 4 端子電極を短絡させずに設置するには熟練した技術が必要である。また電極ごとアンビルで加圧するため、高圧力下でも配線が断線しない工夫も要求される。こういった問題から、DAC を用いた高圧力下電気抵抗測定の難易度が高いことが、高圧力下の物性研究における大きな課題であった。さらに DAC を用いて高压合成を行う場合、アンビルを透過してレーザーを試料に照射し、高温高压環境を作り出す手法がよく用いられる。一方でレーザー加熱法は均熱環境を作り出すのが難しく、試料の吸収率によって発生温度が大幅に変化する課題もある。特に試料と電極が接している場合は、これらが反応することで予期せぬ物質が合成されたり、X 線回折 (XRD) 法による結晶相同定の際に電極の信号が試料の回折線に重なってしまったりと、様々な問題が引き起こされる。

そこで我々は、より簡単に高圧力下電気抵抗測定や高压合成が行えるよう、DAC のアンビルにホウ素ドープダイヤモンド (BDD) から成る電極および加熱機構を微細加工した“電極導入型 DAC”を開発した^{5,8)}。ダイヤモンドは通常絶縁体であるが、化学気相成長 (CVD) 法を用いて高濃度にホウ素をドープすることで電気伝導性を発現する。BDD の物性の制御幅は広く、低濃度ドープすると p 型半導体に、高濃度ドープすると金属となり超伝導も発現する^{16,17)}。DAC の圧子はダイヤモンドであるため、CVD 法によってこれらの導電性を制御したダイヤモンドをエピタキシャル成長させることができる。第 1 図(a)に筆者らが開発した典型的な電極導入型 DAC の概略図を示す。高圧力を発生させるキュレット部には高濃度ドープにより金属化した BDD 電極が製膜されている。したがって、試料をキュレット部に設置して加圧するだけで、自動的に電極と試料が圧着し、電気抵抗測定を行うことができる。さらにアンビルの斜面部には、BDD から成るヒーターと温度計を設置しており、任意の圧力下で試料を加熱することができる。BDD 電極の利点は実験が簡便化するだけでなく、圧力下でも変形

しない点も挙げられる。これにより、実験中に電極が破断もしくは短絡することが無く、データの再現性と信頼性の向上に繋がる。また BDD 電極は再利用することができるため、DAC を減圧後にすぐさま次の試料に取り換えて実験を行える点も、研究効率の飛躍的な向上に貢献している。第 1 図(b)には実際にダイヤモンドアンビル上に微細加工した BDD 電極の光学顕微鏡写真を示す。電極パターンは自在であるため、図に示すような 6 端子電極を形成することで、4 端子法による電気抵抗測定に加えてホール測定によるキャリア密度の評価も行うことが可能である。また電極中心付近の試料と接触する部分以外から絶縁体ダイヤモンドを追加成長させることで、圧力印加時の金属ガスケットと BDD 電極の短絡を防ぐことができる⁷⁾。

第 1 図挿入位置

開発した電極導入型 DAC に関する疑問として①どの程度の圧力まで印加することが可能か？②超伝導体のゼロ抵抗状態を観測することは可能か？という質問をよくいただく。まず発生可能な圧力は、通常の DAC と同程度であり、アンビル先端の平坦部であるキュレットの直径で決まることを確認している。例えばキュレット径が 300 μm のアンビルを用いれば、100 GPa 程度まで発生し、かつ電気抵抗測定も行うことができる¹⁸⁾。しかしながら上限に近い圧力を発生させると、常圧に減圧する際にクラックが入る可能性が高いことから、BDD 電極を確実に再利用したい場合は 40 GPa 程度までに留めている。二段階に傾斜を付けてキュレットに至るベベル加工を施した、キュレット径 100 μm のアンビルを用いると最大圧力は 200 GPa 程度まで上昇する⁹⁾。また通常の DAC で用いる単結晶ダイヤモンドの代わりに、愛媛大学で開発された機械的特性に優れるナノ多結晶ダイヤモンド¹⁹⁾を用いることで、電極の再利用性を向上することができる。BDD 電極自体の電気抵抗値は、通常用いるの金などの金属と比べて大きい、4 端子法を用いれば回路抵抗や接触抵抗を無視できるため、試料の真の電気抵抗値を測定することができる。これらの根拠を示す例として、170 GPa の圧力下で測定した硫黄水素化物超伝導体の電気抵抗の温度依存性⁹⁾を第 2 図に示す。実験手順は加圧前の DAC を液体窒素で冷却しながら H₂S ガスを吹き付け、試料室近傍で固化・堆積させる。その後 DAC を液体窒素から取り出して自然昇温させ、約 200 K で H₂S が液体になり試料室内に充填された瞬間に、120 GPa 程度まで一気に加圧した。その後は少しずつ圧力を変化させながら電気抵抗の温度依存性を測定し、第 2 図に示すような明瞭な超伝導転移を観測した。この測定結果は、BDD 電極を用いた場合でも通常の DAC と同様、100 GPa 以上の圧力を発生可能で、かつ超伝導体のゼロ抵抗状態を観測できることを示している。なお、本実験

で測定された T_c は既報の H_3S の $\sim 200\text{ K}^{20)}$ より低く、且つ単体硫黄の $\sim 17\text{ K}^{21)}$ より高いことから、新たな硫黄水素化物超伝導体が合成された可能性がある。

第 2 図挿入位置

§ 3 Th_3P_4 型立方晶構造を有する Sn_3S_4 の高圧合成と超伝導の発現

開発した DAC を用いれば超高圧力域の高圧合成を簡便に行うことが可能で、かつ合成後には一度常圧に戻すことなく、高圧状態のまま物性測定を行うことができる。我々はこれらの利点を活かし、これまでに調べるのが困難であった、超高圧域でのみ存在する準安定相での超伝導探索を進めている。その中でも、 Th_3P_4 型の立方晶構造を有する物質系が比較的高い T_c を示すことを明らかにしたので、装置の活用例を兼ねて紹介する。

Th_3P_4 型構造物質に着目したきっかけは、著者らが以前発見した硫化スズ SnS の圧力誘起超伝導²²⁾である。 SnS の超伝導は第一原理計算によって予測されていた²³⁾ものであったが、当該論文では SnS の他に、より高い T_c を発現する Th_3P_4 型構造を有する Sn_3S_4 の存在が示されていた。しかしながら、 Sn_3S_4 相の生成圧力は 30 GPa と高く、その構造を常圧に保持することも難しいことから、当時の我々の技術では検証することができなかった。そこで開発した電極導入型 DAC を用いて、 Th_3P_4 型構造の Sn_3S_4 を合成し、その場物性測定により超伝導が発現するかどうかを明らかにした¹⁰⁾。

原材料である SnS と SnS_2 を $2:1$ の比率で混合し、DAC にパターニングした BDD の 4 端子電極上に設置した。 Th_3P_4 型構造が最安定となる 30 GPa 以上に加圧し、試料の電気抵抗を測定しながら、BDD ヒーターに電力を投入することで高圧合成を行った。その結果、加熱過程では非金属的であった電気抵抗の温度依存性が、冷却過程では金属的へと変化する様子が見られ、原材料とは異なる物質が生成されたことが示唆された。高圧合成を行った後、常圧に減圧せずにその場 XRD 測定を行うと、理論的に予想された Th_3P_4 型構造の Sn_3S_4 が主相として観測された。これは実験的に当該物質を合成した初めての成果である。減圧過程の XRD 測定を行うと、 5.6 GPa まで Sn_3S_4 が存在するが、常圧では他の安定相に分解したことから、 Sn_3S_4 の物性を調べるためには高圧合成後に常圧を経由せずにその場測定を行う必要があることが分かった。第 3 図(a)に様々な圧力下における Sn_3S_4 の電気抵抗の温度依存性を示す。挿入図は 5.6 GPa における T_c^{onset} 近傍を拡大したプロットである。高圧合成直後の 29.5 GPa では超伝導転移を示さず、 24.6 GPa まで減圧することでゼロ抵抗を伴う明瞭な超伝導転移が観測された。その後減圧を続けるとともに T_c は上昇し、 5.6 GPa で T_c^{onset} は 13 K 程度、ゼロ抵抗となる温度(T_c^{zero})は 8 K 程度に達した。減圧によって Sn_3S_4 の T_c が上昇するメ

カニズムを考察するため、第 3 図(b)に第一原理計算により得られたフェルミエネルギー(E_F)近傍の電子状態密度(DOS)の圧力依存性を示す。圧力が減少するほど E_F 直上の DOS が大きくなり、これによって電子格子相互作用の強さを表す λ が増強されることが、 T_c が上昇する直接の要因であると考えられる。実際に Allen-Dynes の式^{24,25)}を用いて T_c を計算し、第 3 図(c)のように圧力依存性を実験結果と比較すると、良い一致が得られることが分かる。この結果から Th_3P_4 型構造の Sn_3S_4 は、フォノン媒介型の BCS 超伝導体²⁶⁾であることが示唆される。もし Th_3P_4 構造をより低圧まで保つことができれば、さらなる T_c の向上が期待できるため、今後は低温での減圧などを検討する。

第 3 図挿入位置

§ 4 関連物質 $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ における T_c 増大

Th_3P_4 型立方晶構造の特長の一つとして、各サイトを様々な元素に置き換えることで多様な物質設計が可能な点が挙げられる。通常は Th サイトを+4 価のカチオンで、P サイトを-3 価のアニオンで構成する。一方で Th サイトが欠損することで+3 価のカチオンと-2 価のアニオンでも構成可能となる。そこで本研究では、発見した Sn_3S_4 のカチオンを In に置き換えた $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ に着目し、その高压合成と物性測定を行った¹¹⁾。

試料合成は Sn_3S_4 の場合と同様、原料となる In_2S_3 を電極導入型 DAC に封入し、40 GPa の圧力を印加した状態で加熱することで行った。加熱後に Th_3P_4 型立方晶構造となっていることを XRD 測定により確認した後、電気抵抗の温度依存性を測定した結果を第 4 図(a)に示す。 Th_3P_4 型構造の $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ は金属的な電気輸送特性とともに、明瞭な超伝導転移を発現した。挿入図に示す磁場中測定の結果から、ゼロ磁場下と 7 T の磁場下で電気抵抗曲線が乖離する点を T_c^{onset} と定義すると、20 K もの高い T_c が観測されており、これは水素化物を除く硫化物超伝導体で最高値である。第 4 図(b)に示すように、 $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ は高压合成時の温度に依存して In サイトの欠損量が変化することで T_c に大きな影響を与え、欠損が無い場合に 20 K の T_c が発現することが明らかとなった。そこで第 4 図(c)に第一原理計算で得られた欠損のない In_3S_4 の DOS を示す。価電子帯の端に Sn_3S_4 より大きな DOS のピークが存在し、その直上に E_F が位置することが高い T_c の実現に係ることが示唆される。また E_F 直上の DOS には硫黄の他にもインジウムの軌道が同程度以上に寄与しており、高い T_c の実現は軽元素である硫黄のみに由来しない点が、今後のメカニズム解明において需要となると考えている。

第 4 図挿入位置

第 5 図に様々な二元系硫化物の T_c と圧力の関係を示す^{22, 27-36)}。図中の破線は常

圧下の MgB_2 が 1 となる $S = T_c / \sqrt{T_{c, \text{MgB}_2}^2 + P^2}$ で定義された圧力誘起超伝導体の T_c

に関する無次元性能指数³⁷⁾を表す。本研究で発見した Sn_3S_4 と $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ は硫化物圧力誘起超伝導体の中でも高い T_c を比較的低い圧力下で発現することから、最高の S を示すことが分かる。特に $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ は単体硫黄よりも高い T_c を、その半分以下の圧力で示すことから、超高压下の単体水素で予測される高 T_c を低圧で実現する水素化物にも類似している。本物質系では、まだ多くの元素に置換できる可能性が残されていることから、開発した DAC の高効率性を活かして、より高い T_c を発現する元素の組み合わせについて研究を続けていく予定である。

第 5 図挿入位置

§ 5 まとめと今後の展望

本研究では、高圧力下における物性研究の加速を目的として、BDD 電極を備える DAC を開発した。この電極導入型 DAC では、BDD ヒーターおよび温度計を用いて数十 GPa 級の圧力下での高温高压合成を簡便に行うことが可能で、且つ合成した試料の結晶構造や電気抵抗を、常圧への減圧過程を介さずにその場で測定することができる。さらに各種電極はアンビル自体が破損しない限り半永久的に使用することができ、実験の効率も非常に高い。したがって、高圧下でしかその構造を維持できない準安定物質などの物性も次々と解き明かしていくことができる。装置の活用例として、 Th_3P_4 型構造を有する新規超伝導体 Sn_3S_4 や $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ を発見したプロセスを紹介した。現状の課題は、電気抵抗と並ぶ物質の重要な基礎物性である磁気特性が困難な点である。今後は近年急速に発展しつつあるダイヤモンド量子センサーを搭載した DAC へと改良し、超高压力下での試料合成・構造解析・電気・磁気特性評価を一気通貫に行えるシステムを実現する予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、物質・材料研究機構 フロンティア超伝導材料 G の皆様に惜しみないご協力をいただきました。特に卒業生の山本 紗矢香 氏には装置開発に関して、山根 和樹 氏には $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ の合成においてご協力いただきました。同機構の寺嶋 健成 氏および只野 央将 氏には第一原理計算を行っていただきました。同機構の今井 基晴 氏、谷口 尚 氏、土谷 浩一 氏、東京理科大学の山本 貴史 氏、京都先端科学大学の足立 伸太郎 氏には研究の進め方につ

いて多大なるご助言を賜りました。硫化水素の実験には大阪大学の清水 G の皆さまにご協力いただきました。放射光 X 線回折実験では高エネルギー加速器研究機構の柴崎 裕樹 氏、物質・材料研究機構の中野 智志 氏にご支援いただきました。ナノ多結晶ダイヤモンドアンビルのご提供および加熱実験は、愛媛大学の入船 徹男 氏、新名 亨 氏、境 毅 氏にご協力いただきました。また本研究は JSPS 科研費 (23K13549, 23H01835, 23KK0088, 25K01508)、Photon Factory の共同利用実験課題 (2024G084)、愛媛大学先進超高圧科学研究拠点 (PRIUS) の共同研究課題 (2024YB03)、NIMS 微細加工オープンファシリティの支援のもと実施されました。

〔参考文献〕

- 1) D. Bhoi, J. Gouchi, N. Hiraoka, Y. Zhang, N. Ogita, T. Hasegawa, K. Kitagawa, H. Takagi, K. H. Kim, and Y. Uwatoko: Phys. Rev. Lett. 127 (2021) 217203 .
- 2) W. Cai, H. Sun, W. Xia, C. Wu, Y. Liu, H. Liu, Y. Gong, D.-X. Yao, Y. Guo, and M. Wang: Phys. Rev. B 102 (2020) 144525.
- 3) C. Zhang, X. He, C. Liu, Z. Li, K. Lu, S. Zhang, S. Feng, X. Wang, Y. Peng, Y. Long, R. Yu, L. Wang, V. Prakapenka, S. Chariton, Q. Li, H. Liu, C. Chen, and C. Jin: Nat. Commun. 13 (2022) 5411.
- 4) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf: Nature, 176 (1955) 51.
- 5) R. Matsumoto, Y. Sasama, M. Fujioka, T. Irifune, M. Tanaka, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano: Rev. Sci. Instrum. 87 (2016) 076103.
- 6) R. Matsumoto, T. Irifune, M. Tanaka, H. Takeya, and Y. Takano: Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 05FC01.
- 7) R. Matsumoto, A. Yamashita, H. Hara, T. Irifune, S. Adachi, H. Takeya, and Y. Takano: Appl. Phys. Express 11 (2018) 053101.
- 8) R. Matsumoto, S. Yamamoto, S. Adachi, T. Sakai, T. Irifune, and Y. Takano: Appl. Phys. Lett. 119 (2021) 053502.
- 9) R. Matsumoto, M. Einaga, S. Adachi, S. Yamamoto, T. Irifune, K. Terashima, H. Takeya, Y. Nakamoto, K. Shimizu, and Y. Takano: Supercond. Sci. Technol. 33 (2020) 124005.
- 10) R. Matsumoto, K. Terashima, S. Nakano, K. Nakamura, S. Yamamoto, T.D. Yamamoto, T. Ishikawa, S. Adachi, T. Irifune, M. Imai, and Y. Takano: Inorg. Chem. 61 (2022) 4476.
- 11) R. Matsumoto, K. Yamane, T. Tadano, K. Terashima, T. Shinmei, T. Irifune, and Y. Takano: Chem. Mater. 37 (2025) 1648.
- 12) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg: J. Appl. Phys. 49 (1978)

3276.

- 13) Y. Akahama and H. Kawamura: *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3748.
- 14) H. Cui, J. S. Brooks, A. Kobayashi, and H. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6358.
- 15) J. Zabaleta, S. C. Parks, B. Baum, A. Teker, K. Syassen, and J. Mannhart: *Rev. Sci. Instrum.* 88 (2017) 033901.
- 16) Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, K. Kobayashi, H. Umezawa, and H. Kawarada: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2851.
- 17) T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and T. Oguchi: *Nature* 438 (2005) 647.
- 18) R. Matsumoto, Z. Hou, S. Adachi, S. Yamamoto, H. Tanaka, H. Takeya, T. Irifune, K. Terakura, and Y. Takano: *Chem. Mater.* 33 (2021) 3602.
- 19) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, *Nature* 421, 599 (2003).
- 20) A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin: *Nature* 525 (2015) 73.
- 21) S. Kometani, M. I. Erements, K. Shimizu, M. Kobayashi, and K. Amaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 2564.
- 22) R. Matsumoto, P. Song, S. Adachi, Y. Saito, H. Hara, A. Yamashita, K. Nakamura, S. Yamamoto, H. Tanaka, T. Irifune, H. Takeya, and Y. Takano: *Phys. Rev. B* 99 (2019) 184502.
- 23) J. M. Gonzalez, K. Nguyen-Cong, B. A. Steele, and I. I. Oleynik: *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 194701.
- 24) W. L. Mcmillan, *Phys. Rev.* 167 (1968) 331.
- 25) P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 905.
- 26) J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
- 27) H. Zhang, W. Zhong, Y. Meng, B. Yue, X. Yu, J. -T. Wang, and F. Hong: *Phys. Rev. B* (2023) 107, 174502.
- 28) B. Yue, W. Zhong, W. Deng, T. Wen, Y. Wang, Y. Yin, P. Shan, J. T. Wang, X. Yu, and F. Hong: *J. Am. Chem. Soc.* 145 (2023) 1301.
- 29) B. Yue, W. Zhong, X. Yu, and F. Hong: *Phys. Rev. B*, 105 (2022) 104514.
- 30) X. Lai, Y. Liu, X. Lu, S. Zhang, K. Bu, C. Jin, H. Zhang, J. Lin, and F. Huang: *Sci. Rep.* 6 (2016) 31077.
- 31) L. -C. Chen, H. Yu, H. -J. Pang, B. -B. Jiang, L. Su, X. Shi, L. -D. Chen, and X. -J. Chen: *J. Phys. Cond. Matter* 30 (2018) 155703.
- 32) Z. Chi, X. Chen, F. Yen, F. Peng, Y. Zhou, J. Zhu, Y. Zhang, X. Liu, C. Lin, S. Chu, Y. Li, J. Zhao, T. Kagayama, Y. Ma, and Z. Yang: *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 037002.

- 33) M. A. ElGhazali, P. G. Naumov, Q. Mu, V. Süß, A. O. Baskakov, C. Felser, and S. A. Medvedev: Phys. Rev. B, 100 (2019) 014507.
- 34) R. N. Shelton, A. R. Moodenbaugh, P. D. Dernier, and B. T. Matthias: Mater Res. Bull. 10 (1975) 1111.
- 35) V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H. Mao, and Y. A. Timofeev: Nature 390 (1997) 382.
- 36) Q. Dong, J. Pan, S. Li, Y. Fang, T. Lin, S. Liu, B. Liu, Q. Li, F. Huang, and B. Liu: Adv. Mater. 34 (2022) 2103168.
- 37) C. J. Pickard, I. Errea, M. I. Eremets: The Annual Rev. Cond. Matter Phys. 11 (2019) 57.

キャプション

第 1 図(a) ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極を微細加工したダイヤモンドアンビルセル(DAC)の模式図. (b) 実際の BDD 電極の光学顕微鏡写真.

第 2 図 BDD 電極導入型 DAC の試料空間に H_2S を充填し、高圧力下で測定した電気抵抗の温度依存性. 挿入図は低温付近の拡大.

第 3 図 様々な圧力下における Sn_3S_4 の(a)電気抵抗の温度依存性および(b)電子状態密度. (c) Sn_3S_4 における実験と計算により得られた T_c の圧力依存性.

第 4 図 (a) 合成した $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ の電気抵抗の温度依存性. 挿入図は超伝導転移近傍の磁場中測定の結果. (b) $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ における T_c の In 欠損量依存性. (c) In_3S_4 の電子状態密度.

第 5 図 様々な二元系硫化物超伝導体の T_c と圧力の関係. 破線は常圧下の MgB_2 が 1 となるように定義された、圧力誘起超伝導体の T_c に関する無次元性能指数. Th_3P_4 型構造の物質はひし形、それ以外の物質は丸でプロットしている.