The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Pressure-induced metallic phase of hydrogen-rich systems
Author(s)	Nguyen, Huyen Thi Le
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26848
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【70】

氏　　名	Nguyen Huyen Thi Le（グェン フエン ティ レ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理学）
学 位 記 番 号	第　２５２５５　号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Pressure-induced metallic phase of hydrogen-rich systems （高密度水素化物質における圧力誘起金属状態）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　清水　克哉 （副査） 教　授　北岡　良雄　　教　授　吉田　　博

論 文 内 容 の 要 旨

Solid hydrogen was predicted to be metallic and even a room-temperature superconductor under very high pressure. The pressure is predicted to be so enormous exceeding 400 GPa [1], which is yet out of range for experimentalists. Hence, the pressurized hydrogen-rich materials are expected as alternative approach which may offer a hold great promise that could a so-called "chemical pre-compression" from the metal atoms combines and additional pressure facilitate hydrogen densities in the range where the metallization could occur. Two systems are focused in this thesis. The first system is YH_3 and the second is perovskite hydrides $CaCoH_3$ and $CaNiH_3$. Relatively high volumetric hydrogen content are expected in both sample to emerge at pressure accessible in a diamond-anvil cell.

- Yttrium can form a hydride able to absorb about 300 mol% hydrogen, which is a yellowish transparent insulator with hcp-structured YH_3 at ambient pressure. The band gap is very large with 2.8 eV [2]. From a study of the optical properties at ambient pressure, the semiconductor gap remains open until at least 25 GPa. Further extrapolating the pressure dependence of the gap, an insulator to metal (I-M) transition is expected at 55 ± 8 GPa [3]. A theoretical prediction indicated the occurrence of pressure-induced superconductivity with T_c of 40 K at 17.7 GPa in the high-pressure fcc phase of YH_3 [4]. We focus our attention to unravel the metallization in YH_3 via electrical resistance measurement under high pressure and low temperature. We have succeeded in synthesized the insulating transparent YH_3 samples by hydrogenation from yttrium metal in fluid H_2 under high pressure. Measurement of the electrical resistivity at high pressure and low temperature demonstrated an electronic phase transition from insulator to metal at around 70 GPa in the fcc phase and possible superconductive transitions with small resistance drops were also found at pressures above 40 GPa.

- The cubic perovskite-type ABH_3 comprised of a divalent metal (A) and a transition metal (B) exhibit a variable degree of hydrogen deficiency, but the ideal perovskite structure is stable at ambient pressure [5]. However, the possibility to induced I-M transition by applying pressure of perovskite-type hydride has never been considered. This hydride correlate with the characteristics of the transition metal d-band, the 4s band may lie between the localized 3d-like states. There are perovskite hydrides $CaCoH_3$ and $CaNiH_3$. Both samples reveal that the cubic perovskite phase is found to be stable in a wide range of high pressure, and no structure phase transition at room temperature to 62 GPa and 83 GPa, respectively. The I-M transition at high pressure in CaT-H_3 for T = Ni, Co were found. In $CaCoH_3$, the negative slope of dρ/dT manifests the non-metallic behavior at 17 GPa. Upon increasing the pressure, above 40 GPa the dρ/dT slope reversed to positive, leading support to the occurrence of metallization. In the case of $CaNiH_3$, the onset pressure of metallization is 15 GPa. However, the superconductivity was not observed yet up to 80 GPa in both samples.

These results could be an important step towards understanding underlying physics of superconducting metallic hydrogen-rich systems which a new system to study high temperature superconductivity.

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本博士論文は、実験的に未だ実現できていない高密度固体金属水素を、水素を多く含む物質系において実現させること目指したもので、高密度水素化物質のイットリウム水素化物（YH_3）およびペロブスカイト型水素化物（$CaCoH_3$、$CaNiH_3$）を対象に超高圧力技術を駆使して達成した金属状態について述べたものである。

固体水素は超高圧下で金属化し室温超伝導体となることが理論予想されている。その金属化の圧力は約400万気圧（400 GPa）を超えるとされこれは現在の実験技術では未だ到達できていない圧力である。申請者は単体の固体水素の密度以上に水素を含有する高密度水素化物質においては、周辺原子に水素があらかじめ加圧された状態にあるため、より低い圧力で高密度水素状態を実現することができると着目した。その高密度水素物質として、イットリウム水素化物（YH_3）およびペロブスカイト型水素化物（$CaCoH_3$、$CaNiH_3$）についてこれらの超高圧力下物性を研究した。それぞれの高密度水素化物質における結果は以下の通りであった。

イットリウム水素化物はイットリウムを流体水素中で水素化させて作成した。この水素化は申請者が自ら低温下水素液化装置を駆動させて行い、超高圧力発生用のダイヤモンドアンビルセル中の試料空間に生成したものを用いた。常圧力下で絶縁体である試料が高圧下でその電気抵抗を減少させ約70 GPaで金属化することを発見した。金属化手前の圧力域では光誘起の電気伝導性変化が顕著であることも見いだした。金属化する圧力や光誘起伝導性は水素化条件によって大きく異なることから、伝導物性に水素が大きく関わっていることを示唆する結果といえる。先行する理論研究では超伝導発現（約40 K）が高圧力下で予測されているが、本研究の範囲（85 GPaまで）には超伝導は観測されていなかった。

ペロブスカイト型水素化物（$CaCoH_3$、$CaNiH_3$）は近年開発された水素化物であり、その基礎物性もあまり明らかではないが、高圧下まで構造は安定であり水素の脱離をはじめとする構造変化は無いとされていた。$CaCoH_3$は約40 GPaで金属化することを発見した。$CaNiH_3$は常圧力下ですでに金属的であり加圧に伴い電気伝導性が上昇するが約25 GPa以上では減少した。SPring-8の放射光を用いた超高圧下結晶構造解析によって、約25 GPaにおいて僅かに構造変化を見出しこれが高圧力下の伝導性変化の原因であることを示唆した。

以上の通り、申請者は超高密度固体水素の金属化に迫るために高密度水素化物質に着目して研究を行い、その圧力誘起金属化を発見した。これらの結果およびと流体水素を用いた高密度水素化物質生成の手法は、金属水素の実現へ向けた重要な研究指針と技術的進歩をもたらしたといえる。よって博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。