



Title	Superconductivity of hydrogen-rich metal hydride Li <sub>5</sub> MoH <sub>11</sub> under high pressure
Author(s)	Dezhong, Meng
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/70772">https://doi.org/10.18910/70772</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (DEZHONG MENG)	
Title	Superconductivity of hydrogen-rich metal hydride $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ under high pressure (水素を豊富に含む金属水素化物 $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ の高圧力下超伝導)
<p><b>Abstract of Thesis</b></p> <p>Hydrogen was predicted to show metallic behavior and even a possible high-temperature superconductor under sufficient pressurization [1]. Further calculations predicted that pure hydrogen showed atomic phase under 500 GPa and became a superconductor with the transition temperature (<math>T_c</math>) of 300–350 K [2]. While the high pressure is beyond the present experimental conditions, it is predicted that some hydrogen-rich compounds could be metallic and superconductive under comparable lower pressure than that of pure hydrogen due to the chemically pre-compressed from relative heavier elements [3]. In fact, sulfur hydride (<math>\text{H}_2\text{S}</math>), one of the hydrogen-rich compounds was recently reported to be a superconductor with a high <math>T_c</math> of 203 K under 150 GPa [4], which strongly motivates the superconductor research in hydrogen-rich compounds. Transition metals could combine with hydrogen atoms to form the close-packed structures with a signally rich variety of hydrogen coordination modes. One of the hydrogen-rich metal hydride <math>\text{BaReH}_9</math> with 9 hydrogen atoms in the unit cell showed superconductivity at a pressure above 100 GPa with a maximum <math>T_c</math> near 7 K [5]. Here we focused on <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> which is one of the hydrogen-rich metal hydrides with 11 hydrogen atoms in the unit cell. According to the calculation of the density of states, the valence band of <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> is dominated by the hydrogen <math>1s</math> orbital and the band gap is 4 eV at ambient pressure [6]. Therefore, <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> can be expected to show the metallization and possible higher <math>T_c</math> superconductivity, whose character comes from hydrogen. The electrical resistance and the crystal structure of <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> were investigated extensively under high pressure and low temperature. The <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> sample was synthesized by high-pressure and high-temperature treatments and provided by Prof. Orimo in Tohoku University. The sample was an insulator at ambient pressure and exhibited insulating behavior up to 84 GPa. The superconducting behavior with a small resistance reduction at low temperature was found at pressure around 100 GPa, which was confirmed by the applying of magnetic field. Intriguingly the appearance of the superconductivity of <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> displayed an effect of annealing time dependence, which was also observed in the previous reports in <math>\text{BaReH}_9</math> [5]. The onset <math>T_c</math> of the <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> sample presented 5.4 K at 100 GPa and exhibited a negative pressure dependence showing the decrease to 4.5 K at 155 GPa. By further increasing the pressure, <math>T_c</math> rapidly increased to 6.4 K at 160 GPa and remained almost unchanged until 210 GPa the highest pressure of this experiment. Synchrotron powder X-ray diffraction measurements results revealed that <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math> demonstrates no structural phase transition up to 130 GPa keeping with the hexagonal structure, which claims that the observed superconducting signal is not from high-pressure by-product but from <math>\text{Li}_5\text{MoH}_{11}</math>. These results highlight the important role of pressure in exploring the superconductivity of hydrides, which promote future high-pressure experiments for the nature of dense pure hydrogen with the possible high-temperature superconducting behavior. Furthermore, the study of hydrogen-rich hydride provides the insight into the new superconducting phase at ambient pressure for the extensive utilization in electronic materials and hydrogen storage materials.</p> <p>Reference:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>[1] N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. <b>21</b>, 1748 (1968).</li> <li>[2] J.M. McMahon, <i>et al.</i>, Rev. Mod. Phys. <b>84</b>, 1607 (2012).</li> <li>[3] N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. <b>92</b>, 187002 (2004).</li> <li>[4] A.P. Drozdov, <i>et al.</i>, Nature <b>525</b>, 73 (2015).</li> <li>[5] T. Muramatu, <i>et al.</i>, J. Phys. Chem. C <b>119</b>, 18007 (2015).</li> <li>[6] S. Takagi, <i>et al.</i>, Sci. Rep. <b>7</b>, 44253 (2017).</li> </ul>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( DEZHONG MENG )		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	清水 克哉
	副査 教授	芦田 昌明
	副査 教授	石原 一
	副査 教授	井澤 公一

## 論文審査の結果の要旨

水素は非常に高い圧力下では金属的挙動をもち、高温度で超伝導体になる可能性が理論的に予測されている。つまり、500 GPa（約500万気圧）で超伝導転移温度（Tc）が300～350 Kの超伝導体となる予測である。しかし、そのような超高压力は現在の実験技術の範囲を超えていたため未だ達成されていない。そこで、水素を豊富に含む化合物が注目されている。それは、水素と比較すれば重い元素との化合物中では、水素は化学的に予め圧縮されているために、純粋な水素を圧縮するよりも低い圧力下で金属化および超伝導性が期待できるというものである。実際、近年にはこの水素リッチな化合物の一つである硫化水素（H<sub>2</sub>S）が、150 GPaの圧力下で203 Kという高いTcの超伝導体になると報告され非常に注目されている。ここで申請者は、遷移金属は豊富に水素を含む化合物を形成することができることに注目した。実際に単位格子に9個の水素原子を有する金属水素化物BaReH<sub>9</sub>は、100 GPa以上の圧力で超伝導を示し、最大Tcは7 Kという報告もある。単位格子に11個の水素原子を有するLi<sub>5</sub>MoH<sub>11</sub>は、状態密度計算によれば、常圧下で4 eVのバンドギャップをもつ絶縁体であるが、価電子帯に水素の1s軌道由来の状態を持っているので、金属化すれば、水素由来の高いTcの超伝導性を示すと予想される。

Li<sub>5</sub>MoH<sub>11</sub>の電気抵抗および結晶構造を、超高压および低温下で広範に調査した。試料は、共同研究者の東北大学の折茂教授のグループによって高温高圧合成されたものを使用した。加圧に伴い電気抵抗は減少し、84 GPa以上では急激に減少して一定値となり、Li<sub>5</sub>MoH<sub>11</sub>の圧力誘起金属化を観測した。興味深いことに、Li<sub>5</sub>MoH<sub>11</sub>の電気抵抗が室温での保持（アニール）時間によって変化する性質は、BaReH<sub>9</sub>においても他のグループで観測された。さらに、100 GPa以上の圧力では冷却すると電気抵抗が急激に減少する挙動が観測された。この急激かつ大幅な抵抗減少は外部磁場の印加によって抑えられることから、超伝導転移の発現と考えられる。超伝導転移温度Tcは、100 GPaで5.4 Kを示し、加圧に伴いわずかに減少して155 GPaで4.5 Kとなったが、その後、Tcは160 GPaで急激に上昇して6.4 Kとなり、その後は最高圧力である210 GPaまではほとんど変化しなかった。高圧下放射光X線回折測定の結果、理論予測とはことなり130 GPaまで六方晶構造を維持することが明らかになった。同時に、観察された金属化および超伝導は高圧力による副生成物からではないことも判った。

これらの論文に示された結果は、高温超伝導が期待される水素化物の合成および物質探索研究において、圧力下の情報をフィードバックし、さらには高密度の純水素に対する実験研究を促進すると考えられる。水素を豊富に含む水素化物の研究は、水素貯蔵材料をはじめ電子材料における利用に寄与するものと考えられ、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。