

AlH₃ の圧力誘起金属-半導体転移及び希土類水化物の高圧下での構造安定性
Pressure induced metal-semiconductor transition of AlH₃ and structural stability of rare
earth metal hydrides under high pressure

下司 雅章

Masaaki Geshi

大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター

Institute for NanoScience Design, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531

水素を多く含む SiH₄ などの化合物は、Ashcroft の予測[1]から超伝導転移温度が高い物質の候補として調べられ、特に理論計算では BCS 理論の範囲で比較的高い転移温度が報告されていた。しかし、多くの計算での報告と違って実験ではそのような高い転移温度が観測されず、例えば AlH₃ では 160GPa を超えても超伝導にならないと報告された[2]。これらの研究では水素の金属化とその超伝導化に対する興味でのみ調べられていたが、我々は高圧にすることによって AlH₃ のバンドギャップが開き、絶縁体(半導体)になる点に注目した[3]。圧力誘起金属-半導体転移は Li が近年話題になっていたが、水素化合物ではこの例が初めてである。

低圧側では *R-3c* 構造が最安定であり、中間的な *P-1* 構造を経て *Pm-3n* 構造になる。この構造で初めて金属化するが、そのバンド構造は半金属的である。仮想的に *Pm-3n* を仮定して Al を B や Ga 等で置き換えて電子状態を調べてみると、半金属的なバンド構造を取るのには Al の場合のみで、金属-半導体転移が起こるのも同様であった。これは電気陰性度が異なることと関連付けて解釈することが出来る。フェルミレベル付近のバンド構造は Al の 3s と H の 1s を主成分とするが、加圧によってイオン化が進み、転移時には完全に Al³⁺ と H になる。Al は 2s があり波動関数の直交性からエネルギー準位等が制限を受けるのに対して、H にはそれがないので相対的にバンドがシフトできる。この半金属的なバンド構造と Al の 3s と 2s の直交性が、ギャップが開く原因である。

Pm-3n 構造は、実験で 164GPa まで観測されているので、それより高圧側での構造安定性について、フォノン計算で 500GPa まで安定であることが確認できており、約 20 種類の初期構造から出発した構造最適化の結果では、*Pm-3n* 構造よりもエンタルピーの低い構造は見つかっていない。GGA の計算では 300GPa 付近でギャップが開くが、高精度な GW 計算[4]では 200GPa 付近で開くことがわかった。この程度の圧力は現在の実験技術で到達可能であるので、この現象は実験で検証出来る可能性が高い。

水素を多く含む物質として希土類水化物も知られている。これらは水素貯蔵物質としての期待もあって研究が進められているが、水素の位置やその化学量について、十分な研究がなされていない。これについて、第一原理的に弾性定数を計算することで実験をサポートする研究の一部を紹介する。

[1] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **96**, 017006(2006).

[2] I. Goncharenko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 045504(2008).

[3] M. Geshi and T. Fukazawa, Physica B **411**, 154(2013).

[4] ecalj: <http://github.com/tkotani/ecalj>