

平成 31 年 4 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19048

研究課題名(和文)パラジウム水素化物の構造と伝導特性

研究課題名(英文)Structure and transport property of palladium hydride

研究代表者

福谷 克之(Fukutani, Katsuyuki)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：10228900

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートル厚さのパラジウム薄膜を作製し、水素化過程における伝導測定と、共鳴核反応法による水素量の深さ分解定量を行うことで、パラジウム水素化物の形成過程とその物性を調べた。水素化は、水素ガス曝露と水素イオン照射の2つの方法で行った。水素ガス曝露では熱力学的に安定な水素化物が形成されるのに対して、水素イオン照射では準安定状態が形成されることを見出し、準安定状態は時間とともに安定状態に緩和することを明らかにした。この緩和過程の温度依存性を調べ、高温では熱活性化過程、低温では量子トンネル過程で緩和が生じることを見出した。さらに50Kでの抵抗の異常について、水素化物の構造との相関を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属水素化物は、高温超伝導の候補物質として注目されるとともに、クリーンなエネルギー源である水素の貯蔵や純化に利用されるなど、基礎的にも応用的にも重要かつ興味深い物質である。従来は熱力学的に安定な水素化物が研究され、その物性が明らかにされてきた。ところが近年、熱平衡では実現しない準安定な水素化物が特異な物性を発現する可能性が示唆され、大きな注目を集めている。本研究では、従来行われていなかった低エネルギーイオン照射という手法でこれまでにない準安定水素化物を形成し、その構造と物性を明らかにすることで、新規物性発現とそのメカニズム解明を目指して研究を行った。

研究成果の概要(英文)：We synthesized palladium thin films with a thickness of about 10 nm, and investigated the hydrogenation process and electric properties of the film by the conductivity measurement and hydrogen depth profiling with nuclear reaction analysis. The hydrogenation was performed by exposure of the sample to hydrogen gas and hydrogen ion irradiation. It was found that the thermodynamically stable hydride phase was formed with the former method, whereas a metastable hydride phase was produced by the latter method. The metastable hydride phase produced by the ion irradiation was found to relax to the stable phase with increasing time. This relaxation is caused by hydrogen diffusion and its time scale was analyzed as a function of the sample temperature. It was found that the relaxation occurs as a thermal activation and quantum tunneling processes at high and low temperatures, respectively. Furthermore, the 50 K anomaly was examined in relation to the hydride structure.

研究分野：表面界面物性

キーワード：パラジウム 水素 電気抵抗 準安定 核反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パラジウムは水素化物を形成し、バルク水素化物において、水素は8面体配位位置を占有することが知られている。近年、水素化物の表面近傍ではバルクと異なり水素が4面体配位位置を取ることが示唆されている。一方、水素を高濃度に吸蔵した金属は高温超伝導体になることが期待され、その探索が行われている。パラジウムは、水素濃度 H/Pd が ≤ 1 のとき転移温度 (T_c) $\sim 10K$ の超伝導を示すことが知られているが、最近、Pdの準安定水素化物が高温超伝導体となる可能性が示唆され、新規高温超伝導物質として注目を集めている。しかし、準安定水素化物における水素濃度や構造は全くわかっておらず、表面効果など不明な点も多い。このような準安定構造と超伝導や50K異常などの物性との相関解明が急務とされていた。

2. 研究の目的

本研究では、Pdの準安定水素化物を作製し、その伝導特性を観測することで準安定水素化物と物性との相関を明らかにすることを目的として研究をおこなった。準安定水素化物を形成するために、水素の化学ポテンシャルが高い状態に相当する水素イオン照射法を用いた。水素化物形成途中をその場で電気抵抗測定することで水素化過程と伝導特性を調べた。また作製した準安定水素化物の水素量を共鳴核反応法で深さ分解定量し、さらに熱脱離分光法でその熱的安定性を評価した。これらの実験結果に基づき、パラジウム水素化物の形成過程の詳細、および水素化物の構造と物性との相関を明らかにすべく研究を行った。

3. 研究の方法

試料は、ガラス基板および SrTiO₃ 基板にマグネトロンスパッタによって成膜した。Ar ガスの導入圧力は 1.0 Pa、成膜温度は室温、成膜速度は 4 nm/min である。作製したパラジウム膜について X 線回折で結晶性の評価を行い、(111)、(200)、(220)のピークを確認した。Pd 薄膜の水素化過程をその場で抵抗測定するため、新たに試料ホルダーおよびマニピュレータを開発した。抵抗測定のための4端子電極、極低温まで冷却可能にするため可動式熱輻射シールドを自作した。熱力学的に安定な水素化物は水素ガス曝露で、一方準安定水素化物は水素イオン照射により作製した。水素イオン照射は、試料温度 7 K、エネルギー 500 eV、H₂ ガスの導入圧力 2.0×10^{-2} Pa、試料に対して面直方向から行った。

図1は、Pdに面直方向からエネルギー500 eVのH⁺を打ち込んだ時の水素濃度分布をTRANSPORT OF IONS IN MATTER (TRIM)を用いて計算した結果である。このエネルギーでは、 ~ 10 nmの深さに水素が侵入することがわかる。そこで、厚さ10nmの薄膜について実験を行った。

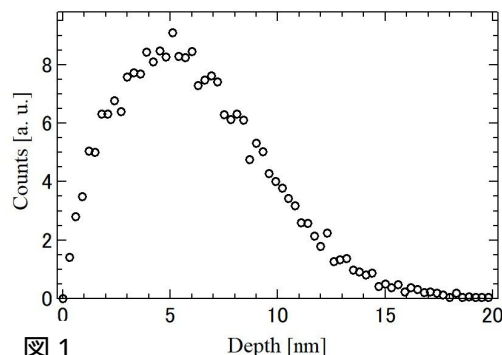


図1

4. 研究成果

図2に水素イオン照射時の抵抗の変化を示す。イオン照射前の6Kの抵抗で規格化している。イオン照射に伴って電気抵抗が増加しており、これは水素が吸蔵されたことを示している。図3(a)(b)に水素イオン照射後70Kまで一旦フラッシングしてから昇温、冷却した時の抵抗と質量数2の脱離スペクトルをそれぞれ示す。70Kまで一旦フラッシングしたのは、マニピュレータに吸着した水素をあらかじめ脱離させるためである。図3(a)では、イオン照射によって2倍程度に増加した抵抗が温度上昇によって増加し、90K付近で減少し、さらに150K付近で減少し、照射前の抵抗に戻っている。図3(b)では60Kと150Kに水素の脱離信号が見られる。このことから、150K付近の抵抗変化は水素の脱離に起因することがわかる。一方80Kでの抵抗変化は60Kの水素脱離とは温度が一致しない。これはマニピュレータ由来の水素脱離であり、抵抗変化とは無関係であると考えられる。図3(a)で見られる100K以下の抵抗変化は、水素の脱離を伴わない不可逆な過程であることがわかる。これらは、7Kでの水素イオン照射によって準安定な水素化物が形成され、100Kで安定状態に不可逆的に変化したことを示しており、これは水素の拡散過程に相当すると考えられる。

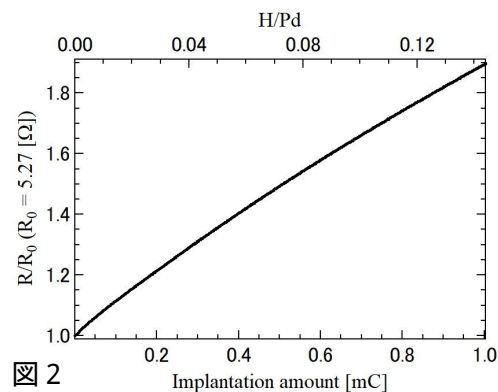


図2

準安定な水素化物をある温度に保って抵抗の時間変化を測定したところ、抵抗が減少する結果が見られた。これは低温で形成された準安定状態が水素拡散により安定構造へと緩和したことを示している。同様の実験を重水素で行ったところ、80Kでは、水素、重水素いずれも安定状態への緩和が見られたのに対して、6Kでは重水素では緩和が見られないのに対して、軽水素では緩和が観測された。軽水素について緩和時間の温度依存性を測定したところ、30K以下では

緩和時間が温度に依存せずほぼ一定となることがわかった。WKB 近似によれば、粒子のトンネル確率は拡散粒子の質量 m 、エネルギー E 、拡散障壁 V 、障壁の厚さ x として $\exp\{-2m(E-V)^{1/2}x\}$ に比例する。トンネル効果により量子拡散する場合、質量が大きくなると拡散係数は小さくなる。このことから 6 K では水素は Pd 中を量子拡散すると考えられる。図 4 に水素の拡散を表すポテンシャルを模式的に示す。水素イオン照射によって準安定水素化物が形成され、水素は時間と共に安定状態へ拡散する。80 K では活性化障壁を熱的に超え、一方 6 K では量子的にトンネル効果によって拡散することがわかった。

理論計算によると、準安定状態として水素が四面体位置に侵入する構造が予想されている。したがって水素が四面体位置に侵入した構造は、安定構造に比べて電気抵抗が高いと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

福谷克之, 小倉正平, 表面吸着水素の物理, 固体物理 53 (2018) 661.

〔学会発表〕(計 5 件)

小澤孝拓, 大野哲, 河内泰三, 小倉正平, 福谷克之, 低温パラジウムへの水素イオン照射による準安定状態の実現, 表面科学会第 2 回関東支部講演会, 2017 年, 東京大学.

福谷克之, 水素の表面科学—核反応法と光電子分光で見るプロトンと電子のダイナミクス, 日本表面真空学会九州支部総会, 2018 年, 福岡.

小澤孝拓, 笹原悠輝, 清水亮太, 小倉正平, 一杉太郎, 福谷克之, 準安定 Pd 水素化物における低温での水素拡散の同位体効果, 日本表面真空学会学術講演会, 2018 年神戸.

小澤孝拓, 清水亮太, 小倉正平, 一杉太郎, 福谷克之, Pd 中の水素量子拡散の観測, 日本物理学会秋季大会, 2018 年京都.

T.Ozawa, R. Shimizu, T. Hitosugi, S. Ogura, K. Fukutani, Observation of the quantum tunnelling of hydrogen in Pd ultrathin film, ECOSS 34, 2018 年デンマーク.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ: http://oflab.iis.u-tokyo.ac.jp/Main/home/home_j.html

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究分担者氏名: 小倉正平

ローマ字氏名: Ogura Shohei

所属研究機関名: 東京大学

部局名: 生産技術研究所

職名: 助教

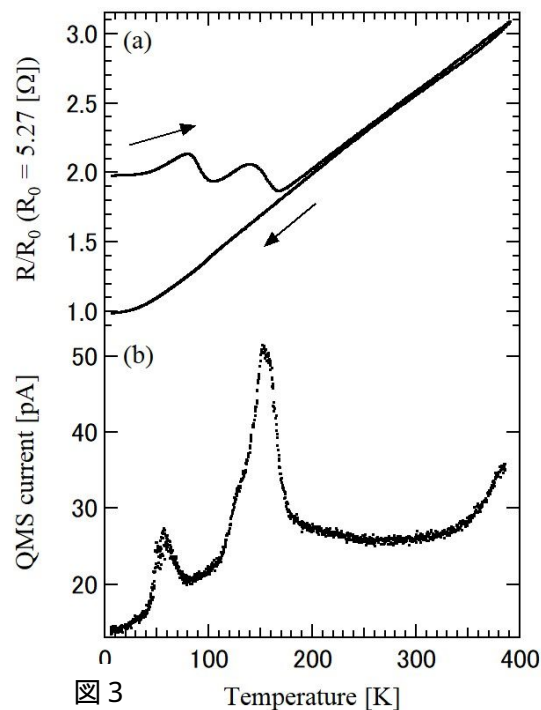


図 3

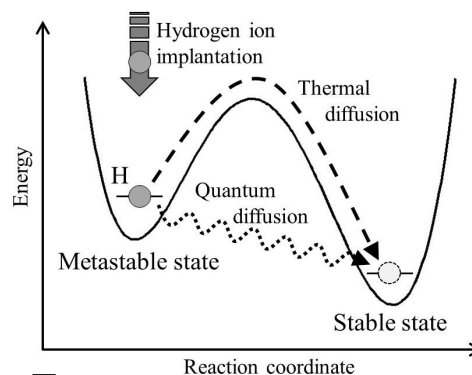


図 4

研究者番号 (8 桁): 10396905

(2)研究協力者

研究協力者氏名 : 小澤孝拓

ローマ字氏名 : Ozawa Takahiro

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。