

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：35403

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03754

研究課題名（和文）水素吸蔵金属における水素の急速・高密度吸蔵現象と新奇物性現象の検証

研究課題名（英文）Verification of novel physical phenomena and rapidly dense hydrogen absorption in hydrogen storage metals

研究代表者

安塚 周磨（Yasuzuka, Syuma）

広島工業大学・工学部・教授

研究者番号：80382034

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：電子格子相互作用に由来する従来型のs波超伝導体においては、試料内に含まれる磁性不純物の存在が超伝導状態を不安定化させるが、非磁性不純物であれば不安定化することなく、超伝導状態においてゼロ抵抗が実現する。本研究で注目した水素吸蔵金属PdDxにおいて発現する超伝導状態に対しては、水素と格子欠陥の相互作用により、超伝導状態が安定化する可能性を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで発見されてきた高温超伝導体の多くは、いわゆる強相関電子系で実現しており、典型的なフォノン媒介機構では説明がつかないとされている。一方で、すでにある程度確立したフォノン媒介超伝導理論にもとづき新たな高温超伝導体を探すという試みも多くの研究者によりなされてきた。水素吸蔵金属において発現する超伝導状態の理解は高デバイ温度に由来する高温超伝導発見の可能性と機構解明につながると期待され、その意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In conventional superconductors with s-wave pairing symmetry, magnetic defects act as strong pair breakers, whereas nonmagnetic defects have negligible effect. In this report, we will show that nonmagnetic defects promote the superconductivity mediated by optical phonon in palladium-hydride system.

研究分野：超伝導および強相関電子系

キーワード：水素吸蔵金属 超伝導 格子欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

これまで発見されてきた高温超伝導体の多くは、いわゆる強相関電子系で実現しており、典型的なフォノン媒介機構では説明がつかないとされている。一方で、すでにある程度確立したフォノン媒介超伝導理論にもとづき新たな高温超伝導体を探すという試みも多くの研究者によりなされてきた。フォノン機構による超伝導を良く説明するBCS理論によれば、超伝導転移温度  $T_c$  は、 $k_B$ ,  $\hbar$ ,  $\omega_D$  をそれぞれボルツマン定数、ディラック定数、デバイ振動数として、 $k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right)$  で与えられる。ここで、 $N(0)$  はフェルミ準位での電子状態密度、 $V$  は電子-格子相互作用定数である。 $T_c$  の値はクーパー対形成を媒介するフォノンの振動数に比例して大きくなる。フォノン振動数は振動に参加する原子の質量の平方根に反比例するので、原子質量の軽い水素の化合物からフォノン媒介の高温超伝導体が見つかるはずである。例えば、固体水素が超高压力で金属化できれば、 $T_c$  は室温を越えると言われている。2015年、ありふれた物質である硫化水素  $H_2S$  を極限まで圧縮し、冷却すると 203 K で超伝導を示すという報告がなされた。これは従来のフォノン媒介機構の  $MgB_2$  ( $T_c = 39$  K) や水銀系銅酸化物 ( $T_c = 153$  K) も塗り替える記録であり、非常に興味深い。

このような背景から金属水素化物の超伝導に関する興味が再燃しており、我々は水素吸蔵合金として知られる  $PdD_x$  の超伝導およびフォノン物性について研究を行っている。 $PdD_x$  ( $x = 1.0$ ) の結晶構造を FIG. 1 に示す。NaCl 型の構造をとるが、 $x < 1.0$  では水素の位置がランダムとなる。高密度に吸蔵した  $PdH_x$  ( $x \sim 1$ ) は金属水素化物の代表的な系として数多くの研究の対象となってきた。 $PdH_x$  系において興味が注がれてきた現象は、「水素吸蔵特性」、「水素の量子拡散」、「光学フォノンによる超伝導」、「水素の副格子による秩序-無秩序転移」などである。超伝導特性については、Pd そのものは超伝導を示さないが、 $x > 0.80$  で超伝導が観測され始め、 $x$  の増加とともに  $T_c$  は上昇し、 $x \sim 1$  では  $T_c \sim 10$  K にも達する。また、H を D に変えることにより、 $T_c$  は上昇し逆同位体効果を示す。逆同位体効果の起源として光学フォノンの重要性が指摘されている。

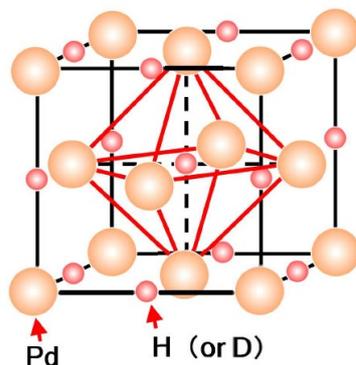


FIG.1. Crystal structure of  $PdH_x$  ( $x = 1.0$ ). H (or D) ions occupy octahedral interstitial sites in the crystal lattice.

$PdD_x$  系において、 $x < 1$  では、Pd-H(D)間の格子振動は不規則に局在する。Pd は優れた水素吸蔵特性を持つものの、 $x < 1$  では Pd 試料内の転位や欠陥によって空間的にも不均一な水素濃度分布が生じるはずである。実際、最近の我々のグループによる  $PdD_x$  の電流電圧特性の測定では、

不均一な水素濃度分布により誘起された超伝導状態の存在が示唆された。PdD<sub>x</sub> 試料内では超伝導状態になる水素高濃度領域と 50 K 異常を示す水素低濃度領域に相分離しているのではないかと推測されているが、フィックの第一法則およびスピノーダル分解の観点から、なぜこのような不均一な濃度分布が自発的に生じるのか、その機構は理解されていない。

## 2. 研究の目的

鉄鋼の水素脆化などで知られているように、金属に侵入した水素は格子欠陥のところに拡散・集合して捕獲されやすいことが知られている。水素の自発的な不均分布が超伝導相と 50K 異常相の相分離を誘起している可能性がある。しかし、超伝導形成に対する格子欠陥の役割に関する議論は少ない。本研究では PdD<sub>x</sub> において発現する不均一な超伝導状態に関する知見を得るために、熱処理により残留抵抗比が異なる 2 つの Pd 試料を準備し、それらに対して水素吸蔵特性と超伝導状態について比較した。

## 3. 研究の方法

測定試料の Pd は、ニラコ社から購入した  $\phi 50 \mu\text{m}$  のワイヤーであり、純度は 99.9% である。格子欠陥の影響を調べるため、as received の Pd 試料(Sample B)と電気炉により 600°C で 6 時間アニールした Pd 試料(Sample A)を準備した。PdD<sub>x</sub> の試料作製は電解チャージ法により行った。陰極には、 $\phi 50 \mu\text{m}$  の Pd ワイヤーを長さ 1 cm 程度にカットしたものを、陽極には長さ 1 cm、幅 0.5 mm、厚さ 0.1 mm のリボン形状の Pt を用いた。Sample A と Sample B を同時に電解チャージした。陽極と陰極の間に印加した電圧は 8.0 V であった。水素吸蔵量の定量は主に室温での *in-situ* 電気抵抗測定により行なった。電気抵抗は Stanford Research Systems 社製ロックイン増幅器 SR830 と超ローノイズ前置電圧増幅器 SR560 を用いて交流四端子法により測定した。水素吸蔵量の定量は室温での *in-situ* 電気抵抗測定、50 K 異常および超伝導転移温度の測定により行った。

## 4. 研究成果

Sample A および Sample B の電気抵抗の温度依存性を FIG. 2 に示す。図から明らかなように、

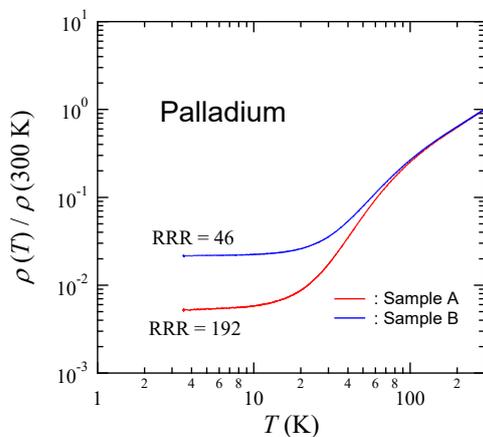


FIG. 2: Temperature dependence of normalized resistivity at  $T = 300 \text{ K}$  for annealed Pd (sample A) and unannealed Pd (sample B) wires.

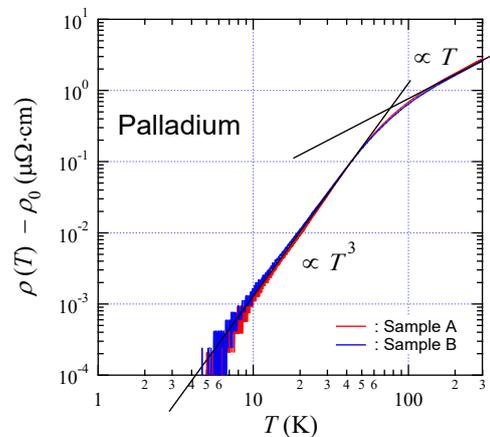


FIG. 3: Temperature dependence of calculated phonon resistivity for annealed Pd (sample A) and unannealed Pd (sample B) wires.

Sample B の残留抵抗比(RRR)は 46 しかなかったのに対し、Sample A では  $RRR = 192$  にも達する。アニールにより格子欠陥が減少し、平均自由行程は 3 倍程度長くなったと考えられる。

FIG. 3 に Sample A および Sample B に対して、抵抗率  $\rho(T)$  から残留抵抗  $\rho_0$  を差し引いたものを示す。図から明らかなように 両方の試料に対して、高温では  $\rho_{ph}(T) \propto T$ ,  $\rho_{ph}(T) \propto T^3$  を示す。低温での  $T^3$  依存性は通常の格子散乱由来の振る舞いとは異なるが、既報の結果と整合した。

FIG. 4 に Sample A に重水素を添加した場合の電気抵抗の温度依存性を示す。3 K から 300 K の間を 1K / min で温度掃引し、その条件で 7 回連続測定を行った。50 K 異常によるコブ状の抵抗異常および超伝導転移が明瞭に観測される。測定を繰り返すたびに、50 K 異常は緩やかに高温側へシフトしていくのに対し、超伝導転移温度は  $T_c = 5.82 \pm 0.02$  K で一定値を示す。FIG. 5 に、Sample B に重水素を添加した場合の電気抵抗の温度依存性を示す。Sample A と同様に 50 K 異常によるコブ状の抵抗異常および超伝導転移が明瞭に観測されるが、Sample A と異なり、測定を繰り返すたびに、50 K 異常は緩やかに低温側へシフトした。超伝導転移温度は  $T_c = 5.60 \pm 0.02$  K で一定値を示す。

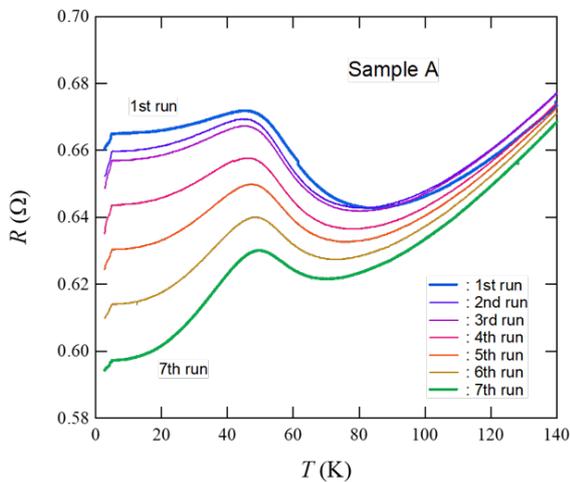


FIG. 4: Variation of resistance as a function of temperature in  $PdD_x$  for sample A (annealed sample).

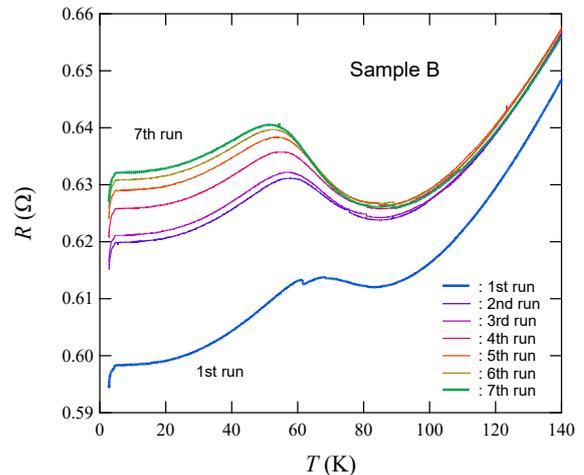


FIG. 5: Variation of resistance as a function of temperature in  $PdD_x$  for sample B (unannealed sample).

50 K 異常の経時変化が Sample A と Sample B で逆の変化を引き起こす原因としては、試料内の格子欠陥や結晶粒界などの数の違いが関わっていると考えられるが、現時点で詳細は不明である。一方、両方の試料の超伝導転移温度  $T_c$  は時間が経過しても変化しないことから、格子欠陥等に水素が強くトラップされることにより高濃度水素領域が形成され、そこで超伝導相が形成されていると考えられる。アニール処理や水素吸蔵時間などを系統的に変化させた場合の振る舞いを明らかにする必要があるものと思われる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 井下 聖賀, 安塚 周磨	4. 巻 55
2. 論文標題 金属水素化物PdDxの超伝導相における格子欠陥の役割	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 広島工業大学紀要研究編	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 S. Yasuzuka, S. Uji, S. Sugiura, T. Terashima, Y. Nogami, K. Ichimura, and S. Tanda	4. 巻 33
2. 論文標題 Highly isotropic in-plane upper critical field in the anisotropic s-wave superconductor 2H-NbSe <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Supercond. Nov. Magn.	6. 最初と最後の頁 953-958
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10948-019-05333-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Sugiura, H. Akutsu, Y. Nakazawa, T. Terashima, S. Yasuzuka, J. A. Schlueter, and S. Uji	4. 巻 11
2. 論文標題 Fermi Surface Structure and Isotropic Stability of Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Phase in Layered Organic Superconductor b <sup>-</sup> -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> SF <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1525/1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11121525	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Syuma Yasuzuka	4. 巻 11
2. 論文標題 Interplay between Vortex Dynamics and Superconducting Gap Structure in Layered Organic Superconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 600/1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11060600	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 石田 紘一, 石原 大輔, 安塚 周磨	4. 巻 56
2. 論文標題 マイスナー効果検出のための交流磁化率測定装置の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 広島工業大学紀要研究編	6. 最初と最後の頁 63-67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 井下 聖賀, 高田 恵伍, 日野 道成, 安塚 周磨
2. 発表標題 水素吸蔵金属PdDxの超伝導相における格子欠陥の役割
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Syuma Yasuzuka's Home Page <a href="https://syumayasuzuka.wixsite.com/yasuzuka">https://syumayasuzuka.wixsite.com/yasuzuka</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------