

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01605

研究課題名(和文)非弾性電子分光を利用した低温における金属内への水素侵入・拡散現象の解明

研究課題名(英文) Study of low-temperature hydrogen absorption and diffusion into metal using inelastic electron spectroscopy measurements

研究代表者

河江 達也 (Kawae, Tatsuya)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30253503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導体に吸着あるいはその内部に侵入した水素の量子的な振る舞いは、常伝導金属中における水素の量子的な振る舞いから大きく変化することがわかった。例えば超伝導体表面に水素が吸着すると  $-0.1\text{meV}$  レベル間隔のエネルギー準位形成を示唆する結果がジョセフソン接合に対する水素吸着実験から明らかにした。またPd金属に温度200Kより低温で水素吸着を行うと高品質のPdHx超伝導体を得られることを示した。一方、非常に高品質超伝導体にもかかわらず、超伝導転移後も水素トンネルの影響で電気抵抗がゼロにならないことを明らかにした。さらに水素を微量吸着した場合も起きることを、振動ワイヤ実験を通して明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導転移するとフェルミ面に超伝導ギャップが出現する。このため水素が周囲の電子系より受ける相互作用は大きく低減し、トンネル拡散係数は指数的に上昇することが理論的研究から指摘されていた。これ水素が示す量子現象も常伝導状態から劇的に変化することを意味する。一方、超伝導体中水素の量子的振る舞いに焦点を絞った実験研究は全く実施されていなかった。そのような背景に対して、我々の実験結果は超伝導体中の水素の量子的振る舞いが常伝導体から劇的に変化することを初めて実験的に示したものである。この結果は、高濃度水素化物における高温超伝導現象や超伝導量子ビットにおける水素ノイズ問題などへの波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：We found that the quantum behavior of hydrogen adsorbed in or penetrated into a superconductor is significantly different from the quantum behavior of hydrogen in normal metals. For example, hydrogen adsorption experiments on Josephson junctions have shown that when hydrogen is adsorbed onto the surface of a superconductor, energy levels are formed at  $-0.1\text{meV}$  level intervals.

We also showed that high-quality PdHx superconductors can be obtained by absorbing hydrogen in Pd metal at temperatures lower than 200K. On the other hand, it was revealed that even after superconducting transition, the electrical resistance does not become zero due to the effects of hydrogen tunneling, even though the superconductor is of very high quality. Furthermore, through a vibrating wire experiment, we clarified that this phenomenon also occurs when small amounts of hydrogen are absorbed.

研究分野：低温物理学

キーワード：水素 超伝導 トンネル効果 離散準位 残留抵抗 ジョセフソン効果 パラジウム水素化物 ニオブ

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 水素は質量が最も小さい元素なのでそれ自身も強い量子性を示す。このため金属内に侵入した水素はトンネル拡散や離散的エネルギー準位の形成などの量子性を示す。特に近年は液体水素による貯蔵・輸送、液体水素を用いた超伝導機器の冷却などが注目されている。しかし、液体水素温度域での常伝導金属あるいは超伝導金属と水素間相互作用はほとんど研究されていなかった。

(2)  $\text{LaH}_{10}$  などの高濃度金属水素化物に超高压を印加すると室温近傍で超伝導転移することが発見され大きな注目を集めている。しかし、これら超伝導は超高压で出現するため実験手段が限られ、その微視的な機構解明は実施できていない。一方、パラジウム水素化物( $\text{PdH}_x$ )は水素濃度  $x \geq 0.75$  で常圧下で超伝導が出現し、 $x$  増加とともに  $T_c$  は約 9 K まで連続的に上昇する。この特徴から、 $\text{PdH}_x$  は高濃度水素化物の超伝導発現機構における水素の役割を解明する上で最適な物質である。しかし  $\text{PdH}_x$  の超伝導特性は、高品質な水素化物試料作成が困難であったため、十分に解明されていない状況にあった。

## 2. 研究の目的

(1) ナノ接合に微小電圧を印加すると液体水素から金属内へ水素侵入・拡散が起きる。水素の侵入・拡散過程は、金属表面に解離吸着した水素が 金属表面から内部に侵入 内部を拡散 という 2 ステップに分けられる。本研究では ステップに注目し、常伝導金属、超伝導金属に対して電圧印可による水素吸蔵現象を研究し、水素吸蔵が起きる際の電圧印可の役割を解明する。

(2) 我々は  $\text{PdH}_x$  超伝導の研究法として低温水素吸蔵+その後連続した低温測定(研究方法に説明)を用いて、良質な超伝導  $\text{PdH}_x$  の作成方法を見出した。この技術を用いて  $\text{PdH}_x$  の超伝導特性を明らかにし、水素化物超伝導体における電子 - 格子相互作用の役割を解明する。

## 3. 研究の方法

(1) ブレークジャンクション法 (MCBJ 法) と呼ばれる金属ワイヤを、 piezo素子で発生する機械的応力により引き伸ばして作製する。これを液体ヘリウム温度 ( $T \sim 4\text{K}$ ) + 高真空中で行うことで、吸着ガス等の吸着による汚れのない清浄な表面を持つナノ接合を作製する。このナノ接合の微分伝導度を測定することで、試料ナノ接合の電子状態密度やフォノン状態密度を測定する。

(2) 本研究グループは、Pd 中への水素吸蔵を  $T \leq 200\text{K}$  で行えば、1 気圧程度の水素圧下でも超伝導が出現する高濃度試料が作成可能であり、さらに吸蔵後、連続的に試料を冷却し低温測定を行うことで水素の脱離等の問題を予防できることを見出した[1]。この方法で行な磁化測定から、超伝導体積分率 1 である結果が得られ、試料全体の均一な水素化が確認できた。この方法を用いて  $\text{PdH}_x$  の超伝導特性を明らかにする。

## 4. 研究成果

(1) ニオブ製超伝導 - 常伝導 - 超伝導ジョセフソン接合 (SNS-JJ) に対する水素吸着効果

図 1 に MCBJ 法で作製した超伝導金属ニオブ ( $\text{Nb}$ ,  $T_c \sim 9.3\text{K}$ ) 製の SNS-JJ において  $T \sim 4\text{K}$  で測定した微分伝導信号  $dI/dV$  の電圧依存性を示す。水素 ( $\text{H}_2$ ) 導入前は超伝導ギャップに起因するピークが  $|V| \sim 1.3, 2.5\text{mV}$  に見られる。一方、 $T \sim 20\text{K}$  で  $\text{H}_2$  を Nb 製 SNS-JJ に吸着させると、超伝導ギャップ内の信号は大きく変化する。図内○印で示すように、電

圧値の正負に対して対称的にスパイク状のピークがほぼ等間隔に多数出現する。このピークに低電圧側より順番を割り振り、出現する電圧値を横軸にしてプロットした結果を図に挿入図に示す。この図から分かるように $\sim 0.11\text{mV}$ の等間隔で出現していることが分かる。そこで次にピエゾ素子の伸縮を用いて SNS-JJ のジャンクション径を連続的に変化させ、スパイク状ピークのサイズ依存性を調べた。その結果、ジャンクションサイズを変化させてもピーク間隔に変化はないことがわかった。また、このスパイク状ピークの温度依存性を測定すると、ピークが出現する温度域は変化するものの、ピーク間隔自体は変化しないことが分かる。特に  $T \leq \sim 6\text{ K}$  では $\sim 0.6\text{mV}$ 以上のみでしかスパイク状ピークは見られないのに対して、 $\sim 7\text{ K}$ 以上の温度では低エネルギー域でもスパイク状ピークがほぼ等間隔で現れている。また超伝導転移より高温ではスパイクは消失していることから、このスパイク状ピークは超伝導電流に起因する異常であることがわかった。

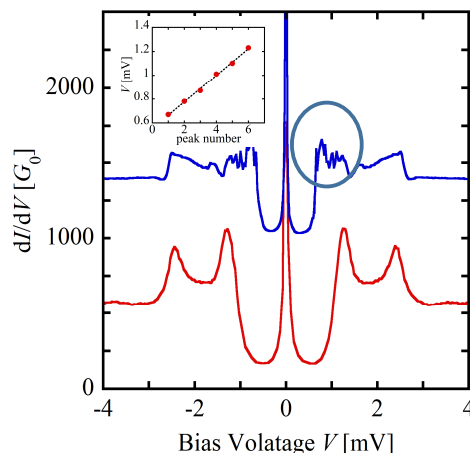


図 1 : Nb 製 SNS-JJ の  $dI/dV$  信号 (下)および水素吸着後に測定した信号(上)。SNS-JJ に微量の  $\text{H}_2$  を吸着させると多数のスパイク状ピーク(○印内)が出現する。そのピークはほぼ $\sim 0.11\text{mV}$ のほぼ等間隔で現れる(挿入図)。

スパイク状ピークは、重水素でも出現する。さらに鉛(Pb)製 SNS-JJ でも出現する。これらの結果より、このスパイク状ピークは超伝導体に吸着した水素・重水素によって形成された離散準位の可能性がある。常伝導体で形成される水素のエネルギー準位は数十 eV なので、超伝体中では水素(プロトン) 電子間相互作用の抑制により、離散準位のエネルギー幅が抑制された可能性がある。今後はこの可能性について調べる必要がある [2,3]。この結果については K. Miyakawa, et al., Appl. Phys. Express **15**, 013002 (2022)他に報告している。

## (2) SNS-JJ 内部に侵入した水素の超伝導電流に対する影響解明

SNS-JJ 内部に侵入した水素が超伝導電流に対して、どのような影響を与えるかについても調べた。微量の水素を予めバナジウム(V)金属ワイヤに吸蔵させ、超伝導転移温度( $T_c \sim 5.2\text{K}$ )以下まで冷却し、その信号を調べた。図 2 にその結果を示すが、超伝導ギャップより高エネルギー側にも電流異常が見られる。さらに温度変化、水素不純物濃度変化、ジョセフソン接合のサイズ変化、水素位置の変化などを調べることで、このスパイク状ノイズが超伝導中の準粒子の干渉により発生していることが分かり、素子内に不純物や欠陥が存在することで準粒子の干渉が誘起され超伝導電流に対するノイズ源になることが明らかになった [4]。この結果については ACS nano, **16**, 14149 (2022)に発表した。

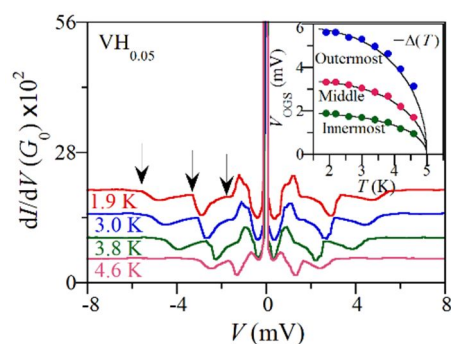


図 2 :  $\text{VH}_{0.05}$  製 SNS-JJ で観測された  $dI/dV$  信号の温度依存性。超伝導ギャップの外側にも複数の異常(矢印)が見られる。さらにその異常は超伝導ギャップ関数で良く再現される(挿入図)。

## (3) $\text{PdH}_x$ における超伝導特性

図 3 に低温水素吸蔵を用いて作成した  $\text{PdH}_x$  試料の抵抗測定結果を示す。均一な水素濃度を反映した非常に転移幅が狭い急峻な超伝導転移が見られ、良質の超伝導  $\text{PdH}_x$

薄膜試料の作製に成功していることがわかる。一方、様々な  $\text{PdH}_x$  試料で測定を行ったが、超伝導転移後もゼロ抵抗を示さず、先行研究同様に残留抵抗がわずかに残ることがわかった[5,6]。この残留抵抗は  $\text{PdH}_x$  超伝導における本質的現象と考えられ、その起源解明は水素化物超伝導を研究する上で最重要課題の1つと考えられる。 $\text{PdH}_x$  超伝導における残留抵抗の起源として、水素化物の特色を反映した以下の2つが考えられる。

まず、超伝導中の水素トンネル効果が寄与する可能性がある。理論研究より、超伝導転移後の水素(プロトン)のトンネル拡散係数が指数関数的に上昇することが指摘されている。超伝導転移するとフェルミ面にギャップが形成されるため、水素が電子系から受ける相互作用は大きく抑制される。その結果、超伝導体中では水素のトンネル拡散が強まり、残留抵抗を発生させた可能性がある。

次に、Pd 中水素の占有位置が関与する可能性がある。fcc 構造を持つ Pd 中で、高濃度に吸蔵された水素は八面体サイト(O-site)を占有する。一方、表面近傍では四面体サイト(T-site)を占有するため、ナノ粒子などでは T-site の水素の影響が現れる。T-site の水素は、第一原理計算の結果から  $T_c$  を低下させることが指摘されている[Phys. Rev. B **107**, 024504 (2023).]。そのため T-site の水素が超伝導を抑制し、残留抵抗が発生した可能性がある。水素トンネル、占有サイトによる  $T_c$  変化、以上は水素化物超伝導体だけでなく量子ビット内の水素不純物によるデコヒーレンスなどにも関連する問題であり、今後はこれを解決する必要があると考えられる[5,6]。

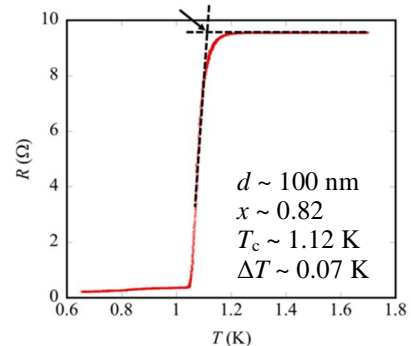


図2:  $\text{PdH}_x$  の電気抵抗の温度変化。 $T_c$  近傍で鋭い下降が観測される。

#### 参考文献

- [1] T. Kawae, Y. Inagaki, S. Wen, S. Hirota, D. Ito, and T. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 051004 (2020).
- [2] K. Miyakawa, H. Takata, T. Yamaguchi, Y. Inagaki, K. Makise, and T. Kawae, Appl. Phys. Express **15**, 013002 (2022).
- [3] K. Miyakawa, H. Takata, T. Zizhou, R. Kato, and T. Kawae, JPS Conf. Proc. **38**, 011030 (2023).
- [4] Md. S. Islam, H. Takata, Y. Inagaki, K. Hashizume, and T. Kawae, ACS nano, **16**, 14149 (2022)
- [5] R. Kato, R. Koga, K. Miyakawa, M. Shiga, Y. Inagaki, and T. Kawae, JPS Conf. Proc. **38**, 011033 (2023).
- [6] R. Kato, T. Yoshida, R. Imori, Tai Zizhou, M. Shiga, Y. Inagaki, T. Kimura, and T. Kawae, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 024703 (2024).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Miyakawa, H. Takata, T. Yamaguchi, Y. Inagaki, K. Makise, and T. Kawai	4. 巻 15
2. 論文標題 Hydrogen-impurity-induced conductance peaks in constriction type Josephson junctions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 13002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac42ff	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 K. Shimamura, H. Wajima, H. Makino, S. Abe, Y. Haga, Y. Sato, T. Kawai, and Y. Yoshida	4. 巻 61
2. 論文標題 Precise magnetization measurements down to 500 mK using a miniature 3He cryostat and a closed-cycle 3He gas handling system installed in a SQUID magnetometer without continuous-cooling functionality	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 56502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5bb0	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 Md. S. Islam, H. Takata, Y. Inagaki, K. Hashizume, and T. Kawai	4. 巻 16
2. 論文標題 Over-the-Gap Conductance Oscillations in Superconducting Vanadium Nanocontacts Induced by Hydrogen Impurities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS nano, 16, 14149 (2022).	6. 最初と最後の頁 14149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c04195	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 M. Shiga, T. Takahashi, T. Teramoto, F. Iga, and T. Kawai	4. 巻 91
2. 論文標題 Observation of Kondo Resonance and Low-Energy Excitation in CeB6 Using Point-Contact Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 113705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.113705	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 M. Shiga, T. Teramoto, T. Harada, T. Takahashi, F. Iga, and T. Kawae	4. 巻 108
2. 論文標題 Kondo breakdown in the topological Kondo insulator SmB6 studied by point-contact Andreev reflection spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.108.195130	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 M. Shiga, I. Maruyama, A. Mitsuda, H. Wada, and T. Kawae	4. 巻 49
2. 論文標題 Electronic density of state in valence fluctuating Kondo lattice systems studied by point-contact spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Low Temperature Physics	6. 最初と最後の頁 876-885
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/10.0019701	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 R. Kato, R. Koga, K. Miyakawa, M. Shiga, Y. Inagaki, and T. Kawae	4. 巻 38
2. 論文標題 Superconducting Properties of Palladium Hydride Systems Prepared by Low-Temperature Absorption	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.38.011033	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 M. Shiga, T. Takahashi, T. Teramoto, I. Maruyama, A. Mitsuda, H. Wada, and T. Kawae	4. 巻 38
2. 論文標題 Observation of Hybridization Gap in Heavy Fermion System EuNi2(P1-xGex)2 via Point-Contact Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.38.011098	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 K. Miyakawa, H. Takata, T. Zizhou, R. Kato, and T. Kawae	4. 巻 38
2. 論文標題 Influence of Hydrogen Adsorption on Superconducting Josephson Nanoconstriction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JSPSC.38.011030	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 T. Takahashi, T. Teramoto, M. Shiga, I. Maruyama, K. Ida, K. Ishiwatari, M. Ohashi, and T. Kawae	4. 巻 38
2. 論文標題 Electronic Density of States in CeSi <sub>2-x</sub> Studied by Point-Contact Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JSPSC.38.011081	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 R. Kato, T. Yoshida, R. Imori, Tai Zizhou, M. Shiga, Y. Inagaki, T. Kimura, and T. Kawae	4. 巻 93
2. 論文標題 Resistivity Measurements in Palladium-Hydride Film Prepared by Low-Temperature Hydrogen Absorption Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 24703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.93.024703	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 T. Takahashi, M. Shiga, T. Teramoto, D. Aoki, Y. Onuki, and T. Kawae	4. 巻 93
2. 論文標題 Kondo Resonance in Heavy Fermion System CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 23704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.93.023704	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 -

[学会発表] 計7件(うち招待講演 2件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 R. Kato, R. Koga, K. Miyakawa, M. Shiga, Y. Inagaki, and T. Kawae
2. 発表標題 Superconducting Properties of Palladium Hydride Systems Prepared by Low-Temperature Absorption
3. 学会等名 低温物理国際会議(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Miyakawa, H. Takata, Tai Zizhou, R. Kato, and T. Kawae
2. 発表標題 Influence of hydrogen adsorption on superconducting Josephson nanoconstrictions
3. 学会等名 低温物理国際会議(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Takahashi, T. Teramoto, M. Shiga, I. Maruyama, K. Ida, K. Ishiwatari, M. Ohashi, and T. Kawae
2. 発表標題 Electronic density of states in CeSi <sub>2-x</sub> studied by point-contact spectroscopy
3. 学会等名 低温物理国際会議(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Harada, T. Teramoto, T. Takahashi, M. Shiga, Y. Inagaki, F. Iga, and T. Kawae,
2. 発表標題 Andreev point contact spectroscopy study of Kondo insulator SmB <sub>6</sub>
3. 学会等名 超低温物理学国際会議(国際学会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 T. Kawai, H. Takata, K. Miyakawa, K. Ienaga, K. Hashizume, H. Tsujii
2. 発表標題 Hydrogen transfer via phonon-assisted quantum tunneling in metallic nanocontacts
3. 学会等名 超低温物理学国際会議 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河江達也
2. 発表標題 超伝導体に吸着あるいは内部に侵入した水素が引き起こす量子現象
3. 学会等名 日本物理学会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Shiga and T. Kawai
2. 発表標題 Electronic Density of State in Heavy Fermion Systems Studied by Point-Contact Spectroscopy
3. 学会等名 Workshop Point-contact spectroscopy (PCS-2024) (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究 分担 者	稲垣 祐次	岡山理科大学・基盤教育センター・准教授	
	(Inagaki Yuji)		
	(10335458)	(35302)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	丸山 勲  (Maruyama Isao)  (20422339)	福岡工業大学・情報工学部・准教授    (37112)	
研究分担者	志賀 雅亘  (Shiga Masanobu)  (40961701)	九州大学・工学研究院・助教    (17102)	

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