

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600102

研究課題名(和文) 金属ナノワイヤを利用した量子トンネルによる水素の侵入・拡散現象の直接観測

研究課題名(英文) Observation of hydrogen absorption and diffusion via quantum tunneling using metallic nanocontacts

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属内水素の検出技術として非弾性電子分光法を開発した。電子の平均自由行程より小さいナノ接合に電圧を印加すると、電子は高エネルギーをもつ弾道電子として振舞う。この弾道電子はフォノンや金属中水素と衝突・散乱することでエネルギーを失う。この非弾性散乱過程を、電流-電圧特性の微分伝導測定を通して追跡することで、水素化物の水素濃度・エネルギー状態などを究明できることを明らかにした。さらにパラジウム、バナジウム、ニオブ等の金属でできたナノ接合を用いて非弾性電子分光実験を液体水素中で行うと、バイアス電圧印加に伴い水素が吸蔵され、高濃度の水素化物が生成されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We develop a new technique to detect hydrogen (H) atoms absorbed in metals using point-contact spectroscopy (PCS). When the contact regime is smaller than the mean free path of conduction electrons, the electrons are transferred through the steep potential drop without energy dissipation in the regime, and then lose their energy by inelastic electron scattering with excitations such as phonon. This leads to a peak anomaly, corresponding to the state density of the excitation, in the differential conductance spectra. In the present study, PCS is used for the detection of vibrational modes of absorbed H atoms.

Further, we found that inelastic electron scattering between the electrons and H atoms induces low temperature H absorption in palladium, vanadium and niobium nanocontacts from liquid H₂. From the time and bias voltage dependences of the differential conductance spectra, we reveal that H absorption develops by applying bias voltage 30-50 mV.

研究分野：低温物理学

キーワード：金属中水素 液体水素 吸蔵・拡散 量子現象 トンネル効果 ナノコンタクト 微分伝導測定

1. 研究開始当初の背景

近年、水素の大量貯蔵・輸送方法の一つとして液体水素の利用が注目され、活発に研究されている。水素の安全利用において最も重要になるものの一つが、水素の侵入・拡散による金属の脆化現象の解明である。低温になると熱的な侵入・拡散過程は抑制されるが、一方で水素の強い量子性に起因してトンネル効果が存在するため、脆化も進行する可能性がある。しかし、**低温で水素の侵入・拡散過程を直接観測した実験はない**。つまり低温における水素の侵入・拡散過程の解明は、将来の液体水素応用を進展させる上でも避けて通れない問題である。

2. 研究の目的

以上の背景より、本研究はナノワイヤに注目し水素トンネル現象の検出法として利用した。これによって以下を実施した。

- 1) 温度変化追跡による、量子トンネル-熱的過程の移行プロセスの確認
- 2) 重水素実験を行い、量子トンネルによる侵入・拡散過程の一般性追究
- 3) 量子トンネルに起因する水素吸蔵量・拡散速度等の物理量の定量化

3. 研究の方法

申請者は図に示す二重断熱管構造を持つペローズ型ブレークジャンクション(MCBJ)実験装置を製作し、金属中への水素の侵入・拡散過程の直接観測を目指している。この装置は液体・気体にかかわらず様々な水素環境下で、金属試料ワイヤ径をバルクからナノサイズまで精密に制御できる。これを用いて水素吸蔵金属 Pd 内への水素侵入過程を追跡した。電子の平均自由行程より十分に小さいナノ接合の両端に電圧を印加すると、低温環境では電子はエネルギーの散逸なく加速されるため、高エネルギーをもつ弾道電子として振舞う。この弾道電子は格子や金属中の水素との衝突・散乱でフォノンを励起してエネルギーを失う。この過程を微分伝導度(dI/dV)およびその電圧微分(d^2I/dV^2)測定を通して追跡することによって、金属内水素の濃度、エネルギー状態などを直接観測することができる

4. 研究成果

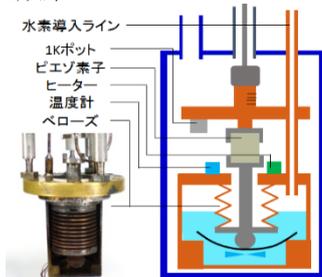


図1: MCBJ法を用いた装置の模式図。MCBJ装置は二重断熱管構造内に設置され、液体水素中で実験が可能である。

(1) 純粋な Pd ナノ接合と、高温において原子数比で約 0.6 の水素を予め吸蔵させた PdH_{0.6} 水素化物からできたナノ接合、それぞれの微分伝導度(dI/dV)を明らかにした。純粋な Pd ではゼロ電圧においてピークが見られるが、Pd の水素化物ではこのシグナルがブロードになり、両者には明瞭な違いが現れることがわかった。この結果をさらに電圧微分した信号(d^2I/dV^2)を比較すると、純粋 Pd では母金属のフォノンと弾道電子の散乱に起因するピークが $V=20\text{mV}$ 付近に現れる。一方、PdH_{0.6} では、 $V=20\text{mV}$ 付近のピークに加えて、 $V=60\text{mV}$ 付近にピークが現れる。これは Pd 中水素の励起エネルギー($\sim 60\text{meV}$)と一致しており、金属中水素の励起を捉えている。この結果より、 d^2I/dV^2 信号を追跡することで水素のエネルギー準位と吸蔵量が評価できることを明らかにした。

(2) $T < 20\text{K}$ の低温において Pd ナノ接合への水素吸蔵現象を明らかにした。左図の実験装置を用いて、Pd ナノ作成後に水素導入に伴う微分伝導特性の時間変化を測定した。 dI/dV と d^2I/dV^2 信号ともに大きな変化を示す(図2)。水素導入前の Pd 信号が液体水素導入後徐々に変化し、8,000 秒後には室温で水素を吸蔵させた PdH_{0.6} 結果とほぼ同様の信号へ変化することがわかった。以上の結果は、熱的拡散過程が凍結された環境下においても、水素が Pd 内へ吸蔵することを示しており、吸蔵はトンネル拡散過程により進行したと理解できる。

(3) 上記水素吸蔵現象はコンタクトへの印加

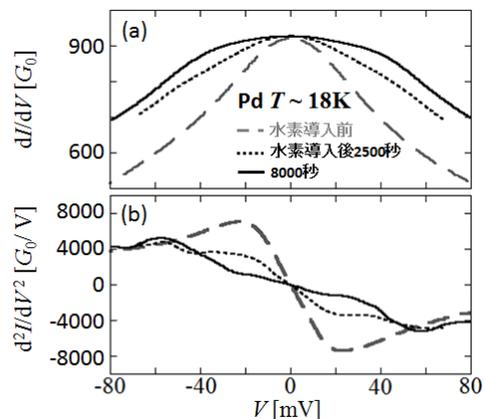


図2: Pd ナノコンタクトへ液体水素を導入することによる(a) dI/dV 信号と (b) d^2I/dV^2 信号の時間変化。図中破線は水素導入前の信号。点線、実線はそれぞれ水素導入後 2500 秒、8000 秒での信号を表す。

電圧値にも依存し、 $V \geq 30\text{mV}$ の印加で吸蔵が急激に進行することを明らかにした。さらに $V=60\text{mV}$ 印加すると水素濃度が $x \sim 0.6$ となり、ほぼ飽和することがわかった。また、この水素吸蔵現象は重水素でも確認された。また、そのとき水素と重水素の質量差に起因して、弾道電子-水素間の相互作用に違いが出来ることがわかった。

(4) 水素トンネル現象を解明することを目的

に、Vibaring Wire 法を用いた金属内への水素吸蔵検出技術を開発した。磁場中でワイヤに電流を流すとローレンツ力が働くが、この交流電流をワイヤのばね定数と質量で決まる共鳴周波数に一致させれば共鳴が起こる(図 2)。この方法を利用して Pd ワイヤ(直径 0.02mm)への水素の侵入・拡散過程を追跡した。その結果、Pd への水素吸蔵による脆化、ワイヤの質量変化により、ワイヤの共鳴周波数が大きく変化することを明らかにした。さらにこの方法が水素の検出に有効であることを示した。

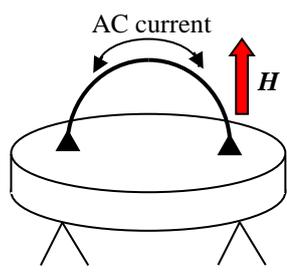


図 2 : Vibrating wire 法の模式図。磁場中で wire に交流電流を流すことで共鳴を発生させる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① M. Shiga, N. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, H Kambara and K. Tenya
Spin polarization measurements in ferromagnetic SrRuO₃ using point-contact Andreev reflection technique
Journal of Physics: Conference Series, **807** 082001 (2017). 査読あり
- ② M. S. Islam, H. Takada, Y. Ueno, K. Ienaga, Y. Inagaki, H. Tsujii and T. Kawae
Kondo-Fano resonance in atomic-scale contacts for ferromagnetic metals
Journal of Physics: Conference Series, **807** (2017) 082002. 査読あり
- ③ Y. Inagaki, H. Yonemura, N. Sakai, Y. Makihara, T. Kawae, and S. Yamada
Magnetism of gold nanorods probed using electron spin resonance
Appl. Phys. Lett, **109**, 072404 (2016). 査読あり
- ④ X. Li, Y. Q. Cai, Q. Cui, C. J. Lin, Z. L. Dun, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Sato, T. Kawae, S. J. Lv, C. Q. Jin, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, H. D. Zhou, J.-G. Cheng
Long-range magnetic order in the Heisenberg pyrochlore antiferromagnets Gd₂Ge₂O₇ and Gd₂Pt₂O₇ synthesized under high pressure
Physical Review B **94**, 214429 (2016). 査読あり
- ⑤ K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, Y. Inagaki, H. Tsujii, T. Kimura, and T. Kawae.
Spectroscopic study of low-temperature hydrogen absorption in palladium
Appl. Phys. Lett, **106**, 021605 (2015). 査読あり
- ⑥ M. Fujihala, H. Koorikawa, S. Mitsuda, M Hagihala, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, and K. Kindo
Spin-Liquid Ground State in the Spin 1=2 Distorted Diamond Chain Compound K₃Cu₃AlO₂(SO₄)₄
J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073702 (2015). 査読あり
- ⑦ Y. Ishiwata, E. Takahashi, K. Akashi, M. Imamura, J. Azuma, K. Takahashi, M. Kamada, H. Ishii, YF. Liao, Y. Tezuka, Y. Inagaki, Y. Inagaki, T. Kawae, D. Nishio-Hamane, M. Nantoh, K. Ishibashi, T. Kida,
Impurity-Induced First-Order Phase Transitions in Highly Crystalline V₂O₃ Nanocrystals
ADVANCED MATERIALS INTERFACES, **2**, 1500132 (2015). 査読あり
- ⑧ Y. Inagaki, A. Nishimura, H. Yokooji, H. Takata and T. Kawae
Real-time detection of hydrogen absorption in metallic palladium using vibrating wire method
Appl. Phys. Exp. **8**, 095502 1-4 (2015). 査読あり
- ⑨ X. Li, W. M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C. Q. Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, A. M. Hallas, C. R. Wiebe, A. M. Arevalo-Lopez, J. P. Attfield, J. S. Gardner, R. S. Freitas, H. D. Zhou, and J.-G. Cheng
Long-range antiferromagnetic order in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet Er₂Ge₂O₇
Phys. Rev. B **89**, 064409 (2014). 査読あり
- ⑩ M. Fujihala, X.-G. Zheng, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, K. Kindo, and I. Watanabe
Unconventional spin freezing in the highly two-dimensional spin-12 kagome antiferromagnet Cd₂Cu₃(OH)₆(SO₄)₂4H₂O: Evidence of partial order and coexisting spin singlet state on a distorted kagome lattice
Phys. Rev. B **89**, 100401(R) (2014). 査読あり
- ⑪ 佐藤由昌、蓮尾斎彦、稲垣祐次、河江達也
SQUID磁束計用³Heインサートの開発
固体物理 Vol.49, No.5 (通巻579号) (2014) 査読あり
- ⑫ Y. Inagaki, Y. Sakamoto, H. Morodomi, T. Kawae, Y. Yoshida, T. Asano, K. Hosoi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Ajiro, and Y. Furukawa
Unusual Magnetic Ordering Observed in Nanosized S = 1/2 Quantum Spin System (CH₃)₂NH₂CuCl₃

J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 054716 (2014). 査読あり

⑬ Y. Sato, S. Makiyama, T. Kawae, T. Onimaru, H. S. Suzuki, M. Jackson, C. Paulsen, M. Amara, and R-M. Garella

High-Sensitive Measurements of Magnetization in PrPb₃ with SQUID Magnetometer
JPS Conf. Proc. **3**, 011052 (2014). 査読あり

⑭ T. Kawae, M. Koga, Y. Sato, S. Makiyama, Y. Inagaki, N. Tateiwa, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, T. Kitai

Non-Fermi Liquid Behavior in Nonlinear Susceptibility in Pr_{0.05}La_{0.95}Pb₃
JPS Conf. Proc. **3**, 012030 (2014). 査読あり

⑮ H. Takata, Y. Inagaki, T. Kawae, K. Ienaga, H. Tsujii

Magnetic and superconducting properties of vanadium nanoconstrictions
Journal of Physics: Conference Series, **592**, 012137 (2014). 査読あり

⑯ Y. Sato, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Kawae
Development of ³He insert for Magnetization Measurements down to T = 0.4 K with SQUID magnetometer

Journal of Physics: Conference Series, **592**, 012147 (2014). 査読あり

⑰ Y. Sato, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, H.S. Suzuki

Anomaly of specific heat in high quality single crystal of PrAg₂In
Journal of Physics: Conference Series, **568**, 042027 (2014). 査読あり

〔学会発表〕(計 19 件)

① 高田弘樹, 家永紘一郎, 上野友輔, 瀬尾優太, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 河江達也

金属ナノコンタクトへの低温水素吸蔵と共鳴トンネル現象の観測
日本物理学会第 72 回年次大会 大阪大学(豊中市) 平成 29 年 3 月 17 日

② M.S. Islam, Y. Ueno, H. Takata, Y. Inagaki, K. Hashizume, T. Kawae

Impurity effects of hydrogen and deuterium on superconducting Nb and V nanowires
日本物理学会第 72 回年次大会 大阪大学(豊中市) 平成 29 年 3 月 17 日

③ 梶原裕太, 高田弘樹, 家永紘一郎, 稲垣祐次, 瀬尾優太, 河江達也

鉄ナノコンタクト上に吸着した水素系が示す 2 レベル近藤状態の解明
日本物理学会第 72 回年次大会 大阪大学(豊中市) 平成 29 年 3 月 18 日

④ 高田弘樹, 家永紘一郎, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 河江達也

Nb ナノコンタクトへの低温での水素吸蔵と共鳴トンネル現象の観測
日本物理学会第 72 回年次大会 大阪大学(豊中市) 平成 29 年 3 月 18 日

⑤ T. Kawae, H. Takata, S. Islam, K. Ienaga, Y. Inagaki, K. Hashizume

Low temperature hydrogen absorption in metallic nanocontacts studied by pointcontact spectroscopy measurements
1st Asian ICMC-CSSJ50 Conference 金沢歌劇場(金沢市) 平成28年11月10日

⑥ 河江達也

トンネル効果による金属内への水素吸蔵・拡散と生成水素化物の物性解明
物性研短期研究会 「走査トンネル顕微鏡による物性研究の現状と展望」東京大学物性研究所(柏市) 平成28年11月1日

⑦ 梶原裕太, 高田弘樹, 家永紘一郎, 稲垣祐次, 河江達也

非弾性電子分光法による鉄ナノコンタクト内の水素ダイナミクス解明
日本物理学会 2016 年秋季大会 金沢大学(金沢市) 平成 28 年 9 月 13 日

⑧ 高田弘樹, 家永紘一郎, 梶原裕太, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 河江達也

電気伝導測定を用いた金属ナノコンタクト中水素の共鳴トンネル現象の観測
日本物理学会 2016 年秋季大会 金沢大学(金沢市) 平成 28 年 9 月 13 日

⑨ 高田弘樹, 家永紘一郎, 梶原裕太, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 大塚哲平, 河江達也

Nb ナノコンタクト中水素原子の共鳴トンネル現象の観測
日本物理学会 2016 年秋季大会 金沢大学(金沢市) 平成 28 年 9 月 14 日

⑩ M.S. Islam, H. Takata, Y. Ueno, Y. Inagaki, H. Tsujii, K. Hashizume, T. Kawae

Effects of hydrogen and deuterium in vanadium constrictions
日本物理学会 2016 年秋季大会 金沢大学(金沢市) 平成 28 年 9 月 13 日

⑪ 梶原裕太, 高田弘樹, 家永紘一郎, 稲垣祐次, 河江達也

ナノコンタクトを用いた低温における金属水素化物の生成および物性測定
日本物理学会第 71 回年次大会 東北学院大学(仙台市) 平成 28 年 3 月 19 日

⑫ M.S. Islam, H. Takata, Y. Ueno, Y. Inagaki, H. Tsujii, K. Hashizume, T. Kawae

Impurity effects of hydrogen and deuterium in superconducting V nanoconstrictions

日本物理学会第 71 回年次大会 東北学院大学 (仙台市) 平成 28 年 3 月 19 日

⑬ 高田弘樹, 家永紘一郎, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 大塚哲平, 河江達也

金属ナノコンタクトへの低温水素注入による電子状態制御

日本物理学会第 71 回年次大会 東北学院大学 (仙台市) 平成 28 年 3 月 21 日

⑭ 高田弘樹, 家永紘一郎, 上野友輔, モハメドサイフルイスラム, 川崎洋輔, 稲垣祐次, 辻井宏之^B, 橋爪健一, 大塚哲平, 河江達也

V ナノコンタクトへの低温での水素・重水素吸蔵現象と電気伝導特性変化

日本物理学会第 71 回年次大会 東北学院大学 (仙台市) 平成 28 年 3 月 22 日

⑮ 高田弘樹, 家永紘一郎, 上野友輔, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 大塚哲平, 河江達也

液体水素温度における V,Nb ナノコンタクトへの水素吸蔵現象の研究

日本物理学会 2015 年秋季大会 関西大学 (吹田市) 平成 27 年 9 月 17 日

⑯ 上野友輔, 高田弘樹, 家永紘一郎, モハメドサイフルイスラム, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 大塚哲平, 河江達也

液体水素温度における金属ナノコンタクトへの水素吸蔵現象と電気伝導特性変化

日本物理学会 2015 年秋季大会 関西大学 (吹田市) 平成 27 年 9 月 18 日

⑰ 稲垣祐次, 西村充貴, 横王子穂香, 河江達也

Vibrating wire 法を用いた金属の水素吸蔵特性評価の試み

日本物理学会第 70 回年次大会 早稲田大学 (東京都新宿区) 平成 27 年 3 月 21 日

⑱ 高田弘樹, 家永紘一郎, 上野友輔, Md. Saiful Islam, 川崎洋輔, 稲垣祐次, 辻井宏之, 橋爪健一, 大塚哲平, 河江達也

液体水素温度における金属ナノコンタクトへの水素・重水素吸蔵現象の研究

日本物理学会第 70 回年次大会 早稲田大学 (東京都新宿区) 平成 27 年 3 月 22 日

⑲ 高田弘樹, 家永紘一郎, 稲垣祐次, 辻井宏之^A, 橋爪健一^B, 大塚哲平^B, 河江達也

液体水素温度における量子トンネルによる金属への水素吸蔵実験

日本物理学会 2014 年秋季大会 中部大学 (春日井市) 平成 26 年 9 月 9 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab10/index3.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

稲垣 祐次 (INAGAKI Yuji)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号: 10335458