

水素吸蔵合金 PdD_x における不均一な超伝導状態

安塚 周磨*

(平成30年9月20日受付)

Inhomogeneous superconducting state in hydrogen storage alloy PdD_x

Syuma YASUZUKA

(Received Sep. 20, 2018)

Abstract

Disorder affects the coherent state of a superconductor in characteristic ways. In conventional superconductors with *s*-wave pairing symmetry, magnetic defects act as strong pair breakers, whereas non-magnetic defects have negligible effect. In this review, we will show that nonmagnetic defects promote the superconductivity mediated by optical phonon in palladium-hydride system. Temperature dependence of the critical current is well fitted by the Ambegaokar-Baratoff relation, suggesting the existence of Josephson junction between the superconducting (SC) grains. Appearance of the coherent SC grains through the Josephson coupling may be associated with the interaction between deuterium and lattice defects such as vacancies and dislocations. In addition, we theoretically investigated whether or not optical phonon modes formed by the collective motion of a large number of atoms exist in nonstoichiometric PdH_x, possessing random or inhomogeneous lattices. We found that individual excitations compete with collective excitations in controlling the system's randomness, and that optical phonons develop from localized phonon modes as the stoichiometry *x* increases.

Key Words: palladium, hydrogen, superconductivity, Josephson junction, inhomogeneity, optical phonon

1. はじめに

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 [1] によれば、超伝導転移温度 T_c は、 k_B 、 \hbar 、 ω_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、次式で与えられる。

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right) \quad (1)$$

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 [2]。2015年、ありふれた物質である硫化水素 H₂S 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 [3]。これは従来のフォノン媒介機構の MgB₂ ($T_c = 39$ K) [4] や水銀系銅酸化物 ($T_c = 153$ K) [5] を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

* 広島工業大学工学部知能機械工学科, 物性物理学研究センター

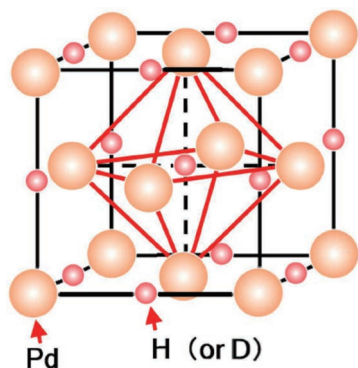


Fig. 1 Crystal structure of PdH_x ($x=1.0$). H (or D) ions occupy octahedral interstitial sites in the crystal lattice.

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している。 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 系において興味を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 [6]。超伝導研究については、Pd そのものは超伝導を示さないが、 $x \sim 0.80$ 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 [7]。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 [8]。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。しかし、 $x < 1$ 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。不規則な格子振動が、超伝導のような巨視的な秩序を有する量子現象をいかにして引き起こすかは明らかではない。本研究では、 PdH_x 系において発現する超伝導の不均一性に関する知見を得るために、 PdD_x に対して転移温度以下で電流電圧特性を調べた [9]。更に、格子振動の状態密度を数値計算により調査し、格子振動の秩序・無秩序の変遷を明らかにすることも目的とした [10]。

2. 実験方法

PdD_x の試料作製は、0.1 M LiOD を用いた電解チャージ法により行った。Pd はニラコ社から $\phi 50 \mu\text{m}$ のワイヤーを購入し、長さを 1 cm 程度にカットしたものを陰極として用いた。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。陽極と陰極の間に印加した電圧の大きさは 8.0 V である。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 社製のロックイン増幅器 SR830 と超ローノイズ前置電圧増幅器 SR560 を用いて、周波数 $f = 27$ Hz で交流四端子法により測定した。

水素吸蔵した Pd 試料は、本研究室既設の Gifford-McMahon (GM) 冷凍機にマウントすることができるので、 $3 < T < 300$ K での電気抵抗測定が可能である。本研究で使用した GM 冷凍機は SRDK-101D クローズドサイクルヘリウム冷凍機、コンプレッサは CAN-11 空冷圧縮機 (住友重工業株式会社製) である。コンプレッサの消費電力は 1.3 kW であり、また空冷タイプであるため、実験・計測が手軽に行える。低温での電流電圧特性には、直流電源として YOKOGAWA7651、電圧測定はナノボルトメータ Agilent34420A を用いた。温度制御には 325 型温度コントローラ (LakeShore 社製) およびサーノックス CX-1050 温度計 (LakeShore 社製) を用いた。パーソナルコンピュータ (以降、パソコンと略記) による自動測定を行うために、GP-IB を利用してパソコンと計測器を接続し、プログラムの開発には Agilent Vee Pro を用いた。

3. 超伝導相の不均一性

電解チャージ法により重水素を Pd にドーブしたときの電気抵抗の時間依存性を Fig. 2 に示す。水素ドーブをスタートさせてから、時間とともに電気抵抗は上昇する様子が確認される。これはドーブされた水素が伝導電子に対して主に散乱体として働くからである。また、印加電圧の増大とともに吸蔵速度が増加していることが分かる。Fig. 2 には示されていないが、さらに電解を行うと $x = 0.75$ で抵抗値は電解前の 2 倍となり極大を示し、 $x > 0.75$ では減少し

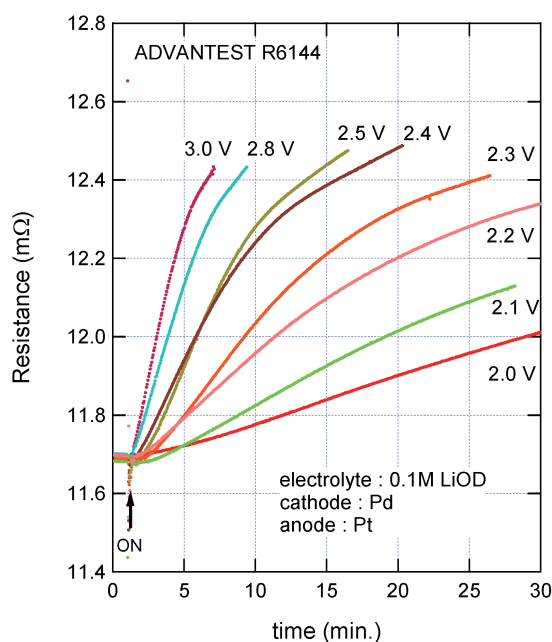


Fig. 2 Variation with time of the resistance of a Pd wire during electrolysis at room temperature.

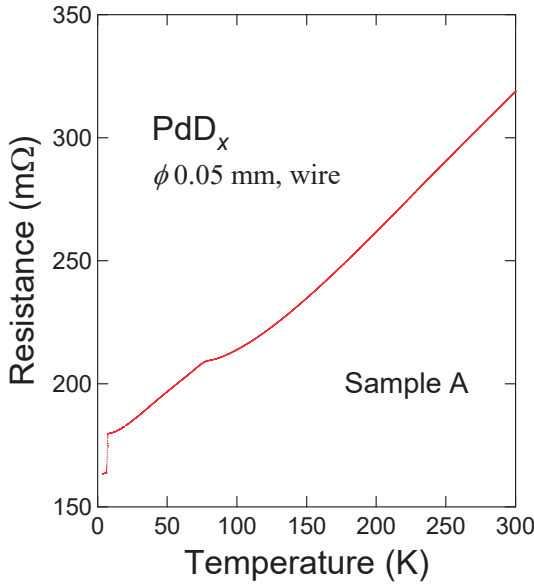


Fig. 3 Temperature dependence of the resistance of a PdD_x wire (Sample A) (after ref. 9).

転ずる。これはいわゆるノルドハイム則であるが、 $x=0.50$ で極大を示さないのは水素ドーパが散乱体として働くだけでなく、電子構造の変化も伴っていることを示唆する。

重水素を吸蔵させた直後に測定された PdD_x の電気抵抗の温度依存性を Fig. 3 に示す（これを Sample A と呼ぶことにする）。温度の低下とともに電気抵抗は減少し金属的な振る舞いを示すが、80 K 付近にコブ状の異常が観測される。また、低温では 7 K 付近に僅かであるが、超伝導転移による抵抗の落ち込みが観測される。しかし、 $T=2$ K でもゼロ抵抗は示さず、有限の抵抗が残っている。同様の測定を Sample A を大気中に一ヶ月放置した試料に対しても行った。この試料を Sample B と呼ぶことにする。定性的な振る舞いが再現することを確認した。

Sample A と Sample B の超伝導転移を比較するために、Fig. 4 (a) に低温部分の電気抵抗の温度依存性を示す。転移温度を mid point で定義すると、Sample A は $T_c=6.8$ K、Sample B は $T_c=6.4$ K である。Standly らによれば、 T_c と x との間には次の経験式が成り立つ [11]。

$$T_c = 150.8(x - 0.668)^{2.244} \quad (2)$$

(2) 式より、Sample A では $x=0.92$ 、Sample B では $x=0.91$ と求められる。このことから、我々が作製した試料はかなり高濃度であり、しかも一か月間の大気中放置でも重水素はほとんど抜けていないことを示唆する。

次に 50 K 異常に注目する。Sample A と Sample B の 50 K 異常を比較するために、Fig. 4 (b) に $40 < T < 120$ K の電気抵抗の温度依存性を示す。温度履歴を示すことから、これは一次相転移であり、水素の副格子による秩序-無秩序転移である。Sample A では 78 K で転移を示すのに対し、

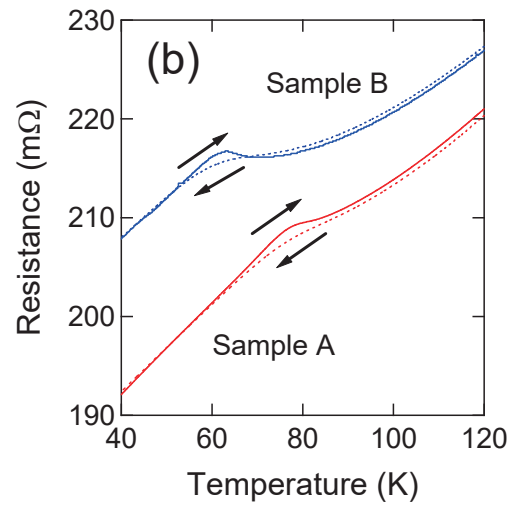
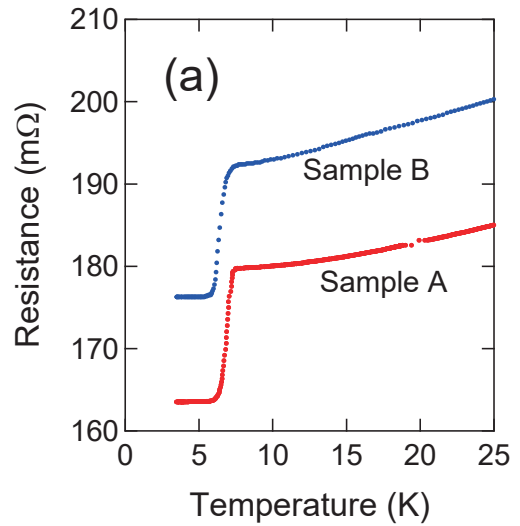


Fig. 4 Expanded plots of the resistance of both samples (a) for the low-temperature range below 25 K and (b) near 80 K. The solid and dashed lines represent the heating and cooling process, respectively (after ref. 9).

Sample B では 62 K で転移を示す。この結果は超伝導転移ではほとんど変化がなかったことを考えると、やや驚きである。Herrero らにより 50 K 異常の x 依存性が詳細に調べられており [12]、彼らの報告と我々の結果を比較すると、Sample A では $x=0.80$ であるのに対し、Sample B では $x=0.65$ しかない。

次に、様々な温度における電流-電圧 (I - V) 特性を Fig. 5 (a) に示す。図から分かるように 40 mA 以下ではオームの法則を満たすが、それ以上では非線形な振る舞いが観測される。オーミック成分の抵抗値は T_c 以下で観測された残留抵抗値に等しい。そこで、Fig. 5 (a) においてオーミック成分を差し引いたものを Fig. 5 (b) に示す。6.3 K 以下で I - V 特性は超伝導状態とノーマル状態との間を緩やかに遷移する。臨界電流 I_c を外挿した直線と電流軸の交点で定義すると、温度の低下とともに I_c が増大していくことが分かる。

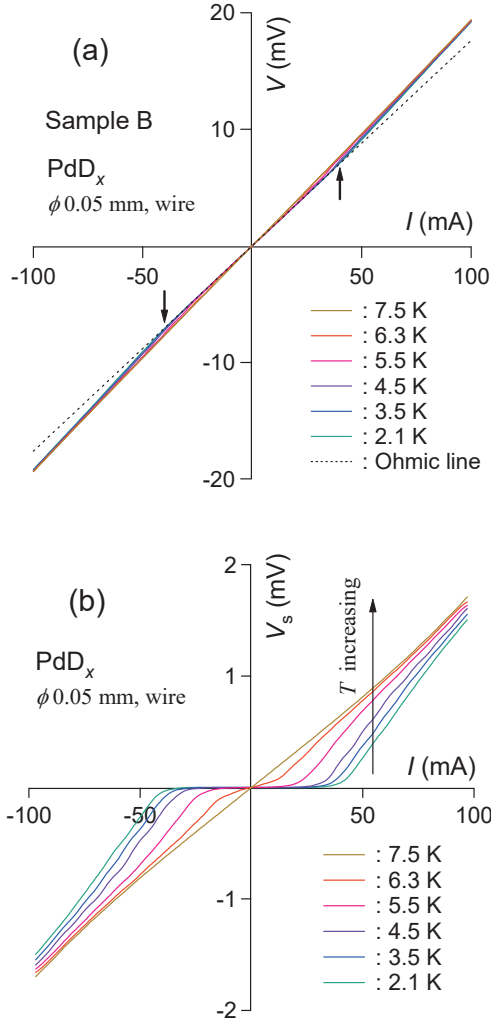


Fig. 5 (a) I - V characteristics at various temperatures. The dashed line represents ohmic behavior obtained by the least-squared fitting of the data at 2.1 K for $-30 \text{ mA} < I < +30 \text{ mA}$. Arrows indicate the critical current at 2.1 K. (b) I - V_s characteristics at various temperatures, where V_s was obtained by subtracting the ohmic voltage [the dashed line in Fig. 5 (a)] from the total voltage V . The critical current, I_c , is defined as a zero voltage extrapolation (after ref. 9).

臨界電流の温度依存性 $I_c(T)$ を Fig. 6 に示す。Sample A, Sample B いずれも上に凸のカーブを描く。ここで、 I_c を決めている要因について考察する。もし、 I_c が単にクーパー対破壊によるものならば、そのときの温度依存性は、

$$I_c(T) \propto [1 - (T/T_c)^2]^{3/2} \quad (3)$$

で与えられる [13]。しかしながら、この式は Fig. 6 に示すように下に凸の関数 (破線) であり、フィッティングすることは難しい。もうひとつの可能性として、試料内に不均一に分布した超伝導ドメインを考え、ドメイン間でジョセフソン電流が流れている場合について考察する。この場合、臨界電流の温度依存性は、

$$I_c(T) = \frac{\pi \Delta(T)}{2eR_N} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \quad (4)$$

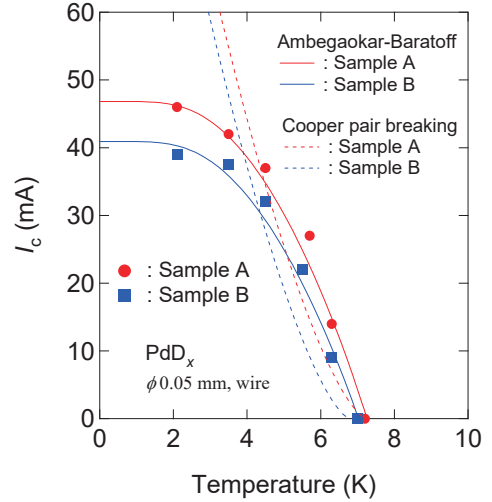


Fig. 6 Temperature dependence of critical current $I_c(T)$ for both samples. Solid lines present the fitting results of the Ambegaokar-Baratoff relation given by eq. (4). Dashed lines show the critical current determined by Cooper pair breaking induced by an excessive supercurrent, it follows the equation $I_c(T) \propto [1 - (T/T_c)^2]^{3/2}$. Fitting with the equation gives poor results for both samples (after ref. 9).

であり、Ambegaokar-Baratoff の式と呼ばれている [14]。ここで、 R_N はジョセフソン接合間の抵抗であり、 $\Delta(T)$ は超伝導ギャップ関数である。また、 $\Delta(T)$ の近似関数として、

$$\Delta(T) \approx 1.76 k_B T_c \tanh \left(1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right) \quad (5)$$

が数値計算に便利である。Fig. 6 に示すように、臨界電流の温度依存性は Ambegaokar-Baratoff の式 (実線) で良くフィッティングできる。これは、試料内に不均一に分布した超伝導ドメインがあちこちでジョセフソン接合を形成し、そこで臨界電流が制限されていることを強く示唆する。

Mackliet らは $0.84 < x < 0.87$ の PdH_x において、超伝導相転移による非常にブロードな比熱異常を報告している [15]。この振る舞いを説明するために、彼らは T_c がガウス分布をする濃度の不均一性を仮定して BCS 理論で計算した電子比熱係数が実測のデータと非常によく一致することを示した。本研究で用いた試料は、約 7 K で超伝導転移を示すものの転移温度以下でも有限の抵抗値を示すことから、超伝導相と非超伝導相が相分離した状況で形成されて、超伝導相 (D 高濃度領域) が非超伝導相 (D 低濃度領域) に取り囲まれ、重水素が局所的に高濃度に吸蔵されていると考えられる [8]。また、試料を一か月放置することにより、水素の抜け具合を超伝導転移温度および重水素副格子の秩序-無秩序転移温度により評価したところ、非超伝導相よりも超伝導相における重水素のほうがゆっくり抜けることが明らかとなった。その理由として、超伝導相領域が格子欠陥のまわりで実現していると仮定すると、水素は格子欠

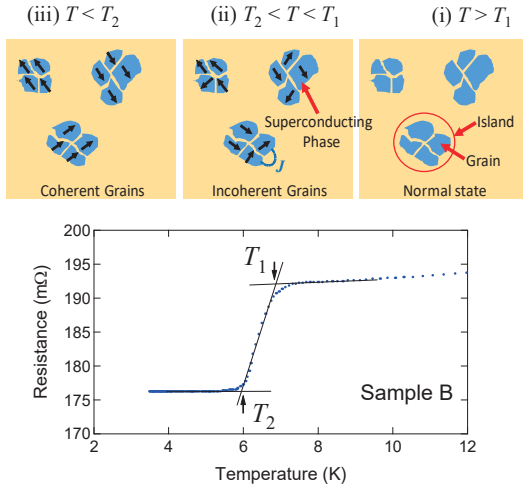


Fig. 7 The three upper panels present the development of superconductivity, where three islands, each limited to four grains for simplicity, are shown. Each black arrow in the SC grain means the SC order parameter. In the bottom panel, two characteristic temperatures, T_1 and T_2 , are defined (after ref. 9).

陥のまわりでよく吸蔵されて高濃度になりやすく、しかも格子欠陥にトラップされて水素が抜けにくいという水素吸蔵合金の一般的性質と整合する [17]。試料内の転位や欠陥によって水素原子のポテンシャル勾配が現れるので、不均一な超伝導の起源として、転位や欠陥付近に多くの水素原子が分布していることが原因と考えられる。パラジウムは代表的な水素吸蔵金属であることから、その他の水素吸蔵合金に対しても不均一な超伝導の出現が期待される。

4. 光学フォノン

PdH_x系において、水素はPd結晶の八面体格子間位置にランダムに存在するが、今回は格子振動の状態密度についての基礎的な理解を得るために、不純物原子をランダムに局在させた一次元結晶の状態密度を理論的研究(数値計算)により調査した [10]。

数値計算には、矢久保らがパーコレーションネットワークにおけるフラクトン動力学を議論する際に使った強制振動子法を用いた [16]。強制振動子法とは、 N 個の原子からなる調和振動子に対して、系の外力に対する応答をみることで状態密度を計算する方法である。 l 番目の原子に対する運動方程式は次式で与えられる。

$$M_l \ddot{u}_l(t) = -\sum_{l'} C_{ll'} u_{l'}(t) + F_l \cos \Omega t \quad (6)$$

ここで、 l' は l 番目の原子の最近接原子であり、 $C_{ll'}$ は l 番目と l' 番目の原子をつなぐバネ定数、 M_l は l 番目の原子の質量、 u_l は l 番目の原子の変位である。この系に、右辺の第二項で表される振動数 Ω の周期的な外力 $F_l \cos \Omega t$ を仮想的に与えることにより、振動数 Ω に近い固有振動数を共

鳴現象によって振り出すことができる。この方法は振動モードの計算の対角化の作業を伴わないため、ランダムな結晶構造をとる系に適した計算方法である。本研究では、単一原子で構成される一次元結晶に不純物をドーブし、不純物濃度 x の変化による格子振動の状態密度を調べた。計算は、共同研究者である広島大学大学院総合科学研究科の畠中憲之教授と修士課程2年の安西大地氏を中心に行った。

強制振動子法(FOM)により得られた格子振動の状態密度をFig. 8に示す。 $x=0.00$ では音響フォノンのみ、 $x=1.00$ では音響フォノンに加えて光学フォノンによる振動ピークが現れる。これらの結果は解析解と一致したことから、FOMで計算した状態密度は信頼できるものであると考えられる。 $x=0.20$ のとき、音響フォノンに加えて、 $9 < \Omega < 15$ THzにおいて局在モードのピークが現れている。水素濃度 x が増加するにつれて、局在モードが増加していく様子が確認できる。 $x=0.80$ のとき、 $9 < \Omega < 15$ THzにおいて光学フォノンによる振動ピークが現れており、局在モードから光学フォノンへと変遷していく様子が確認できる。

以上の計算結果より、不規則に局在するPd-H間の振動

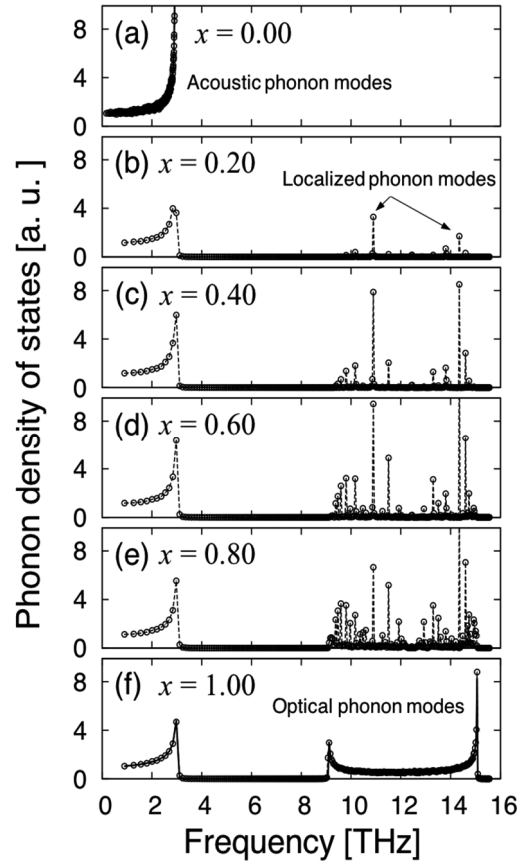


Fig. 8 The phonon density of states at various values of the stoichiometry x . The circles and dashed line are FOM solutions, while the solid lines are the analytical solutions. The FOM solutions in Fig. (a) and (f) are in good agreement with the analytical solutions (after ref. 10).

が、水素含有量 x の増加に伴い集団的な運動へ変遷することが明らかになった。そして、その変遷時の水素含有量が、 PdH_x 系の超伝導が出現しはじめる水素含有量と大筋一致していることがわかった。これより、不規則格子系においても光学フォノンが存在し、これまで考えられてきた光学フォノンによる超伝導発現機構と矛盾しないことがわかった [10]。

今後は、より現実的な状況で、これらの結果を確認するために、三次元系でのフォノン状態密度について検討する予定である。

謝 辞

本研究にあたり共同研究者である畠中憲之、安西大地、荻田典男、松尾繁政、松田健一の各氏に感謝いたします。

文 献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957).
- [2] C. F. Richardson and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 118 (1997).
- [3] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
- [4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [5] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, and H. Eisaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 023711 (2013).
- [6] 平林 真, 日本金属学会会報 **14**, 911 (1975).
- [7] T. Skoskiewicz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **11**, K123 (1972).
- [8] T. Skoskiewicz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **59**, 329 (1973).
- [9] S. Yasuzuka, N. Ogita, D. Anzai, and N. Hatakenaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 123703 (2016).
- [10] D. Anzai, S. Matsuo, N. Hatakenaka, N. Ogita, K. Matsuda, and S. Yasuzuka, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **191**, 012019 (2017).
- [11] R. W. Standley, M. Steinback, and C. B. Satterthwaite, *Solid State Commun.* **31**, 801 (1979).
- [12] C. Herrero and F. D. Manchester, *Phys. Lett. A* **86**, 29 (1981).
- [13] J. Bardeen, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 667 (1962).
- [14] V. Ambegaokar and A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963) [Errata **11**, 104 (E) (1963)].
- [15] C. A. Macklitt, D. J. Gillespie, and A. I. Schindler, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 379 (1976).
- [16] K. Yakubo and T. Nakayama, *Phys. Rev. B* **36**, 8933 (1987).
- [17] S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum, J. W. Corbett, G. G. DeLeo, S. K. Estreicher, E. E. Haller, P. Jena, N. M. Johnson, R. Kirchheim, S. J. Pearton, and M. J. Stavoia, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 559 (1992).