

金属水素化物 PdD_x の超伝導相における格子欠陥の役割

井下 聖賀*・安塚 周磨**

(令和2年10月30日受付)

Role of lattice defects on superconducting phase in PdD_x system

Seiga INOSHITA and Syuma YASUZUKA

(Received Oct. 30, 2020)

Abstract

The interactions of hydrogen with the lattice defects in palladium have attracted much attention because macroscopic properties such as hydrogen storage and metal embrittlement are markedly affected by H (D)-defect interactions. In this paper we report the inhomogeneous superconducting state in PdD_x and the hydrogen absorption/desorption processes on annealed and unannealed Pd wires. Deuterium was loaded simultaneously with unannealed Pd wire in the “as received” condition and annealed Pd wire by electrolysis in 0.1M LiOD in D₂O at room temperature. A superconducting (SC) state, however, is induced only for the unannealed Pd wire and is robust against time. Since the easier insertion and stronger trapping of D atoms is realized at the vacancies and dislocation cores, an SC region (relatively D-rich region) may be formed around the lattice defects and a nonSC region may be formed around the regions away from the dislocation cores and vacancies. In addition, we find that the reduction of x estimated from T_c is much smaller than reduction of x estimated from T_a , indicating the slower escape of D atoms in the SC region than in the nonSC region. This result suggests occurrence of the SC state is associated with the formation of a dense Cottrell cloud of D atoms at around lattice defects.

Key Words: palladium, hydrogen, lattice defect, Cottrell cloud, spinodal decomposition

1. はじめに

金属中の水素に関する研究はエネルギー変換材料、水素吸蔵物質の開発といった工学的・産業的な重要性から進められてきただけでなく、基礎科学の視点からも非常に興味ある問題を提示してきた。特に、パラジウム (Pd) 中の水素に関する基礎研究は歴史的に古く、「水素吸蔵特性」、「水素の量子拡散」、「水素の副格子による秩序 - 無秩序転

移」、「超伝導」など興味深い物理現象が数多く見出されてきた [1, 2]。超伝導に関する研究については、Pd そのものは超伝導を示さないが、 $x = \text{H/Pd} \sim 0.80$ で超伝導が観測され始め、 x の増加とともに超伝導転移温度 T_c は上昇し、 $x \sim 1$ では $T_c \sim 10$ K にも達する [3]。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 [4]。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。

* 広島工業大学大学院機械システム工学専攻

** 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

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 [5]。この振る舞いを説明するために、彼らは水素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。また、最近の Yasuzuka らによる電流電圧特性の測定から、 PdD_x において不均一な超伝導状態の存在が示唆されている [6]。一般に、鉄鋼の水素脆化などで知られているように、水素吸蔵金属に侵入した水素は介在物や格子欠陥のところに拡散・集合して捕獲されることが知られているが、超伝導形成における格子欠陥の役割に関する報告は少ない。本研究では、超伝導の不均一性の起源として、格子欠陥の役割について知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

測定試料として Pd は、ニラコ社から $\phi 50 \mu\text{m}$ のワイヤーを購入した。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 試料とスライダックにより 40 V 程度の電圧で 10 秒程度アニールした Pd 試料を準備した。

PdD_x の試料作製は、0.1M LiOD を用いた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 1cm 程度にカットしたものを用い、陽極には長さ 1cm、幅 0.5mm、厚さ 0.1mm のリボン形状の Pt を用いた。アニールした Pd とアニールしていない Pd を同時に電解チャージさせた。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 $f = 27 \text{ Hz}$ で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 異常の転移温度、および超伝導転移温度の測定により行った。

電気抵抗測定には、本研究室既設の Gifford-McMahon (GM) 冷凍機を用いて、交流四端子法により $2.7 < T < 300 \text{ K}$ で測定を行った。温度制御には LakeShore 社製の 325 型温度コントローラおよびサーノックス CX-1050 温度計 (LakeShore 社製) を用いた。

3. 測定結果

3-1. アニール効果

アニールしていない試料 (unannealed wire) およびアニールした試料 (annealed wire) の電気抵抗の温度依存性を図 1 に示す。ただし、電気抵抗は $T = 300 \text{ K}$ での抵抗値で規格化されている。図から明らかなように、アニールしていない試料の残留抵抗比 (RRR) は 38 しかなかったのに対し、アニールした試料では $\text{RRR} = 171$ にも達す

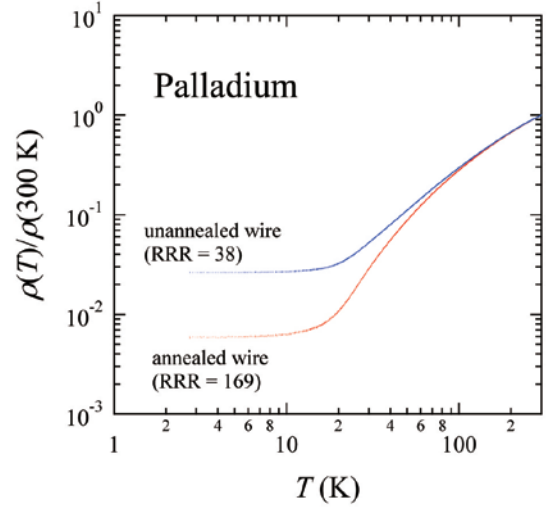


FIG. 1: Temperature dependence of normalized resistivity at $T = 300 \text{ K}$ for unannealed (as received) and annealed Pd wires.

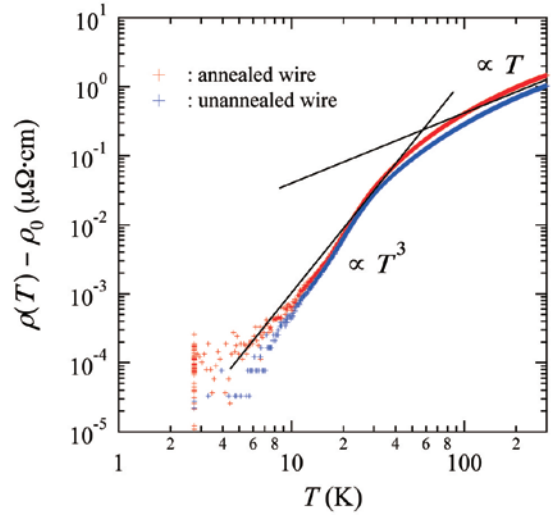


FIG. 2: Temperature dependence of calculated phonon resistivity for unannealed and annealed Pd wires.

る。よってアニールにより格子欠陥が減少したと考えられる。平均自由行程については、後で議論する。

次に、アニールの格子振動に対する影響を見るために、マティーンセン則について考察する。非磁性金属の場合、その電気抵抗は、

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 ρ_0 は不純物や格子欠陥による抵抗であり温度に依存しない。第 2 項の ρ_{ph} は格子振動による散乱の抵抗であり、その温度依存性はグリュナイゼンによって求められ

$$\rho_{ph} = AT^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2)$$

で与えられる。ここで A は定数であり、 Θ_D はデバイ温度である。この式は高温では $\rho_{ph}(T) \propto T$ 、低温では $\rho_{ph}(T) \propto T^5$ が成立している。

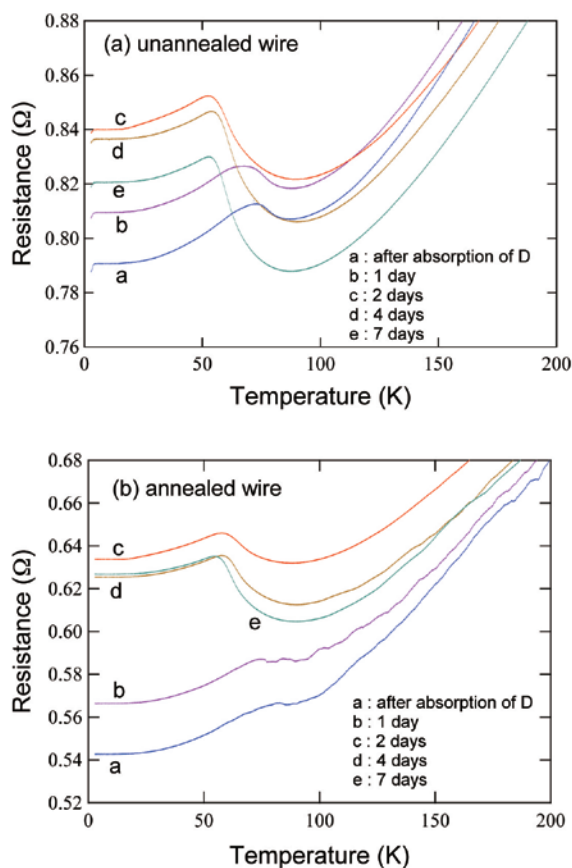


FIG. 3: Variation of resistance as a function of temperature in PdD_x for (a) unannealed and (b) annealed cases against time.

図2に unannealed wire および annealed wire の試料に対して、抵抗率 $\rho(T)$ から残留抵抗 ρ_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(2)式の予測とは異なるが、既報の結果と整合し、Wilson による $s-d$ 散乱モデルで理解される。図2から分かるように、アニールによる効果は、格子欠陥の減少による残留抵抗だけが影響を受けており、フォノンによる散乱機構にはほとんど影響を与えていないことがわかる。

3.2. 水素吸蔵特性への影響

図3(a) にアニールしていない Pd 試料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。水素吸蔵を行った直後に試料を冷却したところ、72.6 K で水素の副格子による秩序 - 無秩序転移によるコブ状の抵抗異常が明瞭に観測される。既報との比較から、この試料の水素濃度は $x \sim 0.72$ と見積もられる。また、低温側に注目すると 3.6 K 付近で僅かながら超伝導転移による抵抗の落込みが観測される。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 [7]。

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

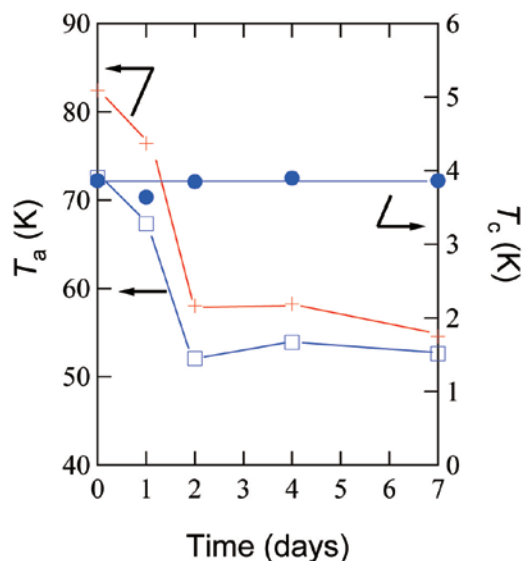


FIG. 4: Variation of the peak temperature associated with the 50 K anomaly T_a and the superconducting transition temperature T_c against time.

(2)式より、 $T_c \sim 3.6$ K では $x = 0.85$ と求められる。このことから、我々が作製した試料はスピノーダル分解により重水素の高濃度領域の相と低濃度領域の相に相分離していることが示唆される。水素吸蔵させてから試料を室温で1日だけ放置すると、67.3 K でコブ状の抵抗異常が観測される。室温で放置する時間が長くなるにつれて、コブ状の抵抗異常は低温側にシフトしていき、水素がPdから徐々に抜けていく様子が見られる。しかしながら、超伝導転移温度に関しては時間に対してほとんど変化しない。

図3(b) にアニールした Pd 試料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。水素吸蔵を行った直後に試料を冷却したところ、水素の副格子による秩序 - 無秩序転移によるコブ状の抵抗異常は 82.4 K で明瞭に観測される。既報との比較から [8]、この試料の水素濃度は $x \sim 0.84$ と見積もられる。アニールしていない場合に比べて水素吸蔵量が多い。しかしながら、測定温度範囲内において超伝導転移が観測されない。図3(a) と図3(b) の結果から、格子欠陥の存在が超伝導の発現に有利に作用していると考えられる。

図4に水素の副格子による秩序 - 無秩序転移温度、超伝導転移温度の時間変化を示す。秩序 - 無秩序転移に関しては、アニールしていない試料もアニールした試料も水素を吸蔵してから2日ほどで急激に水素が抜けた後、ゆっくり抜けているが、超伝導転移に関してはほとんど変化が認められない。このことから、超伝導領域ではほとんど水素は抜けていないことが分かる。この結果は既報の結果と整合する。

4. 考察

4.1. 平均自由行程

系の乱れに関する知見を得るために、ドルーデの式

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (3)$$

から $T = 2.7$ K での散乱時間 τ と平均自由行程 l について議論する。ここで、 n はキャリア密度、 m はキャリア質量である。

まず、水素吸蔵前の unannealed wire について議論する。残留抵抗率は $\rho_0 = 1/\sigma_0 = 2.8 \times 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリアの質量として自由電子質量 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ を用いる。キャリア密度 n については、既報の Hall 効果測定から有効電子数（パラジウム一原子あたりの電子数） $n^* \sim 2$ であり [9]、Pd が FCC 金属（格子定数 $a = 3.9 \text{ \AA}$ ）であるので、 $n = (2 \times 4)/a^3 = 1.3 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ と求められる。式(3)から τ を求めると、 $\tau = 14 \text{ ps}$ となる。次に、フェルミ速度 $v_F = \hbar k_F/m$ であり、 $k_F = (3\pi n)^{1/3}$ に注意して、 $v_F = 1.8 \times 10^6 \text{ m/s}$ が得られる。 $l = v_F \tau$ の関係から、 $l = 20 \mu\text{m}$ が得られる。同様に annealed wire に対して $\rho_0 = 1/\sigma_0 = 8.7 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ を用いて平均自由行程を計算すると、 $l = 63 \mu\text{m}$ が得られる。従って、アニールすることにより平均自由行程は 3 倍ほど長くなったことになる。

次に水素吸蔵後の unannealed wire に対して低温での平均自由行程を見積もる。残留抵抗が最も高くなる c の条件に対して考察すると、超伝導が発現している unannealed wire では $\rho_0 = 2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ にも達しており、その結果、平均自由行程は $l \sim 2.0 \text{ \AA}$ となる。PdH_x の GL コヒーレンス長が $\xi = 480 \text{ \AA}$ であるから [10]、この系は dirty limit にあることが分かる。また、平均自由行程は格子定数とほぼ同程度の長さであるから、常伝導相は不良金属 (bad metal) と見なすことができる。同様に annealed wire に対して低温で平均自由行程を求めると $l \sim 21 \text{ \AA}$ となり、unannealed wire の 10 倍程度の長さである。得られた平均自由行程は格子定数よりも長いことから、常伝導相は bad metal ではなく、電子の波動関数はプロット状態で記述できると考えられる。

Table 1. Properties of pure Pd samples (before charging of D).

sample	ρ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	τ [ps]	l [μm]
unannealed wire	2.8×10^{-9}	14	20
annealed wire	8.7×10^{-10}	45	63

Table 2. Properties of PdD_x samples (after charging of D).

sample	ρ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	τ [ps]	l [\AA]
unannealed wire	2.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	2.0
annealed wire	2.3×10^{-5}	1.2×10^{-3}	21

4.2. スピノーダル分解と格子欠陥

水素吸蔵量はアニールしていない Pd 試料よりも、アニールした試料のほうが高い。しかし、超伝導が観測されたのはアニールしていない Pd 試料に水素を吸蔵させた試料であった。このことから、格子欠陥が超伝導発現に重要な役割を果たしていることが推測される。超伝導転移が観測されたにも関わらずゼロ抵抗を示さないことから、少なくともアニールしていない Pd 試料に重水素を添加した場合、スピノーダル分解により、 α 相（低濃度水素化物）と α' 相（高濃度水素化物）に相分離していると考えられる。ここで、格子欠陥のスピノーダル分解への影響について議論する。

完全結晶の場合、金属格子中で水素原子がある決まった格子間位置を占めることになる。例えば、Pd のような fcc 金属であれば水素は八面体サイト（O-サイト）に位置することになる。しかし、格子欠陥や転位のような周期性の乱れた状況では、水素原子間に働く斥力のために水素原子が多くなるにつれて残されたサイトのエネルギーは高くなっていくと考えられる。したがって、サイトのエネルギー分布は広がりをもつと考えられる。

この問題を考察するために、サイトエネルギー分布関数 $D(E)$ を定義する。これはエネルギー範囲 $E \sim E + dE$ に含まれるサイト数が $D(E)dE$ になるものとして定義される。全サイト数を N とすれば、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} D(E)dE = N \quad (4)$$

が成り立つ。

水素原子はエネルギーの低いサイトから順に 1 個ずつ埋めてゆくことになる。こうしてすべての水素原子 (n 個) をつめ終えたときのサイトのエネルギーを μ^0 とする。有限温度では μ^0 以下の状態から μ^0 以上の状態へ水素原子が励起されることになる。1 個のサイトに水素原子が 1 個しか入れないことから、ある状態（サイト）が占有される確率は Fermi-Dirac 分布関数

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)kT} + 1} \quad (5)$$

で与えられることになる。ここで μ は化学ポテンシャルである。これを用いると、全水素原子数は

$$\int_{-\infty}^{+\infty} D(E)f(E)dE = n \quad (6)$$

と書くことができる。

今、簡単のために 2 準位モデルを用いる [11]。すなわち、サイトを格子欠陥周辺と遠方との 2 種類に分け、サイトエネルギー分布関数として

$$D(E) = (N - N_t)\delta(E) + N_t\delta(E - E_t) \quad (7)$$

を用いる。ここで、原点を格子欠陥の影響を受けないサイ

トのエネルギーにとつた。E_t と N_t はそれぞれ格子欠陥サイトのエネルギーと数であり、水素が格子欠陥にトラップされる場合には E_t < 0 である。水素原子数を n とすれば式(5)から

$$\frac{N - N_t}{e^{-\mu/kT} + 1} + \frac{N_t}{e^{(E_t - \mu)/kT} + 1} = n \quad (8)$$

が得られる。これを解いて

$$e^{-\mu/kT} = \frac{1}{2c} \left[(1 - c - c_t - yc + yc_t) + \{(1 - c - c_t - yc + yc_t)^2 + 4c(1 - c)y\}^{1/2} \right] \quad (9)$$

が得られる。ただし、c_t = N_t/N、y = e^{-E_t/kT} である。強いトラッピングの場合には -E_t >> kT であり、かつ 1 >> c > c_t となるから、この場合の化学ポテンシャルは、

$$\mu = RT \ln \frac{c}{1 + yc_t} \quad (10)$$

と書ける。このとき臨界濃度は (1 + c_t) 倍だけ高くなるので、格子欠陥が多い unannealed wire では、annealed wire に比べてスピノーダル分解がより促進し、局所的に水素が高濃度になった領域で超伝導が出現したと考えられる。ただし、格子欠陥の数密度と T_c の関係など定量的な議論は今後の課題である。

5. まとめ

不均一な超伝導状態の発現機構に関する知見を得るために、RRR の異なる 2 つの Pd 試料に対して、超伝導状態と水素吸蔵特性について比較した。その結果、アニールした Pd 試料の方が多く水素を吸蔵したにも関わらず、超伝導が発現したのはアニールをしていない Pd 試料であった。室温での水素放出過程の観測から、水素の副格子による秩

序 - 無秩序転移による抵抗異常は低温側へ大きくシフトしたが、超伝導転移はほとんど変化を示さなかった。したがって、PdD_x では格子欠陥の周りにコットレル雰囲気 が形成され、それによってスピノーダル分解が 増強されるため、格子欠陥が多い試料ほど、超伝導の発現に有利 となると考えられる。格子欠陥の存在が超伝導の発現 に対して重要な役割を果たしていることが示唆される。

文 献

- [1] T. Kawae, Y. Inagaki, S. Hirota, D. Itou, and T. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. 89, 051004 (2020).
- [2] 平林 真、日本金属学会会報 14, 911 (1975).
- [3] T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (a) 11, K123 (1972).
- [4] T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (b) 59, 329 (1973).
- [5] C. A. Macklitt, D. J. Gillespie, and A. I. Schindler, J. Phys. Chem. Solids 37, 379 (1976).
- [6] S. Yasuzuka, N. Ogita, D. Anzai, and N. Hatakenaka, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 123703 (2016).
- [7] R. W. Standley, M. Steinback, and C. B. Satterthwaite, Solid State Commun. 31, 801 (1979).
- [8] C. Herrero and F. D. Manchester, Phys. Lett. A 86, 29 (1981).
- [9] R. Wisniewski and A. J. Rostocki : Phys. Rev. B 3 251 (1971).
- [10] Y. Inagaki, S. Wen, Y. Kawasaki, H. Takata, Y. Furukawa, and T. Kawae, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 123701 (2018).
- [11] R. Kirchheim, P. C. Camargo, and J. R. G. Da, Sivva, J. Less-Common Met. 95, 293 (1983).