

3P044

## 低温下水素イオンビーム照射による Pd 薄膜の超伝導転移

(京大院理)

○鈴木 直也・中山 亮・前里 光彦・北川 宏

### H<sub>2</sub><sup>+</sup> Irradiation of Pd Thin film at Low Temperature and Observation of Superconductivity

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.)

ONaoya SUZUKI, Ryo NAKAYAMA, Mitsuhiko MAESATO, Hiroshi KITAGAWA

#### 【緒言】

水素はアルカリ金属とハロゲンの中間程度の電気陰性度を有しており、物質中の水素は、導入対象の物質に応じて 1+から 1-までの間で連続的に電荷を取ることができる。そのため、水素を導入した際に、対象系の電気陰性度に応じて化学結合を形成することができ、その物性を変化させることができる。この意味で水素導入は物性制御の手法として大変有用である。しかし、従来の水素導入手法である高圧導入法や電界チャージ法では、水素導入にかかる時間が非常に長いことや水素を全く吸蔵しない物質については導入することができないという欠点があった。そこで、我々は新たな手法として、低温下での水素イオンビーム照射に着目した(図 1)。この方法では、照射時間を変えることで水素導入量を容易に制御することができ、本来水素を吸蔵しない物質にさえも水素を導入することが可能である。また、低温では水素の脱離が抑制されるので、低温下において水素イオンビームを照射することで、従来法では実現できないほど高濃度に水素を導入することができる。そこで、我々は低温下において水素イオンビーム照射が可能な装置を開発した。この装置では、約 12 K から室温まで温度を自由に変えられるほか、in situ での電気抵抗率測定が可能であり、水素導入による物性変化を定量的に評価することができる。

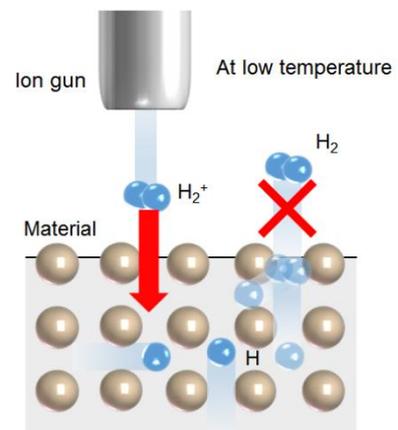


図 1 低温下水素イオンビーム照射の概念図

本研究では、パラジウム薄膜に対して低温で水素イオンビームを照射する実験を行った。パラジウムは水素吸蔵金属として知られている。水素が導入されたパラジウムにおいては、約 80 K 以下で水素の脱離が抑制されることや、電気抵抗率の 50 K 異常として知られるガラス転移、高水素濃度での超伝導などが報告されている。超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は水素濃度とともに上昇し、これまでに報告されている最高のオンセット  $T_c$  は PdH<sub>1.0</sub> の 9.6 K である。しかし、更なる高濃度の水素を導入した研究や、その際の水素の挙動に関する研究はない。そこで、本研究では低温での水素イオンビーム照射により更なる高水素濃度を実現し、この領域における Pd-H 系の超伝導とそれに対する水素の挙動を解明することを目的とした。

## 【実験】

試料は、DC マグネトロンスパッタにより、ガラス基板上に厚さ 50 nm のパラジウム薄膜を成膜した。この試料にカーボンペーストを用いて4つの電極端子を取り付け、Van der Pauw 法による直流電導度測定を行った。水素イオンビームの照射は、水素の脱離が起こらない70 Kにおいて行った。このとき、水素とパラジウムのモル比 H/Pd が 0.1 増加するごとに電気抵抗率を測定した。また、H/Pd が 0.2 増加するごとに70 Kから12 Kまでの電気抵抗率の温度依存性を測定した。照射実験終了後に試料を室温に戻し、その際の電気抵抗率の変化を観測した。また、照射前後において試料のX線回折測定を行い、結晶構造に対する照射の影響を調べた。

## 【結果と考察】

成膜直後のX線回折測定により、作製した試料が数ナノメートル程度の結晶子サイズを持つPd薄膜であることがわかった。また、水素イオンビーム照射後においてもfcc構造が保たれていることを確かめた。

水素イオンビーム照射により、70 Kでの電気抵抗率は図2のように変化した。照射量が増えるとH/Pdが1付近まで電気抵抗率は上昇し、その後少し下降し、もう一度上昇に転ずる挙動が観測された。この最初の電気抵抗率の上昇はPdのdバンドに電子がドーピングされ、フェルミレベル付近の状態密度が低下することに由来すると考えられ、その後の挙動は、照射によるランダムポテンシャルの影響などに由来すると考えられる。

図3に、電気抵抗率の温度依存性のデータの一部を示す。今回の実験においては、50 K付近でのガラス転移による電気抵抗率の異常は観測されなかった。これは、試料の結晶子サイズが小さいため、ナノサイズ効果によりガラス転移が消失したためと考えられる<sup>(1)</sup>。さらに、PdH<sub>1.6</sub>より高水素濃度において、超伝導転移を示唆する電気抵抗率の急激な減少が観測された。最高のオンセットT<sub>c</sub>はPdH<sub>2.2</sub>における13 Kであった。これは従来のT<sub>c</sub>として報告されている9.6 Kを大幅に上回っており、より高濃度に水素を導入したため転移温度が上昇したものと考えられる。

H/Pd = 2.4までの照射後に試料を室温まで昇温したところ、図4のように、130 K付近で電気抵抗率が急激に増大し、その後減少する挙動が観測された。その後の冷却、昇温曲線ではこのような変化は見られなかったことなどから、水素の脱離に伴う不可逆的な変化によるものであることが示唆された。

(1) H. Akiba et.al. Phys. Rev. B 92 064202 (2015).

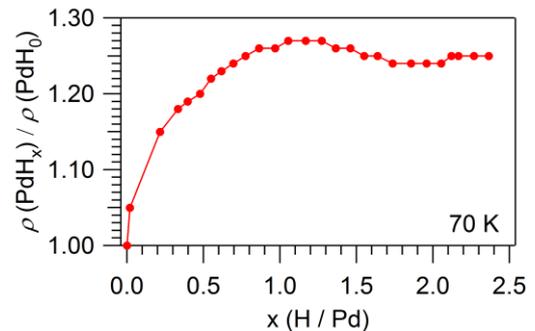


図2 電気抵抗率の水素導入量依存性

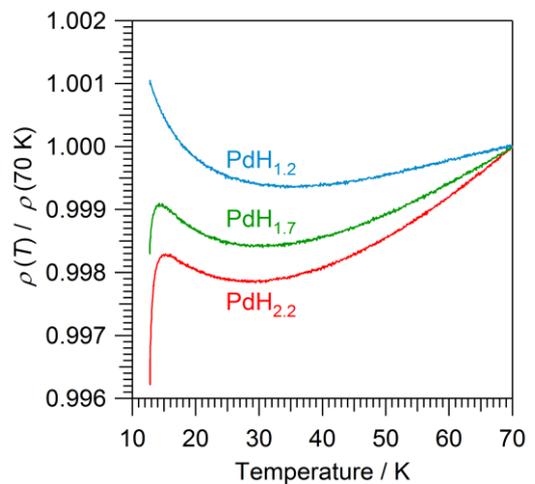


図3 超伝導による電気抵抗率の低下

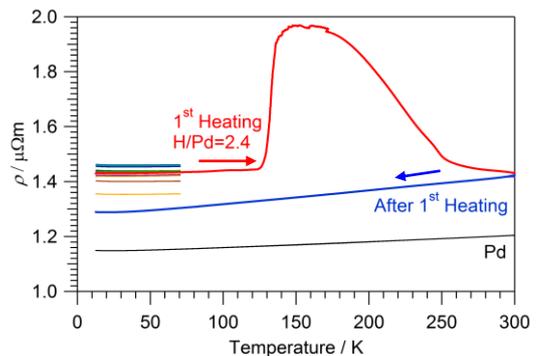


図4 照射後の電気抵抗率の温度依存性