

ナノコンタクトで発生する弾道的電子を利用した金属中水素が引き起こす量子現象の観測

宮川, 一慶

<https://hdl.handle.net/2324/6796069>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学) , 課程博士
バージョン :
権利関係 :



博 士 論 文

題 目

ナノコンタクトで発生する弾道的電子を
利用した金属中水素が
引き起こす量子現象の観測

2022 年度

九州大学大学院

工学府エネルギー量子工学専攻

宮川 一慶

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々から多大なるご支援、ご指導を賜りました。皆様のご協力とご指導のもと、研究成果を本論文としてまとめることができました。研究生活を支えてくださった皆様に心より感謝申し上げます。

河江達也准教授には、研究室配属後の6年にわたりご指導を頂きました。研究生活において、実験や研究を行ううえで重要な考え方、研究の進め方や科学的なものの見方といった研究者に必要なスキルについて、幾度となく学ばせていただきました。そのうえ、研究発表等の資料作成などにおいて、及ばぬ点ばかりの私にも根気強く懇切丁寧にご指導していただきました。常に、私の今後についてお心遣い頂き、私の至らぬ点に対していつも最善を尽くしてくださり、感謝の念に堪えません。

志賀雅亘助教には、当研究室に所属する先輩でありました頃からお世話になりました。実験で上手くいかない時や、実験結果の解釈などで様々なお助言を頂きました。さらには、プライベートな部分でも気さくに接していただきました。大変感謝しております。

九州大学工学府エネルギー量子工学専攻の伊豫本直子准教授には、本論文の審査において副査を勤めて頂きました。本論文の内容に関して精緻なご意見を頂き、真摯なご指摘を頂きましたこと、誠に御礼申し上げます。

九州工業大学工学研究院基礎科学研究系の美藤正樹教授には副査を勤めて頂き、専門の見地からの重要なお意見、ご指摘を頂きました。大変興味深い貴重な知見だけでなく、激励の言葉も賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

また副査を勤めて頂いたお二人には、私の至らなさから大変なお苦勞をおかけしました。大変お忙しい中、真摯なご指導いただきましたことに深く感謝いたします。

国立天文台先端技術センターの牧瀬圭正准教授には、特に超伝導ナノコンタクトを利用した実験において、実験結果の解釈や研究方針に関して有益な多くのお助言を頂きました。加えて、投稿論文の執筆時には、英文の推敲に関してご指導して頂きました。心から感謝致します。

岡山理科大学基盤教育センターの稲垣祐次准教授には、当研究室の助教でありました頃からお世話になりました。いつも気さくに接してくださり、実験環境の整備や実験中の困難に際して、多大なるサポートを頂きました。また、実験結果について様々なお意見を頂きましたこと、心より感謝いたします。

エネルギー量子工学専攻技術職員の蓮尾斎彦様、山口恭平様には、実験装置の作製や修理の際に多大なるご協力を頂きました。また、装置や実験設備等に関して工場を利用する際に、丁寧に対応して頂いたことにも謝意を表します。

九州大学伊都地区低温センターの佐藤誠樹様をはじめとした職員の皆さまには、実験で使用する寒剤供給をお取り計らいくださいました。それだけでなく、実験のトラブルなどで困ったことがあれば快くご協力を頂きました。感謝申し上げます。

エネルギー量子工学専攻事務の皆様には、予算や旅費の手続き、学生生活のサポートに関してなど大変な面倒を見て頂きましたこと感謝しております。

金沢大学学校教育学類の辻井宏之教授には、学会等でお会いした際に多くのご助言を頂き、同分野での興味深い現象などに関してご教授を頂きましたこと感謝致します。

当研究室の先輩で、金沢大学理工研究域数物科学系の吉田靖夫准教授には学会等でお会いした際に、研究結果について多くのご意見・ご助言を頂きましたこと、感謝致します。

当研究室の先輩であり、東京工業大学理学院物理学系の家永紘一郎助教には、本研究を行ううえで多大なるご教授・ご助言を頂きました。学会等でお会いした際にも、実験結果に関する考察など貴重なご意見を頂きました。心より感謝申し上げます。

当研究室の先輩である高田弘樹様には、当研究室に在籍されている間、研究に関する全ての面でご指導いただきました。実験結果の考察についてご助言をいただいただけでなく、研究発表資料などの修正をしていただくなど、多岐にわたる点でお世話になりました。大変に心を砕いて頂いたことに心から感謝申し上げます。

同じく当研究室の先輩である諸富大樹様には、低温センターに在籍されている間、寒剤供給や実験準備などでお世話になりました。感謝申し上げます。

同じく当研究室の先輩である梶原裕太様とは、研究室に所属した当初に共に研究を行わせて頂き、実験手順など学ばせて頂きました。

当研究室の卒業生である岩波舜也君には、外部から来た私に対しても気さくに接していただいたお陰で、心細い思いをせずに研究生活を過ごすことが出来ました。

同じく当研究室の卒業生である司文さん、山口大志君、六本木雅生君や M2 として在籍している太子周君、B4 の芳賀雄仁君には実験サンプルの作製や測定などでご助力頂きました。皆様のご協力に感謝するとともに、研究生活を支えて頂きましたことにもお礼申し上げます。また、ここに挙げきれなかった全ての皆様に対して感謝の意を示します。

最後に、いつも私の選択を後押ししてくれる両親と私を支えてくれる家族に感謝の気持ちを示します。

2023 年 2 月

概要

水素は質量が最も小さい元素のため強い量子性を示す。実際に、水素の金属表面から内部への侵入・拡散過程においてはトンネル効果が関与する。さらに内部に侵入した水素は金属原子の電子バンドと混成することで、母金属の電子状態にも影響を及ぼし、超伝導や金属-絶縁体転移(M-I 転移)などを誘起することがある。一方、このような金属内水素の量子的振る舞いは十分に解明されていない。これは、水素吸蔵は一般に高温で行われるため試料作製時に空孔・欠陥が発生する、物性測定を行う低温域まで冷却する際に試料が破砕する、金属内部の水素吸蔵・拡散過程やその電子状態を微視的に直接検出できる方法が限られている、などの理由による。

以上の実験的課題に対処するため本研究では、 $T \sim 20 \text{ K}$ という低温で水素/重水素中に曝露した金属ナノコンタクトに電圧印加すると、水素/重水素がその内部に侵入・拡散するという現象に着目した。本論文は、この方法で生成した金属水素/重水素化合物とナノコンタクトで発生する弾道的電子との非弾性散乱過程を観測することで、水素/重水素の金属内への侵入・拡散過程で出現する量子現象および生成物の電子物性変化に関する研究をまとめたものであり、以下の7章から構成されている。

第1章では、所属研究室で見出した液体水素から金属内部への水素侵入・拡散現象について概説し、この現象を高濃度水素化物生成技術として本研究に利用できることを示した。その上で、格子間水素の原子状態は量子論的に取り扱う必要があり、実験的にも水素拡散係数のアレニウスプロットは高温では古典論に従い、低温になるにつれ量子論的振る舞いが観測されていることを記した。続けて、高濃度水素化が誘起する電子状態の変化に関して、実験とバンド計算の結果を交えて説明した。特に、イットリウム (Y) 水素化物をはじめとした高濃度金属水素化合物の M-I 転移のメカニズムがまだ十分解明されていないことを説明した。これらを踏まえて研究の目的を設定し、本研究の位置付けを明確にした。

第2章では、金属中水素の検出に利用した点接合分光法の原理と実験装置の詳細について説明した。金属内電子の平均自由行程程度の接触径を持つナノコンタクトで発生する弾道的電子とフォノンとの非弾性散乱により、電流-電圧 ($I-V$) 特性に非線形性が生じ、特に二階微分 (d^2I/dV^2) 信号から電子-格子相互作用に関する情報が得られることを示した。次に、超伝導ナノコンタクトすなわち超伝導-常伝導-超伝導型ジョセフソン接合 (SNS-JJ) の電気伝導特性について説明し、SNS-JJ の $I-V$ 特性や微分伝導度 (dI/dV) 信号測定から超伝導ギャップ程度の低エネルギー領域における水素侵入過程の検出に利用できる可能性があることを述べた。その後、本研究で利用した金属ナノコンタクト作製手法と信号測定手法について説明し、その利点について述べた。最後に、低温実験装置の構造を概説し、実

験の手順についてまとめた。

第 3 章は、液体水素中で電圧印加することによって生成した水素化物ナノコンタクトにおいて観測された、金属内水素/重水素のトンネル拡散現象についてまとめた。低温で両元素のナノコンタクト内の拡散現象を調べると、 d^2I/dV^2 信号において多数のスパイク構造が観測されることを明らかにした。続いてスパイク構造のコンタクト径 d 依存性を調べることで、水素拡散の場合は d にらず一定の $I \times V$ 値でスパイクがスケールできるのに対し、重水素拡散の場合は α を定数として $I \times V/d^\alpha$ でスパイクがスケールできることを示した。このスパイク構造について、コンタクトへの電圧印加により励起される非平衡フォノン数に関する議論から、金属内水素/重水素のフォノンアシストトンネルに起因すると結論付けた。さらに、水素/重水素拡散におけるスパイク出現位置の違いを、両元素の量子統計性の違いから説明した。

第 4 章は、液体水素中に浸した Y ナノコンタクトに電圧印加して得られる、高濃度水素化物の生成過程で観測された電子状態変化についてまとめた。まず、水素吸蔵前の dI/dV 信号が金属的であることを示した。続いて、液体水素中で高電圧を印加することで Y が高濃度に水素化し、 dI/dV 信号が変化していく過程について説明した。そして、観測された dI/dV 信号の温度依存性が半導体的な振舞いを示すことから、生成した Y 水素化物は M-I 転移を示す YH_3 相と金属的な YH_2 相の混合した状態である可能性があると結論付けた。

第 5 章は、水素/重水素が SNS-JJ に吸着することによって引き起こす電気伝導特性の変化についてまとめた。まず水素に曝露する前の超伝導ニオブ (Nb) および鉛 (Pb) 製 SNS-JJ で観測される dI/dV 信号の特色について説明した。続いて、サンプルセル内に水素/重水素を導入すると、Nb および Pb 製の SNS-JJ とともに、 dI/dV 信号において超伝導ギャップより低エネルギー域に等エネルギー間隔で多数のピークが出現し、そのピーク間隔は温度依存性がないことを明らかにした。さらに dI/dV 信号のピークは水素吸蔵しない Pb 金属でも観測されることから、水素/重水素が SNS-JJ 表面に吸着することによってピークは出現したと考えられ、その起源としては吸着膜中に形成された集団励起が考えられることを説明した。

第 6 章は、SNS-JJ 内への水素/重水素侵入現象の印加電圧依存性を、高精度測定した結果についてまとめた。まず、低温で水素吸着した Nb 製 SNS-JJ に対して 40 mV 以上の電圧印加後に $I-V$ 特性、 dI/dV 信号の測定を行うことで、水素吸蔵に起因してジョセフソン電流の減少、超伝導ギャップの低エネルギー側へのシフトが観測されることを明らかにした。そして、これら変化に注目することで、数 mV のエネルギー分解能で水素/重水素吸蔵現象を追跡できることを説明した。さらに液体水素中の常伝導金属ナノコンタクトを用いた低温水素吸蔵実験との比較から、ジョセフソン電流の減少および超伝導ギャップのエネルギーシフトが、コンタクト内の水素化物相の増加に起因すると結論付けた。

最後に、第 7 章において以上の結果の総括を行った。

目次

第1章 研究背景	1
1.1 本研究の背景と本章の構成	1
1.2 液体水素に浸した金属ナノコンタクトへの低温水素吸蔵実験	2
1.3 金属表面から内部への水素の吸蔵過程と原子状態	4
1.3.1 水素分子と金属表面の相互作用	4
1.3.2 金属中水素の固溶状態	6
1.4 金属内水素原子の拡散現象	10
1.4.1 金属内水素原子の拡散と量子性	10
1.4.2 熱励起による原子の拡散	11
1.4.3 水素拡散の温度依存性とトンネル過程	12
1.4.4 水素拡散に関する実験的研究	14
1.5 水素吸蔵と母金属の電子状態	15
1.5.1 水素 s 軌道電子と母金属 d 電子の相互作用	15
1.5.2 イットリウム水素化物における水素化誘起金属-絶縁体転移	19
1.5.3 Y および La 水素化物の M-I 転移における電子相関の効果	21
1.5.4 M-I 転移における電子相関効果の実験による検証	22
1.6 本研究の目的と構成	24
第2章 水素検出原理および実験方法	26
2.1 ナノコンタクトの電気伝導特性と点接合分光法	26
2.2 超伝導ナノコンタクトにおける電気伝導現象	28
2.2.1 超伝導金属の電子状態	28
2.2.2 超伝導-絶縁体-超伝導(SIS)接合におけるトンネル伝導	29
2.2.3 Josephson 接合における電気伝導	31
2.2.4 Josephson 電流の直流電源に対する応答	33
2.2.5 Andreev 反射	34
2.2.6 Josephson 接合を利用した水素検出	35
2.3 Mechanical Controllable Break Junction 法	36
2.3.1 コンタクト作製方法	36
2.3.2 本実験におけるコンタクト制御	36
2.3.3 実験試料について	38
2.4 微分伝導度測定方法	38

2.5 極低温装置	40
第3章 ナノコンタクト内における水素/重水素のトンネル拡散現象の観測	43
3.1 真空中の金属ナノコンタクトの点接合分光測定	43
3.2 金属ナノコンタクトにおける水素拡散実験	44
3.2.1 液体水素に浸した Nb ナノコンタクトにおける水素拡散実験	44
3.2.2 他の金属ナノコンタクトにおける水素拡散実験	46
3.3 金属ナノコンタクトにおける重水素拡散実験	48
3.3.1 液体重水素に浸した Nb ナノコンタクトにおける重水素拡散実験	48
3.3.2 他の金属ナノコンタクトにおける水素拡散実験	50
3.4 二階微分スペクトルのスパイク構造についての考察	52
3.4.1 金属ナノコンタクトで生成される非平衡フォノン数密度	52
3.4.2 非平衡フォノンが誘起する水素/重水素トンネル現象	54
3.4.3 水素/重水素トンネル現象におけるコンタクト径依存性の起源	56
3.5 本章のまとめ	57
第4章 水素化に起因する金属-絶縁体転移の観測	58
4.1 YH _x における低温水素吸蔵実験	58
4.2 液体水素導入時の Y ナノコンタクトにおける電気伝導特性	59
4.3 液体水素中の Y ナノコンタクト内への低温水素吸蔵実験	60
4.4 低温で生成した Y 水素化物ナノコンタクトの電気伝導特性	64
4.5 ガス吸蔵法で生成した Y 水素化物の点接合分光実験	67
4.6 Y 水素化物ナノコンタクトにおける V 字型 dI/dV 信号の起源	69
4.7 本章のまとめ	69
第5章 超伝導ジョセフソン接合への水素/重水素吸蔵が引き起こす伝導度異常	70
5.1 ジョセフソン接合を利用した水素検出の可能性	71
5.2 真空中の SNS ジョセフソン接合の電気伝導特性	71
5.3 水素中に曝露した超伝導 Nb ナノコンタクトの電気伝導特性	74
5.3.1 $T \sim 4\text{ K}$ における電気伝導特性	75
5.3.2 コンタクトサイズ依存性	76
5.3.3 温度依存性	77
5.3.4 重水素を暴露した場合の電気伝導特性	78
5.4 超伝導 Pb ナノコンタクトへの水素曝露実験	80
5.5 水素吸着に起因する伝導度ピークの起源について	83
5.6 本章のまとめ	84
第6章 ジョセフソン接合を流れる超伝導電流の測定による水素/重水素吸蔵の高精度検出	85
6.1 金属ナノコンタクトを利用した水素吸蔵実験について	85

6.2 超伝導ジョセフソン接合への水素/重水素吸蔵実験	86
6.2.1 Nb 製 SNS ジョセフソン接合における低温水素吸蔵実験	86
6.2.2 Pb 製 SNS ジョセフソン接合による検証	89
6.2.3 Nb 製 SNS ジョセフソン接合への重水素吸蔵	91
6.3 水素吸蔵による j_c 減少および 2Δ シフトの起源	92
6.4 本章のまとめ	93
第 7 章 総括	95
参考文献	97

第1章 研究背景

1.1 本研究の背景と本章の構成

金属をはじめとした材料中の水素の挙動は、古くから研究の対象とされている。近年においても、100 GPa 以上の超高圧環境という極限環境ながら室温近傍で超伝導転移温度を持つ水素化物や液体水素より高密度で水素を吸蔵する金属など金属水素化物は様々な方面で注目されている [1–4]。このように金属水素化物が示す多様な物性は、水素自身のユニークな特性に起因する。水素は最も小さな質量を持つため、ヘリウムと並び顕著な量子効果を示す。さらに水素は全元素の中で中程度の電気陰性度を持ち、陽イオンにも陰イオンにもなりやすいため、水素化物を生成した際に母金属の物性を大きく変化させる。

物質表面に吸着あるいは内部に吸蔵された水素が示す量子性の代表例として、水素原子のトンネル効果による拡散現象が挙げられる。この水素のトンネル過程については、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて金属表面上に吸着した水素を観測するという微視的方法で直接観測されている [5]。一方、金属内部へのトンネル効果による水素原子の吸蔵・拡散過程については拡散係数の温度変化に注目するという巨視的な実験方法が中心であった。高温域における水素拡散ではアレニウスプロットに従う温度依存性を示すが、低温になるとトンネル過程が関与するようになりアレニウスの振る舞いからずれていく [1,2]。しかしながら水素化物の実験では、試料作成に伴い空孔・欠陥が生じる、低温へ冷やす過程でスピノーダル分解により試料が破損するなどの問題に直面するため、金属内部に吸蔵された水素の量子性は十分に解明できていない状況にあった。このような状況に対して所属研究室では、本研究でも使用する点接合分光法を利用し水素の拡散過程を直接観測することに成功している [6–8]。

水素の特色としてそれ自身が示す量子性だけでなく、高濃度に水素化することにより母金属の物性にも量子現象を誘起するという特徴が見られる。代表例が、高濃度水素化物で見られる超伝導現象である。金属パラジウム (Pd) を高濃度 ($\text{PdH}_x: x > 0.75$) まで水素化させると常圧下でも超伝導が出現し、水素濃度の増加とともに転移温度が $T_c \sim 10\text{K}$ まで上昇する [9]。また、2019 年には、 LaH_{10} に超高圧を印加することで $T_c \sim 260\text{K}$ という高い超伝導転移温度が得られることが報告され大きな注目を集めている [4]。一方、水素の 1s 軌道が母金属の電子軌道と混成することで、その電子状態を大きく変化させる場合もある。その代表例として、イットリウム (Y) などランタノイド元素の高濃度水素化物で見られる金属-絶縁体転移がある [3,10]。

以上のように、水素および水素化物は多様な量子現象を示すことが知られている。一方、その微視的な吸蔵・拡散機構や量子性が顕著に現れる極低温環境下における研究はほとん

ど行われていなかった。そのような背景のもと、本研究は所属研究室で開発した低温水素吸蔵実験技術を利用して、水素が示す量子現象、そして高濃度に水素化することによる電子物性変化を実験的に調べたものである。次節では、まず本研究の動機となった低温水素吸蔵実験について紹介する。

1.2 液体水素に浸した金属ナノコンタクトへの低温水素吸蔵実験

所属研究室では分子 1 個がナノ電極間に架橋された単分子デバイスの物性測定を目的に、第 2 章で紹介する液体水素中でもナノ電極間の距離を自在に制御できる低温装置を用いて実験を行った。その結果、液体水素中で直径数 nm 程度のナノコンタクトに数十 mV 程度の電圧を印加すると、 $T \sim 20$ K という極低温でも液体水素から金属内部に水素が侵入し、高濃度の水素化物が生成されることを報告している [6]。

図 1.1 に実験結果の一例を示す。パラジウム(Pd)ナノ接合に液体水素中で電圧 $|V| \leq 80$ mV を印加しながら、電流—電圧(I - V)特性を測定した際の 1 階微分(dI/dV)および 2 階微分成分(d^2I/dV^2)の時間変化を示すが、信号は水素吸蔵のため時間経過とともに大きく変化する。図 1.1 (b)に示すように Pure Pd では $V \sim 20$ mV にピークが見られるが、これは Pd 内のフォノン励起によるピークである。一方、時間が経過すると $V \sim 20$ mV のピークが抑制され、 $V \sim 60$ mV に新たにピークが成長する。これは金属内に捕捉された水素の第一励起状態に一致する。そして 8000 sec 以降は変化がなくなり、信号形状は図 1.1 (c),(d)に示す室温で水素吸蔵させた $\text{PdH}_{0.7}$ とほぼ同じになる。さらにその後の研究で、液体水素中から金属内への水素吸蔵は、ニオブ(Nb)、イットリウム(Y)など Pd 以外の金属でも確認された [7,8]。

ここで観測された水素吸蔵・拡散現象は熱励起過程が抑制された $T \sim 20$ K で観測されるため、トンネル過程が関与していると予想される。さらに、図 1.1 で示すように電流-電圧特性の解析より、ナノコンタクトへの水素侵入過程をその場観測できる、水素化物は低温で生成されるため温度を下降による水素化物試料の破碎といった問題も避けることができる、などの利点もある。そこで本論文では、この金属ナノコンタクト内への水素の侵入・吸蔵・拡散さらに生成された水素化物の物性に焦点を当て研究を行い、その結果をまとめている。第 1 章以下の節では金属内部への水素吸蔵・拡散現象について説明する。まず 1.3 節で水素の金属表面でから内部への吸蔵過程と原子状態について説明する。続く 1.4 節では金属中水素の拡散について説明する。1.5 節では水素吸蔵に伴う母金属の電子状態変化について説明し、水素の吸着・脱離による電子状態制御の研究事例を示す。最後に 1.6 節で本研究の目的と本論文の構成について述べる。

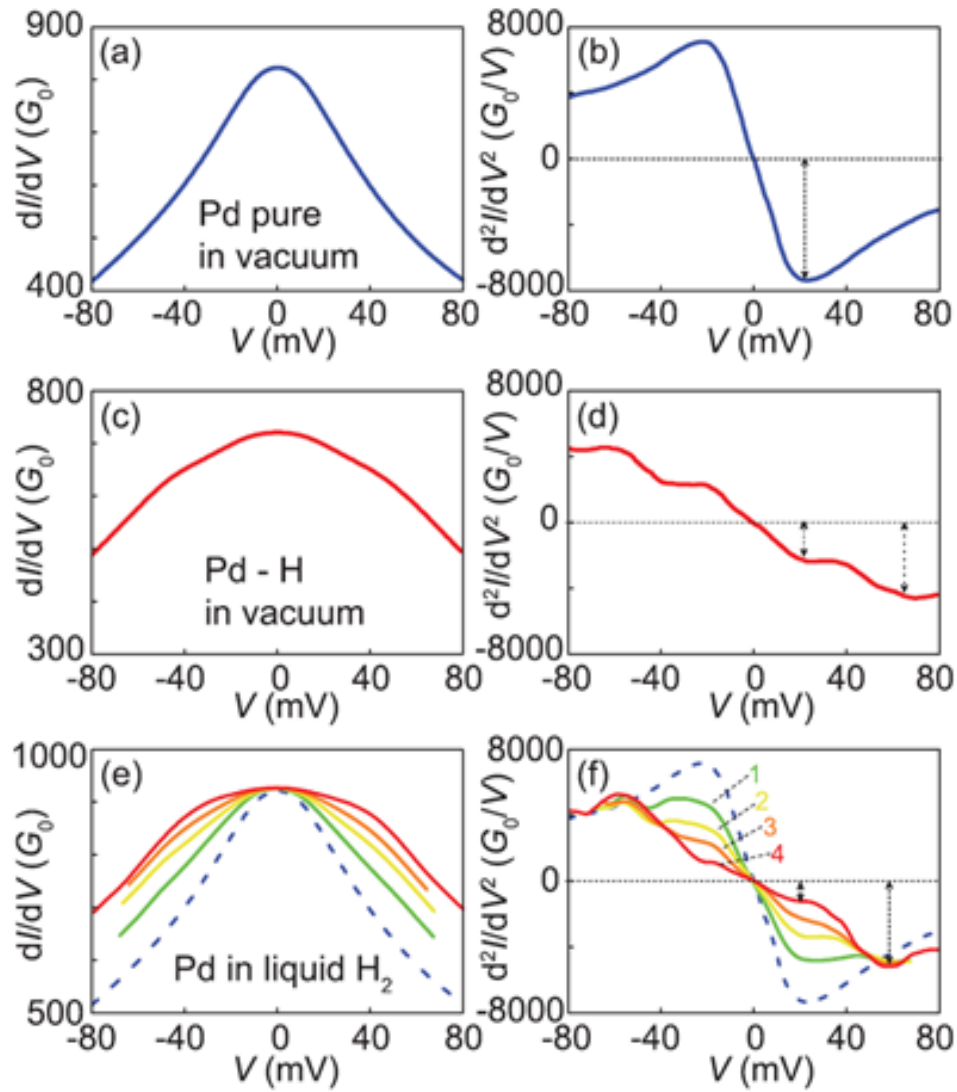


図 1.1 Pd の低温水素吸蔵実験の結果 [6]。 (a) 真空中における Pd ナノコンタクトの dI/dV , (b) d^2I/dV^2 信号。 (c) 室温で水素を吸蔵させた Pd ナノコンタクトの dI/dV , (d) d^2I/dV^2 信号。 (e) 液体水素中の Pd ナノコンタクトの dI/dV 信号の時間変化、(f) d^2I/dV^2 信号の時間変化。但し、破線は真空中における Pd ナノコンタクトの結果を示し、1-4 は液体水素導入後それぞれ 500 秒, 2500 秒, 4500 秒, 8000 秒経過した時点での信号を表す。測定は $T=18\text{K}$ で行っている。

1.3 金属表面から内部への水素の吸蔵過程と原子状態

この節では、水素の金属表面でから内部への吸蔵・拡散過程についての一般論を説明する。水素は金属内では原子状態で存在するため、水素分子はまず金属表面で原子状に解離吸着する。その後、吸着原子は金属表面の障壁を乗り越えて金属内部に侵入し吸蔵される。吸蔵された水素は格子間サイトを占有し、母金属の格子を歪ませてセルフトラップ状態を形成しエネルギーを安定化させる。したがってこのセルフトラップ状態は水素原子の拡散過程に大きな影響を与えることになる。本節では、以上で述べた解離吸着、侵入から拡散過程について説明して行く。

1.3.1 水素分子と金属表面の相互作用

真空中で水素分子が2つの水素原子に解離する際には大きなエネルギー($E_0 = 4.748\text{eV}$)が必要である。しかし、遷移金属表面では下記に記すように解離に必要なエネルギーは大きく減少する [11]。

金属表面近傍で水素分子が感じるポテンシャルエネルギー $U(z)$ は、ファンデルワールス相互作用に起因した引力相互作用が働くため無限遠点より低くなる。したがって図 1.2 (a)に示すように距離 z_p 離れた位置に浅いポテンシャルの底が出現する。ここにトラップされた状態は物理吸着に対応する。一方、表面と相互作用する前に水素分子が原子状に解離している場合を考える。この水素が解離している状態は図 1.2 (b)に示すように表面から十分遠い位置で高いエネルギーを持つ。一方、水素原子が金属表面に接近すると水素 1s 軌道の高い反応性により化学吸着が起きる。この化学吸着の場合、 $U(z)$ に非常に深い底が現れる。

これら物理吸着と化学吸着のポテンシャルエネルギー $U(z)$ を比較すると、図 1.2 (c)のようにそれぞれの $U(z)$ が交差する。この交点における $U(z)$ の正負により、図 1.2 (d)および(e)に示すような2種類の吸着が現れることになる。交点が $U(z) < 0$ の場合はエネルギーの注入がされなくても自発的に解離することを意味する。この自発的解離はNiやPd、Ptなどの遷移金属表面で見られる。これに対して交点で $U(z) > 0$ の場合は、水素分子を解離するためにはエネルギーを注入しなければいけない。自発的解離が起きることが知られるPdに対する水素分子のポテンシャルエネルギーの計算からも、実際にエネルギー注入を必要としない解離パスが存在することが示されている [12]。

金属表面に解離吸着した水素原子は、図 1.3 の模式図に示すように表面ポテンシャルを乗り越えることによって金属内部のバルク領域へと吸蔵されていく [11]。一般に最表面から金属内部へと水素が吸蔵される場合の活性化エネルギーは数百 meV 程度であり、金属内部での拡散に必要なエネルギーよりも高い。したがって、水素を内部に侵入させるためにはこの障壁を乗り越えるエネルギーを与える必要がある。以上示してきたような一連の過程を経ることで、水素分子は金属中へと原子状で吸蔵・拡散する。

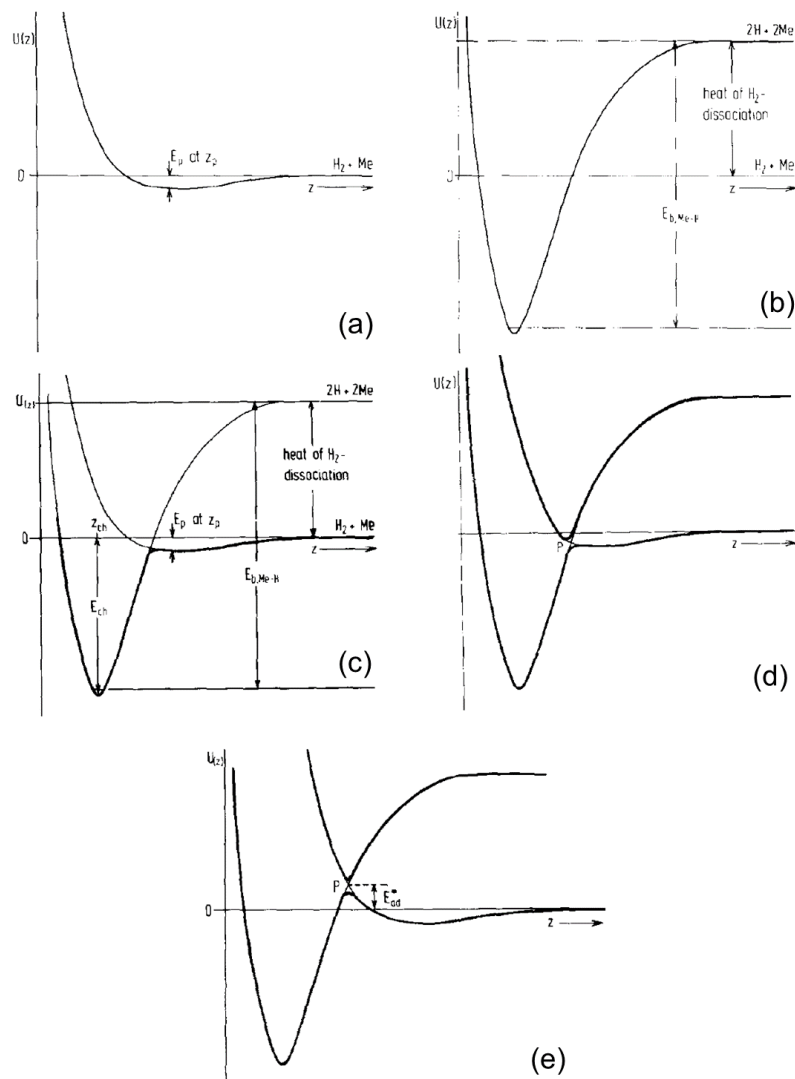


図 1.2 遷移金属表面に対する水素分子および水素原子のポテンシャルエネルギー $U(z)$ 。 z は金属表面と水素分子・原子の距離を表す。(a), (b), (c)はそれぞれ水素分子、解離した $2H$ 原子、水素分子と $2H$ 原子に対する $U(z)$ の関係。(d)は自発的解離吸着の場合、(e)は活性化解離吸着の場合の $U(z)$ を示す [11]。

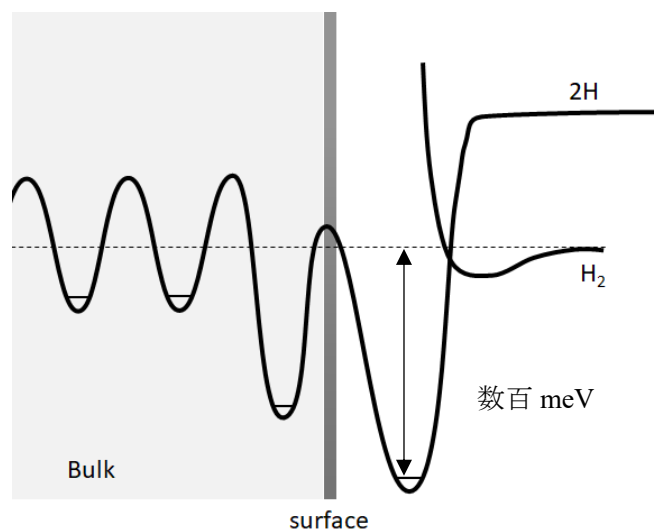


図 1.3 金属の表面近傍における水素原子のポテンシャル図 [11]。

1.3.2 金属中水素の固溶状態

金属中の水素原子は離散的エネルギー状態を持つことが、中性子をはじめとした多くの実験から明らかにされている [13–15]。これは、金属内水素が量子論的に振舞うことを示している。金属内に吸蔵された水素は格子間サイトを占有しており、隣接するサイトへの移動を繰り返すことによって金属内部を拡散する。水素の量子的特性はこの金属内水素の拡散過程に大きな影響を与えるのだが、この拡散過程を説明する前にまず金属内に吸蔵された水素の占有サイトと固溶状態について説明する。

(1) 水素原子の占有サイトと固溶状態

図 1.4 は fcc, hcp, bcc 格子における 4 面体サイト (T サイト) と 8 面体サイト (O サイト) を示している。fcc 格子では T サイトを囲む金属原子は正 4 面体、O サイトでは正 8 面体を形成している。bcc 格子においては O サイトを囲む 8 面体サイトはつぶれた形になっており、4 回対称軸方向の 2 個の最隣接金属原子間の距離は非常に近くなっている。これにより O サイトは 4 回対称軸の方向によって O_x , O_y , O_z の 3 種に分けられる。T サイトを囲む 4 面体も正 4 面体でないため 3 種に分けられる。これらの格子間位置の数 (金属原子 1 個あたり) を表 1.1 にまとめてある。

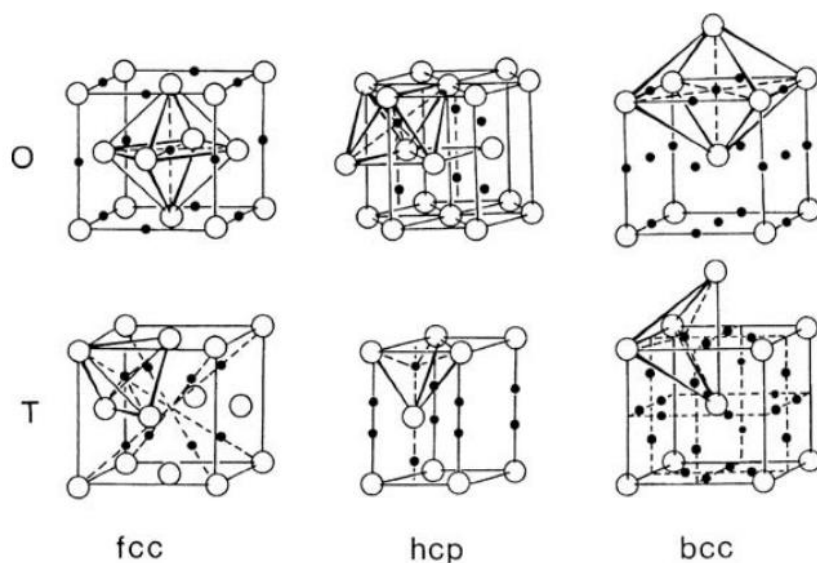


図 1.4 fcc、hcp、bcc 格子中の格子間位置。上段には 8 面体サイト（O サイト）、下段には 4 面体サイト（T サイト）を示している。

表 1.1 各結晶構造における原子 1 個あたりの格子間位置の数

	fcc		hcp		bcc	
サイト	O	T	O	T	O	T
数	1	2	1	2	3	6

水素の占有位置はこれまでに重水素化した試料の中性子回折やイオン・チャネリングと呼ばれる方法で決定されてきた [1,2]。その結果から水素濃度の低い固溶相（ α 相）での占有位置は母金属が fcc 格子の場合には O サイト、bcc 格子の場合には T サイト、hcp の場合には主として T サイトを占有することが明らかになっている。図 1.5－図 1.7 に Pd-H 系、Nb-H 系、V-H 系の相図をそれぞれ示す。Nb-H 系の β 相、 ϵ 相などにおいて、高濃度に固溶した水素原子が規則配列をとる場合でもその占有位置に変化はない。しかし、V-H 系の β 相では α 相とは異なり、水素は O_z サイトを占有するようになる [16]。また、次の項で示すように水素位置は波動関数で記述されるため、金属中でも空間的に広がりをもって存在することになる。そのため占有位置はあくまでも広がりを中心位置に対応することになる。

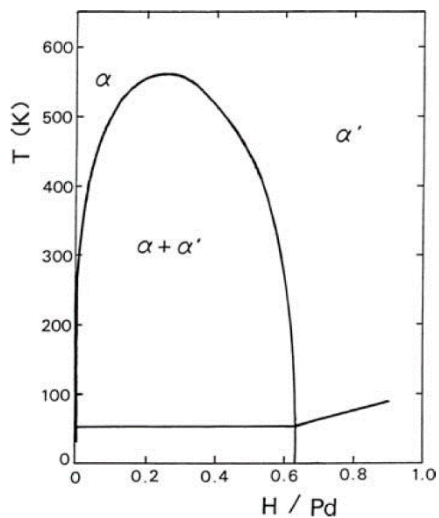


図 1.5 Pd-H 系の相図 [1]。α相とα'相はそれぞれ固溶状態とされており、水素濃度が異なる。 $T \sim 50\text{K}$ の相境界はPd-H系で観測される50K異常と呼ばれる変化に対応した境界を示している。

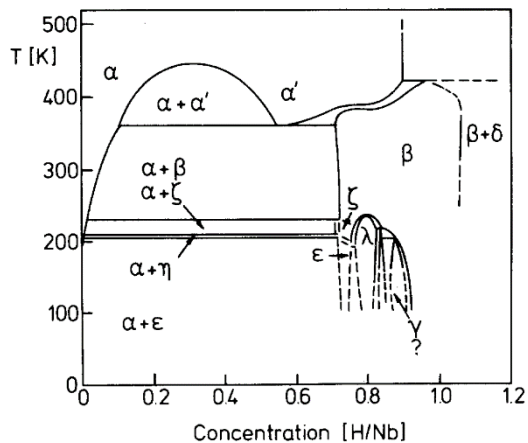


図 1.6 Nb-H 系の相図 [16]。α相とα'相はそれぞれ固溶状態とされており、水素濃度が異なる。対して、その他のβ相やζ相、η相などでは金属中水素の配置に一定の周期性がある。

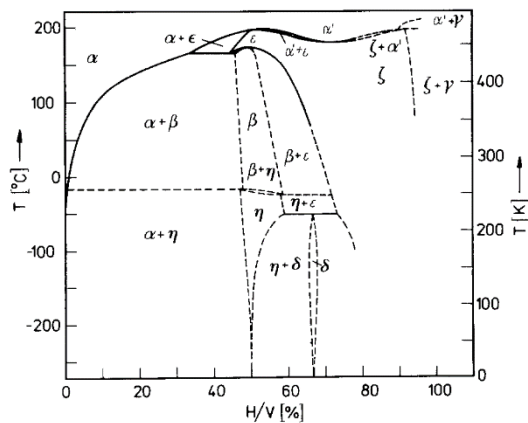


図 1.7 V-H 系の相図 [16]。α相とα'相はそれぞれ固溶状態とされており、水素濃度が異なる。対して、β相やη相などでは金属中水素の配置に一定の周期性がある。

(2) セルフトラップ状態

金属内に侵入した水素は母金属の格子を局所的に広げる。これは水素と金属元素の間には斥力が働いていると見なすことができる。金属原子が広がるとそのポテンシャルは深くなり同時に幅も増加するため、水素原子の調和振動に起因した運動エネルギーは低減する。一方、弾性エネルギーは格子が広がることによって増加する。図 1.8 は基底状態にある水素原子の格子変形に対する運動エネルギーと弾性エネルギーの変化を示している。合計エネルギーの極小点において水素は安定化する。

このように格子を変形させ水素原子が安定化する機構はセルフトラップと呼ばれており、水素はそれ自身が引き起こした格子変形により束縛されることになる [1,2]。Nb、Ta 中の水素原子のセルフトラップ状態の計算によると、T サイトの最隣接原子は0.01 nm程度変位し、それに伴うエネルギーの低下は400 meVにもなる [17]。

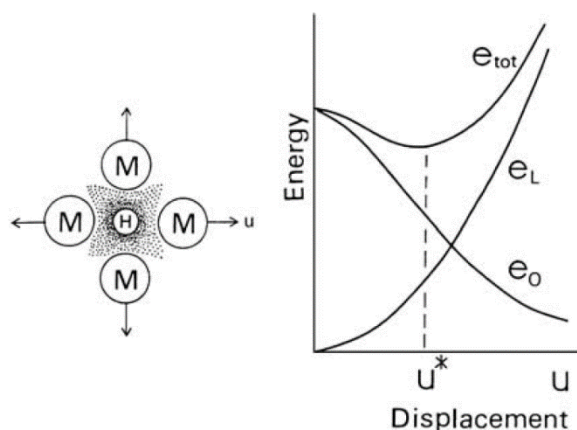


図 1.8 格子間水素原子のセルフトラップに伴うエネルギー変化。水素原子の基底状態エネルギー e_0 、弾性変形エネルギー e_L と全エネルギー $e_{tot} = e_0 + e_L$ の周囲の金属原子の変位による変化を示す。

セルフトラップ状態を形成すると水素占有サイトのエネルギー準位が下がる。このため、図 1.9 に示すように水素が存在しない空サイトの準位との間にずれが発生し、隣接するサイトへの水素原子のトンネル確率は小さくなる。また、水素原子がサイト間を移動する場合には、周囲の格子ひずみも伴って移動することになる。つまり、格子ひずみと水素原子の間には相互作用が生じており金属内水素の拡散現象に対して強い影響を与える [18,19]。

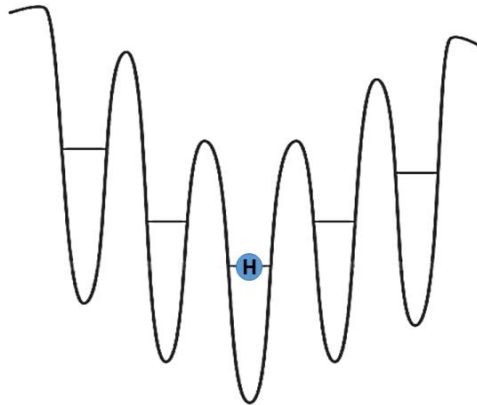


図 1.9 金属中の水素によって占有されているサイトのエネルギー準位とその隣接サイトにおけるエネルギーダイアグラム。水素がセルフトラップ状態をとることでエネルギー準位が低下している。

1.4 金属内水素原子の拡散現象

前節で述べたように金属内に吸蔵された水素は格子間サイトを占有する。さらにこの水素は隣接するサイト間の移動を繰り返すことによって金属内部を拡散するが、水素の量子性はこの金属内水素の拡散過程に強い影響を与える。本節では量子性を取り入れた際の拡散機構について説明する [1,2,20]。

1.4.1 金属内水素原子の拡散と量子性

前節で述べたように水素原子の波動関数は調和振動子モデルにより得られる解と同じ形を持つ [1,2]。つまり基底状態の波動関数は $e^{-(x/x_0)^2}$ に従って空間変調する。ここで x は調和振動子ポテンシャルの安定位置からの変位を示している。また、 x_0 は $h/\sqrt{2\pi M_H \Delta E}$ で表され、 h はプランク定数、 M_H は水素の質量、 ΔE は励起エネルギー（障壁高さ）である。一般的な値として $\Delta E = 0.1\text{eV}$ を代入すると $x_0 = 0.29\text{\AA}$ が得られる。H-1s 軌道の大きさが $a_B = 0.529\text{\AA}$ だから、その実効的大きさは $\sim 0.8\text{\AA}$ と見積もることができる。この水素原子波動関数の大きな広がり、ある格子間サイトを占有している水素原子が近くの格子間サイトへと、トンネル効果によって移動することが出来ることを示唆している。

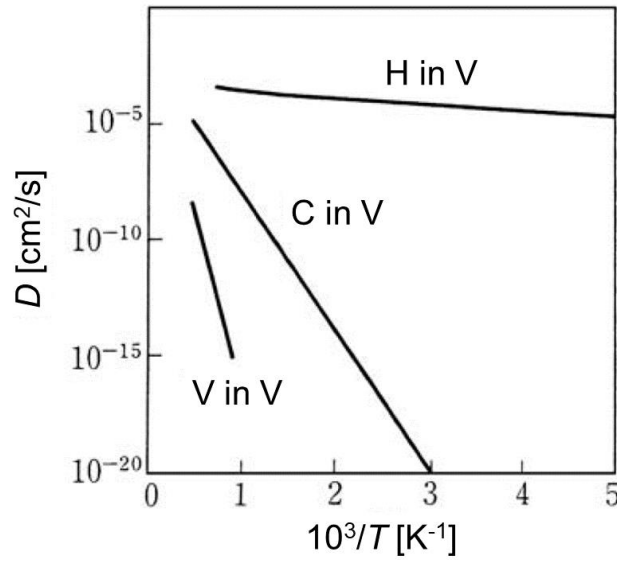


図 1.10 金属 V 中における水素、炭素および自己の拡散係数のアレニウスプロット [20]。

実際、格子間を占有した水素原子は他の原子と比較してずっと速い速度で金属内を拡散する。図 1.10 にバナジウム (V) 中水素原子の拡散速度 D を炭素 (C) や V の自己拡散の拡散速度と比較している。水素原子の拡散は他の二つに比較して何桁も早く、さらに低温ではその差がより顕著になっている。これは水素原子が低温でも十分早く拡散することを示している。

1.4.2 熱励起による原子の拡散

この節では熱励起を伴う拡散について考察を行い、拡散係数とアレニウスプロットの関係について説明する。この問題を取り扱うため、格子間原子が 1 つの安定位置から隣の安定位置にジャンプする過程を考える。周囲の格子変形が起こらないものとして考えれば、格子間原子は与えられた周期ポテンシャルの中で運動することとなる。2 個の平衡位置の間にはポテンシャル障壁があり、粒子がこの鞍点を通り抜けるにはその障壁の大きさ E_a 以上のエネルギーを持たなくてはならない。粒子はポテンシャルの谷の中で熱運動により振動しており、ある確率でジャンプに成功する。統計力学によると温度 T の熱浴に接している粒子が熱振動の結果、エネルギー E_a 以上のエネルギーを得る確率は $e^{-E_a/kT}$ に比例する。したがって、平均ジャンプ頻度 ω は

$$\omega \cong v_D e^{-E_a/kT} \quad (1.1)$$

になると直感的には予測される (v_D はデバイ振動数、 k はボルツマン定数) [20]。

1.4.3 水素拡散の温度依存性とトンネル過程

水素などの軽元素の金属中における拡散機構についての研究は、水素とその同位体およびミュオンにおいて盛んに行われてきた。その結果を温度域に分けて図 1.11 に示すが、低温における軽元素の拡散ではトンネル拡散が主要になることが明らかになっている [1,2,21]。以下に金属中の軽元素の拡散過程について高温域から順を追って説明する。

高温域（図 1.11(I)、(II)）では軽元素は古典粒子として振る舞う。最も高温の領域ではポテンシャルの谷にとどまっておらず気体中の粒子のように自由な運動をしている（図 1.11(I)）。少し温度が下がると、軽元素は格子間サイトに捕まり、熱励起によって障壁を越えて移動するようになる（図 1.11(II)）。この温度域では前節で議論したアレニウス型の拡散過程に対応する。

さらに温度が下がると障壁を越えて拡散する確率は低下し、代わって量子性に起因したトンネル過程により軽元素は拡散するようになる（図 1.11(III)）。この温度域では多くのフォノンが金属中に存在しているため、フォノンによる格子ひずみによって水素占有サイトのエネルギー準位が押し上げられ、隣り合う非占有サイトのエネルギー準位と一致するときにトンネル効果により移動が起こる。この過程はフォノンアシスト過程と呼ばれており、この過程を反映した拡散は熱活性型の温度依存性を示すものの、その活性化エネルギーは古典的な障壁高さからずっと小さな値を示す。このフォノンアシスト過程は、さらに温度が下がるとフォノン数が減少するため抑制されていく。このフォノンアシスト過程は理論的にはおよそ $T \sim \theta_D/5$ 程度以下の温度で寄与が小さくなるとされている。

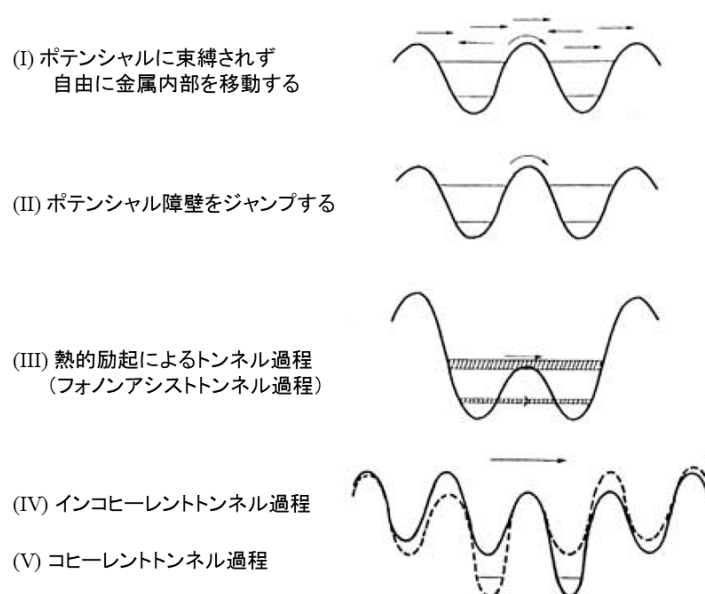


図 1.11 金属中軽元素サイト間移動機構を示す図。(I)が最も高温で生じる機構であり、(II)～(V)の順番で温度域がより低温で生じる機構を示している。

最も低温域では、図 1.11(V)に示すコヒーレントトンネル過程と呼ばれる移動過程が現れる。これは軽元素の波動関数と周囲の格子・電子の波動関数が一体の波動関数となってトンネルする過程である。この過程では移動する前後でエネルギー的に違いが無いため、セルフトラップ状態が解消されなくても移動が起こりうる。また、フォノンのアシスト無しで出現することからゼロフォノン過程とも呼ばれる。また、図 1.11(III)と(V)の拡散過程の間には移行領域が存在する（図 1.11(IV)）。(V)の領域から温度が上昇すると、伝導電子やフォノンとの相互作用により波動関数のコヒーレンスが乱される。このためコヒーレントな過程は徐々に減衰し、インコヒーレントなホッピングによる移動過程へと移行する。これに伴い拡散係数は温度上昇とともに一旦減少し、さらに温度が上昇するとフォノンアシスト過程の寄与によって拡散係数は再度増加する。この温度域の軽元素移動過程はインコヒーレントトンネル過程と呼ばれる。

このような拡散機構を反映して、軽元素の拡散係数は図 1.12 のような温度依存性を示すと予想される。実際、ミュオンの拡散に関する研究においては実際にコヒーレントトンネル過程が観測されている [22]。図 1.12 中の領域(I)～(V)は図 1.11 の(I)～(V)の過程に対応している。水素原子の場合には、金属表面の拡散については図 1.11 領域(IV)に示す振る舞いと類似した拡散係数の温度依存性が観測されている [1]。一方、金属内部の拡散においては、急冷・回復法を用いた実験で金属 Ta 中に吸蔵された水素原子が $T \sim 1.5\text{K}$ という低温でも内部を移動することが示されているものの [23]、領域(IV)および領域(V)に示すような温度依存性は直接的には得られていない。

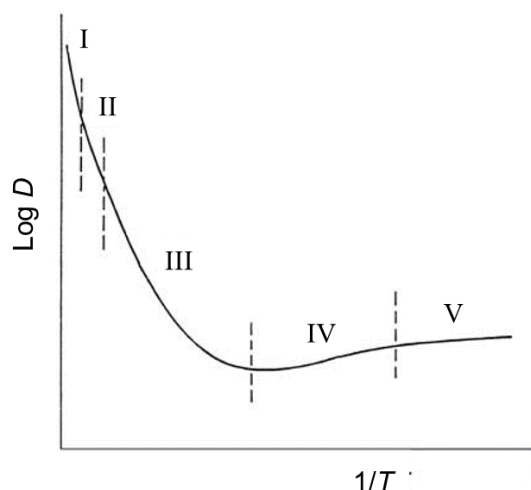


図 1.12 図 1.11 に示す移動機構により観測される拡散係数の温度依存性。縦軸は拡散係数を対数で、横軸は温度の逆数によりプロットしてある。I および II は古典的拡散過程、III はフォノンアシスト過程、IV はインコヒーレントトンネル過程、V はコヒーレントトンネル過程が生じる温度域を示している。

1.4.4 水素拡散に関する実験的研究

次に水素原子の拡散過程に対するこれまで行われてきた実験研究について概説する。試料内への水素浸透時間の解析、核磁気共鳴（NMR）、準弾性中性子散乱（QNS）など、様々な実験方法によって金属中の水素拡散の温度依存性が測定されている。その結果、高温域から温度が低下するにつれて、拡散係数のアレニウスプロットの傾きが変化することが明らかになっている [1,2]。図 1.13 に fcc 構造を持つ Pd 金属中の水素（重水素、三重水素）の拡散係数のアレニウスプロットである。Pd-H の拡散係数に注目すると、 $T = 230\text{ K} \sim 760\text{ K}$ では傾きが一定で $E_a \sim 230\text{ meV}$ となっているが、より低温域では傾きが大きく変わり $E_a \sim 130\text{ meV}$ になる。これは前節で述べたように、水素原子が古典的な拡散過程（I および II）から、フォノンアシストトンネル過程（III）へと遷移したことで活性化エネルギーが変化したためと説明されている。

表 1.3 にはこれまでの研究によって得られた、Pd, Nb, V における温度範囲ごとの活性化エネルギー E_a をまとめている。これら数値は、アレニウスプロットに対して、 $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$ のフィッティングを行うことで見積もられている。

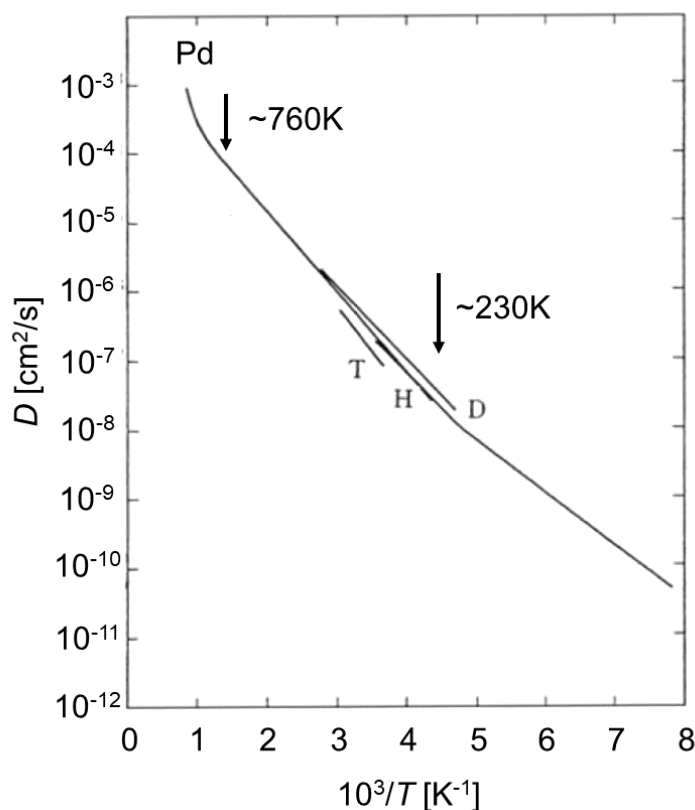


図 1.13 fcc 構造を持つ Pd 金属中における水素とその同位体の拡散係数のアレニウスプロット。

表 1.3 金属中水素の拡散係数と各温度範囲における活性化エネルギー [1,2]

金属	E_a [meV]	D_0 [$10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$]	温度範囲 [K]
Pd-H	230	2.9	230-760
Pd-H	130	0.042	131-220
V-H	113	0.89	810-1380
V-H	45	0.31	143-667
Nb-H	144	1.0	873-1390
Nb-H	106	0.5	250-560
Nb-H	68	0.09	108-250

1.5 水素吸蔵と母金属の電子状態

遷移金属が水素を吸蔵すると、結晶格子のみでなく母金属の電子状態も大きく変化する場合があります。代表例が、高濃度水素化物で見られる超伝導現象である。金属パラジウム (Pd) を高濃度($\text{PdH}_x: x > 0.75$)まで水素化させると常圧下でも超伝導が出現し、水素濃度の増加とともに転移温度が $T_c \sim 10\text{ K}$ まで上昇する。一方、セリウム (Ce) やイットリウム (Y) などでは三水素化物の相においてその電気的特性が絶縁体的になることが知られている [3]。特に Y の三水素化物では伝導電子による光吸収が失われ長波長側の可視光を透過するようになるため、光学的性質までも大きく変化する [10]。この節ではこのような水素吸蔵による金属の電子状態変化について説明する。

1.5.1 水素 s 軌道電子と母金属 d 電子の相互作用

遷移金属の電子状態密度の特徴は、フェルミ準位が d 電子によって作られる大きなピーク構造付近に位置することである。この遷移金属が水素化されると、d バンドよりも低いエネルギーに新たな電子状態が生成される。図 1.14 に一例として、V へ水素を添加した際に見られる軟 X 線放出スペクトルの変化を示している [24]。金属 V に見られるピークは 3d バンドである。水素が金属 V 中へ添加されると、フェルミ準位からおおよそ 6 eV 低い位置に新たな状態が出現している。また、水素添加によって高エネルギーのフェルミエネルギーに相当するカットオフは、若干高エネルギー側へシフトしている。図中破線は Pure V のバンド計算の結果であり、同図中に示している測定で得られた Pure V の結果とよく一致する。このような水素添加に伴う電子状態変化は金属 V に限らず Nb や Pd、ランタノイド、合金においても同様に観測されている。

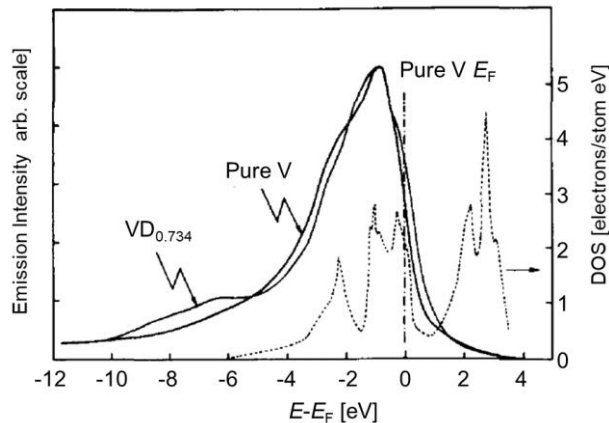


図 1.14 V とその水素化物の X 線放出スペクトル。実線は測定結果、点線は Pure V のバンド計算の結果を表している [24]。

この水素添加による電子状態変化の発生機構を、Pd で行われたバンド計算を例に説明する。図 1.15 は金属 Pd の計算結果である。状態密度のピークはイオン殻(4d)¹⁰ のエネルギー準位が形成するバンド、その裾にある広がりには 5s、5p 準位によるバンドである [25]。フェルミ準位は、この状態密度を低エネルギーから積分しその電子数が 10 個になるところであり、図中鋭いピーク位置に対応している。

次に PdH の状態密度の計算 (図 1.16(a)) [25]を、金属 Pd (図 1.15) と比較する。4d バンドのピークより深い位置 (~2eV)、およびフェルミ面よりずっと高いエネルギー (~14eV) に新たな状態が出現している。深いエネルギー状態は Pd-4d と H-1s 状態の混成によって生じた結合性軌道、反対に高エネルギーの状態は反結合性軌道により生じたものである。図 1.16(b)は、s 軌道的対称性を持つ水素原子状態の局所状態密度を示している。これより新たな状態は主として s 軌道的対称性を持つことがわかる。

これらの状態に収容される電子数を調べると、水素により生じた結合には 2 個入り、フェルミ面の鋭いピーク位置までには計 10 個の電子が入る。これはピーク以下にある状態はほとんど変化しておらず、水素が持ち込んだ状態数と等しい数の状態が反結合状態となってフェルミ準位以上に抜け出したことを意味している。こうして、水素原子が持ち込んだ 1 個の余分な電子はフェルミ準位を高エネルギー側へシフトさせることになる。

Ce および Y などの三水素化物で生じる電子状態変化も水素原子の 1s 状態と金属の d バンドが相互作用することに起因している。以下に Ce の場合を例に説明する [26]。金属 Ce の状態密度は、伝導電子が 5d バンドの裾を占めるが、水素原子が fcc 格子の 4 面体サイトを満たした CeH₂ になると、5d バンドよりも深いエネルギー位置に水素誘起準位が生じる (図 1.16(a))。さらに水素化が進行し、水素が 8 面体サイトも満たした CeH₃ になると、図 1.17(b) に示すように状態密度分布がさらに大きく変化する。このとき、フェルミ準位はちょうど 2 つのエネルギーバンドの間に来ることになるため、CeH₃ の電子状態は金属から絶縁体に変

化する。これは4面体サイトと8面体サイトを占有した場合それぞれで、水素の1s状態と5dバンドの相互作用が異なることに起因している。

以上のように、水素化に伴う電子状態変化は母金属dバンドと水素1s状態の混成効果に起因する。

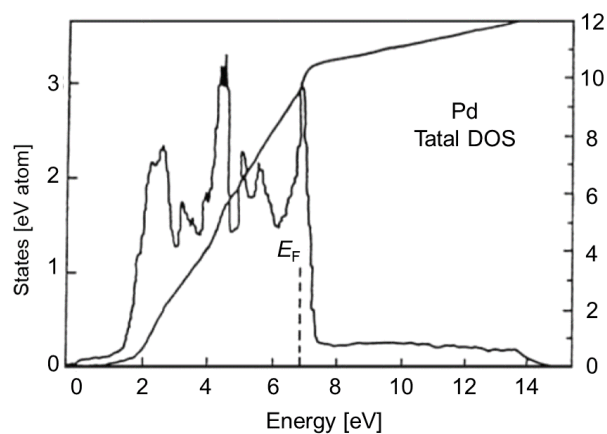


図 1.15 Pd の状態密度の計算結果。右側の目盛りは低エネルギー側から積分した電子数を示している。

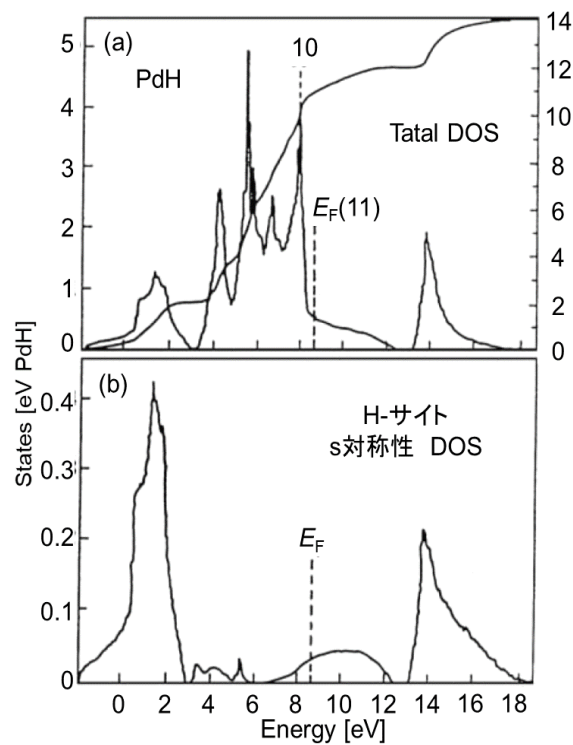


図 1.16 PdH の状態密度の計算結果。(a)は全状態密度、(b)はHの占有サイトにおいてs対称性を有する成分の局所状態密度 [25]。

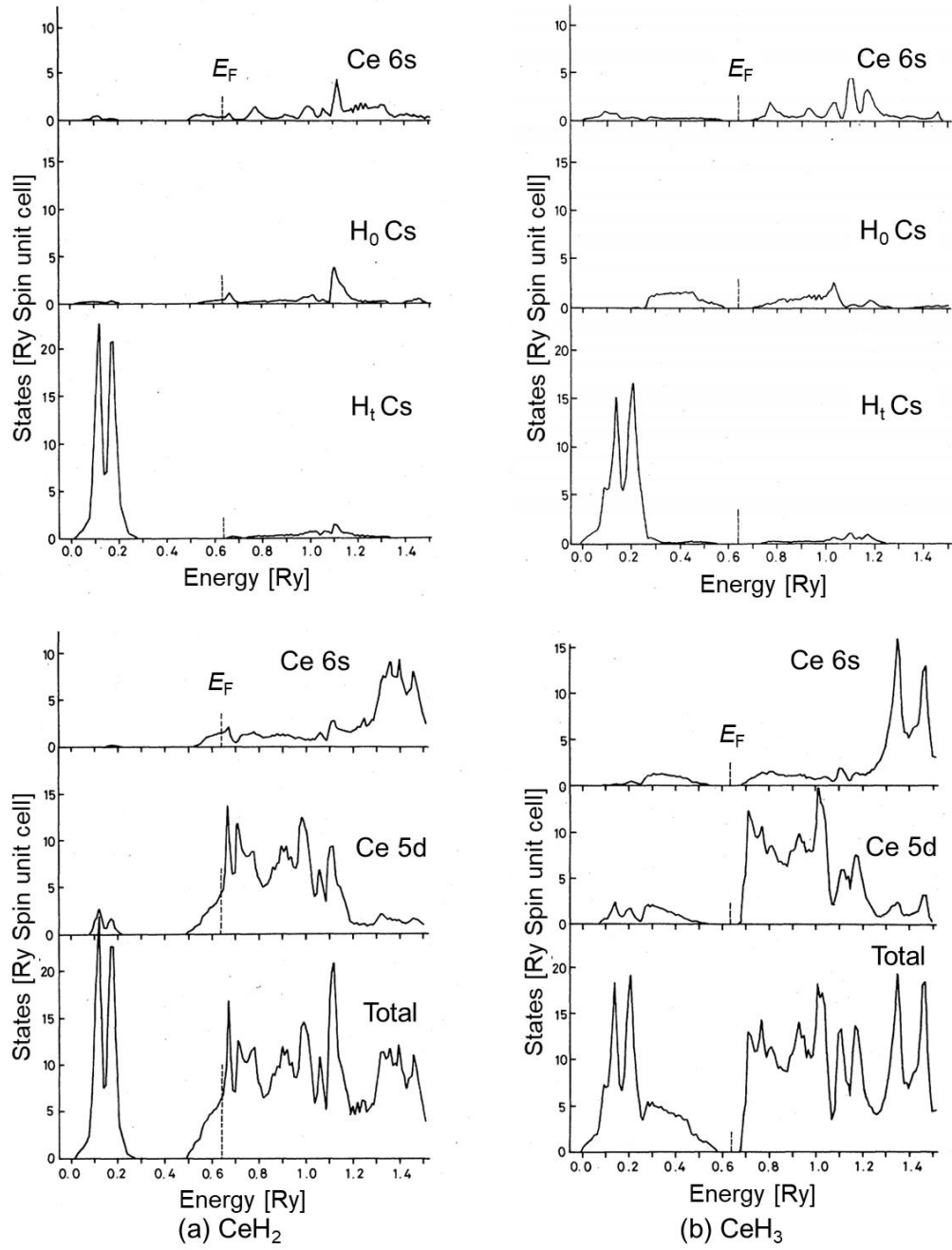


図 1.17 Ce 水素化物中の Ce サイトと H サイト (O サイトおよび T サイト) における局所状態密度 [26]。(a)は CeH₂ の、(b)は CeH₃ の計算結果を示している。CeH₃ の結果ではフェルミ準位にエネルギーギャップが位置している。

1.5.2 イットリウム水素化物における水素化誘起金属－絶縁体転移

この節以降では本研究の研究対象である Y 水素化物に関する物性について詳しく説明する。Sc や Y、電子構造が類似するランタノイド系元素は金属原子 1 個に対して、最大で 3 つの水素を吸蔵できる。その二水素化物は fcc 構造をとっており、このとき水素は 2 つの T サイトを占有している。さらに水素が取り込まれると、水素は O サイトを占有するようになる。このとき、イオン半径の大きい La や Ce では fcc 構造のままだが、Y や Tb などのイオン半径が小さい金属では hcp 構造への構造変化が生じる。図 1.18 に、Y とその水素化物の結晶構造と格子間水素の占有位置を示す。YH₃ のような、三水素化物になると hcp 構造へ変化する物質では、水素の占有位置は図のように本来の O サイトの位置からずれており、金属面を *c* 軸方向に押し上げるような格好になる [27,28]。

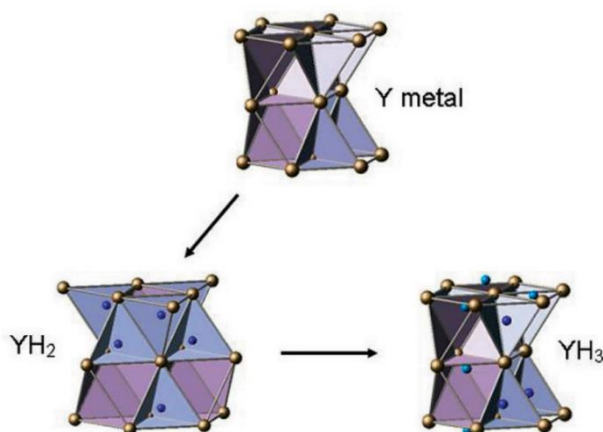


図 1.18 Y, YH₂, YH₃ の結晶構造 [35]。水素は YH₂ では fcc 構造の 2 つの T サイトを占有し、YH₃ では hcp 構造の *c* 軸を押し上げるように O サイト上部を占有する。

Y 水素化物が示す物性の特筆すべき点は、三水素化物形成に伴い光学的特性も変化することである [10]。図 1.19 は Y 薄膜試料を室温で 1atm の水素ガス中に曝した後の、電気抵抗および光透過度 ($\hbar\omega = 1.8$ eV で測定) の経時変化を示している。薄膜の厚みは 500nm でサンプルの表面は厚み 20nm の Pd 膜で覆われている。水素に曝して 1 分程度で α 相から β 相へ変化し、最終的に γ 相へと水素化が進行しており、それに伴って抵抗と光透過度が大きく変化する。抵抗値は α 相から β 相への変化により 1/5 程度に減少し、 γ 相になると 100 倍程度増加している。また試料薄膜は、はじめはほぼ 100% 光を反射する金属光沢を示すが、 $H/Y \sim 3$ に近づくにつれてと光を透過するようになる。図 1.20 には Y 水素化物試料の画像を示しており、 $H/Y \sim 3$ (図 1.20(c)) では背景のチェッカーボードが透過するようになっている。さらに、これらの変化は試料空間を真空にして Y 中の水素濃度を減少させることで、可逆的に振る舞うことも示されている。

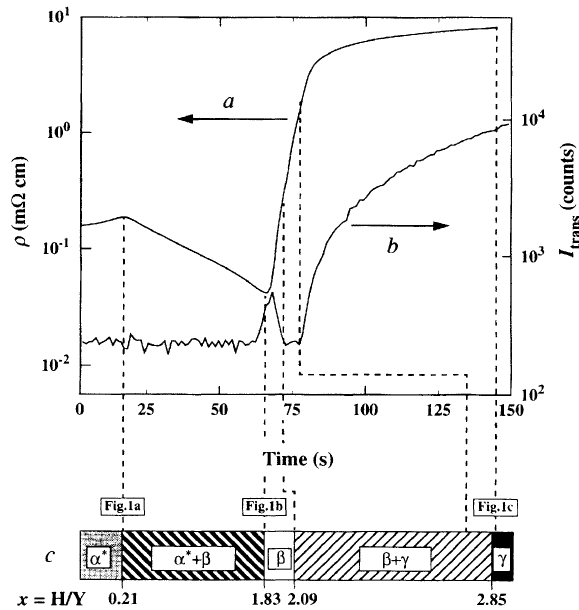


図 1.19 厚み 500nm の YH_x 薄膜の水素吸蔵に伴う(a)電気抵抗および(b)波長 $\lambda = 689\text{nm}$ (1.8eV)の光透過度の経時変化 [10]。Y 膜は 20nm の Pd 薄膜により覆われている。水素ガスの圧力は $t = 0$ で $P = 0$ から $P = 0.9 \times 10^5\text{Pa}$ へと増加させている。また、水素雰囲気中に曝すことによって Pd 膜を通して水素は侵入し、H/Yは $H/Y = 0$ から $H/Y = 3$ にまで増加している。

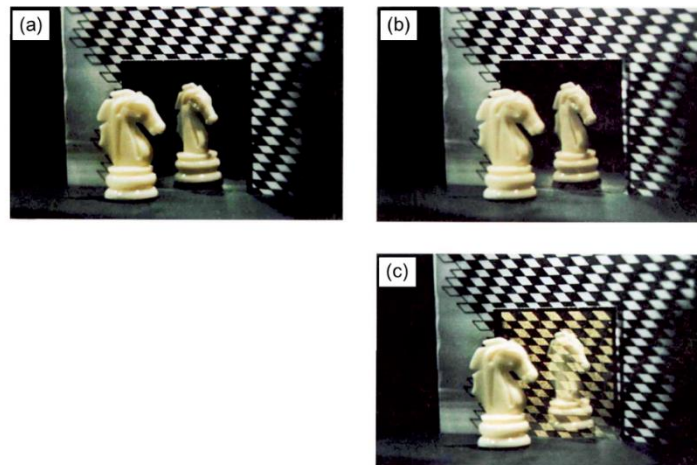


図 1.20 図 1.19 の実験で用いた厚み 500 nm の YH_x 薄膜の水素吸蔵に伴う光学特性変化を示す映像 [10]。薄膜サンプルの裏にチェッカーボードを置いている。(a)は水素吸蔵前の映像で可視光域の光はすべて反射されている。(b)は室温で $P = 0.9 \times 10^5\text{Pa}$ の水素雰囲気中に曝して 1 分程度経過した時点 ($x \approx 1.8$) における像。(c)は室温で $P = 10^5\text{Pa}$ の水素雰囲気中に曝し変化が十分に進行した後撮影した像。背面のチェッカーボードの柄が透過している。また、サンプルに映っているナイトの像は Pd 薄膜による光の反射によって現れている。

1.5.3 Y および La 水素化物の M-I 転移における電子相関の効果

金属-絶縁体 (M-I) 転移の原因としてこれまで様々なモデルが提唱されてきたが、明確な結論は出ていない。代表的モデルはとして O サイトの変位によるパリエルス歪みという提案が挙げられる [29]。また、近年では電子相関の効果が重要であるという指摘がある [30,31]。そこで、ここではこの電子相関について詳しく説明する。

前節で述べたように、Y や La などの金属水素化物では金属原子から水素原子への電子の授受が起こる。T サイトを占有する水素は陰イオン化しているが、O サイトの水素は金属原子から少し離れて位置するので、金属と水素の間でやり取りする電子の状況は変わってくる。この状況下での系全体の基底状態は、水素側に位置する電子と金属原子側に位置する電子との間にシングレットが形成され、強く束縛された状態である。これは結果として、2 電子間の有効クーロン相互作用を回避し、水素が作るバンドを引き下げる。

このように形成される Y 水素化物が近藤絶縁体とみなすことができ、局在磁気モーメントは水素により持ち込まれる電子スピンが担うと考えられる。このような電子相関効果は図 1.21 に模式的に描かれているように、中性な水素原子の場合よりシングレット電子対が形成される方が水素サイトの波動関数の広がりが大きくなることに由来する。実際、中性水素の結晶半径は $0.26 \text{ \AA}$ 、一方水素陰イオンは $1.54 \text{ \AA}$ である。このときシングレット電子対を形成して波動関数が広がることにより、ホッピング効果によるエネルギー低下が起きるので、水素が作るバンドが安定化される。その様子を図 1.22 に示す。これまでの LDA 計算では、図 1.21 の右のように水素がシングレットを形成して安定化する効果を考慮しなかったため、バンドギャップが実際より小さく見積もられたと考えられる。

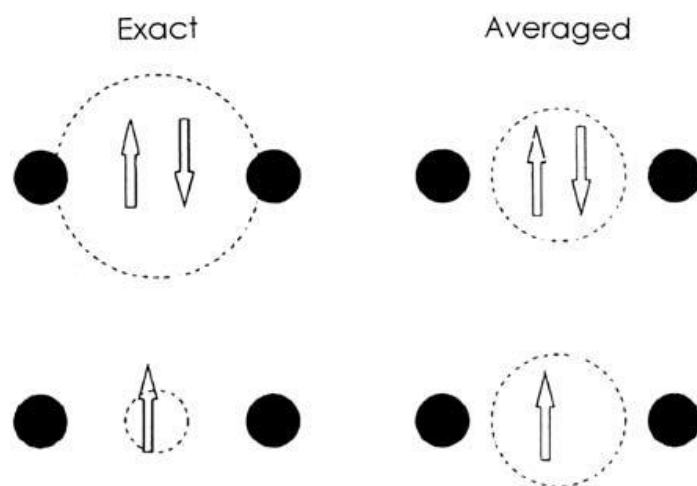


図 1.21 Eder らのモデル [31]における、二電子のシングレット状態（上部）と一電子状態（下部）での波動関数を模式的に示した図。左図と右図では、それぞれ二重に占有した場合に引き起こされる広がりを考慮する場合と考慮しない場合を示す。

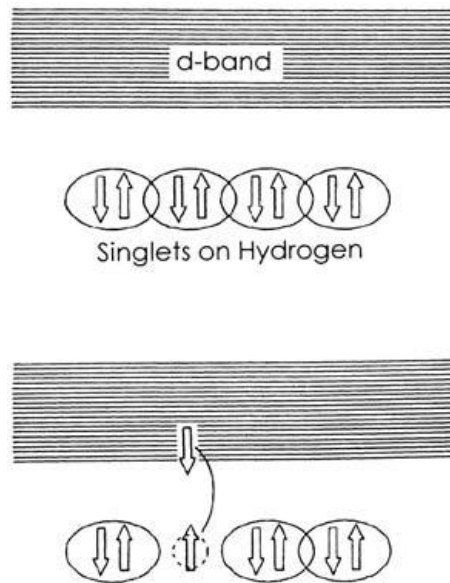


図 1.22 電子相関の結果、シングレット状態が安定化する様子を図示したもの [1]。
下図のように、基底シングレット状態を励起するには数 eV を要する。

1.5.4 M-I 転移におけるにおける電子相関効果の実験による検証

ここで Huiberts らが行った Y 水素化物薄膜の電気抵抗率の測定について紹介する [32]。なおこの結果は、本研究で行った点接合分光実験の議論において重要な役割を果たすことになる。

1.5.2 節で示した実験と同様に Huiberts らは $\text{YH}_{3-\delta}$ 薄膜を作成し、その電気抵抗率の温度依存性を測定している。ここで、 δ は水素欠損であり、 $\delta_c \sim 0.2$ より大きくなると $\text{YH}_{3-\delta}$ は金属的になる。水素化は室温で行われ、Y 薄膜試料の厚さは $d \sim 500 \text{ nm}$ であり、 5 nm の Pd 膜で覆われている。図 1.23 に測定結果を示しているが、 $20 < T < 200 \text{ K}$ で電気抵抗率 ρ は明らかに $\ln T$ の依存性を示すことが分かる。キャリアがホッピング伝導する場合、電気抵抗率は指数関数的な温度依存性をすることが予想されるが、この結果は異なっている。ここでシート抵抗 $R^{\square} = \rho/d$ を導入し結果を再プロットする。 $G^{\square} = 1/R^{\square}$ とすると、電気伝導率 $\sigma = 1/\rho$ の $\ln T$ に対する変化率は δ に比例し、 $dG^{\square}/d \ln T \sim \delta/788$ であることが明らかとなった。

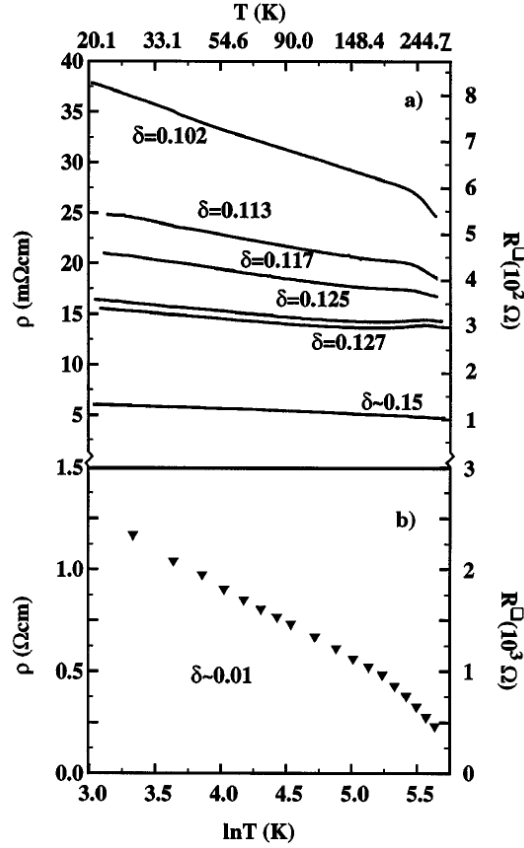


図 1.23 $20 < T < 200$ K における $\text{YH}_{3-\delta}$ 薄膜の電気抵抗率 ρ およびシート抵抗 $R^\square$ (右軸) の $\ln T$ 依存性 [32]。 (a) 水素欠損量を $\sim 0.102 \leq \delta \leq \sim 0.15$ まで変化させた場合の実験結果。 (b) $\delta \sim 0.01$ における実験結果。

この温度依存性について、Huiberts らは 2 次元面内での電子局在で説明している [32]。彼らは $\text{YH}_{3-\delta}$ 薄膜の伝導を、 YH_2 -like な層が絶縁体 YH_3 -like の層によって交互に分離されているとみなし、全部で N ($= (d/c)\delta$) 層ある YH_2 -like な層を伝導すると仮定した。ここで、 $c \sim 0.66$ nm は c 軸の格子定数である。このとき、

$$\frac{dG^\square}{d \ln T} \cong \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left(\frac{d}{c} \right) \delta \cong \frac{\delta}{83} \quad (1.2)$$

が成立する。傾きが予想される値より小さいが、このずれの原因としてスピン散乱過程や乱れにより増強される電子間相互作用の効果を無視していることが理由として挙げられている。いずれにしても $\ln T$ の依存性に矛盾しない。また、電気抵抗率の $\ln T$ の振る舞いの起源として近藤効果である可能性も挙げている。この場合は 1.5.3 節で説明したように、水素欠陥の存在は局在スピンの存在と見なせることに起因すると思われる。どちらの場合でも、この結果は $\text{YH}_{3-\delta}$ で強い電子相関が存在することを示唆しており、バンドギャップ形成に電子相関が関与するモデルを支持する。

この結果以外にも、ラマン分光 [33] や ARPES 測定 [34] でも、Y 三水素化物が強い電子相

関を示すという結果が得られている。一方で、近年のダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた実験など、高圧下での構造解析 [35–37]によれば、電子状態変化における結晶構造変化の関連性が示されており、パイエルス転移を起源とする説が再浮上してきた。

以上のように、Y や La における M–I 転移の微視的描像はいまだ謎に包まれたままである。一方、本研究では液体水素中に浸した金属ナノコンタクトを利用することで、水素化過程での電気伝導特性の変化を系統的に調べることが可能である。これは、バンドギャップ形成の微視的起源を調べるうえで非常に有効な手法と考えられる。

1.6 本研究の目的と構成

以上記したように、水素はもっとも質量が小さい元素のため、その物性には強い量子性が現れる。たとえば、金属内部への侵入・拡散過程にはトンネル効果が関与する。また高濃度水素化物の電子状態も、水素原子波動関数と母金属電子バンドの混成により大きく変化する。一方、これら問題に関する実験的解明は十分進んだとは言い難い。その要因として、金属内部に侵入した水素を微視的方法で検出できない、水素化物試料を冷却する際に水素相分離にともない欠陥・空孔が発生し試料が劣化・破損する、といった問題が挙げられる。

この様な背景のもと、本論文は液体水素に浸した金属ナノコンタクトに数十 mV 程度の微小な電圧を印加するとコンタクト内部に水素がトンネル効果で侵入する現象 [6–8]に注目し、水素の量子的挙動を点接合分光法を用いて検出するとともに水素化物の物性制御を行った研究結果をまとめたものであり、以下で構成されている。

第2章では、まず本研究で水素検出に利用した点接合分光法測定原理について説明する。続いて超伝導金属ナノコンタクトを用いた場合の点接合分光実験について説明した上で、本研究で用いる装置、実験方法について説明を行う。特に本研究で用いた **Mechanically Controllable Break Junction** 法 (MCBJ 法) [38,39]と呼ばれる金属ナノコンタクト作成法、低温実験装置 [40–42]について詳述する。第3章では、金属ナノコンタクトを用いた水素および重水素トンネルの実験結果を述べる。金属ナノコンタクト内部への水素・重水素吸蔵に伴って微分伝導度の電圧微分 (d^2I/dV^2) の信号にスパイク状構造が現れるが、このスパイク構造がボース粒子である水素とフェルミ粒子である重水素で大きく異なることを示し、これが電子の平均自由行程の違いに起因する違いとして説明出ることを明らかにする。第4章では、液体水素中での Y ナノコンタクトへの電圧印加により出現する大きな信号変化を示し、この信号変化が Y 水素化による M–I 転移として説明できることを示す。第5章では、超伝導–常伝導–超伝導 (SNS) ナノコンタクト表面に対する水素吸着実験結果を述べる。水素を実験セル内に導入すると、微分伝導信号 (dI/dV) において超伝導ギャップより小さい電圧領域に多数のスパイク状ピークが現れることを示す。またこのスパイク信号が Nb 吸蔵金属だけでなく水素を吸蔵しない Pb 製の SNS 接合でも出現することから、超伝導ナノコンタクトの表面近傍に吸着した水素の影響で出現することを明らかにした。第6章では水素

およびが吸着した Nb 製(SNS)ナノコンタクトに電圧印加した際に見られるジョセフソン電流のバイアス電圧依存性について報告する。ナノコンタクトへの印加電圧を $V \sim 40 \text{ mV}$ 以上になるとコンタクトを流れるジョセフソン電流は減少し、同時に超伝導ギャップも低バイアス側にシフトし最終的に超伝導が壊れることを示し、 40 mV 以上の電圧印加で水素あるいは重水素のコンタクト内部への侵入が始まることを結論付けている。最後の第 7 章では本研究で得られた結果を総括する。

第2章 水素検出原理および実験方法

この章では実験の検出原理および実験方法について説明する。金属内に侵入した水素の検出には、ナノコンタクト両端に電圧を印加することにより生成された弾道的電子の非弾性散乱を利用する点接合電子分光法を用いる [43,44]。さらに本研究では、ナノコンタクトを超伝導金属で作製することにより、より低エネルギー領域の水素検出を行った。本章では、まずこれら検出法の原理と測定手法について説明する。続いてナノコンタクトの作製に用いた Mechanical Controllable Break Junction (MCBJ)法および測定装置について説明する。

2.1 ナノコンタクトの電気伝導特性と点接合分光法

本研究では点接合分光法と呼ばれる手法を利用して金属内部に吸蔵された水素原子の検出を行う。これは金属ナノコンタクト両端に電圧を印加することにより生成された弾道的電子が、フォノンや水素と非弾性散乱をする際にエネルギーを失う過程を測定することで、そこで働く相互作用を微視的に追跡する実験技術である。この点接合分光法によって得られた電気伝導特性、特に d^2I/dV^2 信号には金属中のフォノン状態密度に起因したピークやディップ状の異常が現れる。この節ではこの点接合分光法の測定原理と、この方法を用いて観測された金属ナノコンタクト中のフォノン状態密度について説明する。

金属ナノコンタクトとは、図 2.1 に示すように 2 つの金属がナノサイズの接点でつながっている系を指している。金属ナノコンタクトの径は電子の平均自由行程よりも小さいため、金属ナノコンタクトの両端にバイアス電圧 V を印加すると、接点部を通過する電子はバイアス電圧により加速され、 eV のエネルギーを得ることになる。この加速された電子は格子との相互作用により非弾性散乱され金属中にフォノンを励起する。その影響で金属ナノコンタクトの電流—電圧特性 (I - V 特性) を測定すると、図 2.1(c)に示すように非線形な振る舞いが見られる。したがって、この I - V 特性や微分伝導度 dI/dV および d^2I/dV^2 を追跡することで、伝導電子と金属内フォノンの相互作用を調べることができる。このように点接合で生成された高エネルギー電子の非弾性散乱を利用して、ナノコンタクトや異種金属界面の物性を測定する実験法を点接合分光と呼ぶ [43]。

金属ナノコンタクトで測定される d^2I/dV^2 値 (または d^2V/dI^2 値) は、電子—格子相互作用の強さと関係することが知られている [45,46]。したがって、 d^2I/dV^2 信号にはフォノン状態密度を反映してピークやディップ状の異常が現れる。

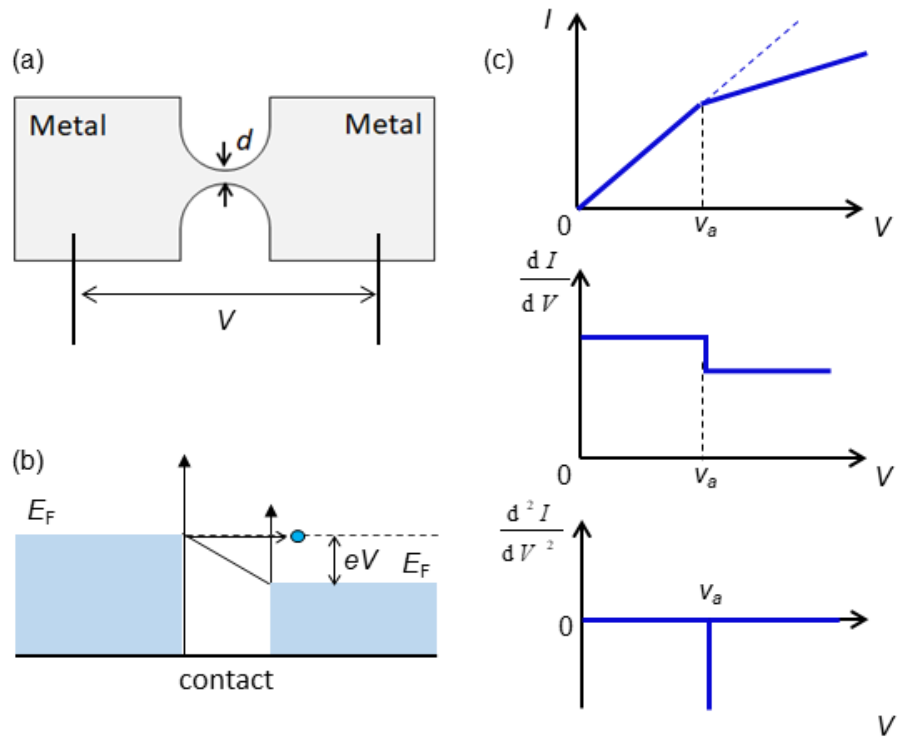


図 2.1 (a)金属ナノコンタクトの模式図。(b)金属ナノコンタクトの両端に電圧 V を印加したときのエネルギーダイアグラム。図中青丸はコンタクトを通過することで加速された電子を示している。(c)は金属ナノコンタクトの電気伝導特性に表れる非線形な振る舞いを示しており、非線形性を反映して dI/dV 信号にはステップ構造が、 d^2I/dV^2 信号にはピーク構造が現れる。

図 2.2 中に実線で示しているのは銅 (Cu) ナノコンタクトの電気伝導測定から得られた dR/dV 信号である [46]。x 軸はナノコンタクトに対する印加電圧、 dR/dV は d^2V/dI^2 に比例する関数である。 dR/dV 信号に現れているピーク構造は、中性子散乱により得られたフォノン状態密度のエネルギー依存性 (同図中破線) とよく一致した振る舞いを示す。このことから、点接合分光法を用いることで金属中のフォノン状態密度を実験的に観測できることがわかる。この点接合分光法を用いた金属ナノコンタクト中のフォノン状態密度の測定は、Cu 以外にも金 (Au) や銀 (Ag)、あるいは本研究で用いた Pd や Nb、V など様々な物質において実際に行われている。

以上のように、点接合分光法を用いて d^2I/dV^2 信号を測定することで電子-格子相互作用に関する情報を得ることができる。金属中への水素吸蔵に伴い格子振動は大きく変化するため、それに伴いこの電子-格子相互作用にも大きな変化が生じると考えられる。本研究では微分伝導度 dI/dV および d^2I/dV^2 の測定を通して金属内水素を検出する。

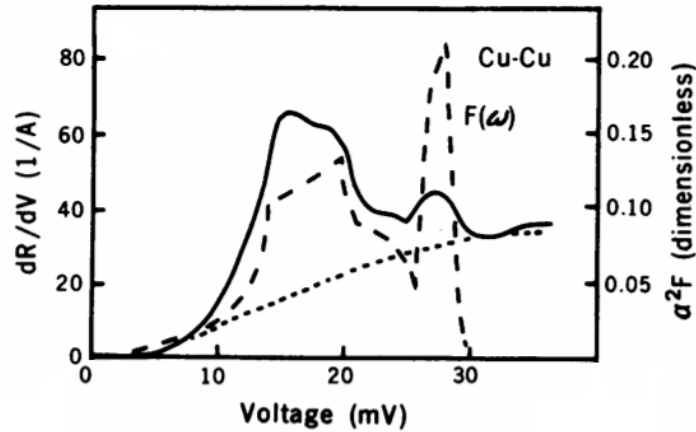


図 2.2 Cu ナノコンタクトの両端への電圧印加によって得られた dR/dV 信号（実線）と中性子実験より得られる電子－格子相互作用の強さ $\alpha^2 F(\omega)$ のエネルギー依存性（破線） [46]。 dR/dV 信号は左の目盛り、 $\alpha^2 F(\omega)$ は右の目盛りに対応してプロットしてある。図中点線は dR/dV 信号のバックグラウンドである。

2.2 超伝導ナノコンタクトにおける電気伝導現象

前節では、常伝導金属ナノコンタクトを用いた点接合分光法の測定原理および測定例について説明した。この節では超伝導ナノコンタクトすなわち超伝導－常伝導－超伝導(SNS) ジョセフソン接合で見られる信号について説明し [44,47]、SNS 接合を水素検出に用いることで高精度の水素検出が期待できることを示す。

2.2.1 超伝導金属の電子状態

Sn, Pb, Nb, Al などの単一金属で生じる超伝導の発現機構については、BCS 理論によって説明される。BCS 理論によれば、フォノンを介して 2 つの電子間に引力相互作用が働き、フェルミ縮退よりも電子が対形成し凝縮した方がエネルギー的に安定な状態が出現することで超伝導が出現する。この電子対は Cooper 対、二電子間の相関長はコヒーレンス長 ξ と呼ばれる。超伝導状態では電子状態密度 $D_s(E)$ も大きく変化し次式で表される。

$$D_s(E) = \frac{D(0)E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (2.1)$$

$D(0)$ は常伝導状態でのフェルミエネルギーにおける電子状態密度である。この式はフェルミエネルギー近傍に 2Δ のギャップを持つことを示している。図 2.3(a)(b)に常伝導金属、超伝導金属それぞれの電子状態密度の模式図を示す。

また、相転移を記述する際に導入される秩序パラメータに着目すると、超伝導状態の秩序

パラメータは巨視的波動関数で定義され、これは巨視的スケールでコヒーレント状態となっている物質波に対応する。この巨視的波動関数は通常の波動関数と同様に扱われ、隣接する常伝導体などの他の相へトンネル効果によってしみだすことが知られており、これを近接効果と呼ぶ。したがって超伝導金属を用いたトンネル接合構造では、この近接効果とフェルミエネルギー上のギャップによって、特徴的な I - V 特性が現れる。そこで次の節では本研究で水素検出に用いた超伝導－常伝導(絶縁体)－超伝導 (Superconductor-Normal metal (Insulator)-Superconductor : SNS(SIS)) 接合で観測されるトンネル伝導について説明する。

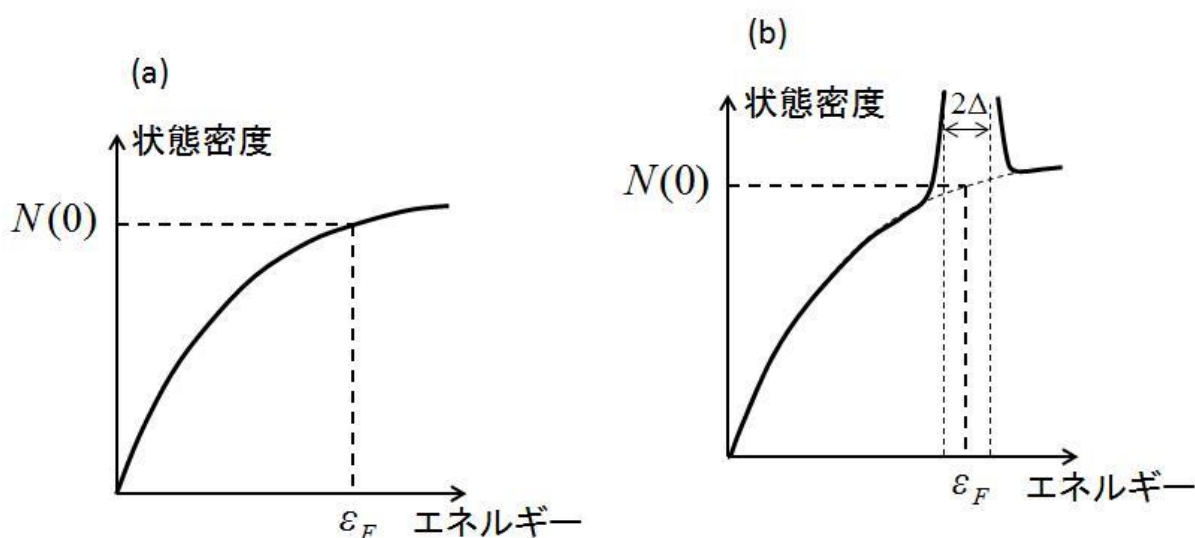


図 2.3 (a)常伝導状態と (b)超伝導状態での電子状態密度。超伝導状態ではフェルミ面上にエネルギーギャップが出現する。

2.2.2 超伝導－絶縁体－超伝導(SIS)接合におけるトンネル伝導

本実験では超伝導－常伝導金属－超伝導接合から形成されたナノコンタクトを水素検出に利用した。そこで、ここでは常伝導金属部を絶縁体に置き換え、より単純化したモデルを例にとって接合間を流れる電流特性について説明する。この SIS 接合での状態密度は図 2.4 で示される。ここでコンタクト両端の 2 つの超伝導体のエネルギーギャップを Δ_1, Δ_2 としている。 $V < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ では、電子対を破壊して伝導を可能とする過程が存在しないため電流が流れない。一方、 $V \geq (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ に達すると Cooper 対が破壊され励起状態への遷移が可能となり電気伝導が発生する。

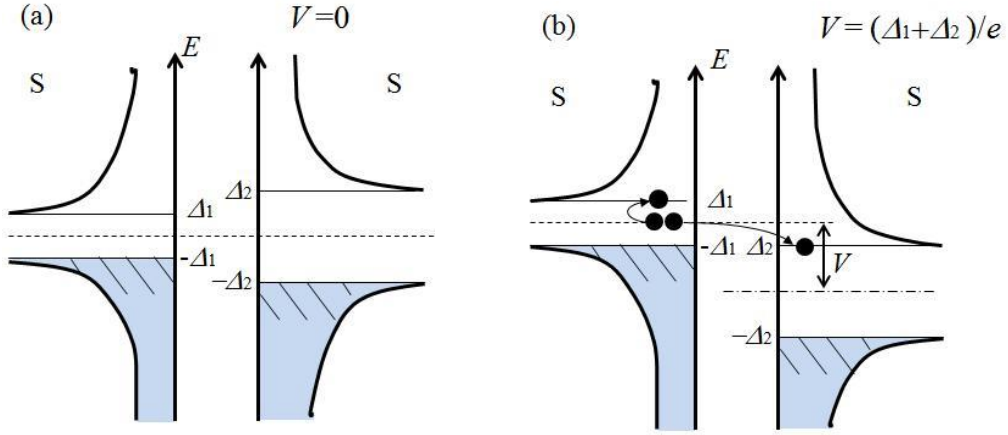


図 2.4 SIS 接合における (a) $V=0$ での電子状態密度 と
(b) $V > (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ での電子状態密度と伝導の様子

この SIS 接合におけるトンネル電流は

$$\begin{aligned}
 I_{ss} &= \frac{G_{NN}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_1^{(s)}(E)}{D_1(0)} \frac{D_2^{(s)}(E + eV)}{D_2(0)} [f(E) - f(E + eV)] dE \\
 &= \frac{G_{NN}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|E|}{(E^2 - \Delta_1^2)^{1/2}} \frac{|E + eV|}{((E + eV)^2 - \Delta_2^2)^{1/2}} [f(E) - f(E + eV)] dE \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

と表すことができる。ここで、この式を反映して I - V 特性、 dI/dV 特性は図 2.5(a)(b)のバイアス電圧依存性を示す。微分コンダクタンス dI/dV には $|V| = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ でピークが生じ、2つの超伝導体のエネルギーギャップの大きさの和が反映される。

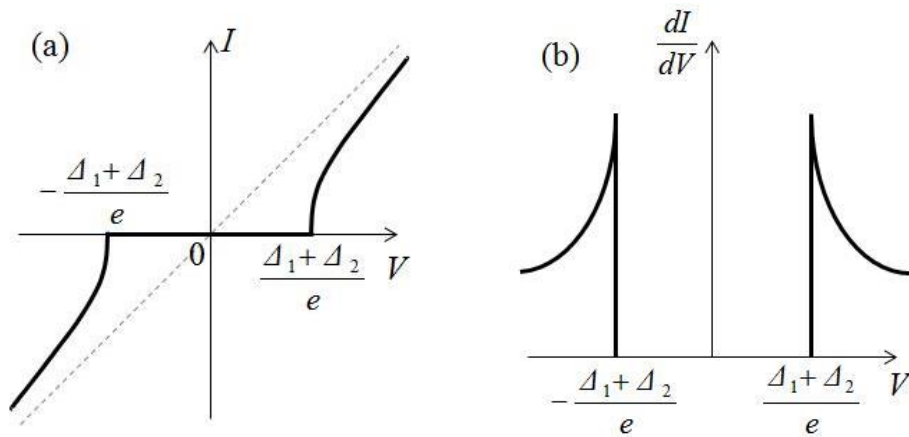


図 2.5 SIS 接合における(a) I - V 特性 (b) dI/dV 特性

次に有限温度 $T > 0$ における電流－電圧について考える。 $T > 0$ になると熱励起によって励起状態に電子が生成される。この励起された電子は $V < \Delta/e$ であっても伝導に関与することになり、 I - V 特性は図 2.6(a) に黒線で示すようになる。この場合の微分伝導特性は図 2.6(b) のようにピークにぼやけが生じる。

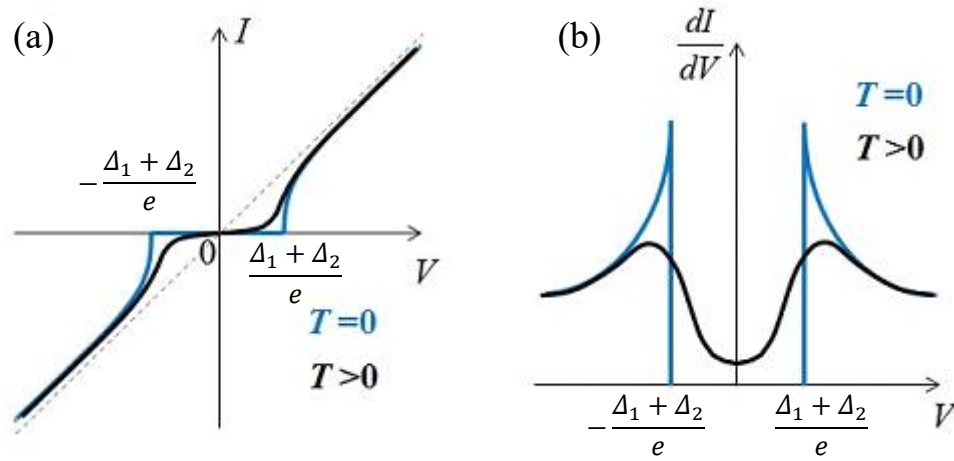


図 2.6 SIS 接合における $T > 0$ での(a) I - V 特性 (b) dI/dV 特性

2.2.3 Josephson 接合における電気伝導

前節で SIS 接合における伝導において、Cooper 対を破壊して一方の準粒子が他方へトンネルする場合、少なくとも超伝導ギャップ以上のエネルギーつまり電圧印加が必要であることを説明した。しかし SIS 接合ではこれに加え巨視的波動関数のトンネルつまり Josephson 効果による伝導が起こる。この節ではこの Josephson 効果について説明していく。

超伝導は電子の波動性が巨視的スケールで出現する現象であり、その波動性は巨視的波動関数で記述される。したがって 2 つの超伝導体が常伝導体または絶縁体を介して接続され、超伝導体間で巨視的波動関数の重なりがある時、Josephson 効果と呼ばれる現象が起こる [48]。前節での議論は 1 電子がトンネルを起こしたのだが、この現象では巨視的波動関数がトンネルを起こすものである。ここで Josephson 効果において出現する物理現象を説明するために、図 2.7 のように 1 次元の長さ L の常伝導体が 2 つの超伝導体に挟まれた超伝導体－常伝導体－超伝導体型の接合を例にとる。

2 つの超伝導体は十分に大きいとして、それらの秩序パラメータはそれぞれ平衡状態にあるとする。この時、2 つの超伝導体のその位相差を $\Delta\phi$ とするとそれぞれの秩序パラメータは、 $\Psi_1(x) = \Psi_0$, $\Psi_2(x) = \Psi_0 \exp(i\Delta\phi)$ と置くことができる。常伝導体中での秩序パラメータ $\Psi_N(x)$ は Ginzburg-Landau 方程式に従うので、常伝導体の長さ L がコヒーレンス長 ξ よりも十分小さい ($L \ll \xi$) とし、 $x=0, L$ での連続の条件から、

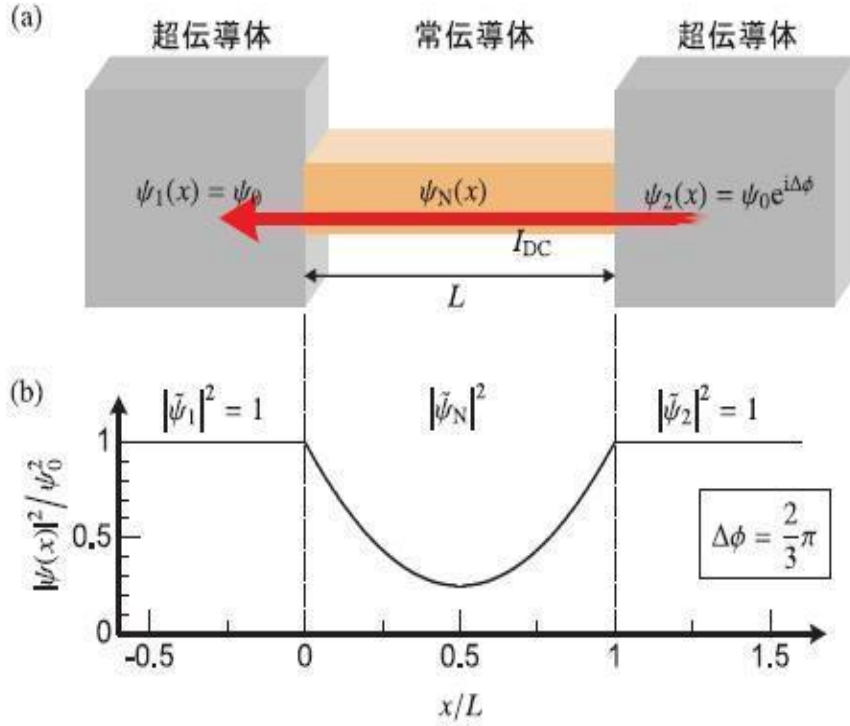


図 2.7 超伝導/常伝導/超伝導接合における(a)接合の模式図
(b)近接効果による波動関数の浸み出し

$$\Psi_N(x)/\Psi_0 = \left(1 - \frac{x}{L}\right) + \left(\frac{x}{L}\right) \exp(i\Delta\phi) \quad (2.3)$$

となる。この式を連続の式に代入すると、ゼロ磁場下で常伝導体に流れる超伝導電流密度 j^s は次のように求められる。

$$j^s = j_c^s \sin \Delta\phi \quad (2.4)$$

ここで、 j_c^s は臨界 Josephson 電流値を表している。この式は、2 つの超伝導体に挟まれた常伝導体（常伝導体）には両者の間に電圧差がなくても、位相差さえあれば超伝導電流が流れることを示している。そして、その最大値（臨界値）として j_c^s が与えられる。このように SIS (SNS) 接合間の非超伝導体に巨視的波動関数のトンネルによって超伝導電流が流れる現象を直流 Josephson 効果、2 つの超伝導体で障壁となる層を挟む構造を Josephson 接合と呼ぶ。

Josephson 接合に流れる電流が j_c^s 以下の場合、接合部に電位差は生じないが、臨界電流より大きい場合は電位差 V が生じる。その場合、2 つの超伝導体の化学ポテンシャルの間に $\mu_2 - \mu_1 = 2eV$ の差が生じ平衡状態でなくなる。その結果、秩序パラメータ $\Psi_1(t) \propto \exp(-i\mu_1 t/\hbar)$

と $\Psi_2(t) \propto \exp(-i\mu_2 t/\hbar)$ との間の位相差 $\Delta\varphi(t)$ は

$$\frac{d\Delta\varphi(t)}{dt} = \frac{2|e|V}{\hbar} \equiv K_J V \quad (2.5)$$

に従って時間発展する [47]。電位差が一定ならば(2.4)式より、

$$j^s = j_c^s \sin(\omega_J t + \Delta\varphi(0)) \quad (2.6)$$

となる。このように、接合にかかる電位差が有限になると交流超伝導電流が生じる。この現象を交流 Josephson 効果という。

2.2.4 Josephson 電流の直流電源に対する応答

Josephson 接合は、上に述べた電流に加え、容量 C の準粒子電流やリーク電流によるコンダクタンス $G(I)$ も含んでいる。これらの影響を考察するための等価回路として、図 2.8 のように 3 つのチャンネルが並列に繋がっている RSJ(Resistively Shunted Junction) モデルがある。

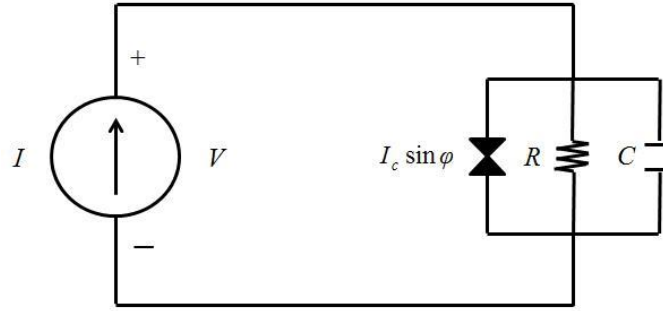


図 2.8 RSJ モデルにおける Josephson 接合の等価回路

この RSJ モデルにおいて回路を流れる電流は以下で表される。

$$I = I_c \sin \varphi + \frac{V}{R} + C \frac{dV}{dt} \quad (2.7)$$

$$\beta_c = RCI_c R_n \frac{2|e|\hbar}{\hbar} \quad (2.8)$$

この(2.7)式を解くことによって Josephson 接合を流れる電流の定性的振る舞いを説明することができる。具体的には(2.8)式に示す Stewart-McCumber パラメータと呼ばれる β_c の値によって Josephson 接合を流れる電流の振る舞いが特徴づけられることになる。図 2.9(a), (b)は $\beta_c \ll 1$ において $I = 0$ から電流が増加していく場合と $I > I_c$ から減少していく場合における I - V 特性を示している。以下同様に、図 2.9(c), (d)は $\beta_c \gg 1$ について、図 2.9(e), (f)は $\beta_c \sim 1$ について、 $I = 0$ から電流を増加していく場合と $I > I_c$ から減少していく場合を示している。

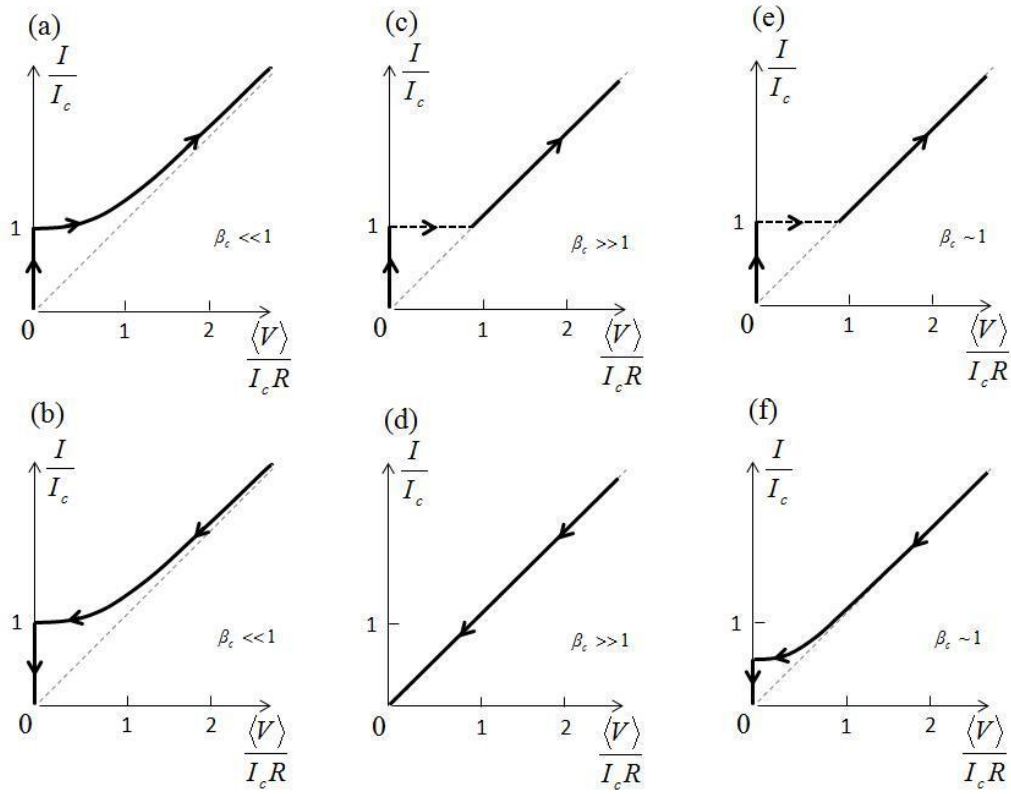


図 2.9 Josephson 接合の β_J パラメータに対する I - V 特性

(a), (c), (e) I を 0 から増加させた場合

(b), (d), (f) $I > I_c$ から減少させた場合

2.2.5 Andreev 反射

超伝導と常伝導接合のように、界面に絶縁体などの高いエネルギー障壁が無い接合では Andreev 反射と呼ばれる電子の輸送現象が起こる [49]。この節では、この Andreev 反射とそれに伴う電子伝導現象について説明する。図 2.10(a)に示すように常伝導側から超伝導ギャップ内に電子が入射する場合を考える。この時、超伝導体側にはギャップのため状態が存在しないので通常の伝導は起こらない。しかし、電子の入射に対して界面で正孔が反射されると、入射電子が電子対を作り超伝導内部を伝導することができるようになる。このような現象を Andreev 反射と呼ぶ。また図 2.10(b)に示すように超伝導側から Cooper 対が入射する場合は、対破壊が界面で起きて正孔の寄与により常伝導側には 1 電子の透過が生じる。この過程は、図 2.10(a)とは反対に常伝導側から正孔が入射し、電子が反射する過程とも捉えられる。 $V < \Delta/e$ の Andreev 反射では、 $2e$ の電荷が移動することになるので、微分伝導度は常伝導域の伝導度の 2 倍となる。

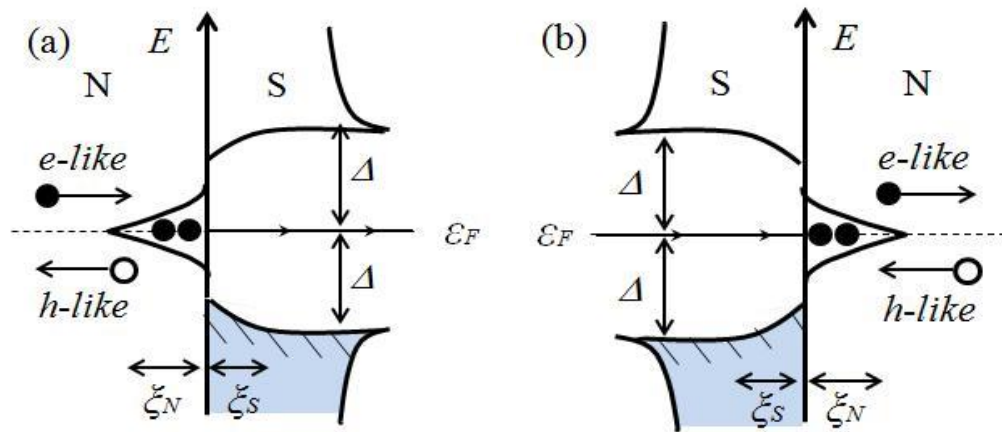


図 2.10 Andreev 反射過程の実空間での模式図、*e-like* は電子、*h-like* はホールを表す
 (a) 超伝導ギャップに電子が入射した時の過程、ホールが反射されることで電子が Cooper 対を作り伝導する
 (b) 超伝導ギャップにホールが入射した時

2.2.6 Josephson 接合を利用した水素検出

以上説明してきたように、超伝導ナノコンタクトの I - V および dI/dV 信号は超伝導ギャップ 2Δ より低エネルギー領域に特徴的なジョセフソン電流やピーク構造が見られる。このことから、2.1 節で示した低温水素吸蔵による電気伝導特性の変化が、超伝導ギャップ Δ 以下の低エネルギー領域でも高感度に検出可能になることが期待される。これまで Pd をはじめとした常伝導金属の低温水素吸蔵実験では、金属中水素を検出するために 20 mV 以上のバイアスを印加するので、これは同時に水素の拡散も誘起してしまう。この水素誘起を避けた上で水素検出を実施することが期待される。

2.3 Mechanical Controllable Break Junction 法

2.3.1 コンタクト作製方法

ここでは、ナノサイズコンタクトの作製に用いた MCBJ 法について説明する [38,39]。これは、その名前が示すとおり試料となる金属ワイヤに機械的な外力を加えながら、ワイヤを引き伸ばし細線化することでナノコンタクトを作製する方法である。試料となる金属ワイヤの中央にくさび状の切れ目を入れ、図 2.11 に示すように基板に 2 点で接着する。試料をホルダーにセットし、マイクロメーターヘッドによる粗動制御と圧電素子を用いた微細制御によって基板の押し曲げを調整し、ワイヤの破断を微細制御することで微小コンタクトを作製する。また、試料基板として弾性に富む材料を用いれば、外力を弱めることによりコンタクトサイズも破断前の径にまで戻すことができる。このとき図 2.12 に示すように基板の曲げの距離 z に対するワイヤの変位 x は、両者の幾何学的関係より $x \sim z/100$ 程度となるため、超微細なコンタクト制御が可能になる。したがって粗動制御と圧電素子への電圧印加による精密制御を組み合わせれば、コンタクトサイズを直径数 μm から単原子サイズまで自在かつ非常に精密に変化させることができる。

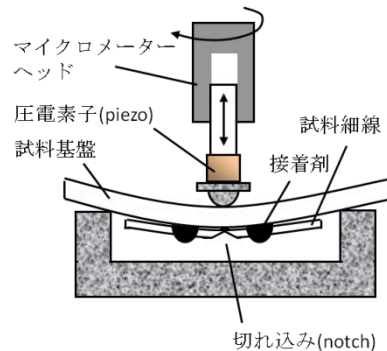


図 2.11 MCBJ 法装置の模式図。

2.3.2 本実験におけるコンタクト制御

ここで今回使用した実験装置に取り付けた MCBJ 法を用いたコンタクト制御を、定量的に評価する。これは、図 2.12 のように基板を押し曲げたものを弧に見立てることでモデル化できる[35]。以下では、ワイヤの基板からの浮き s 、基板の長さ L 、ワイヤ接着距離 l をパラメータとして、ワイヤの変位 x を基板の曲げの距離 z の関数として導出する。基板の長さ L は $L = 2r\beta$ 、ワイヤを固定した接着剤間の距離 l は $l = 2r\alpha$ 、基板の曲げの距離 z は $z = r - r\cos\beta \sim r\beta^2/2$ と表されるので、これら関係式から r 、 β を消去し $\alpha \sim 4lz/L^2$ を得る。ワイヤの変位 x は、 $x/2 = \{(r+s)\tan\alpha - l/2\}\sin\alpha$ なので、 $x \sim 2s\alpha + l\alpha^2/2$ が得られる。最後に α を消去すると、

$$x \approx \frac{8ls}{L^2}z + \frac{8l^3}{L^4}z^2 \quad (2.9)$$

が得られる。第1項目の寄与は、接触点が基板から s だけ浮いていることに由来しており、第2項目はワイヤが接線方向を向いていることに由来する。第2項目は第1項目に比べ無視出来るので、 x と z には比例関係があると見なしてよい。

よって本研究で用いた実験装置のパラメータ $L = 14 \text{ mm}$, $l = 2 \text{ mm}$, $s = 0.23 \text{ mm}$ を式(2.9)に代入すると、

$$x/z \approx (2 \times 10^{-2}) = 1/50 \quad (2.10)$$

となり、ピエゾ伸縮 z に対してワイヤの変位 x は 1/50 程度になることが分かる。

次に、ピエゾ電圧とワイヤの変位 x の関係を議論する。ピエゾ素子は日本セラテック(株)の PAC166J ($6 \times 6 \times 10 \text{ mm}$ 、変位量 $10 \mu\text{m}/150 \text{ V}$ (室温))を用いている。実験を行った温度ではピエゾ変位量が 1/10 程度になると言われているため、 $z/V_{\text{piezo}} \sim 7 \text{ nm/V}$ とすると、式(2.2)により $x/V_{\text{piezo}} \sim 0.1(4) \text{ nm/V}$ が得られ、電圧の制御を 10 mV 程度のステップにより制御することによって超微細な制御が可能となっている。加えて、MCBJ 法ではこの幾何学的原理によってピエゾの振動などの擾乱も低減されるため、数時間以上にわたるナノコンタクトの安定維持が実現できる。

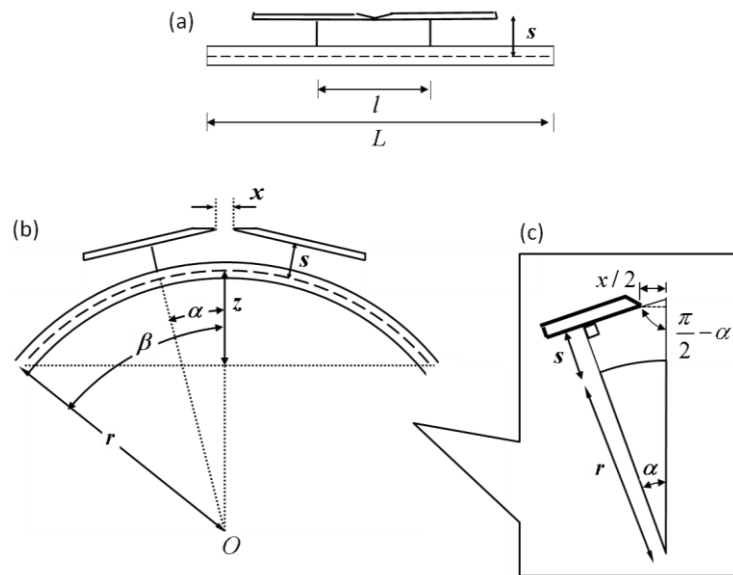


図 2.12 MCBJ 法のモデル化。(a)曲げが無いときの試料断面図。(b)基板が曲がったときの試料断面図。(c)試料部拡大図。ワイヤの基板からの浮き s の存在が、基板の曲げによるワイヤ変位をもたらす。

2.3.3 実験試料について

最後に MCBJ 実験に用いる試料の作製法について説明する。図 2.13 に本研究で用いる試料ワイヤのセッティングを概略している。測定する金属のワイヤは $\phi 0.2\text{mm}$ 程度のものを用い、MCBJ 法による破断をアシストするために中央にくさび状に切り込み(notch)を入れる。この切り込みは光学顕微鏡で観察しながら結晶カッター等を用いて加工する。加工後は超音波洗浄機によって洗浄する。また試料基板には弾性に富む厚さ 0.3mm の燐青銅板を用いている。試料ワイヤと基板は薬包紙等の絶縁膜によって絶縁されており、接着にはワニスを用いている。絶縁膜と試料ワイヤは stycast2850 によって 2 点で接着している。4 端子測定用の Cu リード線は Ag ペーストを用いて接着している。

4 端子法で測定するものの、コンタクトは中央の切り込み部分に形成されるため擬 4 端子法となっている。ただし、バルク試料部の抵抗が $R_{\text{wire}}(\phi 0.2\text{mm}) \sim \text{数 m}\Omega$ に対し、本研究におけるナノコンタクトの抵抗値は $R_{\text{contact}} < 1\Omega$ となりバルク部分の抵抗は無視できる。

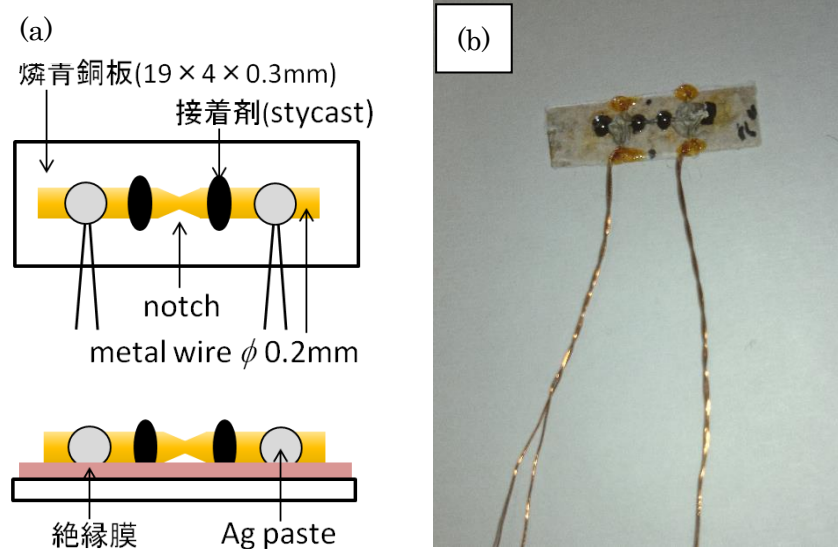


図 2.13 (a)MCBJ 試料ワイヤの配置図。(b)実際に作製・実験に使用した MCBJ 試料。

2.4 微分伝導度測定方法

2.1 節で述べたように、本実験ではナノコンタクトにおける電流－電圧 (I － V)および微分伝導度(dI/dV)測定を通して水素の検出を行う。本実験では微分伝導度測定にロックイン法 [43]を用いている。この方法は図 2.14 に示すようにスイープ電圧 V_{DC} に微弱な交流電圧 $\Delta V = A \sin \omega t$ を混ぜ込み、それに伴って生じる V_{sample} の振動成分をロックインアンプで検

出する。このため、以下に説明するようにサンプルの微分伝導度 $(dI/dV)_{\text{sample}}$ を直接的に測定することができる。回路に対して V_{DC} と ΔV を印加すると、回路には $I + \Delta I$ の電流が流れる。 ΔI は ΔV の交流電圧印加に伴う電流の振動成分で $A'\sin\omega t$ と表すことができる。この時のサンプルにかかる電圧値 $V_{\text{sample}}(I + \Delta I)$ はテイラー展開によって以下のように表される。

$$\begin{aligned} V_{\text{sample}}(I + \Delta I) &= V_{\text{sample}}(I) + \frac{dV_{\text{sample}}(I)}{dI}\Delta I + \frac{1}{2}\frac{d^2V_{\text{sample}}(I)}{dI^2}(\Delta I)^2 + \dots \\ &= V(I) + \frac{dV_{\text{sample}}(I)}{dI}A'\sin\omega t + \frac{d^2V_{\text{sample}}(I)}{dI^2}\frac{A'^2}{4}(1 - \cos 2\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (2.11)$$

この式の中で A' は測定回路及び実験装置の数値によって決まる値なので、ロックイン法により電圧の ω 周期成分を読み取ることで微分抵抗 dV/dI を直接測定できることになる。 dI/dV を求めるには、この dV/dI の逆数をとる。また、電圧の 2ω 周期成分も同時に検波すれば2階微分信号 d^2V/dI^2 を直接的に測定することも可能である。 d^2I/dV^2 と d^2V/dI^2 の間には

$$\frac{d^2I}{dV^2} = -\frac{d^2V}{dI^2} / \left(\frac{dV}{dI}\right)^3 \quad (2.12)$$

の関係式があるので、これによって d^2I/dV^2 もロックイン測定により直接測定することができる。

上記の手法を用いて、 dI/dV 信号及び d^2I/dV^2 信号測定を行った。電圧の掃引速度はおよそ 1 mV/sec に設定した。また、電圧に対する信号の測定分解能は熱雑音と測定信号の大きさによって決定され、 $\{(k_B T)^2 + (e\Delta V_{\text{sample}})^2\}^{1/2}$ 程度である [43]。よって ΔV_{sample} については $\Delta V_{\text{sample}} \sim 1 \text{ mV}$, $f = 1 \text{ kHz}$ の条件で、絶縁トランスを通して回路へ混ぜこむことで測定・検出を行った。

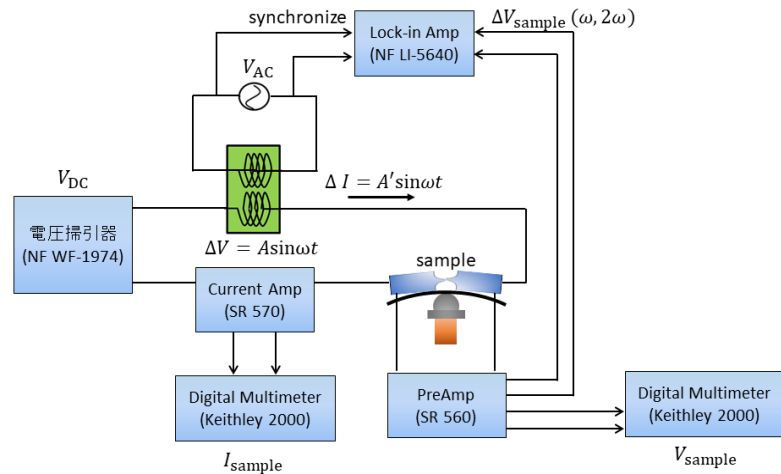


図 2.14 (a) ロックインアンプを用いた dI/dV 測定回路図。絶縁トランスを介して周波数 ω の変調交流電圧 ΔV を信号に混ぜ込み、サンプル印加電圧と同周期 ω の成分 ΔV_{sample} をロックインアンプによって検波することで高精度化している。電圧の掃引はおよそ 1mV/sec に設定した。

2.5 極低温装置

ナノサイズコンタクトを作製する上で最も重要な点は、コンタクトを安定に維持することおよび不純物の付着を防ぐことである。そこで本研究では低温 ($T \lesssim 20\text{K}$)、高真空 ($P \lesssim 10^{-5}\text{Pa}$) 環境下で実験可能である MCBJ 実験装置を製作した。MCBJ 法による試料ワイヤの初期破断を高真空環境下で行うと清浄な表面が露出するため、酸化などにより金属表面が汚染されていない状態での実験が可能になる。また、低温環境では熱振動の影響を低減させることができ、これによって熱振動によるコンタクトの破断を抑制することができる。

MCBJ 実験装置の全体図を図 2.15 に示す。装置は 1K-pot を搭載した ^4He クライオスタットであり、 $T \sim 1.9\text{K}$ までの冷却が可能である。また、実験の簡便性と低温環境の長時間維持のため、装置は液体 He ベッセルに直接挿入できるようになっている。また、室温部から低温部へ伸びている各種配管にはステンレスパイプ、電気伝導測定に用いるリード線にはマンガン線と、熱伝導率の小さな材料を用いることで、室温部から低温部への熱流入を出来る限り低減している。

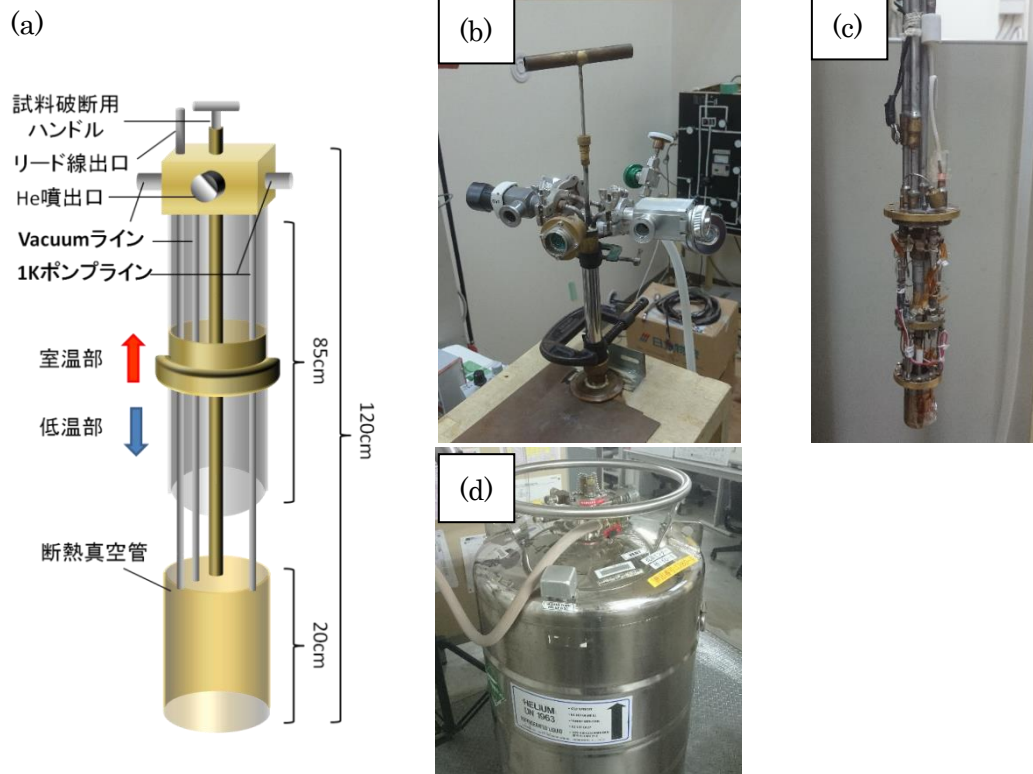


図 2.15 (a)本研究で用いる低温・高真空実験装置の概略図。(b)、(c)は実際の装置の画像であり、(a)で示す室温部が(b)に、低温部が(c)に映っている。また、(c)図は真空断熱間が外してあるが、実際に実験を行う際には装着して冷却を行う。装置は(d)に示す液体 He ベッセルに直接挿入することにより冷却できるようになっている。

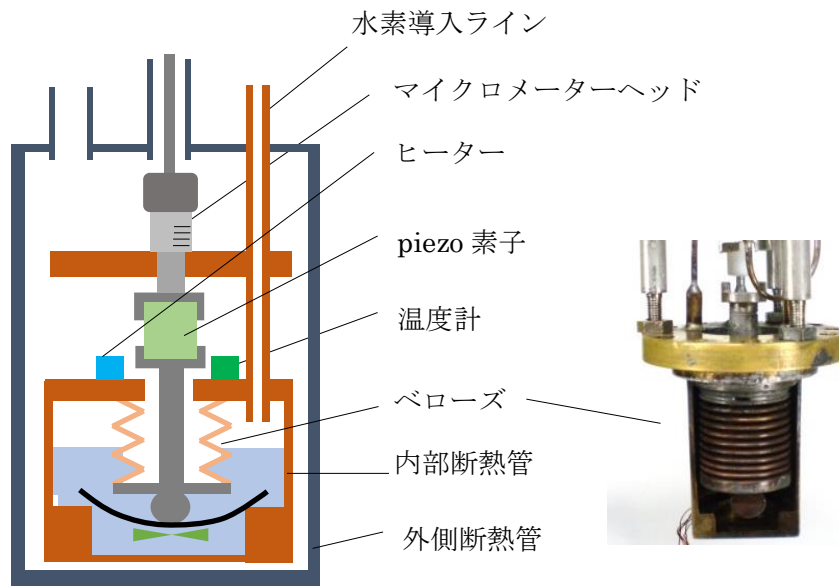


図 2.16 図 2.14(a)に示す装置図下部の断熱真空管内部の概要図。二重断熱管構造を採用することで、試料が設置されている内部断熱管内を液体水素で満たした状態で測定を行うことができるようになっている。

図 2.16 に MCBJ 実験装置の断熱管内部の詳細を示す。本研究で用いる実験装置は、液体水素中での測定を可能にするために断熱管が二重になっている（二重断熱管構造）。内部断熱管は、応力により伸縮するベローズを取り付けることで MCBJ 実験が可能になっている。サンプルをこの内部にセットして、細線化させることでナノコンタクトの作製を行う。粗動制御用のマイクロメーターヘッドおよび微細制御用のピエゾ素子は、図 2.16 に示すように内部断熱管の外側に取り付けられており、ベローズの伸縮を利用してコンタクトサイズを制御出来るようになっている。マイクロメーターヘッドの回転には室温部まで伸びたハンドルを用いる。制御ハンドルには熱伝導率の小さいステンレスパイプを使用しているが、室温部まで伸びているために大きな熱流入がある。この熱流入を遮断するために、使用時以外は図 2.17(a)の右図のように切り離しておく。また測定ラインに用いたマンガン線は、図 2.17(b)に示すように断熱管上部において、一度液体 He に曝すことで室温部からの熱流入を遮断している。このように熱の流入を厳しく防ぐことで、本実験装置ではナノサイズのコンタクトを数時間以上にわたり安定的に維持することができるようになっている。

液体水素は図 2.16 に示す水素導入ラインよりサンプルセル内部へと水素ガスを導入し、途中液体 He ベッセルの寒冷と熱交換させて液化することで、装置内に満たしている。したがって、サンプルセル内部に導入された液体水素の圧力は、その水素の温度に対応する飽和蒸気圧によって決定される。図 2.18 に温度－圧力相図を示しておく。水素分子は気体、液体、固体の 3 つの異なる状態をとり、三重点の温度および圧力は $T_t = 13.96 \text{ K}$, $p_t =$

0.0711 atm、気液臨界点の温度、圧力は $T_t = 32.98 \text{ K}$, $p_t = 12.813 \text{ atm}$ である [1]。本研究では $14 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ の温度範囲で液体水素中の測定を行っており、それぞれの測定における水素の圧力は各温度における水素の飽和蒸気圧と同値である。

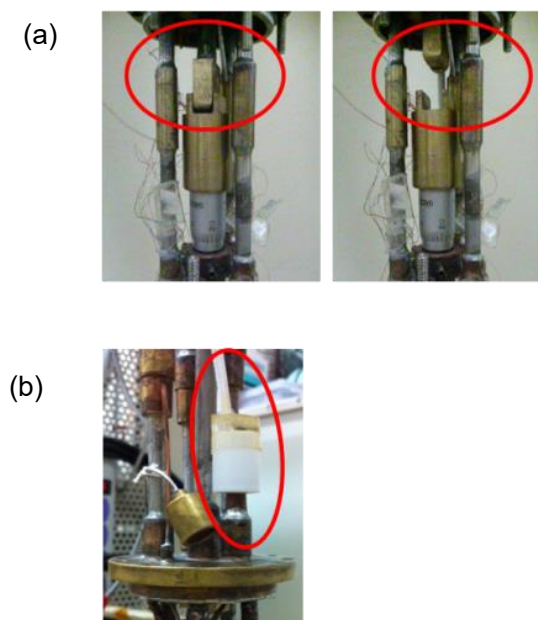


図 2.17 (a)制御ハンドルからの熱流入を防ぐ為のスイッチ機構。(b)リード線を介した室温からの熱流入を防ぐための熱アンカー部分。液体 He に浸されることで熱が奪われる。

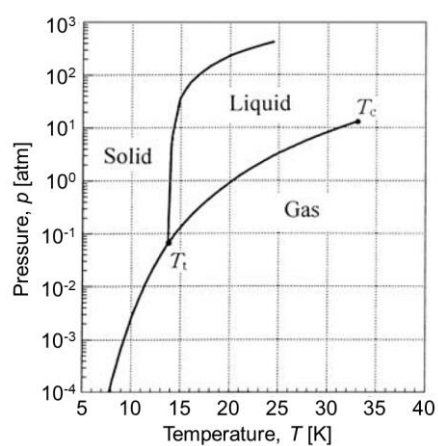


図 2.18 水素分子の温度—圧力相図 [1]

第3章 ナノコンタクト内における水素/重水素のトンネル拡散現象の観測

本章では金属ナノコンタクトに吸蔵された水素および重水素のトンネル拡散時に観測される現象について述べる。第1章で述べたように、液体水素あるいは重水素中で金属ナノコンタクト両端に電圧を印加すると、水素・重水素がコンタクト内部に侵入して高濃度水素化物が生成される。さらにこの現象は第2章で説明したように、ナノコンタクトで生成される弾道的電子と内部に侵入した水素/重水素の非弾性散乱を、微分伝導度測定を通して直接的に観測できる。この実験技術を利用して高濃度に水素/重水素が吸蔵された状態で拡散現象を調べると、微分伝導度の二階微分信号 d^2I/dV^2 特性において、ナノコンタクト内水素・重水素のフォノンアシストトンネル過程に起因すると考えられるスパイク状の異常を観測した。このスパイク構造の振る舞いは水素か重水素かで異なっており、トンネル拡散において水素/重水素の本質的な違いがあることが明らかになった。以下ではこの結果について詳しく述べる。

まず、3.1節では、バックグラウンドとなる真空中金属ナノコンタクトで観測される微分伝導信号について説明する。続く3.2節では高濃度に水素吸蔵した Nb, Pd, V などの金属ナノコンタクトにおいて d^2I/dV^2 信号にスパイク状の異常が観測されることを示す。さらにナノコンタクトの径を変化させるとスパイク出現時の印加バイアス電圧 V が移動するが、コンタクトを流れる電流 I との積 $I \times V$ で規格化するとスパイク位置が一致することを説明する。続く3.3節では高濃度に重水素化した金属ナノコンタクトにおいても、水素化物と同様に d^2I/dV^2 信号にスパイク状の異常が観測されることを示す。しかしコンタクト径を変化させる際のスパイク異常は $I \times V/d^a$ (d : コンタクト径、 a : 定数) で規格化され水素と異なることを説明する。3.4節でこの水素/重水素実験結果の違いは、水素と重水素間で合成スピン大きさが異なるために量子統計性に違いが生じるために、弾道的電子との散乱断面積が異なり金属ナノコンタクト内に生成される非平衡フォノン数の違いが出現するためであることを説明する。

3.1 真空中の金属ナノコンタクトの点接合分光測定

まずここでは、真空中金属ナノコンタクトで観測される微分伝導信号 dI/dV および d^2I/dV^2 の特徴について説明する。図 3.1 に Nb ナノコンタクトで観測された(a) dI/dV および(b) d^2I/dV^2 のコンタクト径依存性を示す。ここで、コンタクトの直径 d は Sharvin の式

$$G/G_0 = (k_F d/4)^2 \quad (3.1)$$

を用いて見積もることができる [43]。ここで、 G はゼロバイアスにおける dI/dV 値、 $G_0 = 2e/h$ 、 k_F は Fermi 波数である。この図からわかるようにコンタクト径の減少とともに dI/dV 信号のゼロバイアス近傍にみられるピーク高さは径が大きくなるとともに抑制される。また d^2I/dV^2 信号の ± 15 mV あたりに見られる弾道的電子とフォノンの非弾性散乱に起因するピークについてもコンタクト径が大きくなると抑制される。一方、ピークが出現する電圧値 $\sim \pm 15$ mV についてはコンタクト径に依存しない。これは弾道的電子がフォノンを直接的に励起する、つまり弾道的電子が結晶格子と衝突することで格子振動が励起されることを意味する。

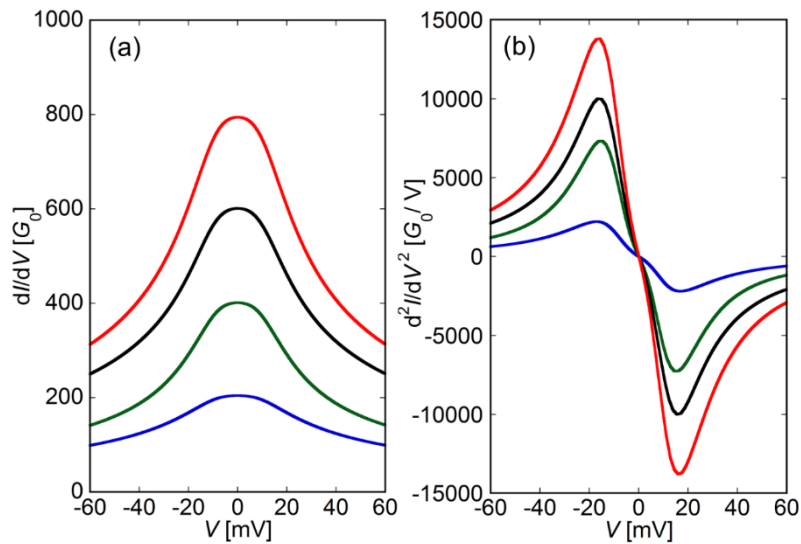


図 3.1 (a) Nb ナノコンタクトで観測された dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性。コンタクト径は上から下に向けて ~ 7.1 nm, 6.2 nm, 5.1 nm, and 3.6 nm である。またコンタクト径は Sharvin の関係式より求めている [43]。 (b) (a) で観測された信号と同時に測定された d^2I/dV^2 信号。

3.2 金属ナノコンタクトにおける水素拡散実験

3.2.1 液体水素に浸した Nb ナノコンタクトにおける水素拡散実験

この節では高濃度に水素吸蔵した Nb ナノコンタクトで観測されたトンネル拡散現象について述べる。図 3.2 は液体水素 (LH_2) 中で Nb ナノコンタクトに、80 mV の電圧を印加することで水素を吸蔵させて作製した試料で測定した d^2I/dV^2 信号のコンタクトサイズ依存

性である。この試料の水素濃度は室温で水素吸蔵させた試料との dI/dV 信号の比較より $x(=H/Nb) \sim 0.45$ と見積もられる。またコンタクトサイズは ~ 7.8 nm から MCBJ 機構を用いて、液体水素中低温でゆっくりと引き延ばしながら測定している。

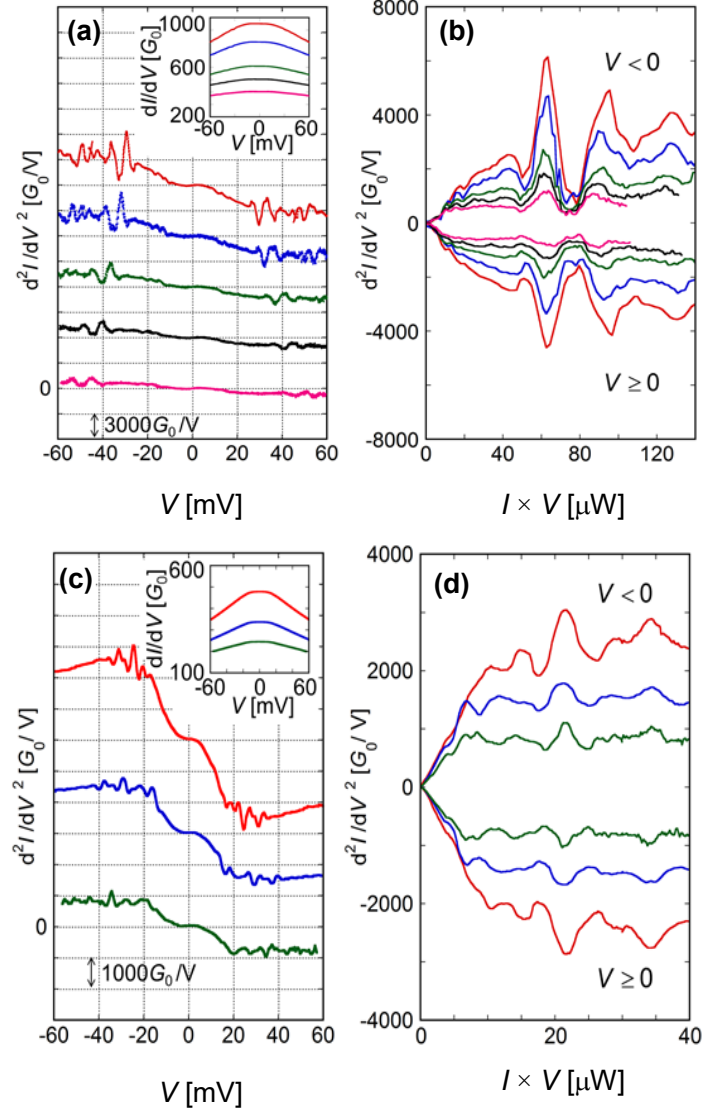


図 3.2 (a) $T \sim 16$ K の水素化物 NbH x ナノコンタクトで観測された d^2I/dV^2 信号のコンタクトサイズ依存性。コンタクト径は上から下に向けて ~ 7.8 nm, 7.2 nm, 6.2 nm, 5.7 nm, 5.1 nm である。挿入図は同時測定された dI/dV 信号ある。またコンタクト径は Sharvin の関係式より求めている [43]。 (b) (a)で観測された信号と同時に測定された d^2I/dV^2 信号の横軸を $I \times V$ でプロットした結果である。 (c)と(d)は、(a)と異なる水素化物 Nb ナノコンタクトで観測した d^2I/dV^2 信号および横軸を $I \times V$ で規格化した信号。コンタクト径は上から下に ~ 7.4 nm, 6.2 nm, 5.3 nm である。

図 3.2(a)に示すように d^2I/dV^2 信号において、 $|V| \geq 10$ mV の領域で複数のスパイク状ピーク構造が出現したことが分かる。また、これらのピークはコンタクト径の微小化に伴い、高バイアス側へとシフトしていることが分かる。ここで、コンタクト断面積の減少は、コンタクトを流れる電流の減少をもたらす。そこで、図 3.2(a)に示したコンタクト径依存性の横軸をバイアス電圧 V ではなく、電流と電圧の積 $I \times V$ でプロットしたところ、図 3.2(b)のように、スパイク構造の現れる位置がサイズに依らず同一の $I \times V$ 値で規格化されることが分かった。この $I \times V$ 値で規格化されるふるまいの再現性を確認するため、異なる Nb ナノコンタクトを準備し、図 3.2 で示した結果と同様の手順で水素吸蔵を行い、微分伝導信号測定を行った。その結果を図 3.3(c)(d)に示す。この結果より d^2I/dV^2 信号に現れるスパイク構造は、出現する電圧は異なるがはっきりと表れることがわかる。さらに横軸を $I \times V$ で再プロットするとピークが出現する電圧値は、コンタクト径に依存せずに一致するという振る舞いが信号はブロードになっているがはっきりわかる。以上の結果より Nb ナノコンタクトでは d^2I/dV^2 信号にピークが現れ、 $I \times V$ でプロットすればコンタクト径によらずピーク位置が一致するという性質があると結論付けられる。

ここで d^2I/dV^2 信号に見られるスパイク構造の起源について考察する。点接合分光実験で観測される 2 階微分伝導度 d^2I/dV^2 信号は電子-格子相互作用を反映する。さらにこのスパイク信号はバイアス掃引に対して常にフォノン励起エネルギー以上で出現する。これらの事実を考え合わせると、このスパイク構造は弾道的電子が水素と非弾性散乱することで励起され、空孔サイトに移動する際に格子歪が発生するため、その際の水素移動を観測していると考えられる。さらに $I \times V$ で規格化されることを考えると、この水素移動過程には電子のエネルギーだけでなく入射電子数も重要な役割を担うことが示唆される。

3.2.2 他の金属ナノコンタクトにおける水素拡散実験

以上示したように高濃度に水素吸蔵した Nb ナノコンタクトでは、バイアス電圧のスweep時に水素移動による格子歪に起因して d^2I/dV^2 信号にスパイク構造が観測される。さらにこのスパイク構造は $I \times V$ でプロットすればコンタクト径によらずピーク位置が一致するという性質がある。この振る舞いの一般性を確認するため、Nb 以外にもパラジウム (Pd : fcc 構造)、バナジウム (V : bcc 構造)、チタン (Ti : hcp 構造) で作製したナノコンタクトを用いて同様の実験を行った。その結果を、図 3.3 に示す。いずれの試料においても、 d^2I/dV^2 信号にスパイク構造が観測される。さらに異なるコンタクトサイズにおいてもスパイク構造が横軸を $I \times V$ で規格化できることが分かる。以上のように、高濃度に水素吸蔵した金属ナノコンタクト中の d^2I/dV^2 信号で観測される水素移動に起因して出現するスパイク構造、そして $I \times V$ でプロットすることによりスパイク構造が一致するという振る舞いは、母金属の結晶構造などの基礎的性質違いによらない高濃度に水素吸蔵した金属ナノコンタクトで観測される一般的性質であることが明らかになった。

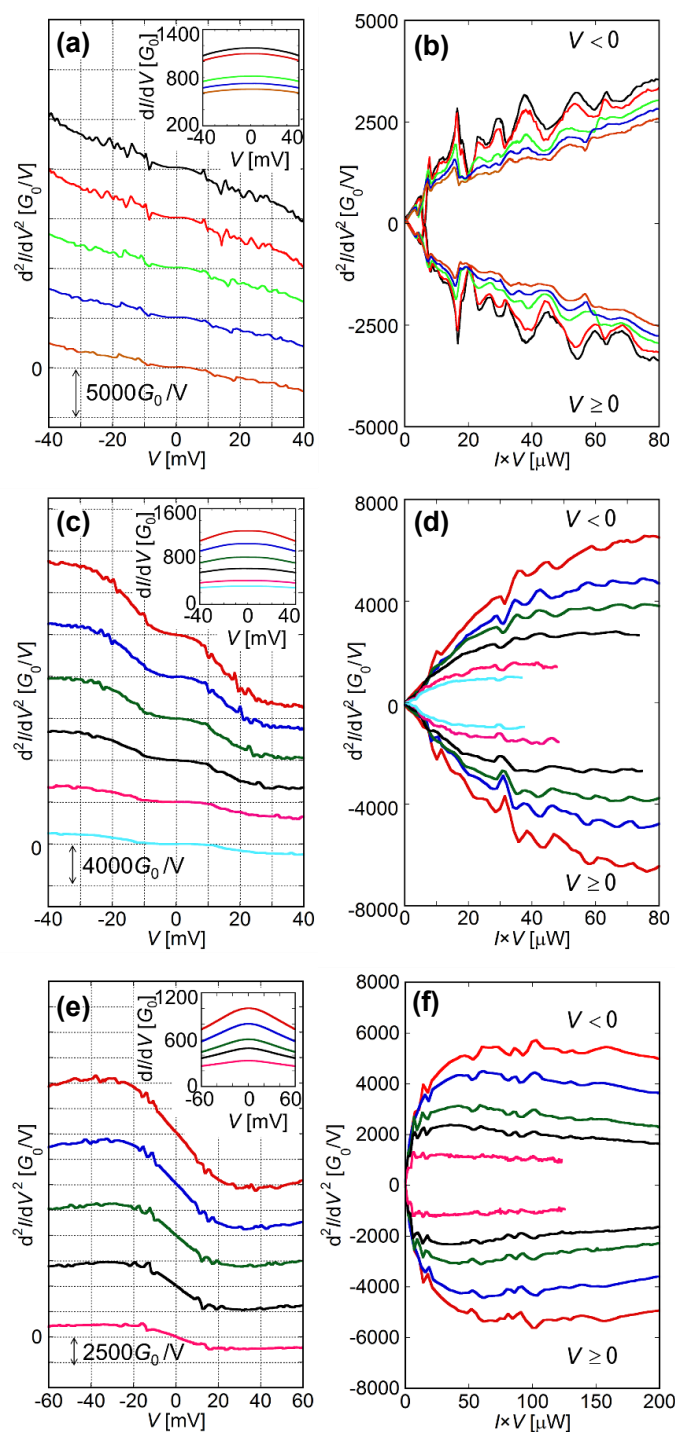


図 3.3 (a) 液体水素中で測定した Pd ナノコンタクトの d^2I/dV^2 信号のコンタクト径依存性。コンタクト径は上から下に ~ 10.0 nm, 9.8 nm, 8.4 nm, 7.9 nm, 7.5 nm である。挿図は dI/dV 特性 (b)(a)の結果を横軸 $I \times V$ でプロットしている。(c)(d)は V ナノコンタクトの d^2I/dV^2 信号およびその $I \times V$ プロットのサイズ依存性。コンタクト径は ~ 11.5 nm, 10.4 nm, 9.2 nm, 8.0 nm, 6.5 , 5.7 nm である。(e)(f)は Ti ナノコンタクトの d^2I/dV^2 信号およびその $I \times V$ プロットのサイズ依存性。コンタクト径は ~ 9.4 nm, 8.4 nm, 7.3 nm, 6.5 nm, 5.4 nm である。

3.3 金属ナノコンタクトにおける重水素拡散実験

3.3.1 液体重水素に浸した Nb ナノコンタクトにおける重水素拡散実験

以上記したように、高濃度に水素吸蔵した金属ナノコンタクト中の d^2I/dV^2 信号では水素移動に起因してスパイク状ピークが出現し、横軸を $I \times V$ でプロットすることによりスパイク位置が一致する。さらにこの振る舞いは、母金属の結晶構造などの基礎的性質違いによらない高濃度に水素吸蔵した金属ナノコンタクトで観測される一般的性質であることが明らかになった。そこで、この特性をさらに詳しく調べるために金属ナノコンタクトに高濃度に重水素を吸蔵させて実験を行った。

図 3.4 に重水素を高濃度に吸蔵させた Nb ナノコンタクトで観測した d^2I/dV^2 信号を示す。ここでナノコンタクトへの重水素吸蔵は、水素実験と同様に液体重水素中でコンタクト両端に電圧印加することで行っている。この図 3.4(a)からわかるように重水素の場合も d^2I/dV^2 信号にスパイク状の異常が見られる。これは金属内に侵入した重水素も水素同様に、電子との非弾性散乱によって、重水素の移動が誘起されることがわかる。またコンタクト径を変化させた場合、水素を吸蔵したナノコンタクトと同様に重水素がスパイク異常は高バイアス側にシフトしていくことがわかる。そこでこの信号の横軸を $I \times V$ でプロットしたところ、(b)に示すようにスパイク位置はコンタクト径の変化に対して一致しない。一方、横軸を $I \times V/d^\alpha$ を用いて規格化する。ここで d はコンタクト径である。そうすると(c)に示すように、 $\alpha \sim 0.5$ とした場合、各コンタクト径で見られるピーク位置はかなり近づく。試料ワイヤを取り換え、新たに実験をやった場合も図 3.4(d)-(f)で示すように上に述べた特徴は見られる。つまり、高濃度に重水素を吸蔵した Nb ナノコンタクトでは、 d^2I/dV^2 信号で出現するスパイク異常についてはコンタクトサイズ依存性に対して、 $I \times V/d^\alpha$ で $\alpha \sim 0.5$ として実験結果をプロットすればスパイク位置はかなり一致するようになる。

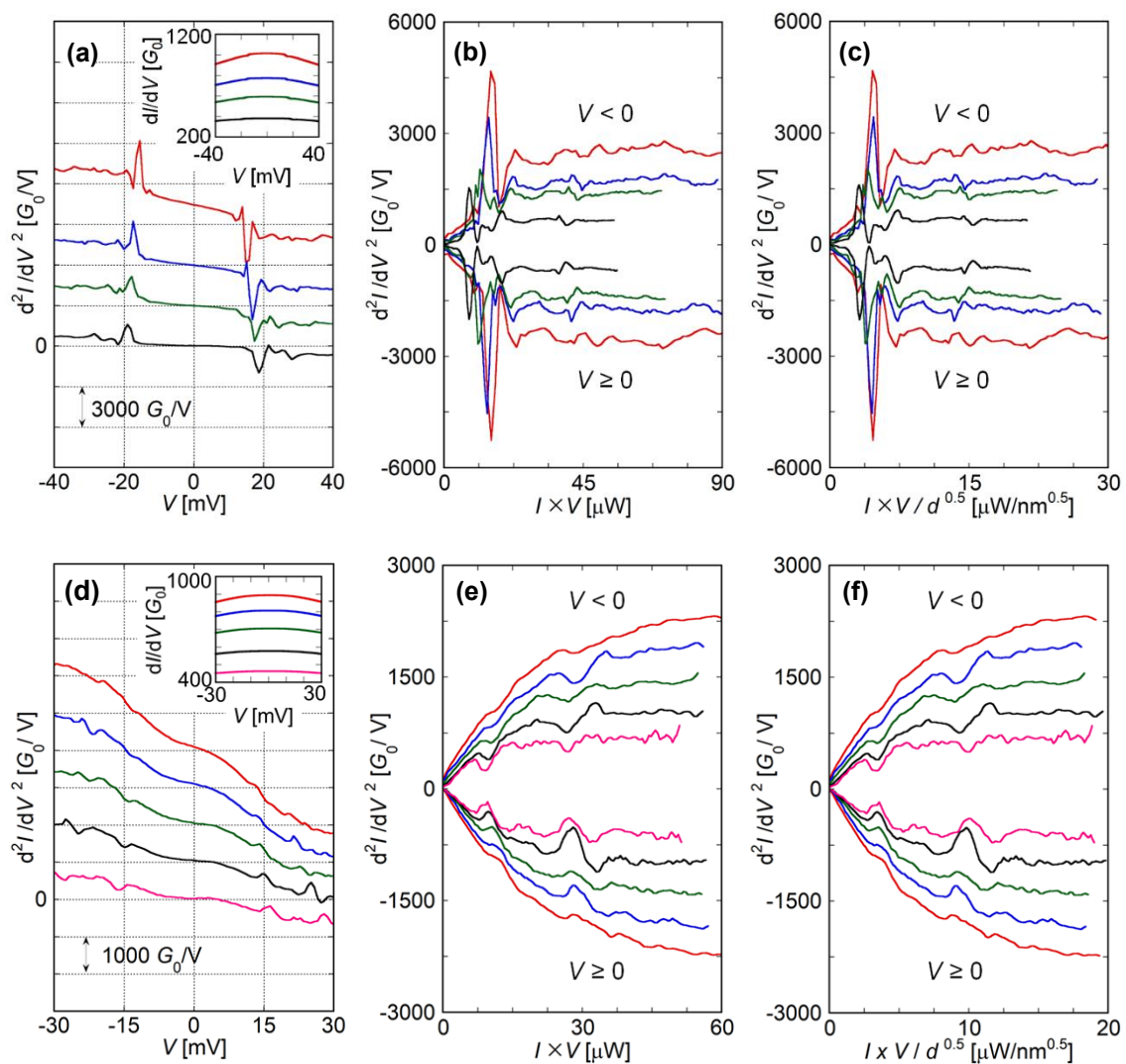


図 3.4 (a) $T=16$ K の重水素化物 NbH_x ナノコンタクトで観測された d^2I/dV^2 信号のコンタクトサイズ依存性。コンタクト径は上から下に向けて ~ 10.8 nm, 9.4 nm, 8.2 nm, 6.6 nm である。挿入図は同時測定された dI/dV 信号ある。またコンタクト径は Sharvin の関係式より求めている [43]。 (b) (a) で観測された信号と同時に測定された d^2I/dV^2 信号の横軸を $I \times V$ でプロットした結果である。 (c) (a) で観測された信号横軸を $I \times V/d^{0.5}$ でプロットしたグラフである。 (d) (a) と異なる水素化物 Nb ナノコンタクトで観測した d^2I/dV^2 信号。コンタクト径は 上から下に ~ 10.2 nm, 9.6 nm, 8.9 nm, 8.3 nm, 7.2 nm である。 (e) と (f) は (d) で示す信号の横軸をそれぞれ $I \times V$ および $I \times V/d^{0.5}$ でプロットしたグラフである。

3.3.2 他の金属ナノコンタクトにおける水素拡散実験

以上示したように高濃度に重水素吸蔵した Nb ナノコンタクトにおいても、バイアス電圧のスイープ時に水素化物ナノコンタクトと同様にスパイク構造が観測される。この場合も重水素移動による格子歪に起因するものと考えられる。一方、 d^2I/dV^2 信号のコンタクトサイズ依存性については、水素化物と異なり横軸を $I \times V$ でプロットしてもスパイク位置は一致しない。しかし、 $I \times V/d^{0.5}$ でプロットすればかなり良く一致する。そこで、この振る舞いが Nb 以外の水素化物金属ナノコンタクトでも観測されるかの Pd、V、Ti を用いて同様の実験を行った。

結果を図 3.5 から図 3.7 に示す。なお水素化物ナノコンタクトあるいは Nb 重水素化物ナノコンタクトと同じ手順で作製している。この結果から分かるように、Pd、V、Ti の重水素化物ナノコンタクトにおいても d^2I/dV^2 信号にスパイク構造が観測される。そのコンタクト径依存性については $I \times V$ でプロットしてもスパイク位置は一致しない。一方、Nb 重水素化物で示したように $I \times V/d^\alpha$ として、Pd、V、Ti について $\alpha=0.7, 2.1, 0.2$ とすればかなり一致するようになることが分かった。

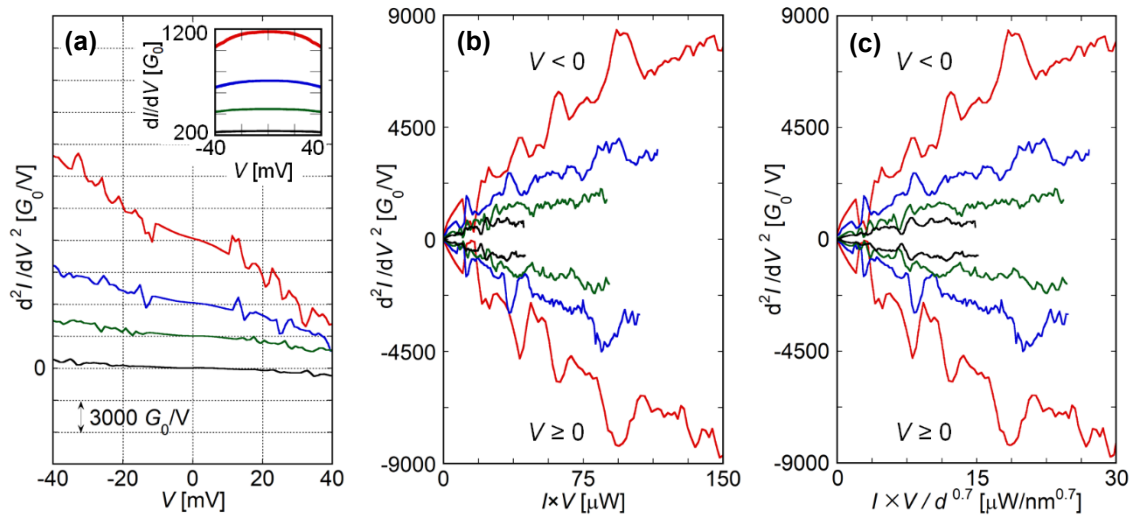


図 3.5 (a) Pd 重水素化物ナノコンタクトで観測された d^2I/dV^2 信号のコンタクト径依存性。コンタクト径は上から下に向けて ~ 10.1 nm, 7.9 nm, 6.2 nm, 4.5 nm である。挿入図は同時測定された dI/dV 信号ある。またコンタクト径は Sharvin の関係式より求めている [43]。 (b) (a)で観測された信号と同時に測定された d^2I/dV^2 信号の横軸を $I \times V$ でプロットしたグラフである。 (c) (a)で観測された信号横軸を $I \times V/d^{0.7}$ でプロットしたグラフである。

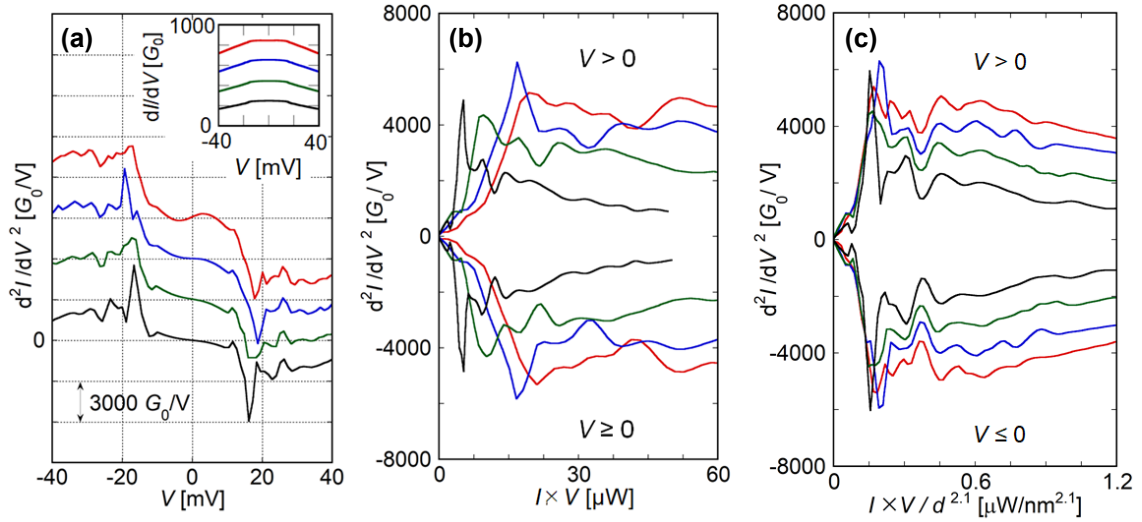


図 3.6 (a) V 重水素化物ナノコンタクトで観測された d^2I/dV^2 信号のコンタクト径依存性。コンタクト径は上から下に向けて ~ 9.5 nm, 8.4 nm, 6.9 nm, 5.2 nm である。挿入図は同時測定された dI/dV 信号ある。(b) (a)で観測された信号と同時に測定された d^2I/dV^2 信号の横軸を $I \times V$ でプロットしたグラフである。(c) (a)で観測された信号横軸を $I \times V/d^{2.1}$ でプロットしたグラフである。

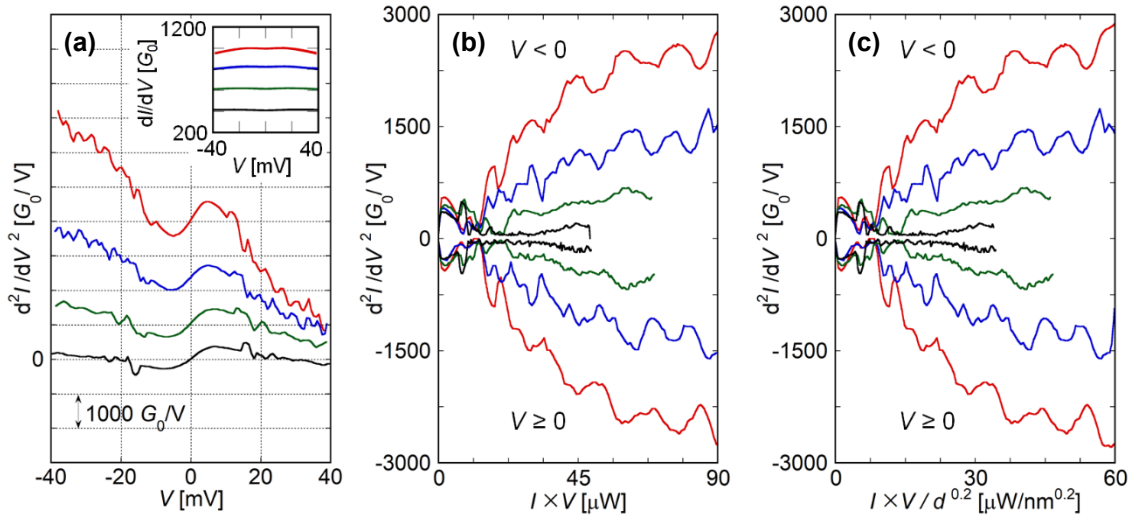


図 3.7 (a) Ti 重水素化物ナノコンタクトで観測された d^2I/dV^2 信号のコンタクト径依存性。コンタクト径は上から下に向けて ~ 9.4 nm, 8.5 nm, 7.3 nm, 6.0 nm である。挿入図は同時測定された dI/dV 信号ある。(b) (a)で観測された信号と同時に測定された d^2I/dV^2 信号の横軸を $I \times V$ でプロットしたグラフである。(c) (a)で観測された信号横軸を $I \times V/d^{0.2}$ でプロットしたグラフである。

3.4 二階微分スペクトルのスパイク構造についての考察

以上記したように、高濃度に水素吸蔵した金属ナノコンタクト中の d^2I/dV^2 信号では水素移動に起因してスパイク状ピークが出現し、 $I \times V$ でプロットすることによりスパイク位置が一致する。さらにこの振る舞いは、母金属の結晶構造などの基礎的性質違いによらない高濃度に水素吸蔵した金属ナノコンタクトで観測され一般性がある。一方、重水素を吸蔵した金属ナノコンタクトではスパイク状ピークは出現するが、水素と違い $I \times V/d^a$ としてプロットした場合にピーク位置がかなり一致するようになることがわかった。そこで、この節ではこのような振る舞いが出現する起源について考える。

まず、 $I \times V$ でプロットするとスパイク位置が一致するということは、水素の移動過程において弾道的電子の持つエネルギー eV だけでなく、コンタクト内に入射して水素と非弾性散乱する電子数 I/e にも依存することを意味している。電圧印加で加速された入射電子数が重要になる例として、STM において観測された、励起フォノンにより誘起される金属表面上分子の解離の例がある。点接合分光法と同様に、STM もトンネル電子による非弾性散乱によってフォノンなどを励起する。STM 探針からのトンネル電子により励起されたフォノンが原子の移動や分子の解離を誘起し、その移動や解離は入射するトンネル電子の総数により支配されることが明らかになっている [50]。本実験で観測された $I \times V$ で規格化できるスパイク異常についても、非弾性電子散乱によってコンタクト内に生成されたフォノンが重要な現象であると考えられる。そこで以下ではナノコンタクトで生成されるフォノン数について考察する。

3.4.1 金属ナノコンタクトで生成される非平衡フォノン数密度

電圧印加によってナノコンタクトに電子が注入される際に生成されるフォノン数を、Yanson らによる非平衡フォノン生成の議論 [51] から導出する。ナノコンタクトへの電圧印加によって、単位時間あたりにコンタクト内に生成されるフォノン数 $\dot{N}_{emit}$ は電圧 V に比例し、

$$\dot{N}_{emit} = CV \quad (3.2)$$

と書くことが出来る。一方、単位時間あたりにコンタクト内から脱出するフォノン数 $\dot{N}_{esc}$ は、コンタクト内の全フォノン数 N_{ph} に比例し、

$$\dot{N}_{esc} = C_1 N_{ph} \quad (3.3)$$

となる。ここで、 C, C_1 はコンタクトの状況によって決まる比例係数である。 $\dot{N}_{emit}$ と $\dot{N}_{esc}$ の差から、コンタクト内に存在する全フォノン数 N_{ph} の時間変化が決定される。すなわち、

$$\frac{dN_{ph}}{dt} = \dot{N}_{emit} - \dot{N}_{esc} \quad (3.4)$$

の関係が成り立ち、非平衡フォノンと呼んでいる。非平衡フォノン数は非常に短時間で定常状態となるから $dN_{ph}/dt = 0$ を考えると、(3.1)と(3.2)より、全フォノン数 N_{ph} が

$$N_{ph} = (C/C_1)V \quad (3.5)$$

と求められる。ここで、フォノンを励起するのに十分な電圧が印加された場合、コンタクト内に生成されるフォノン数は、電流の大きさ I とコンタクトの長さ a に比例する [52]。また、MCBJ 法によって作成されたナノコンタクトの長さ a は、コンタクトの直径 d とほぼ同じである。以上をまとめると、 $\dot{N}_{emit} \propto I \times V \times d$ であるからフォノン生成率 C は

$$C \propto Id \quad (3.6)$$

と書ける。

次に、フォノン脱出率 C_1 を導出する。この場合 **clean orifice** と **dirty orifice** によって大きく異なる。まず **clean orifice** の場合、フォノン速度を s とすればフォノン脱出時間 τ は d/s と等しいので、

$$N_{esc} = N_{ph}/\tau = (s/d)N_{ph} \quad (3.7)$$

すなわち、

$$C_1 \propto d^{-1} \quad (3.8)$$

である。これを(3.4)に代入すると、電圧印加によりコンタクト内に生成されるフォノン数密度 n_{ph} は

$$n_{ph} = N_{ph}/d^3 \propto I \times V/d \quad (3.9)$$

と記述できる。

一方、**dirty orifice** の場合、コンタクトから脱出するフォノンも拡散的なので、その拡散係数 D_{ph} は d^2/τ に等しい。したがって、

$$N_{esc} = N_{ph}/\tau = (D_{ph}/d^2)N_{ph} \quad (3.10)$$

すなわち、

$$C_1 \propto d^{-2} \quad (3.11)$$

となる。

(3.4)に(3.5), (3.10)を代入すると、電圧印加によりコンタクト内に生成されるフォノン数密

度 n_{ph} は

$$n_{ph} = N_{ph}/d^3 \propto I \times V \quad (3.12)$$

と記述できる。

以上から分かるように電圧印加によりコンタクト内に生成されるフォノン数密度 n_{ph} は clean orifice と dirty orifice によって大きく異なる。これをまとめると以下ようになる。

$$\text{clean orifice : } n_{ph} = N_{ph}/d^3 \propto I \times V/d \quad (3.13)$$

$$\text{dirty orifice : } n_{ph} = N_{ph}/d^3 \propto I \times V \quad (3.14)$$

これは、コンタクト内に侵入した電子の平均自由行程が、ballistic（弾道的）領域あるのか diffusive（拡散的）領域にあるのかということに対して、そこで生成されるフォノン数密度が大きく変化するということを意味している。一方、上の計算は理想化された場合であり、実際のナノコンタクトにおける電子の平均自由行程は両者の中間領域あると思われる。つまり、

$$\text{一般の場合 : } n_{ph} = N_{ph}/d^3 \propto I \times V/d^\alpha \quad (0 \leq \alpha \leq 1) \quad (3.15)$$

で記述されると予想される。

なお、図 3.6 を見ると、液体重水素中 V の結果のみ(3.14)式に従っておらず、 $\alpha > 1$ であることが分かる。このことから、V ナノコンタクト中の重水素拡散の場合、上記の議論だけでは不十分な要素があると考えられる。その要因の一つとして、水素化に伴う V の電子状態変化が挙げられる。バンド構造計算において、V 水素化物の電子構造はクロム (Cr) の電子構造に類似していることが知られている。さらに、Cr は反強磁性的な磁気秩序を持つため、電子散乱にも影響すると考えられる。このような例外があるのは V の場合のみであり、そのため実験結果も(3.15)式を拡張して考えなければならない可能性がある。

3.4.2 非平衡フォノンが誘起する水素/重水素トンネル現象

ここでは d^2I/dV^2 信号のピーク位置とフォノン数密度の関係について議論する。前述のように点接合分光実験で観測される 2 回微分伝導度 d^2I/dV^2 信号は電子-格子相互作用を反映する。さらにこのスパイク信号はバイアス掃引に対して常にフォノン励起エネルギー以上で出現する。これらの事実を考え合わせると、このスパイク構造は弾道的電子が水素と非弾性散乱することで励起され、空孔サイトに移動する際に格子歪が発生するため、その際の水素移動を観測していると考えられる。

実際に、過去にも、 d^2I/dV^2 信号において $I \times V$ でプロットすることによって出現する値が一致するスパイク状の異常が、結晶の乱れが強いアルミニウム (Al) により作製したポイン

トコンタクトの電気伝導測定の実験においても観測されている [53]。金属の結晶が強く乱れている場合には、金属を構成する原子の配置構造に準安定的なものが複数存在しうするため、その特性には準安定状態間遷移を反映したガラス的な振る舞いが現れることが広く知られている [53,54]。このような原子の配置構造における遷移がコンタクトへのエネルギー注入により、誘起されることによって抵抗に変化が生じ、 d^2I/dV^2 信号に異常として現れたと考えられている。この乱れた Al ポイントコンタクトで観測されたスパイク異常との類似性から、金属ナノコンタクトにおける低温水素/重水素吸蔵で d^2I/dV^2 信号に出現したスパイク状の異常は、エネルギー注入によって金属中の水素/重水素位置の変化から格子変形が生じるために出現すると考えるのは妥当である。さらにこの格子変形が生じるのは、図 3.2–3.7 および 3.4.1 節から分かるように、コンタクト内部の非平衡フォノン数密度があるしきい値に達した場合と考えられる。

水素あるいは重水素の配置変化には当然ながら水素/重水素の移動が誘起される必要がある。第 1 章で述べたように、金属中の水素/重水素の励起状態はその量子性を反映して離散的になっている。水素あるいは重水素のトンネル移動はこれらエネルギー準位が隣接サイトのエネルギー準位と一致した時に起こるが、水素/重水素が格子間サイトを占有すると、図 3.8-(I)のようにセルフトラップ状態が形成されるため、水素/重水素の占有サイトと隣接する空サイトの間で準位にずれが生じてしまう。このずれのために低温では水素/重水素の移動は強く抑制されてしまっている。したがって、低温での水素/重水素の移動が生じるにはこの準位が一致する必要があるが、本研究ではナノコンタクト内に励起されたフォノンが格子を歪ませることで、図 3.8-(II)のように隣接サイト間のエネルギー準位が一致し、水素/重水素がサイト間をトンネル過程で移動していると考えられる (図 3.8-(III))。つまり d^2I/dV^2 信号に出現したスパイク状の異常は、コンタクト内部のフォノン数が増加し水素/重

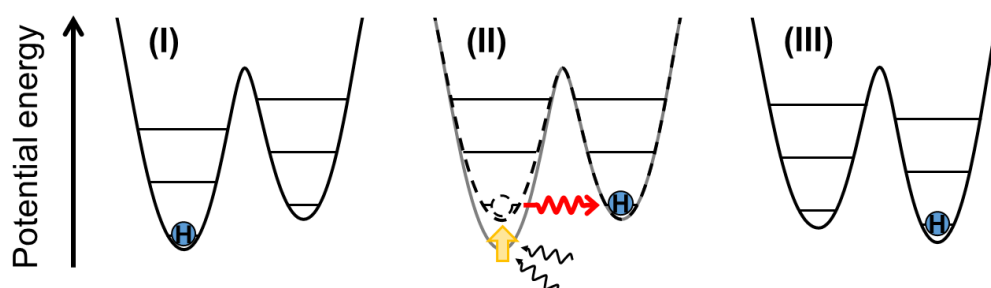


図 3.8 金属中水素原子の移動過程の概念図。図中 H は水素原子を示している。また、ポテンシャル中に示す実線は水素の励起状態を示す。(I)はセルフトラップ状態の水素原子周りのエネルギーダイアグラムを示しており、(II)で多数のフォノンによる格子の変形により隣接サイト間の準位が一致することで水素が移動する。移動したあと水素原子は再び周りの格子を歪ませることで(III)のようにセルフトラップ状態をとる。

水素の占有サイトと空サイトのエネルギー準位が一致することで、水素/重水素のフォノンアシストトンネル過程が誘起されるために出現したと考えられる。

3.4.3 水素/重水素トンネル現象におけるコンタクト径依存性の起源

d^2I/dV^2 信号で出現するスパイク異常のピーク位置は水素/重水素のトンネル移動に起因して出現することを説明した。ここでは、スパイク位置のコンタクト径依存性に注目すると、何故水素では $I \times V$ で規格化するとよく一致するのに対して、重水素では $I \times V$ では規格化できず、 $I \times V/d^\alpha$ とすると比較的良い一致が見られるのか、この理由について考える。3.4.1 節に説明したように電子の平均自由行程が **diffusive**(拡散的)領域にある場合は、コンタクト内の非平衡フォノン数密度が $I \times V$ となるのに対して、**ballistic**(弾道的)領域にある場合は $I \times V/d$ で表される。これは高濃度に水素化した金属ナノコンタクト内の電子は水素と **diffusive** 領域で散乱、重水素化した金属ナノコンタクト内では電子は **ballistic** 領域に近い状態で散乱しトンネル移動を誘起することを示している。つまり、水素化物中で電子は頻繁に散乱して水素トンネルを誘起するのにに対して、重水素化物中では電子はあまり散乱されない中で重水素トンネルが誘起されていることを意味する。

ここで水素と重水素間でこのように大きな変化が出る理由として、水素と重水素の統計性が考えられる。金属内に侵入した水素/重水素は原子状で存在するため、その合成スピンの注目すると水素の場合は陽子($I=1/2$)と電子($S=1/2$)からなるボース粒子、重水素の場合は陽子、中性子($I=1/2$)、電子からなるフェルミ粒子として振る舞うと予想される。さらに試料である金属ナノコンタクト中には、 $x \sim 0.5$ に近い非常に高濃度状態の水素/重水素が存在する上に $T \sim 20$ K という低温で実験を行っている。ボース粒子は同じエネルギー状態を多数の粒子が占有できるため、水素の移動は同じエネルギー状態間で頻繁に起きると考えられる。一方、フェルミ粒子は排他律のために同じエネルギー状態を占有できない。したがって入射電子が衝突して粒子を他の状態に移動させようとしても、もし終状態に粒子が存在すれば移動は起きない。つまり、高濃度に重水素が存在する場合は、位相空間内に占有できる状態が制限されるため電子の散乱は抑制されることになり、それに伴い電子の平均自由行程は長くなると予想される。つまり、ナノコンタクト内に水素/重水素が高濃度に存在するために、その量子多体効果に起因して平均自由行程に差が出て、水素/重水素のトンネル移動に変化が出てきたとして、実験結果は非常によく説明出来る。

次に、これまで水素/重水素のトンネル実験で指摘されてきた両者の質量の違いで、実験結果を説明できるのか考えてみる。水素と重水素で質量に 2 倍の違いがあれば、その違いによって電子の平均自由行程に差が現れる可能性もある。しかしながら、この可能性は下記のように否定されると考えている。まず、水素では結晶構造や母金属の物性によらず、すべてのナノコンタクトでスパイク位置の出現位置は $I \times V$ で一致するという一般性を示す。したがって、もし水素と重水素の違いが質量の違いで説明されるならば、重水素の場合も母金属の種類によらず α の値は同じとなるはずである。

さらにトンネル確率 P_T に注目すれば、 P_T は次の表式で表される。

$$P_T \propto \exp\left(-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E_T)}\right) \quad (3.16)$$

このとき、 a, m, V_0, E_T は、それぞれトンネルサイト間の距離、粒子の質量、ポテンシャル深さ、トンネル粒子のエネルギーである。(3.15)式から分かるようにトンネル確率は結晶構造や母金属の物性によって大きく変化するはずである。これを考慮すれば、観測された現象が通常のこれまで議論されてきた 1 粒子のトンネル効果で説明される現象ではなく、多体効果を考慮した上で理解されるべき現象であると言える。

3.5 本章のまとめ

本章では、液体水素中で Nb, Pd, V, Ti 金属ナノコンタクトに電圧印加することで、高濃度に水素/重水素を吸蔵させた試料において微分伝導度測定を行い、以下を明らかにした。

1. 低温水素吸蔵した金属ナノコンタクトでは d^2I/dV^2 信号に複数のスパイク状の異常が出現する。さらにこのスパイク構造は、コンタクト部の電流と電圧の積 $I \times V$ の関数としてプロットすると、スパイク出現位置がコンタクト径に依らずに一定の値に現れる。
2. 重水素吸蔵した金属ナノコンタクトにおいても d^2I/dV^2 信号に複数のスパイク状の異常が出現する。このスパイク構造のコンタクト径依存性については、 $I \times V$ の関数としてプロットしても一致しない。一方、 $I \times V/d^\alpha$ (d : コンタクト径、 α : 定数) の関数としてプロットすると比較的良い一致が見られる。
3. スパイク構造の起源についてはコンタクト内に非平衡フォノンを励起し、それによって金属内水素のフォノンアシストトンネル拡散が誘起されるために出現するためと考えられる。
4. 水素/重水素実験における規格化関数の違いは、金属ナノコンタクト内を伝搬する電子の平均自由行程の違いとして説明できる。水素化物ナノコンタクト中では電子は水素と *diffusive* 領域で散乱され、重水素化物内では *ballistic* 領域に近い状態で散乱しトンネル移動を誘起されると理解できる。また、両者の違いが出現する起源として、水素/重水素の合成スピンの違いによる量子多体効果が関与していると考えられる。

第4章 水素化に起因する金属-絶縁体転移の観測

第3章で記したように、液体水素中に浸した Pd, Nb, V といった金属からなるナノコンタクトに電圧印加すると水素原子が金属内に侵入・拡散し、高濃度の金属水素化物が生成できる。前章では特に d^2I/dV^2 信号に着目し、水素/重水素拡散のフォノンアシストトンネル機構に起因すると考えられる現象について説明し、本手法が金属水素化物の物性測定に有効であることを示した。

一方、第2章で述べたように、 dI/dV 信号はフェルミエネルギー近傍の電子状態の観測にも利用できる。そこで本章は、高濃度水素化に起因して金属から絶縁体へ転移(M-I 転移)することが知られている Y に注目して実験を行い、その結果をまとめている。まず、水素吸蔵前に得られる Y ナノコンタクトの dI/dV 信号を示し、その後、液体水素中での高電圧印加により Y が高濃度に水素化し、電子状態変化に伴い dI/dV 信号が変化していく過程を見ていく。そして、観測された信号の温度依存性から低温水素吸蔵で作製された Y 水素化物ナノコンタクトが M-I 転移点近傍にあることを示唆していることを述べる。

4.1 YH_x における低温水素吸蔵実験

イットリウム水素化物(YH_x)では、水素濃度 $x = H/Y$ が増加し、 $x > 2.8$ で 1.8 eV 程度のバンドギャップが開き、絶縁体へと転移することが知られている。特に Y 三水素化物薄膜では絶縁体へ転移すると同時に、光学特性も変化し可視光を透過する switchable mirror の性質を持つことも示され大きな注目を集めてきた。しかしながら、1.5 節で示したように観測されたバンドギャップは、理論的に予想された値よりも大きく、その原因についてまだ十分に解明されていない。

これまでにバンドギャップ形成の起源がパイエルス転移か、または電子相関に由来するのかが様々な実験により検証されてきた。しかし Y や La における M-I 転移の微視的描像は、1 章で記したように電子状態に関する微視的な描像は未だ謎に包まれたままである。本研究では液体水素中に浸した金属ナノコンタクトを利用することで、水素化過程での電気伝導特性の変化を調べることが可能である。そこでこの方法を利用すれば、バンドギャップ形成の微視的起源を調べるうえで非常に有効な手法と考え実験を行った。次の節ではまず Y ナノコンタクトの電気伝導特性について述べる。その上で以後の章において、液体水素中のナノコンタクトに対して電圧を印加することで $T < 20$ K 以下の低温でも水素吸蔵できることを示し、その結果得られた dI/dV 信号をもとに YH_x における電子状態に関する考察を行っていく。

4.2 液体水素導入時の Y ナノコンタクトにおける電気伝導特性

Y ナノコンタクトへの低温水素吸蔵実験結果を示す前に、まず Y ナノコンタクト作製時に観測される信号について説明する。図 4.1 は真空中、 $T \sim 17 \text{ K}$ において Y ナノコンタクトで観測された dI/dV 、 d^2I/dV^2 信号をスイープ電圧 V の関数としてプロットした結果である。図の上から下に向かって電気伝導度が減少している、つまりコンタクトサイズが小さくなっている。いずれのコンタクトサイズにおいても、 dI/dV 信号は上に凸型の信号となっている。また、 d^2I/dV^2 信号においては $V \sim \pm 20 \text{ mV}$ にディップ/ピーク（以降ピーク構造と呼ぶ）が出現することがわかる。これらの電気伝導特性は、2.1 節で述べたようにナノコンタクト部分に印加された電圧 V によって加速された電子が、フォノンと非弾性散乱することによってエネルギーを失う過程を反映するとしている。電子が非弾性散乱によりフォノンを励起しバックスキャッタされること、およびその励起したフォノンにより電子が散乱されることにより、 V の増加につれ伝導度が減少して dI/dV 信号は「上に凸」の形状（以降、上に凸型と表現する）となる。

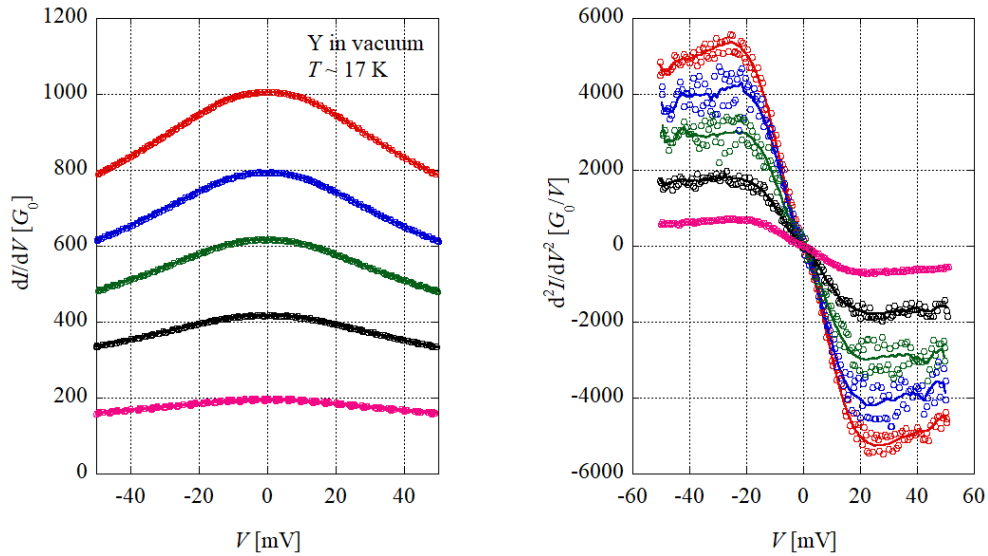


図 4.1 Y ナノコンタクトの真空中、 $T \sim 17 \text{ K}$ における(a) dI/dV 信号と(b) d^2I/dV^2 信号。MCBJ 機構を利用してコンタクトを引き延ばすことにより、サイズを上から下に向かって小さくして行きながら、その過程で測定した信号を示している。

次に $T \sim 16 \text{ K}$ に維持した装置に液体水素を導入してから測定した dI/dV 信号および d^2I/dV^2 信号のコンタクトサイズ依存性を図 4.2 に示す。真空中で測定したときと比べて、 dI/dV 信号がブロード化していることがわかる。これを反映して、 d^2I/dV^2 信号の 20 mV 付近のピーク強度が抑制されていることがわかる。これらの変化は、Pd や Nb などの金属ナノコンタクトが水素吸蔵した場合においても見られ、ナノコンタクト内に水素が侵入したことによ

り電子の平均自由行程が短くなったことで説明できる。これらの変化に加えて、 $V > 10$ mV において複数の鋭いスパイク状のピーク構造が見られる。これは第3章で見たように、金属中水素の拡散に起因すると考えられる。

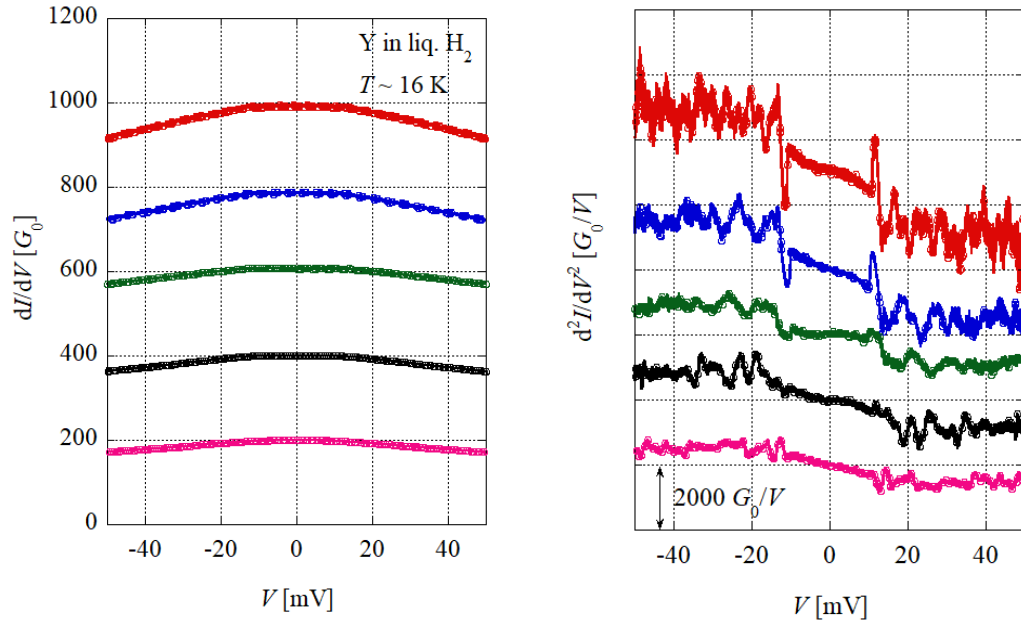


図 4.2 Y ナノコンタクトの液体水素中、 $T \sim 16$ K における (a) dI/dV 信号と (b) d^2I/dV^2 信号。コンタクトサイズは上から下に向かって小さくなっている。

4.3 液体水素中の Y ナノコンタクト内への低温水素吸蔵実験

次に Y ナノコンタクトを水素化するため液体水素中でコンタクト両端に電圧 V_m を印加し、その後に測定した dI/dV 信号について説明する。ただし、この時使用したサンプルは接触抵抗によるバックグラウンドが大きい（通常用いるサンプルは $R_{BG} < 0.5 \Omega$ であるが、ここで用いたサンプルは $R_{BG} \sim 10 \Omega$ ）、接触抵抗によるジュールヒーティングの影響が含まれる恐れがある。しかし、後で接触抵抗の小さいサンプルで検証したところ、定性的な変化としては同じであることが分かったので、この結果をもとに議論を進める。

まず図 4.3 のように $V_m \sim 120$ mV までは、図 4.2 で示した dI/dV 信号からほとんど変化は見られず上に凸型のままである。また $V > 30$ mV における dI/dV 信号の傾きは、 V_m を増加させてもほとんど変化していない。このことから $V_m \sim 120$ mV までの電圧印加では図 4.2 で示された信号時の状態から、更なる水素の侵入がないと考えられる。しかし、 dI/dV 信号が上に凸型ということは電子状態が変化していないものと考えられ、絶縁体転移に至る水素濃度に達していないと考えられる。

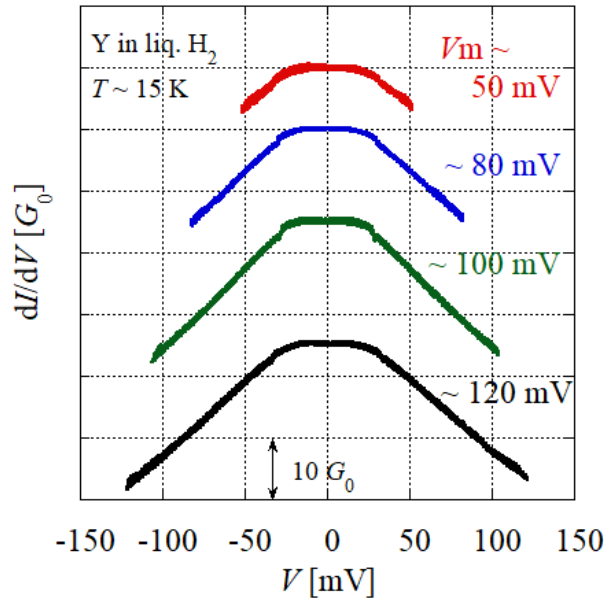


図 4.3 液体水素中 ($T \sim 15$ K) で測定した Y ナノコンタクトの dI/dV 信号におけるスイープ幅 (最大印加電圧) V_m の依存性。

そこで、さらに高電圧を印加することでより水素を吸蔵できないかと考え、 $V_m \sim 250$ mV を印加した。その後に測定した信号を図 4.4 に示す。この結果を図 4.3 と比較すると、信号はさらにブロード化し、ゼロバイアス近傍にディップが出現していることがわかる。このディップ構造の出現は、Y ナノコンタクトが H を吸蔵することによって、フェルミエネルギー近傍の電子状態を変化させていることを示唆する。そこで本当に H 吸蔵によって電子状態が変化しているのか確認するため、コンタクトサイズを変化させることで、水素がコンタクト内部まで侵入しているかを調べた。図 4.5 にその結果を示す。コンタクトサイズが小さい場合は、ゼロバイアスディップがより深くなり V 字の形状 (以降、V 字型と表現する) となることがわかる。一方、コンタクトサイズが大きくなるにつれゼロバイアスのディップは消失し、最終的には上に凸型の信号へと戻ってしまう。

この信号の振る舞いは次のように説明できる。まず、コンタクトサイズの小さいところでは表面の影響が大きくなり、表面付近では水素濃度が高いので V 字型信号に変化したと考えられる。コンタクトサイズが大きくなるとバルクの影響が大きくなり、フォノン励起を反映した上に凸型の信号が優勢になる。これらの結果から、水素濃度が高いと dI/dV 信号が V 字型へと変化すること、また、水素はまだ十分内部まで侵入していないことが窺える。

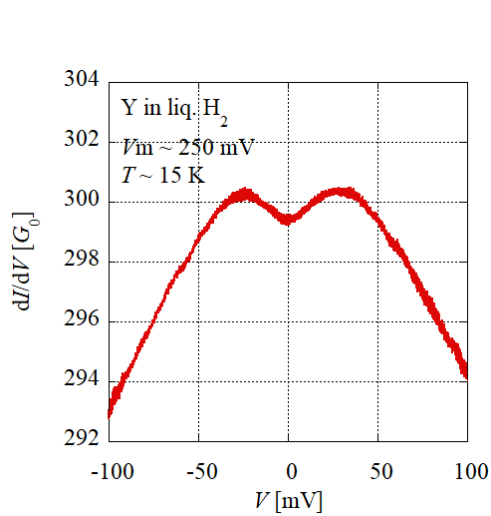


図 4.4 液体水素中で 250mV 印加後に測定した Y ナノコンタクトの dI/dV 信号。

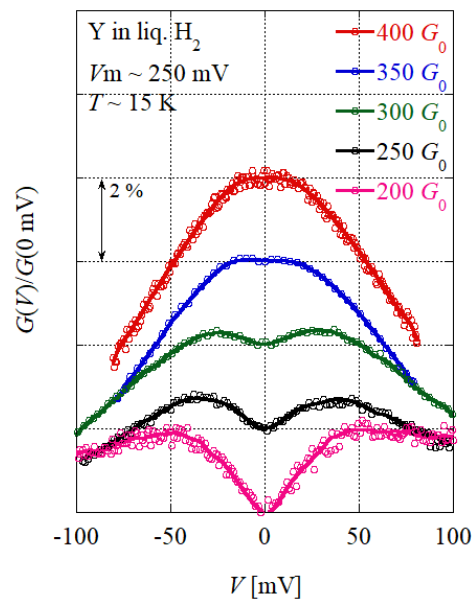


図 4.5 液体水素中で 250mV 印加後に測定した Y ナノコンタクトの dI/dV 信号のサイズ依存性。

水素をより内部まで吸蔵させるため最大印加電圧を $V_m \sim 300$ mV に増加させ実験を行った。それによって得られた信号のコンタクトサイズ依存性は、図 4.6 のように変化した。やはりコンタクトサイズが大きくなると上の凸型に戻っていく傾向が見られるが、 $V_m \sim 250$ mV のときに比べると同じコンタクトサイズでもディップがより深まっていることが分かる。この結果は、ナノコンタクトへの高電圧印加による低温水素吸蔵法が、非常に高濃度な水素化物の生成にも有効であることを示している。

よりコンタクト内部まで高濃度に水素化した試料を得るため、最大印加電圧を $V_m \sim 350$ mV まで増加した。その結果、信号は図 4.7 のように変化した。これから分かるように、少なくとも測定時のバイアス電圧 $V \sim 100$ mV までは V の増加に伴って伝導度も上昇する V 字型の信号が見られる。また、サイズ依存性も図 4.8 のようになっている。以上の結果から、 $V_m \sim 350$ mV を印加するとコンタクト内部まで十分高濃度に水素化できたと結論付けることができる。

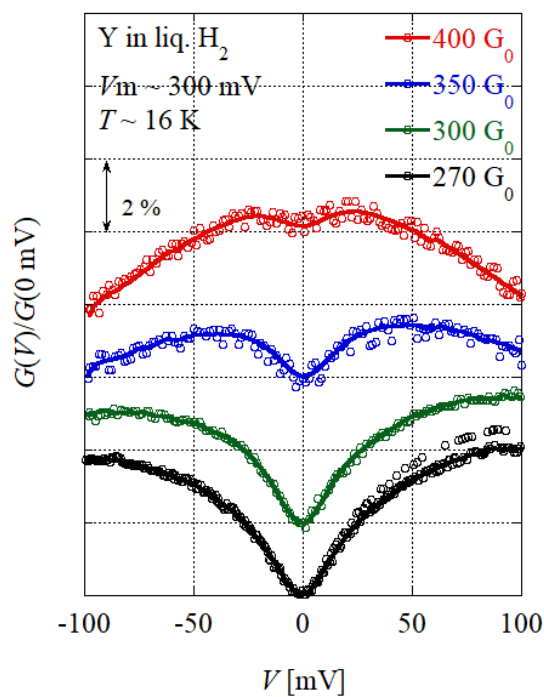


図 4.6 液体水素中で 300 mV 印加後に測定した Y ナノコンタクトの dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性。

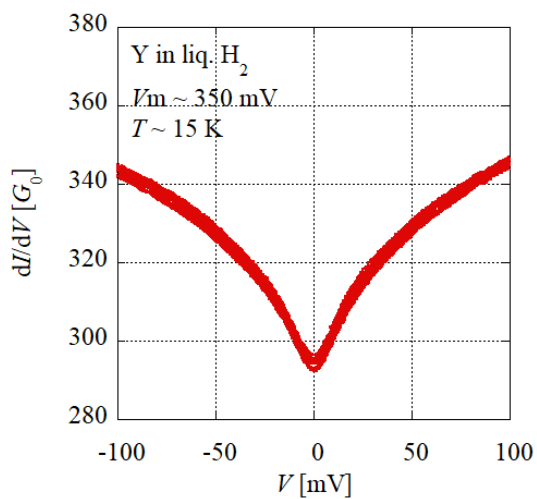


図 4.7 液体水素中で 350mV 印加後に測定した Y ナノコンタクトの dI/dV 信号。

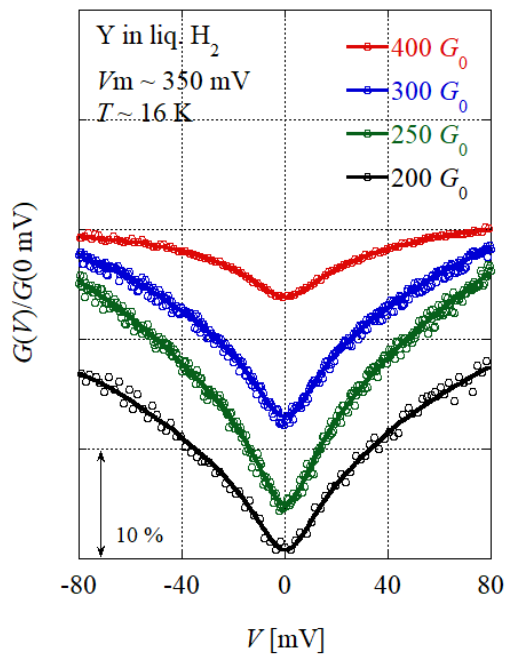


図 4.8 液体水素中で 350mV 印加後に測定した Y ナノコンタクトの dI/dV 信号のサイズ依存性。

4.4 低温で生成した Y 水素化物ナノコンタクトの電気伝導特性

図 4.8 に示すように、液体水素中で $V_m \sim 350$ mV を印加した Y ナノコンタクトは全てのコンタクトサイズで V 字型信号へと変化している。この結果から、十分高濃度に水素化した Y ナノコンタクト(Y 水素化物ナノコンタクト)を作製できたと結論付けられる。次にこの試料の低温での電子状態を調べた。まずサンプルセル内の液体水素を排気し、その後に装置を He ベッセル最下部まで下降させて 1K ポットを稼働させることで、より低温部における電気伝導測定を行った。このとき、 $T \sim 16$ K という低温であるためコンタクト内から水素が脱離することはないと考えられる。そのような状況下で測定した Y 水素化物ナノコンタクトの温度依存性を図 4.9 に示す。なお、異なる温度でのゼロバイアスディップの変化を比較するため、結果は $V \sim 30$ mV の微分伝導度 $G(30$ mV) の値で規格化してある。便宜上、以降は V 字型信号について、 $G(30$ mV) の値をコンタクトサイズとして定義する。

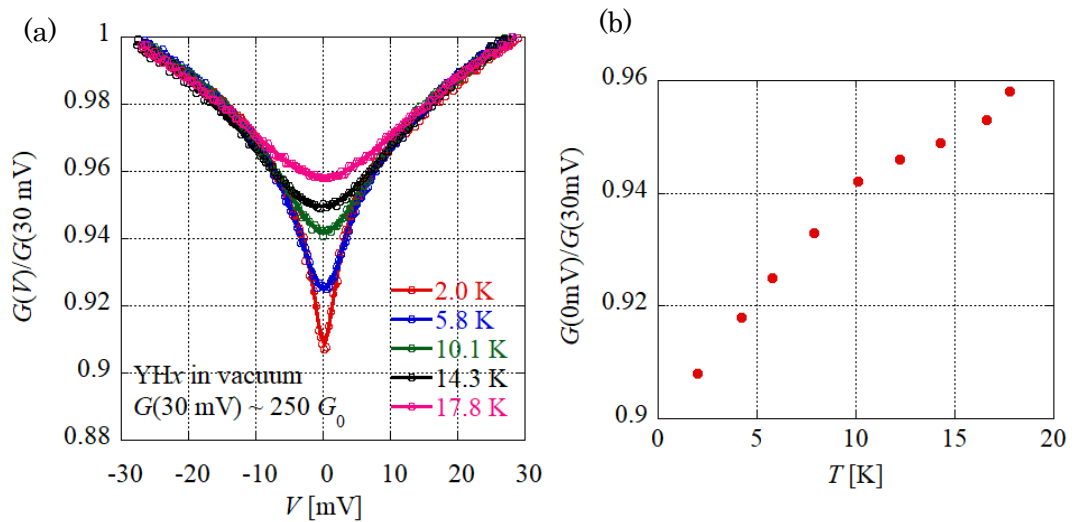


図 4.9 低温で作成した Y 水素化物ナノコンタクトの $G(30 \text{ mV}) \sim 250 G_0$ における (a) dI/dV 信号および (b) $G(0 \text{ mV})$ の温度依存性。

図 4.9(a) に示す通り測定時のバイアス電圧 $V > 15$ mV では測定を行った全ての温度で dI/dV 信号は一致している。一方、 $V < 15$ mV では各信号には大きな変化が現れ、ゼロバイアス付近では低温になるにつれディップが深くなることから分かる。ゼロバイアスにおける伝導度 $G(0 \text{ mV})$ を温度 T に対してプロットすると、図 4.9 (b) のように T に比例して増加する傾向が見られる。このように温度 T やバイアス電圧 V が増加すると伝導度も増加するという振る舞いは、ナノコンタクトが絶縁体的な電子状態であることを示唆する。実際、本実験で得られた結果は、エネルギーギャップが存在する別の物質を用いたトンネル接合または点接合分光実験の結果 [55–59] と類似している。したがって、 dI/dV 信号が上に凸型から V 字型

へと変化したのは、Y ナノコンタクトが高濃度に水素化したことによる M—I 転移に起因する可能性が高い。

図 4.10 は、コンタクトサイズを小さくして図 4.9 と同様に温度依存性を測定した結果である。 $G(30\text{ mV}) \sim 250 G_0$ のときに比べ、 T に対する $G(0\text{ mV})$ の変化率が大きくなっていることが分かる。この結果も、コンタクトサイズの小さい場合では水素濃度が高い表面の影響が強くなるため、M—I 転移が進行しエネルギーギャップが大きくなったためであると考えられる。この結果は 1.5.3 節で示した Huiberts らの電気抵抗率の結果 [32] と矛盾しない。

ただし、 $G(30\text{ mV})$ の値が同じでも T に対する $G(0\text{ mV})$ の変化率は測定ごとに異なるということには注意する必要がある。これは、コンタクト両端に高電圧を印加してコンタクト内部まで十分水素化しても、局所的な水素濃度には多少むらがあるためだと考えられる。図 4.8 において、ゼロバイアス近傍の dI/dV の上昇率に違いがあるのも同じ理由で説明できる。

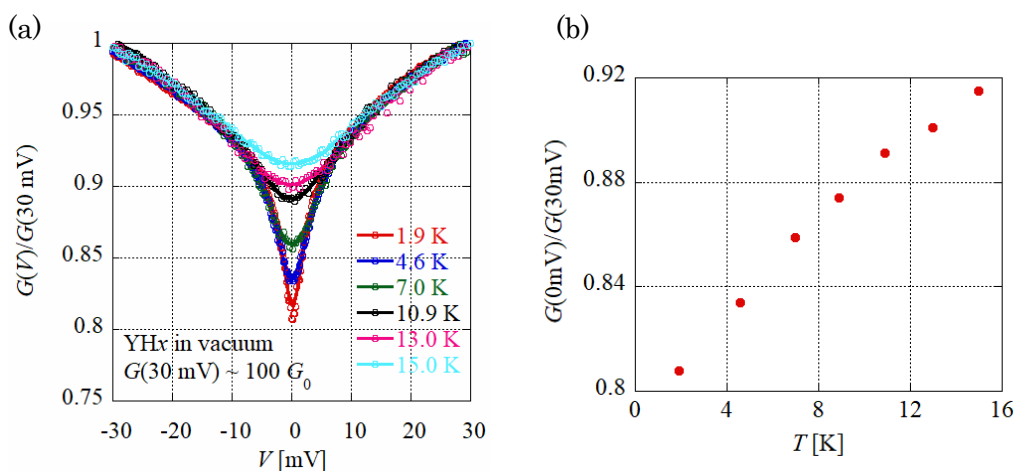


図 4.10 低温で作成した Y 水素化物ナノコンタクトの $G(30\text{ mV}) \sim 100 G_0$ における (a) dI/dV 信号および (b) $G(0\text{ mV})$ の温度依存性。

図 4.11 に、異なるサンプルを用いて作製した Y 水素化物ナノコンタクトにおける、異なるコンタクトサイズでの温度依存性を示す。水素化物作製の手順は 4.2 節と同様である。やはり $G(0\text{ mV})$ が低温になるにつれ減少しており、その温度の変化率はコンタクトサイズが小さくなるほど増加する傾向が見られる。その様子はゼロバイアス伝導度 $G(0\text{ mV})$ の温度依存性を示した図 4.12 を見れば明らかである。なお図 4.12 は、図 4.9—図 4.11 において得られた $G(0\text{ mV})$ の温度依存性を同一の図にプロットしている。図 4.9、図 4.10 の結果をサンプル #1、図 4.11 の結果をサンプル #2 としている。

図 4.12 に示す実線及び点線は、 $G(0 \text{ mV})$ が温度に比例すると仮定して線形フィッティングを行った結果である。図 4.11 に記載していないが、コンタクトサイズが最も大きい $800 G_0$ では、変化率 $(dG(0 \text{ mV})/dT)/G(30 \text{ mV})$ （今後 dG_n/dT と記す）すなわち傾きが $1.45 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ である。一方、最も小さいコンタクトサイズである $20 G_0$ では $8.48 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ にまで達する。ただし、異なるサンプル間だとコンタクトサイズと dG_n/dT との関係が一様になっていない。これは前述したように水素濃度に局所的なむらがあるためと考えられる。

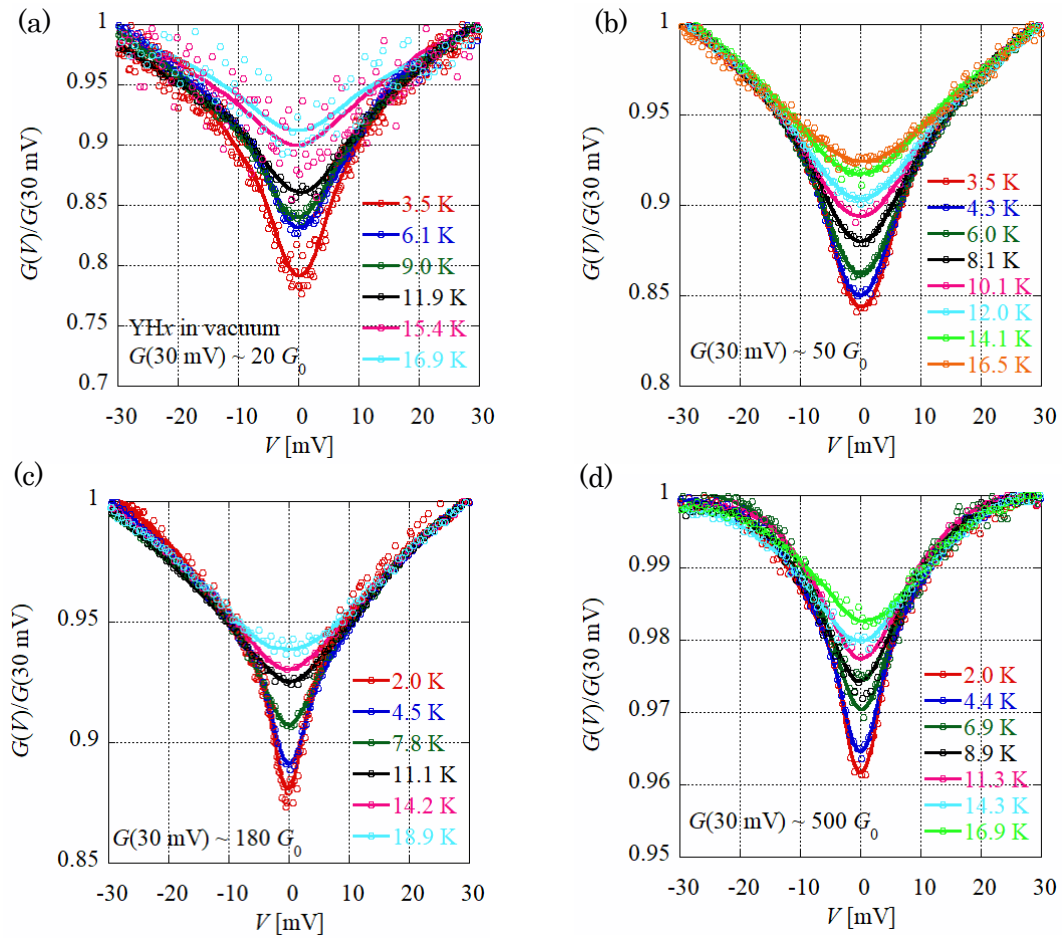


図 4.11 異なる Y 水素化物サンプルを用いた場合の dI/dV 信号の温度依存性。
 $G(30 \text{ mV})$ はそれぞれ (a) $20 G_0$, (b) $50 G_0$, (c) $180 G_0$, (d) $500 G_0$ 。

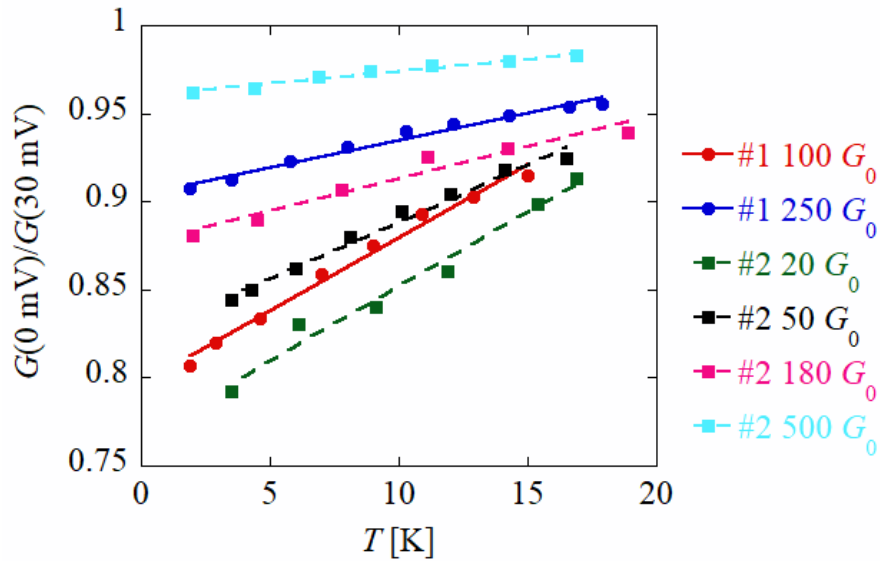


図 4.12 低温で作成した Y 水素化物ナノコンタクトの温度 T に対するゼロバイアス伝導度 $G(0\text{ mV})$ の変化。サンプル #1 (図 4.9, 4.10) の結果は丸、サンプル #2 (図 4.11) の結果は四角で示している。また、サンプル #1 については実線で、サンプル #2 については破線で線形フィッティングしている。

4.5 ガス吸蔵法で生成した Y 水素化物の点接合分光実験

4.2 節では、液体水素中に浸した Y ナノコンタクトに対し最大で $V_m \sim 350\text{ mV}$ を印加することで dI/dV 信号が大きく変化することを示した。そして、この変化は Y ナノコンタクトが十分高濃度に水素化したことに起因すると説明した。しかし、これが本当に YH_3 への相転移によって生じる M-I 転移に起因するか否か確認する必要がある。例えば、結晶構造の不完全性のため生じる二準位系の存在は、図 4.9–図 4.11 のような V 字型信号の原因となりうる。そこで本節ではこの問題を検討するために、Y-H 系の吸蔵温度–圧力相図 [60] をもとに水素濃度 $x = \text{H/Y}$ を決定した上で、ガス吸蔵法により Y 水素化物 (YH_x) コンタクトを作製し、その試料を用いて測定を行った結果について説明する。

実験結果を図 4.13 に示す。測定は室温で行っているため、電子の平均自由行程は著しく短くなっていると考えられ、もはやフォノンスpektrルの分光は不可能である。しかし、コンタクト部が金属相のままであれば、コンタクトを通過する電子は熱励起したフォノンに散乱されるため、測定時に印加するバイアス電圧 V が増加するにつれて伝導度が減少していくと予想される。図 4.13 (a), (b) に示すように $x \leq 2$ の相における測定では、先述のようにバイアス電圧 V の増加とともに伝導度が減少していく上に凸型の信号を示す。

一方で、 $x \sim 3$ の相における測定では図 4.13 (c), (d) のように下に凸の形状へと変化していることが分かる。もちろん、水素ガス加圧時にコンタクトは破断していない (コンタクト破

断面が露出し、酸化されてしまうと dI/dV 信号は下に凸の形状になりうる)。このように、ちょうど YH_2 相から YH_3 相への転移の前後で信号形状に変化が現れており、これらの結果から、低温水素吸蔵させた Y ナノコンタクトで見られた電気伝導特性変化も、水素濃度が 3 に近づくことで起こる M-I 転移に起因すると考えるのが妥当である。

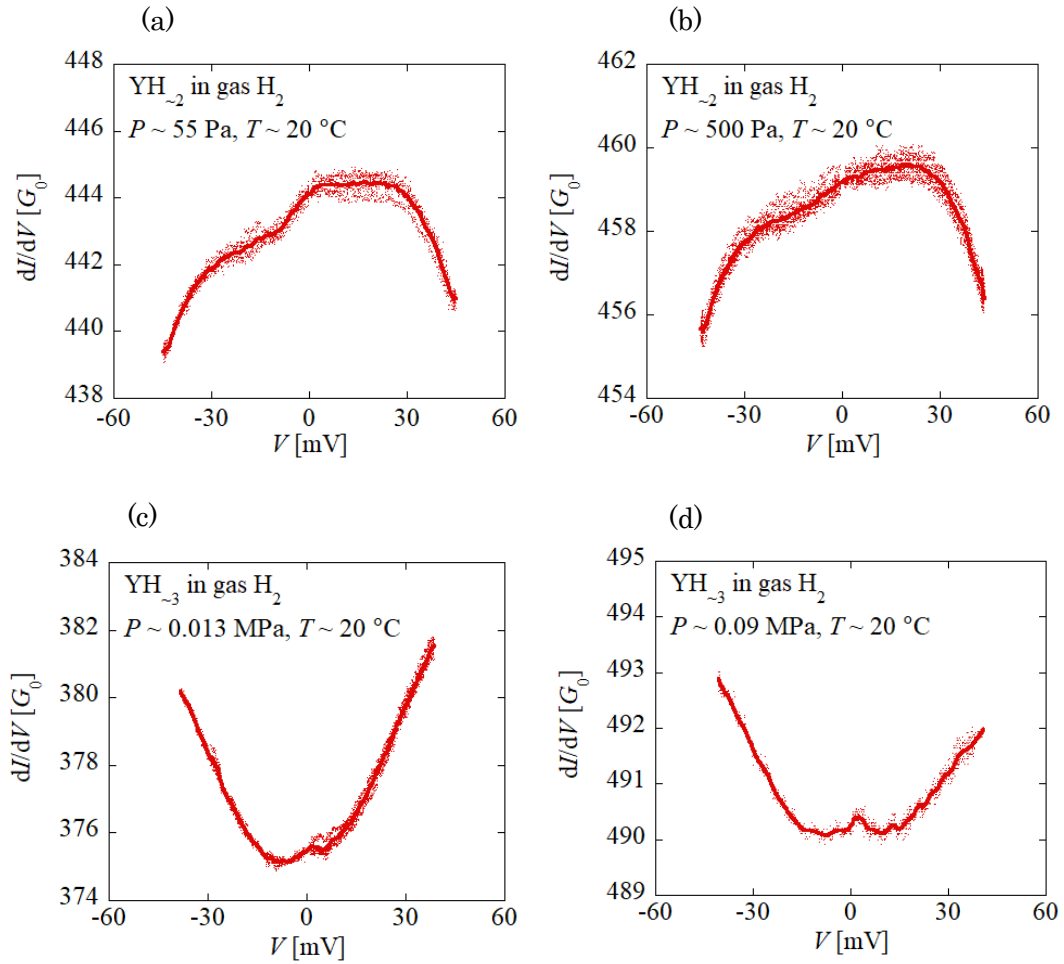


図 4.13 ガス吸蔵法により作成した YH_x ナノコンタクトの室温における dI/dV 信号。(a), (b)はそれぞれ水素ガス圧 P が 55 Pa および 500 Pa で、PCT 曲線より水素濃度は $x \sim 2$ と見積もられる。(c), (d)はそれぞれ $P \sim 0.013$ MPa, 0.09 MPa で $x \sim 3$ と見積もられる。

4.6 Y 水素化物ナノコンタクトにおける V 字型 dI/dV 信号の起源

最後に、高濃度に水素化した Y ナノコンタクト($x \sim 3$ 相)で見られる dI/dV 信号のゼロバイアス近傍のディップ構造の起源について議論する。図 4.7 に示すようにディップ構造は測定時のバイアス電圧 $V \sim 100$ mV まではっきり見えている。これは電圧印加とともに電気伝導度が上昇していることを示しており、高濃度 Y ナノコンタクトが絶縁体的な電気伝導特性を持つことを示している。一方、光学測定では ~ 1 eV 程度のバンドギャップが報告されている [10]。以上からわかるように、本電気伝導度測定から予想されるエネルギーギャップは、光学測定で得られた実験値よりはるかに小さい。この食い違いの原因として、電気伝導測定がナノコンタクトで行われていることが考えられる。MCBJ 法で作製したナノコンタクトでは、2 つのナノ電極間の距離とコンタクト径は同程度になるため、今回の測定で用いた電極間の距離は数 nm 程度と予想される。また高濃度水素化物はナノコンタクトの中心部に生成されており、電極はほとんど水素化していないと考えられる。さらに、電圧印加により水素吸蔵したナノコンタクトでは十分な水素濃度まで達しておらず、 YH_2 相と YH_3 相が共存していることが予想される。したがって、本実験では水素濃度にむらがあるナノコンタクトを用いて電気伝導測定を行っており、その電気伝導はナノメートル幅の絶縁体を挟んで流れるトンネル電流に起因すると考えられ、この影響でバルクに比べてギャップが非常に小さくなっている可能性がある。

4.7 本章のまとめ

液体水素中で Y ナノコンタクトにバイアス電圧を印加することで、高濃度水素化物の生成し、その電気伝導度測定より以下の結果を得た。

1. Y ナノコンタクトの両端に液体水素中で電圧印加すると、 $V_m \sim 250$ mV 以上の電圧印加で dI/dV 信号のゼロバイアス近傍においてディップ構造が出現する。これは高バイアス電圧印加により高濃度 Y 水素化物が生成されたことに起因する。
2. $V_m \sim 350$ mV の電圧を印加することで、 $\sim 400 G_0$ 以下のコンタクト径において一様な水素濃度の試料が得られた。
3. $V_m \sim 350$ mV で作製した高濃度 Y 水素化物ナノコンタクト試料を用いて、ディップ構造の温度変化を調べた。その結果、温度低下とともにゼロバイアス伝導度が大きく低減することがわかった。これは高濃度 Y 水素化物生成によって M-I 転移が出現したため、電気伝導測定において絶縁体的な振る舞いが観測されたためと解釈できる。

第5章 超伝導ジョセフソン接合への水素/重水素吸蔵が引き起こす伝導度異常

前章までは液体水素中に浸した常伝導状態の金属ナノコンタクトに電圧印加することで、ナノコンタクト内部に水素吸蔵を誘起されることを述べた。ナノコンタクト内へ水素が吸蔵そして拡散される際に微分伝導度 dI/dV 、 d^2I/dV^2 特性に変化が引き起こされるため、これら信号を追跡することによって検出が可能になる。

このナノコンタクト内への水素侵入現象をより詳細に検出することを目的として、超伝導状態にある金属ナノコンタクトに注目して実験を行った。さらに本実験は、金属内への水素侵入だけでなく量子計算や高精度計測におけるノイズ問題にも深くかかわってくる [61–64]。現在、実際の量子計算を実行する素子として超伝導ジョセフソン接合を利用したものが主流となっている。一方で、量子コンピュータの実用化に対する難問の 1 つに演算過程における波動関数の重ね合わせ状態(コヒーレンス)の維持がある。コヒーレンスが破壊されると素子のエラー頻出、プログラムの複雑化などの問題が起こる。このコヒーレンスを破壊するノイズの要因として、超伝導量子素子表面に吸着あるいは内部に侵入した原子状水素の作る 2 準位状態や磁気状態が指摘されている [62–64]。水素は金属表面に吸着あるいは内部に侵入し、様々な機材の性能低下を引き起こす要因となってきた。これは、水素が最も存在比の高い元素であるとともに強い量子性や反応性を示すので、熱的運動が抑制される低温でも金属表面で原子に解離後、原子状水素として表面に吸着あるいは内部へ侵入するためである。このように超伝導体に吸着あるいは吸蔵された水素については、信頼性の高いジョセフソン素子の動作を実現する際に深刻な問題を引き起こす可能性がある。

以上のような背景より本研究では、超伝導–常伝導–超伝導(SNS)型ジョセフソン接合に水素を曝露し実験を行った。その結果、水素吸着により超伝導ギャップ以下の電圧域で dI/dV 信号にスパイク状の構造が出現することを見出したので、この結果について述べていく。まず 5.1 節に本実験の概要を記す。そして 5.2 節で、水素中に曝露する前の真空中の Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合の結果を示す。続く 5.3 節で、Nb 製の SNS 型ジョセフソン接合に水素/重水素を吸着することにより dI/dV 信号は大きく変化し、超伝導ギャップ内に多数のスパイク状の異常が出現することを示す。5.4 節では Pb 製の SNS 型ジョセフソン接合に水素を吸着した際にも Nb の場合と同じように dI/dV 信号にスパイク異常が出現することを示す。5.5 節では以上の結果をもとに dI/dV 信号に出現するスパイク信号の起源について考察する。最後に本章のまとめを 5.6 節に記す。

5.1 ジョセフソン接合を利用した水素検出の可能性

ほとんどの単元素超伝導金属は水素化すると、高圧環境でない限り超伝導状態が破壊される。このため水素吸蔵は超伝導特性に大きな影響を及ぼすことが予想される。一方ジョセフソン接合は、高精度測定用の検出素子として広く利用されている [65,66]。以上のような背景より、超伝導ナノコンタクトを流れるジョセフソン電流に注目すれば、水素吸着や吸蔵による母金属の物性のわずかな変化も検出可能になるのではないかと考えた。2.2 節で説明したように、金属ナノコンタクトの dI/dV 特性は電子状態密度に比例するため、サンプルに超伝導体を用いると超伝導ギャップを反映した信号となる。さらに、本実験で利用するナノコンタクトの径は、超伝導コヒーレンス長よりも十分小さいため常伝導状態になっており、SNS 型のジョセフソン接合同様の電気伝導特性を示す。すなわち、ジョセフソン電流や多重 Andreev 反射などに注目することで、数 meV の範囲内で水素由来の信号の検出が可能になると期待される。

実験は超伝導転移温度 $T_c \sim 9.2\text{K}$ を持つ Nb と $T_c \sim 7.2\text{K}$ の Pb に注目して行った。実験手順としては、まずナノコンタクトを $T \sim 20\text{K}$ の低温で作製し、続けて水素中に曝露、その後ナノコンタクトを超伝導転移温度より低温に冷却した際に、ジョセフソン接合を流れる信号にどのような変化が現れるか調べた。

5.2 真空中の SNS ジョセフソン接合の電気伝導特性

本節ではまず水素を曝露する前の SNS 型ジョセフソン接合に流れる電流に関する実験結果を記す。図 5.1 に真空中、 $G_n \sim 700 G_0$ (ただし $G_0 = 2e^2/h$) で測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの I - V 特性および dI/dV 特性の温度依存性を示す。同様に、超伝導 Pb ナノコンタクトの結果についても図 5.2 に示す。ここで、 G_n は超伝導ギャップより大きなバイアス電圧値 $V \sim 5\text{mV}$ における dI/dV の値であり、Sharvin の式よりコンタクト径 d を見積もっている。

ゼロバイアスにおいて、ジョセフソン電流による急激な電流の跳びが見られる。また dI/dV 特性を見ると、図中の矢印で示すように Nb の場合は $T \sim 1.5\text{K}$ で $\pm 1.3\text{mV}$ と $\pm 2.5\text{mV}$ 、Pb の場合は $T \sim 1.7\text{K}$ で $\pm 1.1\text{mV}$ と $\pm 2.2\text{mV}$ 付近においてピークが見られる。これらのピークは、Nb, Pb の超伝導ギャップ $\Delta, 2\Delta$ (Nb の場合は $\Delta \sim 1.5\text{meV}$, Pb の場合は $\Delta \sim 1.3\text{meV}$) 付近で観測されており、温度上昇に伴い低バイアス側へとシフトする。実際、これら 2 つのピークの温度依存性は、図 5.3 (Nb) , 図 5.4 (Pb) に示すように、以下の超伝導ギャップ関数 [67] でフィットできる。

$$\Delta(T) \approx \Delta(0) \tanh \left(1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right) \quad (5.1)$$

ここで、フィッティングパラメータとして用いたゼロ温度における超伝導ギャップ $\Delta(0)$ の値は、バルクの場合よりも小さくなっている。これは、ポイントコンタクト型ジョセフソン接合で見られる特徴で、**local heating** の影響であると考えられる [68,69]。ポイントコンタクト型ジョセフソン接合は、コンタクト部分が常伝導状態になっているので **Andreev** 反射を介して、超伝導準粒子が輸送される。さらに、この準粒子は印加電圧によって加速されるため、コンタクト部分の実効的な温度はバルク電極部よりも高くなる。この効果は **local heating** と呼ばれている [39]。ポイントコンタクト型ジョセフソン接合では、**local heating** の影響が出るため、バルクの超伝導特性との違いが現れたと考えられる。

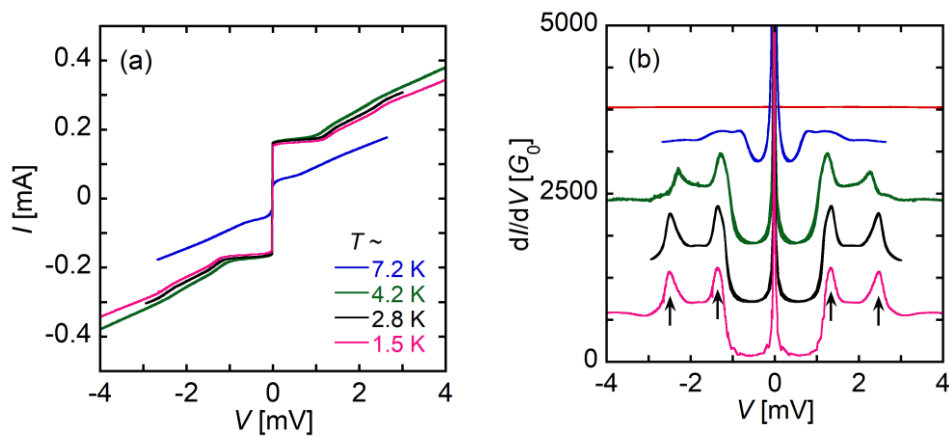


図 5.1 真空中、 $G_n \sim 700 G_0$ における超伝導 Nb ナノコンタクトの(a) I - V 特性および(b) dI/dV 信号の温度依存性。見やすさのため、各プロットは $800 G_0$ ずつシフトしている。

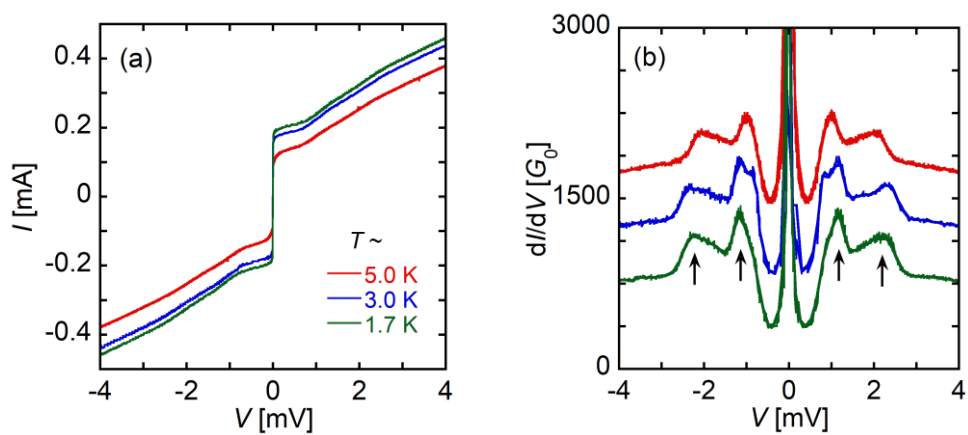


図 5.2 真空中、 $G_n \sim 800 G_0$ における超伝導 Pb ナノコンタクトの(a) I - V 特性および(b) dI/dV 信号の温度依存性。見やすさのため、各プロットは $500 G_0$ ずつシフトしている。

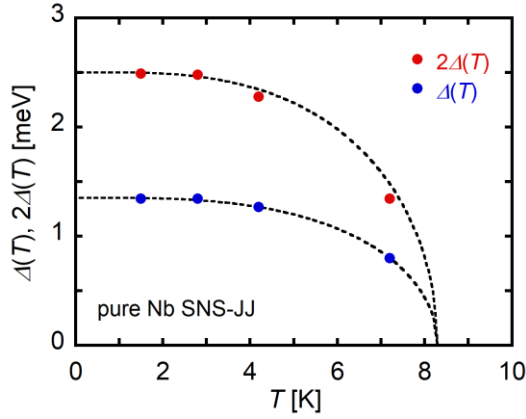


図 5.3 図 5.1 の超伝導 Nb ナノコンタクトの $\Delta, 2\Delta$ ピークの温度依存性。点線は超伝導ギャップ関数(5.1)によるフィッティング。

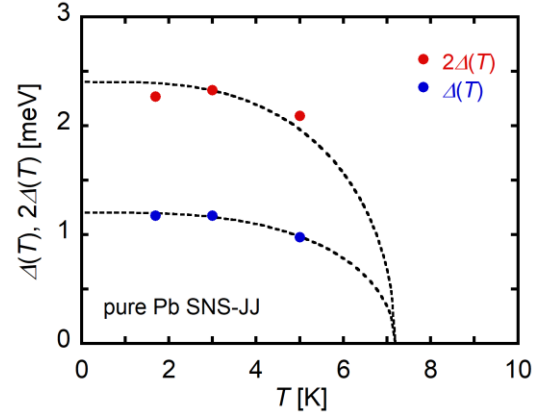


図 5.4 図 5.2 の超伝導 Pb ナノコンタクトの $\Delta, 2\Delta$ ピークの温度依存性。点線は超伝導ギャップ関数(5.1)によるフィッティング。

次に、真空中、 $T \sim 3$ K で測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの I - V 特性および dI/dV 特性のコンタクトサイズ依存性を図 5.5 示す。同様に、超伝導 Pb ナノコンタクトの結果についても図 5.6 に示す。

どのコンタクトサイズにおいても、ジョセフソン電流、Andreev 反射に起因する $\Delta, 2\Delta$ ピークが見られる。ここで、コンタクトサイズの増大とともに 2Δ ピークは低エネルギー側へとシフトすることが分かる。この振る舞いも、先述した local heating の効果と考えられる。コンタクト断面積増加に伴う電流増加によって、実効的な温度が高くなり 2Δ ピークが低エネルギー側へシフトしたものと考えられる。

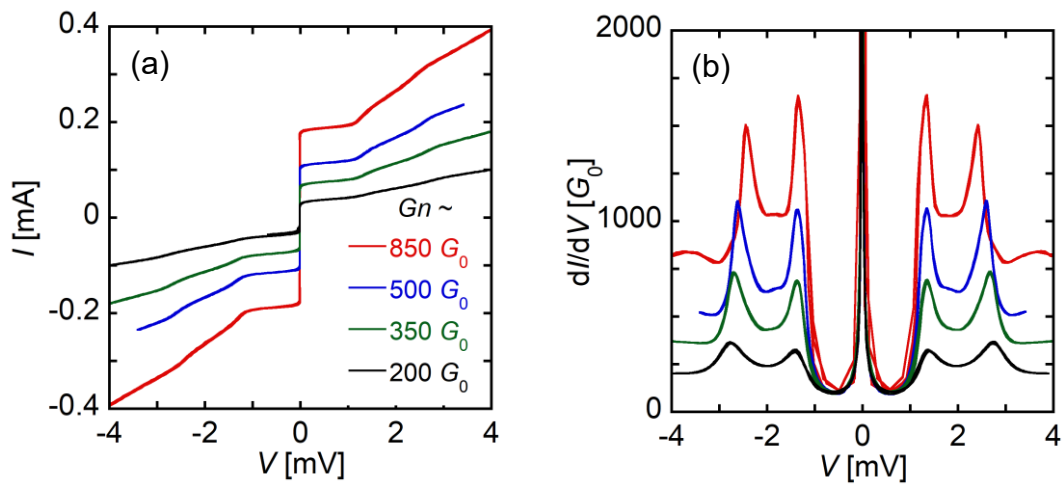


図 5.5 $T \sim 3$ K、真空中における超伝導 Nb ナノコンタクトの(a) I - V 特性および(b) dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性

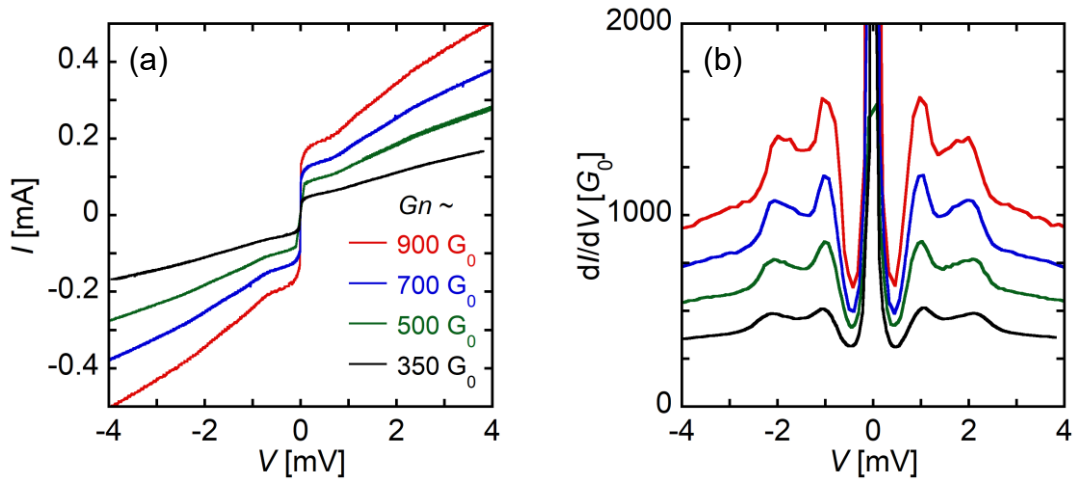


図 5.6 $T \sim 5$ K、真空中における超伝導 Pb ナノコンタクトの(a) I - V 特性および(b) dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性

5.3 水素中に曝露した超伝導 Nb ナノコンタクトの電気伝導特性

次に、超伝導ナノコンタクトを水素中に曝露することにより、水素が I - V 特性, dI/dV 信号に与える影響を調べた。しかし、Nb や Pb の超伝導転移温度は水素の凝固点 ($T \sim 13$ K) よりも低いため、以下のような手順でサンプルを用意した [70]。まず、 $T \sim 20$ K でサンプルセル内に約 0.2 気圧の水素ガスを充満させる。その後、装置を $T \sim 4$ K まで冷却し、MCBJ 法によりナノコンタクトを形成した。このような手順をとることで、サンプルセル壁面やサンプル表面が凝固水素で覆われた状況を準備することが可能であると考えた。図 5.7 は、このときのサンプルの状況を模式的に示したものである。なお、水素中での実験は、5.2 節で示したものと異なるサンプルで行った。

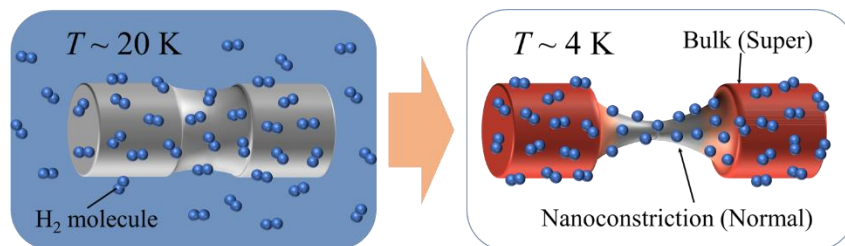


図 5.7 本実験における超伝導ナノコンタクト作成の手順 [70]。まず、左図のように $T \sim 20$ K でサンプルセル内全体を水素ガスで満たした後、右図のようにナノコンタクトを形成している。

5.3.1 $T \sim 4$ K における電気伝導特性

図 5.8 に、 $T \sim 4$ K, $G_n \sim 400 G_0$ ($d \sim 6.7$ nm) において、水素曝露後に測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの I - V 特性および dI/dV 信号を示す。また比較として、図 5.3 に示した、真空中で測定した I - V 特性と dI/dV 特性も示している。なお、 I - V 特性は、比較のため縦軸を電流密度 $j \equiv I/\pi(d/2)^2$ で取り直した。また、 dI/dV 信号は見やすさのため $1000 G_0$ だけシフトしている。

まず I - V 特性を見ると、水素導入後、真空中での結果と比較してジョセフソン電流は大幅に減少したことが分かる。詳細については 5.4 節および第 6 章で後述するが、これは Nb ナノコンタクト内に水素が侵入したため起こったと考えられる。しかし、 I - V 特性の全体的な特徴としては、水素曝露後も大きく変化していない。

これに対して dI/dV 信号を見ると、超伝導ギャップ内の範囲でスパイク状の伝導度ピークが複数出現することが分かる。この伝導度ピークを詳しく見るため、図 5.9(a) に、水素中で測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの dI/dV 信号を正バイアス側のみに拡大して示した。そして、図のように各伝導度ピークに番号を振り、ピークが出現する電圧値との関係を図 5.9(b) のようにプロットした。

各ピークが出現する電圧値は明らかに線形フィットにのっていることが分かる。このプロットは、フィッティング関数の傾きから分かるように、スパイク状の伝導度ピークが ~ 0.1 mV ごとに等間隔で出現していることを示している。この振る舞いは、伝導度のピークが $V = 2\Delta/en$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) で出現する多重 Andreev 反射とは明らかに異なる [71]。

次節以降では、水素導入後に出現したこれらの伝導度ピークが、コンタクトサイズ、温度変化に対してどのような依存性を示すのか詳細を見ていく。

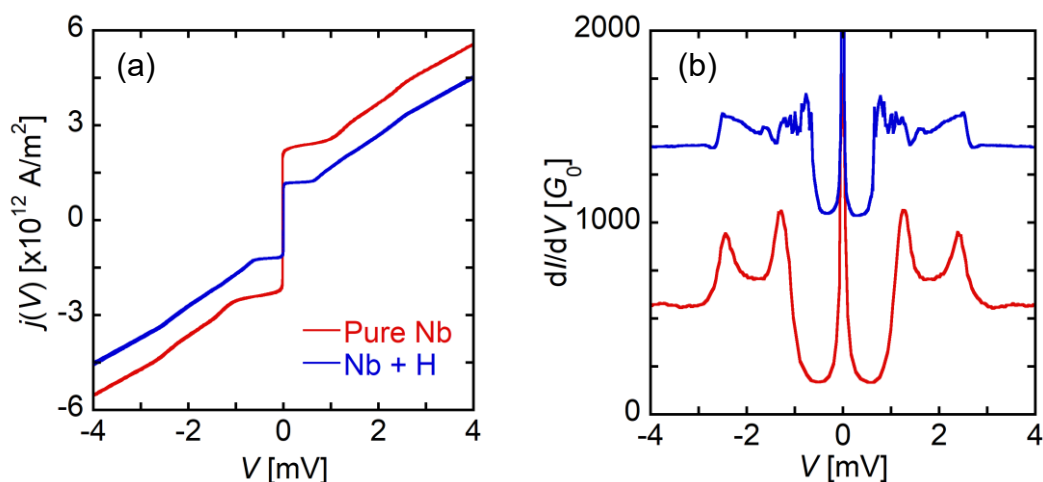


図 5.8 $T \sim 4$ K、真空中および水素中における超伝導 Nb ナノコンタクトの(a) I - V 特性と(b) dI/dV 信号。見やすくするため、 dI/dV 信号は $1000 G_0$ 分だけシフトしている。

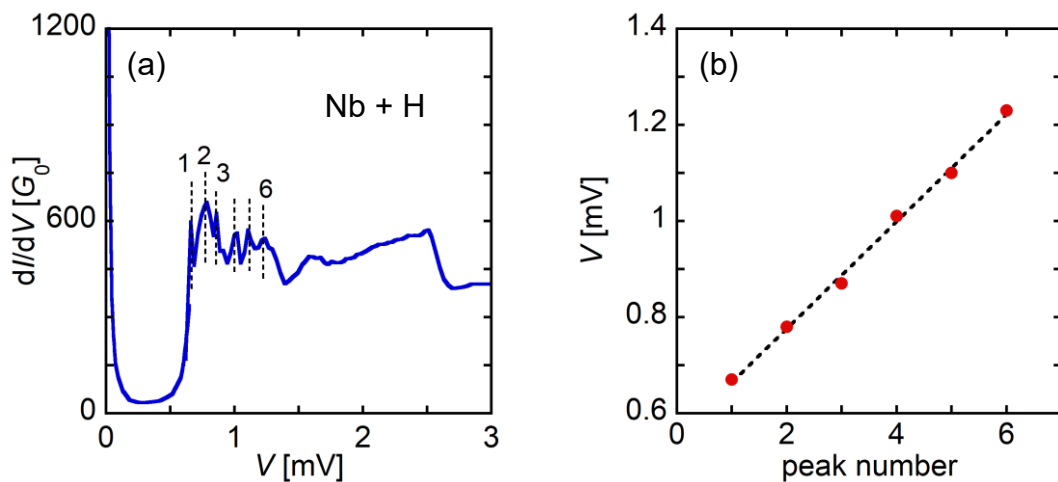


図 5.9 (a) 図 5.8(b)の正バイアス側のみを拡大した図。図内で各伝導度ピークに番号を振っている。(b) 各ピークが出現する電圧値。図の点線は線形フィッティング。直線の傾きは 0.11 mV/div。

5.3.2 コンタクトサイズ依存性

第3章、第4章の実験と同様、ピエゾ素子の伸縮によって超伝導 Nb ナノコンタクトの径を連続的に変化させ、水素中への曝露により出現した伝導度異常のコンタクトサイズ依存性を調べた。その結果を図 5.10 に示す。ここで、コンダクタンス $G(V) = dI/dV$ は G_n で割ることにより規格化し、縦軸をシフトしている。

水素導入後、Andreev 反射によるピークが著しく小さくなっているが、ジョセフソン電流の減衰と同様、コンタクト内に水素が侵入した影響であると考えられる。一方、超伝導ギャップ内のスパイク状ピークは、200 ~ 1000 G_0 の広い範囲でコンタクトサイズを変化させても見られることが分かる。また、それぞれの伝導度ピークが出現する電圧値はコンタクトサイズに依存しない。以上の振る舞いから、このスパイク状の伝導度ピークは単なるノイズや局所的な欠陥が起源ではなく、超伝導ナノコンタクトを水素吸着したことで現れる本質的な特徴であると考えられる。

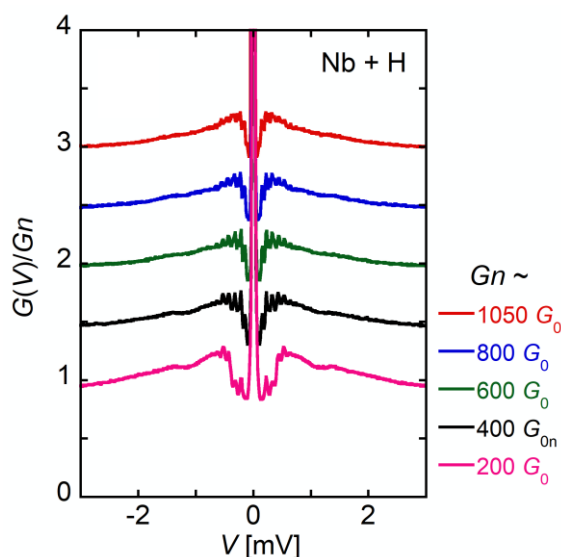


図 5.10 水素中に曝露した超伝導 Nb ナノコンタクトについて、 $T \sim 4$ K、異なるコンタクトサイズで測定した dI/dV 信号。コンダクタンス $G(V)$ は G_n の値で規格化し、縦軸をシフトしている。

5.3.3 温度依存性

次に、伝導度ピークの起源を調べるために、 dI/dV 信号の温度依存性に着目した。図 5.11 は、水素曝露後に異なる温度で測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの dI/dV 信号である。各データは $500 G_0$ ごとにシフトしてプロットした。

まず、図中の矢印で示した $2I$ ピークを見てみると、温度上昇とともにゼロバイアス側へとシフトしていく。この $2I$ ピークの温度依存性を図 5.11(b) に示す。点線で示した超伝導ギャップ関数(5.11)によくフィットすることが分かる。

一方、水素導入後に出現したスパイク状ピークは、温度上昇とともに出現する範囲が低バイアス領域になっていくものの、ガイドラインで示すように、個々のピークはシフトしないように見える。このことから、これらのスパイク状ピークは、超伝導ギャップが関与する現象ではないと考えられる。しかしながら、超伝導転移温度 T_c 以上では、ジョセフソン電流によるゼロバイアス伝導度の跳びと多重 Andreev 反射による $2I$ ピークはもちろんのこと、水素吸着により出現したと考えられるスパイク状ピークも消失している。したがって、スパイク状伝導度ピークの起源は、本質的に超伝導性が関与する現象であると考えられる。

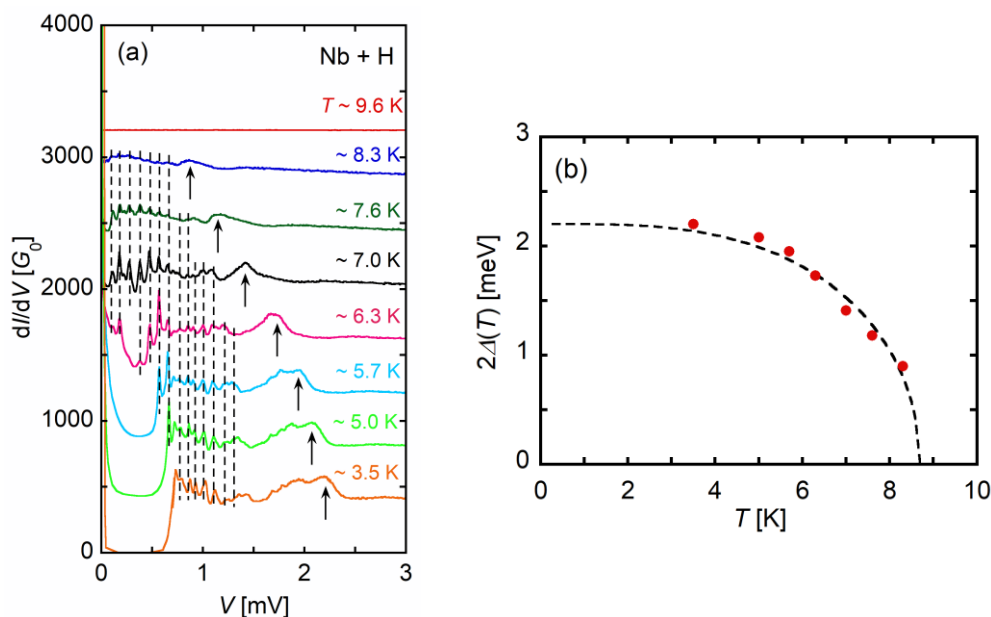


図 5.11 (a) 水素中で測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの dI/dV 信号の温度依存性。矢印は 2Δ を反映したピークを示している。また、点線はガイドラインであり、個々のピークがシフトしていないことを示している。(b) 2Δ ピークの温度依存性。点線は超伝導ギャップ関数のフィッティング。

5.3.4 重水素を暴露した場合の電気伝導特性

水素導入後に出現した伝導度ピークが水素の量子効果を起源とするならば、水素の同位体である重水素を用いて同様の実験を行うことにより、同様の現象が観測されると予想される。そこで次に、図 5.7 と同様の実験を重水素についても行い、重水素曝露により超伝導 Nb ナノコンタクトの電気伝導特性がどのように変化するかを調べた。

図 5.12 にその結果を示す。真空中での結果も比較のため示している。水素を曝露した場合と同様、重水素曝露後もジョセフソン電流の減衰及び超伝導ギャップ内のスパイク状ピークの出現が観測された。ここでもギャップ内の伝導度ピークに着目して、図 5.13 に各ピークと出現電圧値との関係をプロットした。

線形フィットによるガイドから分かるように、重水素導入後に出現した伝導度ピークも等エネルギー間隔で出現している。したがって、スパイク状ピークの起源は、水素と重水素で同様のものと考えられる。一方、ピーク間隔は、水素曝露の場合が ~ 0.11 meV、重水素曝露の場合が ~ 0.09 meV となっており、質量の違いによって大きな変化は見られない。このことから、伝導度ピークの出現は、水素あるいは重水素が吸着した際に形成される 2 準位レベル間の水素・重水素のトンネルが起源ではない可能性が高い。もし、これに起因する異常なら、ピーク間隔・強度に明瞭な違いが見られると予想される。

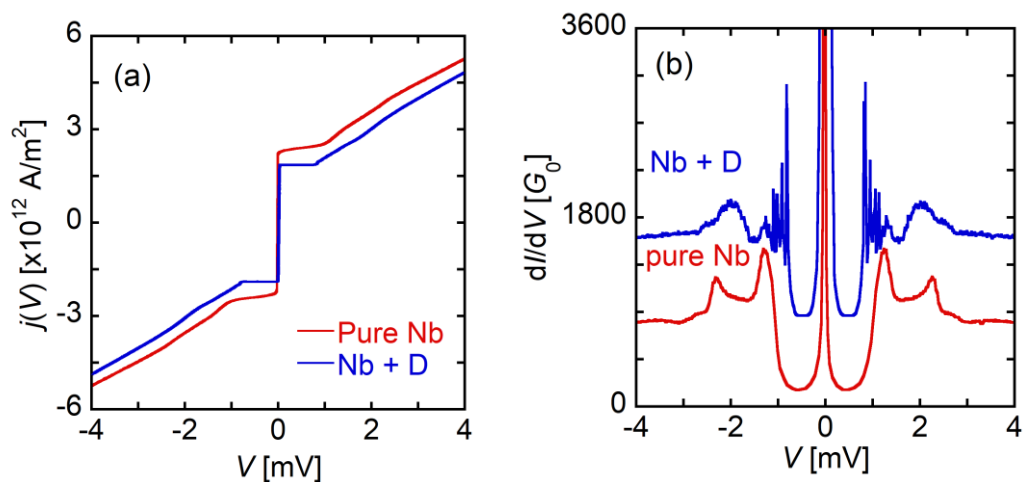


図 5.12 $T \sim 4$ K、真空中および重水素中における超伝導 Nb ナノコンタクトの(a) I - V 特性と(b) dI/dV 信号。見やすくするため、 dI/dV 信号は $1000 G_0$ 分だけシフトしている。

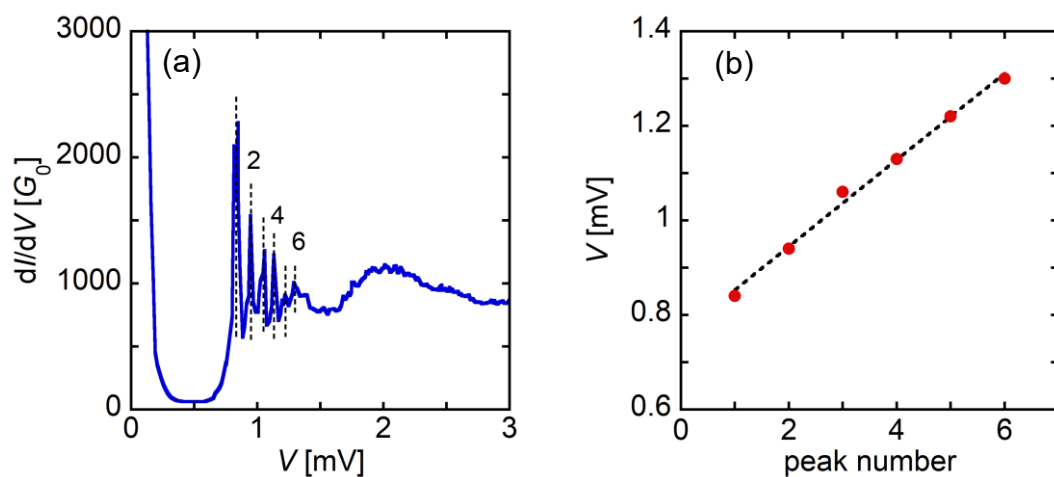


図 5.13 (a) 図 5.12(b)の正バイアス側のみを拡大した図。図内で各伝導度ピークに番号を振っている。(b) 各ピークが出現する電圧値。図の点線は線形フィッティング。直線の傾きは 0.09 mV/div である。

5.4 超伝導 Pb ナノコンタクトへの水素曝露実験

これまで示したように、Nb 製の SNS 型のジョセフソン接合を水素/重水素中に曝露することにより、等エネルギー間隔で出現し、出現電圧値が温度に依存しない複数の伝導度ピークが観測された。さらに、ピーク間隔も水素と重水素との間で大きな変化が見られなかったことから、伝導度ピークの出現は水素/重水素の異なるサイト間のトンネル移動が起源でない可能性が高いことも分かった。そこで、次は試料金属の違いに着目して、Pb 製の超伝導ナノコンタクトを用いた実験を行った。ここで、Nb と Pb の大きな違いは、水素/重水素の溶解熱である。すなわち、Nb は水素溶解熱が負であるため水素が固溶するが、Pb には水素が侵入できない。したがって、この実験から、水素/重水素導入後に観測された伝導度ピークが水素吸蔵に起因するか否かを検証した。

図 5.14 に $T \sim 4$ K、水素導入後に測定した Pb 製 SNS 型ジョセフソン接合の I - V 特性および dI/dV 信号を示す。比較として、真空中で測定した結果も示した。 I - V 特性を見ると、Nb の場合に見られたような、ジョセフソン電流の大幅な減少は観測されていない。これは、先述したように、Nb と Pb の水素溶解熱の違いによるものだと考えられる。一方 dI/dV 特性を見ると、Nb の場合と同様、水素中に曝露することで超伝導ギャップ内に複数の伝導度ピークが出現したことが分かる。

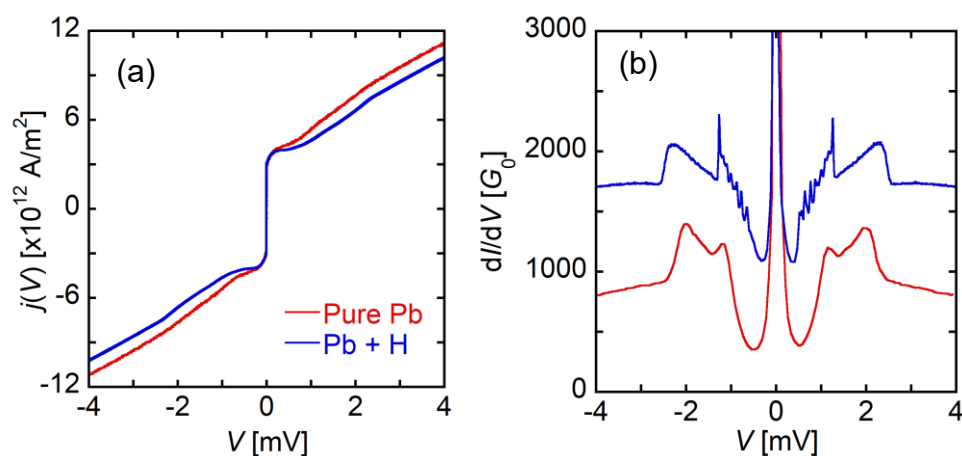


図 5.14 $T \sim 4$ K、真空中および水素中における超伝導 Pb ナノコンタクトの(a) I - V 特性と(b) dI/dV 信号。 dI/dV 信号の縦軸は $800 G_0$ 分だけシフトしている。

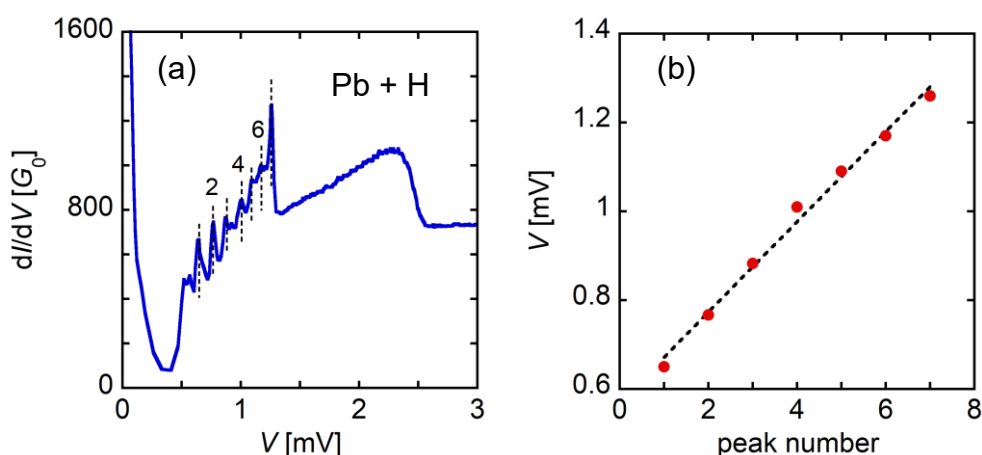


図 5.15 (a) 図 5.14(b)の正バイアス側のみを拡大した図。図内で各伝導度ピークに番号を振っている。(b) 各ピークが出現する電圧値。図の点線は線形フィッティング。直線の傾きは 0.10 mV/div である。

図 5.15 に dI/dV 特性を正バイアス側だけに拡大した図を示す。Nb ナノコンタクト実験で行った場合と同様に、各ピークに番号を振り、出現電圧値との関係をプロットした。やはり、各ピークは $\sim 0.1 \text{ meV}$ の等エネルギー間隔で出現しており、Nb の場合と同様であることが分かる。

これらの伝導度ピークの振る舞いを、Nb の場合と比較するため、コンタクトサイズ依存性および温度依存性の測定を行った。まず、コンタクトサイズ依存性を図 5.16 に示す。Pb には水素が侵入しないため、Andreev 反射に起因する $2I$ のピークがはっきりと見られる。しかし、Nb の場合と同様、超伝導ギャップ内の伝導度ピークは $200\text{-}1000 G_0$ の範囲で観測されており、ピーク出現位置もコンタクトサイズに依存していない。温度依存性についても、図 5.17 に示すように、温度によるピーク間隔の変化は見られない。

以上のように、水素導入後に出現した伝導度ピークは試料金属の種類にも依存しないことが分かる。また、水素吸蔵しない Pb でも観測されることから、伝導度ピークの起源は水素吸着に起因すると考えられる。

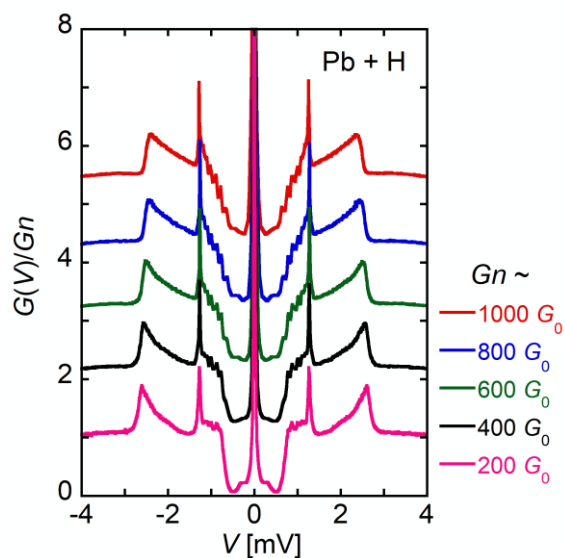


図 5.16 水素中に曝露した超伝導 Pb ナノコンタクトにおいて、 $T \sim 4$ K で測定した dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性。コンダクタンス $G(V)$ は G_n の値で規格化し、縦軸をシフトしている。

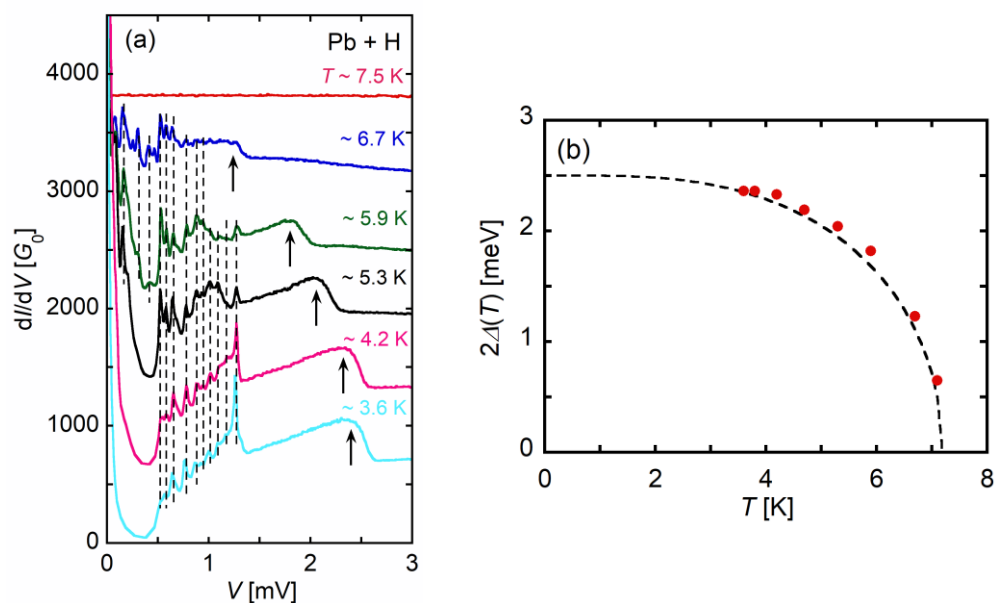


図 5.17 (a) 水素中で測定した超伝導 Pb ナノコンタクトの dI/dV 信号の温度依存性。矢印は 2Δ を反映したピークを示している。また、点線はガイドラインであり、個々のピークがシフトしていないことを示している。(b) 2Δ ピークの温度依存性。点線は超伝導ギャップ関数のフィッティング。

5.5 水素吸着に起因する伝導度ピークの起源について

最後に、観測された結果をもとにスパイク状のピークの起源について考察する。これまでの結果から、隣接するスパイク状ピークの間隔は、水素または重水素を吸着した Nb 製の SNS 型ジョセフソン接合ではほぼ同じであり、温度変化にも依存しない。また、水素吸着した Nb と Pb の間でもほぼ等間隔である。これらの特徴は、伝導度ピークが $V=2\Delta/en$ で出現する Andreev 反射の特徴とは全く異なっている。さらに、水素/重水素を曝露した際の信号に大きな変化がないことから、水素あるいは重水素が吸着することで形成される 2 準位間の水素/重水素トンネルがピークの起源ではないと考えられる。

ここで再び、水素吸着した SNS 型ジョセフソン接合の dI/dV 信号の温度依存性（図 5.11, 図 5.17）に着目する。それぞれのピークは温度変化によりシフトしないが、出現する範囲は低エネルギー側へと変移していく。特に、 $T \leq 6$ K の低温領域では、 dI/dV の急激な減少により低バイアス側でスパイク状ピークは見えず、高バイアス領域 ($V \geq 0.6$ mV) でピークが見え始めるようになる。一方、7 K 以上では、ゼロ付近の低バイアス領域でもピークが明瞭に観測される。ここで、 ~ 7 K はエネルギーに換算すると ~ 0.6 - 0.7 meV である。このことから、スパイク状ピークの出現は ~ 0.6 - 0.7 meV のエネルギーしきい値をこえなければならないことが示唆される。このエネルギーしきい値は、超伝導ナノコンタクト表面上に吸着した水素/重水素に起因すると考えられる。すなわち、表面に吸着した水素/重水素が、ジョセフソン電流と相互作用することにより、低エネルギー状態からエネルギーギャップ ~ 0.7 meV をこえて集団的な励起状態を形成することで、ギャップ内に伝導度ピークが出現したと考えられる。

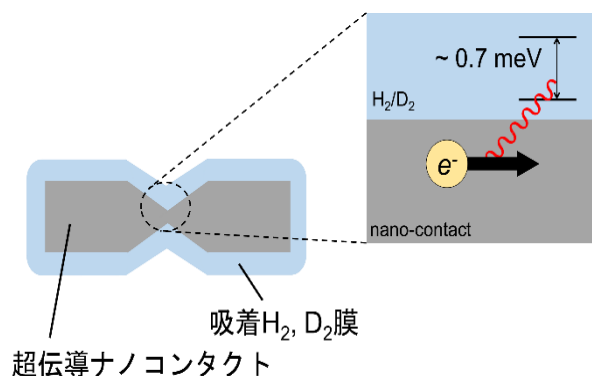


図 5.18 dI/dV 信号で観測されたスパイク状ピークの起源を説明するモデルの模式図。吸着 H_2/D_2 膜に約 0.7 meV のエネルギーギャップを持つ状態があり、熱活性あるいはコンタクト間に電圧が印加されることでエネルギーが注入され、ギャップを越えた励起の生成が可能になる。この吸着水素が超伝導電流と相互作用することにより、集団的励起されることで伝導度ピークが出現する。

そのような集団的励起状態の起源として、コンタクト表面に吸着した数層の H_2 , D_2 凝固膜の存在が挙げられる。実際、ガラス基板に吸着した H_2 , D_2 , HD, Ne の数層の膜において、 $T \sim 6 \text{ K}$ で固体状態と液体状態の間で転移することが、熱活性化モデルで説明されている [72,73]。本実験における SNS 型ジョセフソン接合に吸着した水素/重水素膜でも、同様の転移が起こる可能性がある。膜中の $\text{H}(\text{D})$ 原子や $\text{H}_2(\text{D}_2)$ 分子の間に相互作用により集団励起が形成され、 dI/dV 特性において多くのスパイク状のピークとして検出された可能性があると考えられる (図 5.18)。

5.6 本章のまとめ

Nb および Pb 金属を用いて作製した SNS 型ジョセフソン接合に水素/重水素を曝露した実験を行い、以下の結果を明らかにした。

1. Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合に水素曝露することにより、超伝導ギャップより低エネルギー側の dI/dV 信号に、スパイク状ピークが $\sim 0.11 \text{ mV}$ の間隔で多数出現することが分かった。さらにこのスパイク状ピークは、温度やコンタクトサイズを変化させても、大きく変化しない。
2. 同様に重水素を曝露した場合にもスパイク状ピークが出現することが分かった。その場合のピーク間隔は $\sim 0.09 \text{ mV}$ となり、水素の場合とほぼ同じであることが分かった。この結果より水素あるいは重水素が金属表面に吸着することで形成される 2 準位間の水素/重水素トンネルがピークの起源ではないと考えられる。
3. Pb 製 SNS 型ジョセフソン接合に対する水素曝露実験を行った。その場合も Nb の場合と同様に、 dI/dV 信号にスパイク状ピークが $\sim 0.10 \text{ mV}$ の間隔で多数出現することが分かった。Pb は Nb と異なり水素を金属内部に吸蔵しないことから、スパイク状ピークは表面に吸着した水素/重水素に起因すると考えられる。
4. スパイク状ピークの起源として、表面に吸着した低エネルギー状態の水素/重水素が、ジョセフソン電流と相互作用することにより、集団的に励起されることで多数の伝導度ピークが出現したというモデルを提案した。

第6章 ジョセフソン接合を流れる超伝導電流の測定による水素/重水素吸蔵の高精度検出

前章で、超伝導－常伝導－超伝導(SNS)ジョセフソン接合で観測される dI/dV 信号を測定することで、SNS 接合の表面に吸着した水素/重水素の励起現象を検出できることを示した。この実験を通して、Nb 製 SNS ジョセフソン接合では、水素導入後直ちにジョセフソン電流が減少することが分かった。一方、水素吸蔵しない Pb を用いた場合、ジョセフソン電流の減少は見られなかった。第 5 章で述べたように Nb は水素を吸蔵するが、Pb は水素を吸蔵しない。Nb 製 SNS および Pb 製 SNS ジョセフソン接合で観測されるジョセフソン電流の違いは、接合内部への水素吸蔵の有無によると考えられる。本章ではこの現象をより詳細に追跡し、このジョセフソン電流の減少だけでなく $2I$ ピークのエネルギーシフトから、ジョセフソン接合内部への水素吸蔵現象を高精度に検出できることを示す。

まず 6.1 節では、液体水素中に浸した金属ナノコンタクトを利用した従来の水素吸蔵実験に対する、本実験の特色について述べる。続く 6.2 節で、水素/重水素に曝露した上で Nb 製 SNS ジョセフソン接合に対する最大印加電圧を増加させて行くと、ジョセフソン電流が減少すること、超伝導ギャップに起因する $2I$ ピークが低エネルギー側にシフトすることを示す。そして、水素吸蔵しない Pb を用いた実験結果と対比することで、上記の電気伝導特性の変化が水素/重水素吸蔵によってもたらされることを示す。6.3 節では本実験結果について考察する。液体水素中における金属ナノコンタクトへの水素吸蔵実験と比較して、本実験で見られたジョセフソン電流の減少および $2I$ ピークのシフトは、水素化物相の増加による超伝導の破壊に起因するものであると結論付けた。最後に 6.4 節で本章の総括を行う。

6.1 金属ナノコンタクトを利用した水素吸蔵実験について

1.2 節や 3 章で記したように、液体水素中に浸した常伝導金属ナノコンタクトを利用した低温水素吸蔵実験では、 dI/dV や d^2I/dV^2 信号の変化を調べることによって水素吸蔵現象を検出できる。一方、そのためには $|V| \geq 20$ mV の電圧スイープを行う必要がある。この電圧値は 2.1 節で説明したように、点接合分光法を利用して水素吸蔵や拡散に伴う電子－格子相互作用の変化を検出する場合に、不可欠な電子の加速エネルギーである。つまりナノコンタクトで加速された高エネルギーの電子とフォノンの非弾性散乱を考えると、十分な検出感度を得るためにはフォノンの励起エネルギー以上の電圧印加を行う必要がある。しかし、1.2 節や 3 章に示す dI/dV や d^2I/dV^2 信号を見れば分かるように、より低い電圧印加でも液体水素中から金属ナノコンタクト内への水素吸蔵が進行している可能性もある。

以上のような背景より、より高精度の水素検出を目的に本研究では SNS ジョセフソン接

合に注目した。超伝導体のエネルギーギャップは数 meV 程度であり、これは金属中フォノンの励起エネルギーより 1 桁近く小さい。さらに 5 章で示したように、SNS ジョセフソン接合に水素が吸着すると、超伝導ギャップ内の dI/dV 信号に大きな変化が見られる。このような結果を参考に、本実験では超伝導 SNS ジョセフソン接合内への水素吸蔵現象を I - V 特性、 dI/dV 信号を追跡することで詳細に調べた。

6.2 超伝導ジョセフソン接合への水素/重水素吸蔵実験

5 章で示したようにジョセフソン接合の電気伝導現象に注目すると、ジョセフソン接合に吸着した水素/重水素の励起がサブ meV レベルの精度で検出できる。同様に超伝導ジョセフソン接合への水素吸蔵も、電気伝導測定を通して高精度に検出できるのではないかと考えた。1.2 節や 6.1 節で説明したように、液体水素中に浸した金属ナノコンタクトの両端に 30 mV 以上の電圧を印加すると、ナノコンタクト内部への水素吸蔵による明瞭な信号変化が見られる。そして印加電圧の増加とともに水素吸蔵が促進される。そこで、本実験ではこの電圧印加によるナノコンタクトへの水素吸蔵を、SNS ジョセフソン接合を用いて行う。

実験は 5.3 節で示した水素吸着実験と同じ手順で行う。まず、 $T \sim 20$ K でサンプルセル内に約 0.2 気圧の水素ガスを充満させる。その後、装置を $T \sim 4$ K まで冷却し、MCBJ 法によりナノコンタクトを形成した。このような手順をとることで、サンプルセル壁面やサンプル表面が凝固水素で覆われた状況を準備する。この状況は図 5.7 のように模式的に示される。この $T \sim 4$ K かつコンタクト表面に水素が吸着した状態で、コンタクト両端に一定電圧 V_m を印加して水素吸蔵を誘起する。その後、Nb 超伝導ギャップ ~ 2.5 mV よりわずかに大きい ~ 5 mV の電圧スイープを行い I - V 特性および dI/dV 特性を測定する。このような実験を SNS 超伝導ジョセフソン接合で行い、そこを流れる電流の伝導特性変化より水素吸蔵過程の詳細な測定が可能か検討した。

6.2.1 Nb 製 SNS ジョセフソン接合における低温水素吸蔵実験

本節ではまず、Nb 製 SNS ジョセフソン接合における低温水素吸蔵実験結果について述べる。図 6.1 は、 $T \sim 4$ K で水素中に曝した $G_n \sim 400 G_0$ および $800 G_0$ ($d \sim 6.7$ nm, 9.4 nm) の超伝導 Nb ナノコンタクトに対して、最初にそれぞれ $V_m \sim 15, 40, 60, 70$ mV の電圧を印加し、その後に測定した I - V と dI/dV 信号である。比較として、真空中で測定した pure Nb で観測された SNS 型ジョセフソン接合の結果も併せて示す。なお、 I - V 特性は、比較のため縦軸を電流密度 $j \equiv I/\pi(d/2)^2$ で取り直しており、正バイアスのみに拡大した。また、 dI/dV 信号は見やすくするために $500 G_0$ ずつシフトしている。

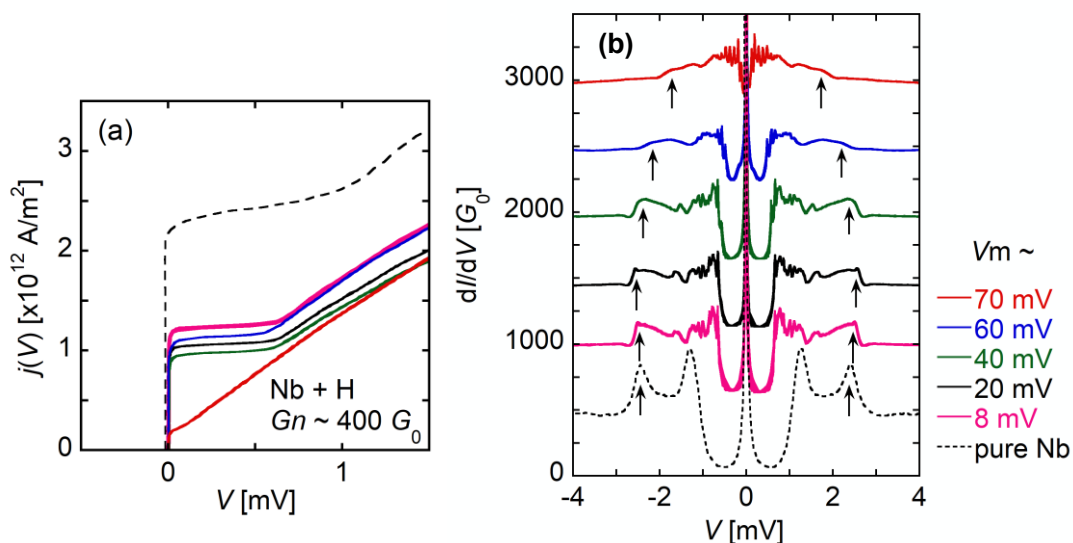


図 6.1 $G_n \sim 400 G_0$ 、水素中で測定した Nb 製 SNS 超伝導ジョセフソン接合の(a) I - V 特性および(b) dI/dV 特性の最大印加電圧依存性。比較として pure Nb の結果を $V_m \sim 0 \text{ mV}$ として示している。 dI/dV 特性の矢印は 2Δ ピークを示している。

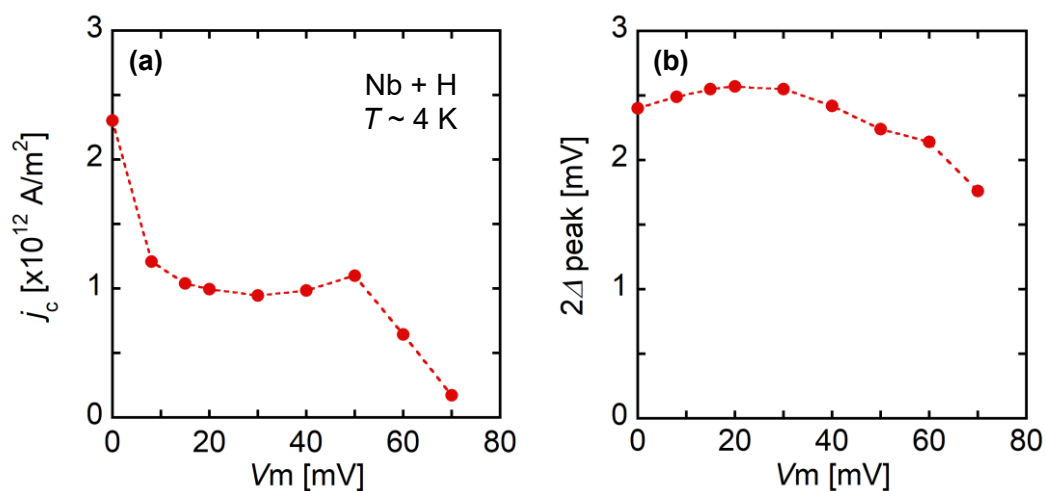


図 6.2 水素中で測定した $G_n \sim 400 G_0$ の Nb 製 SNS 超伝導ジョセフソン接合における (a) j_c および(b) 2Δ の最大印加電圧 V_m 依存性。 pure Nb の結果を $V_m \sim 0 \text{ mV}$ として示している。

最大印加電圧 V_m の増加とともに、ジョセフソン電流 I_c (ジョセフソン電流密度 j_c) は減衰し、超伝導ギャップ 2Δ のピーク (図 6.1(b)の矢印) は低エネルギー側へシフトしていく。この二つの量に着目して、図 6.2 に j_c および 2Δ ピーク位置の V_m の依存性を示す。ただし、

pure Nb の結果は $V_m \sim 0$ mV としてプロットした。pure Nb の場合と比較すると、 j_c は水素中に曝露後、 $V_m = 8$ mV という小さな値にもかかわらず減少する。その後 $V_m \sim 40$ mV 程度まではほぼ一定で $V_m \sim 50$ mV でカスプ状になるように見える。さらに V_m を増加させると j_c の値は小さくなりゼロに近づいていく。また、 2Δ ピーク位置も $V_m \sim 30$ mV を境に、 V_m の増加に伴い低エネルギー側へシフトする。

この最大印加電圧 V_m 依存性の再現性を調べるため、異なるサンプルおよびコンタクトサイズで実験を行った。 $T \sim 4$ K で水素中に曝した $G_n \sim 750 G_0$ ($d \sim 9.3$ nm) の超伝導 Nb ナノコンタクトに対して、最初にそれぞれ $V_m \sim 15, 30, 40, 50, 60, 70$ mV の電圧を印加後に測定した I - V 特性と dI/dV 信号を図 6.3 に示す。先ほどと同様、 j_c および 2Δ の V_m 依存性を図 6.4 に示す。なお、 $G_n \sim 400 G_0$ のときの結果と比較するため、図 6.2 の結果も共に示した。

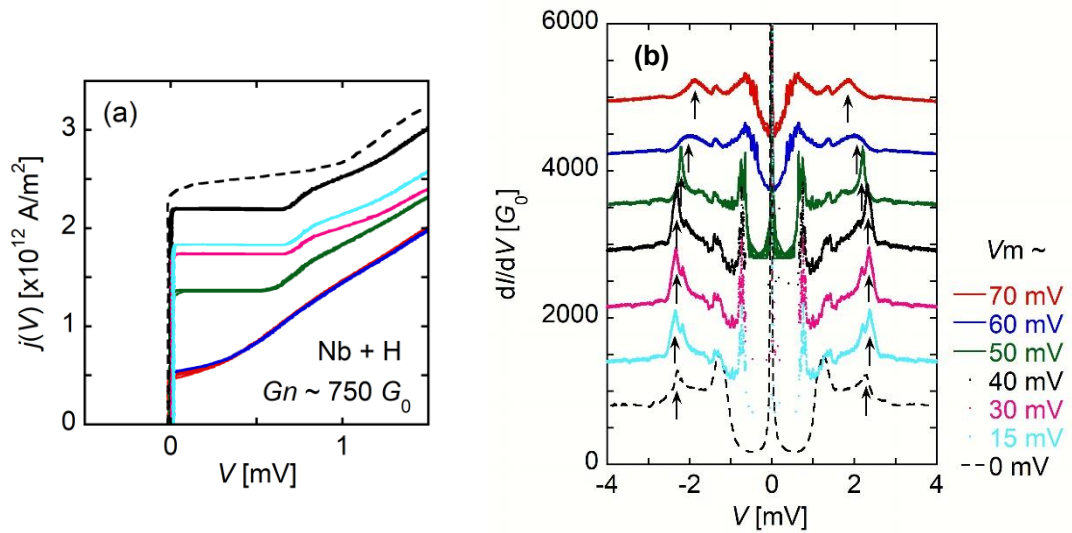


図 6.3 $G_n \sim 750 G_0$ 、水素中で測定した Nb 製 SNS 超伝導ジョセフソン接合の(a) I - V 特性および(b) dI/dV 信号の最大印加電圧依存性。比較として pure Nb の結果を $V_m \sim 0$ mV として示している。 dI/dV 特性の矢印は 2Δ ピークを示している。

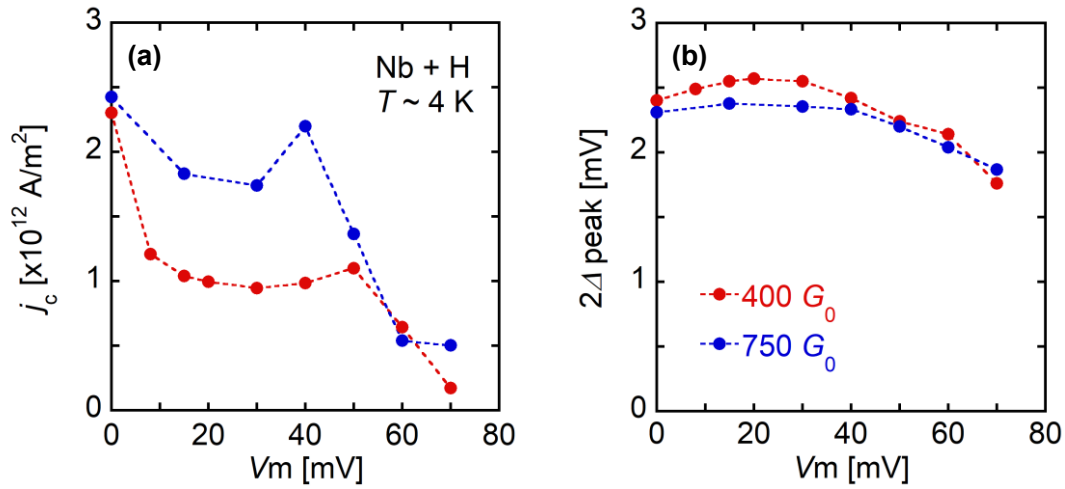


図 6.4 水素中で測定した $G_n \sim 750 G_0$ の Nb 製 SNS 超伝導ジョセフソン接合における (a) j_c および (b) 2Δ の最大印加電圧 V_m 依存性。pure Nb の結果を $V_m \sim 0$ mV として示している。さらに、比較として図 6.2 に示した $G_n \sim 400 G_0$ の結果も示している。

異なるコンタクトサイズにおいても、水素導入後直ちに j_c が減少し $V_m \geq 40$ mV で j_c の減少および 2Δ ピークの低エネルギー側へのシフトが見られる。また、 j_c , 2Δ が大幅に変化し始める V_m の値はやや異なるが、おおよそ 40 ~ 50 mV 程度であることが分かる。また、 $V_m \sim 40$ -50 mV において j_c にカスプが見えるが、これが本質的なものか MCBJ 法により作製したことによるコンタクト構造の乱れによるものか、更なる検証が必要と思われる。さらに 2 つサンプル間の実験結果の差についても、コンタクト構造の違いに起因すると考えられる。なお、40 ~ 50 mV という電圧値は、液体水素に浸した金属ナノコンタクトに電圧印加した際に水素吸蔵が急激に進行する電圧値とほぼ同じ値である [8]。このことから、40 ~ 50 mV 近傍の j_c の減少および 2Δ ピークのシフトはジョセフソン接合内部への水素吸蔵に起因することを強く示唆する。

6.2.2 Pb 製 SNS ジョセフソン接合による検証

実際に、これらの振る舞いが水素吸蔵に起因するのか調べるために、水素を吸蔵しない Pb 製の SNS ジョセフソン接合を用いて同様の実験を行った。その結果を図 6.5 に示す。また、それらの実験から得られた j_c および 2Δ ピーク位置の V_m 依存性を図 6.6 に示す。Pb の場合、Nb 製 SNS ジョセフソン接合で見られたような、 V_m 増加に伴う j_c の減少も 2Δ ピーク位置の低エネルギー側へのシフトも見られない。

以上の結果は、最大印加電圧 V_m の増加によって Nb ナノコンタクトへの水素吸蔵が促進され、ジョセフソン電流の減少および 2Δ ピークのシフトが起こったことを示唆している。Pb の場合は水素が侵入できないため、これらの変化が見られなかったと考えられる。

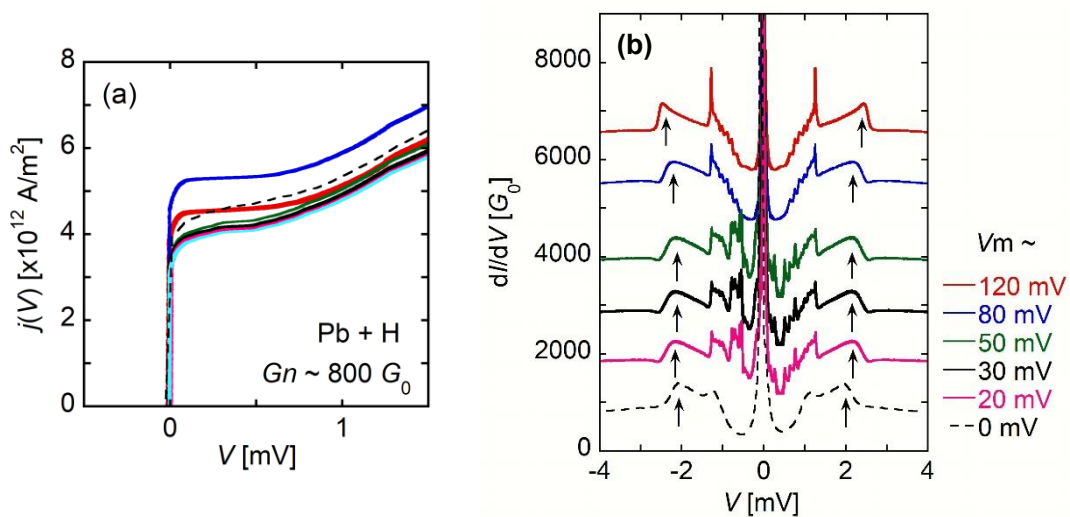


図 6.5 $G_n \sim 800 G_0$ 、水素中で測定した Pb 製 SNS 超伝導ジョセフソン接合の(a) I - V 特性および(b) dI/dV 信号の最大印加電圧依存性。比較として pure Pb の結果を $V_m \sim 0 \text{ mV}$ として示している。 dI/dV 特性の矢印は 2Δ ピークを示している。

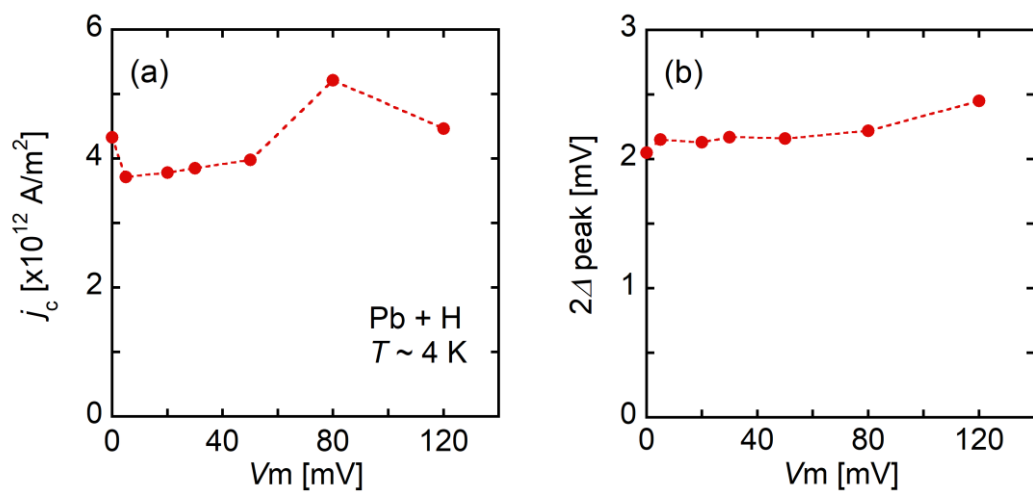


図 6.6 水素中で測定した $G_n \sim 800 G_0$ の超伝導 Pb ナノコンタクトにおける(a) j_c および(b) 2Δ の最大印加電圧 V_m 依存性。pure Pb の結果を $V_m \sim 0 \text{ mV}$ として示している。

6.2.3 Nb 製 SNS ジョセフソン接合への重水素吸蔵

次に、同様の実験を重水素についても行った。コンタクト内の拡散現象のように、吸蔵においても質量の違いによって異なる振る舞いが現れるかを調べた。

図 6.7 は、 $T \sim 4 \text{ K}$ で重水素中に曝した $G_n \sim 800 G_0$ の Nb 製 SNS ジョセフソン接合に対して、最初に V_m を $\sim 8, 20, 40, 60, 70 \text{ mV}$ の電圧を印加後に測定した I - V 特性と dI/dV 信号である。比較として、真空中で測定した pure Nb ナノコンタクトの結果も示す。 dI/dV 信号は見やすくするために $500 G_0$ ずつシフトしている。また、 j_c の大きさおよび $2I$ ピーク位置の最大印加電圧 V_m 依存性を図 6.8 に示す。水素導入時の結果と比較するため、図 6.2 も併せて示す。

まず、 I - V 特性に注目すると、水素で見られたように、重水素の場合も $V_m \leq 10 \text{ mV}$ の電圧印加で j_c は直ちに減少する。さらに $V_m \sim 40 \text{ mV}$ 程度まで j_c はほぼ一定で、その後 V_m の増加とともに j_c の値は小さくなる。また、 $2I$ ピーク位置も V_m が $30 \sim 40 \text{ mV}$ 以上に増加すると低エネルギー側へシフトする。水素が吸蔵される場合に比べて、重水素吸蔵の方が、全体的に j_c の減少が大きい。一方、 j_c や $2I$ 位置が大きく変化する V_m は、どちらが吸蔵される場合も $\sim 40\text{--}50 \text{ mV}$ 程度であり差が見られなかった。MCBJ 法により作製した SNS 型ジョセフソン接合の場合、コンタクトごとのばらつきが大きくなりやすい。したがって、これらの差については今後も系統的に調べていく必要がある。

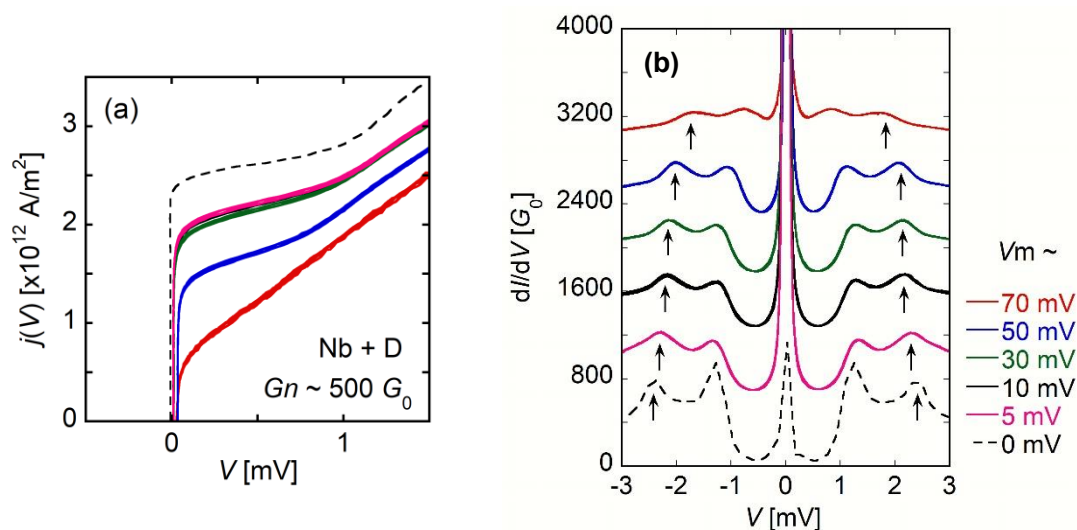


図 6.7 $G_n \sim 500 G_0$ 、水素中で測定した超伝導 Nb ナノコンタクトの(a) I - V 特性および(b) dI/dV 特性の最大印加電圧依存性。比較として pure Nb の結果を $V_m \sim 0 \text{ mV}$ として示している。 dI/dV 特性の矢印は $2I$ ピークを示している。

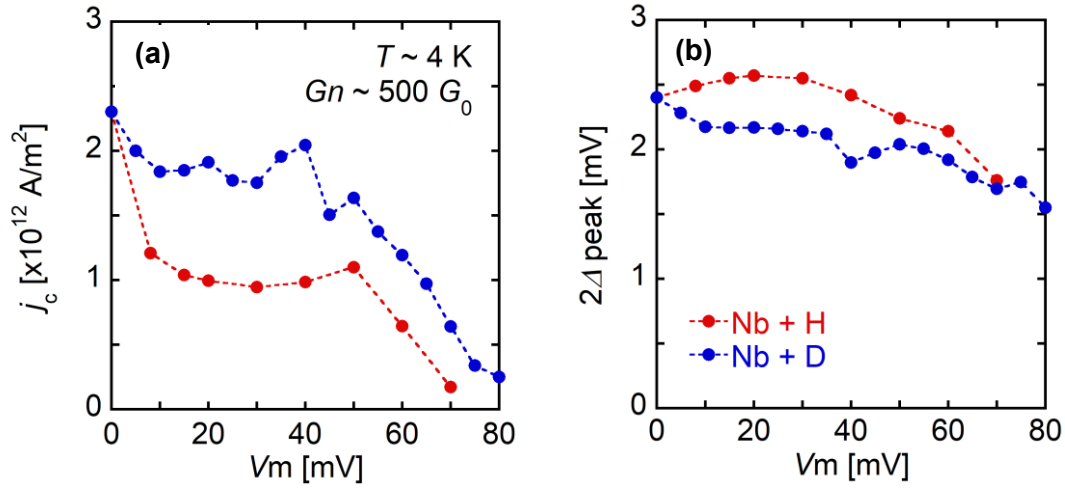


図 6.8 液体重水素中で測定した $G_n \sim 500 G_0$ の Nb 製 SNS 超伝導ジョセフソン接合における(a) j_c および(b) 2Δ の最大印加電圧 V_m 依存性。比較として図 6.2 に示した $G_n \sim 400 G_0$ において実験した液体水素中の結果も示している。

6.3 水素吸蔵による j_c 減少および 2Δ シフトの起源

以上のように、水素/重水素吸着した SNS 型ジョセフソン接合の両端に $V_m \sim 10 \text{ mV}$ 程度のわずかな電圧でも水素/重水素吸蔵が誘起され、ジョセフソン電流 j_c が減少すると考えられる。そして V_m を 40 mV 以上に増加させるとジョセフソン電流 j_c の急激な減少および 2Δ ピークのシフトが起こることが分かった。ここでは、液体水素に浸した常伝導金属ナノコンタクトにおける水素吸蔵実験結果と比較することによって、SNS 型ジョセフソン接合で得られた結果について考察する。

図 6.9 は、液体水素に浸した常伝導 Nb ナノコンタクトに電圧印加し、最大電圧値を大きくした場合の水素吸蔵実験の結果を示している [8]。電圧スイープ幅（最大印加電圧） V_m を増加すると、 $V_m \sim 40 \text{ mV}$ までは dI/dV 信号がブロードになっていくことが分かる。この dI/dV 信号のブロード化は、コンタクト内に水素が侵入したことで電子の平均自由行程が短くなったことに起因すると考えられる。一方、 $V_m \geq 40 \text{ mV}$ では、このブロード化した信号がわずかに先鋭化する。この先鋭化は、次のように Nb ナノコンタクト内を水素化物相が占める割合が増加したことにより説明される。水素濃度が増加すると水素配置がランダムな水素固溶体の相から、周期的な配置を持つ水素化物が支配的な相へ移行する。その結果、電子の平均自由行程が長くなったために信号も先鋭化したと考えられる。

第 5 章で述べたように、SNS 型ジョセフソン接合表面を覆う吸着水素/重水素膜は、わずかなエネルギー注入で凝固相が融解して液化すると考えられる。つまり液体中の実験と同様に、電圧印加による水素/重水素吸蔵が誘起されると予想される。実際に超伝導ジョセフ

ソン接合を用いた水素吸蔵実験において j_c や 2Δ が大きく減少し始める V_m の値は ~ 40 - 50 mV であるが、これは上に述べた常伝導 Nb ナノコンタクト実験の $V_m \geq 40$ mV で出現した水素化物相の影響として説明できる。水素添加した Nb において、水素固溶体相 (α 相) では転移温度 T_c は水素濃度にあまり依存しないのに対し、水素化物相 (例えば β 相) では水素濃度の増加に伴い T_c が減少することが知られている [74]。つまり $V_m \geq 40$ - 50 mV の電圧をジョセフソン接合に印加すると水素化物相が出現するために急激に j_c や 2Δ が減少すると考えられる。以上のことから、水素/重水素中に曝露した SNS 型ジョセフソン接合における j_c の減少および 2Δ ピークのシフトは、電圧印加によってナノコンタクト中に水素化物が生成され、元の Nb の超伝導性が破壊されたことに起因すると考えられる。逆に、 $V_m \leq 40$ mV の電圧印加でも水素吸蔵は進行していたと予想されるが、水素固溶体相が生成されたため j_c や 2Δ への影響は小さかったと考えられる。

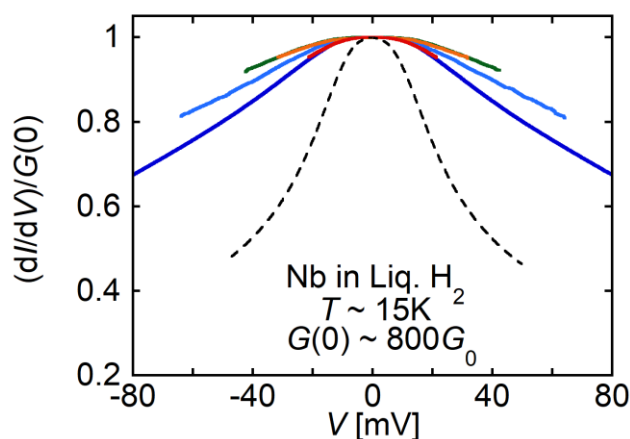


図 6.9 $T \sim 15$ K の液体水素に浸した Nb ナノコンタクトで測定した dI/dV 信号。印加電圧の振幅 $|V|$ は $|V| = 20$ mV (赤), 30 mV (橙), 40 mV (緑), 60 mV (水色), 80 mV (青線) と順次増大させながら測定している。また 黒破線は Pure Nb ナノコンタクトの 信号を示す。

6.4 本章のまとめ

予め水素/重水素を吸着させた Nb および Pb 金属を用いて作製した SNS 型ジョセフソン接合を利用して、一定電圧 V_m を印加後に I - V 特性、 dI/dV 信号の測定を行った。これにより、電圧印加による水素吸蔵現象について実験を行い、以下の結果を明らかにした。

1. 水素吸着した Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合への最大印加電圧 V_m を増加することで、ジョセフソン電流 j_c の減少、 2Δ ピークのエネルギーシフトを観測した。この振る舞いは $V_m \geq 40$ - 50 mV で見られ、 j_c が減少し始めるところで I - V 特性はカスプ状になる。

2. Pure Nb の結果と比較すると、 $V_m < 8 \text{ mV}$ のわずかな電圧印加でもジョセフソン電流が大きく減少し、微量の水素でも検出できる可能性がある。
3. Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合を用いた重水素吸蔵実験でも、 V_m 増大により j_c の減少および 2Δ のエネルギーシフトといった、水素の場合と同様の振る舞いが見られた。
4. 水素吸蔵しない Pb 金属で製作した SNS 型ジョセフソン接合を用いた実験では、 V_m を増加しても j_c の減少や 2Δ ピークのエネルギーシフトは見られなかった。このことから、Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合で見られた電圧印加による j_c の減少や 2Δ ピークのシフトは水素/重水素吸蔵に起因すると結論付けた。
5. 液体水素に浸した金属ナノコンタクトにおける低温水素吸蔵実験と比較を行った。これにより、 V_m 増加に伴う j_c の減少および 2Δ ピークのエネルギーシフトが、電圧印加によってナノコンタクトが水素化され、母金属の超伝導が破壊されたことに起因すると結論付けた。

第7章 総括

本研究では、金属ナノコンタクトで生成される弾道的電子を利用した低温水素吸蔵実験を行い、水素が示す量子現象、そして高濃度に水素化することによる電子物性変化を実験的に調べた。

液体水素中に浸した金属ナノコンタクトを用いて、低温での水素/重水素拡散現象についての実験を行い、以下の結果を得た。

- 低温水素吸蔵した金属ナノコンタクトでは d^2I/dV^2 信号に複数のスパイク状の異常が出現する。このスパイク構造は $I \times V$ の関数としてプロットすると、スパイク出現位置がコンタクト径に依らずに一定の値に現れる。
- 重水素吸蔵した金属ナノコンタクトにおいても d^2I/dV^2 信号に複数のスパイク状の異常が出現する。このスパイク構造のコンタクト径 d 依存性については、 $I \times V$ の関数としてプロットしても一致しない。一方、 α を定数として $I \times V/d^\alpha$ の関数としてプロットすると比較的良い一致が見られる。
- スパイク構造は、電圧印加によりコンタクト内に非平衡フォノンが励起され、それによって金属内水素のフォノンアシストトンネル拡散が誘起されるために出現するためと考えられる。
- 水素/重水素実験における規格化関数の違いは平均自由行程の違いとして説明でき、水素拡散の場合は **dirty orifice** と見なすことができるのに対し、重水素拡散の場合は **clean orifice** と見なせる。

高濃度水素化により金属-絶縁体転移が起こることが知られている Y に対して、低温水素吸蔵実験技術を応用することにより、その電子状態変化のメカニズムを調べる実験を行った。その結果、以下の結果を得た。

- Y ナノコンタクトの両端に液体水素中で電圧印加すると、 $V_m \sim 250$ mV 以上の電圧印加で dI/dV 信号のゼロバイアス近傍においてディップ構造が出現する。これは高バイアス電圧印加により高濃度 Y 水素化物が生成されたことに起因する。
- $V_m \sim 350$ mV の電圧を印加することで、 ~ 400 G₀ 以下のコンタクト径において一様な水素濃度の試料が得られた。
- 十分高濃度に水素化した Y 水素化物ナノコンタクト試料を用いて、ディップ構造の温度変化を調べた。その結果、温度低下とともにゼロバイアス伝導度が大きく低減し、絶縁体的な電気伝導特性となることが分かった。これは、作製した Y 水素化物ナノコンタクトが M-I 転移近傍にあることを示唆している。

低温で水素中に曝露した超伝導ナノコンタクトを利用して、SNS 型ジョセフソン接合への吸着水素不純物の影響を調べた。これにより、以下の結果が得られた。

- Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合に水素曝露することにより、超伝導ギャップより低エネルギー側の dI/dV 信号に、スパイク状ピークが $\sim 0.11\text{mV}$ の間隔で多数出現することが分かった。さらにこのスパイク状ピークは、温度やコンタクトサイズを変化させても、大きく変化しない。
- 同様に重水素を曝露した場合にもスパイク状ピークが出現することが分かった。その場合のピーク間隔は $\sim 0.09\text{mV}$ となり、水素の場合とほぼ同じであることが分かった。この結果より水素あるいは重水素が金属表面に吸着することで形成される 2 準位間の水素/重水素トンネルがピークの起源ではないと考えられる。
- Pb 製 SNS 型ジョセフソン接合に対する水素曝露実験を行った。その場合も Nb の場合と同様に、 dI/dV 信号にスパイク状ピークが $\sim 0.10\text{mV}$ の間隔で多数出現することが分かった。Pb は Nb と異なり水素を金属内部に吸蔵しないことから、スパイク状ピークは表面に吸着した水素/重水素に起因すると考えられる。
- スパイク状ピークの起源として、表面に吸着した低エネルギー状態の水素/重水素が、ジョセフソン電流と相互作用することにより、集团的に励起されることで多数の伝導度ピークが出現したというモデルを提案した。

SNS 型ジョセフソン接合の電気伝導特性の変化を利用することで、低バイアス領域における水素吸蔵現象を調べられないか検討した。水素/重水素吸着した SNS ジョセフソン接合に対して、一定電圧 V_m 印加後に $I-V$ 特性, dI/dV 信号測定を行うことにより、以下の結果が得られた。

- 水素吸着した Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合への最大印加電圧 V_m を増加することで、ジョセフソン電流 j_c の減少、 2Δ ピークのエネルギーシフトを観測した。この振る舞いは $V_m \geq 40\text{-}50\text{ mV}$ で見られ、 j_c が減少し始めるところで $I-V$ 特性はカスプ状になる。
- Pure Nb の結果と比較すると、 $V_m < 8\text{ mV}$ のわずかな電圧印加でもジョセフソン電流が大きく減少し、微量の水素でも検出できる可能性がある。
- Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合を用いた重水素吸蔵実験でも、 V_m 増大により j_c の減少および 2Δ のエネルギーシフトといった、水素の場合と同様の振る舞いが見られた。
- 水素吸蔵しない Pb 金属で製作した SNS 型ジョセフソン接合を用いた実験では、 V_m を増加しても j_c の減少や 2Δ ピークのエネルギーシフトは見られなかった。このことから、Nb 製 SNS 型ジョセフソン接合で見られた電圧印加による j_c の減少や 2Δ ピークのシフトは水素/重水素吸蔵に起因すると結論付けた。
- 液体水素に浸した金属ナノコンタクトにおける低温水素吸蔵実験との比較を行い、 V_m 増加に伴う j_c の減少および 2Δ ピークのエネルギーシフトが、電圧印加によってナノコンタクトが水素化され、母金属の超伝導が破壊されたことに起因すると結論付けた。

参考文献

- [1] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Vol. 21 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005).
- [2] 深井有, 田中一英, 内田裕久, 材料学シリーズ 『水素と金属』 次世代への材料学 (内田老鶴圃, 2002).
- [3] P. Vajda, *Chapter 137 Hydrogen in Rare-Earth Metals, Including RH_{2+x} Phases*, in (1995), pp. 207–291.
- [4] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. v. Struzhkin, and R. J. Hemley, *Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures*, *Phys Rev Lett* **122**, 027001 (2019).
- [5] L. J. Lauhon and W. Ho, *Direct Observation of the Quantum Tunneling of Single Hydrogen Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*, *Phys Rev Lett* **85**, 4566 (2000).
- [6] 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).
- [7] H. Takata, M. S. Islam, K. Ienaga, Y. Inagaki, K. Hashizume, and T. Kawae, *Low-Temperature Hydrogen Absorption in Metallic Nanocontacts Studied by Point-Contact Spectroscopy Measurements*, *J Phys Conf Ser* **897**, 012009 (2017).
- [8] H. Takata, K. Ienaga, M. Shiga, M. S. Islam, Y. Inagaki, H. Tsujii, K. Hashizume, and T. Kawae, *Low-Temperature Hydrogen Absorption into V and Nb Metals from Liquid Hydrogen*, *J Phys Conf Ser* **969**, 012008 (2018).
- [9] R. W. Standley, M. Steinback, and C. B. Satterthwaite, *Superconductivity in $PdH_x(D_x)$ from 0.2 K to 4 K*, *Solid State Commun* **31**, 801 (1979).
- [10] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, and N. J. Koeman, *Yttrium and Lanthanum Hydride Films with Switchable Optical Properties*, *Nature* **380**, 231 (1996).
- [11] K. Christmann, *Interaction of Hydrogen with Solid Surfaces*, *Surf Sci Rep* **9**, 1 (1988).
- [12] S. Wilke and M. Scheffler, *Potential-Energy Surface for H_2 Dissociation over $Pd(100)$* , *Phys Rev B* **53**, 4926 (1996).
- [13] S. Ikeda, N. Watanabe, and K. Kai, *Crystal Analyser TOF Spectrometer (CAT)*, *Physica B+C* **120**, 131 (1983).
- [14] W. Drexel, A. Murani, D. Tocchetti, W. Kley, I. Sosnowska, and D. K. Ross, *The Motions of Hydrogen Impurities in α -Palladium-Hydride*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **37**, 1135 (1976).

- [15] A. Magerl, J. J. Rush, and J. M. Rowe, *Local Modes in Dilute Metal-Hydrogen Alloys*, Phys Rev B **33**, 2093 (1986).
- [16] T. Shober and H. Wenzl, *Hydrogen in Metals II*, Vol. 29 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978).
- [17] H. Sugimoto and Y. Fukai, *Theory of Light Interstitials in BCC Metals. II. Localized Vibration Spectra of H and D on T-Sites in V, Nb and Ta*, J Physical Soc Japan **50**, 3709 (1981).
- [18] K. W. Kehr, *Hydrogen in Metals I*, Vol. 28 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978).
- [19] A. Blomqvist, G. K. Pálsson, C. M. Araújo, R. Ahuja, and B. Hjörvarsson, *Significance of Self-Trapping on Hydrogen Diffusion*, Phys Rev Lett **105**, 185901 (2010).
- [20] 深井有, 拡散現象の物理 (朝倉書店, 1988).
- [21] V. G. Storchak and N. v. Prokof'ev, *Quantum Diffusion of Muons and Muonium Atoms in Solids*, Rev Mod Phys **70**, 929 (1998).
- [22] R. Kadono, W. Higemoto, K. Nagamine, and F. L. Pratt, *An Atom in the Bloch State*, Phys Rev Lett **83**, 987 (1999).
- [23] R. Hanada, *Tritium in Ta at Low Temperatures*, Scripta Metallurgica **11**, 843 (1977).
- [24] Y. Fukai, S. Kazama, K. Tanaka, and M. Matsumoto, *Hydrogen-Induced States in VHx and VDx Observed by Soft X-Ray Emission Spectroscopy*, Solid State Commun **19**, 507 (1976).
- [25] D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou, and L. L. Boyer, *Band Structure and Superconductivity of PdDx and PdHx*, Phys Rev B **17**, 141 (1978).
- [26] A. Fujimori, F. Minami, and N. Tsuda, *Electronic Structure of Cerium Hydrides: Augmented-Plane-Wave Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals Energy Bands*, Phys Rev B **22**, 3573 (1980).
- [27] T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush, *Characterization of the Structure of YD₃ by Neutron Powder Diffraction*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **57**, 423 (1996).
- [28] T. J. Udovic, Q. Huang, R. W. Erwin, B. Hjörvarsson, and R. C. C. Ward, *Structural Symmetry of YD₃ Epitaxial Thin Films*, Phys Rev B **61**, 12701 (2000).
- [29] Y. Wang and M. Y. Chou, *Peierls Distortion in Hexagonal YH₃*, Phys Rev Lett **71**, 1226 (1993).
- [30] K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, and T. M. Rice, *Electronic Structure of Lanthanum Hydrides with Switchable Optical Properties*, Phys Rev Lett **78**, 1311 (1997).
- [31] R. Eder, H. F. Pen, and G. A. Sawatzky, *Kondo-Lattice-like Effects of Hydrogen in Transition Metals*, Phys Rev B **56**, 10115 (1997).
- [32] J. N. Huiberts, R. Griessen, R. J. Wijngaarden, M. Kremers, and C. van Haesendonck, *Logarithmic Divergence of the Electrical Resistivity in the Metal Hydride YH₃- δ* , Phys Rev Lett **79**, 3724 (1997).
- [33] A.-M. Racu and J. Schoenes, *Strong Correlations in YH₃- δ Evidenced by Raman*

- Spectroscopy*, Phys Rev Lett **96**, 017401 (2006).
- [34] J. Hayoz, C. Koitzsch, M. Bovet, D. Naumović, L. Schlapbach, and P. Aebi, *Electronic Structure of the YH₃ Phase from Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, Phys Rev Lett **90**, 196804 (2003).
 - [35] K. AOKI, A. MACHIDA, A. OHMURA, and T. WATANUKI, *Frontier of High Pressure Research on Metal Hydrides*, The Review of High Pressure Science and Technology **18**, 273 (2008).
 - [36] Y. Yao and D. D. Klug, *Consecutive Peierls Distortions and High-Pressure Phase Transitions in YH₃*, Phys Rev B **81**, 140104 (2010).
 - [37] T. Kume, H. Ohura, T. Takeichi, A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu, and K. Takemura, *High-Pressure Study of ScH₃: Raman, Infrared, and Visible Absorption Spectroscopy*, Phys Rev B **84**, 064132 (2011).
 - [38] N. Agraït, *Quantum Properties of Atomic-Sized Conductors*, Phys Rep **377**, 81 (2003).
 - [39] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, *Experimental Observation of the Transition from Weak Link to Tunnel Junction*, Physica C Supercond **191**, 485 (1992).
 - [40] K. Ienaga, T. Yokota, N. Nakashima, Y. Inagaki, T. Kawae, and H. Tsujii, *Electron Tunneling Measurements in Atomic Scale Gap Filled with Liquid ⁴He below 4.2K*, J Phys Conf Ser **400**, 042019 (2012).
 - [41] K. Ienaga, N. Nakashima, Y. Inagaki, H. Tsujii, S. Honda, T. Kimura, and T. Kawae, *Zero-Bias Anomaly in Ferromagnetic Ni Nanoconstrictions*, Phys Rev B **86**, 064404 (2012).
 - [42] K. Ienaga, N. Nakashima, Y. Inagaki, H. Tsujii, T. Kimura, and T. Kawae, *Study of Ferromagnetic Transition in Pd Nanometer-Scale Constrictions Using a Mechanically Controllable Break Junction Technique*, Appl Phys Lett **101**, 123114 (2012).
 - [43] Yu. G. Naidyuk and I. K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy*, Vol. 145 (Springer New York, New York, NY, 2005).
 - [44] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, 1985).
 - [45] I. K. Yanson and Yu. N. Shalov, *Electron-Phonon Interaction Spectrum in Copper*, Sov. Phys. JETP **44**, 148 (1976).
 - [46] A. G. M. Jansen, F. M. Mueller, and P. Wyder, *Normal Metallic Point Contacts*, Science (1979) **199**, 1037 (1978).
 - [47] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill Inc., 1975).
 - [48] B. D. Josephson, *Possible New Effects in Superconductive Tunnelling*, Physics Letters **1**, 251 (1962).
 - [49] A. F. Andreev, *The Thermal Conductivity of the Intermediate State in Superconductors*, Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964).
 - [50] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, and B. I. Lundqvist, *Single-Molecule*

- Dissociation by Tunneling Electrons*, Phys Rev Lett **78**, 4410 (1997).
- [51] I. K. Yanson, I. O. Kulik, and A. G. Batrak, *Point-Contact Spectroscopy of Electron-Phonon Interaction in Normal-Metal Single Crystals*, J Low Temp Phys **42**, 527 (1981).
 - [52] I. O. Kulik, R. I. Shekhter, and A. N. Omelyanchouk, *Electron-Phonon Coupling and Phonon Generation in Normal-Metal Microbridges*, Solid State Commun **23**, 301 (1977).
 - [53] R. J. P. Keijsers, O. I. Shklyarevskii, and H. van Kempen, *Two-Level-System-Related Zero-Bias Anomaly in Point-Contact Spectra*, Phys Rev B **51**, 5628 (1995).
 - [54] D. C. Ralph and R. A. Buhrman, *Kondo Scattering from Atomic Two-Level Tunneling Systems in Metals: Enhanced Conductance, Critical-Bias Transitions, and the Non-Fermi-Liquid Electronic State*, Phys Rev B **51**, 3554 (1995).
 - [55] W. L. McMillan and J. Mochel, *Electron Tunneling Experiments on Amorphous Ge₁-XAux*, Phys Rev Lett **46**, 556 (1981).
 - [56] H. Meekes, *Point-Contact Spectroscopy in Incommensurate Chromium*, Phys Rev B **38**, 5924 (1988).
 - [57] R. Escudero, J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, and M. Boudard, *Tunnelling and Point Contact Spectroscopy of the Density of States in Quasicrystalline Alloys*, Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 383 (1999).
 - [58] X. Zhang, N. P. Butch, P. Syers, S. Ziemak, R. L. Greene, and J. Paglione, *Hybridization, Inter-Ion Correlation, and Surface States in the Kondo Insulator SmB₆*, Phys Rev X **3**, 011011 (2013).
 - [59] K. Luna, P. Giraldo-Gallo, T. Geballe, I. Fisher, and M. Beasley, *Disorder Driven Metal-Insulator Transition in BaPb_{1-x}Bi_xO₃ and Inference of Disorder-Free Critical Temperature*, Phys Rev Lett **113**, 177004 (2014).
 - [60] L. N. Yannopoulos, R. K. Edwards, and P. G. Wahlbeck, *The Thermodynamics of the Yttrium-Hydrogen System*, J Phys Chem **69**, 2510 (1965).
 - [61] M. Kjaergaard, M. E. Schwartz, J. Braumüller, P. Krantz, J. I.-J. Wang, S. Gustavsson, and W. D. Oliver, *Superconducting Qubits: Current State of Play*, Annu Rev Condens Matter Phys **11**, 369 (2020).
 - [62] S. E. de Graaf, A. A. Adamyan, T. Lindström, D. Erts, S. E. Kubatkin, A. Ya. Tzalenchuk, and A. V. Danilov, *Direct Identification of Dilute Surface Spins on Al₂O₃: Origin of Flux Noise in Quantum Circuits*, Phys Rev Lett **118**, 057703 (2017).
 - [63] C. M. Quintana et al., *Observation of Classical-Quantum Crossover of 1/f Flux Noise and Its Paramagnetic Temperature Dependence*, Phys Rev Lett **118**, 057702 (2017).
 - [64] Z. Wang, H. Wang, C. C. Yu, and R. Q. Wu, *Hydrogen as a Source of Flux Noise in SQUIDS*, Phys Rev B **98**, 020403 (2018).
 - [65] P. K. Day, H. G. LeDuc, B. A. Mazin, A. Vayonakis, and J. Zmuidzinas, *A Broadband*

- Superconducting Detector Suitable for Use in Large Arrays*, Nature **425**, 817 (2003).
- [66] C. A. Regal, J. D. Teufel, and K. W. Lehnert, *Measuring Nanomechanical Motion with a Microwave Cavity Interferometer*, Nat Phys **4**, 555 (2008).
 - [67] F. Romeo, F. Giubileo, R. Citro, A. di Bartolomeo, C. Attanasio, C. Cirillo, A. Polcari, and P. Romano, *Resonant Andreev Spectroscopy in Normal-Metal/Thin-Ferromagnet / Superconductor Device: Theory and Application*, Sci Rep **5**, 17544 (2015).
 - [68] T. N. Todorov, *Local Heating in Ballistic Atomic-Scale Contacts*, Philosophical Magazine B **77**, 965 (1998).
 - [69] T. N. Todorov, J. Hoekstra, and A. P. Sutton, *Current-Induced Embrittlement of Atomic Wires*, Phys Rev Lett **86**, 3606 (2001).
 - [70] K. Miyakawa, H. Takata, T. Yamaguchi, Y. Inagaki, K. Makise, and T. Kawae, *Hydrogen-Impurity-Induced Conductance Peaks in Constriction Type Josephson Junctions*, Applied Physics Express **15**, 013002 (2022).
 - [71] T. M. Klapwijk, G. E. Blonder, and M. Tinkham, *Explanation of Subharmonic Energy Gap Structure in Superconducting Contacts*, Physica B+C **109–110**, 1657 (1982).
 - [72] T. Makiuchi, K. Yamashita, M. Tagai, Y. Nago, and K. Shirahama, *Multiple Diffusion-Freezing Mechanisms in Molecular-Hydrogen Films*, Phys Rev Lett **123**, 245301 (2019).
 - [73] T. Makiuchi, K. Yamashita, M. Tagai, Y. Nago, and K. Shirahama, *Elastic Anomaly of Thin Neon Film*, J Physical Soc Japan **88**, 034601 (2019).
 - [74] S. Isagawa, *Hydrogen Absorption and Its Effect on Low-temperature Electric Properties of Niobium*, J Appl Phys **51**, 4460 (1980).