

# 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 :

氏 名 : 宮川 一慶

論 文 名 : 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

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

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合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) 水素化合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  $I-V$  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、本研究で使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合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  $d$  によらず一定の  $I \times V$  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  $\alpha$  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、低温で水素吸蔵した 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。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。