

## 論 文

### 金属の水素吸収による超伝導とその同位体効果

森 克 徳・笠 井 希一郎\*・佐 藤 清 雄\*  
石 川 義 和・芦 田 完\*\*・渡 辺 国 昭\*\*

富山大学教養部

\*富山大学理学部

\*\*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190

### Superconductivity of Metal Absorbed Hydrogen and its Isotope Effect

Katsunori MORI, Kiichiro KASAI\*, Kiyoo SATO\*

Yosikazu ISIKAWA, Kan ASHIDA\*\*

and Kuniaki WATANABE\*\*

College of Liberal Arts, Toyama University,

\*Faculty of Science, Toyama University,

\*\*Tritium Research Center, Toyama University,

3190 Gofuku, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1987)

#### Abstract

The variation in the superconducting critical temperature,  $T_c$ , between  $NbH_x$ ,  $PdH_x$  and  $NbD_x$  films, prepared by H-reactive sputtering at room temperature, were investigated. The prepared films were about  $5000 \text{ \AA}$  in thickness. The X-ray diffraction experiments were carried out and the lattice parameters,  $a_0$ , were calculated. To obtain the value of  $T_c$ , the electrical resistance was measured. If we assume that the same compositions in  $NbH_x$  and  $NbD_x$  correspond to the same lattice parameters,  $a_0$ , then a pronounced normal isotope effect was observed. At  $a_0 = 3.4 \text{ \AA}$ , hydrogen absorption reduces  $T_c$  by 2.8K while deuterium absorption reduces  $T_c$  by 3.9K.

For PdH<sub>x</sub>, however, all the samples did not become superconductors above 1.4K, even for film which was sputtered in 100% hydrogen gas.

## 1. 緒 言

従来の金属合金および金属間化合物の超伝導体では超伝導転移温度  $T_c$  の最高値が Nb<sub>3</sub>Ge の 23.6K であり、これより少しでも高い  $T_c$  を得ようと多大の努力がなされてきた。ところが1986年4月にベドノルツとミュラーが La-Ba-Cu-O 系の酸化物で超伝導になることを発見し<sup>1)</sup>, Nb<sub>3</sub>Ge の 23.6K を一気に抜いて  $T_c \sim 30K$  に上げてしまった。その後、早いテンポで  $T_c$  の値は向上し、現在認定されている  $T_c$  の最高値は  $\sim 95K$  で LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (Ln=Y と希土類元素) 系の酸化物である<sup>2)</sup>。この驚くべき  $T_c$  の向上により超伝導の研究は酸化物超伝導体に現在集中している。従って、従来の金属超伝導体の  $T_c$  を徐々ではあるが向上させる研究は地味なものとなってしまったが超伝導発現機構を調べるにはやはり重要な意味をもつ。 $T_c$  の値を向上させる興味ある研究の一つは水素吸収による超伝導の発現およびそれによる  $T_c$  の向上である。一般には超伝導物質に水素を吸収させると  $T_c$  の値が低くなるものが多いが中には水素を吸収することによって超伝導が突然出現する物質もある。その一つが Pd 及び Pd を含む合金である<sup>3,4)</sup>。Pd そのものは強い常磁性を示すがこれに水素を80%以上吸収させると超伝導が突然出現する。更に、興味をひくのは水素の同位体効果が逆になっていて、軽水素 (H), 重水素 (D) と変わるに従って  $T_c$  が同じ水素濃度のところで 1K 以上上昇する。従って、トリチウム (T) を吸収させれば  $T_c$  が更に上昇することは十分に期待でき、そのような試みの研究は十分とはいえないが一件の報告がある<sup>5)</sup>。また、ごく最近、有機化合物超伝導体として注目されている BEDT-TTF (bisethylenedithiolate-tetrathiafulvalene) 系でも水素の逆同位体効果があるという報告がありトリチウムへの同位体効果の実験に興味を持たれている<sup>6)</sup>。

我々は水素吸収による超伝導物質の開発と水素の同位体効果をトリチウムを含めて明らかにすることを目的として研究を始めた。まずはじめに、試料として超伝導物質である Nb と超伝導物質ではない Pd を選び水素吸収による超伝導性を調べることにした。水素を吸収させる方法として新しく反応性スパッター法を試みた。また、従来からある水素熱平衡圧法も使った。本報では、軽水素 (H) と重水素 (D) 吸収の結果について述べる。

## 2. 実 験

水素を吸収させるため、①反応性スパッタリング法と②水素熱平衡圧法を用いた。吸収された水素濃度を定めるため、質量分析器を用いて試料の水素脱離曲線を測定しそれを解析して得た。水素吸収によって格子定数が変わるが X 線ディフラクションパターンの解析によって格子定数を得た。超伝導臨界温度  $T_c$  は電気抵抗の温度変化を測定して決められた。電気抵抗の測定には普通の直流四端子法が用いられた。

ここで、水素を吸収させるために用いられた反応性スパッタリング法と水素熱平衡圧法について簡単に述べる。

### 2-1 反応性スパッタリング法

スパッタリングとは  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  Torr くらいのアルゴンガス (Ar gas) 雰囲気中でターゲットに高電界を印加してグロー放電を起し、生じた高エネルギーのアルゴンイオンでターゲット面を衝撃し、ターゲットの構成原子を飛び出させて (スパッタリング) 対向電極の基板上に推積させる方法である。アルゴンガス

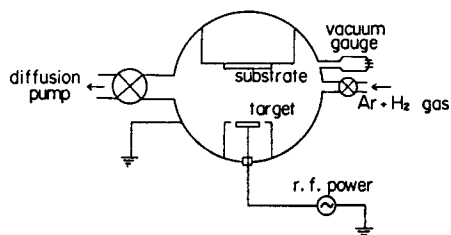


Fig. 1. Chamber of reactive sputtering.

雰囲気中に水素ガスを導入することで水素を含む金属膜が得られる場合を反応性スパッタリングという。Fig. 1 にチャンバー内の様子を模式的に示した。スパッター膜の作製条件は

- 1) 13.56MHz の高周波.
- 2) ターゲットは Nb および Pd の円板で直径 50mm $\phi$ .
- 3) 電力 200W.
- 4) スパッター圧 (Ar+H<sub>2</sub> gas)  $6.2 \times 10^{-3}$  Torr.
- 5) 基板は Nb に対しては石英板, Pd に対しては銅板 (100°C 以上にすると石英板では Pd 膜ははがれるため結晶構造が同じ銅を使った).
- 6) 膜厚は膜厚モニタで制御し, ほぼ同じ膜厚 5000 Å の膜を作製.
- 7) アルゴンガスと水素ガスの割合は Table 1 に示す.

Table 1. Prepared NbH<sub>x</sub>, PdH<sub>x</sub> and NbD<sub>x</sub> films.

Sample		Ar gas press. (torr)	H <sub>2</sub> gas press. (torr)	Sputtering press. (torr)
NbH <sub>x</sub>	# 1	$6.0 \times 10^{-4}$	0	$6.2 \times 10^{-3}$
	# 2	$5.4 \times 10^{-4}$	$0.6 \times 10^{-4}$	
	# 3	$4.8 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	
	# 4	$4.8 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	
	# 5	$4.2 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	
PdH <sub>x</sub>	# 12	$6.0 \times 10^{-4}$	0	$6.2 \times 10^{-3}$
	# 13	$4.8 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	
	# 14	$4.2 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	
	# 15	$3.6 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$	
	# 16	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	
	# 17	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	
	# 19	0	$6.0 \times 10^{-4}$	
NbD <sub>x</sub>	# 5	$5.7 \times 10^{-4}$	$0.3 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-3}$
	# 28	$4.8 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	
	# 29	$4.2 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	

かくして得られたスパッター膜の格子定数  $a_0$  をX線ディフラクションパターン解析より決め、水素ガス濃度に対してそれを図示したのが Fig. 2 である。Nb および Pd はそれぞれ体心立方 (bcc) および面心立方 (fcc) 構造をとる。図から分るように、NbH<sub>x</sub> 膜では水素ガス雰囲気濃度が10%のとき、格子定数  $a_0$  が極大をもつ。これは重水素ガスでも同様であった。一方、PdH<sub>x</sub> 膜では逆に水素ガス雰囲気濃度が増すに従って減少する。100%水素ガス雰囲気にしたとき初めて pure Pd の格子定数よりわずかに増加した。PdH<sub>x</sub> 膜の質量分析による水素の検出は出きなかった。

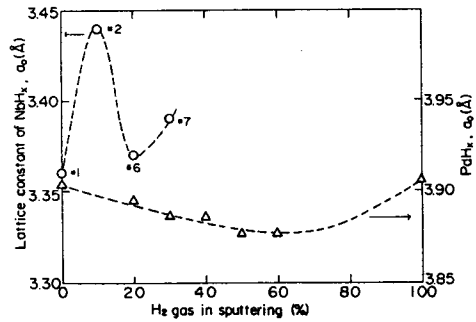


Fig. 2. Lattice parameter,  $a_0$  vs. H<sub>2</sub> gas concentration in sputtering.

## 2-2 水素熱平衡圧法

ある金属試料は水素ガス雰囲気中におけばある量の水素を吸い込んで平衡状態に達するが、そのときの吸い込まれた水素濃度は温度  $T$ 、圧力 (水素分圧)  $P$  の関数になっている。我々は Nb と Pd のスパッター膜にこの方法を用いて水素吸収を行わせた。Fig. 3 の (a) と (b) は水素圧が低い場合 ( $10^{-3}$  torr 以下) と高い場合 (10気圧まで) の概略装置を示す。Fig. 3 (a) の装置では電気抵抗も水素吸収後すぐ測定されるように、また、水素脱離曲線を

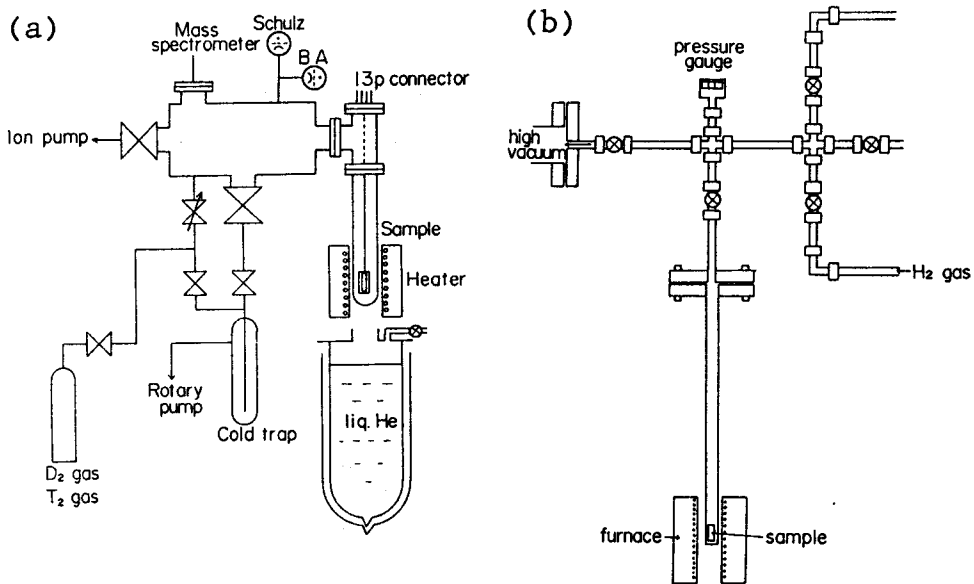


Fig. 3. Schematic diagram of a system for absorption or desorption of H(D) in (a) low pressure and in (b) high pressure.

得るため、500°Cまで昇温しても耐えるように工夫してある。その試料ホルダーの詳細図をFig. 4に示す。温度測定には極低温でも使えるAu+0.07 at. % Fe-Chromel熱電対が使われた。試料膜とリード線の間の電気的接触をよくし、データの再現性をよくするためスプリングワッシャーを入れた。Fig. 3 (b)は10気圧まで圧力がかけられるように肉厚(1 mm)のステンレス管と高圧バルブを用いて組立られた装置でPd膜に対して使用された。

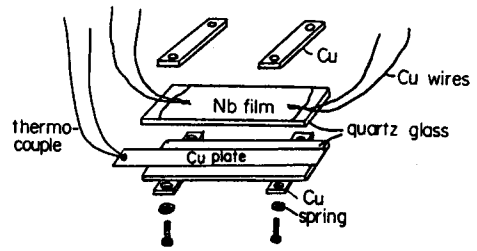


Fig. 4. Sample holder.

金属の表面が汚れている場合(酸化物層など)、水素の吸収は容易ではない。pure Nbスパッター膜の表面をX線光電子分光(XPS)を用いてスペクトルを観測してみた。Fig. 5はその結果を示す。図において上のスペクトル線はスパッター膜の生膜表面をそのまま調べたものであり、下のスペクトル線は20分間アルゴンガスで表面をスパッターして清浄にして調べたものである。この結果、表面にはNbOあるいはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>があることが分かった。Nb膜に対して水素吸収を行わせるようにするには表面の活性化処理が必要である。即ち、高真空中で1000°C近くに加熱し、次に、室温に冷却した試料に水素ガスを印加する。この

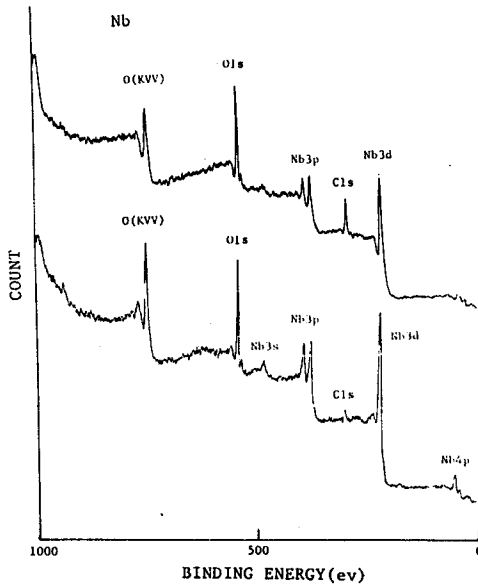


Fig. 5. X-ray photoelectron spectra of pure Nb film. Above line is the spectra as grown film and below one as sputtered film.

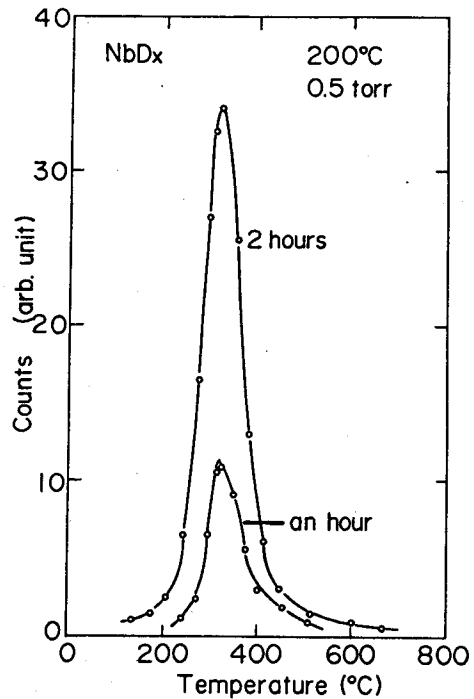


Fig. 6. Desorption spectra of D<sub>2</sub> for NbD<sub>x</sub>.

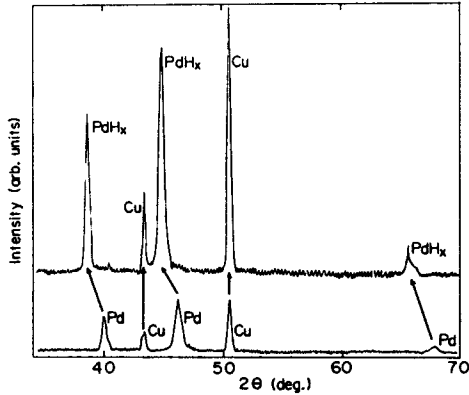


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for PdH<sub>x</sub> and Pd-Cu.

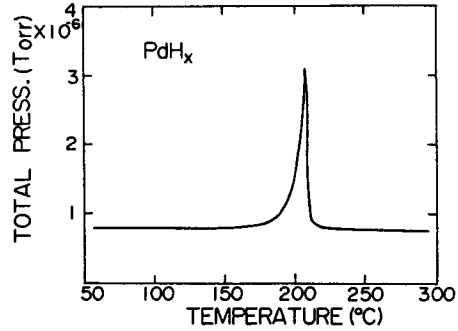


Fig. 8. Desorption spectrum of H<sub>2</sub> for PdH<sub>x</sub>.

活性化処理を繰り返すことによって水素は次第に吸収されやすくなる。Fig. 6にNbD<sub>x</sub>膜に対する水素脱離曲線の一例を示す。図中の時間は重水素ガスとの接触時間を示す。

Fig. 7はPdをCuの基板にスパッターして得られたPdを水素ガス(H<sub>2</sub>)約10気圧印加し、12時間放置した後、X線ディフラクトメーターで回折パターンをみたものである(上の回折パターン図)、下の回折パターン図は水素ガスを吸収させる前のPd膜と銅基板のものである。この図よりPdH<sub>x</sub>の格子定数は4.042Åであり、pureなPdに比べて2.5%増加している。この格子定数ののびから水素濃度を見積るとx=0.7程度になる<sup>7)</sup>。このxの値では超伝導出現にはまだ不十分である。

Fig. 8はPdH<sub>0.7</sub>膜の水素脱離曲線を示す。比較的低い温度200°Cで水素が多量に脱離するのが分る。Pdは水素を吸収しやすい反面、脱離も容易なため、水素吸収後でも時間が経過すると水素がPdから抜けていく。Fig. 9にPdH<sub>0.7</sub>のX線回折パターンの時間変化を示す。ただし、試料はデシケーターの大気中に放置されたものである。

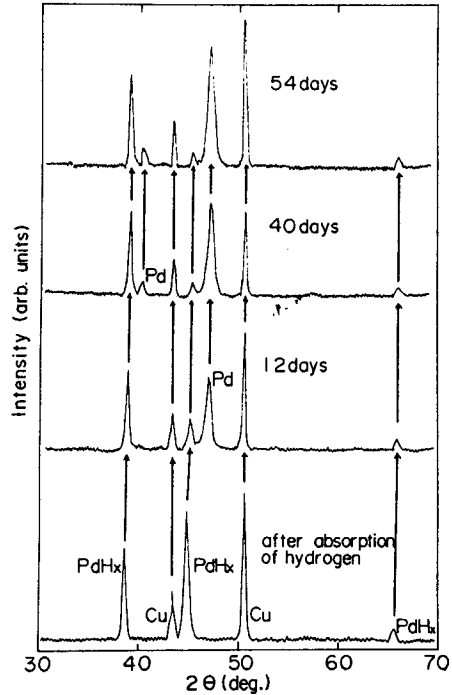


Fig. 9. Variation of X-ray diffraction patterns for PdH<sub>x</sub> against time.

### 3. 結果と考察

Pd膜に対する反応性スパッタリング法による超伝導PdH<sub>x</sub>膜の作製は成功しなかった。

この原因の一つはスパッタリング中に基板温度が上がり、水素をとり込んでもまた脱離していくためと思われる。格子定数がわずかに減少しているがこの説明はついていない。水素熱平衡圧法により作製した  $\text{PdH}_x$  では  $x \sim 0.7$  位吸収させることができたが超伝導発現にまでは致らなかった。ここでは、 $\text{NbH}_x$  と  $\text{NbD}_x$  についての電気抵抗の測定結果について述べる。

Fig. 10 (a) と (b) に反応性スパッタリングにより得た  $\text{NbH}_x$  と  $\text{NbD}_x$  の電気抵抗の温度依存性を示す。縦軸の  $R/R_0$  は常伝導状態の抵抗値である。図中の温度はそれぞれ超伝導転移開始温度の値を示す。また、(b) の #5 の試料は水素吸収後および水素脱離後の結果を示す。 $\text{NbH}_x$  に対しては超伝導から常伝導に移る温度幅は小さくシャープであるが  $\text{NbD}_x$  に対しては転移幅は大きい。D の入り方に不均一があるためと考えられる。電気抵抗測定から決められた  $T_c$  の値を格子定数  $a_0$  に対して図示した結果を Fig. 11 に示す。図から分るように  $a_0$  の増加と共に  $T_c$  の値は減っていく。 $a_0$  の増加は H(D) の吸収が多くなることを意味するが一般に超伝導体に不純物が入ると  $T_c$  の値は低くなるという傾向と合っている。また、同じ  $a_0$  の値に対して  $\text{NbH}_x$  と  $\text{NbD}_x$  の  $T_c$  の値が異なる。即ち、もし同じ  $a_0$  の値に対して H 濃度と D 濃度が等しいと仮定すれば顕著な同位体効果があることを示している。同位体効果がある場合、 $T_c$  は原子量  $M$  と次のような関係がある。

$$T_c \propto M^{-1/2} \tag{1}$$

今の  $\text{NbH}_x$  と  $\text{NbD}_x$  の場合、 $x$  の量は少ないと思われるので(1)式から予想される  $T_c$  の違いはやはり小さい筈である (1 K 以下)。しかし、本実験結果では、たとえば、 $a_0 = 3.4 \text{ \AA}$  のところで  $T_c$  の値を比べてみると、 $\text{NbH}_x$  では 5.4 K、 $\text{NbD}_x$  では 4.3 K と大きな違い

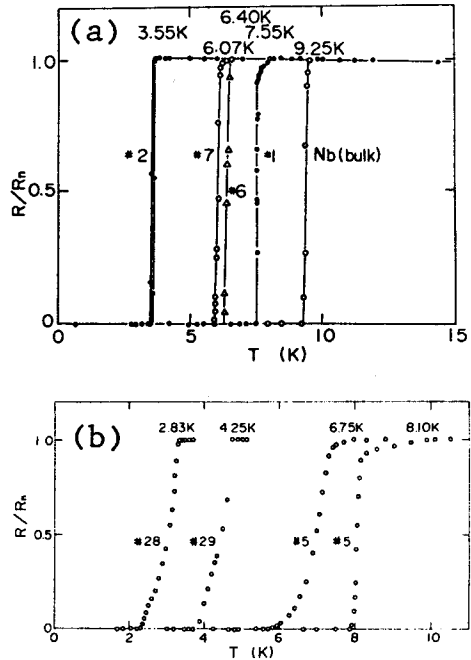


Fig. 10. Temperature dependence of normalized electrical resistance for (a)  $\text{NbH}_x$  and (b)  $\text{NbD}_x$ .

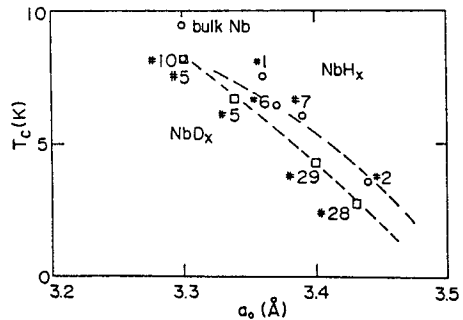


Fig. 11. Superconducting transition temperature,  $T_c$  vs. lattice parameter,  $a_0$ .

を示している。この理由は明確にできないがトリチウムに対しての実験も必要である。以上、反応性スパッタリング法により水素吸収を行わせた結果について述べた。次に、Fig. 3 (a)の装置を使った水素熱平衡圧法による $NbD_x$ の結果について述べる。Fig. 12は、 $D_2$ ガス圧0.5Torr、温度 $200^\circ C$ で12時間および5時間Nb膜を接触させて $NbD_x$ 膜を作製し電気抵抗をそれぞれ測定した結果を示す。図中のxの値は電気抵抗測定後、水素脱離を行い、その脱離曲線から解析して得たD濃度の値を示す。x=0は水素脱離した後の測定結果を示す。x=0はpureなNbに対応するものであるが $T_c$ の値は7Kと低くなっている。この理由は水素脱離を行っている温度が装置の関係上 $500^\circ C$ （3分間保持）までのため、Fig. 6をみて分かるように完全にDが脱離されず多少残るからかもしれないことと、温度計の測定誤差（ $\pm 0.3$ ）が重なったためと思われる。Fig. 13はFig. 12より得られた $T_c$ の値をxに対してプロットした結果を示す。トリチウムに対して、この結果がどのように変化するか今後の研究課題である。

#### 4. 結 論

A) 反応性スパッタリング法を用いて $NbH_x$ 、 $NbD_x$ および $PdH_x$ 膜の作製を試みた。

1) Nbに対しては $NbH_x$ 、 $NdH_x$ 膜がそれぞれ作製され、格子定数 $a_0$ と超伝導臨界温度 $T_c$ が測定された。 $a_0$ の増加とともに $T_c$ が単調に減少することが分かった。

また、 $NbH_x$ と $NbD_x$ の同じ $a_0$ の値のところでは $T_c$ の値が顕著に異なり同位体効果が現われている。

2) Pdに対してはHの吸収はほとんどなかった。これはスパッタリング中に基板の温度が上昇するため吸収されたHがまた脱離してしまうのであろう。

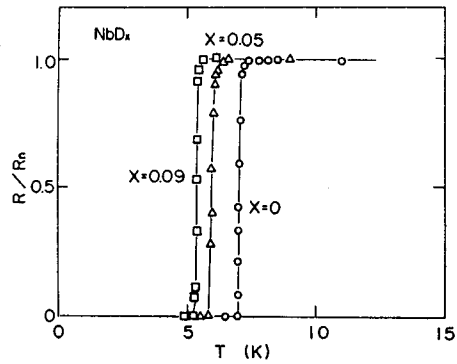


Fig. 12. Temperature dependence of normalized electrical resistance for  $NbD_x$ .

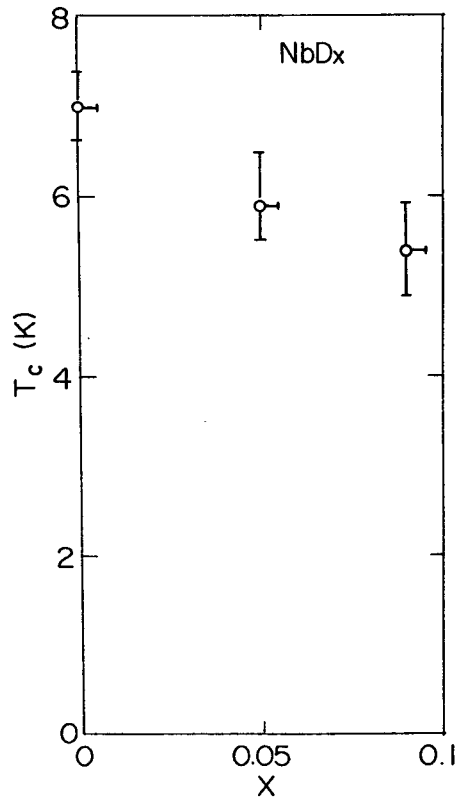


Fig. 13. Concentration dependence of  $T_c$  for  $NbD_x$ .



B) 水素熱平衡圧法を用いて,  $\text{NbD}_x$  と  $\text{PdH}_x$  を作製した。

- 1)  $\text{NbD}_x$  膜について試料をとり出すことなく重水素吸収, 電気抵抗測定, 重水素脱離と一連の実験がいき, 重水素の量  $x$  と超伝導転移温度  $T_c$  の関係を得た。
- 2) 10気圧の水素ガス ( $\text{H}_2$ ) のもとで  $\text{PdH}_{0.7}$  を作製した。しかし, 超伝導になるにはまだ十分な水素の量とはいえず超伝導の発現はなかった。また,  $\text{PdH}_x$  は空気中に放置しておくだけでHを脱離していくことが分かった。

## 謝 辞

本研究は一部文部省科学研究費特定研究「新超伝導物質」の補助を受けて行われた。ここに, 謝意を表します。

## 文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. O. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- 3) B. Strizker, Z. Phys. **268** (1974) 261.
- 4) B. Strizker, Proc. of the 14th Int. Conf. on Low Temp. Phys. Vol. 2. (1975) 33.
- 5) J. E. Schirber, J. M. Mintz and W. Wall, Solid State Comm. **52** (1984) 837.
- 6) 私信.
- 7) H. Worsham, Phys. Chem. Solid **3** (1957) 303.