

熱伝導率測定による PdH_x 系の研究物質系専攻 66133 中辻良太
指導教員：久保田 実 (准教授)

キーワード：金属水素系、水素、熱伝導率

背景

一般に粒子の量子性の高さを示す指標の1つとしてパラメータ： A が知られている。 A は粒子のゼロ点エネルギーとポテンシャルエネルギーの比($A=E_{Z.P}/E_{potential}$)で与えられる。つまり粒子の質量、粒子間相互作用が共に小さければ小さいほど、 A の値は大きくなり、その粒子は大きな量子性を持つ。表1に幾つかの原子気体についての、 A の値を示す^[1]。($E_{Z.P}$ は粒子のゼロ点エネルギー、 $E_{potential}$ はポテンシャルエネルギーを表す。)

	H ↑	D ↑	³ He	⁴ He	H ₂	D ₂	Ne	Ar	Kr	Xe
A	5.47 ×10 ⁻¹	2.74 ×10 ⁻¹	2.41 ×10 ⁻¹	1.82 ×10 ⁻¹	7.63 ×10 ⁻²	3.82 ×10 ⁻²	9.00 ×10 ⁻³	8.70 ×10 ⁻⁴	2.67 ×10 ⁻⁴	1.01 ×10 ⁻⁴

表1. さまざまな原子気体に対する A

大きな A を持つ、つまり高い量子性を持つ ⁴He(boson)、³He(fermion)は非常に低温で超流動状態に転移することが知られている。(⁴He は ⁴He 原子の Bose-Einstein 凝縮、³He は Cooper 対を成した ³He 対が Bose-Einstein 凝縮することによって超流動状態に転移すると考えられている。) 仮に、He 原子よりも質量の小さい H 原子が、安定な状態かつ高い密度で存在することができれば、そのような状態の H 原子は高い量子性を示すと考えられる。しかし、H 原子は通常原子状態では安定ではなく、H₂分子を成そうとするので、通常ではこのようなことは不可能である。

パラジウム-水素 (PdH) 系は、金属-水素系の一種であり、水素は Pd 格子間に原子状態で、しかも高い密度で存在できる。PdH 系では、水素は fcc 構造を成す Pd 格子間の O-site に存在する。図1に PdH 系の結晶構造を示す。PdH_{1.0} の水素密度は液体水素の水素密度よりも高い。また、一般に金属中の水素は低温においては量子トンネル効果によって拡散することが知られており、低温でも水素は有限のモビリティを持つ^[2]。この系では古くから奇妙な特性が報告されてきたが、水素濃度に対する相図はごく最近になって確定しつつある。

図3に Araki らの比熱測定によって得られた PdH_xの相図を示す^[3]。Araki らは得られた比熱を詳細に解析し、全比熱から水素による比熱を余剰比熱として分離することを試みた。図2に得られた余剰比熱の水素濃度依存性を示す。 $x < 0.64$ の領域では Pd 中の水素はある温度以下でスピノーダル分解によって、水素濃度が低い相 (α 相) と高い相 (β 相) の2相に分離する。さらに低温の約 55K 付近では、Pd 中の水素の配列に規則化が起きると考えられている。

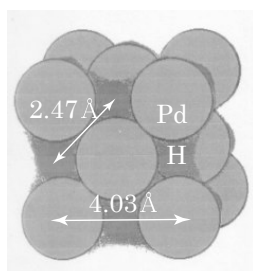
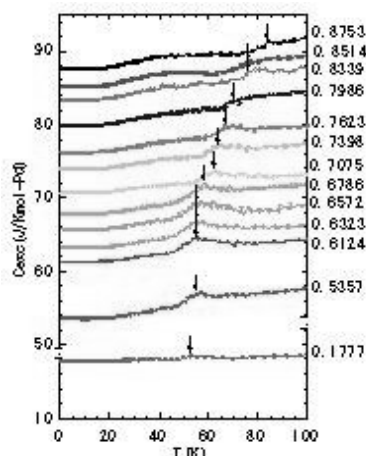
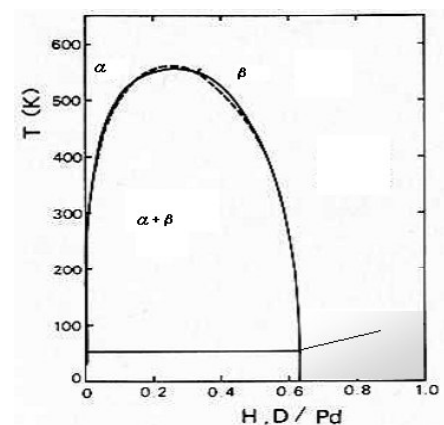
図1. PdH_{1.0}の結晶構造

図2. 余剰比熱の水素濃度依存性

図3. 比熱測定で得られた PdH_xの相図

$x > 0.64$ の領域では、Pd 中の水素はサンプル全体に均一に分布する。図2によると、余剰比熱がピークを示す温

度（矢印で示してある）は、水素濃度に比例して高温側にシフトしていくことが分かる。しかしこの測定よりも以前に報告されていた中性子散乱実験では、比熱測定では観測されなかった水素原子の規則化相が、比熱測定で得られた相境界よりもさらに低温側で議論されるなど、 $x > 0.64$ での様相は確定的ではなかった。

目的

我々は、PdH 系の高水素濃度 ($x > 0.64$)、低温領域に注目し、Pd 中の水素の特にその動的振る舞いを観測することに興味がある。物質の熱伝導率は、次式のように系に可能な熱のキャリア i の寄与の和で表されると考えられる。

$$\kappa = \sum_i \kappa_i, \kappa_i = \frac{1}{3} C_i v_i l_i$$

(i は熱を輸送するキャリア (heat carrier)、 C_i , v_i , l_i はそれぞれキャリア i の比熱、平均速度、平均自由行程)

Pd 格子間に侵入した水素原子の dynamics は、Pd 中のフォノン、伝導電子の平均自由行程に影響を与え、熱伝導率の変化として検出されると予想される。また水素原子自体が熱の伝導に寄与するとすれば、水素のモビリティ自体が熱伝導率に直接影響する。つまり、PdH 系の熱伝導率を測定することで、Pd 中の水素の dynamics についての情報を直接的、または間接的に得ることができると考えられる。このように我々は、Pd 中の水素の dynamics を、PdH 中の heat carrier の平均自由行程の変化から読み取することを目的として、PdH 系の熱伝導率測定を行うことにした。

実験

測定は定常熱流法を用いて行った。定常熱流法とは、サンプルの一端を冷却源につなぎ、もう一端から定常熱流 \dot{Q} を与え、距離 L 離れた二点間の温度差 ΔT から熱伝導率を求める方法である。熱伝導率 κ は、次式で与えられる。

$$\kappa = \dot{Q}L / A\Delta T \quad (\text{ただし、} A \text{ はサンプルの断面積})$$

熱伝導率の測定には、測定時に与える熱流 \dot{Q} 以外の余計な熱流がサンプルに流入しないようにサンプルを確実に断熱する必要がある。これを実現するためには、室温部からリード線を伝ってサンプル空間に流入する熱や、室温からの輻射熱を測定に影響しない程度に抑える必要がある。このため、これらの熱を詳細に見積もり、実験装置を設計、製作した。図 4 に本実験で用いた熱伝導率測定用装置のサンプル空間の設計図を示す。サンプルの温度は、サンプルをはさみこんだ銅のクランプ上に接着した温度計で測定した。

サンプルには、 $\phi 0.5$ 、純度 99.98% の Pd ワイヤを用いた。Pd サンプルの水素化は、低温電解チャージ法を用いて行った。測定温度領域は 4.2K~100K とした。

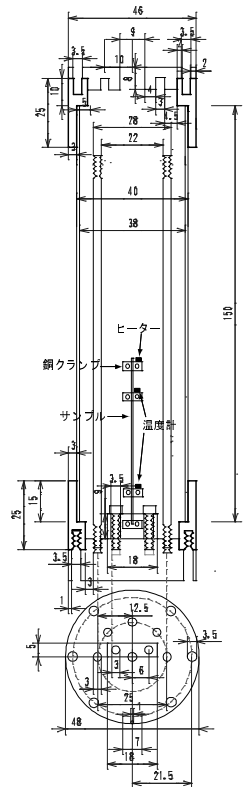


図 4.熱伝導率測定装置の sample 空間

実験結果、考察

図 5 に本測定で得られた pure Pd の熱伝導率を示す。得られた熱伝導率の温度依存性は純金属に典型的な依存性を示した。得られた熱伝導率 ($\kappa_{\text{Pd-measured}}$) の絶対値の妥当性を評価するために、このサンプルと同じ結晶性を持つと考えられる別の Pd サンプル (同じ線材から取り出した別のサンプル) の電気抵抗率を 4.2K で測定し、Wiedemann-Franz 則を用いて熱伝導率に換算した結果 ($\kappa_{\text{calculated}}$) と比較した。その結果 4.2K においては、

$$\kappa_{\text{Pd-measured}} = 109 [\text{W/m} \cdot \text{K}],$$

$$\kappa_{\text{calculated}} = 90.1 [\text{W/m} \cdot \text{K}]$$

となり、測定値の絶対値はこの精度で妥当であると言える。

図 6 に PdH_{0.67}, PdH_{0.58} の測定結果を示す。低温 (4.2[K]<T<20[K]) での PdH_{0.67}, PdH_{0.58} の熱伝導率の温度に対する依存性は、いずれも $\kappa = A_e T + A_{ph} T^2$ となった。 $A_e T$ は伝導電子による熱伝導率であり、 $A_{ph} T^2$ は PdH 中フォノンによる熱伝導率であると考えられる。

κ/T を T に対してプロットし、一次関数でフィッティングしたものを図 7 に示す。フィッティング直線の傾きは A_{ph} を、切片は A_e を表す。

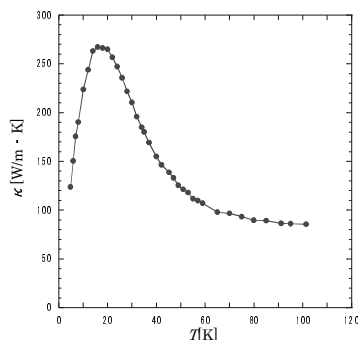


図 5. pure Pd の熱伝導率の温度依存性

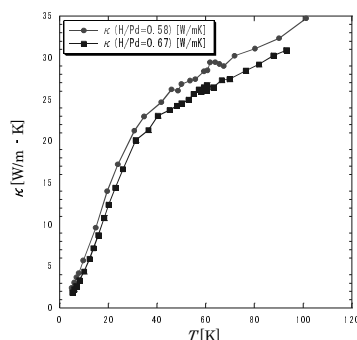


図 6. PdH_{0.67}, PdH_{x<0.58} の熱伝導率の温度依存性

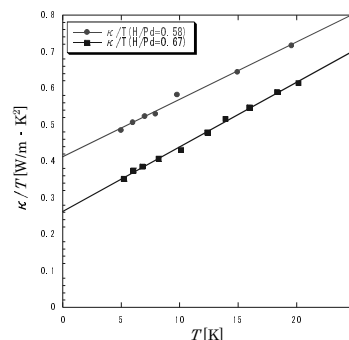


図 7. 低温での κ/T の温度依存性

まず A_e について述べる。この温度領域での伝導電子による熱伝導は、サンプル内の不純物（水素）と格子欠陥による散乱に支配される。PdH_{0.67} と PdH_{0.58} の A_e の比は、これらの電子比熱係数^[4] γ の比にほぼ等しいことが分かった ($\gamma_{\text{PdH}0.58}/\gamma_{\text{PdH}0.67}=1.5$)。格子欠陥は 2 つのサンプルに対してほぼ変わらないと考えられ、伝導電子に対する散乱不純物（水素）は水素濃度に依存していると考えられる。 A_e の比が γ の比にほぼ等しいということは、この温度領域では伝導電子は格子欠陥によって主に散乱されており、格子間水素による散乱にはほとんど依存していない、ということを示す。これは、Pd を電解チャージした際に Pd 格子に欠陥が多く入り、伝導電子は主にこの欠陥に散乱されているということを示していると考えられる。

A_{ph} に対しては、 $A_{ph}(\text{PdH}0.58)=1.57[\text{W} \cdot \text{K}/\text{m}]$ 、 $A_{ph}(\text{PdH}0.67)=1.77[\text{W} \cdot \text{K}/\text{m}]$ であり、 $A_{ph}(\text{PdH}0.58) < A_{ph}(\text{PdH}0.67)$ となっている。伝導電子によるフォノンの散乱を考えると、フォノンの平均自由行程は l_e が長いほど大きくなる。しかし l_e の大小関係は、 $l_e(\text{PdH}0.58) > l_e(\text{PdH}0.67)$ であることから、これは上に述べた A_{ph} の大小関係とは逆になっている。PdH_{0.58} 内の水素はスピノーダル分解によって α 、 β 相の 2 相に分離しており、PdH_{0.67} 内の水素はサンプル内に均一に分布している。これを考えに入れると、PdH_{0.58} 中のフォノンが感じる熱抵抗は、水素が 2 相に分離しているために、PdH_{0.67} 中のフォノンが感じる熱抵抗よりも大きいと考えられる。これが $A_{ph}(\text{PdH}0.58) < A_{ph}(\text{PdH}0.67)$ となっている理由であると考えられる。

$T > 40[\text{K}]$ の温度領域の測定においては、S/N が十分ではない。55K~65K 付近に熱伝導率の異常があるようにも見えるが、現時点では確定的な解釈はできない。これについては、今後の詳細な研究を待つ必要がある。

[参考文献]

- [1] L. H. Nosanow, J. de Physique (Colloque) **C-7**, 1 (1980)
- [2]. Y.Fuaki: Jpn.J.Appl.Phys. **23**, L596(1984)
- [3] H.Araki. *et al.* J.Low Temp. Phys., **134**,1145,(2004)
- [4]. 2004,Hideaki ARAKI doctor thesis “The low temperature phase boundary of palladium-hydrogen system”