

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

熱伝導率測定による PdH<sub>x</sub> 系の研究

2008年1月29日提出  
指導教員：久保田 実 准教授 印



66133 : 中辻良太

# 目次

第1章	序論	4
1.1	水素の量子性	4
1.2	パラジウム水素系	4
1.3	金属中の水素の拡散機構	8
1.4	PdH系の電子状態	11
1.5	PdH系の電気的性質	14
第2章	実験背景および目的	18
第3章	実験方法と実験準備	19
3.1	物質の熱伝導	19
3.2	測定原理、測定方法	23
3.3	実験装置作成	26
3.4	サンプル準備	35
3.5	測定手順	39
第4章	実験結果および考察	40
4.1	pure Pdの測定結果	41
4.2	PdH <sub>0.67</sub> , PdH <sub>0.58</sub> の測定結果	45
4.3	考察	50
第5章	まとめ、今後の課題	57
5.1	まとめ	57
5.2	今後の課題	57
	謝辞	59

# 第1章 序論

# 目次

## 1.1 水素の量子性

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。<sup>[1-1]</sup> ( $E_{Z.P.}$ 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 ↑	<sup>3</sup> He	<sup>4</sup> He	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	Ne	Ar	Kr	Xe
$A$	5.47 $\times 10^{-1}$	2.74 $\times 10^{-1}$	2.41 $\times 10^{-1}$	1.82 $\times 10^{-1}$	7.63 $\times 10^{-2}$	3.82 $\times 10^{-2}$	9.00 $\times 10^{-3}$	8.70 $\times 10^{-4}$	2.67 $\times 10^{-4}$	1.01 $\times 10^{-4}$

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<sup>4</sup>He(boson)、<sup>3</sup>He(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。( <sup>4</sup>Heは<sup>4</sup>He原子のBose-Einstein凝縮、<sup>3</sup>HeはCooper対を成した<sup>3</sup>He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、H<sub>2</sub>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。

## 1.2 パラジウム水素系

### 1.2.1 パラジウム-水素系の結晶構造

パラジウム-水素(PdH)系は、金属-水素系の一種である。パラジウムは、水素を吸蔵することができ、吸蔵された水素はPdの格子間に原子状で存在することができる。

図にパラジウム-水素系の結晶構造を示す。パラジウムはfcc格子を組み、水素原子は、Pd格子間のOctahedralサイトに存在する。パラジウムは、パラジウム格子の弾性限界内で水素原子とのモル比が1:1になるまで水素を吸蔵することができる。Pdの格子定数は、水素を吸蔵することによって3.89Å (Pd)から4.03Å (PdH<sub>1.0</sub>)まで増加する。表2に標準状態のH<sub>2</sub>gas、液体水素(20K)、PdH<sub>1.0</sub>のそれぞれに対

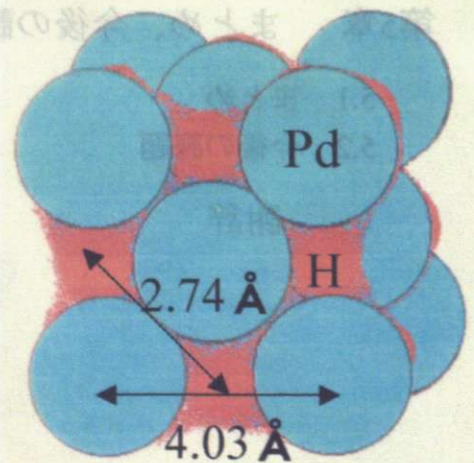


図1.1 PdH<sub>1.0</sub>の結晶構造

しての水素密度を示す。パラジウム中に吸蔵された水素原子の水素密度は、液体水素 (20K) よりも大きいことが分かる。

媒体	水素密度( $\times 10^{22}/\text{cm}^3$ )
標準状態の $\text{H}_2$ gas	0.0054
液体水素 (20K)	4.2
$\text{PdH}_{1.0}$	6.1

表2 水素密度

### 1.2.2 パラジウム-水素系の相図

一般的に金属-水素系において、水素は金属格子の構造を変えずに侵入していくが、ある温度以下になるとスピノーダル分解 (結晶構造が同じで組成が違う2相への分解) や、水素が規則配列した第2層の析出などが起こる。この水素の規則配列によって金属格子の対称性は悪くなるのが一般的である。高水素濃度では全く異なる構造の水素化物を生ずることもある。

本研究で用いる Pd-H 系について述べる。H は原子状態で Pd 中に存在し、fcc 構造をとる Pd 格子の Octahedral-site (O-site) を占有する。低水素濃度の Pd- $\text{H}_x$  は、ある温度以下でスピノーダル分解によって希薄相である  $\alpha$  相と、濃縮層である  $\beta$  相の2相が共存する (2相共存領域)。(図 1.2 で、 $\alpha + \beta$  と書いてある領域が2相共存領域である。)

2相共存領域の約 55K においては、諸物性 (電気抵抗率、内部摩擦、ホール係数、比熱、熱分析) に異常が見られることが知られており、「50K 異常」と呼ばれており、これは、 $\beta$  相の水素が規則配列を起こすためと考えられている。

Pd- $\text{H}_x$  ( $x > 0.63$ ) の高濃度領域では、中性子回折によると図 1.2 のような相図が提唱されている。 [1-2]

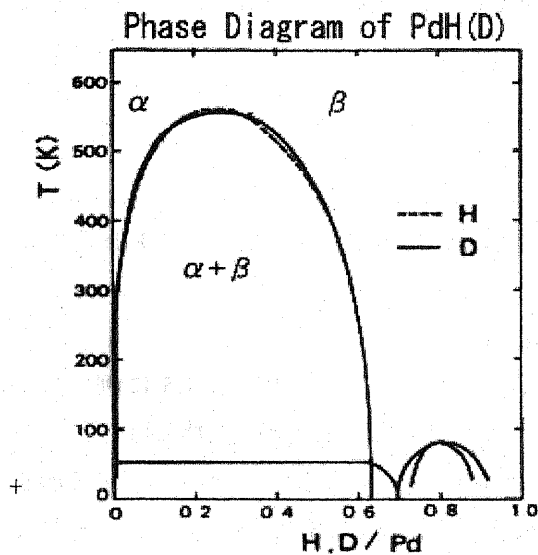


図 1.2 中性子回折から提唱されている相図

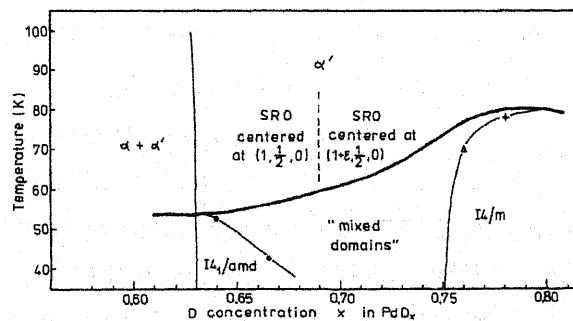


図 1.3 高水素濃度領域の相図

図 1.3 は図 1.2 の高水素濃度領域を拡大したものである。これによると、低温領域については、Pd 中水素が低濃度側では I4/amd、高濃度側では I4/m という長周期構造をとり、(中間濃度ではこれらの構造を持つドメインが混ざり合った”mixed domains”を成す。) 高温側では短周期構造をとる。

しかし Araki らが行った PdH<sub>x</sub> の比熱測定の結果によると、PdH<sub>x</sub> (x>0.64) の高濃度領域での振る舞いが異なる相図を得た。Araki らの比熱測定の結果について以下に述べる。

### 比熱測定の結果

Araki らは PdH<sub>x</sub> (x=0.1777~0.8753) に対して、0.5K~150K の温度領域で比熱測定を行なった。これによって求められたデバイ温度  $\theta_D$  は水素濃度依存性をほとんど持たず、 $\theta_D=274K$  で一定である。(図 1.4)

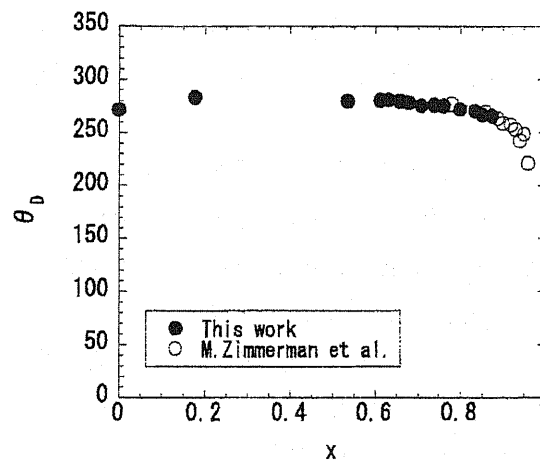


図 1.4 デバイ温度の水素濃度依存性

このことから、水素は容器としての Pd 格子の中で独立に振動しているという描像を描くことができる。そこで Araki らは、PdH<sub>x</sub> 系の比熱  $C_{PdH_x}$  を、以下のように表すことができると考えた。

$$C_{PdH_x} = (C_{Pd} - C_{electron-Pd}) + C_{electron-PdH_x} + C_{excess}$$

ここで、 $(C_{Pd} - C_{electron-Pd})$  は電子比熱の寄与を除いた Pd の格子比熱であり、 $C_{electron-PdH_x}$  は PdH<sub>x</sub> の電子比熱、 $C_{excess}$  は Pd 中に水素が吸蔵されたことによって生じた余剰比熱である。ゆえに、水素化による余剰比熱  $C_{excess}$  は、

$$C_{excess} = C_{PdH_x} - C_{electron-PdH_x} - (C_{Pd} - C_{electron-Pd})$$

として得られる。このような考えで Araki は  $C_{PdH_x}$  から  $C_{excess}$  分離した。図 1.5 に例として PdH<sub>x</sub> (x=0.6323, 0.7398, 0.8753) の余剰比熱を示す。<sup>[1-3]</sup> この結果から、余剰比熱には

- ① 水素濃度の増加とともに 55K, 63K, 85K と高温側へシフトする顕著なピーク状の形をした比熱 (水素濃度の増加とともにピーク温度が 55K から 85K へシフトシャープなピーク)

② 10K から温度の上昇とともに緩やかに増加し、40K~50K 程度でほぼ一定になる比熱  
(10K からのブロードなハンプ状の比熱)

③ 80K 以上の温度領域において温度の上昇とともに増加する比熱

の3つがあることが分かる。Araki は③を Pd 中水素のアインシュタイン比熱、②を水素化によるフォノンの状態密度の変化によって生じた比熱であると解析し、①を 50K 異常に相当する比熱の異常であると考えた。

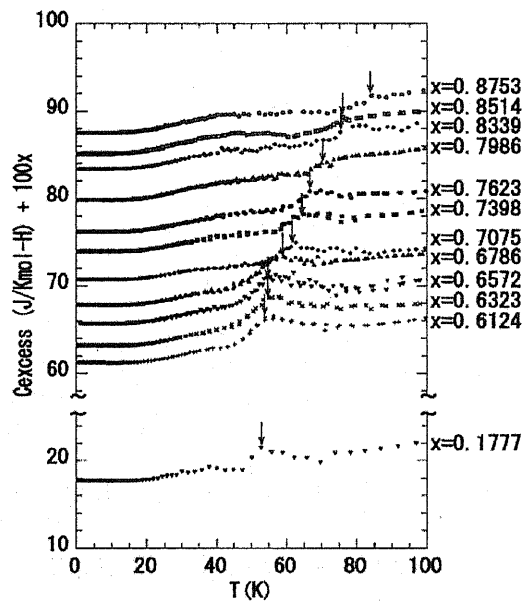
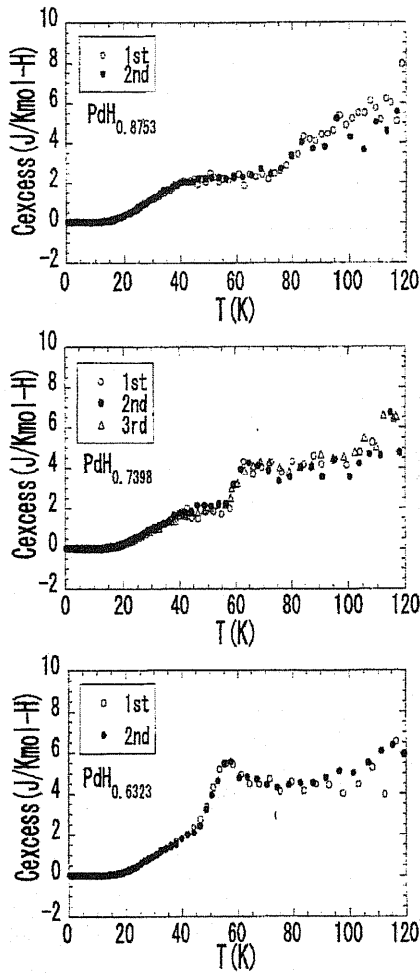


図 1.5 PdH<sub>x</sub>( $x=0.6323, 0.7398, 0.8753$ )の余剰比熱

図 1.6 PdH<sub>x</sub>のPdに対する余剰比熱

図 1.5 に PdH<sub>x</sub> の Pd に対する余剰比熱の濃度依存性を示す。(ただし、縦軸は各データの 0 [K] での値が各水素濃度  $x$  になるようにしてある。) 図 1.6 の矢印で示した部分が①に相当する比熱の異常である。これによると、 $x < 0.64$  においては①のピーク温度は 55K で一定であり、 $x > 0.64$  で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。このピーク温度を転移温度と考えて、相境界を描いたものが図 1.7 である。この相図では中性子回折で言われてきた高濃度領域の複雑な相境界は無く、水素濃度に比例して転移温度が変化する

単純な直線で描ける。Arakiはこの相境界におけるエントロピーの変化を見積もり、この変化が、AB合金単純な規則-不規則転移にともなうエントロピー変化に比べて非常に小さい(1/10程度)と評価した。

$x > 0.64$ の領域で、比熱測定によって確認された相境界付近では電気抵抗率、内部摩擦においても異常が確認されている。Yamakawaらの電気抵抗率測定の結果によると、その異常の大きさは、相境界付近での滞在時間で変化し、またその緩和時間は大変長い( $10^3 \sim 10^4 \text{min}$ )ことが知られている。この異常は、Pd中水素が規則-不規則転移を起こす際の、規則化のdomainの成長に起因すると考えられている。

しかし、比熱測定ではこの転移を単純な規則-不規則転移では評価できないという結果を得たということや、中性子回折実験では図1.2のような相図が得られていることを考慮すると、 $x > 0.64$ の領域では相図は確定的であるとは言いがたい。

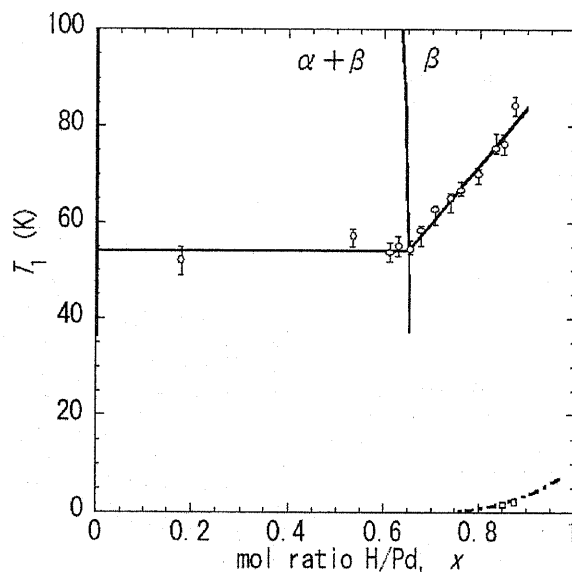


図 1.7 比熱測定によって得られた相図

### 1.3 金属中の水素の拡散機構

一般的に金属中の水素の拡散は速く、拡散係数  $D$  は  $10^{-8} \sim 10^{-12} (\text{m}^2/\text{s})$  程度と、他の原子の金属中拡散係数に比べると何桁も大きい。これは、水素の質量が軽く、小さいための量子効果によるものである。ここでは金属中における水素の拡散の特徴とその機構について述べる。

#### 水素拡散の特徴

最初に fcc 構造を持つ金属の拡散について述べる。図 1.8 に各金属の拡散係数のアレニウスプロットを示す。[1-5]

これらのアレニウスプロットは

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

で表される。各アレニウスプロットは直線であり、これは水素の拡散が熱活性型過程であることを表している。このアレニウスプロットが折れ線の場合には、その直線の傾きが変わる温度を境に異なる熱活性過程を持つ。以上に述べた事は一般には水素濃度が希薄な場合であり、高濃度では水素原子間の相互作用のために拡散係数に濃度依存性が現われる。Pd-Hでの相互作用の例は、隣の格子間位置の一部が水素原子で占有されているための効果で、fcc 格子中の 0-site を占めている PdH<sub>x</sub> (β相; x>0.6) での濃度依存性は D<sub>0</sub> が因子(1-X)を含むという形で現われる。これは格子間位置が空いている確率である。この効果はシングルブロッキングと呼ばれる。このとき活性化エネルギーに変化は無い。

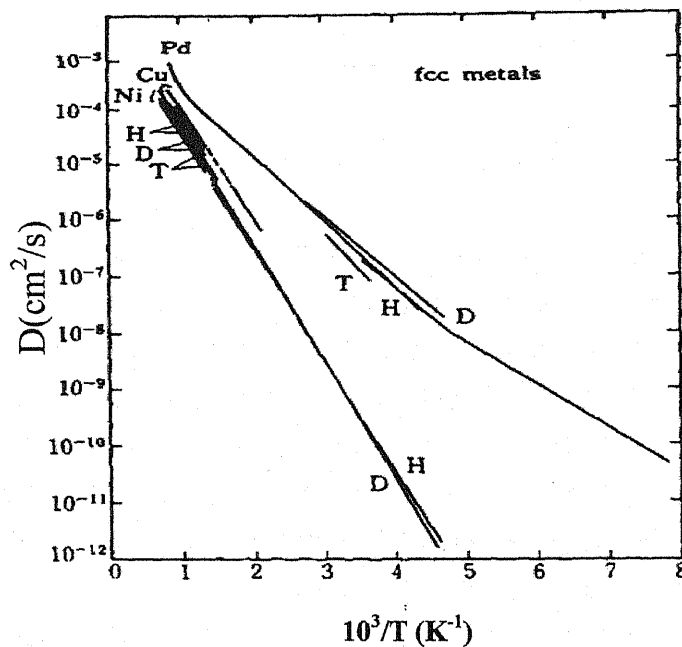


図 1.8 fcc 金属の拡散定数

### 水素拡散の機構

金属中の水素の拡散は個々の水素原子が隣接する格子間位置の間でジャンプを繰り返す現象が多数の水素原子について加え合わされた結果として起こるものである。金属結晶中での水素原子のジャンプが格子振動から熱エネルギーをもらって、隣り合うサイト間のポテンシャル障壁を乗り越えることによって起こるとすれば、

$$D = \frac{d^2}{2\tau} \approx d^2 \nu_D \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$



と表せる。ここで、 $d$ は格子間距離、 $\tau$ はジャンプの平均時間間隔、 $\nu_D$ は格子振動の振動数(デバイ振動)である。金属中水素の高温極限での拡散係数の共通の値  $D_0=10^{-8}\sim 10^{-7}(m/s)$ は、隣接する格子間位置の距離  $d=0.1(nm)$ とデバイ振動数  $\nu_D=10^{12}\sim 10^{13}(s^{-1})$ から計算される  $d^2\nu_D$ の値と良い一致を見せる。

一方、活性化エネルギー $E_a$ は水素原子が周囲の金属原子と相互作用しながら2つの格子間位置の間を移動する過程で越えなければならないエネルギー障壁の高さである。図1.9にPd-H<sub>x</sub>でのHに対するポテンシャルを示す。[14]

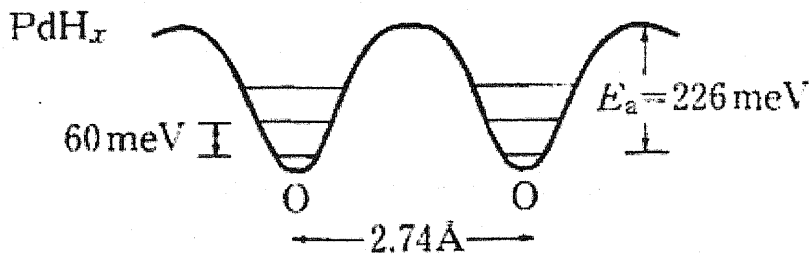


図 1.9 PdH<sub>x</sub>でのHに対するポテンシャル

2-1節でも述べたように、Pd中のHはfcc構造の0-siteを占有しており、最近接のH-H間距離は2.74Å程度である。Hの基底状態のエネルギーはポテンシャルの底よりも零点振動のエネルギー $E_0=\hbar\omega/2(=30meV)$ だけ高くなっている。図1.9から分かるように、Hが基底状態から励起するには最低で60meVのエネルギーが必要であり、室温付近では殆どのHが基底状態に落ちている。 $\omega$ は粒子の質量の平方根に反比例するので、重水素D、三重水素Tの基底状態のエネルギーはHに比べてそれぞれ7meV、15meVだけ低くなり、この分だけ拡散の活性化エネルギーは高くなるはずである。実際、fcc金属中の水素の拡散にはこの程度の小さな同位元素効果が見られている。

ここで、トンネル効果による水素の拡散について触れる。トンネル拡散はポテンシャル障壁を隔てた隣接するポテンシャルに同一のエネルギー準位が存在し、且つ、水素の波動関数の浸み出しがあればよい。水素原子があるサイトにセルフ・トラップされている状態で、この状態が熱振動によって揺さぶられて周囲のポテンシャルのエネルギー準位と一致した場合にトンネル拡散による移動が起こる。トンネル拡散には金属格子の熱振動の助けをかりて起こる過程と、助けをかりない過程があるが、前者をフォノン誘起トンネリングといい、トンネル頻度は多い。また、さらに低温度領域では、逆に拡散が速くなる。これはセルフ・トラップ状態全体がフォノンの助けをかりずに移動するゼロ・フォノン過程と理解されている。

これらの機構を各温度領域について表したものを図1.10に示す。

遷移金属中の水素の拡散

遷移金属中の水素の拡散は、高温では熱擾乱により格子振動のエネルギーが与えられ、これが活性化エネルギー  $E_a$  を超えると水素原子は隣のサイトに移動することが出来る。温度が低くなると、格子振動が小さくなるためにジャンプによる拡散は減少し、拡散係数は小さくなる。この温度領域ではトンネル効果による拡散が顔を出すようになる。

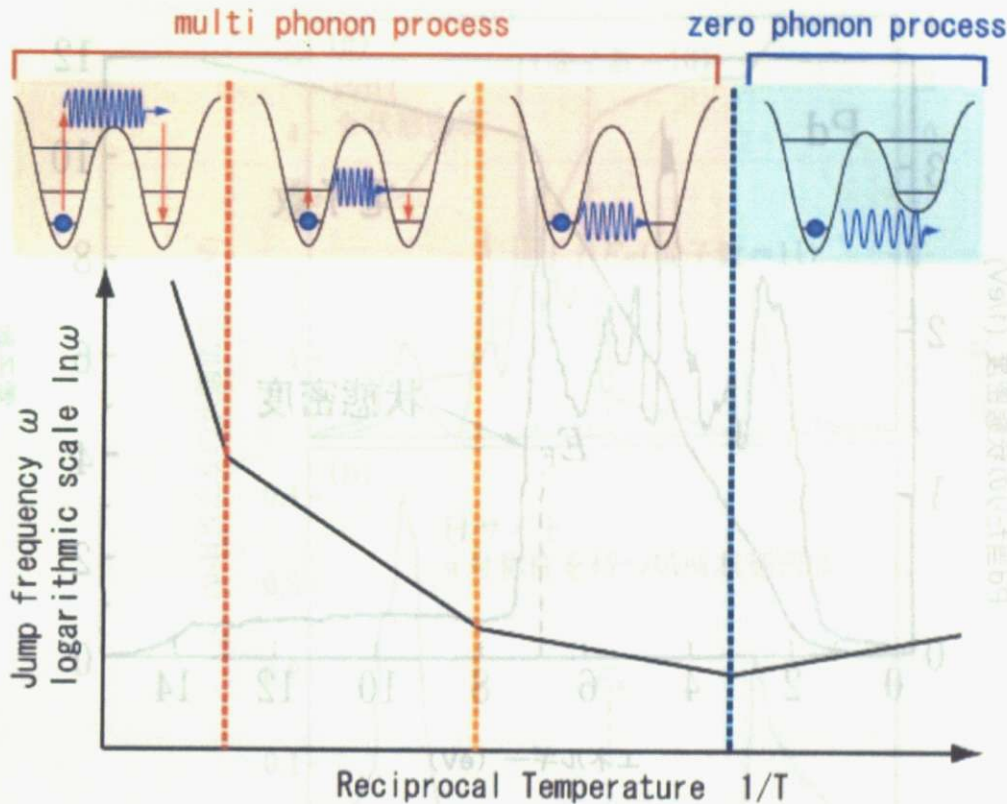


図 1.10 金属中の水素原子のジャンプ機構

Pd 中の水素の拡散に戻るが、Pd 中でも以上の二つの機構により拡散が起こる。高温では熱擾乱により格子振動のエネルギーが与えられ、これが活性化エネルギー  $E_a$  を超えると水素原子は隣のサイトに移動することが出来る。温度が低くなると、格子振動が小さくなるためにジャンプによる拡散は減少し、拡散係数は小さくなる。この温度領域ではトンネル効果による拡散が顔を出すようになる。

### 1.4 PdH 系の電子状態

金属-水素化物の生成熱や金属中への水素の溶解熱、金属-水素化物の結晶構造、固溶水素の占有位置、そこでの振動状態などは、全て電子状態によって決まっている。ここでは Pd-H 系の電子状態について説明し、水素化によって Pd の電子状態がどのように変化する

かを述べる。

### 遷移金属中の水素の電子状態

遷移金属中の電子の状態密度の特徴は、フェルミ準位が d 電子の作る大きなピークの中に位置していることである。Pd も遷移金属の 1 つであり、その状態密度の計算結果<sup>[1-5]</sup>を図 1.11 に示す。

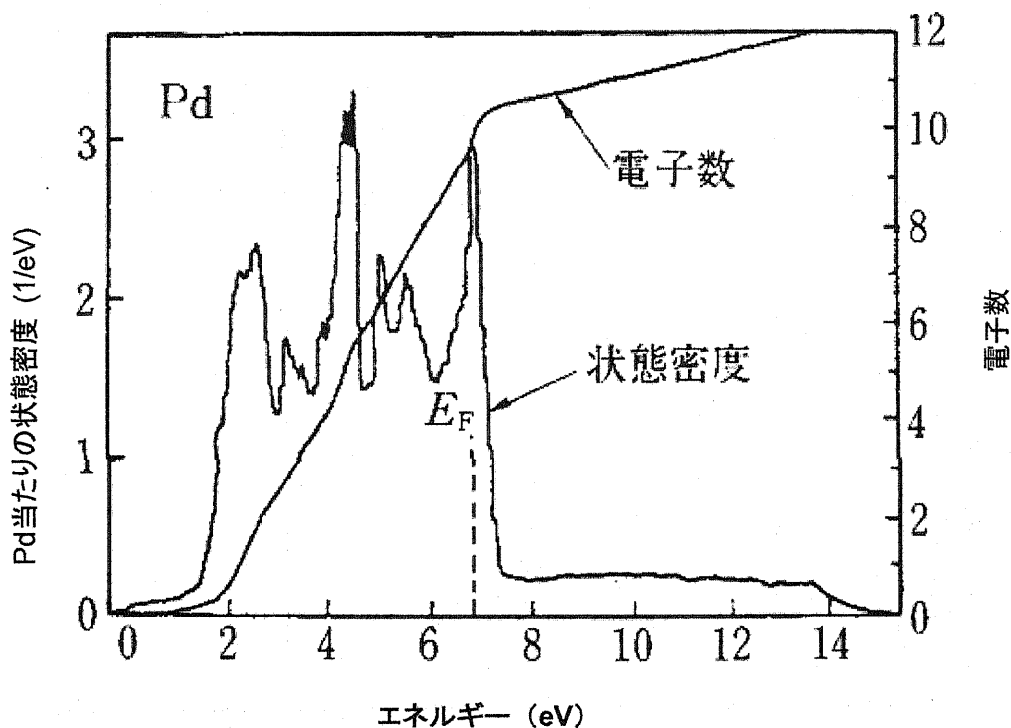


図 1.11 Pd の状態密度の計算結果

Pd の場合、状態密度のピークはイオン殻の  $(4d)^{10}$  のエネルギー準位が周囲の原子との相互作用で広がりを持ったもの、その裾にある広がりには  $5s$ 、 $5p$  準位が周囲との相互作用で広がったものである。フェルミ準位はこの状態密度を下から積分して電子の個数が伝導電子の総数の 10 個になるところである。このような見方からすれば、イオンの外殻電子と価電子は不可分に混じり合っただけ伝導帯を形成していることがわかる。ここで重要なのは状態密度、すなわち電子のエネルギー分布が水素化によってどのように変化するかである。

### バンド計算

水素励起状態がどのような機構で生じるか説明する。図 1.12 に PdH の状態密度の計算結果を示す。<sup>[1-5]</sup>

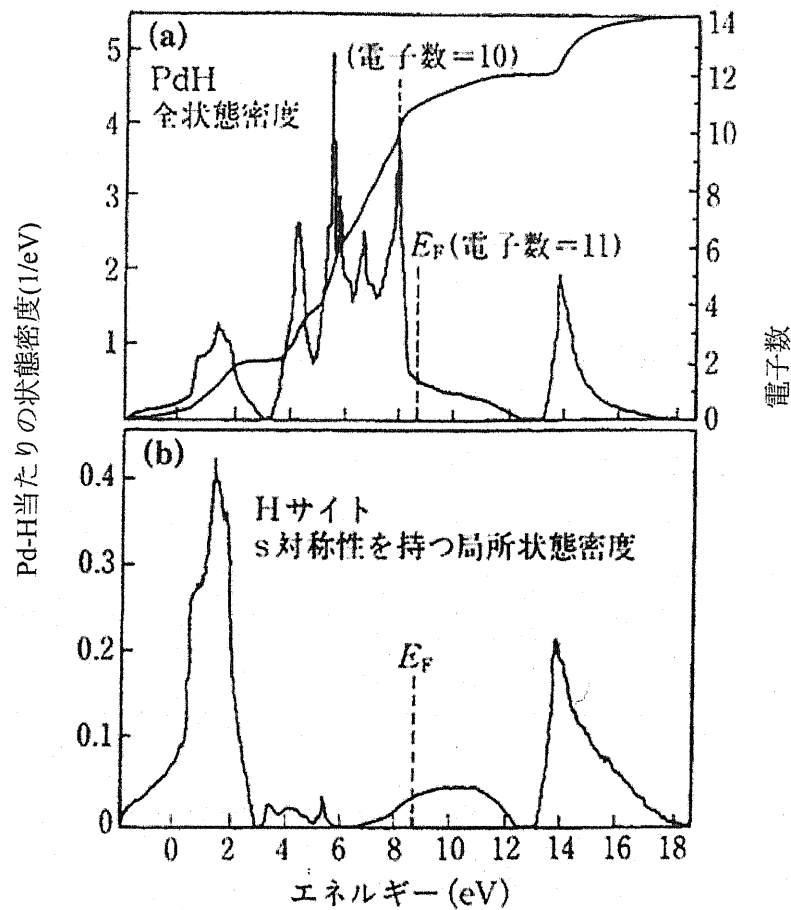


図 1.12 PdH の状態密度の計算結果

(a)全状態密度

(b)H の占有サイトにおいて対称性をもつ成分の局所状態密度

図 1.11 の Pd の状態密度と比べてみると 4d バンドより深いところと、フェルミ準位よりもエネルギーの高いところの 2 箇所新しい状態が生じている。これらが主として H のまわりで s 対称性を持つ状態であることが分かる。これは H のまわりで、ある半径の球内にある s 対称性の状態を計算したもので、局所状態密度と呼ばれる。これに対して、全体の電子の状態を計算したものを全状態密度と呼ぶ。これらの水素励起状態の波動関数を調べてみると、深い方が Pd-4d と H-1s 状態の混成によって生じた結合軌道、エネルギーの高い

方が反結合軌道によるものであることが分かる。最も深いエネルギー準位の波動関数は図 1.13 のようになっている<sup>[1-6]</sup>、プロトンのところにのびた Pd-4d 軌道が結合軌道を形成し、プロトンのポテンシャルを受けてエネルギーが低下する様子を示している。これらの状態に収容される電子数を調べると、H によって生じた結合状態には 2 個の電子が入り、フェルミ準位近くのピークまでに計 10 個が入っている。つまり、このピーク以下にある状態数はほとんど変わっていない。これは H が持ち込んだもの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てしまったためである。このようにして H が持ち込んだ余分な 1 個の電子は、このピークより高い状態を占めることでフェルミ準位を押し上げることになる。

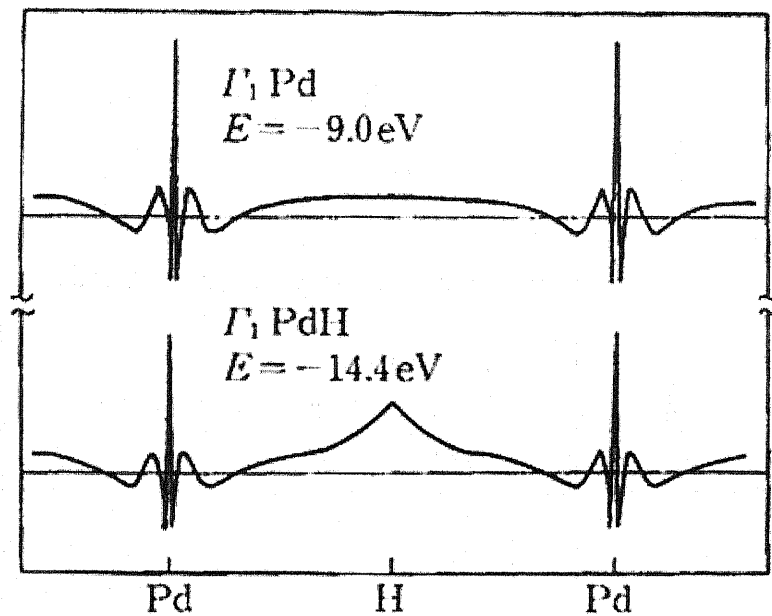


図 1.13 Pd 中の  $\Gamma_1$  状態の波動関数

## 1.5 PdH の電氣的性質

Pd の水素化による電氣的特性への影響がどのように現れるのかを述べる。

遷移金属の水素化物の多くは金属的な電気伝導を示し、中には超伝導になるものまで存在する。遷移金属の 1 つである Pd は単体では超伝導を示さないが、 $\text{PdH}_x$  ( $x \geq 0.80$  程度) の場合は低温において超伝導相が現れる。

電子は金属イオンの作る周期的ポテンシャルの中を波として伝播し、そのポテンシャル場が完全に周期的である限り、全く散乱されることはない。しかしながら、不純物原子の存在や格子振動によって周期性が乱されると、電子の散乱が起こって有限の電気抵抗を生じる。このことから、比抵抗は次のように表される。

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_{ph}(T)$$

$\rho_i$  は不純物散乱による項でありほぼ温度によらない。 $\rho_{ph}(T)$  は格子振動による抵抗で  $T=0$  で 0 であり、温度と共に増大する。

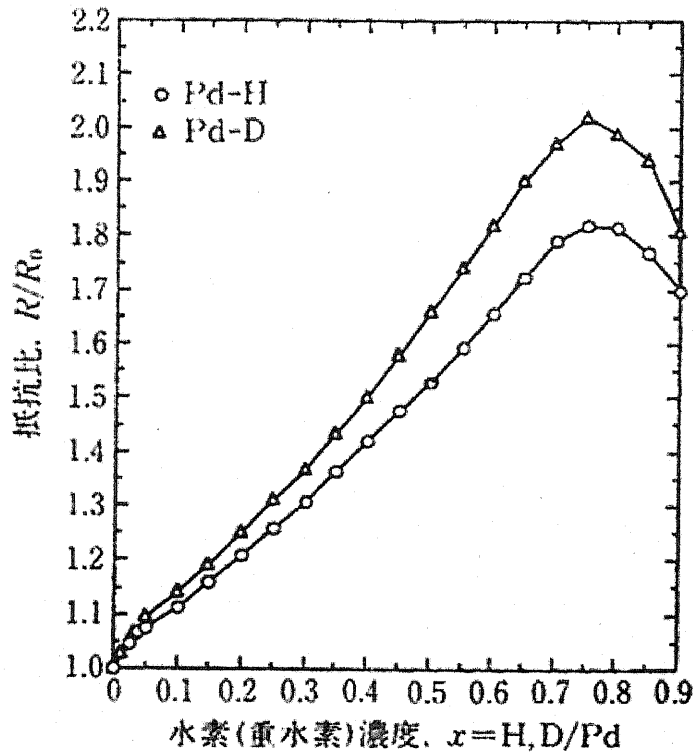


図 1.14 Pd-H 系の比抵抗の室温における水素濃度依存性

この式はマチーセン則と呼ばれるもので、不純物散乱とフォノン散乱の間に干渉項が無いことを意味する。ただし、この式が成り立つのは不純物濃度が低い領域であって、高濃度では散乱機構だけでなくバンド構造自体も変化するため複雑になる。

以上より、不純物抵抗は数原子%程度の低濃度では不純物濃度に比例する。また、抵抗値は H と D で殆ど変わらない。この抵抗値の定量的計算はなされていないが、電気抵抗には格子間水素原子そのもののポテンシャルによる散乱と、周囲の金属格子の歪みによる散乱の両方が寄与すると考えられる。H と D で電気抵抗に殆ど違いが無いのは、これら電子散乱の寄与が H と D でほぼ同じであることを意味している。Pd-H<sub>x</sub>、Pd-D<sub>x</sub> の水素濃度の変化に対する比抵抗を図 1.14<sup>[1-7]</sup> に示す。

濃度  $0 \leq x \leq 0.6$  の領域では比抵抗はほぼ直線的に増加し、 $x=0.7$  付近で極大となりそこから減少を始める。比抵抗が直線的に増加している領域は固溶相と水素化物相の共存する 2 相共存領域であるため、比抵抗は 2 相の加重平均となる。この値は Pd 試料中での 2 相の分布

に依存し一義的には決まらないが、2相が直列に繋がっている場合には単純な加重平均、並列に繋がっている場合には逆数の加重平均となり、一般にはこれらの中間値をとることが期待される。実測値がこの濃度領域で直線から僅かに下に外れるのはこのような考え方から理解される。

電気抵抗の温度依存性について述べる。格子振動による電気抵抗は異なる温度依存性を持つ以下のような2つの部分から成り立っている。

$$\rho_{ph}(T) = \rho_{ac}(T/\Theta_D) + \rho_{op}(T/\Theta_E)$$

この式の第一項  $\rho_{ac}$  は音響型(acoustic mode)振動、つまり金属原子と水素原子が同位相で運動する振動モードで、デバイ温度  $\Theta_D$  は母体金属によって決まる。第二項である  $\rho_{op}$  は光学型(optical mode)振動であり、金属格子のポテンシャルの谷の中での水素原子の振動で、アインシュタイン温度  $\Theta_E$  は水素原子の振動励起エネルギー  $\Delta E$  とボルツマン定数  $k_B$  によって

$$\Theta_E = \Delta E / k_B$$

と定義される。

図 1.15 に  $\text{PdH}_x$  の電気抵抗の温度依存性を示す。 [1-8]

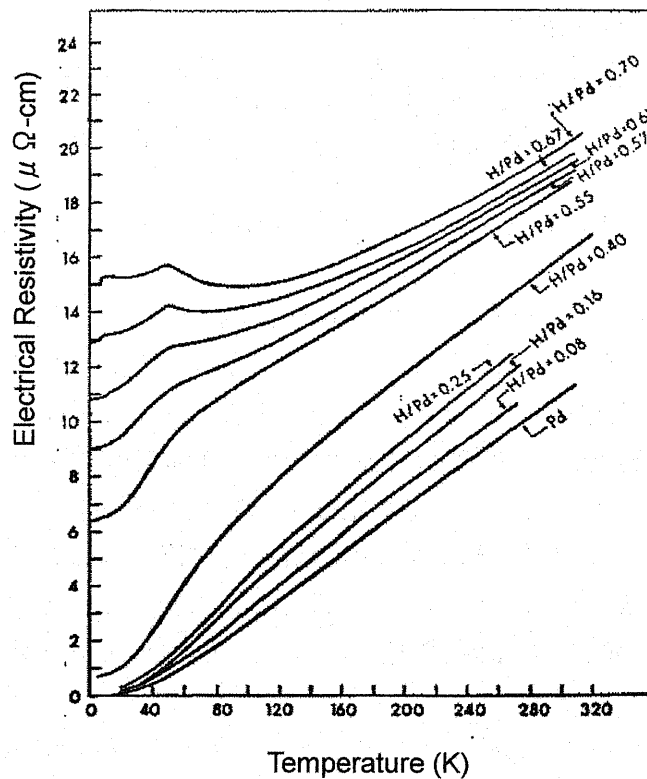


図 1.15  $\text{PdH}_x$  の電気抵抗の温度依存性

格子振動は温度の低下と共に減少するので、電気抵抗も共に下がっているのが分かる。50K

付近で電気抵抗に異常が見られるのは、この温度近辺での PdH の構造相転移に起源があり、格子振動による電子散乱とは異なる。

ここまで、電気抵抗の温度依存には音響型振動と光学型振動の 2 つによるものだと述べてきたが、光学型振動からの寄与に着目すると Pd-H においては水素が特異に振舞っていることが分かる。これを図 1.16 に示す。H に比べて D は 2 倍の質量を持ち、Pd 中の水素の運動を調和振動子で近似すると、アインシュタイン温度  $\Theta_E$  は式のようになり、この時の  $\Delta E$  は

$$\Delta E = \hbar\omega$$

ここで角周波数  $\omega$  は、ばね定数  $\kappa$  と質量  $m$  を用いて

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$$

とする。

事実、H のアインシュタイン温度は D の場合よりも  $\sqrt{2}$  倍だけ高くなり、水素原子の量子論的な振る舞いが確認される。また、水素濃度を増加させていくと Pd-H<sub>x</sub> ( $x \approx 0.8$ ) 程度から水素原子の光学的振動が大きくなることが知られているが、これは全電子数が増加してフェルミエネルギー  $E_F$  が上がるにつれて、電気伝導に関与する水素原子周辺の電子の局所状態密度が増加するためである。このことから、多くの遷移金属が d バンドの中に  $E_F$  があるために水素原子の周りの局所状態密度が小さく、水素原子の光学型振動による電子散乱が小さいことに比べ、Pd-H でのこの例外的な現象は際立った特徴になっている。

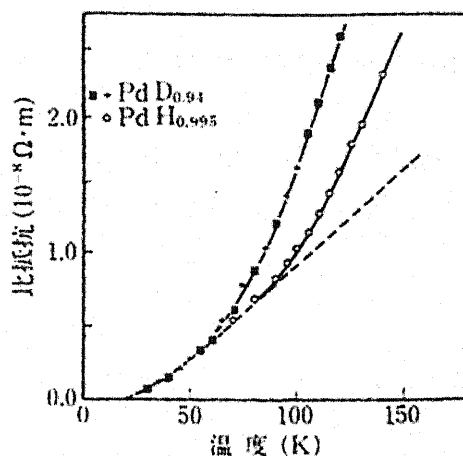


図 1.16 Pd-H と Pd-D の電気抵抗の温度依存性



## 第2章 実験背景および目的

一般に金属中の水素は、低温においても量子トンネル拡散機構による大きな拡散係数を持つ。また、Pd中に吸蔵される水素原子は高い水素密度を持つことから、水素原子同士の波動関数のオーバーラップによる何らかの量子現象が期待できるかもしれない。またPdH系の高水素、低温度領域の相図には不確定な部分が未だ多い。Pd中の水素原子のモビリティを直接観測することを目的として、我々のグループでは、主に液体ヘリウムの超流動の検出に用いられる「捻り振り子法」をPdH系に適用した実験が進められてきており、現在も進行中である。Pd中の水素原子のダイナミクスを直接的、または間接的に観測することのできる別の手段として熱伝導率測定がある。これまでPdH系に対して熱伝導率の測定が行われたことはない。一般に物質の熱伝導率 $\kappa$ は、次のように表される。

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

( $i$ 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)

物質の熱伝導の様子を知ることは、heat carrierの散乱され方を知ることである。

Pdは金属であるので、Pdの熱伝導は伝導電子が支配的であるが、Pdを水素化することで(合金化することで)伝導電子の平均自由行程は極端に小さくなると予想される。つまりPdH系の熱伝導は、伝導電子とそれ以外のキャリアの寄与が同程度に現れると期待される。水素原子の質量はPd原子の質量のおよそ1/106と小さいので、水素原子自体が熱伝導にどれだけ寄与するかは不明であるが、仮に、水素の平均自由行程または平均速度が大きく変化すれば熱伝導率の変化として検出されるはずである。これが、水素原子のダイナミクスを「直接的」に観測できるであろうということの理由である。

また、Pd格子間に侵入した水素原子のダイナミクスの変化はPd中のフォノン、伝導電子の散乱に影響を与え、熱伝導率の変化として検出されると予想される。これが、水素原子のダイナミクスを「間接的」に観測することができるということの理由である。

このように本研究は、Pd中のheat carrier(伝導電子、フォノン、水素原子)の散乱の機構を観測することを目的とする。

## 第3章 実験方法と実験準備

### 3.1 物質の熱伝導

熱伝導率  $\kappa$  は、熱流ベクトルと温度勾配の比で定義される。熱流ベクトルを  $\mathbf{q}$ 、温度を  $T$  とすると、熱伝導率  $\kappa$  は次式で定義される。

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T$$

一般的に固体内の熱伝導は、主に伝導電子、フォノンが担う。

金属では、主に伝導電子が熱伝導を担い、伝導電子をもたない絶縁体ではフォノンが熱伝導を担う。

物質の熱伝導率は、一般に熱を運ぶ媒体  $i$  の比熱  $C_i$ 、平均速度  $v_i$ 、平均自由行程  $l_i$  を用いると、次式のようにそれぞれの媒体の熱伝導率の和で表される。

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

例として、絶縁体、純金属、合金の熱伝導率の一般的な温度依存性について定性的に述べる。

#### 絶縁体の熱伝導率

絶縁体では、フォノン熱伝導率  $\kappa_{ph}$  が支配的である。フォノン熱抵抗  $W^{ph}$  は、以下のように表される。

$$1/\kappa_{ph} = W^{ph} = W_D^{ph} + W_B^{ph} + W_{ph}^{ph}$$

{	$W_D^{ph}$ : フォノンが格子欠陥や不純物に散乱されることに起因する熱抵抗
	$W_B^{ph}$ : フォノンが試料表面や結晶粒界に散乱されることに起因する熱抵抗
	$W_{ph}^{ph}$ : フォノン-フォノン散乱に起因する熱抵抗

それぞれの項は、以下のような温度依存性を示す。

$$W_D^{ph} \propto T, \quad W_B^{ph} \propto T^{-3}, \quad W_{ph}^{ph} \propto \exp(-\Theta/2T)$$

熱伝導に寄与するのは音響フォノンであり、その平均群速度  $v_{ph}$  は温度依存しない。よって、 $\kappa_{ph}$  は  $C_{ph} \cdot l_{ph}$  に強く依存する。以下に  $\kappa_{ph}$  の温度依存性を低温から高温側にかけて説明する。

#### [( $T < \Theta$ ) の温度領域]

非常に低い温度では、音響フォノンがわずかしか励起されない。この場合には、固体表面での散乱による熱抵抗 ( $W_B^{ph}$ ) だけが残る、平均自由行程  $l_{ph} \approx \text{const}$  となる。 ( $l_{ph}$  は格子欠陥の間隔  $d$  よりも長い。) この温度では  $C_{ph}$  に対してデバイ近似が成立するから、 $C_{ph} \propto T^3$  となる。すなわち、 $\kappa_{ph} \propto T^3$  となる。

高温になると、フォノン-フォノン散乱による熱抵抗  $W_{ph}^{ph}$  が支配的となる。平均自由行程

$l_{ph}$  はフォノン密度に反比例するので、 $l_{ph} \propto \exp(-\Theta/2T)$  となり  $\kappa_{ph}$  はこれに支配される。すなわち、 $\kappa_{ph} \propto \exp(-\Theta/2T)$  となる。

[( $T > \Theta$ ) の温度領域]

より高温になると、 $C_{ph}$  はデバイ近似からはずれ  $C_{ph} \approx const$  となる。この温度では  $l_{ph} \propto 1/T$  だから、 $\kappa_{ph} \propto 1/T$  となる。

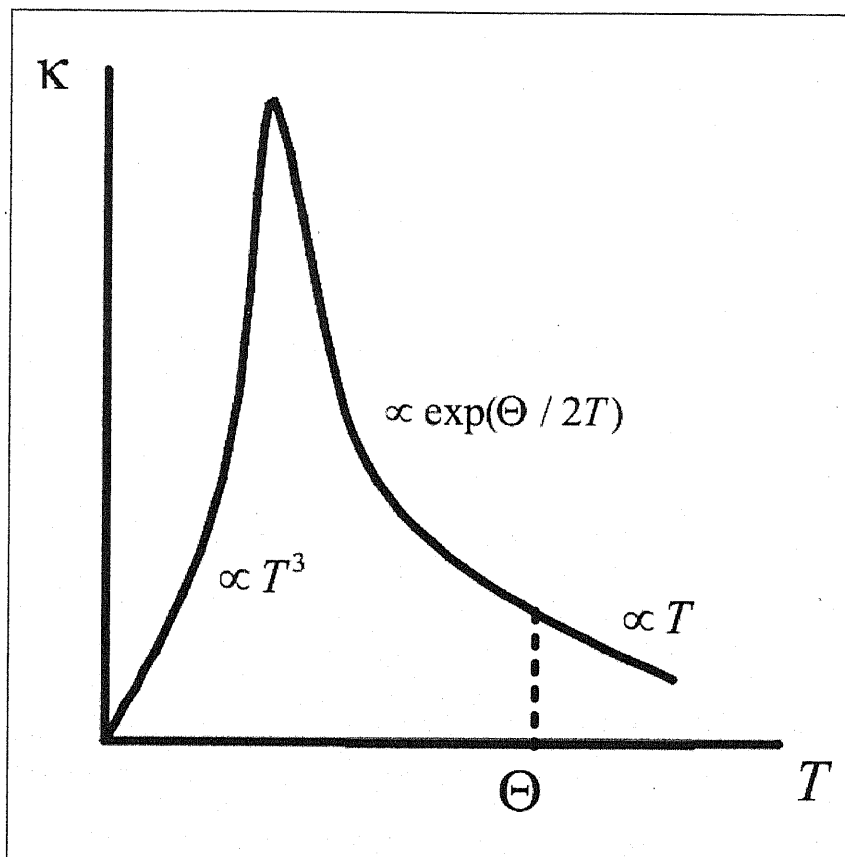


図 3.1 絶縁体の熱伝導率の模式図

### 純金属の熱伝導率

純粋な金属の熱伝導は、主に伝導電子が担う。(図 3.2) 伝導電子に対する全熱抵抗 ( $W_e$ ) は、次式で表される。

$$\kappa_e^{-1} = W_e = W_0^e + W_i^e$$

$W_0^e$ : 電子が格子欠陥や不純物に散乱されることに起因する熱抵抗  
 $W_i^e$ : 電子がフォノンに散乱されることに起因する熱抵抗

電子比熱  $C_e$  は、電子比熱係数を  $\gamma$  として、 $C_e = \gamma T$  で表される。電子の平均速度  $v_F$  (フェルミ速度) は温度依存性を持たない。すなわち、 $\kappa_e$  は  $C_e$  と  $l_e$  に依存する。 $\kappa_e$  の温度依存性について以下に述べる。

[ $(T < \theta)$  の温度領域]

最も低い温度領域では、伝導電子は格子欠陥や不純物原子によって散乱される。よってこの領域では、平均自由行程  $l_e$  は温度依存性を持たない。よってこの温度領域では、 $\kappa_e \propto T$  となる。

温度が上がってくると、伝導電子は徐々にフォノンによって散乱されるようになってくる。その結果、電子の平均自由行程は温度依存性を持つようになり、 $l_e \propto T^{-3}$  となる。すなわち、 $\kappa_e \propto T^{-2}$  となる。

[ $(T > \theta)$  の温度領域]

伝導電子はフォノンに散乱され、その平均自由行程は  $l_e \propto T^{-1}$  の依存性を持つ。すなわち  $\kappa_e \approx \text{const}$  となる。

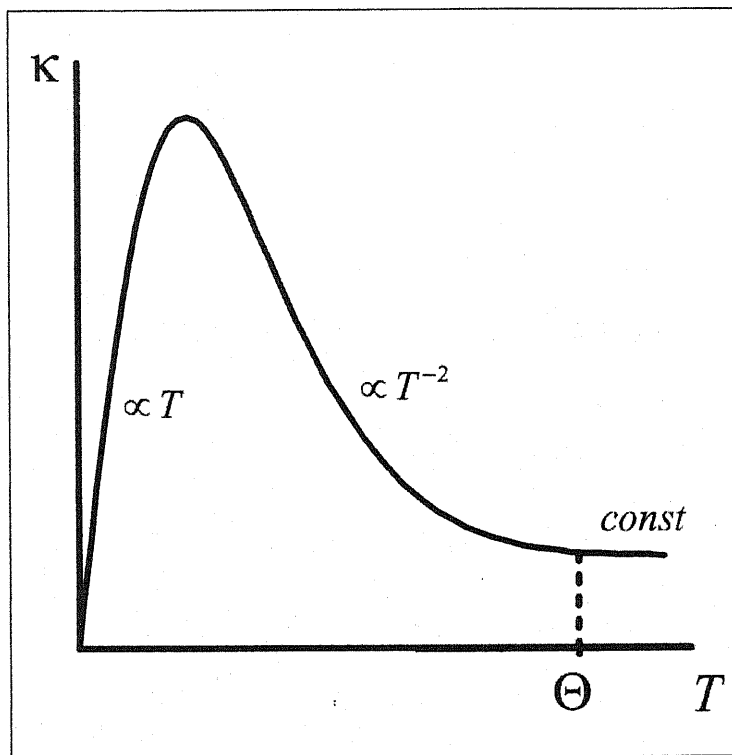


図 3.2 金属の熱伝導率の模式図

**合金の熱伝導率**

一般に純金属を合金化する場合、電子の平均自由行程はごくわずかな impurity によっても大きく減少し、電子による熱伝導が大きく減少する。その結果、合金中ではフォノン熱伝導  $\kappa_{ph}$  が電子熱伝導  $\kappa_e$  と同じくらいのオーダーで現れるようになる。全熱伝導率  $\kappa$  は、 $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$  と  $\kappa_e$  と  $\kappa_{ph}$  の和で与えられる。

電子、フォノンが感じる熱抵抗  $W^e, W^{ph}$  は以下のように表される。

$$1/\kappa_e = W^e = W_0^e + W_{ph}^e$$

$$1/\kappa_{ph} = W^{ph} = W_D^{ph} + W_{ph}^{ph} + W_e^{ph}$$

$W_0^e$ : 電子が格子欠陥や不純物に散乱されることに起因する熱抵抗  
 $W_i^e$ : 電子がフォノンに散乱されることに起因する熱抵抗

$W_D^{ph}$ : フォノンが格子欠陥や不純物に散乱されることに起因する熱抵抗  
 $W_{ph}^{ph}$ : フォノン-フォノン散乱に起因する熱抵抗  
 $W_e^{ph}$ : フォノン-電子散乱に起因する熱抵抗

$\kappa_e$   $\kappa_{ph}$  の温度依存性について以下に述べる

[ $\kappa_e$ ]

金属を合金化すると、 $w_0^e$  が金属のそれに比べて格段に増加する。不純物が多い場合、全熱抵抗  $w^e$  はかなり高い温度まで  $w_0^e \propto T^{-1}$  の寄与を支配的に受け、減少し続ける。(図 3.3) すなわち  $\kappa_e$  はかなり高温まで増加を続ける。合金の  $\kappa_e$  の絶対値は、金属のそれに比べて小さくなる。

[ $\kappa_{ph}$ ]

低温ではフォノン-電子散乱の寄与が支配的となり、 $W_e^{ph} \propto T^{-2}$  となる。温度上昇に伴って、フォノン-不純物散乱が重要になってくる。このため、 $w^{ph}$  はある温度で極小値を持った後、増加に転じる。

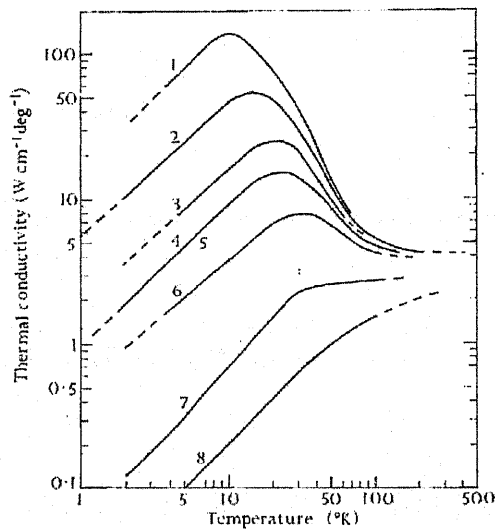


FIG. 136. Thermal conductivity of copper samples. 1, pure (99.999%, annealed, American Smelting and Refining); 2, pure (99.999%, annealed, Johnson Matthey); 3, coalesced (99.98%, oxygen-free annealed, Phelps Dodge); 4, pure (99.999%, cold worked, Johnson Matthey); 5, electrolytic tough pitch (99.9+%, representing some tubes, much sheet and plate); 6, free-cutting tellurium (99% + 0.6% Te, representing machining rods and bar); 7, pure Cu + 0.056% Fe (annealed); 8, phosphorus deoxidized (99.8% + 0.1% P, representing some tubes, pipe, sheet, and plate). Curves 1, 3, 5, 6, and 8 from Powell, Rogers, and Rodor (1957); curves 2 and 4 from White (1953), and curve 7 from White and Woods (1955).

図 3.3 金属に対する不純物の影響 (1→8 にかけて不純物が多い)

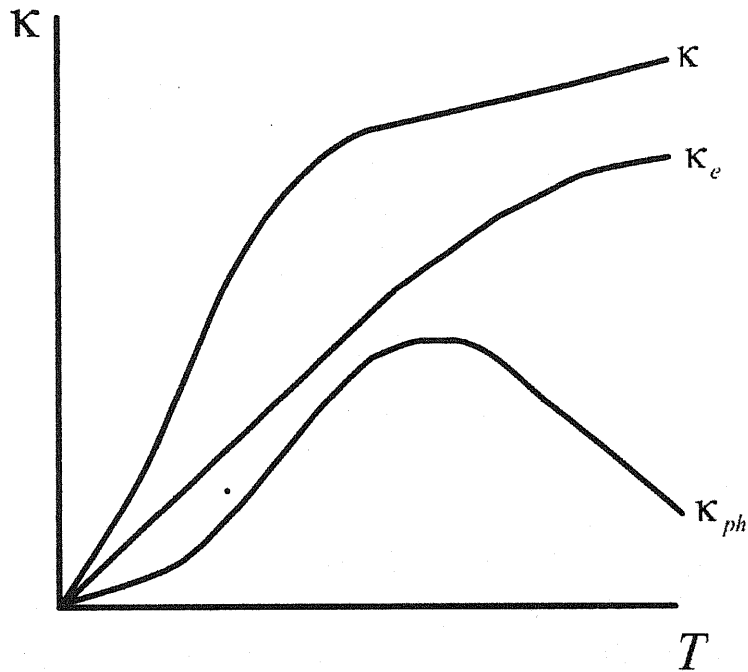


図 3.4 合金の熱伝導率の模式図

### 3.2.1 測定原理

測定は定常熱流法を用いて行った。定常熱流法とは、一端が冷却源につながったサンプルの另一端から熱を与え、サンプルに取り付けられた二箇所の温度計の温度差から熱伝導率を求める方法である。(図 3.5)

式 (3.1.1) 式をの両辺を、熱流ベクトルに垂直な面上で積分すると

$$\dot{Q} = -\kappa \int \frac{dT}{dx} df \quad (3.2.1)$$

( $\dot{Q}$ は熱流ベクトルに垂直な面を貫いて単位時間内に流れる熱量、 $dT/dx$ はその面の法線方向の温度勾配である。)

を得る。面内が一様であるとする、(3.2.1)より、

$$\dot{Q} = \kappa A \frac{dT}{dx} \quad (A \text{ は熱流に垂直な断面積}) \quad (3.2.2)$$

となる。温度計間の距離を  $L$ 、2つの温度計が示す温度差を  $\Delta T$  とすると、 $dT/dx \approx \Delta T/L$  とできるので、

$$\kappa = \dot{Q} \frac{L}{A \Delta T} \quad (3.2.3)$$

となる。すなわち、サンプルに与えた  $\dot{Q}$ 、温度計間距離  $L$ 、サンプルの断面積  $A$ 、温度計の温度差  $\Delta T$  を知ることによって熱伝導率が得られる。

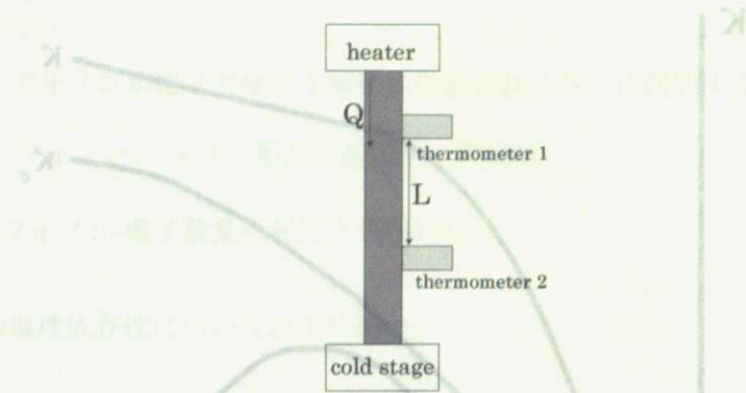


図 3.5 定常熱流法の模式図

### 3.2.2 測定方法

サンプルの温度測定の方法について述べる。

M1.2 のネジを用いて、図 3.6 のように二つの銅の clamp でサンプルを挟みこみ、この clamp 上に STYCAST 2850FT を用いて温度計を貼り付けた。サンプルの温度は、この温度計の抵抗値を測定することで測定した。温度は 4 端子法によって測定した。(図 3.7)

サンプルに熱流を与えるためのヒーター (測定用ヒーター)、および温調用ヒーターには、室温で 1.0000(有効数字?)K $\Omega$  の金属皮膜抵抗を用い、これを銅クランプ上に STYCAST 2850FT で接着した。測定用ヒーターの示す電圧値も 4 端子法によって測定した。

2 つの温度計のうち 1 つは cernox 温度計、もう 1 つは Allen-bradley 社製の carbon 温度計を用いた。これらも銅 clamp 上に黒スタイキャストで接着してある。二つの温度計は、久保田研究室のパルス管冷凍機を用いて、3.3K~225K までの温度領域で

温度更正を行った。cernox 温度計の温度更正式は、 $T = 10^{\sum M_i (\log R)^i}$  を用いて、3.380K~225.0K の温度領域で fitting することにより得た。

一方、炭素温度計については一般に  $\log R/T = \sum M_i (\log R)^i$  の形の多項式で良く表されることが知られているので、 $\log R$  の 3 次までの多項式を使い、3.35K~9.28K, 8.89K~14.4K, 12.27K~20.68K, 16.35K~27.47K, 31.32K~100.2K, 90.01K~200.0K の 6 つの温度領域に分けてそれぞれ fitting をした。

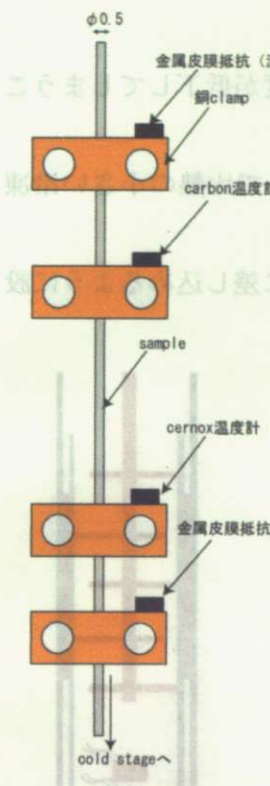


図 3.7 サンプルのセットアップ

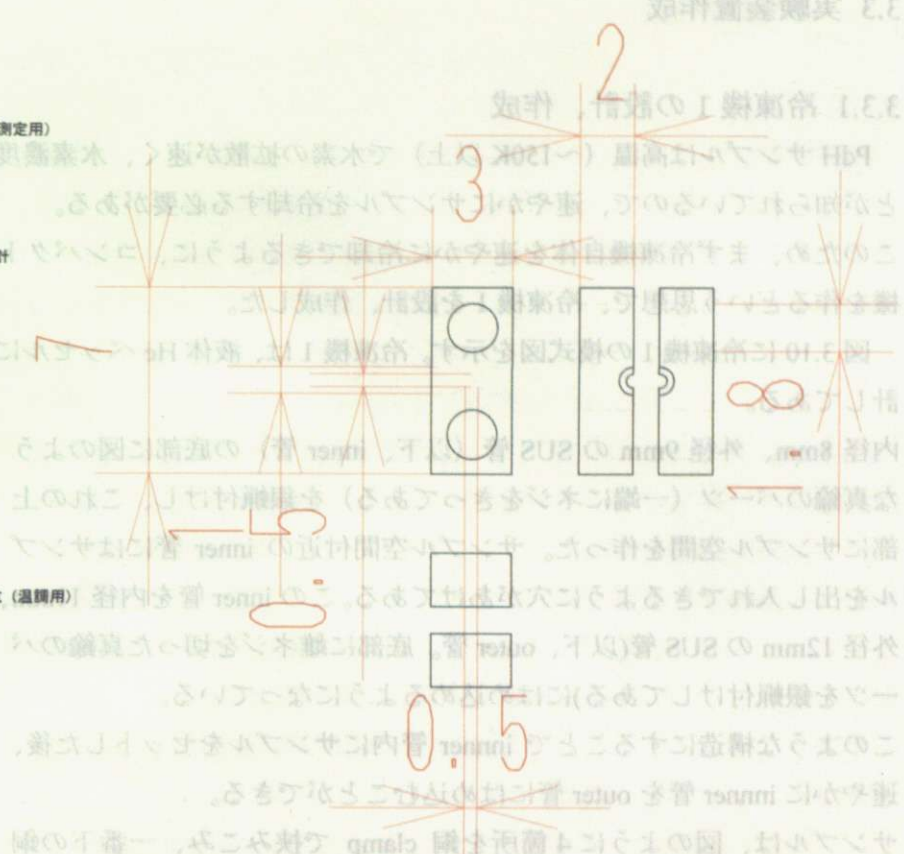


図 3.6 銅クランプ

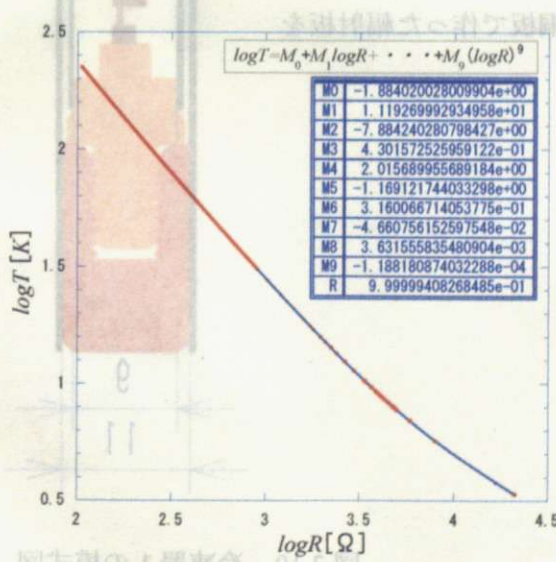


図 3.8 cernox 温度計の温度校正

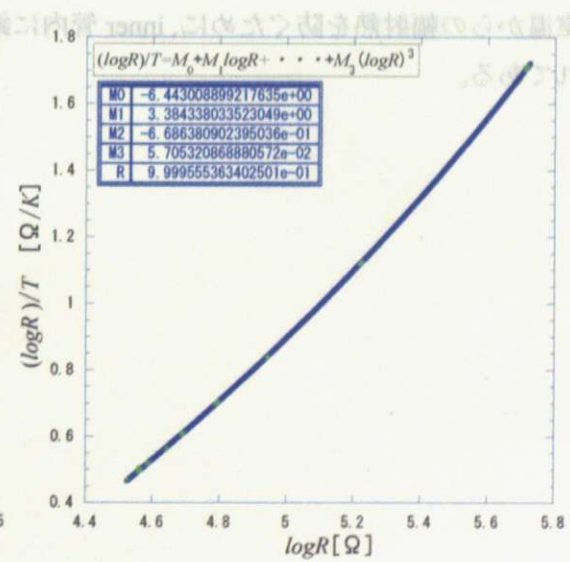


図 3.9 carbon 抵抗温度計の温度校正



### 3.3 実験装置作成

#### 3.3.1 冷凍機 1 の設計、作成

PdH サンプルは高温（～150K 以上）で水素の拡散が速く、水素濃度が低下してしまうことが知られているので、速やかにサンプルを冷却する必要がある。このため、まず冷凍機自体を速やかに冷却できるように、コンパクトで比熱の小さい冷凍機を作るという思想で、冷凍機 1 を設計、作成した。

図 3.10 に冷凍機 1 の模式図を示す。冷凍機 1 は、液体 He ベッセルに差し込めるように設計してある。

内径 8mm、外径 9mm の SUS 管（以下、inner 管）の底部に図のような真鍮のパーツ（一端にネジをきってある）を銀蝋付けし、これの上部にサンプル空間を作った。サンプル空間付近の inner 管にはサンプルを出し入れできるように穴があけてある。この inner 管を内径 11mm、外径 12mm の SUS 管（以下、outer 管。底部に雌ネジを切った真鍮のパーツを銀蝋付けしてある）にはめ込めるようになっている。

このような構造にすることで inner 管内にサンプルをセットした後、速やかに inner 管を outer 管にはめ込むことができる。

サンプルは、図のように 4 箇所を銅 clamp で挟みこみ、一番下の銅 clamp に半田づけしてある  $\phi 1.5$  の銅ワイヤが真鍮のパーツに固定されている。

室温からの輻射熱を防ぐために、inner 管内に銅板で作った輻射板を入れてある。

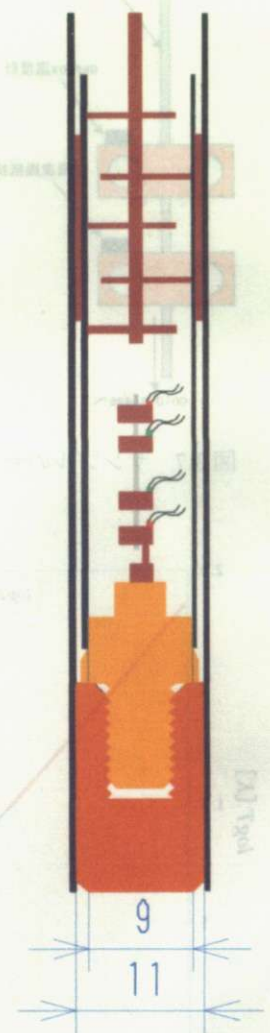


図 3.10 冷凍器 1 の模式図

### 冷凍機 1 の問題点

冷凍機 1 を用いて Pd サンプルの測定を行った結果を図 3.11 に示す。金属の熱伝導率は、本来、高温である一定値に近づくはずである。しかし、冷凍機 1 での測定した結果では、約 60K 付近から高温にかけて熱伝導率が増加するという結果になった。これについては、次のような解釈で理解できる。つまり、「高温になってサンプルの熱伝導率が小さくなっていくにつれて、サンプルに与えた熱流の一部がサンプルを通過せず、別の熱抵抗が小さい path を通って逃げてしまっている。その結果、 $\Delta T$  が小さくなり  $\kappa$  が実際よりも大きくみえる」ということである。

このことの理由として考えられることは、冷凍機 1 ではサンプル空間が非常に狭く、サンプル自体が SUS の内壁に触れてしまっている可能性を排除できないということである。また、サンプルに取り付けてあるリード線がサンプルに絡みついている可能性の否定できない。

また冷凍機 1 に取り付けたサンプルの温度は 4.8K 以下を示さなかった。これは、冷凍機 1 のサンプル空間に入ってくる室温からの輻射を防ぎきれていないということ、または、リード線が 4.2[K] に確実に熱アンカーされていないために、リード線をつたって室温から流入してくる熱がサンプルに流入してしまっている、ということの意味する。すなわち冷凍機 1 での測定においては、

- ①与えた熱がサンプル以外の path を通って逃げてしまっている。
- ②測定用のヒーターでサンプルに与える以外の熱がサンプルに流入してしまっており、測定に支障をきたしている。

という 2 つの問題点があるということが明らかになった。

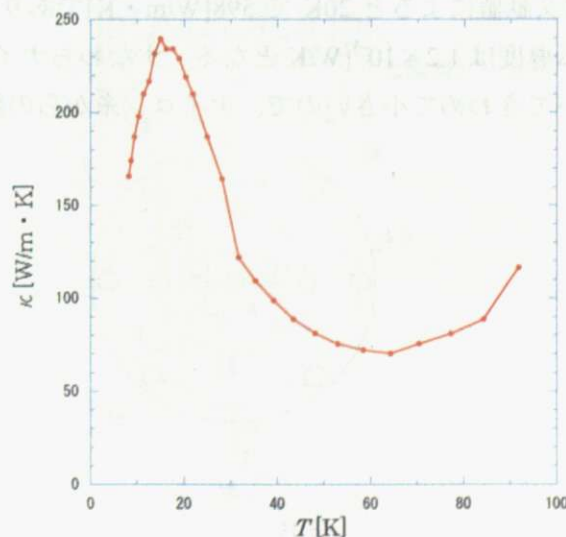


図 3.11 冷凍器 1 を用いた Pd の測定結果

### 3.3.2 冷凍機 2 の設計と作成

冷凍機 1 で発生した問題をふまえて、新しく冷凍機 2 を設計、作成した。

図 12、図 13 に冷凍機 2 の真空管の設計図およびサンプル空間の写真を示す。

冷凍機 2 においては、外径 48mm、内径 38mm の真空管内部にサンプル空間を作った。真空管は外径 40φ、内径 38φ の銅管の上部に真鍮のフランジ、下部に銅のフランジを銀蝋付けした。外径 10mm、内径 9mm の SUS 管の底部に真鍮のパーツを銀蝋付けし、これが真空管上部に噛み合うようになっている。真空管の下部には図 13 に示すサンプル空間が下からはまりこむようになっている。このようにサンプル空間は、真空管から取り外しができるようにしており、このことでサンプルのセッティングが容易になる。

サンプルは冷凍機 1 で使用した銅 clamp ではさみ、冷凍機 1 と同様にそれらの上に接着された温度計 (cernox 温度計、carbon 温度計) を用いてサンプルの温度を測定した。2 つの温度計の抵抗値は、いずれも AVS-46 AC RESISTANCE BRIDGE を用いて測定した。

サンプルと 4.2K との熱接触は、真空管底部にネジ止めした銅パーツに、銅 clamp でサンプルを挟み込むことでとった。

真空管底部には、3 本のカプトンチューブ、真鍮棒 (φ3) をネジ止めしてある。温度計、および測定用ヒーターから伸びるリード線はカプトンチューブに巻きつけ、4K での熱アンカー部までの距離を十分長くとり、この間の熱抵抗を十分大きくした。(これについては後でくわしく述べる。)

銅クランプは非常に小さく扱いづらく、固定する必要があったので、真鍮棒に 0.075φ のナイロン糸 (釣り糸) で固定した。ナイロン糸の熱伝導率は、20K で  $1 \times 10^{-3} [\text{W/m} \cdot \text{K}]$  程度であり、ナイロン糸を 1cm 使うとすると、ナイロン糸の熱伝導度は、 $4.3 \times 10^{-8} [\text{W/K}]$  となる。一方の Pd の熱伝導率は文献値によると 20K で  $598 [\text{W/m} \cdot \text{K}]$  であり、0.5φ、10cm のサンプルを使うとすると、熱伝導度は  $1.2 \times 10^{-3} [\text{W/K}]$  となる。すなわちナイロン糸の熱伝導度はサンプルの熱伝導度に比べてきわめて小さいので、ナイロン糸からの熱の逃げは無視できる。

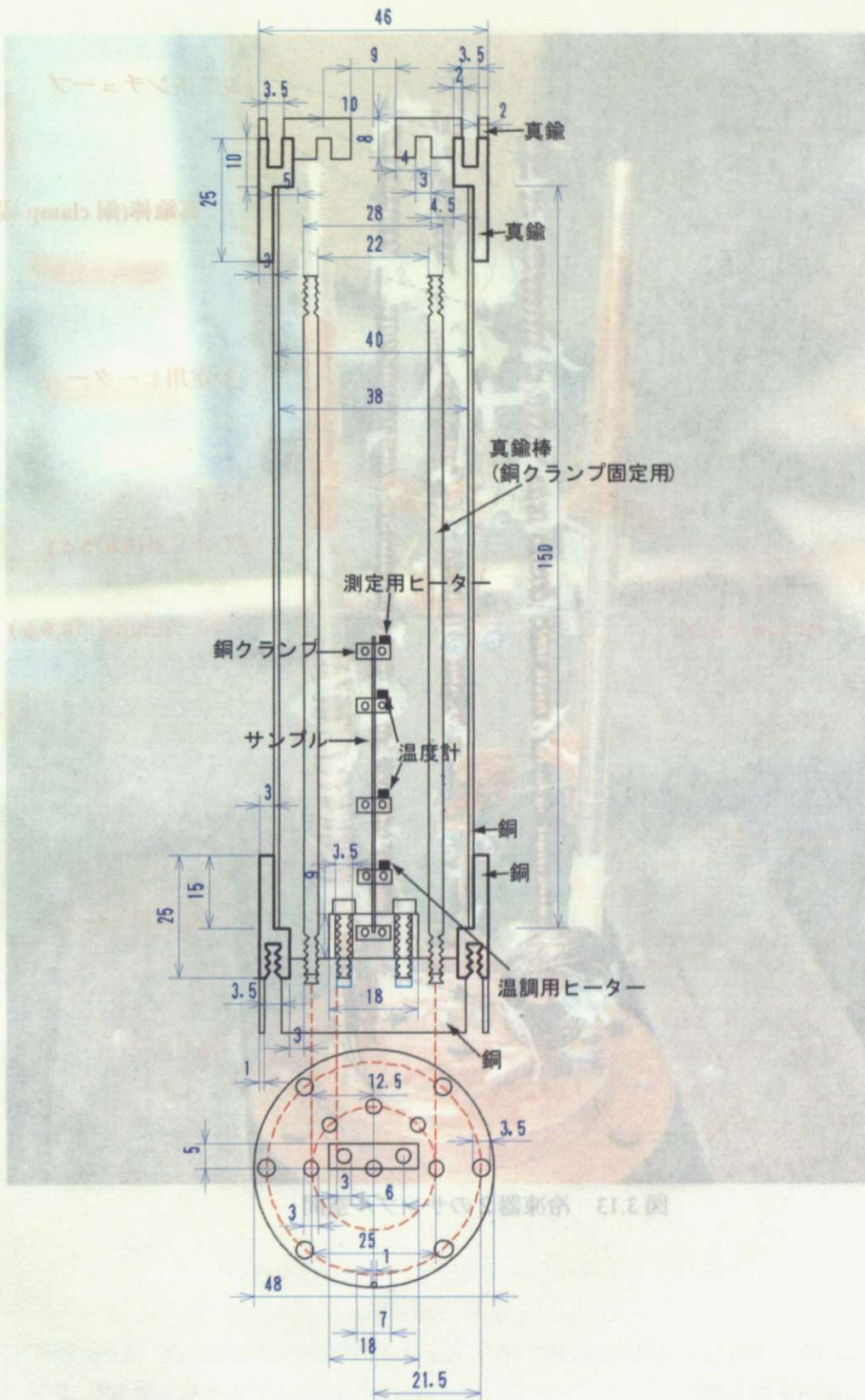


図 3.12 冷凍器 2 のサンプル空間の設計図

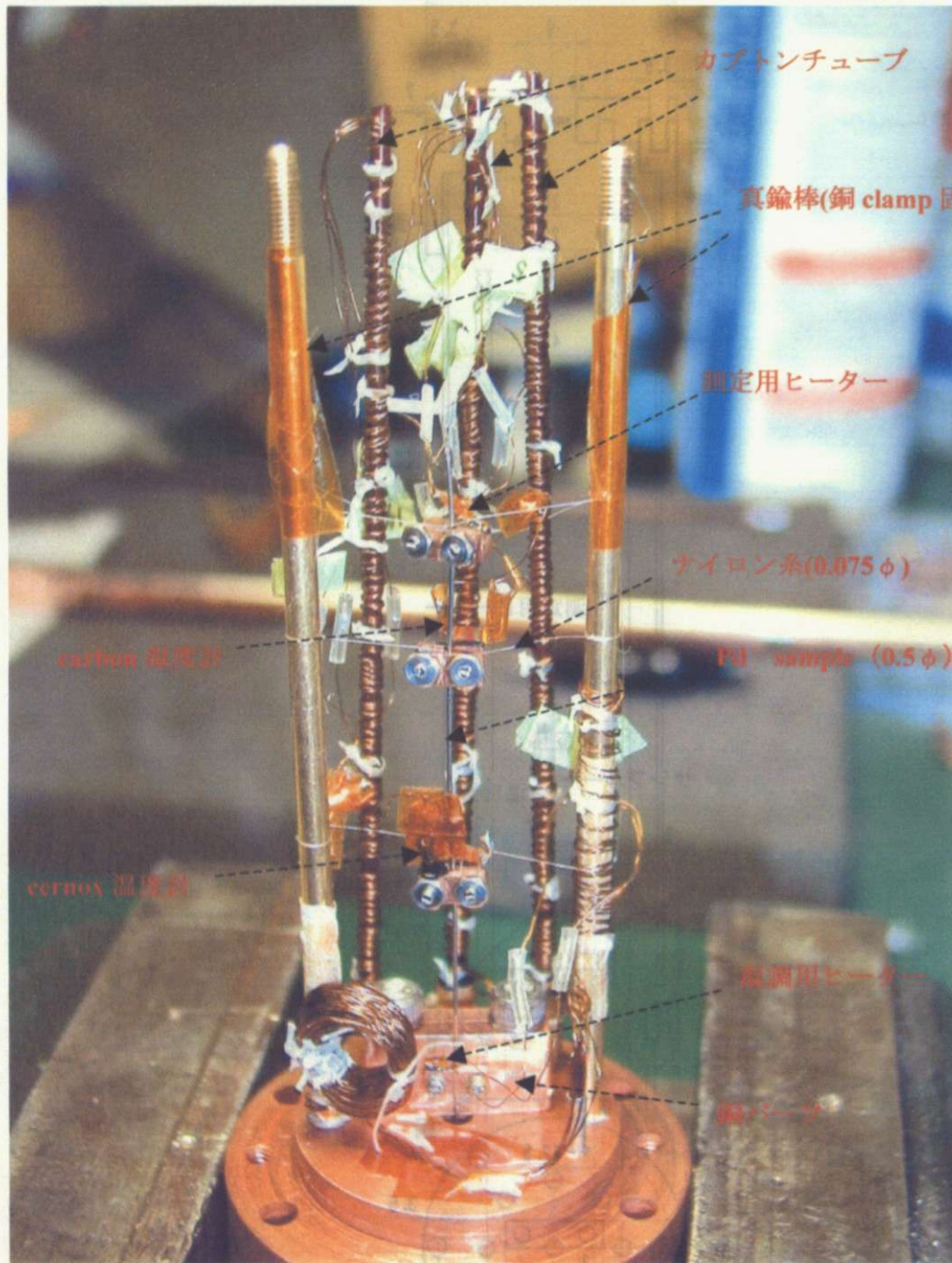


図 3.13 冷凍器 2 のサンプル空間

図 3.13 冷凍器 2 のサンプル空間の設計図

### 冷凍機 2 での改善策

冷凍機 1 で持ち上がった問題点、

- ①与えた熱がサンプル以外の path を通って逃げてしまっている。
  - ②測定用のヒーターでサンプルに与える熱以外に、余計な熱がサンプルに流入している
- を解決するためにとった対策について述べる。

#### ①に対する解決策

- ・ sample 空間を十分広くする。

冷凍機 1 ではサンプル空間が狭く、サンプル自体が真空管壁に触れてしまっている可能性を排除できなかった。この問題を解決するために、冷凍機 2 ではサンプル空間を十分広く取った。

- ・ ヒーター、温度計～4 K 間のリード線の長さを十分長くする。

冷凍機 1 では、ヒーター、温度計～4.2 K 間のリード線の長さが数 cm であったため、このリード線の熱抵抗がサンプルに比べ十分小さくなっていなかった。(例えば、60[K]付近での Pd サンプルに対するリード線の熱伝導度の比を見積もると、~数%程度となる。)

これを解決するために、冷凍機 2 においては、この間のリード線の長さを十分長くとれるように設計した。(実際には 75[cm]とした。)

ヒーターから Pd サンプルに熱を与えた時に、リード線に逃げる熱と Pd サンプルを通過する熱流の比を以下のように見積もった。

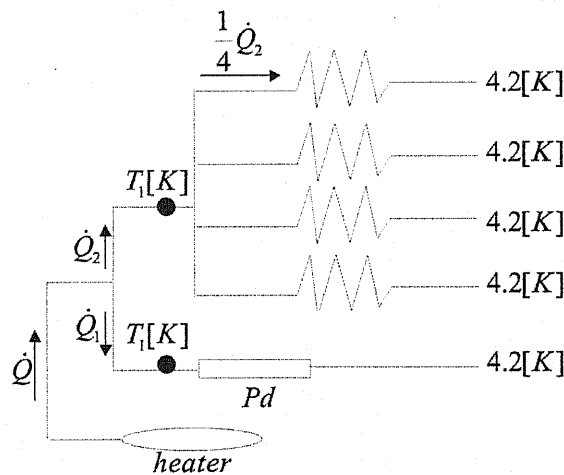


図 3.14

Pd サンプルは  $\phi 0.5$ 、長さ  $L_{pd}=0.1[m]$  であるとし、リード線は  $\phi 0.1$  のマンガニン線  $L_w[m]$  を用いるとする。Pd サンプルの熱伝導率を  $\kappa_{pd}(T)$  とし、マンガニン線の熱伝導率を  $\kappa_w(T)$  とする。

今、ヒーターからある熱流  $\dot{Q}$  を Pd サンプルおよび、リード線に与えるとする。これらの

うち  $\dot{Q}_1$  が Pd サンプルに流入するとし、 $\dot{Q}_2$  はリード線に逃げるとする。Pd サンプル、リード線の一端の温度を  $T_1$ [K]、もう一端は熱アンカーされているので 4.2[K] とする。この時、 $\dot{Q}_1, \dot{Q}_2$  に対しては以下の式が成立する。

$$\dot{Q}_1 = \frac{A_{Pd}}{L_{Pd}} \int_{4.2}^{T_1} \kappa_{Pd}(T) dT$$

$$\frac{1}{4} \dot{Q}_2 = \frac{A_w}{L_w} \int_{4.2}^{T_1} \kappa_w(T) dT$$

(ただし、 $A_w, A_{Pd}$  はそれぞれ、リード線、Pd サンプルの断面積)  
文献値によると、マンガン線線の熱伝導率は、およそ 60[K] 以下で linear となり、 $\kappa_w(T) \approx 1.74 \times 10^{-1} T$  [W/m·K] であるのでこれを用いて計算すると、

$$\dot{Q}_2 = \frac{2.73 \times 10^{-9}}{L_w} T_1^2 [W]$$

となる。一方、Pd のについては、

$$\dot{Q}_1 = 0.20 \times 10^{-5} \times \int_{4.2}^{T_1} \kappa_{Pd}(T) dT [W]$$

において  $\kappa_{Pd}(T)$  の値として文献値 (図 3.15) を用いて積分を実行する。本実験では、 $L_w = 0.75$  [m] としたので、この値を用い、 $\dot{Q}_2 / \dot{Q}_1 \times 100$  [%] を  $T$  に対してプロットした結果を図 3.16 に示す。この結果からは、ヒーターからリード線に逃げる熱はヒーターから Pd サンプルに流入する熱にくらべて、十分小さく無視できるということが言える。

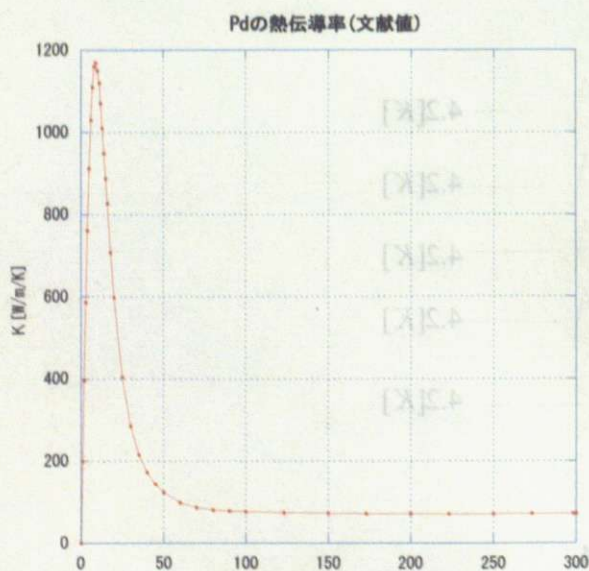


図 3.15 Pd の熱伝導率 (文献値)

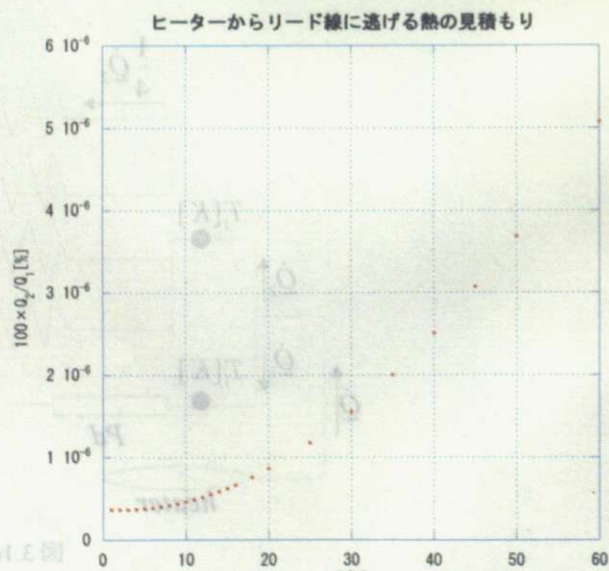


図 3.16 ヒーターからリード線に逃げる熱流の見積もり

次にリード線の発熱によるサンプルへの熱流入がどれほどになるか、を以下のように見積もった。

AVS-46 RESISTANCE BRIDGE の出す excitation 電流の最大値は、 $I=3 \times 10^{-9}$  [A] である。本実験ではリード線に 0.1  $\phi$  のマンガン線を用いた。マンガン線の電気抵抗率は文献値によると、80K で  $45 \times 10^{-8}$  [ $\Omega \cdot m$ ] であり、マンガン線 1[m] の電気抵抗  $R$  は、 $R=57.3$  [ $\Omega$ ] である。このマンガン線に  $I=3 \times 10^{-9}$  [A] の excitation 電流を流した時に発生する  $\dot{Q}$  は、

$\dot{Q}=5.2 \times 10^{-16}$  [W] となる。これらのうち  $\dot{Q}_1$  はサンプルに流入し、 $\dot{Q}_2$  は液体ヘリウム中に逃げるが、最悪の場合を想定し、 $\dot{Q}=\dot{Q}_1$  を仮定すると、サンプルに流入する熱流は、 $4\dot{Q}=2.1 \times 10^{-15}$  [W] となる。

実際の PdH (濃度) の測定においては、例えば 6.02[K] において、 $\dot{Q}=1 \times 10^{-5}$  [W] の熱流に対して  $\Delta T=0.3$  [K] の温度差の温度差をつけることができた。このことから、リード線の発熱によるサンプルへの熱流入は十分小さく無視できることが分かる。

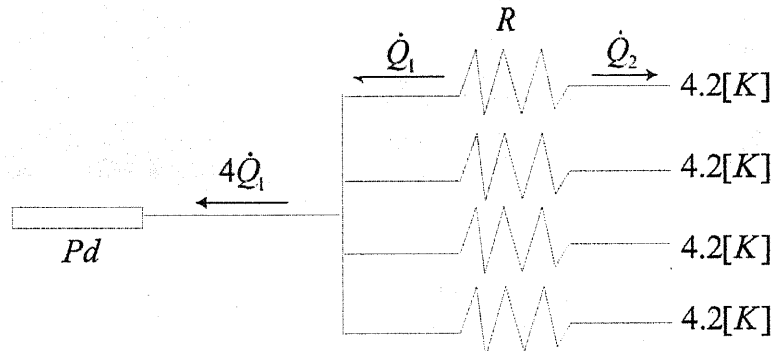


図 3.17

### ②に対する解決策

- ・ 輻射板に加えて、SUS 管自体を折り曲げることで、室温からの輻射を防ぐ。

冷凍機 1 では、室温からの輻射を完全に防ぎきれておらず、その結果サンプルの温度は 4.8K 以下を示さなかった。冷凍機 2 では、輻射板に加えて真空管上部の SUS 管を曲げることで輻射をさらに小さくした。(図 3.18 左)

- ・ リード線を真空管外部を通し、液体ヘリウムにつけることで、確実に 4.2K に熱アンカーをとる。

冷凍機 1 では、リード線が 4.2K にきちんとアンカーされていなかった可能性があった。冷凍機 2 においては、SUS 管内部を通ってくるリード線を、真空管上部から一旦外部に出し、真空管壁面を伝わせ、真空管下部から再び真空管内に入るようにした。こうすることで、リード線が室温から持ってくる熱を確実に液体ヘリウム中に逃がすことができ、室温からの熱はリード線を通してサンプル空間に流入しない。真空管上部、下部にそれぞれコネクタを取り付け、リード線はここで切り離せるようにしてある。(図 3.18 中、右)



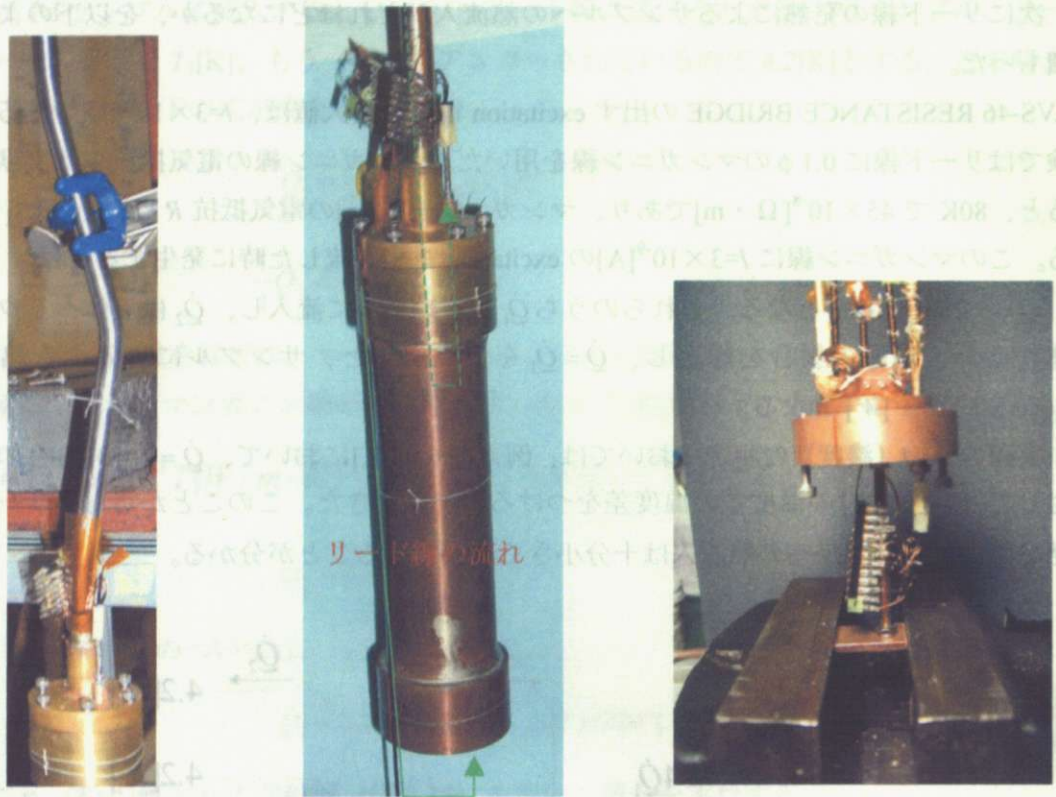


図 3.18

### 3.3.2.3 冷凍機 2 での改善点

冷凍機 2 を用いた Pd サンプルの測定結果を以下に示す。冷凍機 1 を用いた測定においては、サンプル以外の path から熱が逃げってしまうという理由から約 60K 付近から高温にかけて熱伝導率が増加するという結果になったが、冷凍機 2 を用いた測定ではこれが改善しており、熱伝導率は高温で一定値に近づいている。(図 3.19)

また冷凍機 1 ではサンプルの温度が 4.8K 以下を示さなかったのに対して、冷凍機 2 ではサンプルの温度を exchange gas を用いずに 4.2K まで下げることができた。冷凍機 2 においては、リード線が室温から持ってくる熱がサンプル空間に流入することはない。ゆえにこの結果は、冷凍機 2 のサンプル空間に流入する室温からの輻射熱を完全に防げているということの意味する。

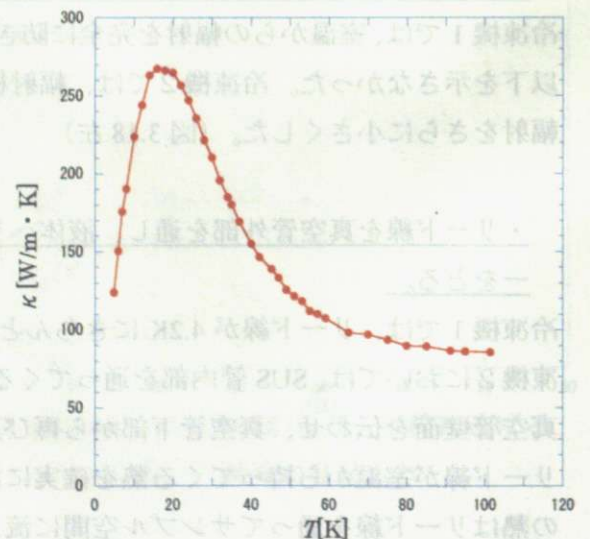


図 3.19 冷凍器 2 を用いた Pd の測定結果

### 3.3.3.4 冷凍機 2 の冷却特性

図 3.20 に冷凍機 2 に取り付けられた PdH<sub>0.58</sub> サンプルの冷却特性を示す。

Pd 中に吸蔵された水素は高温（～150K 以上）で脱離が速く、水素濃度を保つためにはすばやく冷却する必要がある。冷凍機 2 では、室温から 150K までに約 5min で到達できる。本実験で用いた 0.5 φ の PdH サンプルの水素放出の時間依存性(図 3.21)をふまえて考えると、確実にサンプルの水素濃度を 64%以上（単層領域）に保つことができる。

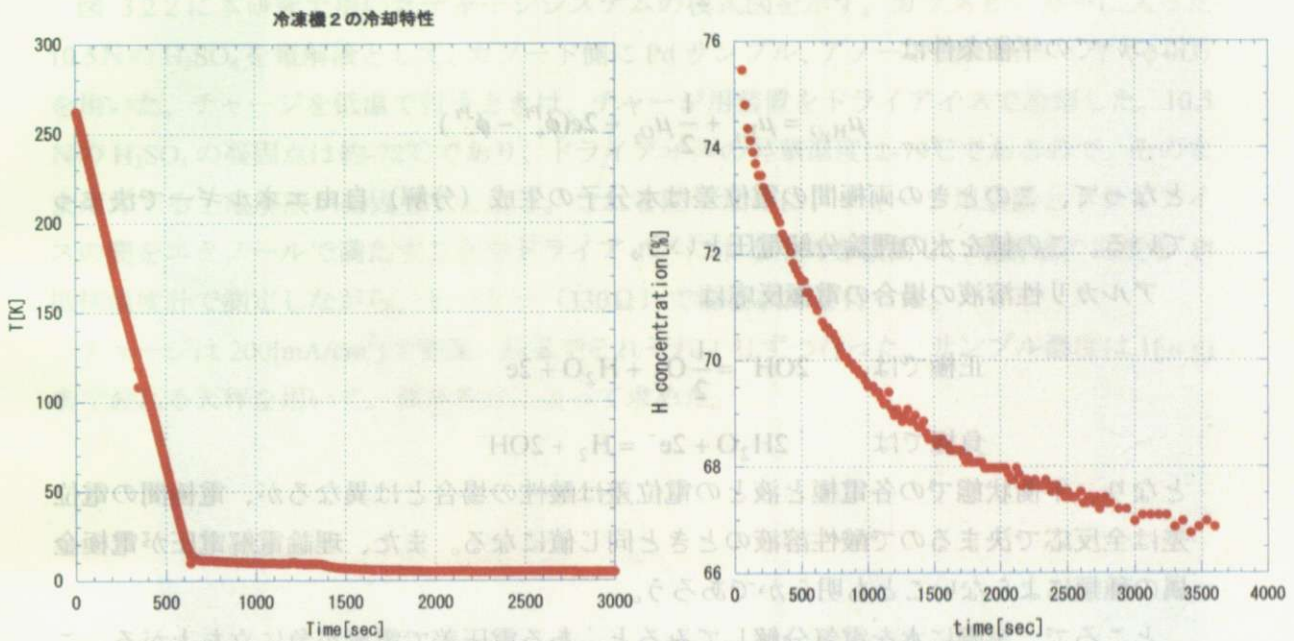


図 3.20 冷凍器 2 の冷却特性

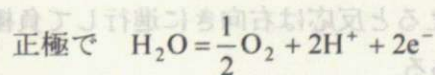
図 3.21 PdH サンプルの水素放出特性

## 3.4 サンプル準備

測定用サンプルには、0.5 φ、純度 99.98%(田中貴金属工業から購入)の Pd ワイヤを用いた。Pd の水素化には電解チャージ法を用いた。以下に電解チャージ法について述べる。

### 3.4.1 電解チャージ法

酸性溶液中に 2 本の Pt 線を立てると、平衡状態に達した後で電極と液の間にはある電位差が生じるが、電極間の電位差はゼロである。ここで電極間に外から電位差を与えていくと、電位差が 1.23 V になったところで再び平衡状態に達する。このときの電極反応は

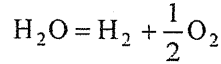


になっていて、その平衡条件は、

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} + 2(\mu_{\text{H}^+} + e\phi^s) + 2(\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - e\phi_+^{\text{Pt}})$$

$$2(\mu_{\text{H}^+} + e\phi^s) + 2(\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - e\phi_+^{\text{Pt}}) = \mu_{\text{H}_2}$$

で与えられる。これより全反応

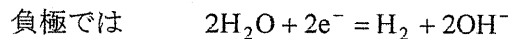
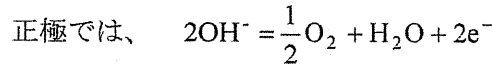


についての平衡条件は

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} - 2e(\phi_+^{\text{Pt}} - \phi_-^{\text{Pt}})$$

となつて、このときの両極間の電位差は水分子の生成（分解）自由エネルギーで決まっている。この値を水の理論分解電圧という。

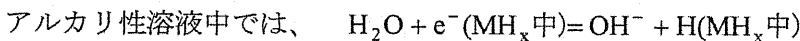
アルカリ性溶液の場合の電極反応は



となり、平衡状態での各電極と液との電位差は酸性の場合とは異なるが、電極間の電位差は全反応で決まるので酸性溶液のときと同じ値になる。また、理論電解電圧が電極金属の種類によらないことも明らかであろう。

ところで、実際に水を電気分解してみると、ある電圧差で電流が急に立ち上がる。これは平衡条件が破れて反応が右向きに進み始めた結果である。このときの電位差（電解電圧）は理論分解電圧よりも高くなる。この余分な電圧を過電圧という。過電圧は分解反応の途中で高いエネルギー状態を乗り越えなくてはならないために生じる。

次に水素を固溶する金属を負極に使うことを考える。負極での電解反応は、酸性溶液中では、



となり、平衡条件はいずれの場合も

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{H}}^{\text{MH}_x} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} - 2e(\phi_+^{\text{Cu}} - \phi_-^{\text{Cu}})$$

で与えられる。最後の項は正極、負極につないだ Cu 銅線間に現れる電位差である。外からこの平衡電位差を超える電圧を与えると反応は右向きに進行して負極の金属中に水素が固溶する。これが電解チャージである。

### 3.4.2 低温電解チャージ

パラジウム水素系では低温で (-77°C) で凍らない電解液（無水アルコール+硫酸）を使い、

生成した水素化物の分解を抑えることで  $H/Pd=0.99$  という高濃度を得ることに成功した例もある。但し、低温では電解液中でも Pd 中の水素の拡散が遅くなるので、電流密度を低くし長時間をかけてチャージする必要がある。

本研究においては、最初に室温である程度水素チャージを行った後、低温でのチャージを行った。こうすることで、小さい電流密度でも電解チャージにかかる時間を少なくし、かつ高水素濃度のサンプルを作成することができると考えられるからである。

図 3.2 2 に本研究で用いたチャージシステムの模式図を示す。ガラスビーカーに入った 10.5 N の  $H_2SO_4$  を電解液として、カソード側に Pd サンプル、アノード側に Pt ワイヤ ( $\phi 0.3$ ) を用いた。チャージを低温で行うときは、チャージ用装置をドライアイスで冷却した。10.5 N の  $H_2SO_4$  の凝固点は約  $-72^{\circ}C$  であり、ドライアイスの昇華温度は  $-79^{\circ}C$  であるので、そのまま冷却すると電解液が凝固してしまう。これを防ぐために、チャージ用装置とドライアイスの間をエタノールで満たすことでドライアイスによる冷却を緩衝し、電解液の温度を Pt 抵抗温度計で測定しながら、ヒーター ( $330 \Omega$ ) で温度調節を行った。

チャージは  $200[mA/cm^2]$  で室温、低温でそれぞれ 1 日ずつ行った。サンプル濃度は  $1[\mu g]$  まで測れる天秤を用いて、質量測定によって求めた。

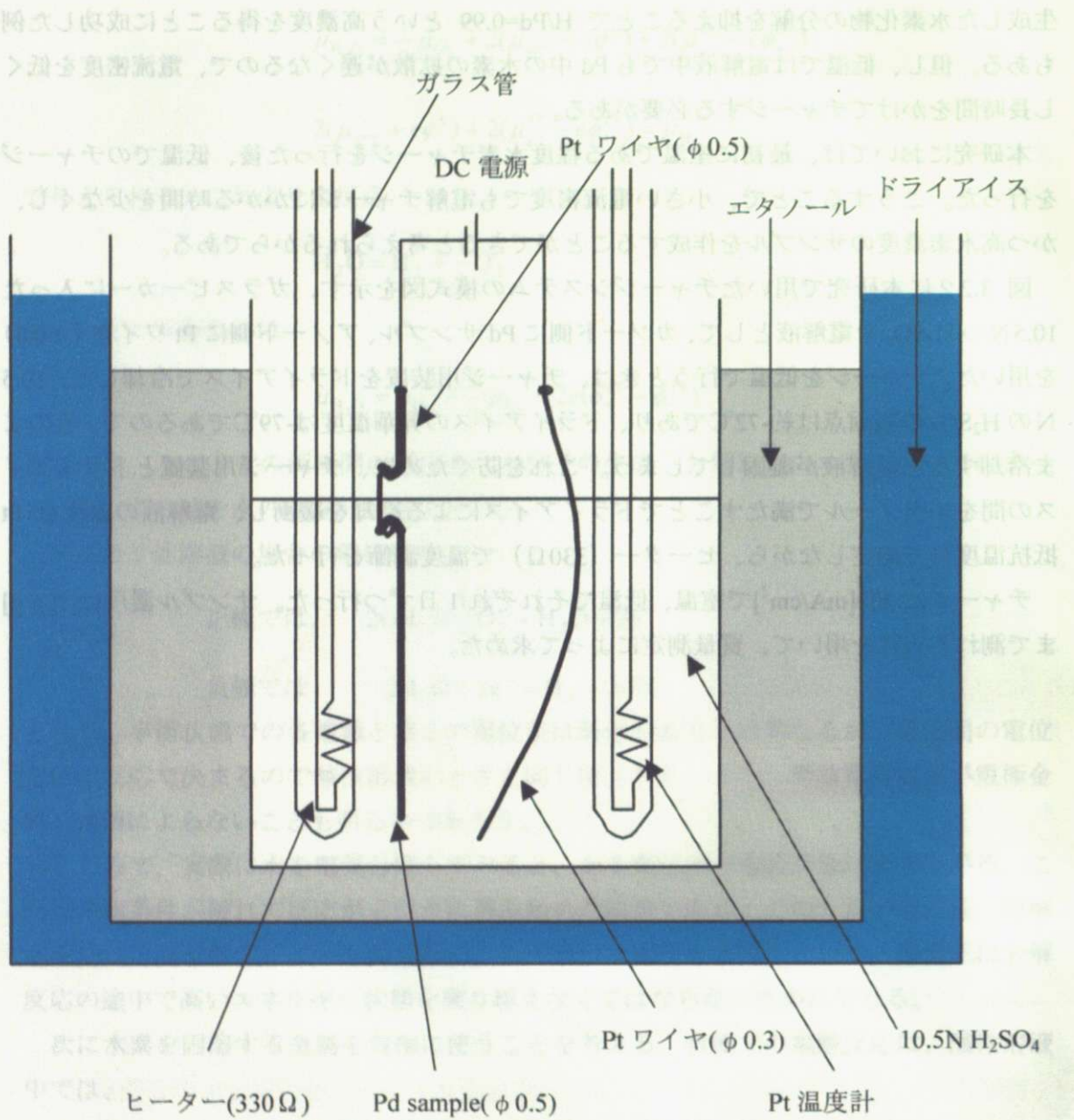


図 3.22 本測定で用いた水素チャージシステム

### 3.4.2 電解電解チャージ

パラジウム水素までは既述で(77℃)で十分な電解液(無水アルコール+硫酸)を使い、

### 3.5 測定手順

測定までの具体的な手順について述べる。

1. まず、冷凍機2のサンプル空間は取り外しができるので、まず室温でサンプルをセットする。(銅 clamp にサンプルを挟み込む。)
2. サンプル空間を冷凍機2にセットする。
3. 冷凍機2を液体ヘリウムベッセルに投入する前に、ロータリーポンプ、ターボポンプを用いて真空引きをする。(～ $10^{-2}$ mbar まで、約 10 分間)
4. 冷凍機2を液体ヘリウムベッセルに投入する。
5. サンプル温度が～10K まで下がった時点で、exchange gas( $^4\text{He}$ )を投入する。これは、サンプル空間にある構造物(カプトンチューブ、真鍮棒)やリード線を 4.2K まで冷却するためである。(カプトンチューブやリード線が室温から持ってくる熱は、サンプル空間底部からの熱伝導による冷却だけでは奪うことができない。)
6. ターボポンプで真空引きをする。(真空度:～ $10^{-3}$ mbar)
7. 測定開始。

測定用ヒーターから熱流を与えた時には、二つの温度計に温度差が生じる。この時のサンプルの温度は、これら二つの温度計が示す温度の平均値とした。また本実験では、与える熱流の値を変化させて、 $\dot{Q}-\Delta T$  グラフの傾きから熱伝導率を求めた。図 3.23 に Pd の 12.08K における測定例を示す。このような方法をとった理由を以下に述べる。

理想的には  $\dot{Q}=0$  の時、 $\Delta T=0$  となるべきである。しかし、実際の測定においては、ヒーターを off にして  $\dot{Q}=0$  とした時にも完全に  $\Delta T=0$  となることはない。なぜなら、二つの温度計の温度修正には有限のずれがあるからである。すなわち、サンプルにある特定の  $\dot{Q}$  を与えて  $\Delta T$  を測定するだけでは、 $\dot{Q}, \Delta T$  にどれだけの精度があるのかということが評価できないため、得られた熱伝導率を正しく評価できない。

そこで、 $\dot{Q}$  を変化させた時の  $\Delta T$  のふるまいを調べて、 $\dot{Q}$  に対して  $\Delta T$  が線形になる領域で、 $\dot{Q}-\Delta T$  グラフの傾きから熱伝導率を求めるといった方法をとった。このようにすることで、温度修正のずれによる  $\Delta T$  のエラーをキャンセルすることができる。

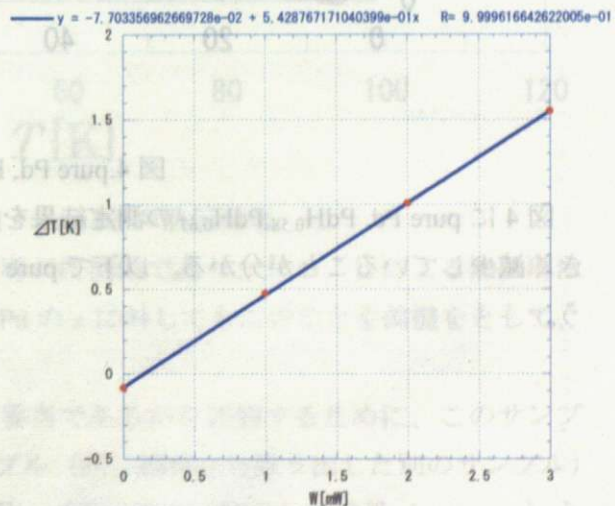


図 3.23 Pd の 12.08K における測定例

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

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

## 第4章 実験結果および考察

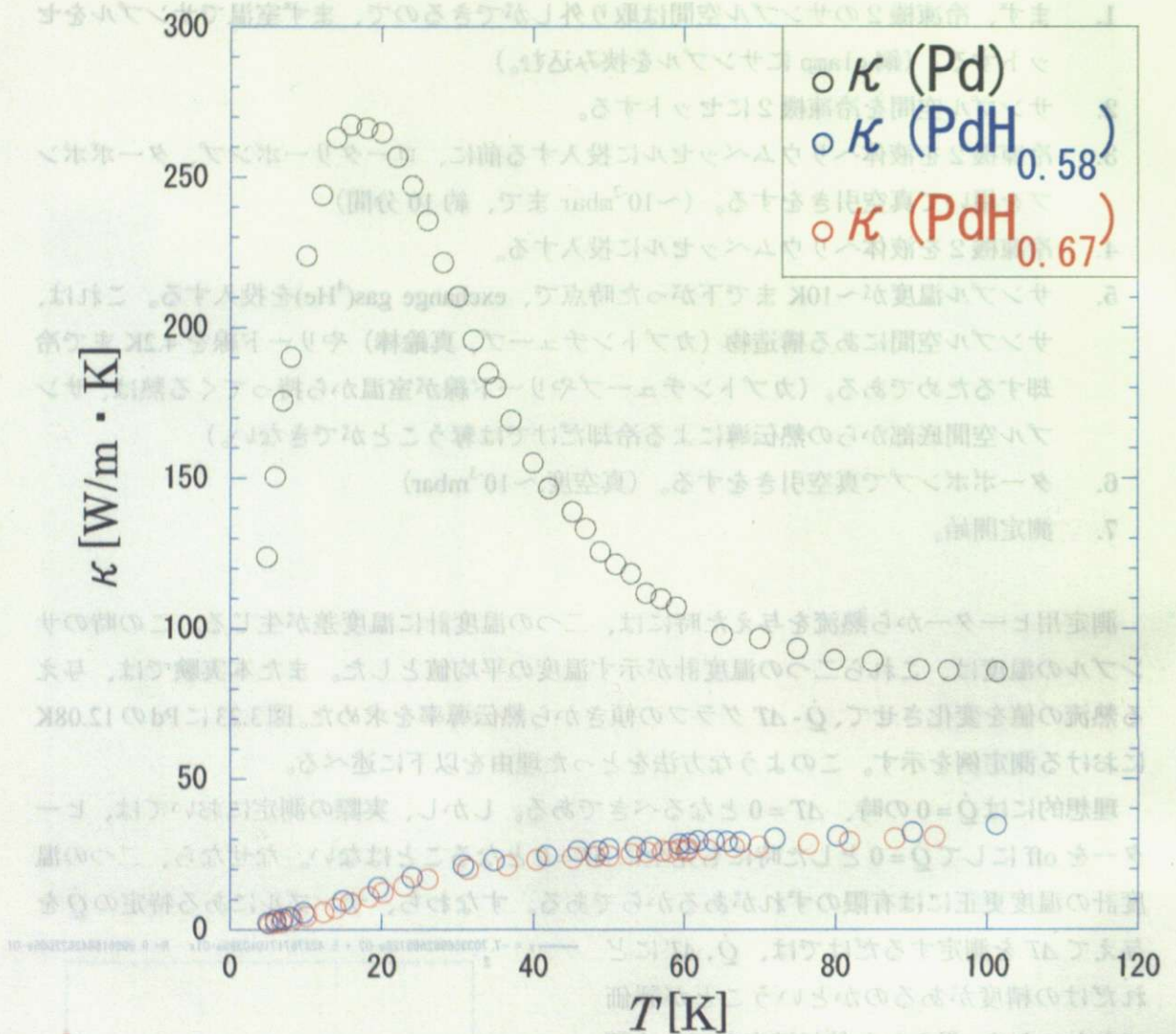


図4. pure Pd, PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の測定結果

図4に pure Pd, PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の測定結果を示す。Pd を水素化することでその絶対値が大きく減少していることが分かる。以下で pure Pd, PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> それぞれに対して解析を行う。



図5. Pd の 13.08K における測定結果

## 4.1 pure Pd の測定結果

図 4.1 に pure Pd の測定結果を示す。

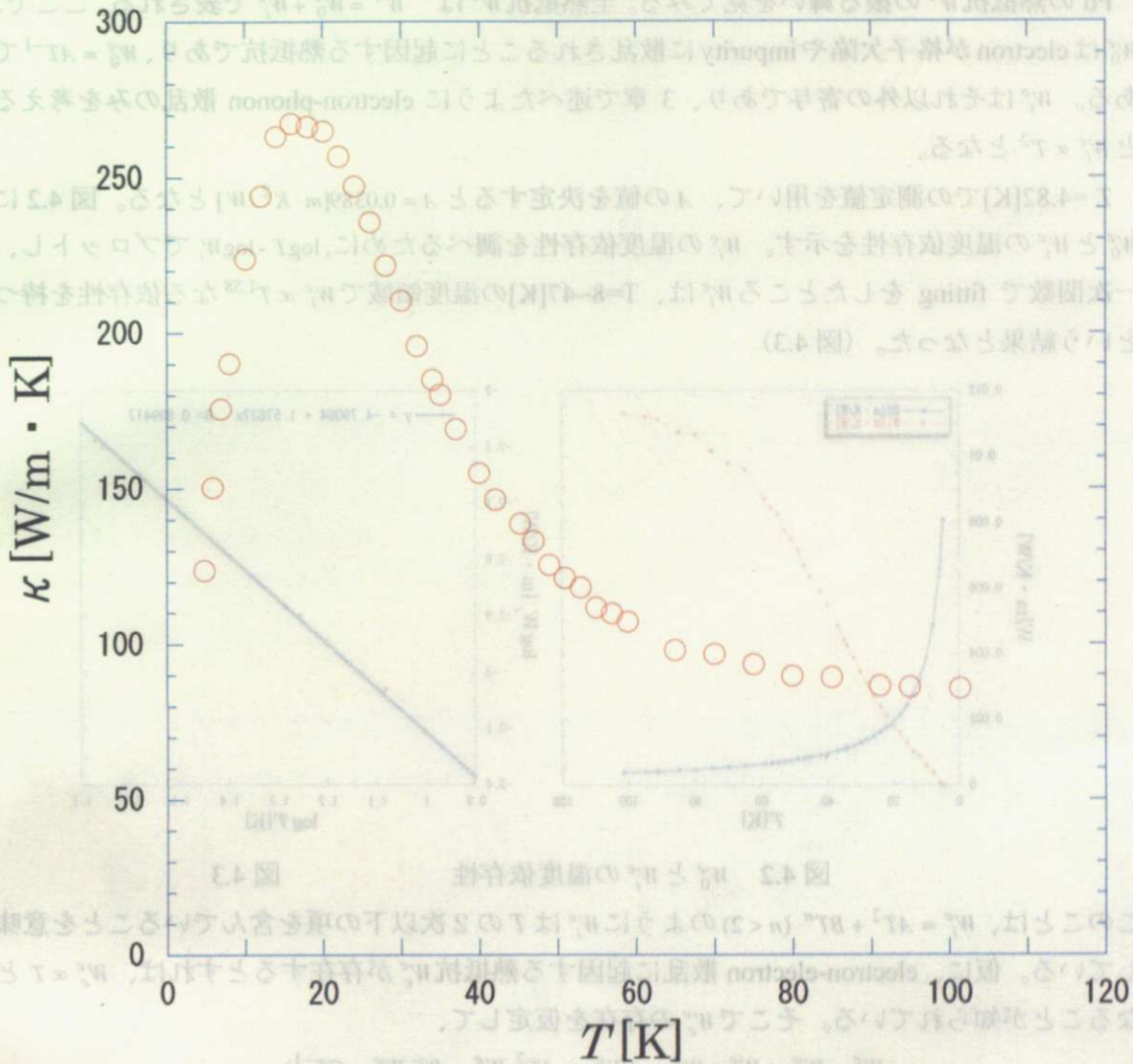


図 4.1 pure Pd の熱伝導率

一般に金属の熱伝導率は伝導電子による熱伝導が圧倒的であり、フォノンによる熱伝導は無視できる。このため、本測定で得られた pure Pd の  $\kappa$  に対してもこのことを前提として、フォノンの寄与を無視する。

まず得られた熱伝導率の絶対値の大きさが妥当であるかを評価するために、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）の電気抵抗を測定し、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、4.2[K]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いえる。

### electron-electron 散乱の効果

Pdの熱抵抗 $W^e$ の振る舞いを見てみる。全熱抵抗 $W^e$ は  $W^e = W_0^e + W_i^e$  で表される。ここで、 $W_0^e$ はelectronが格子欠陥やimpurityに散乱されることに起因する熱抵抗であり、 $W_0^e = AT^{-1}$ である。 $W_i^e$ はそれ以外の寄与であり、3章で述べたように electron-phonon 散乱のみを考えると  $W_i^e \propto T^2$  となる。

$T=4.82$ [K]での測定値を用いて、 $A$ の値を決定すると  $A=0.0389$ [m·K<sup>2</sup>/W]となる。図4.2に  $W_0^e$ と  $W_i^e$ の温度依存性を示す。 $W_i^e$ の温度依存性を調べるために、 $\log T - \log W_i^e$ でプロットし、一次関数で fitting をしたところ  $W_i^e$ は、 $T=8\sim 47$ [K]の温度領域で  $W_i^e \propto T^{1.58}$ なる依存性を持つという結果となった。(図4.3)

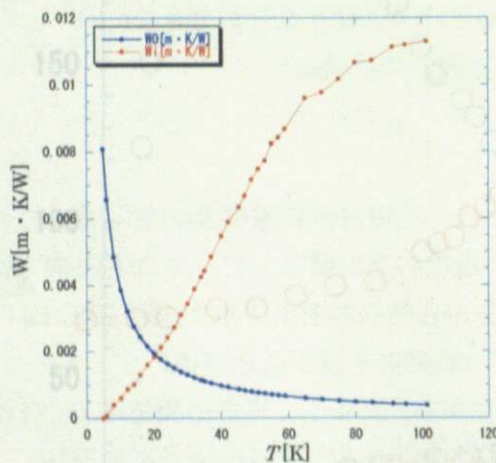


図 4.2  $W_0^e$ と  $W_i^e$ の温度依存性

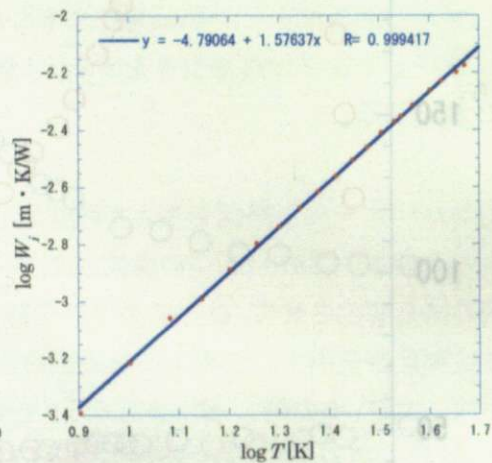


図 4.3

このことは、 $W_i^e = AT^2 + BT^n$  ( $n < 2$ ) のように  $W_i^e$ は  $T$ の2次以下の項を含んでいることを意味している。仮に、electron-electron 散乱に起因する熱抵抗 $W_e^e$ が存在するとすれば、 $W_e^e \propto T$  なることが知られている。そこで  $W_e^e$ の存在を仮定して、

$$W^e = W_{ph}^e + W_e^e + W_0^e, \quad (W_{ph}^e = AT^2, W_e^e = BT, W_0^e = CT^{-1})$$

と表し、 $WT = AT^3 + BT^2 + C$ を  $T$ に対してプロットし、fitting した結果、 $T=4.8\sim 42$ [K]の温度領域でうまく表されることが分かった。(図4.4)

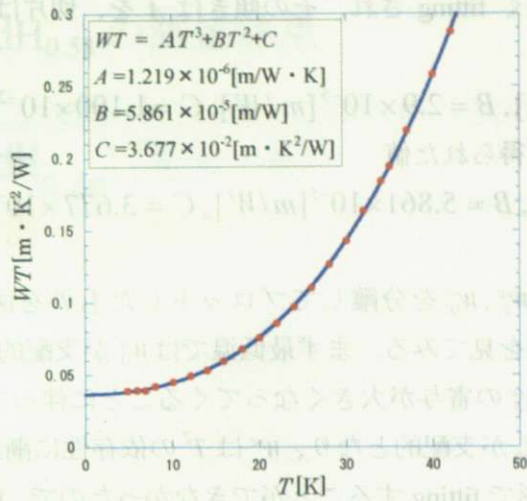


図 4.4  $WT = AT^3 + BT^2 + C$  による fitting

電子の有効質量が大きい遷移金属中で、このように低温で electron-electron 散乱による効果が現れることは良く知られている。J.T.Schriempf は Pd の熱伝導率を  $T < 20$  [K] で測定し、同じように熱抵抗率が  $WT = AT^3 + BT^2 + C$  の形で良く表されることを示した。<sup>[4-1]</sup>

J.T.Schriempf は Pd サンプルの残留電気抵抗率  $\rho_0$  を用いて、 $C$  を  $C = (WT)_0 = \rho_0 / L_S$  で与え、 $[WT - (WT)_0] / T^2$  を  $T$  に対してプロットした。図 4.5 にその結果を示す。

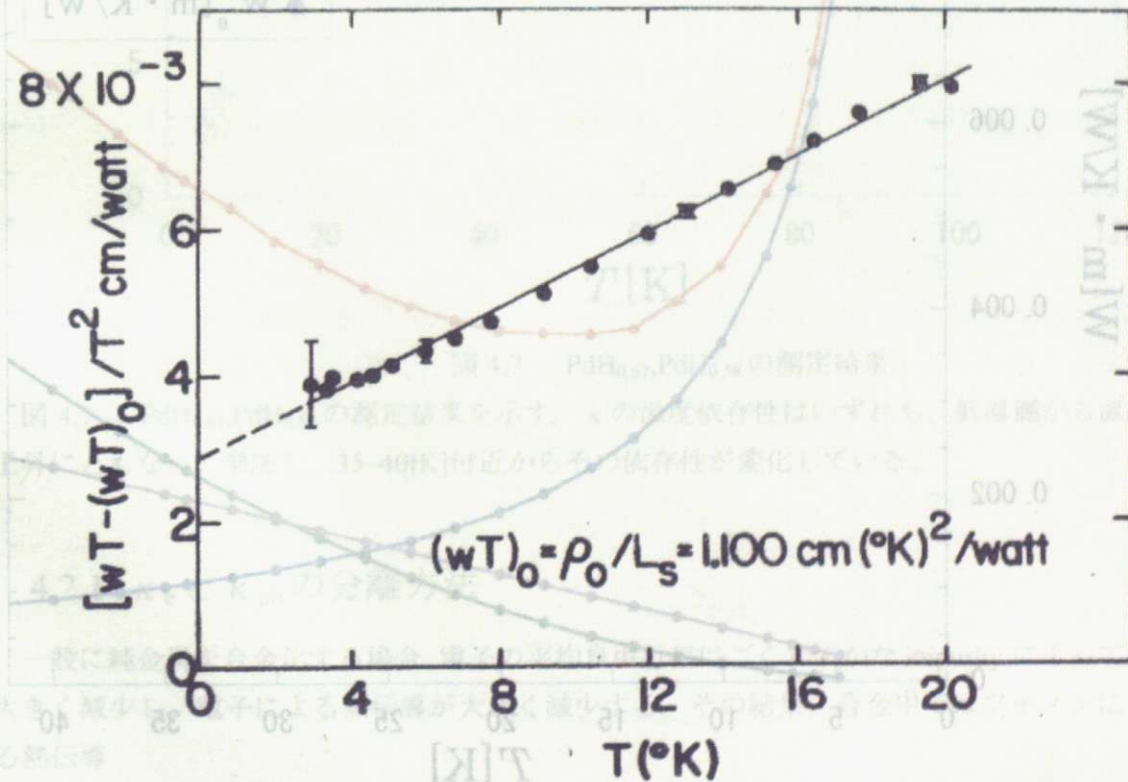


図 4.5 J.T.Schriempf らの pure Pd の測定結果

測定値は一次関数でうまく fitting され、その傾きは  $A$  を、切片は  $B$  を表す。J.T.Schriempf の測定値によると

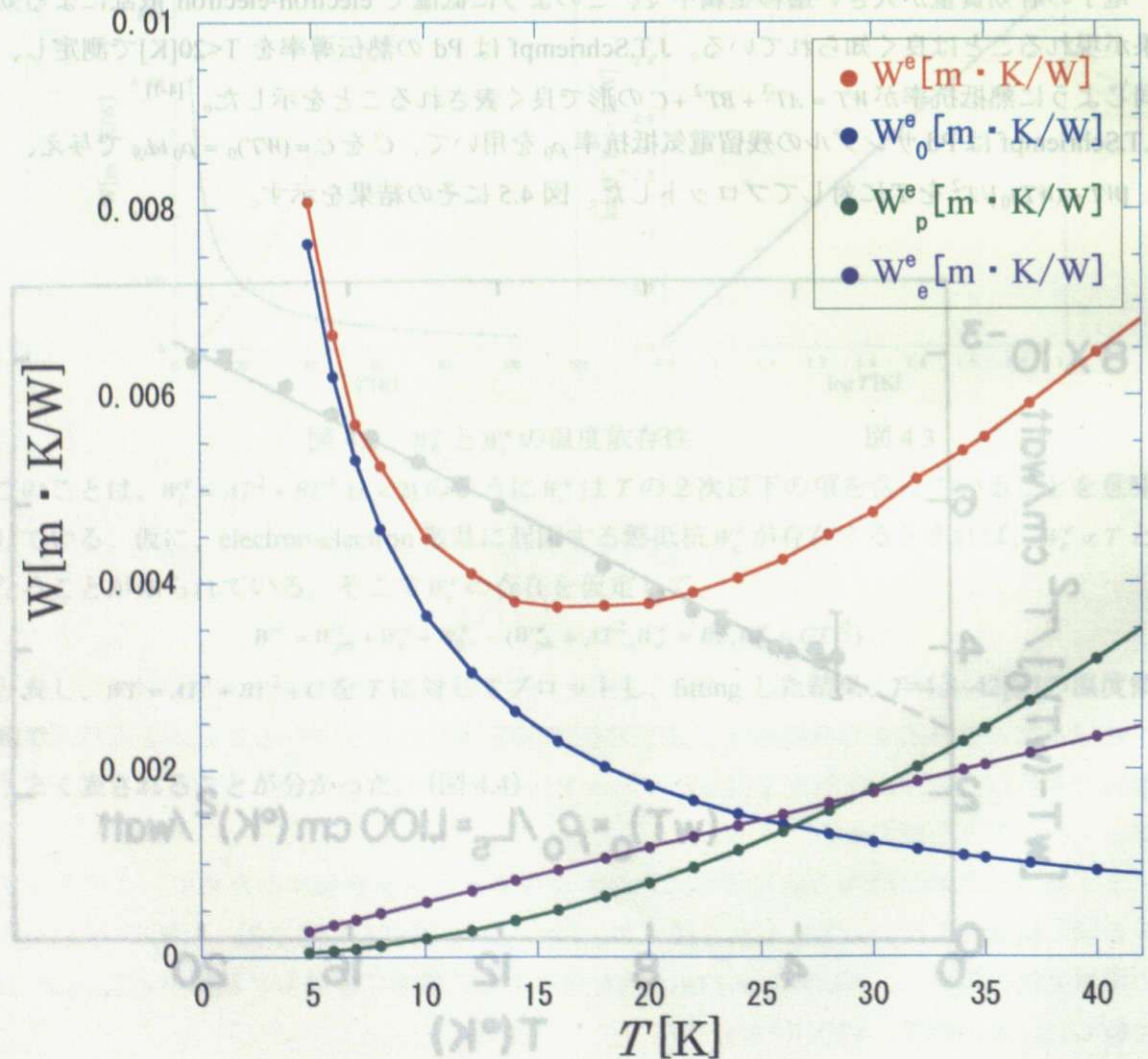
$$A = 2.6 \times 10^{-6} [m/W \cdot K], B = 2.9 \times 10^{-5} [m/W], C = 1.100 \times 10^{-2} [m \cdot K^2 / W]$$

であり、これは本測定で得られた値

$$A = 1.219 \times 10^{-6} [m/W], B = 5.861 \times 10^{-5} [m/W], C = 3.677 \times 10^{-2} [m \cdot K^2 / W]$$

と同じオーダーである。

全熱抵抗  $w^e$  から  $w_{ph}^e, w_e^e, w_0^e$  を分離してプロットしたものを図 4.6 に示す。得られた  $w_{ph}^e, w_e^e, w_0^e$  の温度依存性を見てみる。まず最低温では  $w_0^e$  が支配的であり温度上昇に伴って  $w^e$  は減少するが、 $w_{ph}^e, w_e^e$  の寄与が大きくなっていくことに伴って  $w^e$  は極小値を持つ。さらに温度上昇に伴って  $w_{ph}^e$  が支配的となり、 $w^e$  は  $T^2$  の依存性に漸近する。 $T > 50 [K]$  の温度領域では  $w^e$  を適切な関数形で fitting することができなかつたので、 $w_e^e$  の寄与がどの温度まで存在するかは明らかではない。



果録 図 4.6 pure Pd の熱抵抗の分離

## 4.2 PdH<sub>0.67</sub>, PdH<sub>0.58</sub> の測定結果

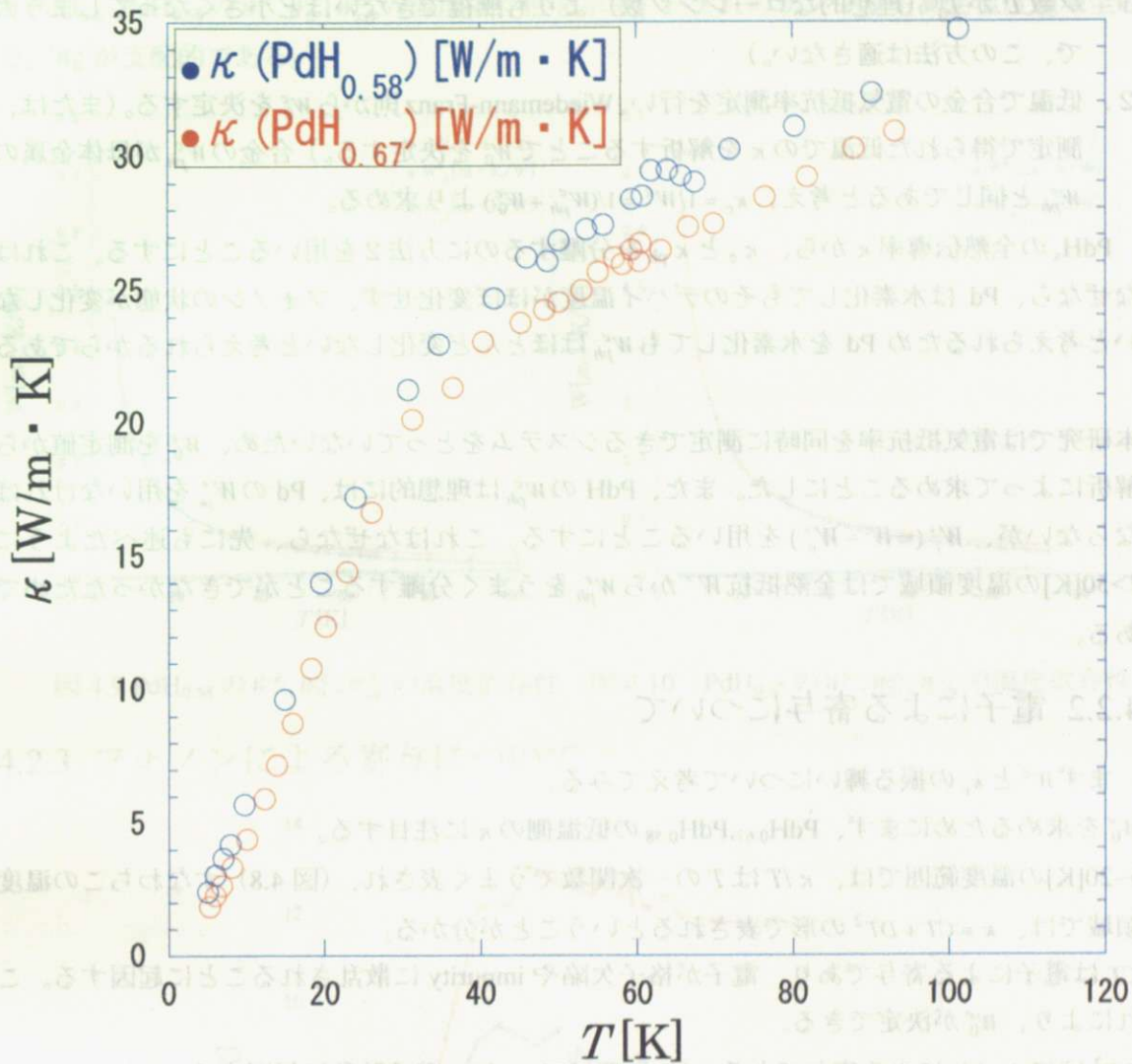


図 4.7 PdH<sub>0.67</sub>, PdH<sub>0.58</sub> の測定結果

図 4.7 に PdH<sub>0.67</sub>, PdH<sub>0.58</sub> の測定結果を示す。κ の温度依存性はいずれも、低温側から温度上昇とともに増加し、35~40[K]付近からその依存性が変化している。

### 4.2.1 κ<sub>e</sub> と κ<sub>ph</sub> の分離方法

一般に純金属を合金化する場合、電子の平均自由行程はごくわずかな impurity によっても大きく減少し、電子による熱伝導が大きく減少する。その結果、合金中ではフォノンによる熱伝導

κ<sub>ph</sub> が電子による熱伝導 κ<sub>e</sub> と同じくらいオーダーで現れるようになる。電子熱伝導率 κ<sub>e</sub> を求める方法は2つある。

1. 合金の電気抵抗率を測定して Wiedemann-Franz 則を適用することで、直接電子熱伝導率を求める。(ただし合金が十分な impurity を含んでいない場合は、中間温度でローレンツ数  $L^e$  が  $L_0^e$  (理想的なローレンツ数) よりも無視できないほど小さくなってしまいうので、この方法は適さない。)
2. 低温で合金の電気抵抗率測定を行い、Wiedemann-Franz 則から  $W_0^e$  を決定する。(または、測定で得られた低温での  $\kappa$  を解析することで  $W_0^e$  を決定する。) 合金の  $W_{ph}^e$  が母体金属の  $W_{ph}^e$  と同じであると考え、 $\kappa_e = 1/W^e = 1/(W_{ph}^e + W_0^e)$  より求める。

PdH<sub>x</sub> の全熱伝導率  $\kappa$  から、 $\kappa_e$  と  $\kappa_{ph}$  を分離するのに方法 2 を用いることにする。これはなぜなら、Pd は水素化してもそのデバイ温度がほぼ変化せず、フォノンの状態が変化しないと考えられるため Pd を水素化しても  $W_{ph}^e$  はほとんど変化しないと考えられるからである。

本研究では電気抵抗率を同時に測定できるシステムをとっていないため、 $W_0^e$  を測定値から解析によって求めることにした。また、PdH の  $W_{ph}^e$  は理想的には、Pd の  $W_{ph}^e$  を用いなければならないが、 $W_1^e (= W - W_0^e)$  を用いることにする。これはなぜなら、先にも述べたように  $T > 50$  [K] の温度領域では全熱抵抗  $W^e$  から  $W_{ph}^e$  をうまく分離することができなかったためである。

#### 4.2.2 電子による寄与について

まず  $W^e$  と  $\kappa_e$  の振る舞いについて考えてみる。

$W_0^e$  を求めるためにまず、PdH<sub>0.67</sub>, PdH<sub>0.58</sub> の低温側の  $\kappa$  に注目する。

5~20 [K] の温度範囲では、 $\kappa/T$  は  $T$  の一次関数でうまく表され、(図 4.8) すなわちこの温度領域では、 $\kappa = CT + DT^2$  の形で表されるということが分かる。

$CT$  は電子による寄与であり、電子が格子欠陥や impurity に散乱されることに起因する。これにより、 $W_0^e$  が決定できる。

$DT^2$  はフォノンによる寄与である。(この項はフォノン-電子散乱に起因する。これについては後述する。)

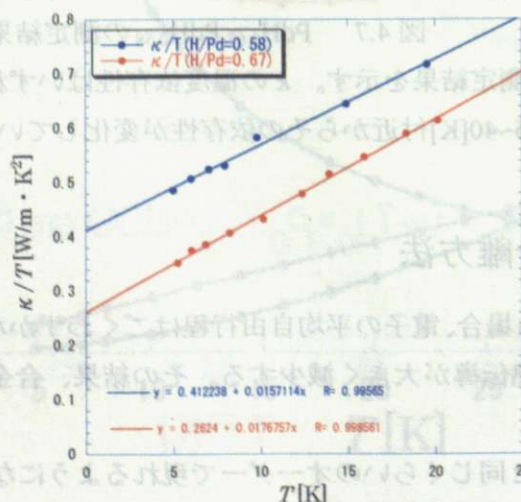


図 4.8  $\kappa/T$  の  $T$  に対するプロット

上記のようにして、 $1/CT = W_0^e$  が決定できた。4.2.1 節で述べたように  $W_{ph}^e$  が、 $W_{ph}^e = W_i^e(Pd)$  である考えることで、PdH 系の電子熱抵抗  $W^e = W_{ph}^e + W_0^e$  を決定した。図 4.9、4.10 に得られた PdH<sub>0.67</sub>, PdH<sub>0.58</sub> の  $W^e, W_0^e, W_{ph}^e$  の温度依存性を示す。いずれのサンプルも測定温度領域全般で、 $W_0^e$  が支配的である。

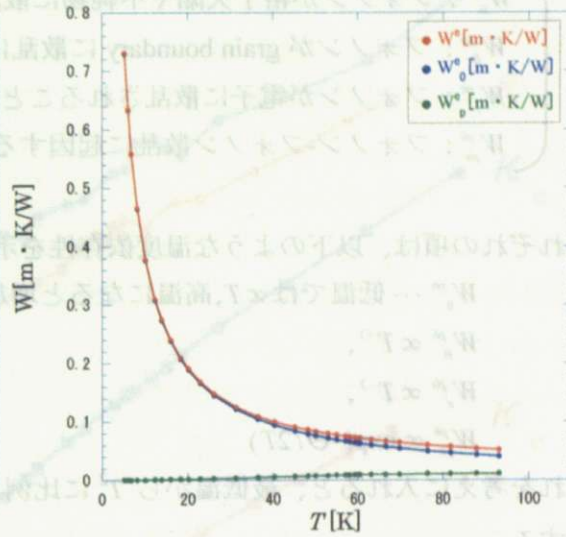
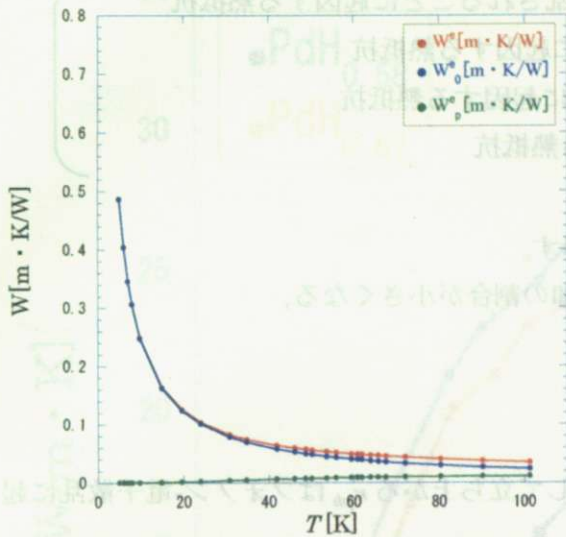


図 4.9 PdH<sub>0.58</sub> の  $W^e, W_0^e, W_{ph}^e$  の温度依存性 図 4.10 PdH<sub>0.67</sub> の  $W^e, W_0^e, W_{ph}^e$  の温度依存性

### 4.2.3 フォノンによる寄与について

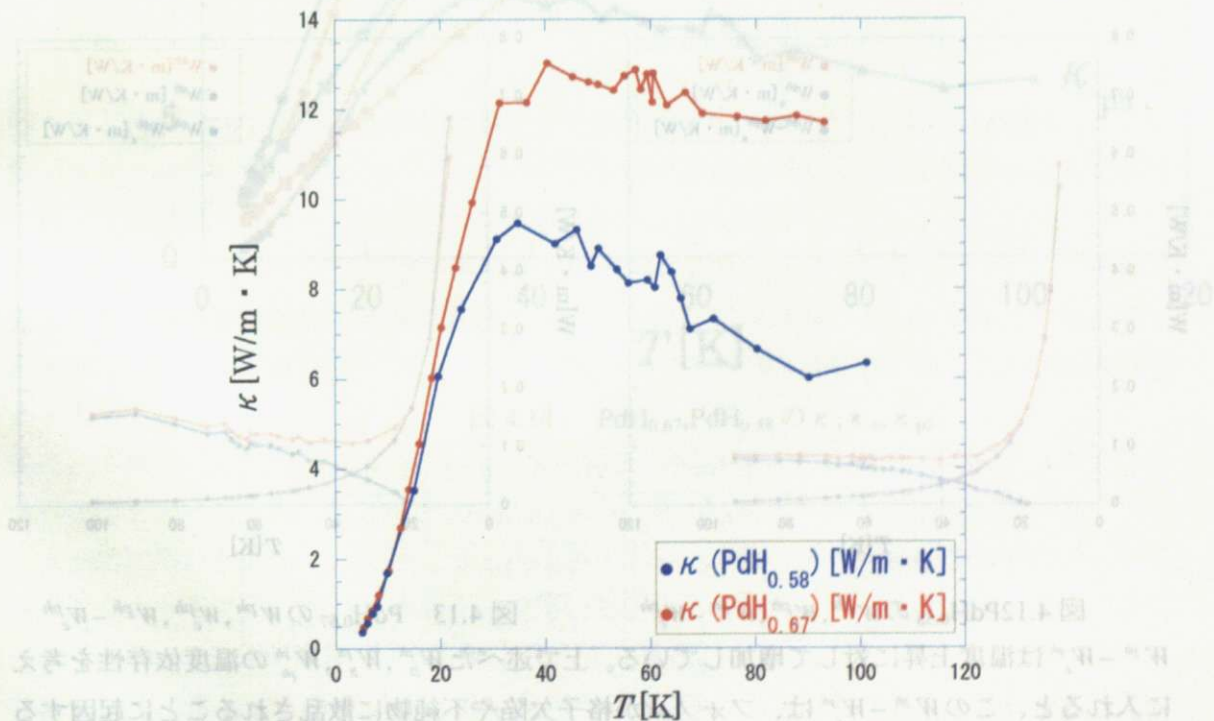


図 4.11 PdH<sub>0.58</sub>、PdH<sub>0.67</sub> のフォノン熱伝導率

フォノン熱伝導率  $\kappa_{ph}$  を  $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$  として全熱伝導率から分離した。

図 4.11 に得られた PdH<sub>0.58</sub>、PdH<sub>0.67</sub> の  $\kappa_{ph}$  を示す。 $\kappa_{ph}$  の温度依存性を見てみると、低温側では  $T^2$  に比例する依存性を示し、30~40[K] を境に  $\kappa_{ph}$  は減少している。

一般に合金でのフォノン熱抵抗  $W^{ph}$  は、以下のように表される。

$$W^{ph} = W_0^{ph} + W_B^{ph} + W_e^{ph}$$

- $W_0^{ph}$ : フォノンが格子欠陥や不純物に散乱されることに起因する熱抵抗
- $W_B^{ph}$ : フォノンが grain boundary に散乱に起因する熱抵抗
- $W_e^{ph}$ : フォノンが電子に散乱されることに起因する熱抵抗
- $W_{ph}^{ph}$ : フォノン-フォノン散乱に起因する熱抵抗

それぞれの項は、以下のような温度依存性を示す。

$W_0^{ph}$  ... 低温では  $\propto T$ , 高温になると増加の割合が小さくなる,

$W_B^{ph} \propto T^{-3}$ ,

$W_e^{ph} \propto T^{-2}$ ,

$W_{ph}^{ph} \propto \exp(-\Theta/2T)$

これを考えに入れると、最低温から  $T^2$  に比例して立ち上がる  $\kappa_{ph}$  はフォノン-電子散乱に起因する

ということが分かる。すなわちこの温度領域では、 $\kappa_{ph} = 1/W_e^{ph}$  である。

高温側でのそれぞれのサンプルのフォノンの散乱機構を分離するために、 $W^{ph}, W_e^{ph}, W^{ph} - W_e^{ph}$  を温度に対してプロットしたものを図 4.12 と図 4.13 に示す。

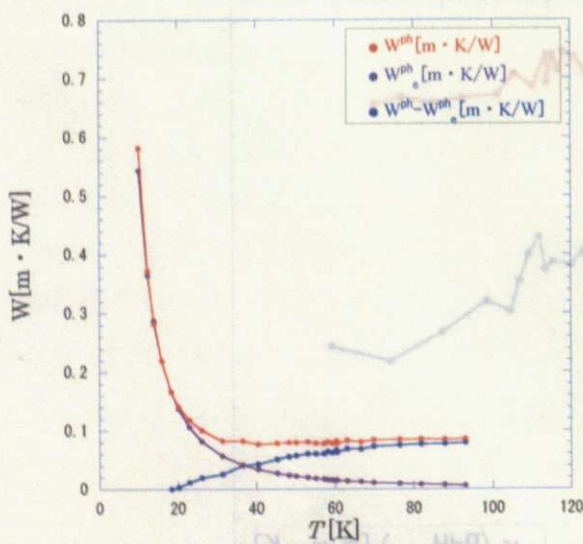


図 4.12 PdH<sub>0.58</sub> の  $W^{ph}, W_e^{ph}, W^{ph} - W_e^{ph}$

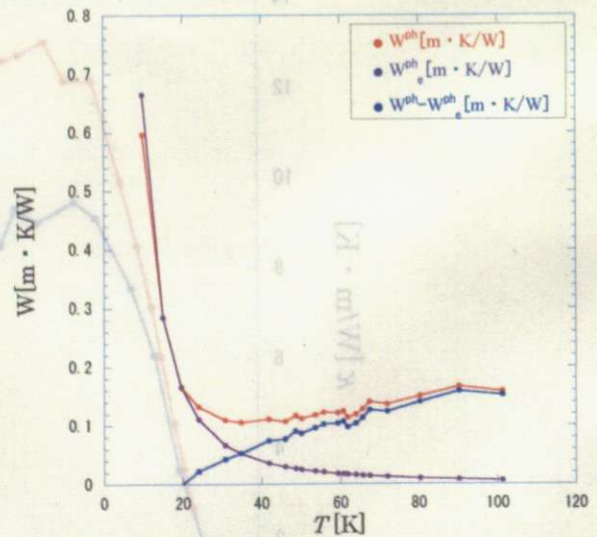


図 4.13 PdH<sub>0.67</sub> の  $W^{ph}, W_e^{ph}, W^{ph} - W_e^{ph}$

$W^{ph} - W_e^{ph}$  は温度上昇に対して増加している。上で述べた  $W_0^{ph}, W_B^{ph}, W_{ph}^{ph}$  の温度依存性を考えに入れると、この  $W^{ph} - W_e^{ph}$  は、フォノンが格子欠陥や不純物に散乱されることに起因する熱抵抗であると考えるのが妥当である。

以上のようにして分離した  $\kappa_e$  と  $\kappa_{ph}$  を同時にプロットしたものを図 4.14 に示す。 $\kappa_e$  と  $\kappa_{ph}$  は

全温度領域において同じオーダーで現れる。PdH の熱伝導には電子とフォノンが共に重要な carrier となることが分かる。

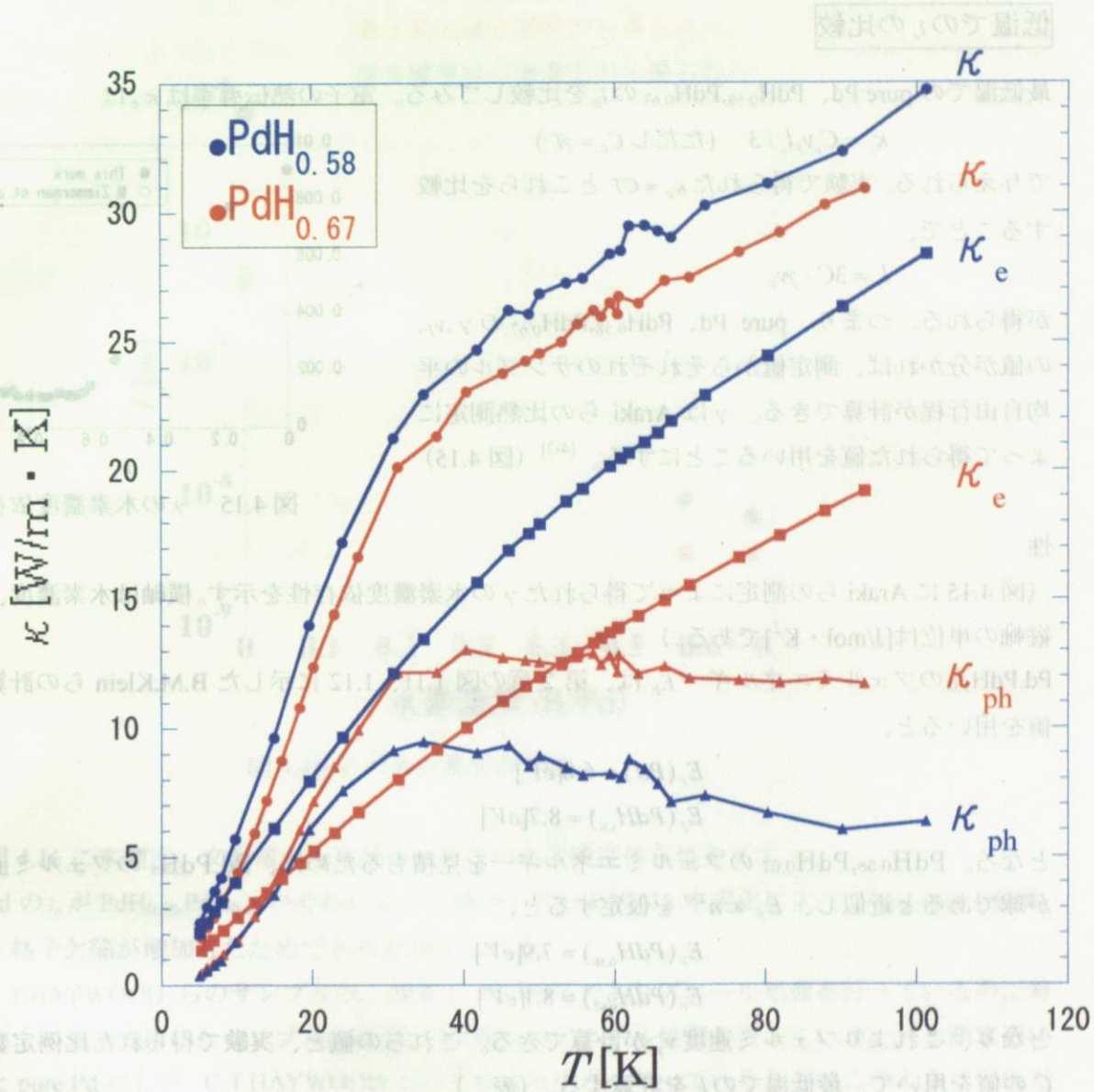


図 4.14 PdH<sub>0.67</sub>, PdH<sub>0.58</sub> の  $\kappa$ ,  $\kappa_e$ ,  $\kappa_{ph}$

組成	$\kappa$ [W/m·K]	$\kappa_e$ [W/m·K]	$\kappa_{ph}$ [W/m·K]
PdH <sub>0.58</sub>	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$0.7 \times 10^{-2}$
PdH <sub>0.67</sub>	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$0.7 \times 10^{-2}$



### 4.3 考察

#### 低温での $l_e$ の比較

最低温での pure Pd, PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の  $l_e$  を比較してみる。電子の熱伝導率は  $\kappa_e$  は

$$\kappa_e = C_e v_F l_e / 3 \quad (\text{ただし } C_e = \gamma T)$$

で与えられる。実験で得られた  $\kappa_e = CT$  とこれらを比較することで、

$$l_e = 3C / \gamma v_F$$

が得られる。つまり、pure Pd, PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の  $\gamma, v_F$  の値が分かれば、測定値からそれぞれのサンプルの平均自由行程が計算できる。 $\gamma$  は Araki らの比熱測定によって得られた値を用いることにする。<sup>[4-2]</sup> (図 4.15)

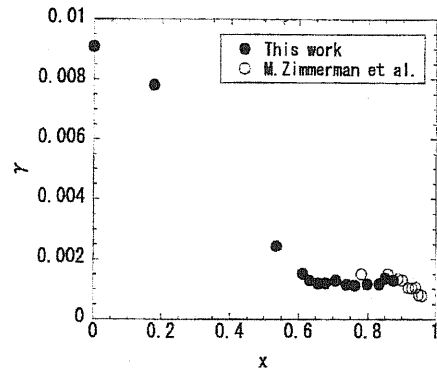


図 4.15  $\gamma$  の水素濃度依存性

性

(図 4.15 に Araki らの測定によって得られた  $\gamma$  の水素濃度依存性を示す。横軸は水素濃度、縦軸の単位は  $[J/mol \cdot K^2]$  である。)

Pd, PdH<sub>1.0</sub> のフェルミエネルギー  $E_F$  は、第 2 章の図 1.11、1.12 に示した B.M.Klein らの計算値を用いると、

$$E_F(\text{Pd}) = 6.8[eV]$$

$$E_F(\text{PdH}_{1.0}) = 8.7[eV]$$

となる。PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> のフェルミエネルギーを見積もるために、Pd, PdH<sub>x</sub> のフェルミ面が球であると近似し、 $E_F \propto n^{2/3}$  を仮定すると、

$$E_F(\text{PdH}_{0.58}) = 7.9[eV]$$

$$E_F(\text{PdH}_{0.67}) = 8.1[eV]$$

となり、これよりフェルミ速度  $v_F$  が計算できる。これらの値と、実験で得られた比例定数  $C$  の値を用いて、最低温での  $l_e$  を計算する。(表 )

	$E_F[eV]$	$\gamma[J/K^2 \cdot mol]$	$C[W/m \cdot K^2]$
Pd	6.8	$9.0 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^1$
PdH <sub>0.58</sub>	7.9	$1.8 \times 10^{-3}$	$4.12 \times 10^{-1}$
PdH <sub>0.67</sub>	8.1	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.62 \times 10^{-1}$

表

この  $l_e$  の妥当性を評価するために、文献値 (C.T.HAYWOOD らの電気抵抗率の測定結果) から見積もった  $l_e$  と比較してみる。

(残留電気抵抗率  $\rho_0$  を用いて、 $l_e = mv_F / ne^2 \rho_0$  より求めた。)

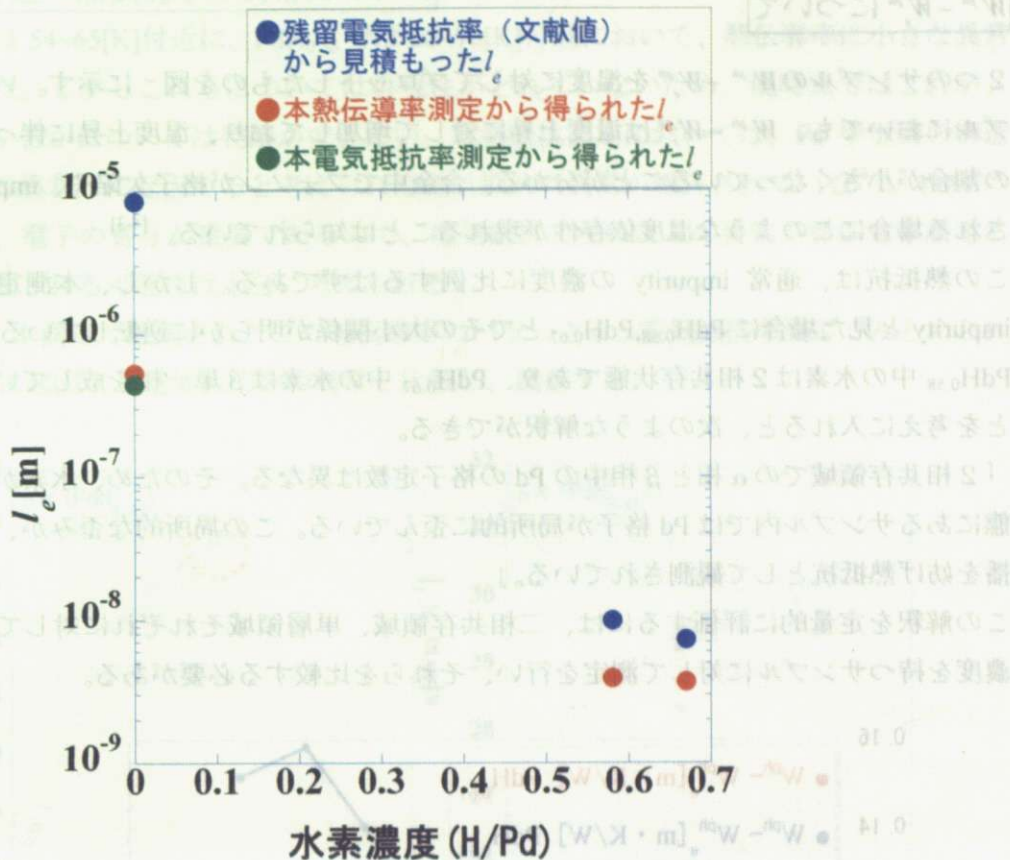


図 4.16  $l_e$  の水素濃度依存性

図 4.16 に本測定、文献値から見積もった  $l_e$  の水素濃度依存性を示す。

Pd の  $l_e$  が PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> のそれに比べて減少しているのは、水素化によって impurity (水素) と格子欠陥が増加したためであると考えられる。

C.T.HAYWOOD らのサンプルは、純度が 99.999% でありアニール処理を行っているのに対し、本測定で用いたサンプルは純度が 99.98% でアニール処理を行っていない。本測定用いた pure Pd の  $l_e$  が、C.T.HAYWOOD らのそれより小さくなっていることはこのような理由であると考えられる。

また、本測定で用いた PdH サンプルの  $l_e$  の水素濃度依存性は、C.T.HAYWOOD らのそれに比べて少し弱いことが図 4.16 より分かる。このことから考えられる可能性としては、

「本測定に用いた PdH サンプルに含まれる格子欠陥は、C.T.HAYWOOD らのサンプル中の格子欠陥よりも多い。そのため本測定で用いたサンプルでは、電子は主に格子欠陥に散乱されており、 $l_e$  は水素濃度の変化に対してあまり変化しない。」ということを示す。本研究においては、測定した PdH サンプルが 2 種類だけであるので、 $l_e$  の濃度依存性についてはこれ以上立ち入った議論はできない。

$W^{ph} - W_e^{ph}$  について

(脚注) 率対数表

2つのサンプルの  $W^{ph} - W_e^{ph}$  を温度に対してプロットしたものを図に示す。いずれのサンプルにおいても、 $W^{ph} - W_e^{ph}$  は温度上昇に対して増加しており、温度上昇に伴ってその増加の割合が小さくなっていることが分かる。合金中でフォノンが格子欠陥や、impurityに散乱される場合にこのような温度依存性が現れることは知られている。<sup>[4-3]</sup>

この熱抵抗は、通常 impurity の濃度に比例するはずである。しかし、本測定では水素を impurity と見た場合に  $\text{PdH}_{0.58}, \text{PdH}_{0.67}$  とでその大小関係が明らかに逆転している。

$\text{PdH}_{0.58}$  中の水素は2相共存状態であり、 $\text{PdH}_{0.67}$  中の水素は $\beta$ 単一相を成している。このことを考えに入れると、次のような解釈ができる。

「2相共存領域での $\alpha$ 相と $\beta$ 相中のPdの格子定数は異なる。そのため、水素が2相共存状態にあるサンプル内ではPd格子が局所的に歪んでいる。この局所的な歪みが、格子波の伝播を妨げ熱抵抗として観測されている。」

この解釈を定量的に評価するには、二相共存領域、単層領域それぞれに対して異なる水素濃度を持つサンプルに対して測定を行い、それらを比較する必要がある。

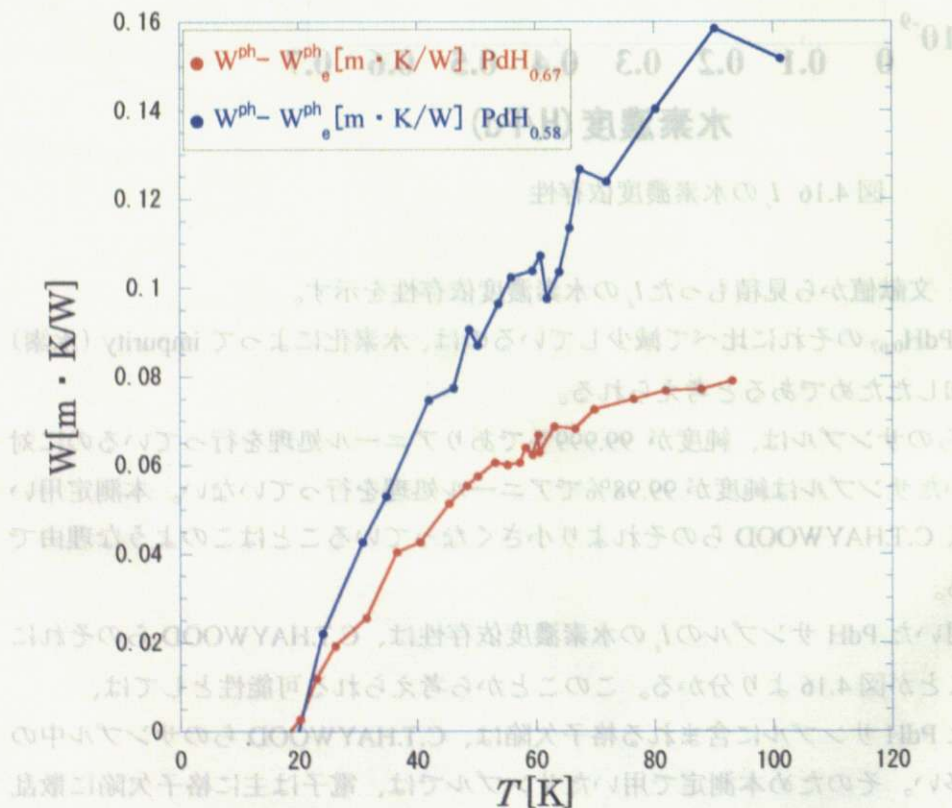


図 4.17  $\text{PdH}_{0.58}, \text{PdH}_{0.67}$  の  $W^{ph} - W_e^{ph}$

### 55~65[K]付近の熱伝導率の異常について

$\text{PdH}_{0.67}$  では 54~65[K]付近に、 $\text{PdH}_{0.58}$  では 60~70[K]付近において、熱伝導率に小さな異常が観測された。しかしこれらについては再現性がとれていないため、現時点ではこれがノイズであるか否かについては判断ができない。電気抵抗測定においては、Pd 中水素の構造相転位 (50K異常) に起因すると考えられる電気抵抗の異常が報告されている<sup>[4-4]</sup>。PdH の熱伝導には、電子の寄与が重要であるので、電気抵抗で現れたこの異常が熱伝導率測定においても観測される可能性は十分に考えられる。

ここでは、本測定で観測されたこの熱伝導率のバラつきを、電気抵抗率測定でみとめられた 50K 異常に起因する電気抵抗率の異常と比較し、議論する。

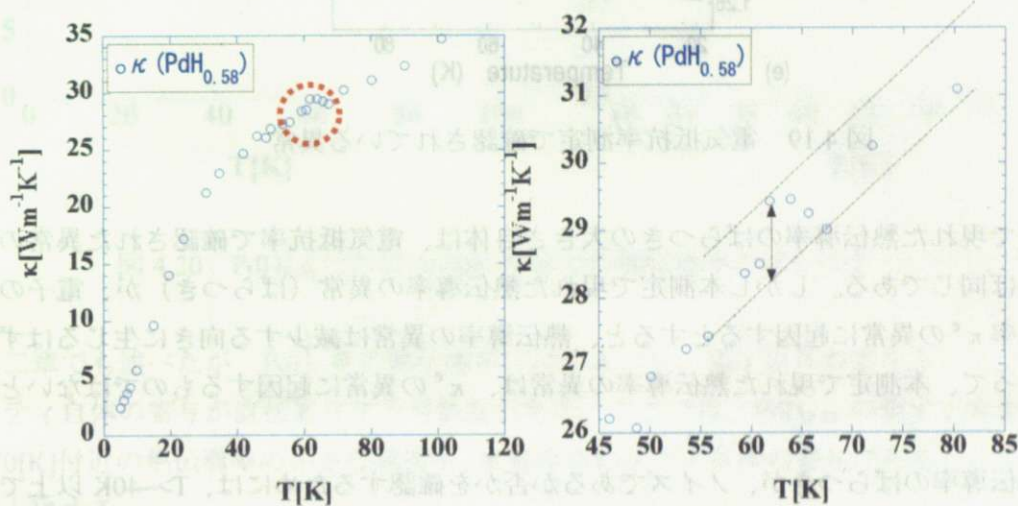


図 4.18  $\text{PdH}_{0.58}$  における 60K 付近での熱伝導率のばらつき

図 4.18 左は  $\text{PdH}_{0.58}$  の測定結果である。60~70[K]付近のばらつきを見やすくするために拡大したものが図 4.18 右である。このばらつきの大きさの全熱伝導率に対する割合は、およそ 4%程度である。

電気抵抗率測定でみられた 50K 異常に起因する異常を図 4.19 に示す。この異常は Pd 中水素の規則化に伴って生じると考えられており、この温度領域での電気抵抗率に現れる異常のふるまいはサンプルの cooling rate に依存することが確認されている。<sup>[4-4]</sup>

この測定結果の中で本測定のコoling rate に最も近いものは 9.9K/min であり、この電気抵抗率の異常の大きさは全電気抵抗率の 3%程度である。



図 4.21  $\text{PdH}$  の Pd に対する余剰比熱

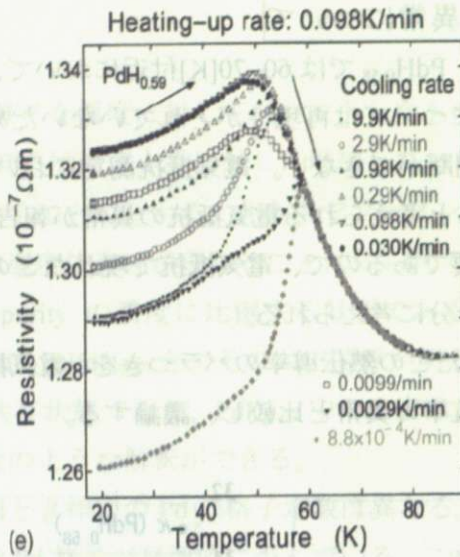


図 4.19 電気抵抗率測定で確認されている異常

本測定で現れた熱伝導率のばらつき大きさ自体は、電気抵抗率で確認された異常の大きさとはほぼ同じである。しかし本測定で現れた熱伝導率の異常（ばらつき）が、電子の担う熱伝導率  $\kappa^e$  の異常に起因するとすると、熱伝導率の異常は減少する向きに生じるはずである。よって、本測定で現れた熱伝導率の異常は、 $\kappa^e$  の異常に起因するものではないと考えられる。この熱伝導率のばらつきが、ノイズであるか否かを確認するためには、 $T > 40\text{K}$  以上での測定精度を向上した上で再現性を確認する必要がある。これは今後の課題である。

Figure 4.17 shows the temperature dependence of the resistivity of PdH<sub>0.59</sub> for various cooling rates. The y-axis is labeled 'Resistivity (10<sup>-7</sup> Ωm)' and ranges from 1.26 to 1.34. The x-axis is labeled 'T [K]' and ranges from 0 to 120. The heating-up rate is fixed at 0.098K/min. The cooling rates are: 9.9K/min, 2.9K/min, 0.98K/min, 0.29K/min, 0.098K/min, 0.030K/min, 0.0099/min, 0.0029K/min, and 8.8x10<sup>-4</sup> K/min. The curves show a peak in resistivity around 50K, which shifts to higher temperatures as the cooling rate decreases.

図 4.17 PdH<sub>0.59</sub> の冷却率による電気抵抗率の温度依存性

水素のモビリティ自体が担う熱伝導率について

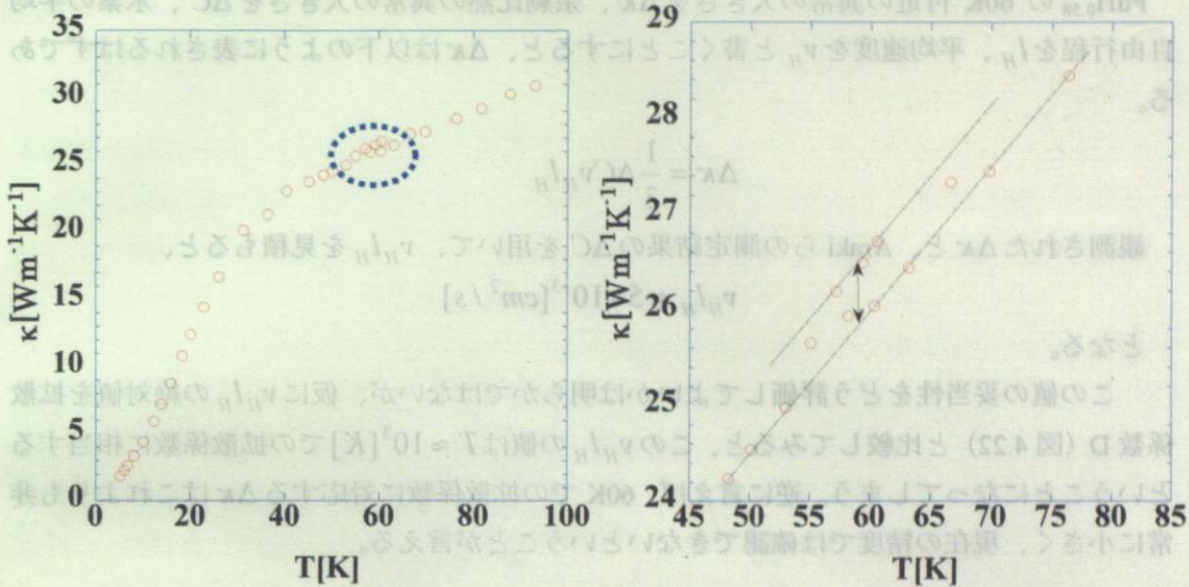


図 4.20 PdH<sub>0.58</sub>における 60K 付近での熱伝導率のばらつき

第二章でも述べたが、PdH 系の熱伝導率にはフォノン、電子以外の寄与として水素のモビリティ自体の寄与が直接寄与する可能性がある。ここでは、PdH<sub>0.58</sub> の測定で観測された 60~70[K]付近の熱伝導率の小さな異常を、水素のモビリティ自体の寄与であるとして考察することにする。

図 4.20 右は、PdH<sub>0.58</sub> における 60K 付近での熱伝導率のばらつきを拡大したものである。一方、Araki らによって観測された PdH の余剰比熱の結果を図 4.21 に示す。

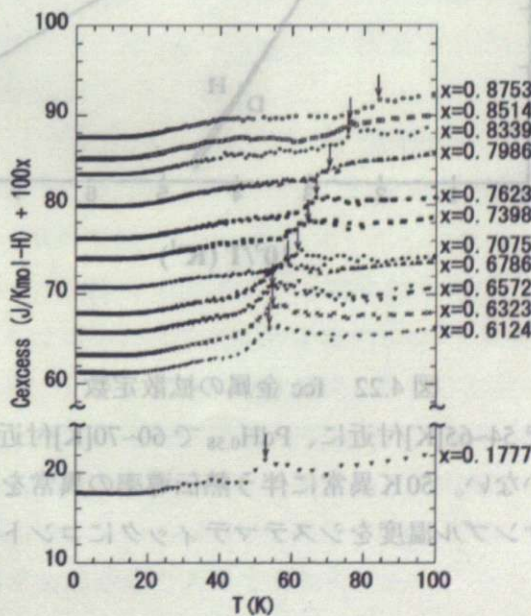


図 4.21 PdH<sub>x</sub> の Pd に対する余剰比熱

PdH<sub>0.58</sub> の 60K 付近の異常の大きさを  $\Delta\kappa$ 、余剰比熱の異常の大きさを  $\Delta C$ 、水素の平均自由行程を  $l_H$ 、平均速度を  $v_H$  と書くことにすると、 $\Delta\kappa$  は以下のように表されるはずである。

$$\Delta\kappa = \frac{1}{3} \Delta C v_H l_H$$

観測された  $\Delta\kappa$  と、Araki らの測定結果の  $\Delta C$  を用いて、 $v_H l_H$  を見積もると、

$$v_H l_H \approx 5 \times 10^{-3} [\text{cm}^2 / \text{s}]$$

となる。

この値の妥当性をどう評価してよいかは明らかではないが、仮に  $v_H l_H$  の絶対値を拡散係数  $D$  (図 4.22) と比較してみると、この  $v_H l_H$  の値は  $T \approx 10^3 [\text{K}]$  での拡散係数に相当するということになってしまう。逆に言えば、60K での拡散係数に対応する  $\Delta\kappa$  はこれよりも非常に小さく、現在の精度では確認できないということが言える。

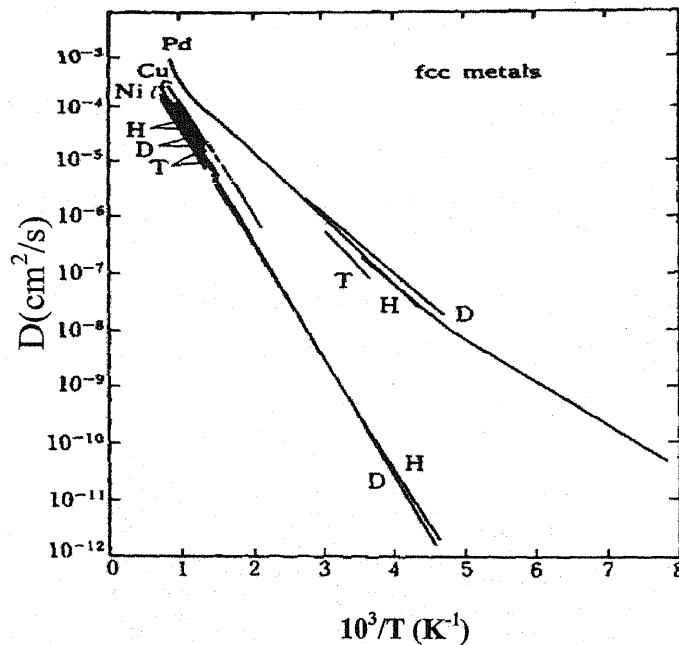


図 4.22 fcc 金属の拡散定数

繰り返すが、PdH<sub>0.67</sub> で 54~65[K] 付近に、PdH<sub>0.58</sub> で 60~70[K] 付近に観測された熱伝導率の異常は再現性がとれていない。50 K 異常に伴う熱伝導率の異常を明らかにするためには、測定精度を向上して、サンプル温度をシステマティックにコントロールした上で再現性を確認する必要がある。

## 第5章 まとめ、今後の課題

### 5.1 まとめ

本研究で行なったことを以下にまとめる。

- PdH<sub>x</sub> 系の熱伝導率測定を行なうために、サンプルに流入する熱を詳細に見積もり、冷凍機2を作成した。
- 冷凍機2を用いて Pd, PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の熱伝導率測定を行なった。
- 測定で得られた pure Pd の熱抵抗は 50[K]以下で、「電子-不純物散乱の熱抵抗、電子-フォノン散乱の熱抵抗、電子-電子散乱の熱抵抗」の3種類の熱抵抗の和で表すことができた。これらの寄与は過去に報告されていた値と同じオーダーとなった。
- PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の電子熱抵抗 ( $1/\kappa_e$ ) を、「pure Pd の熱抵抗」と「PdH の電子-不純物散乱の熱抵抗」を用いて決定した。
- PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> の全伝導率から電子熱伝導率を差し引き、フォノン熱伝導率  $\kappa_{ph}$  を決定した。
- PdH<sub>0.58</sub>, PdH<sub>0.67</sub> のフォノン熱抵抗 ( $1/\kappa_{ph}$ ) を「フォノン-電子散乱の熱抵抗」と「フォノン-不純物散乱の熱抵抗」に分離した。
- 「フォノン-不純物散乱の熱抵抗」は、2相共存領域の方が  $\beta$  単一層よりも大きくなることが分かった。

### 5.2 今後の課題

本測定では異なる2種類の濃度（2相共存、単層に対して1つずつ）の PdH に対して測定を行なった。このため2相共存領域、単層領域内の熱伝導率の濃度依存性については議論ができない。これを解決するために、それぞれの領域内で異なる水素濃度を持つサンプルに対して測定を行う必要がある。

また本測定で得られた PdH<sub>x</sub> の熱伝導率の解析では、全熱伝導率が電子熱伝導率とフォノン熱伝導率の和で与えられることを前提としており、水素自体の熱伝導率を考慮していない。つまり、本研究で行なった解析では水素を「散乱体」として扱い、heat carrier としては扱っていない。なぜならこれは、金属-水素合金という特殊な合金中（impurity（水素）が、通常の合金中の impurity よりもはるかに大きな拡散係数をもつ）で水素が heat carrier としてどのように熱伝導を担うのかを、2つのデータからは読み取ることができなかったからである。これについても、異なる水素濃度を持つ多数のサンプルに対して測定を行うことで、水素の heat carrier としての熱伝導の機構を明らかにできると期待される。

また本測定で扱った2つのサンプルの低温での電子の熱伝導率の解析によると、本測定で使用したサンプルには格子欠陥が多く入ってしまっており、そのせいで電子の平均自由行程に水素濃度依存性が現れていないという可能性がある。この理由として考えられる可能



性は、水素チャージ時にサンプルに与えた電流密度が大きすぎたということである。(本測定に用いたサンプルは  $200[\text{mA}/\text{cm}^2]$  で電解チャージした。)

$\text{PdH}_{0.58}, \text{PdH}_{0.67}$  の  $54\sim 70[\text{K}]$  で見られた、熱伝導率の異常らしきピークの再現性を確認するための今後の課題としては、4.3 節で述べたようにサンプル温度のシステムティックなコントロールが必要である。

#### [Reference]

- [1-1] L. H. Nosanow, *J. de Physique (Colloque)* **C-7**, 1 (1980)
- [1-2] O. Blaschko, *J. Less. Comm. Met.*, **100**, 307 (1984)
- [1-3] H. Araki. *et al.* *J. Low Temp. Phys.*, **134**, 1145, (2004)
- [1-4] Y. Fukai and H. Sugimoto: *Adv. in Physics*, **34** (1985), 263
- [1-5] D. A. Papaconstantopoulos *et al.* *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 141
- [1-6] C. D. Gelatt *et al.* *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 1940
- [1-7] Y. Sakamoto *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, **8**(1996), 3399
- [1-8] C. T. Haywood *et al.* *CANADIAN. J. Phys* **46**, 2065
- [4-1] Schriempf, J T., *Phys. Rev. Lett.*, **20**(19), 1034-6, 1968
- [4-2] 2004, Hideaki ARAKI doctor thesis "The low temperature phase boundary of palladium-hydrogen system"
- [4-3] Berman, R., *Phil. Mag.*, **42**, 642
- [4-4] K. Yamakawa, *Journal of Alloys and Compounds*, **387**, 228-231 (2005)

## 謝辞

指導教官の久保田実先生には二年間大変お世話になりました。恵まれた環境の中で大変貴重な経験をさせていただいたと感じております。本当にありがとうございました。

助教の柄木さんには実験全般にわたって多くのアドバイスをいただき本当にありがとうございました。柄木さんの協力なしには私の実験は行えませんでした。研究のやり方を教わったと感じております。

技官の五十嵐さんには実験装置作成にあたって大変お世話になりました。実験装置の実装に当たって親身に指導いただきありがとうございました。測定を行うに当たっての実装の重要性和、その面白さが分かりました。

Dr.Robert Mueller, thank you very for teaching me a lot of important things. I think that your way of life gave me an important influence on my thought about life. I want to be a scientist like you, and I want to have the ability to lead people properly and gently like you. I really want to say thank you to you.

石黒さんには大変お世話になりました。実験について相談に乗っていただきありがとうございました。石黒さんの鋭い指摘で気付かされることが多かったです。石黒さんのようにサッと魚をさばける男になりたいです。

武田さんには大変お世話になりました。装置作成にあたって親身にアドバイスをいただきありがとうございました。大先輩なのにそれを感じさせない武田さんの気さくさが好きでした。楽しい時間をありがとうございました。

松本さんには実験の相談にのっていただきありがとうございました。研究以外にも色々とおもしろいお話をしていただき、教養が深まったと感じています。松本さんのボキャブラリーの広さを尊敬しています。

研究者工作室の村貫さんには、実験装置作成に当たって大変お世話になりました。僕の実験装置は村貫さんの協力がなければ完成することはありませんでした。丁寧に指導していただきありがとうございました。

泉名さんには私の実験についてまるで我が身であるかのように一緒に考えてくれたことを本当に感謝しています。泉名さんほど生命力のある人を私は他に知りません。食べ物にうるさい人だから、そのうちおいしいものをおごります。

佐藤さんには研究室での生活について教えていただきありがとうございました。佐藤さんの穏やかな人柄によく癒されました。

角田さん、パラジウム水素系の研究は大変でしたね。私も一年間取り組んだ捻り振り子実験はあらゆるノイズを拾いやすく難しい実験でした。実験が軌道に乗ってきたのは、辛抱強く装置の改良を続けた角田さんの努力の結果だと思います。実験のことやその他色々なことに相談にのってくれて本当にありがとう。

安田君、あなたの実験へのひたむきさには頭が下がります。おもしろい実験結果が出た

のは、あなたのその努力のたまものだと思います。色々な事に相談にのってくれて本当にありがとうございます。そしてこれからもよろしく。

清水君、あなたは未来の大物です。清水君の味のあるキャラクターは、今後ますますその威力を発揮するでしょう、期待しています。

土沼君、パラジウム水素系の捻り振り子実験は大変な実験だと思いますががんばってください。あと、ファーストフードばかり食べていると体によくないので、たまにはおいしいものを食べてください。

Patryk, Your joke often helped me to be refreshed when I was tired from experiment, thank you very much. Your attitude to different culture is very nice, I hope to have such attitude like you.

And I suggest you to listen to techno music sometimes.

最後に、私の長い学生生活を支えてくれた両親に深く感謝したいと思います。私は非常に恵まれた学生生活を送ることができました。私が大学院で落ち着いて研究に取り組むことができたのはあなたたちのおかげです。私の可能性の信じ、ひたむきに支えてくれたことを心から感謝したいと思います。本当にありがとうございました。