

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小澤 孝拓

本論文は「Hydrogen quantum diffusion and electronic transport in palladium nanofilms (パラジウムナノ薄膜における水素の量子拡散と電気伝導特性に関する研究)」と題し、電気伝導測定と核反応法を用いて、パラジウム水素化物薄膜における水素の量子拡散と抵抗極小現象について論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。

論文は7章から成っている。

第1章は序論である。金属水素化物と水素の拡散に関する概要が述べられている。その中で、水素が軽元素であることに起因したトンネル拡散をする可能性を指摘してトンネル拡散におけるフォノンと電子系の影響について述べるとともに、低温での拡散係数の実験が不十分であり量子拡散に関する理解が不十分であることを指摘している。一方、水素の電子的な影響として、抵抗に見られる50K異常と呼ばれる現象や超伝導の可能性に言及し、電子物性としての興味深さを説明している。これらの研究背景を踏まえて、本研究の具体的な課題設定を行っている。

第2章では、水素と金属の基本的な性質を概説している。水素の化学ポテンシャルに基づく金属水素化物形成とその構造について述べたのち、粒子の拡散の基本的な考え方として、熱拡散の拡散係数とトンネル拡散の表式を説明している。その後、トンネル過程に対するフォノン励起の効果、電子系の非断熱効果について概説し、フォノン・電子系との相互作用の結果、拡散係数が温度のべき乗に比例することを示している。続いて、金属における電子輸送について、伝導度の温度依存性、近藤効果、アンダーソン局在について説明している。さらに、本研究で取り扱うパラジウム水素化物の基本的な性質として、水素化過程と構造、相図、拡散係数の過去の実験と理論、電気伝導に見られる50K異常について詳説している。

第3章では、本研究で用いた実験方法について述べている。試料の作製法、試料中の水素量と安定性を評価する熱脱離分光法と共鳴核反応法、水素の振動状態を測定する中性子非弾性散乱の原理を述べたのち、それぞれの実験装置の説明を行っている。

第4章では、パラジウム中の水素の量子拡散について行った2種類の実験結果と考察が述べられている。準安定な状態を形成し、その後抵抗の緩和を観測することで水素の内部拡散を計測できることを指摘し、準安定状態の作製法として急冷と水素イオン照射の方法について述べている。パラジウム中で水素は、最安定なサイトとして8面体位置(0サイト)を占める。50K付近に見られる抵抗異常を利用することで、0サイト間の水素ジャンプ頻度の温度依存性を求めている。その結果、低温でジャンプ頻度が熱拡散の外挿から大きく外れることを示し、水素がトンネル拡散していることを示した。実験結果を、振動励起状態を介するトンネル拡散を考慮したモデルで解析し、そこから得られる励起エネルギーが水素の第2振動準位の対応することを見出している。さらにWKB近似に基づくトンネル確率の評価をすることで、拡散経路が0サイトから準安定な4面体サイト(Tサイト)を経由した経路であると論じている。続いて、イオン照射を行うことで水素が準安定なTサイトを占有した状態を作製し、同様に抵抗の緩和を測定することで水素のT

サイトから 0 サイトへの拡散を観測している。同位体依存性と温度依存性の測定から、低温で軽水素がトンネル効果により拡散することを示した。熱拡散領域の活性化障壁の同位体依存性からポテンシャル形状に関する考察を行うとともに、低温領域のジャンプ頻度を温度のべき乗であてはめ、電子系のトンネル拡散に対する影響を考察している。

第 5 章では、パラジウム水素化物で新たに見出した抵抗極小現象に関する実験結果について述べている。パラジウム薄膜として厚さが異なる試料を作製し、水素化に伴う抵抗極小現象を観測しその温度依存性が近藤効果の表式でよく表現できることを示している。水素量を変化させた実験結果から高濃度水素化物が重要であることを論じ、さらに抵抗極小の膜厚依存性について考察している。また、膜厚が 2nm の薄膜についてはアンダーソン局在共存の可能性に言及している。

第 6 章では、パラジウム水素化物の構造とダイナミクスに関する結果を述べている。水素を高感度に検出可能な核反応法に新たにチャネリングを組み合わせた測定手法を開発し、これを利用してパラジウム中の水素の占有サイトの解析を行っている。水素イオン照射した試料について、加熱前後でチャネリングプロファイルが変化することを観測し、水素の占有サイトが加熱により変化することを実験的に示している。さらに、パラジウム薄膜水素化物について中性子非弾性散乱スペクトルの観測を行い、過去のパラジウムバルク、ナノ粒子の結果と比較し、水素の占有サイトの考察を行っている。

第 7 章は結論であり、本研究で得られた成果についてまとめている。

以上をまとめると、本論文は、パラジウム薄膜における水素の量子拡散と伝導特性について、抵抗測定、核反応法、中性子散乱などの実験手法を駆使して研究を行ったものであり、水素科学・薄膜物理の進展に大きな寄与があったと評価でき、物理工学への寄与は非常に大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。