

遠赤外線領域の光学材料評価技術の開発： SmH_x薄膜 (2.2<x<2.6) における誘電関数評価への応用

酒井 政道^{1*}、遠藤 元気²、中村 修²

Msamichi Sakai¹, Motoki Endo², Osamu Nakamura³

¹ 埼玉大学 大学院理工学研究科物質科学部門

Department of Functional Materials Science, Saitama University

² カシオ計算機 要素技術統括部

Advanced Research Lab. Casio Computer

Abstract

We have carried out the dielectric function analysis of SmH_x (x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57) films based on the room-temperature reflectance spectra for photon energies ranging from 0.05 to 6.5 eV. The analysis has been performed by using i) the model dielectric functions and ii) Kramers-Kronig analysis to obtain the real and imaginary parts of the dielectric constants in SmH_x. The both approaches demonstrate that the interband transition energy shows a red shift of about 1 eV when H/Sm ratio is increased from 2.28 to 2.57, though the lattice constant remains almost unchanged.

Key Words: dielectric function, Kramers-Kronig analysis, SmH_x

1. はじめに

本研究は遠赤外線領域の光学材料評価技術の開発を目的としているが、本稿ではその評価技術を希土類金属の二水素化物に適用した事例を紹介する。

希土類金属(R)の水素吸蔵性は古くから知られていたが、吸蔵された水素(H)が及ぼす母体金属への影響について明らかにされ始めたのは割合と最近である。それによると、(1) H/R 比が2の近傍では、温度の変化によって、金属相から半導体相に可逆的に転移すること[1]、(2) H/R 比が2から3に変化することによって、金属相から絶縁相に転移すること[2]などが見出されている。後者の金属-絶縁体転移現象は、近年の薄膜化技術の進歩によって再注目され、スイッチャブルミラー(調光窓材料)などの光学素子の研究開発が始まっている[3,4]。

本稿では、水素配位が三水素化物と二水素化物の間である SmH_x (2.2<x<2.6) に注目して行った遠赤外線領域を含む誘電関数解析について報告する。すなわち、誘電関数の実部と虚部のエネルギー分散を評価するために、反射スペクトル測定

を光子エネルギー0.05~6 eV の範囲で行い、複素誘電関数を、(1)モデル誘電関数による分散解析法と(2) Kramers-Kronig (KK) 解析法の二通りの方法によって評価した。

2. 実験方法

SmH_x の薄膜は RF スパッタ装置を用いて Sm(240~315 nm)を石英基板上に成膜し、これを Ar ガスと水素ガス(0.5~3.0%)雰囲気中、焼成温度(280~300℃)で15分間保持することにより作成した。水素濃度、焼成温度、焼成時間を変化させることにより、2.2<x<2.6の範囲の SmH_x 薄膜を作成した。本研究では x=2.28、2.42、2.56、2.57 の4つの試料に注目するが、これらは全て金属的挙動を示すことが比抵抗の温度依存性によって確認されている[5]。

中赤外から近赤外線領域(0.05~0.8 eV)の反射スペクトルの測定には、フーリエ変換分光器(Jasco FT/IR-300)を、また、近赤外から深紫外領域(0.4~6.0 eV)の反射スペクトルの測定には分散型分光器(Shimadzu UV-3100 PC)を使用した。測定はすべて室温で行った。

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保255
電話：048-858-9167 FAX：048-858-9167
Email：sakai@fms.saitama-u.ac.jp

3. 実験結果

x線回折測定の結果、H/Sm比=2.28、2.42、2.56、2.57の格子定数は、それぞれ、5.355、5.354、5.354、5.353Åであり、水素濃度に殆ど依存していないことが分かった。図1は室温における反射スペクトルである。反射スペクトルでは1.0 eV近傍でドルーデ型の反射端が観測され、紫外域で反射率が極大値を示し、H/Sm比の増加と共に、これらのエネルギー位置が低エネルギー側に移動する傾向が見られる。

4. 解析と考察

反射スペクトルから誘電関数を評価する際に本研究では、二通りの方法を採用した。第1の方法は、数種類のモデル誘電関数を用いて、各種分散定数を少しずつ加減して反射率計算をやり直し、観測された反射スペクトルを再現する分散解析法、第2の方法は反射スペクトルを Kramers-Kronig (KK) 解析して、誘電関数を求める方法である。

第1の方法で使用できるモデル誘電関数はKK関係式を満たすものに限られるが、今回使用したものは、(1)調和振動子近似モデル、(2)バンド臨界点モデル[6]、および(3)ドルーデモデルである。

調和振動子近似モデルによる複素誘電率は、

$$\varepsilon(HO: \omega) = 1 + A \left(\frac{1}{\omega + \omega_0 + i\frac{1}{\tau}} - \frac{1}{\omega - \omega_0 + i\frac{1}{\tau}} \right) \quad (1)$$

で与えられるが、ここで、 ω_0 は固有振動数、Aは

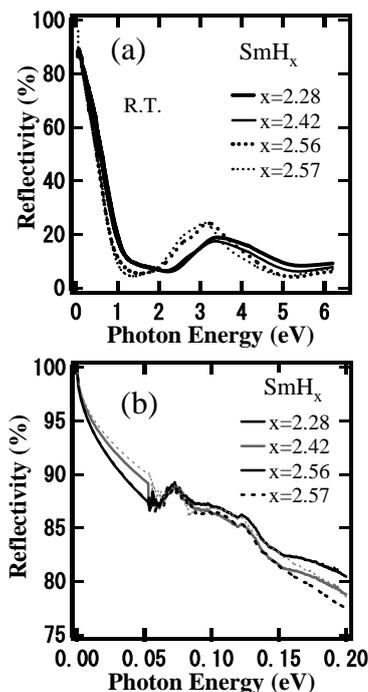


Fig. 1 室温における SmH_x ($x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$) の反射スペクトル：全体像 (a) と遠赤外領域の反射スペクトル (b)。0.05eV 以下では、Hagen-Rubens 式によって外挿した。

振動子強度、 τ は緩和時間である。一方、バンド臨界点モデルによる複素誘電率として、 M_0 型、 M_1 型、 M_2 型、 M_3 型に対応したものがそれぞれ解析的に得られているが、今回は、 M_0 型と M_1 型を使用した。それらは次式で与えられる[6]。

$$\varepsilon(M_0: \omega) = 1 + A \omega_0^{-3/2} \chi(\omega)^{-2} \times \left[2 - (1 + \chi(\omega))^{1/2} - (1 - \chi(\omega))^{1/2} \right] \quad (2)$$

$$\varepsilon(M_1: \omega) = 1 - A \chi(\omega)^{-2} \ln(1 - \chi(\omega)^2) \quad (3)$$

ただし、

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\omega_0} \left(\omega + i \frac{1}{\tau} \right) \quad (4)$$

ドルーデモデルによる複素誘電率は、

$$\varepsilon(Drude: \omega) = 1 - \frac{\sigma(0)}{\varepsilon_0 \omega (\omega \tau + i)} \quad (5)$$

である。ただし、 $\sigma(0)$ は直流伝導度である。

このようなモデル誘電関数を用いた SmH_x ($x=2.42$) の解析結果を図2に示す。この解析では、調和振動子型を3種類、 M_0 型を1種類、 M_1 型を2種類、ドルーデ型モデルを4種類用いることによって、ほぼ観測結果を再現することが出来た。

このように観測された反射スペクトルをほぼ再現できた場合に、全体の複素誘電関数の実部と虚部がどのようなエネルギー分散を持っているかという点に注意する。図3には実部、図4に虚部をそれぞれ4種類の試料について示す。この結果から分かることは、(1)約3.5 eVのブロードなバンドがH/Sm比の増加と共に低エネルギー側に移動すること、(2)約1.2 eVの強度の弱いバンドがH/Sm比の増加と共に弱くなりH/Sm比=2.57では消失すること、(3)遠赤外領域では、実部、虚部ともに顕著なH/Sm依存性が見られることである。

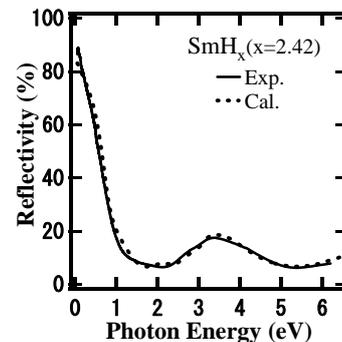


Fig. 2 モデル誘電関数を用いて計算した SmH_x ($x=2.42$) の反射スペクトルと実験との比較。実線が実験：点線が計算値

第2の方法であるKK解析にもとづいて誘電関数を得るためには、出来るだけ広い周波数領域の観測データが必要であるが、我々のデータでは、0.05 eV以下と6 eV以上の領域が欠如している。そこで、0.05 eV以下の領域に対してはドルーデモデルの低周波近似であるHagen-Rubens式で、また、6 eV以上の領域に対しては、第1の方法で得られたモデル誘電関数を使って計算される反射率を高エネルギー側の外挿データとして用いた。このようなKK解析によって得られた複素誘電関数の実部と虚部をそれぞれ、図5と図6に示す。

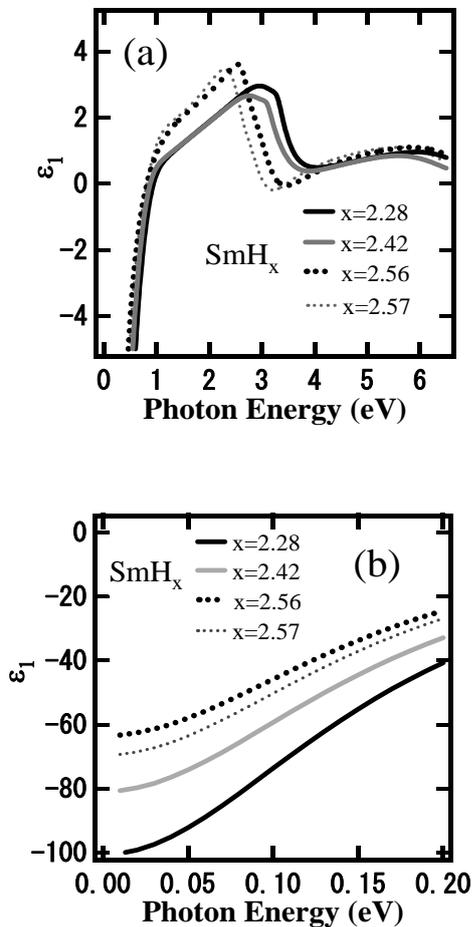


Fig. 3 SmH_x ($x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$)について、モデル誘電関数にもとづく分散解析により得られた複素誘電率の実部：全体像(a)と遠赤外領域(b)

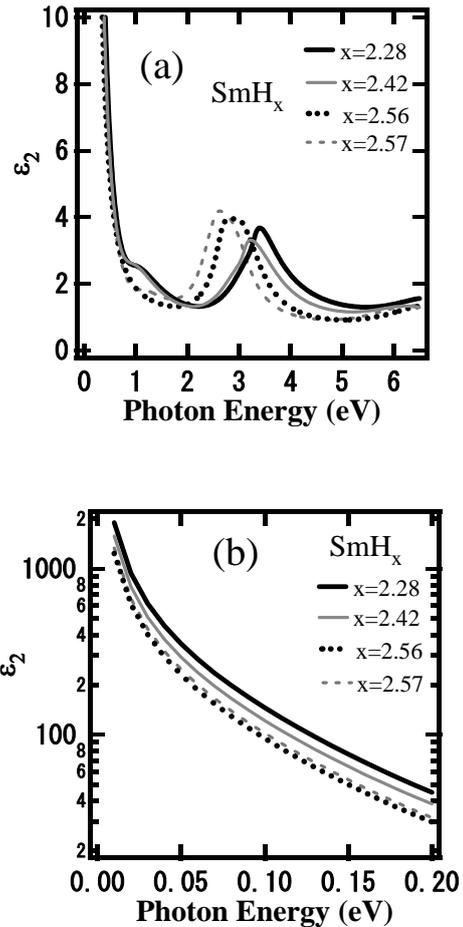


Fig. 4 SmH_x ($x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$)について、モデル誘電関数にもとづく分散解析により得られた複素誘電率の虚部：全体像(a)と遠赤外領域(b)

KK解析によって得られた誘電関数についても、モデル誘電関数による分散解析の結果と同様、(1)約3.5 eVのブロードなバンドがH/Sm比の増加と共に低エネルギー側に移動し、(2)約1.2 eVの強度の弱いバンドがH/Sm比の増加と共に弱くなりH/Sm比=2.57では消失し、(3)遠赤外領域では、実部、虚部ともに顕著なH/Sm依存性が見られる。

一方、モデル誘電関数解析の場合とは異なる点は、0.05 eV付近で、実部に鋭い構造が観測されていることである(図5(b))。これは0.05 eV以下の反射率をHagen-Rubens式で外挿した際に生じる人為的なものと考えられる。同様なことは虚部(図6(b))にも観測される。図1(b)では、反射率の外挿が一見滑らかに出来ているように見えるが、上述の結果は、その外挿の仕方に改良の余地があることを示している。

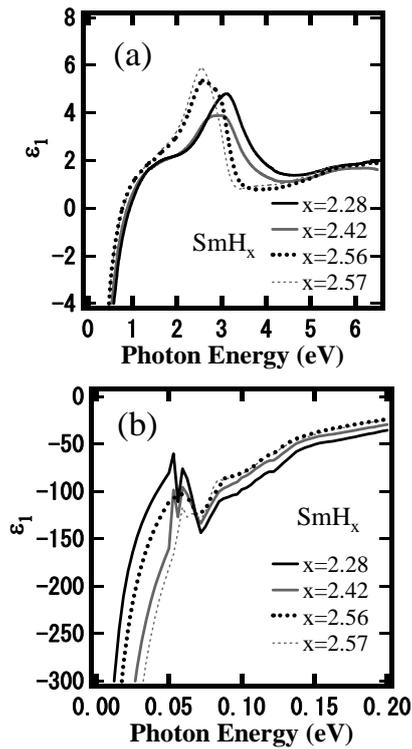


Fig. 5 SmH_x ($x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$) について、Kramers-Kronig 解析より得られた複素誘電率の実部：全体像 (a) と遠赤外領域 (b)

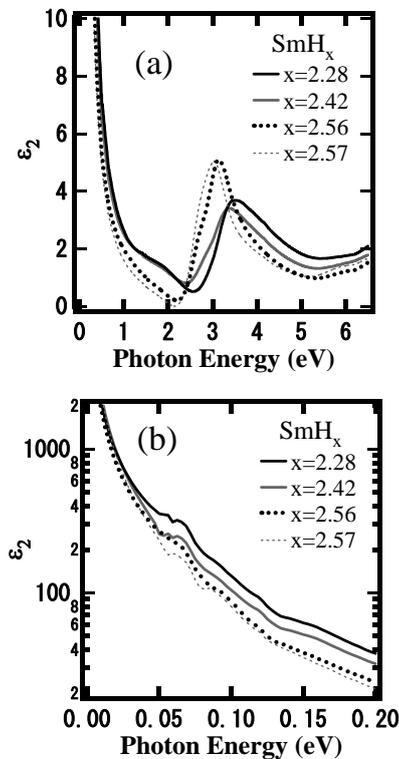


Fig. 6 SmH_x ($x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$) について、Kramers-Kronig 解析より得られた複素誘電率の虚部：全体像 (a) と遠赤外領域 (b)

5. 結論

SmH_x の複素誘電関数を、遠赤外から深紫外領域の範囲で評価した。反射スペクトルから誘電関数を KK 解析によって評価する場合には、ゼロ光子エネルギーへの低エネルギー外挿が必要であるが、実測と外挿との連結という人為的操作によって、誘電関数に偽の構造が出現することを確認した。外挿を完全にするには、その偽の構造が小さくなるように、外挿の仕方にフィードバックするという、所謂、回帰分析を実施すれば良いことが分かる。

一方、近赤外から深紫外領域の誘電関数については、KK 解析でも一応それが評価できるが、高エネルギー側への外挿の精度が問題になる。本研究で分かったことは、予め理論的に与えられるモデル誘電関数を総動員して、反射スペクトルを直接回帰分析し、その結果得られる高エネルギー成分を KK 解析の高エネルギー外挿に利用することが有効であるということである。

このように、モデル誘電関数による分散解析法と、Kramers-Kronig (KK) 解析法の二通りの方法を用いることによって、データとして信頼性の高い複素誘電関数が得られ、 SmH_x の誘電関数において明確な H/Sm 依存性を観測することが出来た。特に、格子定数が殆ど変化していないにも拘わらず、水素濃度によってバンド間遷移エネルギーが約 1eV も変化する点は大変興味深い現象であると共に、この性質は光学特性の可調整という観点から、水素-希土類系スイッチャブルミラー（調光窓材料）への活用が期待される。

参考文献

- [1] J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman: *Nature* **380** (1996) 231.
- [2] P. Vajda and J. N. Daou, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3176.
- [3] K. Yoshimura, Y. Yamada and M. Okada: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4709.
- [4] W. Lohstroh, R. J. Westerwaal, J. L. M. van Mechelen, C. Chacon, E. Johansson, B. Dam, and R. Griessen: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 165411.
- [5] O. Nakamura, Y. Tanaka, M. Sakai, T. Nanbo, K. Koyama, Y. Uwatoko, S. Orimo, *Physica B* **378/380** (2006) 1138.
- [6] S. Adachi, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7454.