

金属格子中における水素原子配位ゆらぎと電気伝導機構

プロジェクト代表者 酒井政道 (理工学研究科物質科学部門准教授)

1、はじめに

我々は、希土類金属と水素を用いた物質・エネルギーの新しい循環系づくりを目指して、現在、希土類金属-水素系（以下 R-H 系）における水素（H）の配位状態と電子物性との関係を明確する研究を行っている。本プロジェクトは、H18 年度に採択されたプロジェクト研究（金属格子中の水素配位モフォロジーの多様性にもとづく電子機能[1]）の続編である。

R-H 系の結晶構造は面心立方（fcc）構造を基本する場合が多い。この場合、希土類元素（R）が fcc 格子点に位置するのに対して、H は fcc 格子間を占有する。この格子間サイトは、対称性から、テトラヘドラル(T)サイトとオクタヘドラルサイト(O)サイトに分類される。R と H を反応させると、先ず T サイトが H で占有され RH_2 になり、その後、O サイトが占有され RH_3 となる。前者が金属であるのに対し、後者は絶縁体である。

実際の R-H 系では、H/R 比が整数のほか、非定比組成も安定に存在する。これは T サイトや O サイトに水素欠損が発生していることを意味している。H が T あるいは O サイトを部分的に占有する仕方には、多くの自由度があるし、また H のサイズ・質量に鑑みれば、H の配置の仕方は時間的にも空間的にも揺らいでいると考えられる。R-H 系をターゲットにした研究ではこのような水素配置の揺らぎに注意する必要がある。

このような水素配置の揺らぎに関連した現象で興味深いのは、 $R=Sm$ とした SmH_x ($x \approx 2$) における格子定数（希土類原子間距離）の水素濃度依存性である[2, 3, 4]。H が T サイトを占める $1.8 < H/Sm < 2.0$ では、格子定数は水素濃度に依存しない、つまり、水素含有量が増加しても体積膨張が起こらない。更に奇妙なことに、H が O サイトを部分的に占有する $2.0 < H/Sm < 2.4$ では、水素濃度の増加と共に格子定数が減少する。つまり、水素含有量が増加するのにも関わらず体積が収縮する。 YH_x ($x \approx 2$) でも同様な現象が観測されている[5]。

関連した興味深い現象は電気抵抗にも観測されている。 YH_x ($x \approx 2$) は常温で金属であるが、低温（約 70K 以下）では比抵抗が温度の増加とともに減少するという半導体的な振舞いを示す。これが、O サイトに部分的に侵入した H の配列が、無秩序-秩序転移することが原因であると考えられている[5]。

このように R-H 系では、H がどのサイトをどのような仕方で占有するかが、電子構造あるいは化学結合状態を制御するうえで重要なファクターになる。H18 年度では専ら YH_x ($x \approx 2$) に注目して、その伝導キャリアの特性を調べるために、ホール効果測定を中心に電子輸送測定を行っていたが、H19 年度では新規に SmH_x を取り上げその水素配位状態と電子構造との関係を明らかにするために、詳細な化学分析、結晶構造解析、中赤外から深紫外域の分光測定、および電気抵抗測定を行った。

2、調査方法

SmH_x 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、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°C) で 15 分間保持することによって水素化した。水素雰囲気濃度、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。膜中の水素濃度をはじめとする組成分析は、ラザフォード後方散乱および水素前方反跳法による。これによって数%の元素分析が可能である。それ以下の微量の不純物元素分析には X 線光電子分光法を用いる。薄膜の結晶構造解析にはプローブ X 線を薄膜表面に対して極低角度（約 1° ）で入射する GIXRD 法を用いた。中赤外から近赤外領域 (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。これらの測定はすべて室温で行った。比抵抗測定は van der Pauw 法によって 20~300K の温度範囲で行った。

3、水素配位状態

上記の方法で作成された SmH_x の X 線回折パターンは、ホタル石型構造 (0_h^5) で指数づけできる。ホタル石型構造を想定して算出した SmH_x ($2.2 < x < 2.6$) の格子定数を文献値[2, 3, 4]と共に図 1 に示す。前述したようにこの系の格子定数は x の増加と共に減少するが、その定量性については文献によって異なっている。図には Sm_3H_7 の c 軸値[3]も載せた。0 サイトを部分的に占有した水素が規則配置すると同時に立方晶から正方晶に歪んだのが Sm_3H_7 構造である。

x に対する変化の様子から、我々の結果はこれまでの文献値とよく一致する三つのグループ(A、B、C)に分類できる。グループ A は $x=2.3$ 近傍のもので文献[3]に一致し、グループ B は $x=2.36, 2.42, 2.48$ で文献[4]に一致し、グループ C は $x=2.54, 2.54, 2.56, 2.57$ で文献[2]の一部に一致する。グループ B と C では x の増加と共に格子定数が減少することが明確に観測されている。

SmH_x の格子定数が T サイトの水素濃度 H_T に依存せず、0 サイトの水素濃度 H_0 に依存するという経験則[2, 3, 4]にもとづくと、観測された格子定数から H_0 が決定できる。我々は、文献[4]における格子定数 a と H_0 との関係式 $a = -0.057H_0 + 5.3779$ を用いてグループ A と B に属する各試料の H_0 を決定し、それを試料の x 値から引くことによって、 H_T を求めた。図 2 はこうして得られた H_T を x 値に対してプロットしたものである。 $x=2.36$ になるまで H_T は単調に増加するが (グループ A)、 $2.36 < x < 2.48$ (グループ B) では $H_T \approx 2.0$ で停滞する。これは T サイトが充満した状態に対応していると考えられる。問題はグループ C であるが、候補として、 Sm_3H_7 構造に過剰な水素が侵入した構造が考えられる。実際、グループ C が示す格子定数の x 依存性曲線を $x=7/3$ に外挿した値は報告されている Sm_3H_7 相の格子定数値[3]に極めて近い。グループ C を Sm_3H_7 構造とすることは、図 1 では全てホタル石型構造として解析したことと一見矛盾するが、しかしながら、 Sm_3H_7 構造の回折パターンは、実は、ホタル石型構造のそれと極めて類似しているので[3]、結果的に図 1 には重大な影響を与えない。

4、電子構造

組成分析と結晶構造解析から、我々の作成した SmH_x 薄膜は、(A) ホタル石型構造 (立方晶) の T サイトに水素欠損を残したまま 0 サイトを部分的に水素占有したもの、(B) おなじくホタル石型構造の T サイトを完全充満し 0 サイトを部分的に水素占有したもの、(C) Sm_3H_7 構造 (正方晶) に過剰な水素が侵入したもの、という 3 つのグループに分類できることがわかった。そこで、水素配位状態の違いが電子構造にどのような影響を与えるかについて調べるため、観測された光学反射スペクトルを解析して誘電関数を求めた[6, 7]。

誘電関数の評価には、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

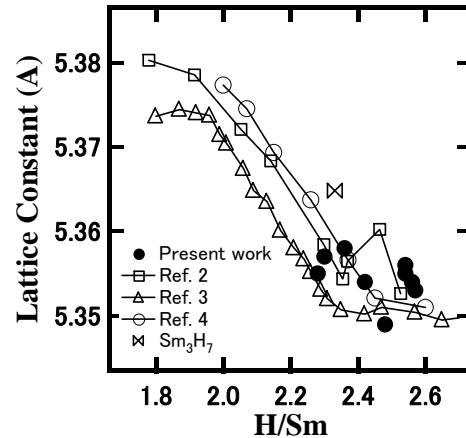


図 1 SmH_x (ホタル石型構造)における格子定数の H/Sm 比依存性: 黒丸が本研究による。その他の記号は文献値。

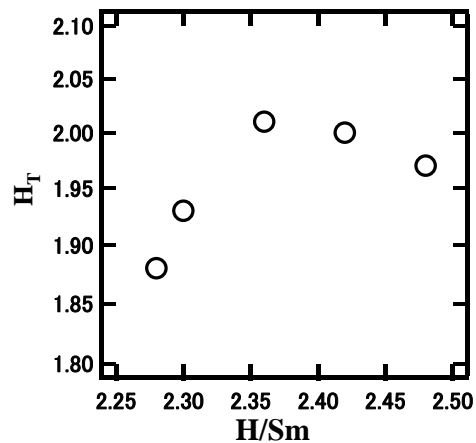


図 2 H/Sm 比と T サイトの水素濃度との関係

解析法、第2の方法は反射スペクトルを因果律にもとづく Kramers-Kronig (KK) 解析をして、誘電関数を求める方法である。

第1の方法で得られた解析結果の例を図3に示す。この解析では、調和振動子型を3種類、バンド臨界点モデル M_0 型を1種類、バンド臨界点モデル 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、実測の反射スペクトルを再現することが出来た。こうして得られた複素誘電関数を図4に示す。誘電関数から見出された特徴は以下の3つである。(特徴1) 紫外域に観測される強いバンドのピークエネルギー位置に関して、(1-1) グループCに属する試料 C_1 と C_2 はグループAとBに属する試料より低エネルギー側に約1 eV 移動し、(1-2) グループAとBには殆ど差がない。(特徴2) 近赤外域に観測される弱いバンドのピーク強度に関して、グループAとBで明確に観測されるが、グループCでは殆ど消失する。(特徴3) ドルーデ項からの寄与の大きい遠赤外領域では、プラズマ周波数がグループA、B、Cの順に低くなる。特徴1と2は主に誘電率の虚部に、特徴3は実部に現れている。

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。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ので、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解析から得られた誘電関数においても前述の三つの特徴が確認された。

誘電関数に見られた三つの特徴が何を意味するのかは、水素配位状態と電子構造との関係を探るうえで重要である。特徴1と2で見られる変化は、ホタル石型構造(立方晶)に追加された0サイト水素が不規則配置していたのが、それが規則配置して全体が Sm_3H_7 構造(正方晶)に転移するのに連動した変化と考えることが出来る。つまり、水素の0サイト占有位置が秩序化し、全体の結晶構造が立方晶から正方晶へ歪むとき、バンド間遷移エネルギーが約1 eV 減少し、その強度が増加すると共に、近赤外域の遷移振動子強度あるいは結合状態密度が減少する。同時にプラズマ周波数が減少するが(特徴3)、これはキャリア濃度が減少することを意味している。

YH_x ($x \approx 2$) に関する同様な測定・解析は、現在遂行中である[8]。

5、電気伝導

プラズマ周波数に関連して、キャリア特性について検討しておく。 SmH_x ($x \approx 2$) のホール係数が報告さ

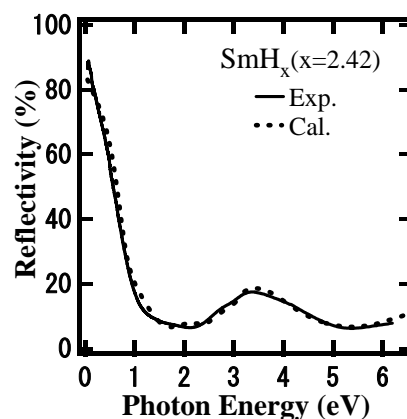


図3 モデル誘電関数を用いて計算した SmH_x (グループB: $x=2.42$) の反射スペクトルと実験との比較。実線が実験：点線が計算値

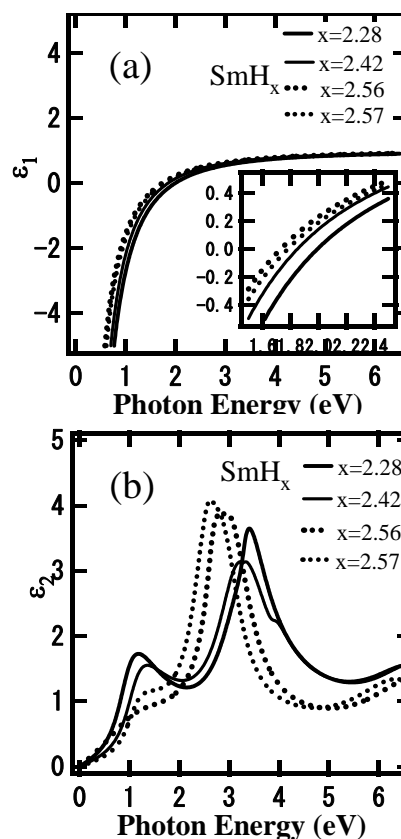


図4 SmH_x (グループA: $x=2.28$, グループB: $x=2.42$, グループC: $x=2.56, 2.57$) について、モデル誘電関数にもとづく分散解析により得られた複素誘電率: (a) ドルーデ項(自由電子)の実部、(b) バンド間遷移項(束縛電子)の虚部

れており[9]、その値からキャリア濃度は $1.7 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ と見積られる。一方、誘電関数の解析からプラズマ周波数として約 1.7 eV が得られたので、有効質量として $m^* = 10m_0$ が得られる。同じく Sm の化合物である SmS のキャリア有効質量が $1.3m_0$ であること[10]に鑑みると、キャリア質量が重くなるのも水素の効果と考えられる。

図5に比抵抗の温度依存性を示す。水素化前の Sm と比較すると、水素化すると残留抵抗も大きくなるが、格子振動由来の温度変化率も著しくなる。このことは、電子-格子相互作用が水素化によって増強することを意味する。

グループBとグループCの比抵抗が殆ど同じあるので、電子構造に変化をもたらした水素の配位状態の違いは比抵抗には現れていないようである。YH_{2.1}(ホタル石型構造+0 サイト水素0.1%)では0 サイト水素配置の秩序化に伴う金属-半導体転移が70 K以下で生じるが[5]、今回の SmH_x ではそのような現象が観測されないため、この系では低温下でも0 サイト水素配置は規則化しないと考えられる。

6、結論

希土類金属水素化物として SmH_x ($2.2 < x < 2.6$) に注目し、水素配位状態と電子構造との関係を、元素組成分析、結晶構造解析、中赤外から深紫外域の分光測定、および電気抵抗の実験にもとづいて検討した。作成した SmH_x 薄膜結晶は、T サイトに水素欠損が残ったまま0 サイトが部分的に占有された構造をもち、その水素配位モフォロジーから三つのグループに分類することを提案した。分光測定から得られた誘電関数にもその分類に対応した違いが明確に見出された。一方、0 サイトは全く占有されず、T サイトのみに水素欠損のある SmH_x ($x < 2$) の作成とその物性評価は今後の課題である。

ホール抵抗など磁気輸送測定については、H18年度までの室温測定[11, 12, 13]を、H19年度では低温まで拡張する準備を行い、ようやくホール係数の温度依存性を測定できる環境が整ったところである。すなわち、外来雑音除去のために交流法を採用しているが、クライオスタット内導線配線に対して、交流法特有な問題(振動磁気力によるせ電圧発生)を軽減する改良が完了したので、現在、測定を遂行している。その結果は別の機会に報告したいと思う。

参考文献

- [1] 酒井政道、総合研究機構研究プロジェクト成果報告書 第5号 (2007) 99.
- [2] A. Pebler and W. E. Wallace, J. Phys. Chem. **66** (1962) 148.
- [3] O. Greis, P. Knappe, and H. Muller, J. Solid State Chem. **39** (1981) 49.
- [4] J. N. Daou, P. Vadja, and J. P. Burger, Solid State Commun. **71** (1989) 1145.
- [5] J. N. Daou and P. Vadja, Phys. Rev. **B45** (1992) 10907.
- [6] 丹治義和、酒井政道、遠藤元気、中村修、光物性研究会論文集 **18** (2007) 199.
- [7] M. Sakai, T. Nanbo, Y. Tanji, O. Nakamura, M. Endo, and H. Tajima: submitted to J. Appl. Phys.
- [8] 酒井政道、丹治義和、遠藤元気、中村修、田島裕之、日本物理学会講演概要集 **63** (2008) 894.
- [9] P. Kumar and L. K. Malhotra, Electrochimica Acta **49** (2004) 3355.
- [10] B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schlegel, and P. Wachter, Phys. Rev. **B14** (1976) 5503.
- [11] M. Sakai, T. Nanbo, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima: J. Appl. Phys. **101** (2007) 103713.
- [12] M. Sakai, Y. Tanji, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) e59.
- [13] 酒井政道: 工業材料 Vol. 56, No. 3, (2008) 48.

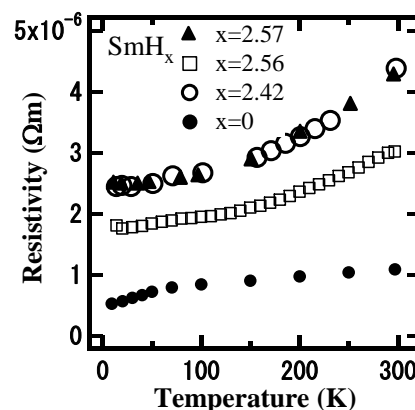


図5 SmおよびSmH_x(グループB: $x=2.42$, グループC: $x=2.56, 2.57$)における比抵抗の温度依存性