

# SmH<sub>x</sub>薄膜 ( 2.2<x<2.6 ) における誘電関数

丹治義和、酒井政道、遠藤元気\*、中村 修\*

埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門

さいたま市桜区下大久保 255 〒338-8570

\*カシオ計算機 要素技術統括部 青梅市藤崎 3-3-2 〒198-0022

## Dielectric Function Analysis of SmH<sub>x</sub> Films (2.2 < x < 2.6)

Y. TANJI, M. SAKAI, M. ENDO\*, O. NAKAMURA\*,

*Department of Functional Materials Science, Saitama University*

*\*Advanced Research Lab. Casio Computer*

We have carried out the dielectric function analysis of SmH<sub>x</sub> (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<sub>x</sub>. 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.

### 1. はじめに

本研究では、希土類金属の二水素化物における水素の配位状態と電子構造の関係に注目している。例えば、イットリウム(Y)に対して水素(H)が8配位する三水素化物YH<sub>3</sub>は、絶縁体であるのに対し、Yに対してHが4配位する二水素化物YH<sub>2</sub>は金属であり、その性質も、(1) 電子のみならず正孔も電気伝導に寄与し、(2) 電子と正孔は濃度のみならず移動度もほぼ等しいことが、これまでの研究によって明らかになった[1,2]。特に性質(2)は、YH<sub>2</sub>における電子と正孔とが極めて高い電子構造対称性をもつことを意味している。三水素化物と二水素化物の中間化合物も安定に存在するが、温度変化によって水素位置に関する規則 - 不規則転移が生じ、それに伴って電気輸送特性が顕著に変化することも報告されている[3]。

YをSmに代えた場合には、さらに磁氣的構造の自由度が加わり、物性変化もより多彩になる[4]。本研究では、水素配位が三水

素化物と二水素化物の間であるSmH<sub>x</sub> ( 2.2<x<2.6 ) に注目して、それらの電子構造に対する水素濃度の影響を分光学的観点から調査している。誘電関数の実部と虚部のエネルギー分散を出来るだけ正確に評価するために、反射および透過率の光学スペクトル測定を中赤外から深紫外の範囲で行い、フォトンエネルギー0.05 ~ 6 eVの領域に対する複素誘電関数を、(i)モデル誘電関数による分散解析法と(ii) Kramers-Kronig ( K K ) 解析法の二通りの方法によって評価した。

### 2. 実験方法

SmH<sub>x</sub>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<sub>x</sub> 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。

### 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, 5.353 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。図2は室温における透過スペクトルである。どの試料も1.0 eV近傍で透過率が最大値を示し、さらに2.7 eV近傍に小さなピークが存在する。

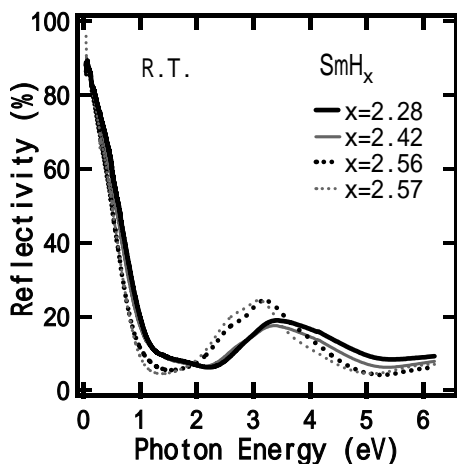


図1 室温における  $\text{SmH}_x$  ( $x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$ )の反射スペクトル

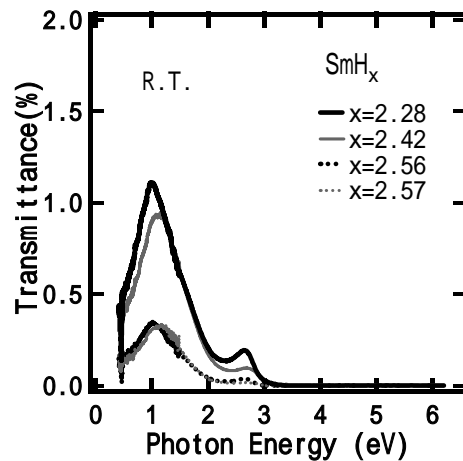


図2 室温における  $\text{SmH}_x$  ( $x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$ )の透過スペクトル

### 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、 $\omega_0$ は固有振動数、 $A$ は振動子強度、 $\tau$ 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]。

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

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

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

ドルーデモデルによる複素誘電率は、

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

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  $\text{SmH}_x$  ( $x=2.42$ ) の解析結果を図 3 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。

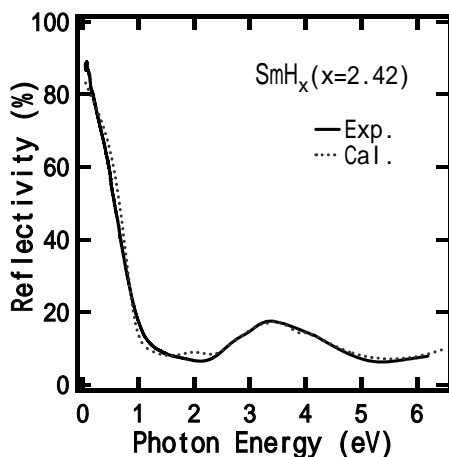


図 3 モデル誘電関数を用いて計算した  $\text{SmH}_x$  ( $x=2.42$ ) の反射スペクトルと実験との比較。実線が実験：点線が計算値

本研究で注目する点は、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である。図 4(a)には実部、同(b)に虚部を、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)可視 - 近紫外領域の構造が  $\text{H}/\text{Sm}$  比の増加と共に低エネルギー側に移動すること、(2)深紫外領域は、 $\text{H}/\text{Sm}$  比に殆ど影響されないことである。

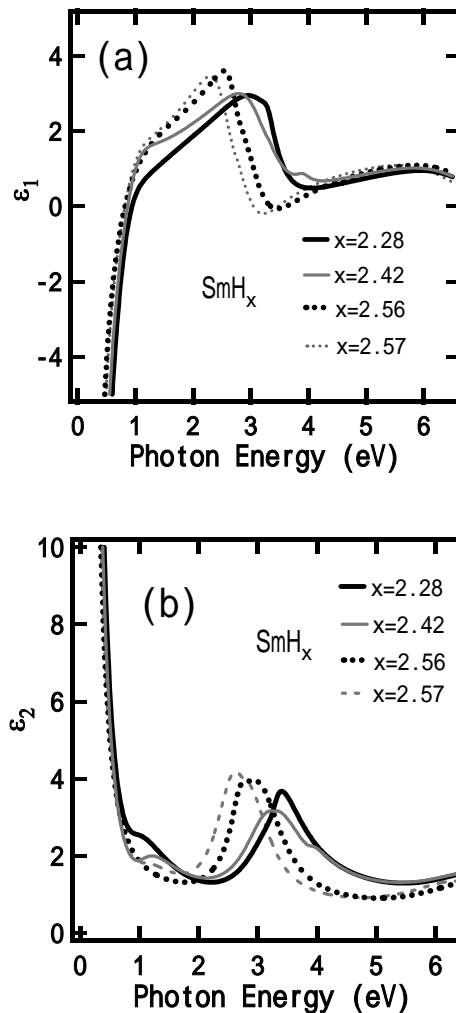


図 4  $\text{SmH}_x$  ( $x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57$ ) について、モデル誘電関数にもとづく分散解析により得られた複素誘電率の実部(a)と虚部(b)

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図5に示す。

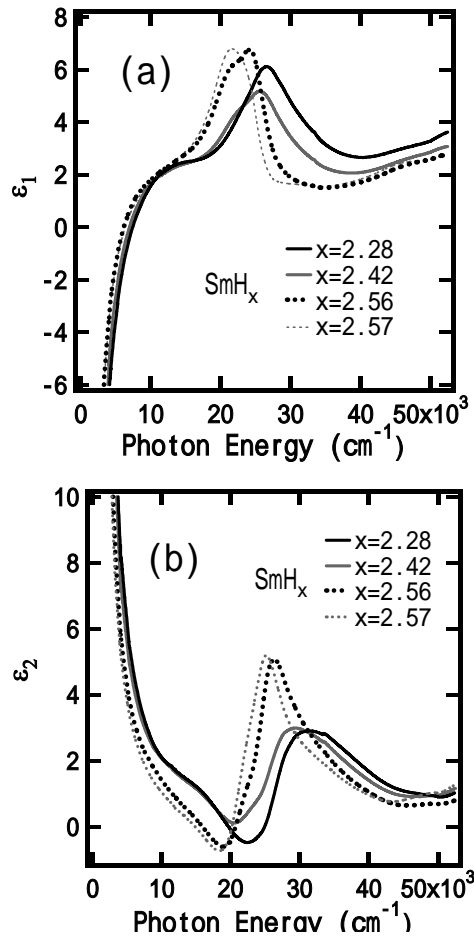


図5 SmH<sub>x</sub> (x=2.28, 2.42, 2.56, 2.57)について、Kramers-Kronig解析より得られた複素誘電率の実部(a)と虚部(b)

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)可視 - 近紫外領域の構造がH/Sm比の増加と共に低エネルギー側に移動すること、(2)深紫外領域は、H/Sm比に殆ど影響されないことが確認できる。ただし、紫外域に現われるピークエネルギー位置については、解析方法に依存している。例えば、H/Sm=2.57では、モデル誘電関数による分散解析による虚部ピークエネルギーが、2.57 eVであるのに対し、KK解析によるそれは3.08 eVである。

## 5. 結論

SmH<sub>x</sub>について、水素濃度が電子構造に及ぼす影響を調べるために、H/Sm比=2.28, 2.42, 2.56, 2.57の場合について、室温反射スペクトルを測定し、複数の方法によって誘電関数を評価した。その結果、紫外領域に観測されるバンド間遷移エネルギー位置が水素濃度の増加と共に顕著に低エネルギー側に移動することが見出された。格子定数が殆ど変化していないにも拘わらず、水素濃度によって遷移エネルギーが約1eVも変化する点は、大変に興味深い現象である。

## 参考文献

- 1) M. Sakai, T. Kontani, O. Nakamura, K. Takeyama, Y. Uwatoko, Y. Obi, and K. Takanashi, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 681.
- 2) M. Sakai, T. Nanbo, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, J. Appl. Phys. **101** (2007) 103713.
- 3) P. Vajda and J. N. Daou, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 3176.
- 4) P. Vajda, J. N. Daou, and J. P. Burger, Phys. Rev. **B40** (1989) 500.
- 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. **B35** (1987) 7454.