

YH_x薄膜 (1.7<x<2.1) における誘電関数と水素配位モフォロジー

酒井政道^A、遠藤元氣^B、中村 修^B

埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門^A

カシオ計算機 要素技術統括部^B

Influence of hydrogen morphology on dielectric function in YH_x (1.7 < x < 2.1)

M. Sakai^A, M. Endo, and O. Nakamura^B,

Department of Functional Materials Science, Saitama University^A

Advanced Research Lab. Casio Computer Co., Ltd.^B

We have carried out the dielectric function analysis of YH_x (1.7<x<2.1) films based on the room-temperature reflectance spectra for photon energies ranging from 0.05 to 6.0 eV. The analysis has been performed by using Kramers-Kronig analysis to obtain the real and imaginary parts of the dielectric constants in YH_x. The two intense bands associated with interband transitions are observed respectively at approximately 2.1, 5.4 eV when H/Y=1.73. Their transition energies are reduced with increasing H/Y value up to 1.90 but remain almost unchanged for H/Y >1.90. In addition, a broad band is observed around 1.0 eV in the real part of the optical conductivity. Its intensity is reduced with increasing H/Y value up to 2.04. These behaviors are discussed in terms of hydrogen morphology.

1. はじめに

希土類元素(R)-水素(H)系の結晶構造は面心立方(fcc)構造を基本とする場合が多い。この場合、Rがfcc格子点に位置するのに対して、Hはfcc格子間を占拠する。この格子間サイトには、テトラヘドラル(T)サイトとオクタヘドラルサイト(O)サイトの2種類あり、RとHを反応させると、まずTサイトがHで占拠されRH₂になり、その後、Oサイトが占拠されRH₃となる。前者が金属であるのに対し、後者は絶縁体である[1]。近年では、この金属-絶縁体転移を利用したスイッチャブルミラーの開発研究が展開されている[2]。

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拠する仕方には、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。我々は、現在、このような水素配置の揺らぎが光学応答や電子輸送特性にどのような影響を与えるのかに注目した研究を行っている[3]。

本研究では、同一の結晶構造(ホタル石型構造)を有しつつ、Tサイトに多量の水素欠陥をもつH/Y=1.73をはじめ、Oサイトが部分的にHによって占拠されたH/Y=2.04まで様々なH/Y値を有するイットリウム水素化合物について、水素配位状態が電子構造に及ぼす影響を明らかにするために、誘電関数の水素濃度依存性を調査した。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、室温反射スペクトルを中赤外から深紫外(フォトンエネルギー0.05~6.0 eV)の範囲で測定し、それを(i) Kramers-Kronig (KK) 解析法と(ii) モデル誘電関数による分散解析法の二通りの方法によって解析した。YH₂のバンド計算[4]と比較することによって、誘電関数に現われた遷移構造の帰属も試みる。

2. 実験方法

YH_x 薄膜は、Y を石英基板上にスパッタ法によって厚さ 330 nm に成膜後、アルゴンと水素混合ガス(H 濃度 500ppm~3.0%)中、温度 (300~400°C) で 15 分間保持することにより作製した。水素濃度、焼成温度、焼成時間を変化させることにより、 $\text{H}/\text{Y}=1.73\sim 2.04$ の範囲の YH_x 薄膜を作製した。これらは全てホタル石型構造(O_h^{F})であり、格子定数は 5.203~5.209 Å の範囲であり、顕著な水素濃度依存性は観測されない。

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. 実験結果と解析

図 1 は室温における $\text{H}/\text{Y}=1.92$ の反射スペクトルである。反射スペクトルでは 1.0 eV 近傍にドローデ型の反射端が観測され、約 1.6 と約 3.2 eV に反射率の極小点、約 2.0 eV に極大点が観測される。これらのエネルギー位置や反射強度は H/Y 値に依存する。

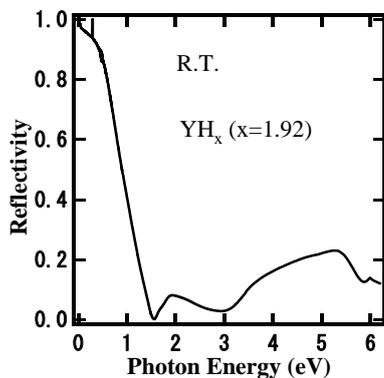


図 1: 室温における YH_x ($x=1.92$) の反射スペクトル。

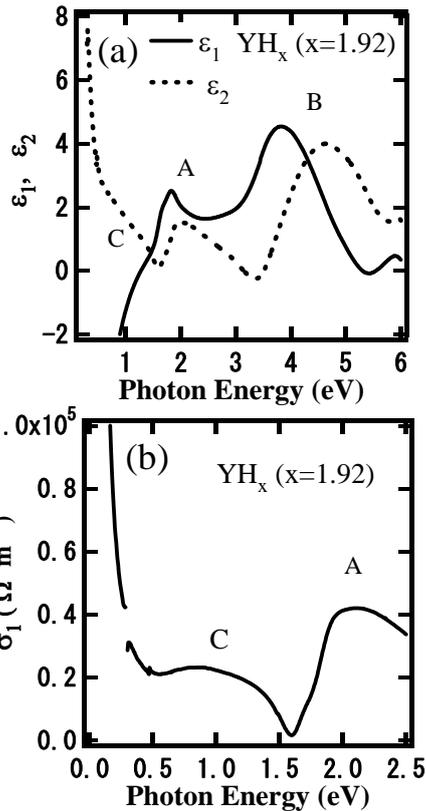


図 2 (a): YH_x ($x=1.92$) の室温反射スペクトルを KK 変換して得られた誘電関数の実部 (実線) と虚部 (破線). (b): 誘電関数の虚部から計算した光学伝導度の実部。

反射スペクトルから誘電関数を評価する際に二通りの方法を採用した。第 1 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、第 2 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 以上の領域が欠落している。そこで、0.05 eV 以下の領域に対してはドローデモデルの低周波近似である Hagen-Rubens 式を、また、6 eV 以上では、

高エネルギーでの推定には、 $R = R_1(\omega_1/\omega)^p$ を用いた。図2(a)にKK解析によって得られた $H/Y=1.92$ の誘電関数の実部と虚部を示す。可視域と深紫外域にそれぞれバンド間遷移由来の構造AとBが観測される。虚部の近赤外域に弱い構造Cが観測されるが(C)、これを光学伝導度の実部($\sigma_1 = \omega\epsilon_0\epsilon_2$)でプロットすると一層明確に観測することができる(図2(b))。AバンドとBバンドのエネルギー位置は、 H/Y 値の増加と共に顕著に低エネルギーに偏移するが、 $H/Y > 1.9$ ではほぼ一定値を示す(図3)。一方、Cバンドのエネルギー位置には顕著な H/Y 値依存性は観測されないが、その強度は H/Y 値と共に減少し、調査した H/Y 範囲(1.73~2.04)では $H/Y=2.04$ の強度が最も弱い。

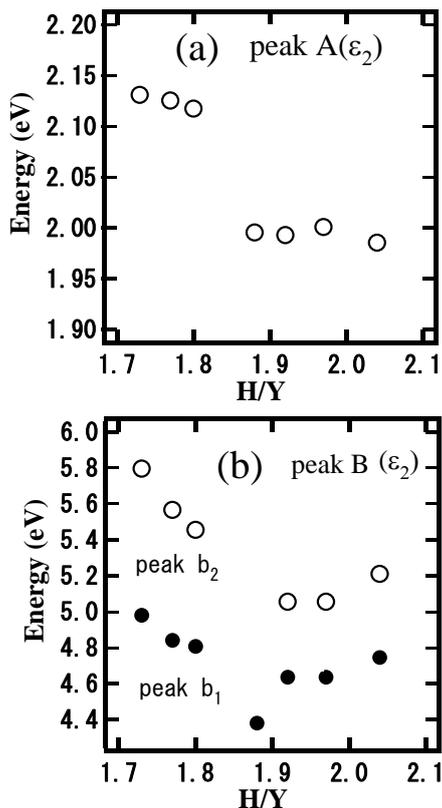


図3：誘電関数の虚部におけるAおよびBバンドエネルギーの水素濃度依存性。

第2の方法である分散解析法は、今回はKK解析の結果の妥当性を検査する目的で実施し

た。調和振動子近似モデル、バンド臨界点モデル、およびドルーデモデルをそれぞれ複数用いて反射スペクトルを計算し、測定結果を再現するようにした。計算結果は実験結果と共に、図4(a)に示す。このときに用いたモデル誘電関数から得られる複素誘電率を図4(b)に示す。KK解析から得られた結果(図2(a))と比較すると、構造Cが強調されている点や、AおよびBバンドのエネルギー位置や絶対値など細かい点で一致していないが、構造の特徴は完全に一致しており、今回のKK解析の妥当性が確認できた。

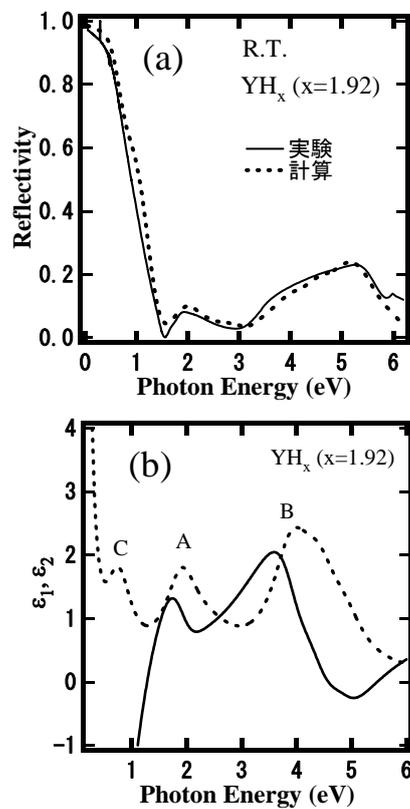


図4：モデル誘電関数を使った回帰分析によって得られた反射スペクトルの計算値(a)と対応した誘電関数(b)。

4. 考察

図3に示したように $H/Y=1.9$ を境にして YH_x におけるバンド間遷移エネルギーの水素濃度依存性が変化する。すなわち、 $H/Y < 1.9$

では H 濃度と共に顕著にレッドシフトし、 $H/Y=1.9$ 以上では変化が緩やかである。この傾向は特に B バンドに顕著に現われている。 $H/Y=1.9$ には何か意味がありそうだが、実はこの $H/Y=1.9$ という値は、比抵抗とホール係数が最小値を示す組成比であることが分かっている[3,5]。比抵抗が $H/Y=1.9$ で最小値を示すのは、水素配置の乱れが最も少なくなるためと考えられている[1]。すなわち、 $H/Y=1.9$ に達するまでは H は T サイトを占拠するが、 $H/Y=1.9$ 以上では O サイトを占拠しはじめ、その結果 $H/Y=1.9$ では、T サイトの水素欠陥が最も少ないうえに、O サイトが空席という水素配置が最も整った状態になると考えられる。この点を鑑みるに、バンド間遷移エネルギーの水素濃度依存性 (図 3) はこのような水素配位モフォロジーと密接に関係している可能性が高い。つまり、T サイトの水素占拠はバンド間遷移エネルギーを減少させ、O サイトの水素占拠がそれに与える影響は T サイトに比べて小さいという推定が出来る。

$H/Y=1.9$ 以下では水素濃度による B バンドのレッドシフトが著しいが、このことは、水素の $1s$ 軌道が B バンド形成に関与していることを示唆している。実際、 YH_2 のバンド計算によると[4]、伝導帯より低いエネルギー領域に、 $H1s$ 軌道と $Y5s$ 軌道からなる価電子帯が形成され、その高状態密度位置とフェルミエネルギーとの差 ΔE が約 4.0 eV と、 $H/Y=1.9$ 以上で観測される B バンドエネルギー(≒ 4.6 eV) に近い。ちなみにこのエネルギー差 ΔE は、ほぼ同じ波数で発生している。したがって、B バンドは、 $H1s-Y5s$ 混成価電子帯から伝導帯フェルミ面近傍への直接遷移に帰属できる可能性が高い。

YH_2 のバンド計算結果を利用すると、A バンドの帰属も可能である。伝導帯のフェルミ

エネルギーとその上の励起状態とのエネルギー差が約 2.0 eV で、 $H/Y=1.9$ 以上で観測される A バンドのエネルギー (≒ 2.0) と殆ど一致する。ここで、バンド計算におけるエネルギー差(2.0 eV)は、波数が異なる位置関係にあるので、A バンドは間接遷移の性格が強い。したがって、遷移強度は弱くなると予想される。実際、観測された A バンドの強度は、直接遷移に帰属される B バンドより小さい。

$H/Y=1.73$ から 1.9 に向かって、A および B バンドがレッドシフトする原因と近赤外領域で観測される C バンドの帰属については、水素が影響していることは明らかであるが、その機構解明についてはさらに調査が必要である。

5. 結論

YH_x ($x=1.73\sim 2.04$) 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、室温反射スペクトルをつうじて誘電関数を評価した。主に 3 つのバンドがそれぞれ深紫外、可視、近赤外領域に観測された。それらのエネルギー位置や強度には顕著な水素濃度依存性が見られ、特に T サイトの水素占有濃度が増加する際に著しい。深紫外 (可視域) で観測されたバンドは、それぞれ、フェルミ面近傍を終状態 (始状態) とする直接遷移 (間接遷移) に帰属できる可能性が高いことが、バンド計算との比較によって分かった。

参考文献

- 1) P. Vajda, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 20 eds K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (Elsevier Science, 1995).
- 2) K. Yoshimura, Y. Yamada and M. Okada: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4709 (2002).
- 3) M. Sakai, T. Nanbo, O. Nakamura, Y. Uwatoko, and H. Tajima, *J. Appl. Phys.* **101**, 103713 (2007).
- 4) D. J. Peterman, B. N. Harmon, J. Marchiando and J. H. Weaver: *Phys. Rev.* **B19**, 4867 (1979).
- 5) M. Sakai, T. Kontani, O. Nakamura, K. Takeyama, Y. Uwatoko, Y. Obi, and K. Takanashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 681 (2004).