

論文の内容の要旨

論文題目: 共鳴核反応法を用いた金属表面近傍での水素の動的挙動に関する研究

氏名: 鈴木 涼

近年、燃料電池をはじめとするエネルギー関連分野や、機能性材料の合成と改質、量子コンピューティング等、多くの分野で水素の利用が活発である。しかしながら、固体内部における水素の挙動は今以て不明点が多く、その研究に対する需要が高まっている。表面を含む固体内部の水素は、質量が軽くサイズも小さいため、他の元素とは異なる挙動を示し、学術的に見ても大変興味深い研究対象である。その一方で、固体内部の水素はそのサイズに起因して粒子や放射線といった各種プローブの散乱断面積が小さく、その検知、定量が実験的に困難である。固体内部の水素を定量する最も強力な手法の一つに、共鳴核反応法(NRA)がある。6.385MeVに加速された ^{15}N イオンと水素が衝突すると、共鳴核反応が起こり、4.43MeVの γ 線を放出する。この γ 線量から固体内部の水素を直接定量できる。測定に使用する ^{15}N イオンビームの入射エネルギーを走査することで、非破壊で試料内部の水素の深さ分布を測定できる。しかもこの核反応の共鳴幅は1.85keVと共鳴エネルギーと比べて非常に小さく、深さ分解能は数nmである。また、この狭い共鳴幅を利用して吸着水素の運動量分布を直接測定できる。この振動測定は励起過程を経ないため、吸着水素の零点振動エネルギーを方向別に分離して測定できる。

本研究では NRA を用いて(1)W(110)表面上吸着水素の吸着状態と(2)Y(0001)単結晶薄膜の水素化に関する研究を行った。

- (1) 金属表面上に吸着した水素は、金属表面上の特定のサイトに吸着するが、水素が感じるポテンシャルが平坦である場合、特定のサイトに留まらないで非局在化する場合がある。W(110)表面は、低速電子線回折(LEED)パターンが水素暴露量によって変化することが知られている。この解釈として、水素被覆率が0.5ML時に水素はlong-bridgeサイトに吸着し、0.75MLに達すると吸着水素がhollowサイトへシフトするモデルが提唱された。一方で、別のグループの研究で、水素が被覆率に依らず hollowサイトに吸着するモデルが提案されている。しかしながら、LEEDによる研究では表面に吸着した水素を観察していないため、水素の吸着サイトは未だに不明である。結晶表面で吸着水素が感じるポテンシャルは、その吸着サイトを構成する原子の配置から決定される。従って吸着水素の振動解析からポテンシャルを決定すれば吸着サイトに関する情報が得られる。電子線エネルギー損失分光法(EELS)から得られた吸着水素の振動励起スペクトルに関して、被覆率の増加とともに振動励起スペクトルの表面水平方向に相当する成分

の幅が広がり、飽和吸着時には連続化することが確認された。この解釈として吸着水素が被覆率の増加によって非局在化する可能性が示された。しかし、これまでに報告されている吸着水素の非局在化現象は、吸着水素間相互作用が弱い、水素被覆率が低い領域で起こっていることから、その真偽は確認されていない。

W(110)表面の水素吸着サイト変化の有無を確認し、非局在化状態の真偽を解明するため、表面吸着水素の振動解析を行った。110 Kに冷却したW(110)基板を水素曝露した後、図1に示す方式で表面吸着水素の零点振動エネルギーを、実空間上の方向別に、2つの異なる水素被覆率において NRA で測定した。

実験の結果、(2x1) LEEDパターンは水素被覆率が 0.54 MLの場合に、(1x1) LEEDパターンは 1.03 MLの場合にそれぞれ見られることが分かった。吸着水素の零点振動エネルギーを測定した結果、1) 零点振動エネルギーのW(110)表面に垂直な[110]成分は、被覆率と関係なく、74 - 80 meVの範囲内で同じ値をとった。2) [110]成分は水素被覆率が低い場合は 69.9 meV、水素被覆率が高い場合は 75.3 meVであった。また、[001]成分は水素被覆率が低い場合は 66.0 meV、水素被覆率が高い場合は 68.3 meVであった。

これと過去の EELS の研究結果とを合わせて、以下の考察を行った。1) 吸着水素が感じる W(110)表面に垂直な方向のポテンシャルは調和振動子モデルに沿っている。2) W(110)表面上において、水素は被覆率に依らず hollow サイトに吸着する。被覆率によって水素の吸着サイトは変化しない。3) 水素被覆率が増加しても水素が感じる面内のポテンシャルは減少せず、基底状態にある吸着水素は非局在化しない。

- (2) 金属と気相中の水素から金属水素化物が成長する過程は、金属表面での水素の解離吸着、内部への侵入、拡散と格子変形といった素過程からなることが予想される。過程が複雑なことに加え、水素の定量の実験的な困難さから、金属の水素化過程の詳細は不明である。一方で、薄膜材料の合成に用いられるエピタキシャル成長法を利用すれば、薄膜成長時の基板温度や成長速度といった成長条件を変えることで、その結晶方位、結晶性を制御することが出来る。Y 水素化物(YH_x)は水素吸収量に応じて格子を hcp($x < 0.2-0.7$: α 相)から fcc ($1.7 < x < 2.1$: β 相)に可逆的に変化させることが知られている。

本研究ではW(110)基板上に蒸着速度 0.04 nm/sで膜厚 20nmのY(0001)単結晶薄膜を作製し、 $1.2 \sim 2.4 \times 10^{-3}$ Paの水素雰囲気中に曝露して水素吸収量変化と吸収水素深さ分布をNRAで測定した。水素吸収速度の水素曝露温度依存性と薄膜成長温度依存性を解析した。

薄膜成長温度 500 KのY薄膜を 500 Kに保って 2.4×10^{-3} Paの水素雰囲気中に曝露した場合の共鳴核反応プロファイルを図2に示す。水素曝露量が増加すると、水素

吸収量に比例する共鳴核反応収量が増加する。YHx薄膜全体が水素濃度に換算して、 $x=1.8$ となった段階で水素の吸収が飽和した。また、吸収された水素は厚さ 20 nmのY薄膜内で深さ方向に一様に分布している。Yバルクの相図によると、YHxの α 相の最大水素濃度 x は、500 Kで $x \approx 0.3$ であり、これと $1.7 < x$ の β 相との間の水素吸収量を取る相はない。バルクの相図を 20 nmの薄膜にも適用できると仮定すると、NRAで観測される $0.3 < x < 1.7$ の領域では、 α 相と β 相が共存している。測定から得られた高さが一様な共鳴核反応プロファイルは、 α/β 比が深さ方向について一定であることを示唆している。 β 相は、表面から層毎ではなく、特定の領域にて深さ方向に成長すると推測される。

薄膜成長温度 500 KのY薄膜を 700 Kに保って 2.4×10^{-3} Pa水素雰囲気中に曝露した場合の水素濃度変化を図3に示す。水素曝露には、普通の水素の他に、加熱したWフィラメントを透過させて解離を促進した水素を用いた。Wフィラメントを加熱した前後で水素吸収曲線は相似の形を取った。また、この水素吸収曲線の相似性は格子変形を伴わない低水素濃度領域でも見られた。水素分子の解離が水素化反応の律速とならないことが明らかとなった。

薄膜成長温度が異なるY薄膜を 300 Kに加熱して 1.2×10^{-3} Pa水素雰囲気中に曝露した場合の水素濃度変化を図4に示す。水素曝露量あたりの水素濃度変化から求めた水素吸収確率が、薄膜成長温度 300 Kの場合の 4.8 %から、薄膜成長温度 600 Kの場合の 0.1 %まで、薄膜成長温度の上昇とともに減少する様子が確認された。水素吸収について理解を深めるため、薄膜成長温度が 500 K, 600 KのY薄膜を 300 Kと 500 Kに保って 2.4×10^{-3} Pa水素雰囲気中に曝露した場合の水素濃度変化を測定し、水素曝露温度依存性を解析した。薄膜成長温度 600 KのY薄膜の方が、薄膜成長温度 500 KのY薄膜より水素吸収速度の水素曝露温度依存性が大きい。水素化の活性化障壁は、薄膜成長温度 500 KのY薄膜では 20 meV, 薄膜成長温度 600 KのY薄膜では 120 meVと見積もられた。過去の研究事例より、薄膜成長温度が 300 Kから 600 Kに増加することで、Y薄膜の結晶粒の平均径が 20 nmから 60 nmに増加することが知られている。Y結晶粒が大きくなることで、Y格子のhcpからfccへの変形に要するエネルギーが増加することが見込まれる。Y薄膜の水素化反応の律速は、薄膜成長温度が 500 Kの場合の表面における水素の解離吸着から、薄膜成長温度が 600 Kの場合はY格子の変形へと切り替わることが見込まれる。

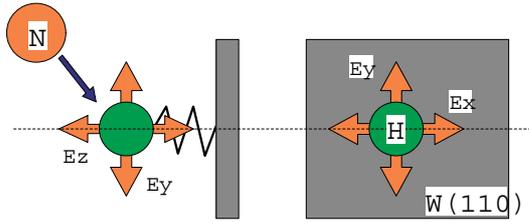


図 1: NRA を用いた W(110)表面吸着水素の零点振動測定。

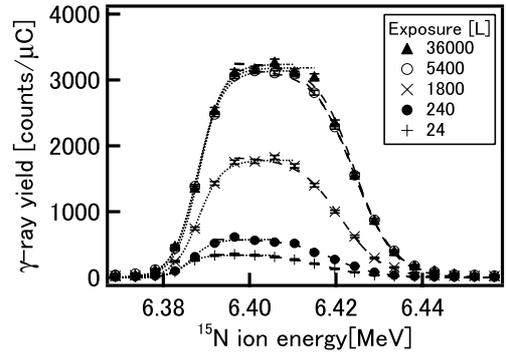


図 2: 基板温度 500Kで成長させた膜厚 20nmのY薄膜を 500Kに加熱して 2.4×10^{-3} Paの水素雰囲気中に曝露した場合の共鳴核反応プロファイル変化。1 L= 1.33×10^{-4} Pa·sec

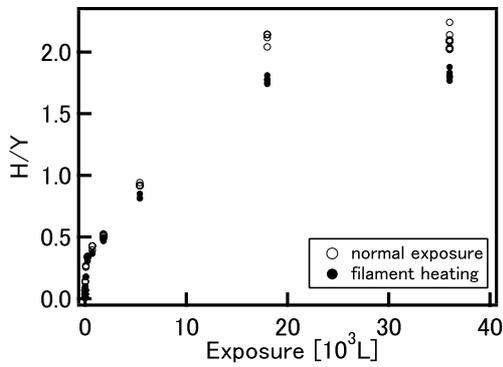


図 3: 基板温度 500Kで成長させた膜厚 20nmのY薄膜を 700 Kで 2.4×10^{-3} Paの水素雰囲気中に曝露した場合の水素濃度変化。は水素曝露時、は加熱したWフィラメントを透過させた水素曝露時。1 L= 1.33×10^{-4} Pa·sec。

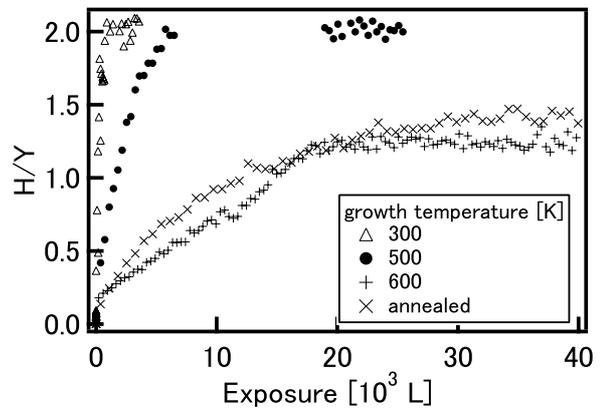


図 4: 成長時の基板温度が異なる膜厚 20nmのY薄膜を 300 Kで 1.2×10^{-3} Paの水素雰囲気中に曝露した場合の水素吸収量変化。1 L= 1.33×10^{-4} Pa·sec