

令和元年6月7日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17544

研究課題名(和文)プロトン伝導性酸化物における赤外光誘起水素拡散促進効果のミュオンによる直接観測

研究課題名(英文) Direct observation of infrared-stimulated hydrogen transfer in proton conducting oxides with positively charged muons

研究代表者

伊藤 孝 (Ito, Takashi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹

研究者番号：10455280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：赤外ポンプ・プローブ分光法による研究に基づき提唱されたプロトン伝導性酸化物における赤外誘起水素拡散促進効果を検証するために、正ミュオンを水素の擬似同位体として酸化物に打ち込み、その運動状態に対する赤外照射効果を調べる実験を行った。本研究のためにJ-PARC MLF D1エリアにキセノンフラッシュランプを設置し、赤外照射ミュエスアール測定系を整備した。これを用いてKTaO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、およびTiO<sub>2</sub>に対してミュエスアール測定を行ったが、赤外照射効果を確認するには至らなかった。光量不足により当該効果が観測できなかった可能性が残るため、より出力の高い光源を用いて再度実験を行う必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通して、固体酸化物における赤外誘起水素拡散促進効果を検証するための実験的枠組みが確立し、今後解決すべき課題が明確になった。また、本研究課題の実施にあたりJ-PARC MLF D1エリアに整備した赤外照射ミュエスアール測定系は、本課題に限らず光誘起現象のミュエスアール研究に広く応用できるものであり、同施設における新たな研究の可能性を拓くという点において学術的意義が認められる。

研究成果の概要(英文)：Infrared-irradiated muon spin relaxation measurements on KTaO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and rutile TiO<sub>2</sub> were performed in the D1 area of J-PARC MLF to verify the infrared-stimulated proton transfer effect in proton conducting oxides that was proposed on the basis of infrared pump-probe studies. In this study, positively charged muons were used as a pseudoisotope of hydrogen and were implanted into the oxide samples to investigate the possible infrared-stimulated effect on their diffusion properties. A high-power xenon flash lamp was adopted as a source of infrared light. However, the infrared-stimulated effect on muon diffusion was not detected under this condition possibly due to insufficient light intensity. Further experiments are required with an upgraded light source.

研究分野：固体物理

キーワード：ミュオン プロトン拡散 光誘起現象

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導性酸化物の研究は、本邦の研究者が高温において良好なプロトン伝導性を示すペロブスカイト型酸化物を見出したことに端を発する[引用文献]。プロトン伝導性酸化物は、燃料電池や水蒸気電解、水素ポンプ、水素センサーなど、水素エネルギーに関わる様々な応用が期待されている材料であり、性能向上のための研究が世界中で日夜精力的に行われている。

固体酸化物におけるプロトン伝導は、ドーパされた水素が O-H ボンドの生成・切断を繰り返しながら酸素隣接サイト間を飛び移る Grotthuss 機構によって説明される(図 1)。この運動を熱的に励起するには、通常、500 を超える高温が必要とされる。これはプロトン伝導性酸化物の応用に大きな制約を課すものであり、本格的な応用に向けて克服しなければならない課題である。

最近、赤外ポンプ・プローブ分光法を用いたプロトン伝導性酸化物の研究により、赤外照射による O-H 伸縮振動の励起がプロトン拡散を促進する可能性があることが示された[引用文献]。これは温度以外のパラメータによるプロトン拡散制御の可能性を拓くものであり、大きな注目を集めている。Spahr らはルチル  $\text{TiO}_2$  における O-H 伸縮振動の励起寿命の温度依存性および重水素を用いた同位体効果の観測に基づき、O-H 伸縮振動の緩和が主に水素の飛び移りによって生じるという仮説を提唱した。この仮定のもとに導かれた水素のホッピング頻度は室温において  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  のオーダーであり、赤外光非照射時の値に比べ 9 桁も大きい。このことから、赤外光による O-H 伸縮振動モードの励起がプロトン拡散を著しく促進するという解釈が導かれた[引用文献]。類似の効果はペロブスカイト型酸化物  $\text{KTaO}_3$  に対しても報告されており[引用文献]、多くの酸化物に共通して見られる効果である可能性が高い。この赤外照射効果は、プロトン伝導性酸化物による水素エネルギーデバイスの低温動作を可能にするだけでなく、プロトン伝導の高速スイッチングといったより進んだ利用を拓く可能性を秘めている。その一方で、Spahr らによる研究はプロトン拡散を直接観測したものではないことから、より直接的な手法による検証の余地を残している。

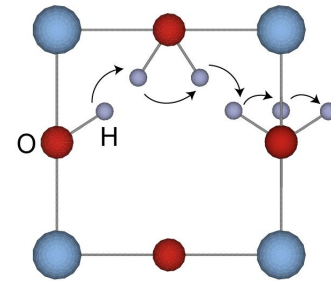


図 1. プロトン伝導性酸化物におけるプロトン移動機構の概念図。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ミュエスアール法を用いてこの赤外誘起水素拡散促進効果を赤外ポンプ・プローブ分光法とは全く異なる視点から検証することにある。酸化物中に擬似水素同位体：正ミュオンを打ち込み、赤外照射によって O- $\mu$  伸縮振動モード (O-H 伸縮振動に対応) を励起した上で、ミュオンの運動をミュエスアール法により追跡する。これにより、「水素の軽い同位体」に対して赤外誘起水素拡散促進効果の検証を行う。

### 3. 研究の方法

正ミュオン ( $\mu^+$ ) は電荷 +e、陽子の約 1/9 の質量、スピン 1/2 をもつ粒子であり、平均寿命  $2.2 \mu\text{s}$  で 1 つの陽電子と 2 つのニュートリノに崩壊する。本研究ではこの正ミュオンを水素の放射性擬似同位体としてプロトン伝導性酸化物に打ち込み、赤外照射により O- $\mu$  伸縮振動モードを励起しつつ、ミュエスアール法[引用文献]により固体内ミュオン拡散を調べる。Spahr らの報告[引用文献]によると、赤外照射による水素拡散促進効果は重水素よりも水素に対してより顕著に現れる。ゆえに、水素より軽い正ミュオンに対してはより大きな効果が期待できる。実験は J-PARC 物質・生命科学実験施設のパルスミュオンビーム (繰り返し頻度 25 Hz、運動量 約 28 MeV/c) を用いて行う。

#### (1) 正ミュオンのホッピング頻度の評価方法

零磁場下に置かれた酸化物試料にスピン偏極パルスミュオンビームを打ち込み、ミュオンの到達時刻 ( $t = 0$ ) からおよそ  $20 \mu\text{s}$  の間、崩壊陽電子の放出強度異方性を測定することで零磁場ミュエスアールスペクトルを得る。このスペクトルから、ミュオンスピン偏極が試料中の核双極子磁場の分布により次第に失われていく様子を知ることができる。ミュオンが酸化物結晶内で静止している場合、ミュオンスピン集団が感じる核双極子磁場の分布はガウス関数でよく近似でき、ミュオンスピン緩和の時間発展は久保・鳥谷部緩和関数に従う[引用文献]。ミュオンが酸化物結晶内を動き出すと、個々のミュオンが感じる核双極子磁場の方向と大きさが飛び移るごとに変化するため、実効的に磁場の分布は平均化されていく。この過程はホッピング頻度に依存したスペクトル変化を生み、図 2 のように拡散が速くなるにつれスペクトルは徐々に平坦になっていく。この様子は動的久保・鳥谷部緩和関数を用いて定量的に解析可能であり、フィッティングパラメータとしてホッピング頻度が得られる[引用文献]。

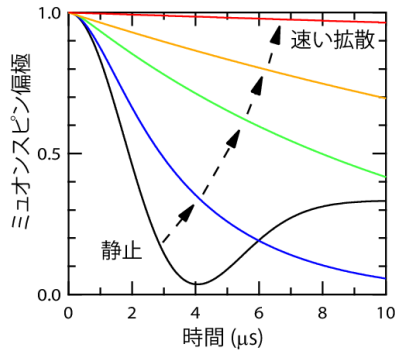


図 2. 核双極子磁場下 (rms 幅 ~5 ガウス) における典型的な零磁場ミュエスアールスペクトル。正ミュオンのホッピング頻度の上昇につれてスペクトルは次第に平坦になっていく。

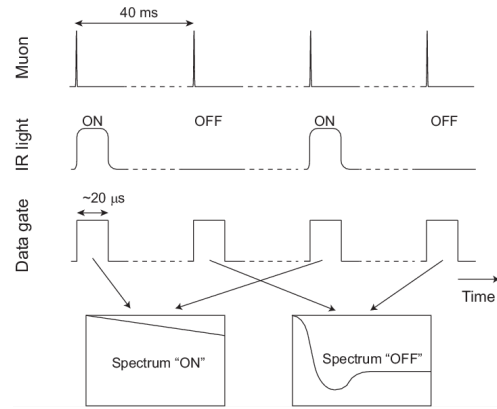


図 3. タイミングチャート。赤外光 ON/OFF のデータを交互に取得し、別々に積算して ON/OFF スペクトルを得る。

## (2) 赤外光の照射方法

0- $\mu$  伸縮振動を励起するための赤外光源にはキセノンフラッシュランプを用い、近赤外バンドパスフィルターにより 0- $\mu$  伸縮振動吸収帯を切り出して酸化物試料に照射する。0- $\mu$  伸縮振動モードの励起に対応する光波長は、実験的に得られた 0-H 伸縮振動吸収の条件[引用文献]から同位体効果を考慮して 1000 nm 前後と見積もられる。

キセノンフラッシュランプはパルス発光時間がミュエスアールの時間窓 (~20  $\mu$ s) と同程度のものを選び、ミュオンパルスに対し同期させることで高強度赤外照射と発熱回避の両立を図る。本実験では図 3 のようにミュオンパルス列に対し一ツ置きに赤外光を照射し、赤外光 ON/OFF のデータを交互に取得する。そしてこれらから得られる一組の ON/OFF スペクトルを比較することにより、赤外誘起ミュオン拡散促進効果を検証する。なお、赤外パルスの合間で OFF スペクトルを測定することには、直前の赤外パルスによる励起が次の測定サイクルまで持ち越されないことを保証する意味合いがある。この OFF スペクトルと赤外光源を動作させずに取得したスペクトルが一致すれば、各サイクルにおける測定が完全に独立であることが保証される。

## 4. 研究成果

### (1) J-PARC MLF における赤外照射ミュエスアール測定法の確立

本研究を進めるあたり、まずは J-PARC MLF においてパルスミュオンビームとパルス赤外光をクライオスタット内の試料に同期照射しつつミュエスアール測定を行う仕組みを新たに開発する必要があった。図 4 に実験装置の外観を示す。ミュオンビームが試料の表側から入射するのに対し、赤外光は背面から入射する配置を取っている。赤外光源には日進電子製の高出力キセノンフラッシュランプ (最大入力電力 5J/フラッシュ) を用いた。0- $\mu$  伸縮振動モードの励起に用いる光の波長は 1000 nm 付近の近赤外域にあり、導光に光ファイバーを用いてもこの帯域に関しては大きなロスはない。光照射のタイミングを自作の高速光センサーを用いて調整し (図 5) 標準試料 (高純度シリコン) のミュエスアール測定を行ったところ、光誘起キャリアに起因する効果が明瞭に観測された。本測定により装置および計測システムが期待通り動作していることを確認した。

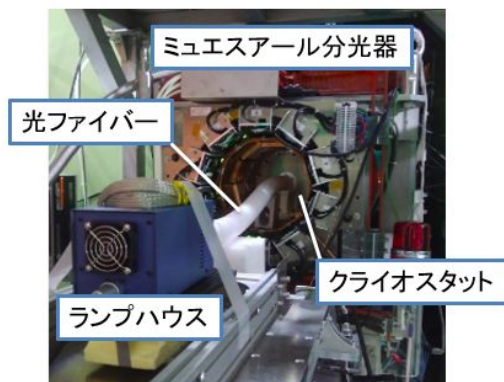


図 4. 赤外照射ミュエスアール測定装置の外観。

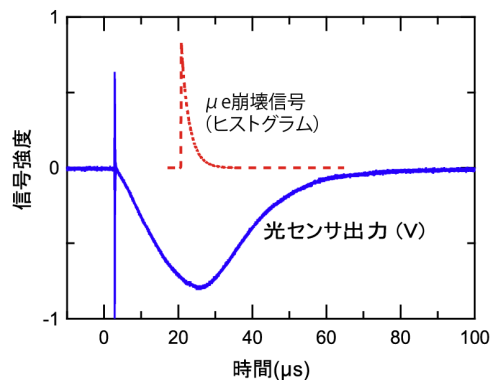


図 5. 光照射タイミングの調整。 $\mu$ e 崩壊イベント数は試料中に残存するミュオンの数に比例する。

## (2) 酸化物試料の赤外照射ミュエスアール測定

KTaO<sub>3</sub>

KTaO<sub>3</sub>は赤外ポンプ・プローブ分光法を用いた研究によって赤外誘起水素拡散促進効果が確認されたとされる物質の一つである[引用文献]。KTaO<sub>3</sub>を構成する原子の内、Taが比較的大きな核磁気モーメントを持つことから(<sup>181</sup>Ta: 2.4 μ<sub>N</sub>)、これに起因するミュオンスピン緩和を手掛かりにミュオン拡散の研究を行うことができる。図6に室温で得られたKTaO<sub>3</sub>のゼロ磁場ミュエスアールスペクトルを示す。赤外照射および非照射の条件下で得られたスペクトルを重ねて示すが、両者の間に明確な差異は認められない。カーブフィッティングによる定量解析を行っても両者のスピン緩和率に有意な差は認められなかった。この状況は試料を10 Kに冷却しても同じであった。以上のことから、本実験により近赤外光(~1000nm)の照射によるミュオン拡散促進効果を確認するには至らなかった。

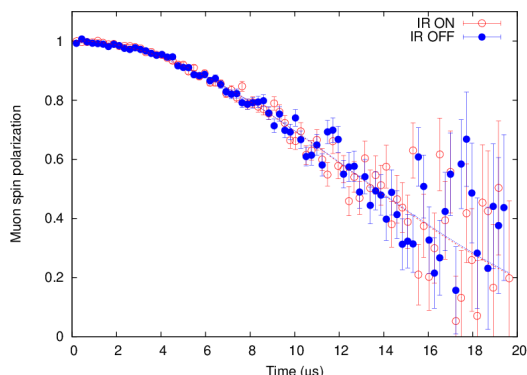


図6. KTaO<sub>3</sub>の室温におけるゼロ磁場ミュエスアールスペクトル。赤外照射による変化は確認できない。

ルチルTiO<sub>2</sub>およびSrTiO<sub>3</sub>

これらの物質中では、低温においてO-μ基の近傍にあるTiの軌道に電子が局在し(ポーロン形成)その磁気モーメントにより顕著なミュオンスピン緩和が生じることが知られている[引用文献]。この緩和を手掛かりとすることで、ミュオン拡散のより精密な検出が可能になる。このような期待の下にミュエスアール測定を行ったが、残念ながらこれらの系においても赤外照射に起因するスペクトルの変化は確認できなかった。

## (3) 本実験により赤外照射効果が観測できなかった原因についての考察

本実験では、入手可能な範囲で最も出力の高い光源を用いたが、それでも光量不足によって赤外照射効果の観測に失敗している可能性は否定できない。試料中に打ち込まれたミュオンが複数の状態に分かれて存在する場合、ミュエスアールスペクトルの全振幅に占めるそれぞれの状態に対応する信号の割合は、単純にそれぞれの状態にあるミュオンの数の比で決まる。仮にKTaO<sub>3</sub>に打ち込まれた全てのミュオンの内、1%が赤外光と反応してO-μ伸縮振動の励起状態に至ったとすると、図6におけるガウシアン曲線の1%にしか赤外誘起拡散の効果は乗らないことになる(図2のような変化は、全てのミュオンが同じように拡散する場合に当てはまる)。これは一見、長時間の測定によりデータの統計精度を上げることで対応できる問題の様に思えるが、ベースラインの経時変化や電気的ノイズによるスペクトル歪がわずかながら存在する環境でこのような微小な差異を取り出すことは難しい。本実験に用いた光源の諸元から光と反応するミュオンの割合を概算すると、様々な仮定を経る必要があるため大きな不定性が残るが、やはり数パーセントしか反応していない可能性があることが分かった。この状況を改善するためには時間・空間的に光子密度を飛躍的に増大させる他に術は無く、光源を高強度短パルスレーザーで置き換える必要がある。これを用いた赤外照射効果の検証は今後の課題として残るが、実験の枠組み自体は本研究により確立しているため、光源のアップグレードのみで対処できる問題であると考えられる。

### <引用文献>

- T. Takahashi and H. Iwahara, "Solid-state ionics: protonic conduction in perovskite type oxide solid solutions", Rev. Chim. Miner., Vol.17, 1980, 243-253.
- E. J. Spahr et al., "Proton Tunneling: A Decay Channel of the O-H Stretch Mode in KTaO<sub>3</sub>", Phys. Rev. Lett., Vol.102, 2009, 075506-1~4.
- E. J. Spahr et al., "Giant Enhancement of Hydrogen Transport in Rutile TiO<sub>2</sub> at Low Temperatures", Phys. Rev. Lett., Vol.104, 2010, 205901-1~4.
- R. Hayano et al., "Zero- and low-field spin relaxation studied by positive muons", Phys. Rev. B, Vol.20, 1979, 850-859.
- K. Shimomura et al., "Electronic structure of Mu-complex donor state in rutile TiO<sub>2</sub>", Phys. Rev. B, Vol.92, 2015, 075203-1~6.

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計2件)

- T. U. Ito, A. Koda, K. Shimomura, W. Higemoto, T. Matsuzaki, Y. Kobayashi, and H. Kageyama, "Excited configurations of hydrogen in the  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  perovskite lattice associated with hydrogen exchange and transport", *Phys. Rev. B (Rapid Communication)*, 査読有, Vol. **95**, 2017, 020301-1~5, DOI: 10.1103/PhysRevB.95.020301
- Koichiro Shimomura and Takashi U. Ito, "Electronic Structure of Hydrogen Donors in Semiconductors and Insulators Probed by Muon Spin Rotation", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. **85**, 2016, 091013-1~5, DOI: 10.7566/JPSJ.85.091013

### [学会発表](計8件)

- 伊藤孝, 髭本巨, 幸田章宏, 下村浩一郎, "n型  $\text{SrTiO}_3$  中における擬似水素同位体ミュオニウムの電子状態", 日本物理学会第74回年次大会, 2019
- 伊藤孝, "常磁性金属におけるミュオン拡散の精密測定手法", 金属中の水素の拡散と局在の現状と展開, 2018
- 伊藤孝, "Contrasting roles of hydrogen in stoichiometric/oxygen-deficient  $\text{SrTiO}_3$ : insights from MuSR spectroscopy", 酸化物中における水素の存在状態と機能に関する研究会(招待講演), 2018
- 伊藤孝, 髭本巨, 幸田章宏, 下村浩一郎, "薄膜成長用基板からの $\mu\text{SR}$ 信号: 超低速ミュオンによる薄膜物性測定のための基礎研究", 日本物理学会2017年秋季大会, 2017
- T. U. Ito, A. Koda, K. Shimomura, W. Higemoto, T. Matsuzaki, D. Tomono, Y. Kobayashi, and H. Kageyama, "Metastable configurations of hydrogen in the  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  oxyhydride associated with hydrogen exchange and transport", 14th international conference on muon spin rotation, relaxation and resonance (国際学会), 2017
- T. U. Ito, A. Koda, K. Shimomura, and W. Higemoto, "Electronic structure and dynamics of muonium in perovskite band insulators", 14th international conference on muon spin rotation, relaxation and resonance (国際学会), 2017
- 伊藤孝, 髭本巨, 幸田章宏, 下村浩一郎, "LaAlO<sub>3</sub>における不純物水素の電子状態: 擬似水素同位体ミュオニウムによる研究", 日本物理学会第72回年次大会, 2017
- 伊藤孝, "ペロブスカイト型チタン酸化物誘電体における水素関連欠陥の電子状態", 2016年度量子ビームサイエンスフェスタ(招待講演), 2017

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。