

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15033

研究課題名(和文) 実用材料物質における不純物水素の電子状態研究

研究課題名(英文) Study of electronic structure of impurity hydrogen in functional materials

研究代表者

平石 雅俊 (Hiraishi, Masatoshi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教

研究者番号：80712653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,100,000円

研究成果の概要(和文)：半導体や太陽電池材料などの機能性物質において、ごく僅かに含まれる不純物水素がその特性に影響を与えることが知られている一方で、不純物水素の電子状態を直接調べることは極めて難しい。本研究では、さまざまな機能性物質のミュオンスピン回転・緩和実験を行い、擬似水素としての素粒子ミュオンの電子状態を、第一原理計算との組み合わせによって明らかにした。エレクトライド物質LaScSi、電池・触媒物質 -MnO_2 、太陽電池材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ において、希薄極限にある擬似水素としてのミュオンの格子間位置を精度良く決定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ミュオン(Mu)による不純物水素のこれまでの研究は、実験的に様々な情報を得やすい中性状態(Mu0)が観測される物質がほとんどであったが、本研究では荷電状態のミュオン(Mu⁺, Mu⁻)に着目し、その電子状態を調べる手法を開発することに成功した。かつ、本研究での対象物質は、高効率のアンモニア合成触媒物質、電池、太陽電池材料として研究されている物質であり、その特性を左右する不純物水素の電子状態を調べることは、学術的意義だけでなく産業界や社会への還元が期待できる。

研究成果の概要(英文)：While it is known that a very small amount of impurity hydrogen in functional materials such as semiconductors and solar cell materials can affect their properties, it is difficult to directly investigate the electronic structure of impurity hydrogen. In this study, muon spin rotation and relaxation experiments are performed on various functional materials, and the electronic structure of elementary muons as pseudo-hydrogen are clarified by a combination of first-principles calculations. The interstitial positions of muons as pseudo-hydrogen in the dilute limit were successfully determined with high accuracy in the electride material LaScSi, battery/catalytic material -MnO_2 , and the solar cell material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

研究分野：物性物理学

キーワード：ミュオンスピン回転緩和 DFT 水素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、半導体や太陽電池、液晶ディスプレイなど、我々の身の回りにある機能性物質において、その性能や安定性を決める背景として、物質中に含まれているごくわずかな不純物としての水素との関連が議論されている。例えば 3.37 eV のバンドギャップを有する酸化亜鉛 ZnO は、薄膜ディスプレイ (TFT) への応用が有望視されており、多くの研究機関で研究されてきた。しかしながら、長年に渡る結晶の良質化や大型単結晶の育成の努力にも関わらず、現在まで実用には至っておらず、そもそもの課題として n 型伝導を示す起源が不明であった。2000 年、第一原理計算による理論研究によって、不純物として存在する格子間水素がドナーとして働いている可能性が指摘された [1]。水素はどこにでも存在する普遍的な不純物として、物質合成のあらゆる場面で結晶中に取り込まれうる元素である。その後、希薄濃度の水素の電子状態をプローブできるミュオンスピン回転 (μ SR) 法によって、純良 ZnO 単結晶試料において、低温で中性ミュオン (=中性水素) が観測され、浅いドナーとしての原因が水素であることが実験的に明らかになった [2]。また、強誘電体として知られる BaTiO₃ において、絶縁性を低下させる原因として、やはり低温で伝導帯直下に不純物順位として存在する中性水素状態が関与しており、室温では電子を伝導帯に放出することで絶縁性を低下させるメカニズムが提案されている [3]。他にも様々な機能性材料において同様の実験が行われ [4]、意図せず混入した不純物水素が伝導特性などを変化させようとの見方が広がりつつあり、より詳細な微視的情報とその背景理解が求められている。

2. 研究の目的

様々な物質において、擬似水素としてのミュオンの電子状態を μ SR 法で調べる研究は以前から行われてきているが、そのほとんどが中性状態として存在するミュオニウム (Mu^0) に焦点が当たっている。しかしながらほとんどの物質中において、必ずしも全てのミュオンが Mu^0 であるわけではなく、反磁性状態の状態 (Mu^+ , Mu^-) も観測されていることがほとんどである。この反磁性状態の詳細はまったく言及されていない、もしくは、酸化物中では OH 結合の類推から OMu 結合を仮定している場合がほとんどである。

本研究では様々な機能性物質における反磁性状態について、 μ SR 実験と第一原理計算の組み合わせによって価数や具体的な格子間位置などの詳細な電子状態を決めることを目的とする。

3. 研究の方法

前述の目的を達成するため、本研究では擬似水素としてのミュオンによる周波数シフト測定に着目した。高磁場下で行われる周波数シフト測定では、ミュオン近傍の電子密度分布が作る磁場遮蔽効果によって、ミュオンが感じる有効磁場が外部磁場からずれる割合を高精度で測定する。従って Mu^+ と Mu^- では周波数シフト値が異なると考えられる。申請者の以前の研究では、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) と呼ばれる物質の周波数シフト測定を行い、絶縁体試料と金属的試料ではそれぞれ、 OMu^- (=OH⁻: H⁺) と Mu^- (=H⁻) となっていることを明らかにし、ミュオンの価数を実験的に決定することに成功するとともに、本手法の有用性を示した [5]。また、周波数シフトは対象が絶縁体であれば第一原理計算で計算可能な物理量であることから、実験と計算を組み合わせることでより詳細に水素/ミュオンの電子状態を調べることが可能である。

高磁場下での周波数シフト測定は国内では行うことができず、海外の実験施設で行う必要がある。研究初年度が 2019 年であったが、2020 年以降急激に拡大した COVID-19 の影響による移動/渡航制限により、本格的な測定を行うことができず、利用できるデータがあらかじめ測定していた予備データに限られる事態となった。そのため、2020 年以降では、国内のミュオン実験施設である茨城県東海村 J-PARC MLF 実験施設で通常の μ SR 測定を行うこととし、第一原理計算と組み合わせることで実験結果の解釈を高度化することを目指した。具体的には、第一原理計算によって水素付加エネルギーのマッピングや、希薄水素による構造緩和計算を行うことで、擬似水素としてのミュオンの格子間内での静止位置の絞り込みを行い、その候補位置で計算可能な諸物理量とその実験値を比較・検討する。

4. 研究成果

(1) ミュオン周波数シフト測定による研究

ミュオンによる周波数シフト測定は、エレクトライド候補物質の LaScSi とその水素化物で行われた。エレクトライド (電子化物) とは、電子が特定の原子に束縛されずにアニオンとして振る舞う物質の総称であり、高い電子移動度や低い仕事関数、ヒドリドイオン (H⁻) との高い親和性 (水素吸蔵)、非常に高い触媒活性の観点から注目を集めている。特に、従来の方法よりも低温低圧下で発現するアンモニア合成触媒機能が見出されている。触媒のプロセスにおいて、ヒドリドイオン H⁻ の収納と放出が重要な役割を担っていると考えられているため、水素の出入りに伴う局所電子状態の変化を理解することは応用上でも非常に重要である。

周波数シフト測定を行う前に、通常の μ SR 測定を行い、擬似水素としてのミュオンの格子間位

置の同定を試みた。実験で得られるミュオンスピン緩和率と、静止位置候補でのシミュレーション値を比較することで、ミュオンの静止サイトは、エレクトライド電子のサイトと同じであることがわかった。中性状態は観測されていないことから、ミュオン/水素がエレクトライド電子と結合して負に帯電した状態 (Mu^-/H^-) であることを示唆している。そこで、より詳細な電子状態を調べるために、周波数シフト測定を行った。

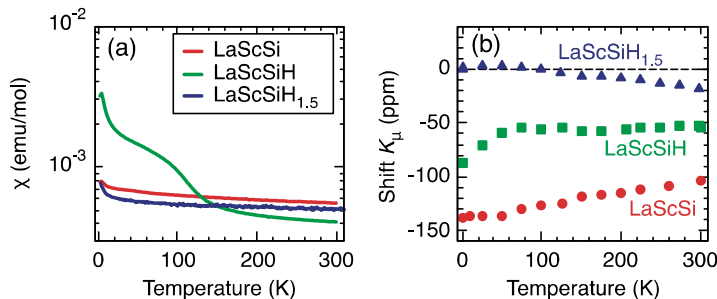


図 1: (a) 磁化率の温度依存性。LaScSiH で見られる 150K 以下での急激な増大は、不純物の影響と考えられる。(b) 周波数シフト μ の温度依存性。LaScSiH における低温の振る舞いは、 μ の増大に伴う不正確な反磁場補正の影響と考えられる。

磁化率 χ と (予備) 測定で得られた周波数シフト μ の温度依存性を図 1 に示す。エレクトライド組成の LaScSi の磁化率は温度に対してほぼ一定で、パウリ常磁性的である。この場合 μ は一般に、 $8\pi/3 \cdot |\phi(0)|^2 \chi_p$ (ここで $\phi(0)$ は s 電子波動関数、 $\chi_p > 0$ はパウリ常磁性磁化率) と表されるので、温度によらない正の値となることが予測される。図 1(b) に μ の温度依存性を示した。予想に反し、LaScSi の μ は大きな負の値を示し、かつ大きな温度変化を示すことが明らかになった。通常観測される周波数シフト (化学シフト) は数 10ppm 程度であり、このような振る舞いは化学シフトでは説明不可能である。一方、水素化によってエレクトライド電子密度が減少した LaScSiH と LaScSiH_{1.5} では負のシフトが水素量の増大によって抑制され、LaScSiH_{1.5} (エレクトライド電子密度 ~ 0) ではほぼ 0 シフトとなっていることが明らかになった。エレクトライド組成の LaScSi で観測された巨大な負のシフトについて、(i) エレクトライド電子が示す Van Vleck 常磁性 χ_{vv} の寄与、(ii) エレクトライド電子に特有なバンド構造由来、の 2 つの可能性が挙げられる。 χ_{vv} は通常正であるが、エレクトライド電子の分布を反映してミュオンとの超微細結合定数 H_{HF} が負になっていると考えられる ($K_\mu = H_{HF} \chi_{vv}$)。 (ii) に関しては理論グループによる研究が進行中である。いずれにせよ、エレクトライド濃度に応じて変化する周波数シフトの測定からも、ミュオンがエレクトライド電子のサイトに局在していることを強く示唆する結果が得られた。

(2) μ SR 測定と第一原理計算の組み合わせによる研究

電池材料 β - MnO_2

二酸化マンガン MnO_2 は電池や触媒材料として広く利用されている物質である。 γ - MnO_2 には 2 種類の不純物水素の存在が中性子散乱や NMR 測定で明らかになっているが、主に OH 結合長で議論されているため、具体的な格子間位置や電子状態は明らかになっていない。そこで、ルチル構造を持つ β - MnO_2 (反強磁性磁気転移温度 $T_N = 92$ K) について μ SR 実験を行い、磁氣的性質を通じて擬似水素としてのミュオンの電子状態を詳細に調べた。

図 2 は、希薄水素による構造緩和計算の結果である。水素は c 軸方向に伸びるトンネル内で酸素とおよそ 1 の結合長をとることが明らかになった。この位置におけるミュオンの磁場分布が、実験で観測された磁場分布を再現することから、擬似水素としてのミュオンの格子間位置を特定することに成功した。このサイトにいるミュオンはおよそ 85%で、残りは Mn の欠損位置にトラップされていることが実験的に明らかになっている。また、前者のミュオンの 7.6%は、低温で中性状態に転移していることも明らかになった。これは、該当する水素が、イオン化エネルギー 0.1 meV 以下の浅いドナーとなっている実験的証拠である。

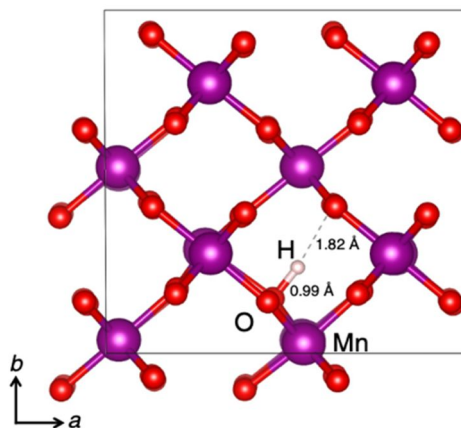


図 2: β - MnO_2 中の希薄水素による構造緩和計算の結果 [6]。

構造緩和計算を用いて実験値とそのシミュレーション値を比較する手法は、本物質と前述の LaScSi だけでなく、パワーデバイスの候補物質である β - Ga_2O_3 でも行われた。 β - Ga_2O_3 は結晶の対称性が低い物質であり、ミュオンの静止位置候補が多数存在するが、J-PARC の M L F ビームラインで測定された超高統計データと組み合わせ、サイト候補を 1 つに絞り込むことに成功した。

太陽電池材料 MAPbI_3

MAPbI_3 (メチルアンモニウム $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$) の μ SR 実験結果の解釈に第一原理計算を適応した。図 3 に 100K の構造 (斜方晶) における水素付加エネルギーの変化 (格子を固定し、 $y = 0$ 面で水素の位置のみを変えた場合の全エネルギーの変化) を示した。このエネルギーが極小となる青い領域が擬似水素としてのミュオンが静止する位置候補である。極小位置を通る破線に沿ってミュオンスピン緩和率を計算し、実験値と比較した結果、極小サイト近傍で実験値と計算値

がほぼ一致することが明らかになったことから、ミュオンのサイトを高精度に決定することに成功した。

Pb と I が作る格子の空隙に存在する MA 分子は、低温では静止しているが、温度が増大すると回転運動を示す。回転が十分速くなると、MA 分子中の原子核由来の磁場が平均化される(動的先鋭化)ため、ミュオンが MA 分子近傍に存在していれば、ミュオンが感じる磁場分布幅が小さくなり、ミュオンスピン緩和率が減少することが予想される。実験データの解析によって得られたミュオンスピン緩和率は、予想通り温度の増大によって減少する振る舞いを示しており、ミュオンが MA 分子近傍に存在していることが示唆される。上述のサイトは確かに MA 分子近傍に存在し、MA 分子の寄与を外して計算したミュオンスピン緩和率の値と高温での実験値が矛盾しないことから、ミュオンが MA 分子の回転運動の効果を見ていることを明らかにした。このように、本手法によって実験データの解釈が非常に明快となった。

本研究では、ミュオンスピン緩和率とキャリアの寿命の温度依存性に強い相関があることも明らかになった。分子の運動特性が太陽電池の性能と密接に関連していることを示唆する結果であり、分子運動の観測する手段としてミュオンが有効であることを示した。

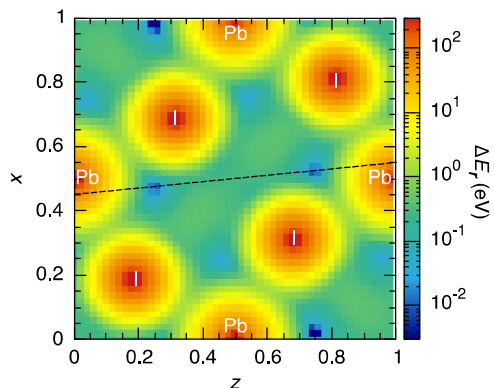


図 3: MAPbI₃ の 100 K での構造 (斜方相) における $y = 0$ 面での水素付加エネルギー変化。 $(x,z) = (0.48, 0.27)$ 付近が極小サイト。

<引用文献>

- [1] Chris G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000)
- [2] K. Shimomura, *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 255505 (2002)
- [3] T. Ito, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 042905 (2013)
- [4] S. F. J. Cox, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 1079 (2006)
- [5] M. Hiraishi, *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 121201(R) (2016)
- [6] H. Okabe, *et al.*, Phys. Rev. B **103**, 155121 (2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okabe H., Hiraishi M., Koda A., Takeshita S., Kojima K. M., Yamauchi I., Ohsawa T., Ohashi N., Sato H., Kadono R.	4. 巻 103
2. 論文標題 Local electronic structure of dilute hydrogen in δ -MnO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.155121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiraishi M., Kojima K. M., Okabe H., Koda A., Kadono R., Wu J., Lu Y., Hosono H.	4. 巻 103
2. 論文標題 Anomalous diamagnetism of electrone electrons in transition metal silicides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.L241101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koda Akihiro, Okabe Hirotsuka, Hiraishi Masatoshi, Kadono Ryosuke, Dagnall Katelyn A., Choi Joshua J., Lee Seung-Hun	4. 巻 119
2. 論文標題 Organic molecular dynamics and charge-carrier lifetime in lead iodide perovskite MAPbI ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1073/pnas.2115812119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 平石 雅俊
2. 発表標題 エレクトロイド物質 LaScSi の局所帯磁率と Van Vleck 常磁性
3. 学会等名 日本物理学会 2021春季大会（オンライン）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平石 雅俊, 小嶋 健児, 岡部 博孝, 竹下 聡史, 幸田 章宏, 門野 良典, Xiao Zhang, 松石 聡, 細野 秀雄, 平田 和人, 大谷 茂樹, 大橋 直樹
2. 発表標題 水素吸蔵物質Y2CHxにおける水素の電子状態
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Hiraishi, K. M. Kojima, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, R. Kadono, W. Jiazen, and H. Hosono
2. 発表標題 Electronic Structure of Interstitial Hydrogen in Electride LaScSi Probed by Muon Spin Rotation Technique
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Hiraishi, K. M. Kojima, I. Yamauchi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, X. Zhang, S. Mat-suishi, H. Hosono, K. Hirata, S. Otani, and N. Ohashi
2. 発表標題 Electronic Correlation in the Two-Dimensional Electrode Y2C
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平石 雅俊, 岡部 博孝, 幸田 章宏, 門野 良典, 井手 啓介, 神谷 利夫, 細野 秀雄
2. 発表標題 ワイドギャップ半導体b-Ga2O3における水素の局所電子状態II
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, K. Ide, T. Kaniya, H. Hosono
2. 発表標題 Local electric structure of hydrogen in wide-gap semiconductor b-Ga203
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (ハイブリッド開催: オンライン発表) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平石雅俊, 小嶋健児, 岡部博孝, 幸田章宏, 門野良典, Wu Jiazhen, 細野秀雄
2. 発表標題 遷移金属シリサイド中のエレクトロイド電子が示す異常反磁性
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平石 雅俊, 岡部 博孝, 幸田 章宏, 門野 良典, 井手 啓介, 神谷 利夫, 細野 秀雄
2. 発表標題 ワイドギャップ半導体b-Ga203における水素の局所電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 (オンライン)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------