

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540365

研究課題名(和文) アルミニウム水素化物の圧力誘起金属化に関する分光研究

研究課題名(英文) Spectroscopic study of pressure induced metallization of aluminum trihydride

研究代表者

久米 徹二 (Kume, Tetsuji)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：30293541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：100GPaを超える高圧力下におけるAlH₃の光吸収スペクトルを、ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いることにより、圧力130 GPaまで明らかにすることに成功した。加圧により、圧力65 GPaでの試料の黒化が見られた。このときの吸収スペクトルは間接遷移型のバンド構造で説明できることが分かった。その後、130GPaまで試料の色に大きな変化は見られなかったが、赤外線領域において106GPa以上の圧力用域で、吸収スペクトルの裾が観測された。このスペクトルは、自由電子によるプラズマ吸収を仮定した計算と定性的に一致した。加圧によるAlH₃の金属化を分光的にはじめて明らかにしたと言える。

研究成果の概要(英文)：We successfully measured the optical absorption spectra of AlH₃ under high pressures up to 130 GPa, by means of a diamond anvil cell. At 65 GPa, the sample became opaque, and the absorption spectral feature was consistent with the indirect interband transition. When the pressure was elevated further, the color of the sample did not change. However, the monotonic increase in absorption was found in the infrared energy region above 106 GPa. This increase was interpreted in terms of a plasma absorption of free electrons, by a theoretical simulation. Thus, this is the first report on optical response on the pressure induced metallization of AlH₃.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性 高圧物性

1. 研究開始当初の背景

高密度 AlH_3 についての研究に関して研究開始当初、①金属状態の理論予測[1] ②電気伝導度測定による 100 GPa 以上での金属化[2] および③100 GPa までに 2 回の構造変化(Al の配列変化)[2]が報告されていた。一方解明すべき不明な点として、①金属化相転移のプロセスとメカニズム②高圧下での結晶構造(特に水素の位置)③高密度金属相のキャリア密度があった。(図 1)

我々は、それまでに①超高压力下における、その場光吸収測定装置を構築した[3]。②希土類水素化物 (YH_3 、 ScH_3) のバンドギャップの圧力依存性、金属化圧力の決定を行い、水素の振動スペクトルから、水素位置の知見を得た[4,5]。③ AlH_3 について、40 GPa 付近まで振動スペクトルを明らかにした[6]。④100 万気圧以上の圧力領域でのラマン分光測定を行った[7]。

また、高圧その場ラマン散乱および IR 測定を AlH_3 に適用することにより、これまで不明であった「水素の位置の情報」が得られる。さらに、可視紫外吸収、赤外反射測定から「バンドギャップエネルギーの変化」と「キャリア密度」が明らかになる。現在の所、40 GPa までの予備実験により、ラマン測定から「水素位置の移動」、吸収測定から「4 eV 以上のバンドギャップ」を示唆する結果を得ていた[6]。

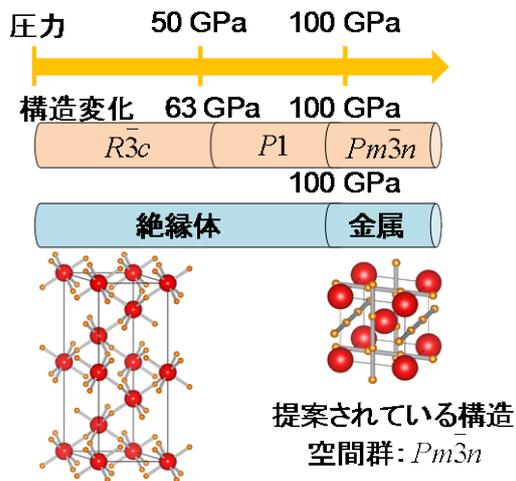


図 1 AlH_3 の高圧下での構造変化と金属化。

2. 研究の目的

軽元素水素化物を高密度にすると、水素 1s 軌道の重なりにより、1s 金属状態を形成する可能性がある。1s 金属は、高密度水素で予測されており、常温で超伝導を示すなど特異な物性が期待されている。本研究は、1s 金属の実現とその物性を明らかにするため、 AlH_3 を 100 万気圧以上に加圧し、「結晶構造変化」、「絶縁体—金属相転移」に関する知見を得ることとする。

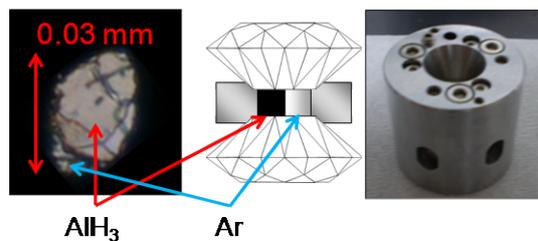


図 2 ダイヤモンドアンビルセルと試料室の AlH_3 。

3. 研究の方法

分光測定に適した超高压力発生装置として本研究ではダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。ガスケットにはタングステンを使用し、圧力媒体には Ar を使用した。図 2 に DAC の微小試料室に封入された試料 AlH_3 の顕微鏡写真を示す。この微小試料に対し、透過法により紫外可視領域での光吸収測定を行うため、白色光は集光される。DAC のある場合と無い場合の透過光の強度を測定することにより試料(この場合は DAC の吸収も含まれる)の吸収測定を行った。

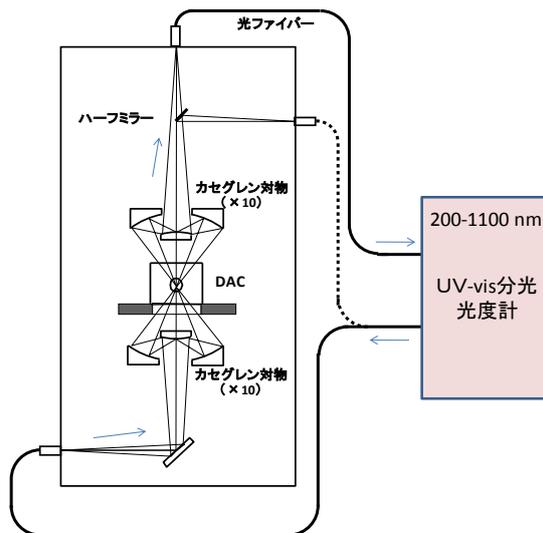


図 4 高圧可視紫外吸収測定想定概略。

実際に用いた顕微紫外可視吸収分光装置の概略を図 4 に示す。入射光は光ファイバーと反射対物により集光され、透過光は同様の光学システムにて分光器に導かれる。赤外領域での測定はフーリエ変換赤外分光光度計(顕微・反射型分光計)により光吸収を測定した。圧力はダイヤモンド・アンビルのラマンスペクトルのシフトから決定した。ラマン散乱測定は励起波長を 532 nm とし、後方散乱配置で行った。

得られた光吸収スペクトルに対し、固体物性理論に基づいた光応答スペクトル計算を行い、実験結果と比較を行うことにより、物性を見積もった。

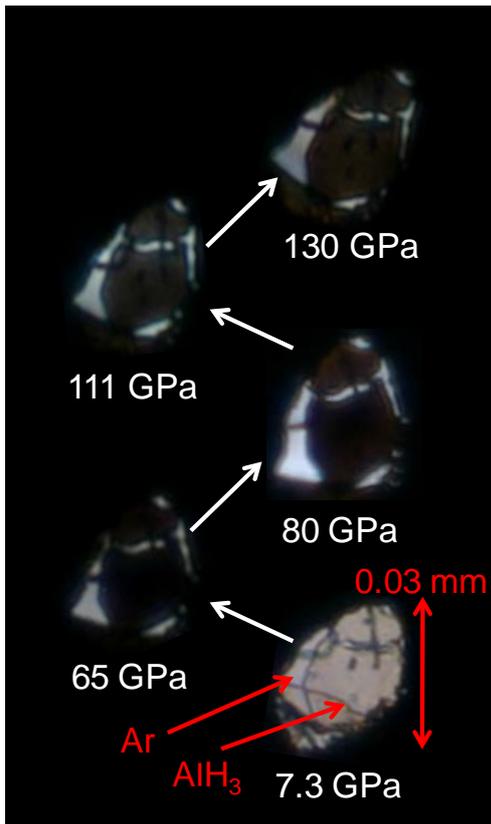


図5 加圧過程における AlH_3 の色の变化.

4. 研究成果

(1) 圧力下における AlH_3 の相転移挙動と吸収スペクトル

図5に加圧と共に変化する試料の様子を示す。低圧力で AlH_3 はそれまでの報告通り透明であったが、50 GPaを超えると不透明になっている事が分かる。目視ではおそらく金属化している 130 GPa でも変化は見られない。実際に透過率測定を行った結果を図6に示した。複雑になるのを避けるため、各スペクトルを上下方向にずらして表記している。黒色化に伴い、圧力 65 GPa では吸収の立ち上がりが約 1 eV に見られる。さらに加圧すると金属化が報告されている 100 GPa を境に、1 eV より低エネルギー側に吸収の立ち上がりが観測されるようになる。後に詳しく解析することになるが、これは金属化に伴うプラズマ吸収によって解釈する事ができる。

この金属化が、 $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ の分解によるものではない事を明らかにするため、減圧して実験を続行した。その結果、圧力を 130 から 63 GPa まで下げたところ、透過率が上昇し、可逆性を確認した(図7)。したがって、試料の黒色化および、100 GPa 以上に見られる吸収の立ち上がりは、 AlH_3 本来の物性変化によるものと確認する事ができる。

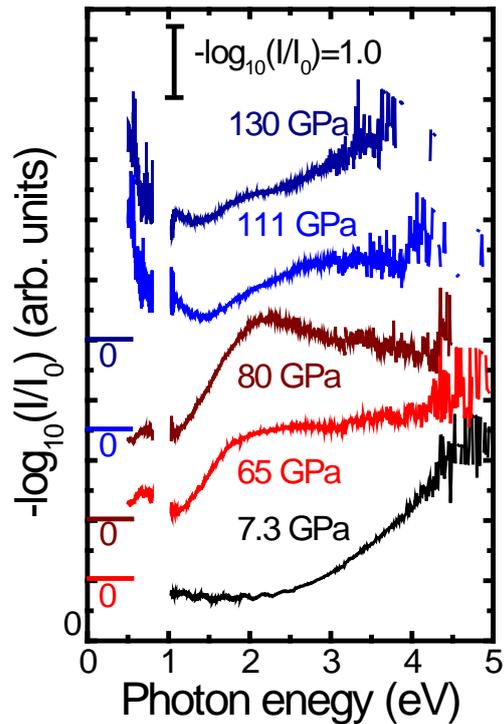


図6 加圧過程における AlH_3 の吸収スペクトルの変化。100 GPa 以上において金属化に伴う低エネルギーでの吸収の立ち上がりが観測される。

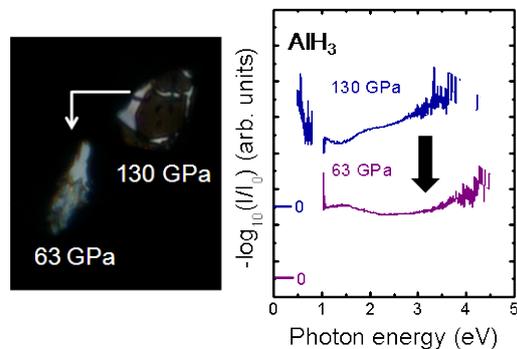


図7 減圧過程における AlH_3 の色と吸収スペクトルの変化。

(2) 有色化した AlH_3 のバンド構造

金属化になる前 (50-60 GPa)、バンドギャップが減少することが今回明らかになった。これまでの研究では、結晶構造が確定しておらず、バンド構造の詳細は明らかになっていなかった。そこで、得られた吸収スペクトルの形状を、半導体の光吸収の理論を用いた計算と比較することにより、バンド間遷移の型(直接遷移、間接遷移)を明らかにすることを試みた。直接遷移、間接遷移の場合、吸収係数 α は、それぞれ

$$\alpha = \frac{C_0 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}}{\hbar\omega}$$

$$\alpha = \frac{C_1 (\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}$$

と表わされる。計算された吸収係数 (図 8) を実験結果 (80 GPa) と比較すると、立ち上がりの形状から判断して、間接遷移がより実験を再現していると判断できる。

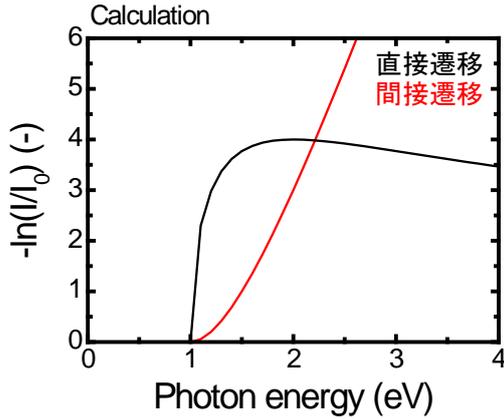


図 8 直接遷移、間接遷移を仮定した時の吸収スペクトルの形状。バンドギャップを 1 eV に仮定した。

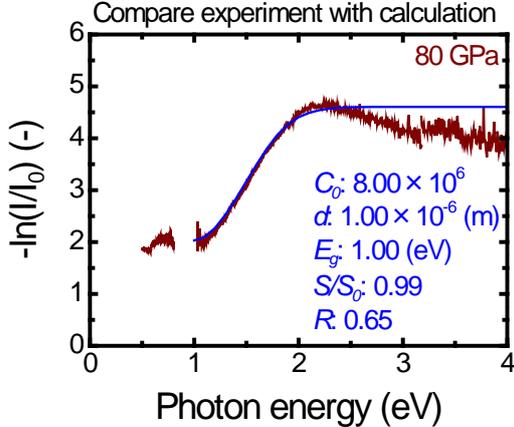


図 9 80 GPa の実験スペクトルの理論計算による再現。間接遷移を仮定し、バンドギャップを 1 eV とした。

本実験で得られる実際の吸収スペクトルは、試料表面の反射率 R と試料の無い部分を通る透過光の影響を考慮する必要がある。試料を観察した時の試料の面積を S とし、光が照射される面積を S_0 とすると、吸収スペクトルは、

$$-\ln \frac{I}{I_0} = -\ln \left(\left(1 - \frac{S}{S_0} \right) + \frac{S}{S_0} (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \right)$$

と表わされる。 d は試料の厚さである。試料

厚さは、別の干渉縞の測定により約 $1 \mu\text{m}$ と推定された。先に述べたように、間接遷移を仮定し上式により、80 GPa での吸収スペクトルを再現するようにパラメータを決定する事ができた。(図 9)

以上の解析により、80 GPa での AlH_3 のバンド構造は、バンドギャップ約 1.0 eV の間接遷移型であることが分かる。これは、過去の文献で予想された間接遷移のバンド構造[1]と矛盾しない。

(3) 100 GPa 以上で金属化した AlH_3 のプラズマ反射

100 GPa 以上のスペクトルには、低エネルギーの吸収の立ち上がりが観測される。一般に自由電子が存在すると、その密度に応じてプラズマエネルギーが定義でき、そのエネルギー以下での反射率の増大が観測される。物性理論に基づき透過強度の計算を試みた。プラズマ振動数は、電子密度 N 、質量 m_e とすると

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

で定義される。固体内での電子の散乱に関する減衰項を Γ とすると、複素誘電率は、

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon_1 - i\epsilon_2 \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} - \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} i \end{aligned}$$

と表わされ、これにより反射率が

$$R = \left| \frac{(n + ik) + n_d}{(n + ik) - n_d} \right|^2$$

により計算される。ただし、

$$n = \left(\frac{\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}}}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2} \left(\frac{\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}}}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

である。上式に基づいて理論的に透過スペクトルを計算し、100 GPa 以上における実験結果との比較からキャリア密度の見積もりを行った。図 10 に実験と計算の比較を示す。

図を見ると分かるように、実験で得られる吸収の立ち上がりを再現するには、自由電子密度が 10^{26} m^{-3} であることが分かる。一方 Goncharenko ら[2]が行った、高圧力下における電気抵抗測定から見積もった電子密度は、 $10^{24} \sim 10^{25} (\text{m}^{-3})$ である。決定精度などを考え

ると一ケタ程度の違いは生じるものと考えられることから、電気抵抗測定と今回の光学測定から導かれた結果には大きな矛盾は無いものと思われる。これらのことから、100 GPa 以上でのキャリア密度が見積もられたと言えよう。

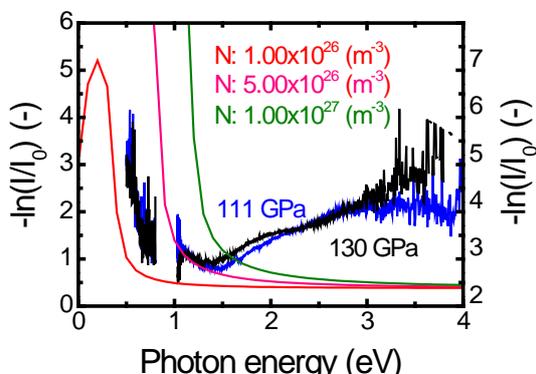


図 10 111 GPa, 130 GPa の実験スペクトルと自由電子のプラズマ反射を考慮した理論計算との比較。3つの異なる自由電子密度を仮定して計算した結果が示されている。

(4) 金属 AlH₃ のキャリア密度

これまでの研究で、100 GPa 以上での AlH₃ の格子定数が 0.308 nm であると報告されている。したがって単位胞の密度は、 $3 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$ である。キャリア密度が 10^{26} m^{-3} であることから、数万個の単胞あたり 1 つのキャリアを発生しているにすぎない事が分かる。したがって、高圧下での AlH₃ の電子物性は、いわゆる半金属や不良導体と似た性質であると結論付けられよう。

参考文献

- [1] C. J. Pickard and R. J. Needs, Phys. Rev. B 76, 144114 (2007).
- [2] I. Goncharenko et al., Phys. Rev. Lett. 100, 045504 (2008).
- [3] T. Kume et al., Rev. Sci. Instrum. 73, 2355 (2002).
- [4] T. Kume et al., Phys. Rev. B 76, 024107 (2007).
- [5] T. Kume et al., J. Phys.:Conf. Ser. 121, 042011 (2008).
- [6] N. Shimura et al., J. Phys. Conf. Ser. 215, 012047 (2010).
- [7] T. Kume et al., Phys. Rev. Lett. 94, 065506 (2005).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. High pressure study of ScH₃: Raman, IR and visible absorption spectroscopies, T. Kume, H. Ohura, T. Takeichi, A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu,

K. Takemura, Phys. Rev. B, 84, 064132/1-7 (2011). (査読有)

2. 高圧力下における希土類水素化物のラマン散乱および可視紫外吸収分光, 久米徹二, 町田晃彦, 青木勝敏, 佐々木重雄, 清水宏晏, 高圧力の科学と技術 21, 184-189 (2011). (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

1. ラマン散乱分光を用いた高圧物性研究, 久米徹二, 第 39 回未来を拓く高圧力科学技術セミナーシリーズ「高圧力と分光技術」、日本大学文理学部世田谷キャンパス、2014 年 3 月 26 日
2. AlH₃ の高圧力下における光吸収に関する研究, 中村悠輔, 百瀬孝一, 久米徹二, 佐々木重雄, 松岡岳洋, 大村彩子, 中野智志, 折茂慎一, 第 54 回高圧討論会、朱鷺メッセ、2013 年 11 月 14 日～16 日
3. 低温・高圧力下におけるダイヤモンド・アンビル・セルの圧力制御, 中村悠輔, 船橋健太, 久米徹二, 佐々木重雄, 第 53 回高圧討論会、大阪大学、2012 年 11 月 7 日～9 日
4. 立方晶系希土類三水素化物の高圧ラマン散乱及び紫外可視吸収分光, 中本琢磨, 志村直哉, 熊崎洋平, 久米徹二, 佐々木重雄, 清水宏晏, 青木勝敏, 綿貫徹, 町田晃彦, 第 52 回高圧討論会、沖縄キリスト教学院、2011 年 11 月 9 日
5. High Pressure Raman and Visible Absorption Study on Rare-Earth Trihydrides with FCC Structure, T. Kume, T. Nakamoto, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura, AIRAPT-23; International Conference on High Pressure, Science and Technology, Mumbai, India, 2011 年 9 月 30 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久米 徹二 (KUME Tetsuji)
岐阜大学・工学部・准教授
研究者番号：30293541

(2) 研究分担者

佐々木 重雄 (SASAKI Shigeo)
岐阜大学・工学部・教授
研究者番号：30196159