

水素の先端計測法の開発とそれによる 水素機能の高精度解析

福谷克之*

1. はじめに

水素は変幻自在な元素であり、広い濃度範囲で物質中に存在し、しばしばその物性を大きく左右する。本研究では、様々な物質における水素の状態を精密計測するための先端計測法の開発を行っている。核反応法や中性子散乱などプロトンに感度のある計測法の高度化を図るとともに、水素化過程や機能発現その場解析可能なオペランド計測技術の導入を行っている。さらにシミュレーション技術と連携して水素データ同化技術を確立することで、高次水素機能発現の機構解明と新規水素機能材料の予測を目的としている。これらの研究を通じて、変幻自在な水素の性質を人類が“使いこなす”ための指導原理となる新たな水素科学(=ハイドロジェノミクス)の構築を目指している。

このような高次水素機能の研究を推進するためには、水素化合物の構造と電子状態を解析し機能発現の起源を解明することが不可欠である。しかし、水素は電子を一つしか持たないため観測困難な元素と言われ、多くの分析法は水素に対して本質的に感度を持たない。水素に大きな感度を持つプローブとして、イオンビームを利用する核反応法⁽¹⁾と中性子ビームの散乱を利用する中性子散乱⁽²⁾⁽³⁾がある。図1に示すように、この2つの測定手法を中心に、X線、電子、ミュオン⁽⁴⁾、光などの量子ビームを活用することで水素化合物の高次水素機能発現機構を解析し、新規材料の開発に資することができる。水素は原子サイズが小さいため、物質中での移動が早い。水素吸蔵やプロトン伝導においては、水素の移動が重要な役割を担う。さらに固体表面では、水素は

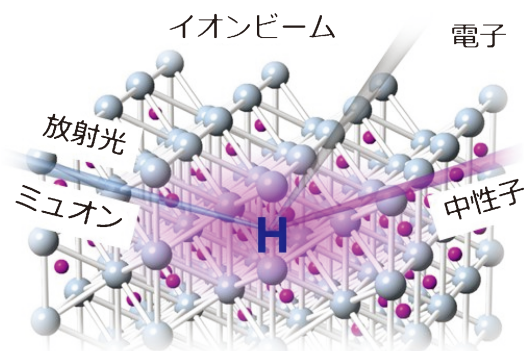


図1 先端ビームを用いた水素の計測。(オンラインカラー)

種々の化学反応に寄与する。静的な構造とともに水素の運動・移動をとらえることも重要な課題である。測定感度や精度の向上とともに、実デバイス環境下での水素観測を目指している。

2. 水素の先端計測：核反応と中性子・X線散乱

材料の構造や組成を非破壊で分析するには、通常光や電子の散乱・遷移が利用される。しかし、水素の電子や光に対する散乱断面積は小さいため、一般に感度が低く検出は困難である。また元素分析のための蛍光X線分析やX線光電子分光、オージェ電子分光などは、内殻電子励起に伴う元素固有のスペクトルを利用する。しかし原子番号1番の水素は内殻電子を持たないため、固体中の水素を上記の分光法で観測することはできない。そこで、水素を観測するために、水素の原子核である陽子の性質が利用される。その典型的な実験

* 東京大学生産技術研究所；教授，日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター；グループリーダー(〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1)

Development of Advanced Measurement Methods of Hydrogen and Their Application to Hydrogen Functional Analysis; Katsuyuki Fukutani (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: hydrogenomics, higher-order hydrogen functions, nuclear reaction analysis, neutron diffraction, X-ray diffraction, metal hydride, metal oxide

2020年11月9日受理[doi:10.2320/materia.60.172]

方法が、以下に示す核反応法と中性子散乱である。

実デバイス環境下での測定を実現するためには、測定環境を整えると同時に試料以外からの信号を除去し、測定感度を向上させる必要がある。核反応計測施設では、背景信号の低減をはかり測定感度を向上させるとともに、伝導性・反応性のある場合計測システムを構築している。中性子散乱施設では、試料からの散乱信号を選択的に検出可能な専用コリメータなどの開発を行っている。SPring-8放射光施設では、水素化物形成に伴う微少な原子変位を精度よく捉えるために、高精度原子二体分布関数解析が可能な全散乱プロファイル測定法の開発を行っている。さらに並行して、コヒーレントX線回折イメージング法の開発を行っている。これは、コヒーレントX線の特徴を生かし、複数の回折パターンから3次元格子の構造を構築する方法で、これにより例えば単一ナノ粒子の水素化過程を3次元イメージングにより追跡可能になると期待される。

本研究のもう一つの狙いが水素データ同化技術の開発である。上記のような計測法の開発を行ったとしても、水素化物に関する実験データは限られ、解析が困難な場合が多い。核反応法を用いて水素量を定量、X線回折により骨格構造に関する情報を、中性子回折から水素の構造に関する情報を取り入れ、第一原理計算を行うことで、効率よく真の解を求めることを狙っている。これまでに、超イオン伝導性を示す錯体水素化物 $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ や光誘起絶縁体-金属転移を示すトリウム酸水素化物薄膜のデータ同化解析を進めている。

(1) 核反応法⁽¹⁾

加速されたイオンが原子と相互作用する場合、エネルギーが低い時にはクーロン反発のため散乱されるが、エネルギーが高くなり、核力の働く距離まで近づくようになると、原子核同士の反応が生じるようになる。核反応の生成物と断面積は原子核固有のため、これを利用して元素分析が可能になり、核反応法と呼ばれる。水素を検出可能な反応として、図2に示す窒素同位体 (^{15}N) との反応が知られている。この反応に伴い放出される γ 線を検出することで試料中の水素の定量を行うことができる。この核反応は、 ^{15}N のエネルギーが $6.385 \text{ MeV} (=E_R)$ で共鳴的に大きくなり、これよりエネルギーが高くて低くても反応は起こらない。この性質を利用すると、深さ分解測定が可能になる。図2に示すように、エネルギーが E_R のイオンは表面に吸着した水素と核反応を起こすのに対して、これより大きなエネルギーを持つイオンは、表面の水素とは反応せず固体中を通過し、丁度 E_R となる深さで水素と核反応を起こす。したがって、イオンのエネルギーを変化させると、水素がどのような深さに存在するかを見分けることができる。また、この反応の断面積は、原子核の性質で決まっており周囲の電子の状態には依らないため、水素の絶対量を測定することができる。

高速のイオンビームが原子に散乱されると、その原子の後方にはイオンが侵入しないシャドーコーンと呼ばれる領域が形成される。イオンが特定の結晶軸に平行に入射すると、結

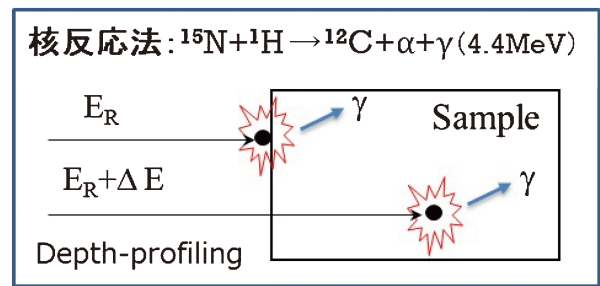


図2 核反応法を用いた水素の深さ分析の原理。(オンラインカラー)

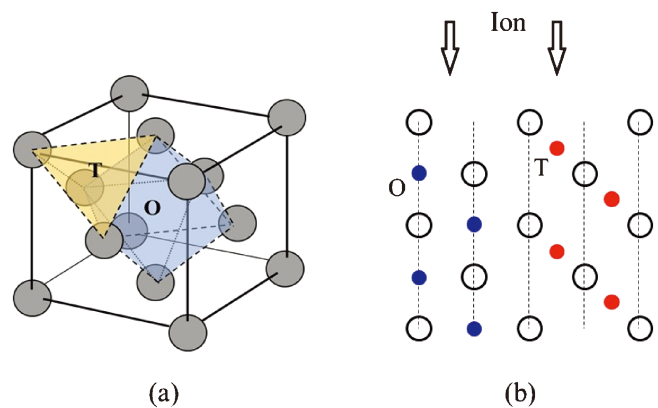


図3 (a) 面心立方格子の8面体サイト(O)と四面体サイト(T)。(b) チャネリング核反応測定による水素サイト同定の概念図。(オンラインカラー)

晶軸に平行に配列した原子が最表面の原子のシャドーコーンに隠され入射イオンと散乱しなくなり、チャネリングと呼ばれる。これを利用すると、水素の格子内での位置を決定できると期待される。図3(a)は、面心立方格子において6個の金属原子に囲まれた8面体サイト(Oサイト)と4個の原子に囲まれた4面体サイト(Tサイト)を示す。図2(b)は[001]の結晶軸方向にイオンを入射した場合の模式図で、Oサイトは結晶原子の陰に隠れるのに対してTサイトの水素は隠れない。従ってチャネリングプロファイルを測定することで水素のサイトを同定することができる。本研究で核反応法にチャネリングを組み合わせた測定法の開発を行っている。

(2) 中性子・X線散乱

X線や中性子線はその波長が原子間距離と同程度であるため、物質中の原子配列を反映した回折を起こす。この回折パターンを解析することで、物質の原子配列構造を求めることができる。X線・中性子線の散乱されやすさを特徴付けるのが原子散乱因子(中性子の場合は散乱長と呼ばれる)である。電磁波であるX線の原子による散乱は、電子との電磁相互作用に起因する。このため原子散乱因子は原子番号にほぼ比例しては大きくなる。従って、原子番号が1番の水素による散乱は小さく、X線回折で水素を観測することは困難である。これに対して、電荷をもたない中性子は核力を通じて原子核と相互作用するため、散乱長は原子核の電荷(原

子番号)とは無関係である。水素は比較的大きな散乱長を持つため、中性子回折を利用すると水素の構造解析が可能になる。

原子とクーロン力で相互作用する電子と比較すると、X線の物質に対する透過能は大きい。中性子線の透過能はX線よりさらに3桁ほど大きいため、測定のためには比較的多くの試料が必要となり、さらに表面・界面や薄膜を調べるのは困難である。一方で、中性子は弾性散乱だけではなく非弾性散乱も起こすため、非弾性散乱スペクトルを解析することで、水素や格子の振動状態を解析することが可能となる。

3. 研究例

(1) 金属水素化物の構造と物性

金属水素化物の表面近傍やナノ粒子において、バルクとは異なる水素の構造が実現し、それによる新たな電子物性発現や水素拡散特性の可能性が期待される。さらに表面を修飾することで、物性や水素の吸放出特性を制御することが期待されている。例えば、パラジウム中では水素はOサイトを占有するが、ナノ粒子の表面付近ではTサイトを占有することが中性子散乱により示されている⁽⁵⁾。準安定な金属水素化物や、表面を修飾した系を作製し、その詳細な構造を解析し新規物性との相関を明らかにすることが、課題となっている。

パラジウム表面に単原子層以下の量の金を蒸着し、核反応法を用いてパラジウム中への水素の吸蔵を確認するとともに、水素吸収効率を評価したところ、金蒸着により吸収が促進され、金の被覆率が0.4原子層付近で40倍になることが判明した⁽⁶⁾。理論計算により表面近傍での水素の拡散障壁を見積ると、金の存在により表面への水素吸着が不安定化し、それとともに内部への拡散障壁が低下することが示された。気相の水素ガスと接するパラジウム中への水素の吸蔵は、熱的な拡散によって生じる。一方、水素をイオン化して加速すると、エネルギーの高い水素を供給することができ、準安定な水素化物の形成が期待される。図4は、500 eVの水素イオンを6 Kに冷却したパラジウム薄膜に照射したときの抵抗変化と熱脱離スペクトルを測定した結果である⁽⁷⁾。水素イオン照射により抵抗が増加し、その後加熱すると~80 Kと~150 Kで抵抗の減少が見られた。熱脱離スペクトルには~150 Kに水素の脱離が見られることから、後者の変化はパラジウムからの水素の脱離に起因することがわかる。これに対して、前者は水素の脱離を伴わないため、水素が準安定な位置から安定な位置へ移動することに伴う変化であることがわかる。この抵抗変化の同位体依存性と温度依存性から、低温では水素がトンネル効果によって拡散することが明らかとなった。パラジウム薄膜中の水素のサイトとダイナミクスを明らかにすべく、チャネリング核反応実験と中性子非弾性散乱による振動状態解析を行っている。

種々の基板上にチタン水素化物薄膜を作製し、その水素濃度を核反応法によって定量したところ、水素濃度に依存してホール係数の符号が変化することが観測された⁽⁸⁾。詳細な理

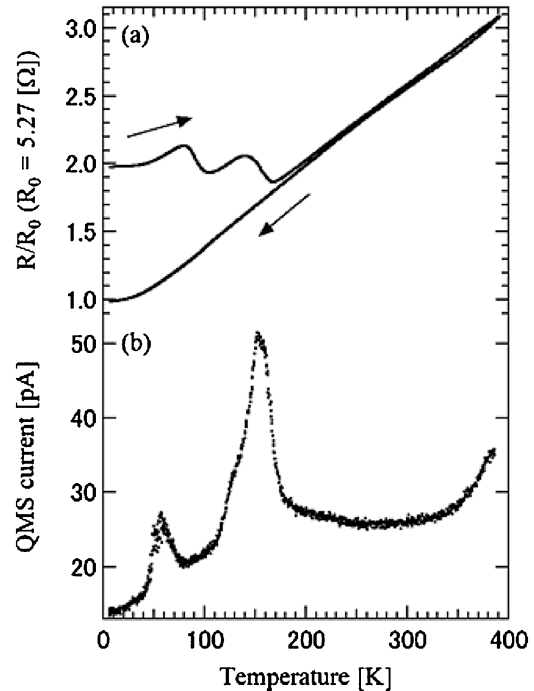


図4 (a) Pd 薄膜を6 Kに冷却し、500 eVの水素イオンを照射したのち昇温した時の、(a)抵抗と(b) H₂の脱離強度、の温度依存性⁽⁷⁾。

論計算を行ったところ、水素濃度により格子定数に変化し、これに伴いフェルミ面の形状が変化することでホール係数の符号が変わることが明らかとなった。このことは、水素により電子物性を制御できることを示している。

(2) 水素による金属酸化物の電子物性制御

金属酸化物は、伝導性、磁性、光物性など様々な興味深い物性を示す。金属酸化物に水素を導入すると、これらの物性が大きく変化することがあり、水素による新規物性発現と制御の観点から注目を集めている。

二酸化チタンはバンドギャップが~3 eVの絶縁体で、水素が導入されると電子が供与される。近年は、水素処理を行うことで、可視光に対する光触媒活性を示すことで注目を集めている⁽⁹⁾。供与された電子がどのような電子状態を取るかは、電子-格子相互作用と電子間相互作用によって決まる⁽¹⁰⁾。電子-格子相互作用が弱い場合、電子は伝導体を占有し系は金属となる。しかし、電子-格子相互作用が強く大きな原子変位が生じると、ポーラロンを形成しバンドギャップ中に局在準位が形成される。2個の電子が存在する場合には、電子間相互作用によって、スピン1重項となる場合と3重項となる場合が考えられ、磁性に影響する。TiO₂には、結晶多型があり、ルチル型とアナターゼ型が存在する。これら2種類の構造のTiO₂の表面に水素を吸着させたとすると、ルチル型表面ではギャップ中に状態が形成されるのに対して、アナターゼ型表面ではギャップ中に状態が形成されない⁽¹¹⁾。このことから、ルチル型ではスモールポーラロンが形成されるのに対して、アナターゼ型では形成されないと考

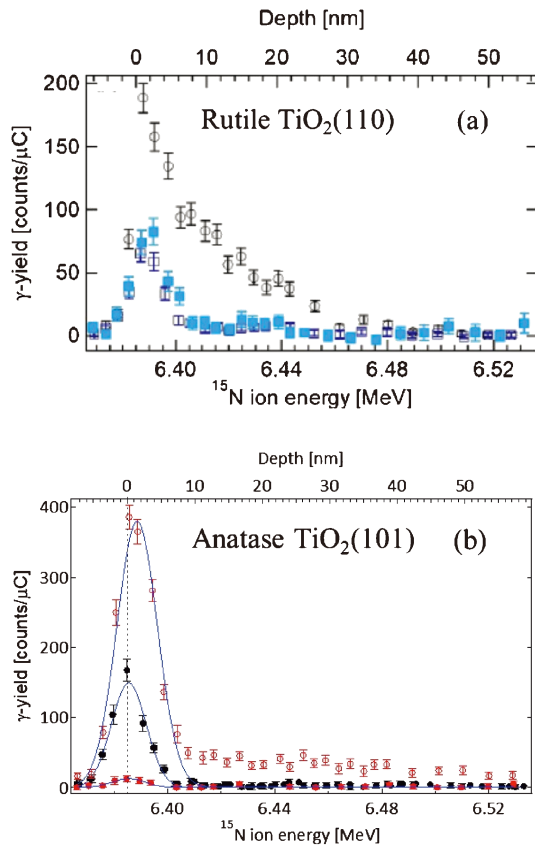


図5 単結晶 TiO₂に500 eVの水素イオンを照射したのち核反応法により測定した水素の深さ分布。(a)ルチル型TiO₂(110). 300 Kで照射(白丸)したのち, 673 Kに昇温(青四角), さらに酸素曝露したもの(白四角)⁽¹²⁾. (b)アナターゼ型TiO₂(101). 300 Kで照射(黒丸)したのち, 673 Kに昇温したもの(赤丸). 200 Kで照射したもの(白丸)⁽¹³⁾. (オンラインカラー)

えられる. 続いて, これらの試料に500 eVの水素イオンを照射したときの, 水素の深さ分布を図5に示す⁽¹²⁾⁽¹³⁾. ルチル型TiO₂では, 水素が30 nm程度の深さまで侵入しておりその平均濃度は5%程度であることがわかる. これに対してアナターゼ型では, 300 Kでは水素が表面近傍に蓄積されることはなく, 200 Kで50 nm程度の深さまで拡散する様子が観測された. このことは, ルチル型に比べてアナターゼ型で水素の拡散が早いことを示している. このとき, 光電子分光で電子状態を調べると, 両者とも電子ドーピングに伴う下方のバンドベンディングが見られ, またスモールポーラロンに相当するギャップ中準位も観測されることがわかった.

TiO₂とは異なり, 金属的な伝導を示す金属酸化物に水素を導入すると, 金属から絶縁体に転移する場合があります. 顕著な例として, ペロブスカイト型のニッケル酸化物があるが, 水素量と伝導性との相関は明らかではなく, 現在その詳細を明らかにすべく研究に取り組んでいる.

太陽電池は, 光励起で生成する電子とホールを効率よく分離することが求められ, キャリアー選択的ヘテロ界面が注目を集めている. 酸化チタンとSi基板とでヘテロ界面を作成すると, 電子選択的な接合が形成される一方で, 界面でのキ

ャリアー再結合が課題となっている. 水素プラズマ処理を行うことで, キャリアー寿命が伸長し, また核反応法で界面水素量を定量すると, 界面水素量の増大を示唆する結果が得られた⁽¹⁴⁾. 水素により界面欠陥準位が不活性化されたと考えられる.

4. まとめ

変幻自在な水素の有様を実験的に観測することは, 水素科学における長年の課題である. 核反応法や中性子散乱, X線回折をはじめ, 様々な手法の進展により, 水素の姿が少しずつ明らかになりつつあるが, 必ずしも十分ではない. チャネリング核反応法やオペランド中性子散乱, さらにコヒーレントX線回折イメージング法など, 新たな実験手法を開発しながら, 研究に取り組んでいる.

本稿を書くにあたり, ご協力いただいた本研究グループの
 大友季哉, 町田晃彦はじめ, 共同研究者の皆さまに感謝する.

文 献

- (1) M. Wilde and K. Fukutani: Surf. Sci. Rep., **69**(2014), 196–295.
- (2) T. Ohomo, K. Ikeda and T. Honda: J. Phys. Soc. Jpn., **89**(2020), 051001.
- (3) M. Kofu and O. Yamamuro: J. Phys. Soc. Jpn., **89**(2020), 051002.
- (4) T. U. Ito, W. Higemoto and K. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn., **89**(2020), 051007.
- (5) H. Akiba, M. Kofu, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Ikeda, T. Otomo and O. Yamamuro: J. Am. Chem. Soc., **138**(2016), 10238–10243.
- (6) K. Namba, S. Ogura, S. Ohno, W. Di, K. Kato, M. Wilde, I. Pletikovic, P. Pervan, M. Milun and K. Fukutani: Proc. Natl. Acad. Sci. USA (PNAS), **115**(2018), 7896–7900.
- (7) T. Ozawa, R. Shimizu, S. Ogura, T. Hitosugi and K. Fukutani: J. Vac. Surf. Sci., **62**(2019), 492–497.
- (8) R. Shimizu, Y. Sasahara, I. Hamada, H. Oguchi, S. Ogura, T. Shirasawa, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Orimo, K. Fukutani and T. Hitosugi: Phys. Rev. Res., **2**(2020), 33467.
- (9) X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu and S. S. Mao: Science, **331**(2011), 746–750.
- (10) 福谷克之, 小倉正平: 固体物理, **53**(2018), 661–671.
- (11) K. Fukada, M. Matsumoto, K. Takeyasu, S. Ogura and K. Fukutani: J. Phys. Soc. Jpn., **84**(2015), 064716.
- (12) Y. Ohashi, N. Nagatsuka, S. Ogura and K. Fukutani: J. Phys. Chem. C, **123**(2019), 10319–10324.
- (13) N. Nagatsuka, M. Wilde and K. Fukutani: J. Chem. Phys., **152**(2020), 074708.
- (14) S. Miyagawa, K. Gotoh, S. Ogura, M. Wilde, Y. Kurokawa, K. Fukutani and N. Usami: J. Vac. Sci. Technol. A, **38**(2020), 022410.



福谷克之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1990年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
 1990年 東京大学物性研究所助手
 1996年 東京大学生産技術研究所助教授
 2006年– 現職
 2018年– 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター グループリーダー兼務
 専門分野: 表面界面物性
 ◎表面での対称性低下に伴う新規物性開拓や水素の表面ダイナミクスの研究に従事.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★