ランタン膜の水素化・脱水素化に伴う構造変化

前田 幹雄^{1,*} 越後谷 淳一² 山口 明²

¹岩手大学大学院工学研究科物質工学専攻

²岩手大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 9 (2004), pp. 776-780

© 2004 The Japan Institute of Metals

The Structural Change of Lanthanum Thin Films by Hydrogenation and Dehydrogenation

Mikio Maeda^{1,*}, Jun-ichi Echigoya² and Akira Yamaguchi²

¹Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

Structural change in hydrogenation and dehydrogenation processes of La films was investigated. La/Pd films were produced at substrate temperatures of 300 K–573 K on a SiO₂ substrate using magnetron-sputtering equipment. La/Pd films were hydrogenated under a pressure of 1.0×10^5 Pa in a vacuum chamber. Phase transition from La to LaH_x ($2 < x < 3$) by hydrogenation resulted in a 6- to 10-fold increase of resistivity. Hydrogenation and dehydrogenation readily occurred near room temperature for La/Pd films. The ratio of the growth direction of [0001] to [10 $\bar{1}$ 0] changed with substrate temperature in the as sputtered La films. When the growth direction of La film was [10 $\bar{1}$ 0], the rate of hydrogenation became slow in comparison with that of [0001]. The direction of the La films changed to the [111] direction of LaH_x after hydrogenation, though the initial directions of La films were [0001] and [10 $\bar{1}$ 0]. The processes of hydrogenation and dehydrogenation may affect oxygen which remains inside the La films. In dehydrogenation at room temperature, LaH_x ($2 < x < 3$) was transformed to LaH₂, but not to La.

(Received April 22, 2004; Accepted July 6, 2004)

Keywords: rare-earth, thin-film, lanthanum, LaH_x, sputtering, hydrogenation, electron spectroscopy for chemical analysis, phase transition

1. 緒 言

1996年, HuibertsらはYやLaの薄膜は水素化-脱水素化によって可逆的に金属-半導体遷移を起こし, それに伴い可視光域での光透過率が変化することを示した¹⁻³⁾. この希土類金属を薄膜にする方法は, 水素と希土類金属が反応して構造変化が起きても粉末化することが無く, また反応速度が速いなどの利点があり各種センサーへの応用が考えられる.

Yでは水素化が進行することにより α 相(YH_x: $0 \leq x < 0.21$: hcp), $\alpha + \beta$ 相(YH_x: $0.21 \leq x < 1.83$), β 相(YH_x: $1.83 \leq x < 2.09$: fluorite fcc), $\beta + \gamma$ 相(YH_x: $2.09 \leq x < 2.85$)そして γ 相(YH_x: $2.85 \leq x < 3$: hcp)と呼ばれる水素化物相に連続的に相変態を起こす. $\alpha + \beta$ 相から β 相($x \geq 1.83$)へと相変態が進行すると, 電気抵抗は増加し, γ 相($x \geq 2.85$)で電気抵抗はほぼ一定となると同時に可視光域における光透過率の劇的な変化が観察され, それまで金属色をして光を吸収していた状態から黄色をした透明なものに変化する^{4,7,8)}. この電気抵抗の大きな変化が起こる現象は金属-半導体遷移に起因している. しかし通常の水素1気圧下ではYH_xは $x = 2.85$ までの水素化物しか形成されない^{3,8,9)}. 化学量論比が成り立つYH_x($x = 3$)となるためには数百気圧のきわめて高い圧力が必

要である³⁾.

LaもYと同様に水素化が進行するにしたがい, α 相(LaH_x: $0 \leq x < 0.01$: hcp), $\alpha + \beta$ 相(LaH_x: $0.01 \leq x < 2$)そして β 相(LaH_x: $2 \leq x < 2.85$: fluorite fcc)と相変態が起きる. LaH_xは $x = 2$ からCaF₂構造となる. さらに水素がLaに導入されると, 八面体位置に水素が配置する構造となりBiF₃構造となる. LaH_xの x の値が増加するにしたがい(LaH_x: $2 < x < 3$)格子定数は小さくなり(LaH_{2.0}: $a = 0.566$ nm, LaH_{2.39~2.5}: $a = 0.563$ nm, LaH₃: $a = 0.560$ nm), $x = 2.85$ 付近で金属-半導体遷移が起こる^{5,6)}. それに伴い可視光域での光透過率が変化し, LaH_x($x = 2.85$)では赤みがあった透明な状態になる^{4,9,10)}. これら希土類金属が持つ特有な現象は物理的にも興味をもたれ, この水素に対する反応を利用することによる水素センサーへの応用が考えられる. しかし希土類金属薄膜の構造と水素の吸収・放出過程の関係はこれまで良く知られていない. また, LaからLaH_xへと相変態においてLaの結晶方位があたえる相変化の速度についても知られていない.

そこで本研究ではスパッタリング法により作製したLa薄膜を用いて水素吸収・放出過程について研究を行った. La薄膜作製時の基板温度を変化させることにより起こる成長組織の変化とそれに伴う水素吸収・放出過程への影響を調べることを目的とする.

* 岩手大学大学院生(Graduate Student, Iwate University)

2. 研究方法

La 薄膜は高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて作製した。スパッタリングを行う前の真空チャンバーの初期真空度は 3.0×10^{-5} Pa であった。La 膜と石英ガラス基板の剥離を防ぐため、スパッタリングガス圧力を調節して La 膜を作製した。La のスパッタリングには直径 50 mm、純度 99.99% の La ターゲットを使用した。石英ガラス基板上に La を 300 nm 蒸着させた。希土類金属膜の酸化を防ぐ保護膜および水素を水素イオンと電子に乖離させる触媒として Pd を 20 nm の厚さで La 膜上に蒸着した。Pd のスパッタリングには直径 50 mm、純度 99.99% の Pd ターゲットを使用した。スパッタリング出力は La, Pd とも 50 W とした。La 膜を蒸着させる際に赤外線ランプヒーターを使用し、基板温度を 300 K, 373 K, 473 K, 573 K と変化させた。La と Pd の合金化を防ぐ為、La 膜を 320 K まで冷却後、その上に Pd を蒸着した。以下この膜を La/Pd 膜と表記する。作製した La/Pd 膜は他の容器に移して 1.0×10^2 Pa の圧力まで真空にした後、 1.0×10^5 Pa の水素ガス中で室温において水素化した。その過程で四探針法を用いた電気抵抗率測定を行った。水素化した後、再び 1.0×10^2 Pa の圧力まで真空にすることにより脱水素化過程についても電気抵抗率測定を行った。室温において再び水素化を行い電気抵抗率が一定になったことを確認し、試料を容器から取り出した。この試料について 170 K から 323 K までの温度範囲で電気抵抗率測定を行い、電気抵抗率の温度依存性を調べた。また水素化前後の試料について JASCO 製 V-570DS を使用し光透過率測定、MacScience 製 M03XHF22 を使用し X 線回折測定、UL-VAC-PHI 製 ESCA5600CIM 使用し X 線光電子分光測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に基板温度をそれぞれ 300 K, 373 K, 473 K, 573 K に保ってスパッタリングを行った場合の La/Pd 膜の X 線回折パターンを示す。いずれの基板温度においても La (100)・(002) および Pd(111) の反射が観察された。基板温

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of La/Pd films deposited on substrates at temperatures of 300 K, 373 K, 473 K and 573 K.

度 300 K の試料では La(002) の反射が強く現れていた。基板温度を 373 K にした試料では、La(002) の反射に比べ La(100) の反射が強く現れた。基板温度 473 K の試料も同様であった。基板温度 573 K 度の試料においては基板温度 473 K 以下の試料に比べて異なる新たなピークが現れた。この新たなピークは $\text{La}_2\text{O}_3(110)$ のピークであった。どの基板温度においても強度の弱い La(101) の反射が現れた。以上の結果から基板温度により La 膜は $[10\bar{1}0]$ あるいは $[0001]$ 方向に優先方位を持って成長していることがわかった。573 K 以上の試料では酸化物が生成されることから 573 K の試料は使用しないこととした。

Fig. 2 に基板温度 300 K, 373 K そして 473 K の La/Pd 膜を 1.0×10^5 Pa の水素ガス雰囲気中で水素化したときの電気抵抗率の時間変化を示す。水素を導入し始めた時間を 0 とした。いずれの試料においても水素を導入することにより電気抵抗率が増加し、時間が経つにつれ一定になった。電気抵抗率は水素化前の値と比較し、6~10 倍増加した。基板温度 300 K の試料は、水素を導入すると同時に急激な電気抵抗率の増加が見られた。基板温度 373 K の試料は電気抵抗率の時間変化が緩やかであった。基板温度 473 K の試料は基板温度 373 K の場合と比べ電気抵抗率が一定になるまでの時間が短縮していた。

Fig. 3 に $\text{LaH}_x (x \geq 2)$ /Pd 膜の広範囲 X 線回折パターンを示す。いずれも試料とも水素化が完了したことを電気抵抗率から確認し、容器から試料を取り出した。取り出した試料をすぐに液体窒素を使用して冷却し水素の放出を防ぎながら X 線回折測定を行った。どの基板温度の試料においても La (100)・(002) の反射が消え、 $\text{LaH}_2(111)$ の反射が強く現れた。しかし $\text{LaH}_2(111)$ と $\text{LaH}_x(111) (2 < x < 3)$ のピークが出現する角度が $27 \sim 27.5$ 度付近と非常に近いために重なっていると考えられる。基板温度 300 K, 473 K の試料では $\text{LaH}_2(200)$ の反射も非常に弱い観察された。このことは水素化前の La 結晶の優先方位が $[10\bar{1}0]$, $[0001]$ 方位でも、水素化後の La 水素化物の大部分は $[111]$ 方向になっていることを示している。

Fig. 4 に Fig. 1 から求められる La(100) + (002) に対する La(002) の反射強度比を示す。Fig. 2 の結果から水素化に伴って非常に早い電気抵抗率の変化を示す基板温度 300 K の

Fig. 2 Resistivity change during hydrogen loading ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^5$ Pa) of a La/Pd film at room temperature as a function of time.

試料では La 膜において La(002) は約 75% 占めていた。また非常に緩やかな電気抵抗率の変化を示す基板温度 373 K の試料では La 膜で La(002) が占める割合は約 25% である。La は水素化に伴い hcp 構造から蛍石型構造に変態する。La 膜から LaH_x ($x=2$) へと相変態が起きる際に格子の膨張が起きる。[0001] の成長方位をとる La 膜が、水素化によって LaH_x ($2 \leq x < 3$) の [111] に変態した場合、La 膜はそれぞれの格子定数から膜の垂直方向に 7.8%、面内方向に 6.8% 膨張することが計算できる。薄膜では膜の垂直方向に拘束力が働かずこの方向には膨張が起りやすいと考えられることから、La[0001] から LaH_x [111] への変態は速やかに起こると考えられる。一方 La 膜が [10 $\bar{1}$ 0] の成長方位をとる場合、La[0001] が面に平行にあるため、もしその方位のまま変態したとすると変態に伴う歪が膜内部に蓄積される。このことを避けるために La から LaH_x への変態に伴って方位の回転が起こると考えられる。このことから La 膜が [0001] の成長方位をとる場合に比べ、La 膜が [10 $\bar{1}$ 0] の成長方位をとる場合は、 LaH_x ($x=2$) が生成する時間が長くなると考えられる。以上の結果より Fig. 2 において電気抵抗値の増加の振る舞いが異なっているのは、La 膜の成長方位によるものであると考えることができる。

Fig. 5 に水素化の進行に伴う La 膜の構造変化を調べるために X 線の照射角度を 26~30 度の間で測定を行った X 線回

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of LaH_x ($2 < x < 3$)/Pd films formed by hydrogen loading of La/Pd films. Temperatures of 300 K, 373 K and 473 K indicated the substrate temperatures during La deposition.

Fig. 4 Substrate temperature dependence of diffraction intensity ratio of La(002), showing the preferred orientation of La films.

折パターンを示す。非常に緩やかな電気抵抗率の変化を示す基板温度 373 K の試料を使用し、Fig. 2 に示す①、②そして③の水素化に対応する時間で測定を行った。測定を行う際に、Si の粉末を使用し較正を行った。今回の X 線回折パターンではスムージング→BG 除去→ $\text{K}\alpha 2$ 除去とデータ処理を行っている。この図から①→②→③と水素化が進行することにより La(100) の反射が減少し、 LaH_x ($0 < x \leq 3$) の反射が増加していることがわかる。①では La(100) と LaH_2 (111) の反射が現れている。②では①と比べ LaH_2 (111) の反射が大きくなっている。③では La(100) の反射が消え LaH_x ($x > 2$) を示す反射が増加している。①→②→③と水素化過程が進行することにより反射が現れる角度が高角度側にシフトしていることがわかる。これは LaH_2 の CaF_2 構造の八面体位置に水素が導入されると、 LaH_x ($2 \leq x < 3$) は BiF_3 構造となり、格子定数が小さくなることを示している。La 膜における水素化過程を X 線回折測定により追跡した例はこれまでに無く、本実験が初めてである。

Fig. 6 に La/Pd 膜を水素化し、直ちに液体窒素中に入れた後、173 K~340 K の間で昇温・降温を行った時の電気抵抗率の変化を示す。Fig. 6(a) は基板温度：300 K、Fig. 6(b) は基板温度：373 K、Fig. 6(c) は基板温度：473 K の試料を表している。どの試料においても La/Pd 膜の電気抵抗率は温度が高くなるに従い増加し、金属的な振る舞いを示した。この振る舞いは酸化保護膜として用いている Pd の電気伝導性によると考えられる。すなわち Pd 膜の電気抵抗率は LaH_x ($2 \leq x < 3$) 膜に比べ低い為、Pd 膜の金属的な電気抵抗特性が強く現れることに起因する。Fig. 6(a)、Fig. 6(b)、Fig. 6(c) のグラフで示した I 点で電気抵抗は急激に減少した。これと同時に基板温度 300 K の試料は透明から鏡面に変化した。これは I 点の温度で LaH_x の格子内部から水素が放出されたためと考えられる。しかし基板温度 373 K、473 K の試料については電気抵抗率の減少は見られたが光を透過した。以上の結果から基板温度に関係なく脱水素化反応が室温付近で容易に起こるが、基板温度 373 K、473 K の試料は基板温度 300 K の試料と比べ LaH_x の内部からの水素の放出量が少ない。Fig. 6 の(a)、(b)、(c) のグラフに記載してある I と II の点において X 線回折測定を行った結果を Fig. 7

Fig. 5 X-ray diffraction pattern during hydrogen loading ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^5$ Pa) for a La/Pd film at room temperature in ①, ② and ③ in Fig. 3. The substrate temperature of this sample was 373 K.

に示す。

Fig. 7(a)は基板温度 300 K, (b)は基板温度 373 K の試料である。X 線回折測定は Fig. 5 に示す同様の方法で行った。またピークの強度を補正するため保護膜として使用している Pd の強度を基準として強度較正を行った。Fig. 7(a)の基板温度 300 K の試料においては、水素化直後の I 点で LaH_x ($2 \leq x < 3$) を示す高角度側に X 線反射の強度が分布している。しかし脱水素化が完了した II 点の強度分布は LaH_2 (111) である。室温で 1 気圧下による脱水素化では、 LaH_x ($2 < x < 3$) から LaH_2 までの相変態が起こり、La までは戻らないことがわかる。このことから LaH_x が生成することにより起こる光透過率の変化と電気抵抗率の変化は LaH_2 と LaH_x ($x > 2$) の存在する量に関係することがわかる。Fig. 7(b)の基板温度 373 K の試料では基板温度 300 K の試料と比べ、I, II 点での LaH_x ($x > 2$) から LaH_2 への変化がわずかであった。基板温度 473 K 試料も同様であった。

Fig. 8 に I と II の点での 360~800 nm の波長の範囲での

Fig. 6 Temperature dependence of resistivity of LaH_x/Pd films formed by hydrogen loading of La/Pd films. The substrate temperature during La deposition (a) 300 K, (b) 373 K and (c) 473 K.

光透過率測定の結果を示す。Fig. 8(a)が基板温度 300 K の試料, Fig. 8(b)が基板温度 473 K の試料を用いた場合の結果である。基板温度 300 K の試料では透過率が II 点で I 点と比べると大きな低下を示している。基板温度 373 K の試

Fig. 7 X-ray diffraction patterns at I and II of Fig. 6. (a) substrate temperature 300 K. (b) substrate temperature: 373 K.

Fig. 8 Optical transmittance at I and II of Fig. 6. (a) substrate temperature 300 K. (b) substrate temperature: 373 K.

Fig. 9 X-ray photoelectron spectroscopy of La/Pd films deposited at the substrate temperature of 300 K, 373 K, and 473 K.

Fig. 10 Measurement of O1s peak in the position of the La3d_{5/2} peak using ESCA. The substrate temperature of this sample was 300 K, 373 K, and 473 K.

料では基板温度 300 K に比べ光透過率の低下は小さいことがわかる。基板温度 473 K の試料も基板温度 373 K の試料と同様な振る舞いを示した。これら I, II 点においての X 線回折測定および光透過率測定の結果より Fig. 6 の電気抵抗値の減少の幅は、水素の LaH_x ($x > 2$) からの放出量に関係すると考えることができる。すなわち試料作製時の基板温度が高くなるにつれて水素が抜けにくくなっているといえることができる。

Fig. 9 に基板温度を変化させた場合における La3d ピークの比較を示す。横軸は結合エネルギーを示している。今回の La のスペクトルは Pd のスペクトルを利用して較正を行っている。基板温度 300 K の試料では 3d_{5/2} のピークが 835.8 eV で現れている。基板温度 373 K, 473 K の試料では 3d_{5/2} のピークが高エネルギー側にシフトを起こしている。その差は約 0.75 eV であった。La が酸化物を生成すると 3d_{5/2} のピークは 832.0 eV 付近へとシフトすることが知られている。このことから Fig. 9 のシフトは酸化物の生成によることは考えられない。また Fig. 10 に Fig. 9 のスペクトルを測定した部分での酸素の 1s のピークを示す。この図から非常にわずかながら酸素が La 膜内部にあることが確認できる。Fig. 10 の結果、またその他の元素についての分析からも Fig. 9 の基板温度 373 K, 473 K ピークのシフトは、微量な

La 膜に存在する酸素によるものであると考えられる。この微量の酸素が La 内部に存在することにより、

- (1) La 内部に本来水素が入る位置の所に酸素が存在する。
- (2) 水素が La 内部に入ってきた際に水素が本来入らなければならないところに水素が入ることができない。
- (3) 水素が La 内部から排出される際に、酸素が存在するために酸素が無い場合に比べ、水素が抜ける反応が起こりにくくなる。

このためそれぞれの試料を水素化させた際の抵抗値の最大値が異なる結果となると考えられる。また基板温度 300 K の試料に比べ基板温度 373 K, 473 K の試料は水素が抜けにくくなると考えられる。

4. 結 論

La/Pd 膜は室温、1 気圧下で容易に水素化・脱水素化が起きることがわかった。水素化により La から LaH_x ($2 < x < 3$) まで相変態が起こり、電気抵抗率は 6~10 倍増加した。室温で真空による脱水素化では LaH_x ($2 < x < 3$) から LaH₂ までの相変態が起こり、La までは戻らなかった。La/Pd 膜の成長面は La(100) および La(002) で基板温度がよりその比が変化した。La 膜の成長方位で [10 $\bar{1}$ 0] が多い La/Pd 膜では、[0001] が多い La/Pd 膜より水素化による電気抵抗率の変化が一定になるまでの時間が遅くなることがわかった。水素化後の LaH_x ($2 \leq x < 3$)/Pd 膜の結晶方位は、水素化前の La/Pd 膜の結晶方位に依存することなく [111] となった。これは水素化に伴う膜内部の歪を小さくする為と考えられる。La/Pd 膜内部に酸素が残留すると水素化・脱水素化特性に影響を与えるということがわかった。

光透過率装置、ESCA を使用させていただいた岩手大学工学部応用科学科成田研究室および岩手大学地域共同研究センターに感謝いたします。

文 献

- 1) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman: *Nature (London)* **380**(1996) 231.
- 2) J. N. Huiberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjörvarsson, S. Olafsson and Y. S. Cho: *J. Alloys Compd.* **239**(1996) 158.
- 3) R. Griessen, J. N. Huiberts, M. Kremers, A. T. M. van Gogh, N. J. Koeman, J. P. Dekker and P. H. L. Notten: *J. Alloys Compd.* **253-254**(1997) 44.
- 4) D. G. Nagengast, J. W. J. Kerssemakers, A. T. M. van Gogh, B. Dam and R. Griessen: *Appl. Phys. Lett.* **1724**(12)(1999) 75.
- 5) A. Rossi: *Nature* **174**(1934) 133.
- 6) C. G. Titcomb, A. K. Cheetham and B. E. F. Fender: *J. Phys. C. Solid State Phys.* **2409-2416**(1978) 7.
- 7) G. G. Libowitz and A. J. Maeland: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth* **299**(1979) 4.
- 8) H. Muller and P. Knappe: *ibid* **87**(1982) 59.
- 9) C. E. Holley, Jr., R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler and W. H. Zachariasen: *J. Phys. Chem.* **59**(1955) 1226.
- 10) M. Gupta: *The Electronic Structure of Complex Systems*, NATO ASI Series B, ed. By P. Phariseau, W. M. Temmerman, (Plenum Press, New York, 1983) Vol. 133, p. 243.