

新規ユウロピウム酸水素化物 EuVO_2H における
 圧力下での異方的格子圧縮の解明
 Elucidation of the anisotropic lattice shrinkage of a novel europium
 oxyhydride EuVO_2H under high pressure

難波杜人¹, 高津浩^{1,*}, 柴崎裕樹², 村山寛太郎¹, 陰山洋¹
¹京都大学, 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光
 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
 Morito NAMBA¹, Hiroshi TAKATSU^{1,*}, Yuki SHIBAZAKI²,
 Kantaro MURAYAMA¹ and Hiroshi KAGEYAMA¹
¹Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan
²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
 High Energy Accelerator Research Organization,
 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

酸化物中の水素は、通常、正電荷のプロトン (H^+) として存在するが、近年、負電荷のヒドリド (H^-) を含む酸化物(酸水素化物)が合成され、新たな注目を集めている[1]。例えば、 H^- の高い活性能や強い塩基性は、安定な酸化物だけでは見られなかった触媒活性[2]や、電子特性[3]、クロミック特性[4]など有望な機能の源になることが明らかになりつつある[1]。また、 H^- 特有の「サイズ柔軟性」も見出され、圧力下における新規多形構造の探索[5]や、新しい電子構造の開拓に注目が集まっている[6]。しかし、ヒドリドを含む酸化物の合成は途に就いたばかりで未だ物質数も少なく、その化学的・物理的な機能特性は十分に開拓できていない。

我々は、この流れの中で EuH 層と VO_2 層が交互に積層した EuVO_2H という新規層状酸水素化物の開発に成功し(図1)、さらに同物質の薄膜合成に成功した。そして、薄膜特有の基板応力の影響が EuVO_2H に興味深い現象を引き起こすことを見出した。例えば、膜厚を変えて EuVO_2H に加わる基板応力を変化させると(1)強磁性転移温度が大幅に変化すること、(2)通常では理解できない体積減少が起きること、(3)応力下の試料ではモット絶縁体状態から金属化が起きることを見出した。特に、基板応力下の体積減少は、面内への圧縮応力にもかかわらず面間方向も大きく縮むという薄膜合成の常識では考えられない異常な現象であることが分かった。

これまでに X 線吸収分光 (XAS, XANES) 測定から様々な膜厚の価数状態を調べたところ、膜厚が薄く EuVO_2H に加わる応力が大きくなるほど Eu は Eu^{2+} から Eu^{3+} の成分が多くなること、そして V は V^{3+} から V^{2+} の成分が多くなることを明らかにした。この

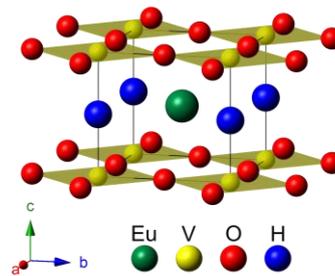


図1. EuVO_2H の結晶構造。EuH 水素層と VO_2 酸素層が交互に積層する、アニオン秩序型の構造をとる。空間群は $P4/mmm$ 。

ことは、基板応力下では、 Eu^{2+} から V^{3+} へのサイト間の電荷移動が起きていることを意味しており、一部の Eu^{2+} が Eu^{3+} へと変化していることを示唆している。

我々は上記のような EuVO_2H に見られる応力下の異常な現象は、基板応力や外部圧力で Eu イオンが 2 価から 3 価になることでイオン半径のサイズダウンが起きること、そして EuH 層のヒドリドに高い圧縮性があることが重要な役割を担っていると考えて研究に取り組んでおり、特に本研究では、この観点のもとに、高圧下の X 線回折 (XRD) 実験から EuVO_2H の価数変化やヒドリドのサイズ柔軟性に伴ってあらわれる異常な体積変化を明らかにすることを目的に実験を行った。本研究で対象とする物質は新物質であり、そこに現れる新現象を理解することは物質科学や物性物理の分野に大きなインパクトを与えることが期待できると考えた。

本研究では、ビームライン BL-18C において、圧力を系統的に変化させて行った実験により、高圧下でも薄膜と同じく格子定数が異方的に変化することを明らかにすることができた。すなわち、 EuVO_2H では、圧力下において価数転移とヒドリドのサイズ柔軟性の二つの性質が協奏的に働くことによって、異常な格子定数の圧力変化が起きることが明らかになった。ここで得た研究成果は論文としてまとめ、JACS 誌から出版された[7]。

2 実験・結果

実験に用いた EuVO_2H の粉末試料は、以下の方法で合成した。まず、前駆体の EuVO_3 を二段階の高温固相合成法で合成した。すなわち、 Eu_2O_3 と V_2O_5 を混ぜ合わせ、 800°C の温度下で 24 時間、空气中で反応させ、その後、得られた粉末試料を再度、よく混ぜ合わせてペレット状に成形し、2%水素のアルゴン/水素混合ガス中において 1200°C の温度下で 24 時間反応させた。ここで、 V_2O_5 は 5%程度過剰量に入れて試料の合成を行った。得られた試料は実験室の X 線回折 (XRD) 実験において単相試料を得られたことを確認した。

次に、 EuVO_3 の粉末試料を CaH_2 と混合してパイレックス管に封入し、電気炉で 550°C 、48h 反応させた。反応は合計 3 回施して、できるだけ均一に H が導入されるように工夫した。得られた試料には未反応の EuVO_3 と反応生成物の EuO が若干含まれていたが、XRD ピークは十分にピーク分離できている為、高圧下での格子定数の評価には大きな支障はないと考えた。

高圧下の XRD 実験は、ビームライン BL-18C にて行った。粉末試料をダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入して実験を行った。圧力媒体にはダフネオイル 7474 を用いた。

得られた XRD パターンの圧力変化を図 2 に示す。圧力が大きくなっていくに伴って、スペクトルも大きく変化することが観られた。一方、新たなピ

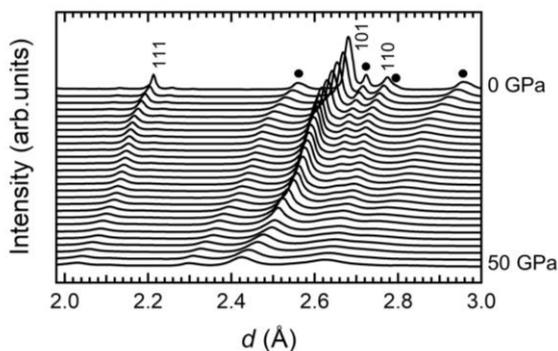


図 2: EuVO_2H の幾つかの圧力における XRD パターン。●は不純物(EuVO_3 , EuO)からの回折ピーク。

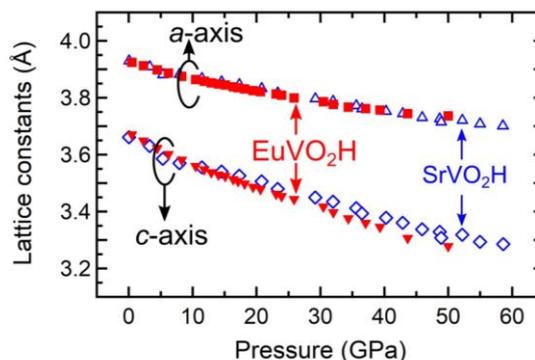


図 3: EuVO_2H と SrVO_2H の格子定数 a , c の圧力依存性。

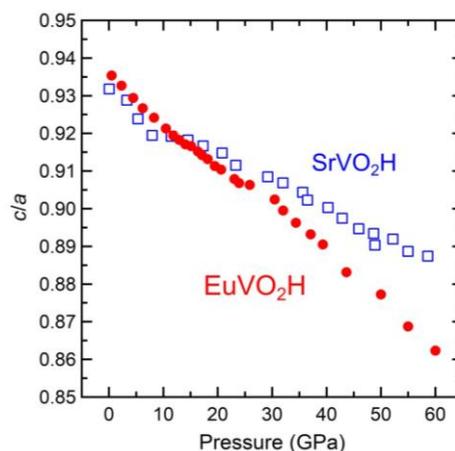


図 4: EuVO_2H と SrVO_2H の格子定数の異方性 (c/a 比) の圧力依存性。

ークの出現は無く、高圧下での構造相転移は無いことが確かめられた。

EuVO_2H の常圧下空間群 ($P4/mmm$) に基づく格子定数を算出し、圧力に対してプロットした(図 3)。その結果、圧力の印加に伴って a 軸および c 軸が大きく減少することが明らかになった。相補的に行った粉末試料を用いた高圧下での XAS 測定からは $P_c \sim 16$ GPa にて価数転移が起き、約 25%の Eu^{2+} が Eu^{3+} へと変化することを見出したが、この圧力領域において急激な格子定数の変化は観られなかった。一方、図 4 に示すように、格子定数の異方性 (c/a 比) の圧力変化をプロットし、同じ結晶構造をもつ SrVO_2H と比較したところ、 P_c の圧力領域において EuVO_2H の方が c/a 比の変化が顕著であることが分かった。よって、 EuVO_2H の異方的な格子定数の変化には、H-の圧力に対するサイズ柔軟性と共に、圧力誘起のサイト間電荷移動による Eu^{2+} の Eu^{3+} への変化が重要な役割を担っていることが浮き彫りとなった。これは図 1 に示されるアニオン秩序型構造が協奏効果を生んでいることを示唆しており、 EuH 層の「ソフトな」性質が重要な鍵因子であることを示唆している(図 5)。

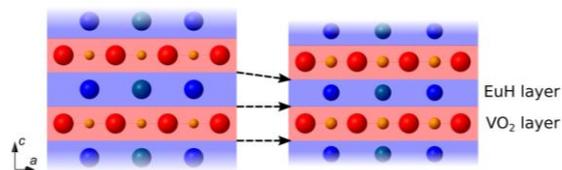


図 5: EuVO₂H における圧力下の異方的な格子圧縮の模式図。

Birch-Murnaghan の式を用いて、格子定数の圧力依存性から a 軸および c 軸の圧縮率 β は、それぞれ、 $\beta_a = 1.49(6) \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ および $\beta_c = 4.4(3) \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ となった。同じ結晶構造の SrVO₂H では、 $\beta_a = 1.47(4) \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ および $\beta_c = 3.7(2) \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ であり[6]、圧力下での a 軸長（面内方向）の挙動は EuVO₂H と SrVO₂H でほとんど変わらない一方で、 c 軸方向（面外方向）については EuVO₂H の方が圧縮され易い、つまり異方性が強いことが定量的に評価することができた。

以上の研究結果から、アニオン秩序型の新規酸水素化物 EuVO₂H は圧力下で格子定数の異方的な圧縮が起こることが明らかとなった。この異常な圧縮特性は、H⁻イオンが示す顕著なサイズの柔軟性と、サイト間の電荷移動が密接に関連している。具体的には、一部の Eu²⁺ がサイズの小さい Eu³⁺ に変化し、これが、サイズ柔軟な H⁻イオンと共に EuH 層の顕著な縮小を引き起こしている。ここで得た知見は、圧力応答性材料の理解を深め、将来の材料設計に貢献する可能性がある。

4 まとめ

本研究により、EuVO₂H において外部圧力や基板応力による異方的な格子定数の圧縮が観測することに成功した。この現象は、EuVO₂H が水素層と酸素層が交互に積層されたアニオン秩序型の層状構造をもつこと、圧力や応力に反応してサイト間の電荷移動が起こる性質があらわれること、そして、H⁻イオンが示す圧力に対する顕著なサイズの柔軟性が相互に作用する結果であることが浮き彫りとなった。これらのソフトな特性を持つ無機化合物の開発は、将来的に重要な研究分野となる可能性がある。よって、ここで得た知見を基にさらに研究を進め、新しい材料開発の方向性を探求することは重要な研究展開になると考えられる。

参考文献

- [1] H. Kageyama et al., Nat. Commun. **9**, 772/1-15 (2018).
- [2] Y. Kobayashi et al., J. Am. Chem. Soc. **139**, 18240-18246 (2017).
- [3] T. Yajima et al., J. Am. Chem. Soc. **134**, 8782-8785 (2012).
- [4] Y. Komatsu et al., Chem. Mater. **34**, 3616-3623 (2022).
- [5] T. Broux et al., J. Am. Chem. Soc. **141**, 8717-8720 (2019).

- [6] T. Yamamoto et al., Nat. Commun. **8**, 1217/1-7 (2017).
- [7] M. Namba, H. Takatsu,* H. Kageyama*, et al., J. Am. Chem. Soc. **145**, 21807-21816 (2023).

謝辞

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST「ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学 CO₂還元」(JPMJCR20R2)、日本学術振興会 先端研究拠点事業 (JPJSCCA20200004)、科学研究費補助金 (JP21K05227, JP22H04914)、学術変革領域研究 A「超秩序構造が創造する物性科学」(公募研究) (JP21H05561)、豊田理研スカラー、村田学術振興財団、宇部興産学術振興財団、中部電気利用基礎研究振興財団、京都技術科学センター、住友電工グループ社会貢献基金、大倉和親記念財団、徳山科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団の支援を受けました。また、科学技術振興機構(JST) 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業 (JPMJFS2123) の助成を受けました。

成果

1. M. Namba, H. Takatsu, H. Kageyama et al., J. Am. Chem. Soc. **145**, 21807-21816 (2023).
2. M. Namba, H. Takatsu, H. Kageyama et al., Chem. Mater. **36**, 3918 (2024).
3. H. Takatsu, M. Namba, T. Terashima, and H. Kageyama, J. Cryst. Growth **593**, 126752/1-5 (2022).
4. 高津 浩, 「水素複合化による新しいセラミックス材料の開発と新機能の探求」, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム「T10 水素化物の研究最前線～物質開発と機能の現状・課題・展望～」(上智大学), 2023 年 3 月 15 日
5. 高津 浩, 「圧力で拓く負電荷水素(ヒドリド)をふくむ新しい層状酸化物 ～新物質合成と新物性探求～」, SPring-8/SPRUC 地球惑星科学研究会および高圧物質科学研究会合同研究会(オンライン), 2023 年 2 月 27 日
6. 高津 浩, 「水素をつかった新しいセラミックス材料の開発と機能の探求」, KEK 物構研・ミュオン S 型課題/CIQuS 研究会「無機材料中の水素の存在状態と機能発現」(オンライン), 2022 年 11 月 14 日
7. 難波 杜人, 高津 浩, 村山 寛太郎, 柴崎 祐樹, 寺嶋 孝仁, 陰山 洋, 「高圧下における Eu_{1-x}Sr_xVO₂H の異方的格子圧縮」, 2022 年 第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会 (東北大学), 2022 年 9 月 20 日
8. 難波 杜人, 高津 浩, 三木田 梨歩, Li Haobo, 村山 寛太郎, 寺田 凌, 陰山 洋, 「酸水素化物 EuVO₂H における圧力誘起サイト間電荷移動」, 第 69 回 応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大), 2022 年 3 月 22 日

* takatsu@scl.kyoto-u.ac.jp