

酸水素化物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ における高圧下の異方的格子圧縮 Anisotropic lattice shrinkage of $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ 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

¹ Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

² Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization,

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

近年、負電荷のヒドリドイオン(H⁻)を含む新しいタイプの酸化物が開発され、広範な注目を集めている[1]。例えば、H⁻を導入した $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ は、アンモニア合成触媒として高い反応活性と新たな化学機能を示すことが見出されている[2-4]。また、H⁻の高い還元電位を利用したH⁻伝導体は、次世代電気化学デバイスへの応用が期待されている[5]。物理的特性においては、*trans*- VO_4H_2 構造が安定化されたアニオン秩序型の SrVO_2H において、異方的な結晶場の影響を受けることで、 $\text{V } 3d^2$ のハーフフィルド Mott 絶縁体状態を実現することが知られている[6-8]。また、 SrVO_2H は、強相関電子金属である SrVO_3 にH⁻を導入することで電子状態が劇的に変化するという側面もあり、興味深い。

SrVO_2H では、H⁻が圧力に対して顕著なサイズ柔軟性を示すことも見出されており[7]、H⁻のサイズ柔軟性が酸水素化物の結晶構造や電子状態に影響を及ぼす可能性は興味深い。

我々は最近、 SrVO_2H と同じ結晶構造で、EuH層と VO_2 層が交互に積層した構造をもつ EuVO_2H の粉末試料および薄膜試料の合成に成功し、同物質が外部圧力や基板応力により、 $P_c \sim 16 \text{ GPa}$ において Eu^{2+} イオンと V^{3+} イオン間で電荷移動が起きることを見出した。また、P型課題(2021P005)のマシントイムを得て行ったX線回折測定からは、 P_c の圧力近傍では格子定数が急激に変化することはないものの、 SrVO_2H と同じくH⁻のサイズ柔軟性を反映してc軸方向の方が大きく変化すること、さらに、 EuVO_2H では P_c 近傍から格子定数の異方性(c/a 比)が大きく変化することを見出した(図1)。これらのことは、圧力下における EuVO_2H の異常な格子定数変化は、H⁻のサイズ柔軟性と圧力誘起電荷移動の協奏的な効果で増強されていることを示唆している。また、興味深い点は、Euサイトに非磁性の Sr^{2+} を10%置換し

た試料では、意外にも、母体の EuVO_2H より格子定数が大きく縮み、ヒドリドの圧縮特性を増強しているような効果がある可能性が分かったことである。

そこで、本研究では、 EuVO_2H のEuサイトに Sr^{2+} を置換した粉末試料を合成し、高圧下X線回折実験から、圧力に対する系統的な変化を明らかにすることを目的に研究を行った。その結果、Srを20%まで置換した試料でも EuVO_2H よりもc軸方向の格子定数が大きく縮むことが分かった。また30%置換した試料になるとこの効果は消失することを観測した。一方、90%-Sr置換した試料で再度、大きく格子定数が圧力変化するようになった。90%-Sr置換した領域は、逆に10%-Eu置換した領域とも言える領域であり、微小な置換領域で格子定数が圧力に対してより柔軟に変化することが分かった。このような格子定数の異常な減少は、その起源はまだ不明であるが、もしかしたら、ランダムネスの導入とH⁻のサイズ柔軟性が関連した興味深い現象かもしれない。今後は他の元素との置換や、圧力下における価数変化を含め、より詳細な検討が必要と考えられる。本研究で得られた成果の一部は論文として発表した[9]。

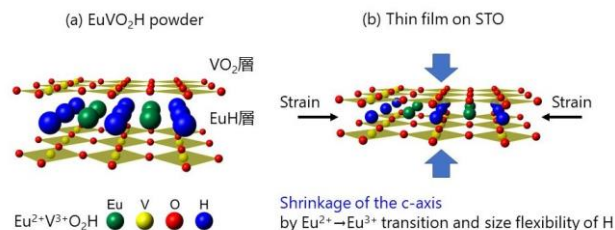


図1: EuVO_2H の結晶構造。(a) 粉末体と比較して、(b) 薄膜体では面内方向に二軸圧縮応力が印加されると面間方向にも縮んで体積が異常に減少することが分かっている。

2 実験・結果

実験に用いた試料は、以下の方法で合成した。まず、母相の $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ を固相反応法で合成した。 Eu_2O_3 、 SrCO_3 、 V_2O_5 を混ぜ合わせ、 800°C の温度下で 24 時間、空气中で反応させた。ここで、 V_2O_5 は 5% 程度過剰に入れて試料を合成した。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。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、粉末試料の $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ を CaH_2 とともに混合しパイレックス管に封入し、電気炉で 550°C 、48h 反応を 3 回施して $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.8, 0.9$) を合成した。本研究では、このうち $x = 0.8$ 以外の組成 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.9$) についてダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高圧 XRD 実験を KEK BL-18C にて行った。そして、得られた X 線回折のスペクトルから、圧力に対する格子定数の変化を算出し、高圧下での振る舞いを調べた。

圧力下の XRD 実験は、ビームライン BL-18C で行った。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。圧媒体にはダフネオイル 7474 を用いた。

図 2 に XRD パターンの圧力変化を示す。圧力に対して格子定数が徐々に変化していく様子がスペクトルの変化から分かった。圧力下で新しいピークの出現は無かった。これは前回の実験 (課題 2021P005) と同じ結果である。格子定数の変化をさらに定量的に評価するため、常圧下の EuVO_2H は $\text{P4}/\text{mmm}$ の空間群を仮定し、得られた各スペクトルから格子定数を算出した。そして、圧力に対してプロットした図が図 3 である。また、格子定数の異方性 c/a について圧力に対してプロットした図を図 4 に示す。

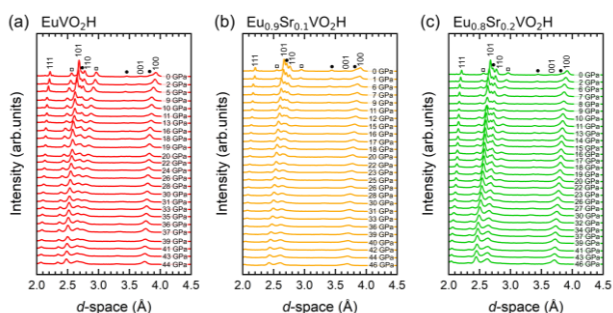


図 2 : (a) EuVO_2H および (b) Sr 置換体 $\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_2\text{H}$ 、(c) $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{VO}_2\text{H}$ の圧力に対する X 線回折パターンの変化。不純物として含まれる EuVO_3 、 EuO の回折ピークはそれぞれ丸、四角で示した。

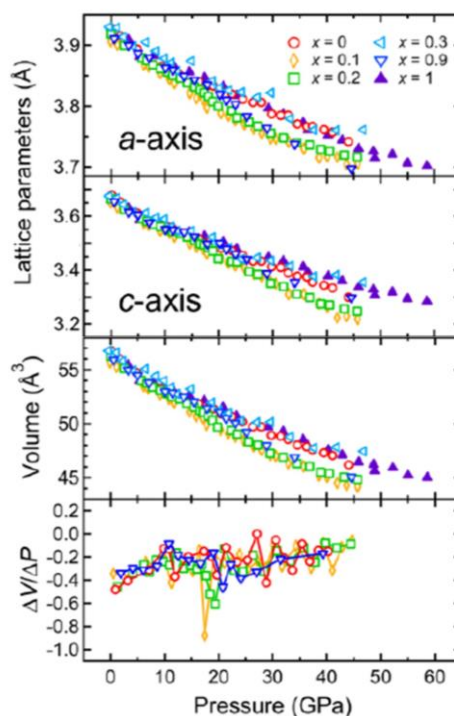


図 3: $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.9, 1.0$) の (a)格子定数 a 、(b) 格子定数 c 、(c) 格子体積、(d) 格子体積の変化率の圧力依存性

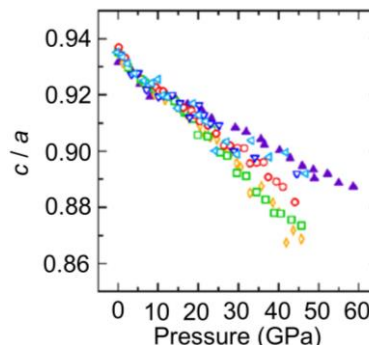


図 4: $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ の c/a の圧力依存性

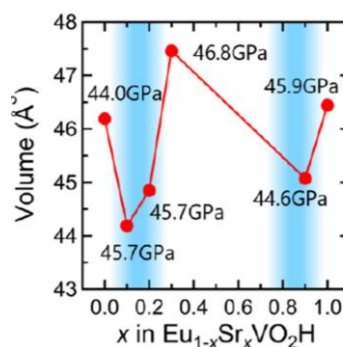


図 5: $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ における 45 GPa 付近の体積

興味深いことに、Srの固溶量が小さい領域 $x=0.1$, 0.2 ($\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_2\text{H}$, $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{VO}_2\text{H}$)および、過剰領域 $x=0.9$ ($\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{VO}_2\text{H}$)では、格子定数の圧力変化に、以下の二点の性質が現れることが分かった。すなわち、① EuVO_2H よりも c 軸が大きく圧縮され、より異方的な格子圧縮が実現すること、そして、② P_c 近傍において、より急激な体積減少が起きることが分かった。一方、 $x=0.3$ ($\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_2\text{H}$)の時は、大きな格子圧縮は消失し、 SrVO_2H や EuVO_2H と同様の振る舞いを示した。このことは、45 GPa 付近の体積を置換量に対してプロットした図 5 にも見て取れる。

以上に見られた格子定数の異常な変化は、Euの置換量が少ない場合、 P_c 近傍での価数変化に伴う効果が増強されることにより、 Eu^{3+} のサイズの変化が格子定数に大きな影響を与える可能性が考えられる。一方で、Euの置換量が多い $x=0.9$ の場合でも、母相である SrVO_2H や EuVO_2H と比べて格子定数が顕著に変化しているのは、価数転移だけでは説明できない他の効果が働いていることを示唆している。 $x=0.3$ での格子定数の異常減少が抑制されることは、微小な置換量が圧力による格子定数変化や体積変化に強く関連していることを示唆している。この微小な置換が「柔軟性」の増強に寄与している可能性がある。特に、Hの柔軟性が協奏的に増強されることも考えられる。さらに、酸水素化物では微量の置換によって格子定数に顕著な変化が生じる可能性がある。このような酸水素化物における圧力下での異常な格子定数変化は、今後さらに詳細に研究する価値のある興味深い現象である。

4 まとめ

本研究では、 EuVO_2H とその Sr 置換体 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ における格子定数の圧縮の異方性について詳細に研究した。 $x=0$ の EuVO_2H では、前回の実験(課題 2021P005)と同様、Euの価数転移が EuVO_2H の圧縮に対して強い異方性を引き起こしていることを確認した。また、Sr 置換体 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ では、 $x=0.1, 0.2, 0.9$ において格子定数の異方性がさらに強まることが明らかになった。これは、 EuVO_2H と SrVO_2H の中間的な性質に連続変化するという予想に反する結果である。格子定数が置換試料の方でより大きく変化するという、この異常な現象の起源については、現段階の実験結果だけでは完全に明らかではない。今後、圧力下での価数測定や、薄膜測定を含むさらなる詳細な分析を行い、これらの現象の根本的な原因を探求する必要がある。特に、異方性の起源と価数転移のメカニズムの詳細な理解を目指し、それがどのように物質の電子的および構造的な特性に影響を与えるかを明らかにすることが期待される。

参考文献

- [1] H. Kageyama *et al.*, Nat. Commun. 9, 772/1-15 (2018).
- [2] Y. Kobayashi *et al.*, Nat. Mater. 11, 507-511 (2012).
- [3] N. Masuda *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 15315-15321 (2015).
- [4] Y. Kobayashi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 18240-18246 (2017).
- [5] G. Kobayashi *et al.*, Science **351**, 1314-1317 (2016).
- [6] D. Romero *et al.*, Angew. Chem. Ed. Int. **126**, 7686 (2014).
- [7] T. Yamamoto *et al.*, Nat. Commun. **8**, 1217 (2017).
- [8] M. Ochi *et al.* Phys. Rev. B **102**, 134108 (2020).
- [9] M. Namba, H. Takatsu,* K. Murayama, Y. Shibazaki, N. Ishimatsu, H. Ubukata, R. Terada, N. Yoshimura, S. Kawanishi, T. Terashima, H. Kageyama*, Chem. Mater. **36**, 3918-3924 (2024).

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 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_2\text{H}$ 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 EuVO_2H 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