

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03743

研究課題名（和文）強磁性状態の電気伝導をプローブとしたルテニウム酸化物の低温下水素吸着・吸蔵の研究

研究課題名（英文）Investigation of hydrogen adsorption effect on ruthenium oxide interface using interface-sensitive resistance measurements

研究代表者

神原 浩（Kambara, Hiroshi）

信州大学・学術研究院教育学系・准教授

研究者番号：00313198

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属ルテニウム酸化物の焼結体試料を用いて、酸化物が室温付近・還元剤雰囲気下で受ける影響について電気伝導をプローブとして調べてきた。バルク敏感（4端子法）と界面敏感（3端子法および点接触法）の測定方法を適用することで、試料内部と界面を分離して電気抵抗の時間変化を測定した。その結果、室温という低い温度でも、表面/界面では、還元剤雰囲気（水素または一酸化炭素）下で界面抵抗が上昇し、酸素欠損（還元）が起きていること、逆に、界面抵抗上昇後、酸素雰囲気下では酸素充填（酸化）の過程が起きていることを明らかにした。反応速度論を応用した解析から、界面での反応速度定数と活性化エネルギーを評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素雰囲気下でも室温では温度が低いため通常、酸化物は還元されないが、本研究では界面で徐々に反応が進行していることを電気抵抗測定により明らかにした。本研究では金属ルテニウム酸化物に対して、バルク（試料内部）敏感と界面敏感の手法でそれぞれの電気抵抗測定から、バルクと界面の応答を分離・抽出することが可能であることを示した。室温・水素雰囲気下では、試料内部は影響を受けないが、界面抵抗は連続的に上昇し、逆に酸素雰囲気下では界面抵抗は元の値へ減少していく。界面での酸素欠損の時間変化を反応速度論の応用で解析できることを示しただけでなく、界面敏感プローブが化学反応の分析ツールとして有用であることも示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, I have investigated the influence of ruthenium oxides (SrRuO₃) on the electrical conductivity under reducing gas atmospheres near room temperature. By applying bulk-sensitive (four-terminal) and surface/interface-sensitive (three-terminal and point contact) methods, I have measured the time dependence of electrical resistance of the bulk (SrRuO₃) and the interface (SrRuO₃-Ag epoxy) separately. Even at low temperatures (such as room temperature), an increase in interface resistance was observed under reducing gas (H₂ or CO) atmospheres, indicating oxygen deficiency (reduction) occurring gradually. On the other hand, a decrease in interface resistance due to oxygen replenishment (oxidation) was observed after oxygen substitution. Applying reaction kinetics, I evaluated the reaction rate constants and activation energies at the interface.

研究分野：物性物理学

キーワード：ルテニウム酸化物 水素吸着 界面敏感プローブ 界面電気抵抗 酸化還元反応

1. 研究開始当初の背景

研究開始以前に、申請者は、金属ルテニウム酸化物 SrRuO_3 (160 K 以下で強磁性状態となる擬ペロブスカイト酸化物、以下 SRO と省略) の界面状態に着目し、破断接合における局所的な電気伝導特性の研究を行っていた。破断接合は外的な擾乱 (振動や温度変化) により、接合状態が変化してしまう問題があったが、外的擾乱に強い界面敏感測定手法の 3 端子法を適用し、電気抵抗を調べていく過程で、室温下で SRO を水素雰囲気中に曝すと、SRO の界面電気抵抗が顕著に増大することを見出した。SRO は大気中では安定した物質であるが、200 程度以上の高温、5% 程度の水素混合ガス下での焼鈍では、水素の SRO 内部への拡散や還元によって、SRO が分解し、抵抗が増大することが知られていた [Halley *et al.*, *Mat. Sci. and Eng.* (2004). など]。しかし、室温程度の低い温度での水素雰囲気下での抵抗変化についてはよく知られていなかった。そこで、室温付近での水素雰囲気下での SRO 界面電気抵抗の時間変化について調べることとした。研究開始当初は水素吸着や吸蔵によって SRO の電子状態に変化が生じると、それに伴い転移温度以下での強磁性状態にも変化が生じるのではないかという推測を持っていたが、この後に述べるようにバルク内部には水素は影響を与えず、界面付近でも水素曝露前後で強磁性転移に伴う抵抗変化に大きな変化が現れなかったため、強磁性状態そのものではなく室温付近における電気抵抗の時間変化に着目することとした。

2. 研究の目的

金属ルテニウム酸化物 SrRuO_3 (SRO) が、還元剤 (水素、一酸化炭素) 雰囲気下で受ける影響について、バルク (試料内部) の還元温度より十分低い室温付近で起きている現象について電気抵抗をプローブとして調べる。電気抵抗は、バルク敏感な 4 端子法と、試料と電極間の界面に敏感な 3 端子法を適用して、試料内部と界面を分離して、特に還元剤雰囲気下での時間応答に着目し、界面状態の動的な変化を調べる。温度を変えた測定を行い、活性化エネルギーについての評価も行う。その他、点接触法を適用し、試料との界面を構成する電極の材質を変えて異なる界面状態での測定も行い、SRO の界面状態を実験的に明らかにする。

3. 研究の方法

SRO の焼結体試料を用い、4 端子法 (バルク敏感) と 3 端子法 (界面敏感) の手法 (図 1) によって、バルクと界面を分離して電気抵抗を測定する。SRO と界面を構成する 3 端子法の電極としては、銀エポキシを主に使用し、材質依存性を確かめるために銅エポキシも一部用いた。まず、水素に曝露する前と後の試料について、室温から 4 K までの温度変化で電気抵抗を測定し、試料を評価する。その際、参照物質として水素吸蔵金属のパラジウムを同手法で測定し、バルクと界面が分離して検出されていることを確かめる。水素応答の時間変化を調べる際は、室温付近で温度を固定して、参照物質としてパラジウム他、水素を吸蔵しない銅、焼結体の炭素を比較する。水素応答の温度変化は、10 ~ 60 付近までで温度を制御固定して測定する。水素他、還元剤として、一酸化炭素を使用した同実験も行う。また、還元剤雰囲気下での電気抵抗が上昇した後、酸素雰囲気下に置換し、逆の過程 (すなわち酸化) で電気抵抗の時間変化 (電気抵抗の減少の様子) を調べる。これらの時間変化の測定データを

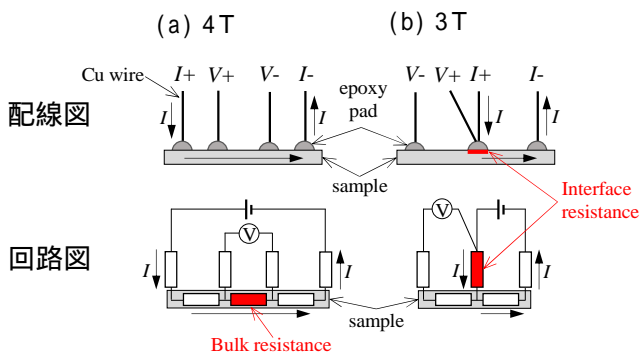


図 1 (a) 4 端子法 (バルク敏感) と (b) 3 端子法 (界面敏感) の模式図。

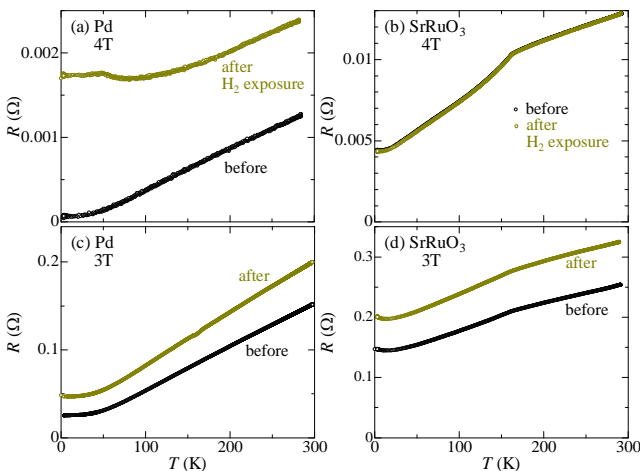


図 2 水素曝露前後における抵抗の温度変化 (a) Pd 4T, (b) SRO 4T, (c) Pd 3T, (d) SRO 3T.

反応速度論により解析する。

点接触法では、界面を構成する対向電極となる細線の材質を、金、白金、銀、銅、鉄に変えて材質依存性について調べ、水素応答の時間変化を分析する。

4. 研究成果

図2に、室温で水素に曝露する前と後のパラジウム (Pd) と SRO の抵抗の温度変化の結果について示す。4端子法 (4T) では、水素曝露したものは、Pd の抵抗は上昇し、50 K に緩やかなピーク異常が観測されている。50K 異常はバルク PdH 合金でよく知られたものであり、Pd 格子内に水素が溶け込んでいる証拠となる。一方、3端子法 (3T) では、水素曝露前より後の方が抵抗は大きくなるが、50K 異常はみられていない。抵抗値そのものも 3T 抵抗はバルクの約 100 倍程度と大きく、3T 抵抗はバルクではなく、界面抵抗を測定しているものと言える。SRO のデータを見ると、バルク抵抗は水素曝露前後で変化しないが、界面抵抗は、水素曝露後でほぼ定数倍、水素曝露前よりも大きくなっていく。つまり、SRO の内部は室温での水素曝露では影響を受けないが、界面は影響を受けて抵抗が増大していることが分かる。室温での水素応答の時間変化を、参照物質とともに示したものが図3である。Pd は水素導入直後からバルク抵抗は増大を始め、ある程度時間がたった後、遅れて界面抵抗が上昇している。一方、SRO は、水素導入後もバルク抵抗は全く変化しないが、界面抵抗は連続的に上昇していることが分かる。なお、参照物質の銅、炭素に関しては、水素雰囲気下で影響はほぼないものと見てよい。従って、SRO は、室温・水素雰囲気下ではバルク内部までは影響は及ばないものの、界面抵抗は時間とともに上昇を続けていくことが分かった。

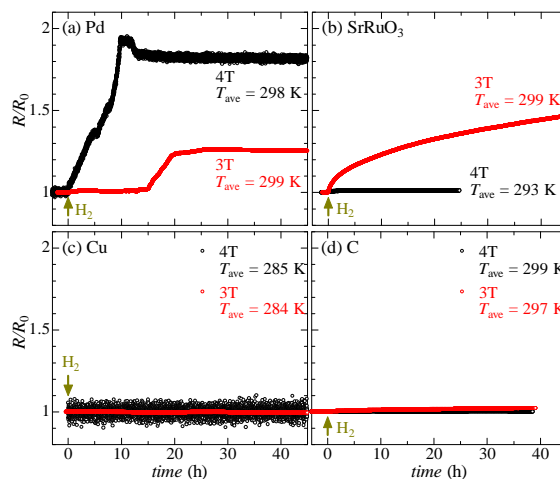


図3 室温・水素曝露における規格化抵抗の時間変化 (a) Pd, (b) SRO, (c) Cu, (d) C.

SRO の界面抵抗の水素応答時間変化を、温度を制御して固定し、詳細に調べた。また、水素の他に、同じく還元剤として作用する一酸化炭素曝露の実験も行った (図4)。もし、室温下で SRO 界面が還元剤によって還元されている (酸素欠損している) のであれば、水素もしくは一酸化炭素を排気した後、酸素に置換すれば逆の過程 (すなわち酸化による酸素充填) が起きると予想され、酸素置換後の界面抵抗の時間変化も詳細に調べた (図4)。また、水素に関しては、水素圧力依存性も調べた。以上の実験結果を反応速度論により解析を行い、次のことが分かった。

- (i) 還元剤雰囲気下では界面抵抗変化は、水素雰囲気下の方が一酸化炭素雰囲気下に比べて 10~60 倍程度大きい。水素と一酸化炭素の界面への衝突因子の違いがその要因の一つである。
- (ii) 還元剤雰囲気下での界面抵抗上昇は、1 次反応により界面での酸素欠損が徐々に進行するモデルでよく説明でき、1 成分の速度定数による指数関数でよく記述できる (図5 (a), (d))。
- (iii) 水素雰囲気下では、(ii)に加え、時間に比例して抵抗が上昇する項が

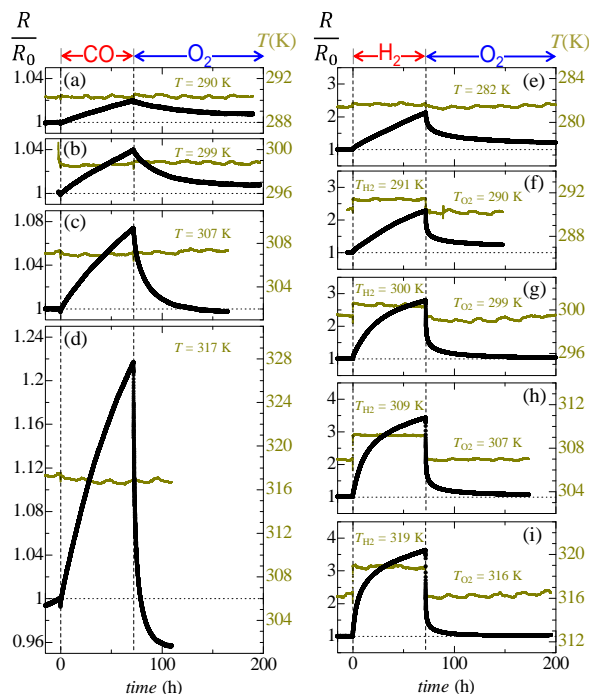


図4 規格化した SRO-Ag 界面抵抗の時間変化の温度依存性。(a)-(d) CO 曝露後、O₂ 置換、(e)-(i) H₂ 曝露後、O₂ 置換。

加わる(図5(a))(一酸化炭素雰囲気下では加わらない)。その起源としては水素による還元で生じた水分との反応によるものが考えられる。

(iv) 界面抵抗上昇後に酸素雰囲気下に置換した後は、界面抵抗は元の値に近づくように減少する。その速度定数は、抵抗上昇の度合い(酸素欠損度合い)に応じて多成分が出現する。すなわち、水素雰囲気下により界面抵抗が大きく上昇した後は、45 以下の範囲で少なくとも3成分の速度定数が現れる(図5(b),(f))のに対して、一酸化炭素雰囲気下では27 以下では1成分(図5(e)), 27~45 の範囲では2成分の速度定数で記述できる。これは、酸素充填の過程では界面より深いところへは速く充填され、界面に近づくにつれて充填はゆっくりと進行することを示していると考えられる。

(v) 上記(iv)の過程の温度変化からアレニウスプロットを作成し、速度定数の温度変化から活性化エネルギーを見積もると、速度定数の最も大きな成分と2番目に大きな成分、2番目に大きな成分と3番目の(すなわち最も小さな)速度成分の活性化エネルギーの比は1.2~1.3となっており、界面より深い位置ほど活性化エネルギーが大きく、速度定数大きいと考えられることと矛盾しないことが分かった。

(vi) また、水素圧力を25~100 kPaまで変化させた場合、圧力に比例して前係数が変化したが、同じ温度では速度定数は変化しないことを確認した。

以上の3端子法による界面抵抗の時間変化の解析から、室温下でもSRO界面が還元剤雰囲気下で徐々に抵抗が上昇しており、その原因は酸素欠損によるものであることを明らかにした。室温は試料内部が還元される温度よりは十分低温であるため、非常にゆっくり還元が進行しているものと考えられる。界面敏感な電気伝導をプローブとし、化学変化の詳細を追跡することができたと言える。

また、点接触法により界面对向電極の材質を変えた実験も行った。点接触法は細線をSRO表面にゆるやかに接触させることで、界面抵抗の材質依存性を考察できる。その結果、金・白金、銀、銅、鉄の順で水素雰囲気下での界面抵抗の上昇が遅くなっていくことが分かった(図6)。水素が酸素欠損を誘起するものと考え、鉄電極が最も酸素欠損を起こしにくくさせるものと考えられる。金属酸化物の還元剤雰囲気下での安定性をエネルギー的に表したエリンガム図を参照すると、銀、銅、鉄に関しては、銀が最も不安定で、鉄が最も安定であることが分かる。すなわち、電極界面での酸素欠損の進行度合いは、SROとの点接触により形成された疑似的な酸化物界面の安定性と関係していることが示唆される。界面抵抗変化の材質依存性は、SRO-電極界面においては室温でも還元が進行していることを裏付けるものと考えられる。

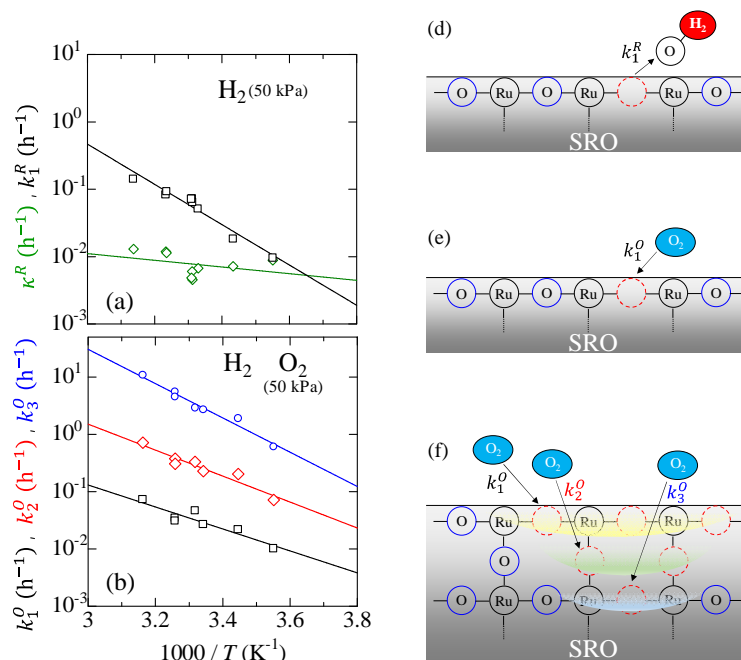


図5 (a),(b)SRO-Ag 界面での反応速度定数の温度依存性(アレニウスプロット). (a) H₂ 曝露の還元過程では1成分() が現れる(は時間に比例する項の係数). (b) H₂ 曝露後, O₂ 置換による酸化過程では3成分が現れる. (d)H₂ による還元の模式図. (e) O₂ による酸化過程の模式図(CO O₂の過程で温度が低い場合, 速度定数は1成分). (f) O₂ による酸化過程の模式図(H₂ O₂の過程では速度定数は3成分).

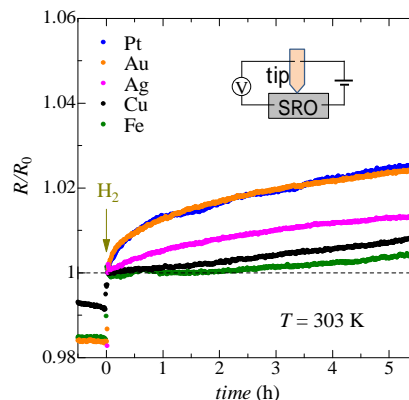


図6 点接触法による SRO 界面抵抗の材質依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kambara Hiroshi, Tanaka Hiroyuki, Oishi Satoru, Tenya Kenichi, Tsujii Hiroyuki	4. 巻 128
2. 論文標題 Room-temperature reduction at SrRuO ₃ -metal interface in hydrogenous atmosphere detected by interface-sensitive resistance measurement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 175306-1 - 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0022041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kambara Hiroshi, Shimazaki Hiroshi, Tenya Kenichi	4. 巻 133
2. 論文標題 Investigation of time variations of redox reactions in SrRuO ₃ through interface-sensitive resistance measurements	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 125306-1 - 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0135695	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神原 浩, 田中弘行, 大石 悟, 天谷健一, 辻井宏之
2. 発表標題 SrRuO ₃ -金属界面の室温水素雰囲気下における界面電気抵抗変化
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中弘行, 神原浩, 天谷健一, 辻井宏之
2. 発表標題 水素吸着によるSrRuO ₃ の電気伝導特性変化
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 (岐阜大学柳戸キャンパス)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中弘行, 神原浩, 天谷健一, 辻井宏之
2. 発表標題 SrRuO3-金属界面における水素吸着による電気抵抗変化
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神原浩, 嶋崎大志, 天谷健一
2. 発表標題 SrRuO3-Ag界面の水素・一酸化炭素および酸素雰囲気下における界面抵抗の時間変化
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	天谷 健一 (Tenya Kenichi)		
研究協力者	田中 弘行 (Tanaka Hiroyuki)		
研究協力者	嶋崎 大志 (Shimazaki Hiroshi)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大石 悟 (Oishi Satoru)		
研究協力者	辻井 宏之 (Tsuji Hiroyuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関