

水素を吸収したアルカリ金属—グラファイト層間化合物中の金属水素二次元格子

東京工業大学理学部

榎 敏明

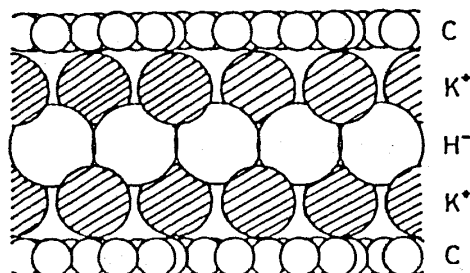
1. 序

アルカリ金属—グラファイト層間化合物はオルト—パラ水素転換、H—D交換反応等の水素触媒活性を持ち、グラファイト層間に水素を吸収する。このような水素吸収の中でも、化学吸着に基づくものは、遷移金属の水素吸収に対比される現象であり、吸収された水素の構造、電子状態は興味ある問題である。ここでは電導度、熱電能、プロトン—NMR、光電子分光、Hall効果等の実験により得られた結果をもとにカリウム—グラファイト層間化合物に吸収された水素の性質について議論する。

2. カリウム—水素—グラファイト層間化合物の電子構造

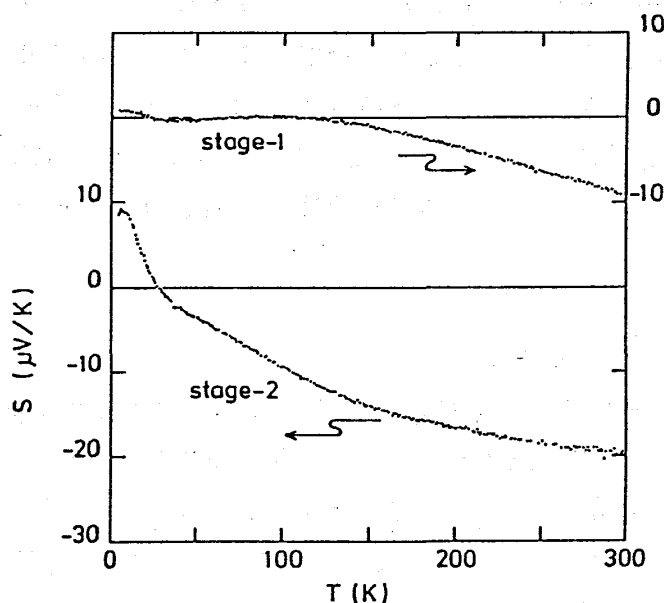
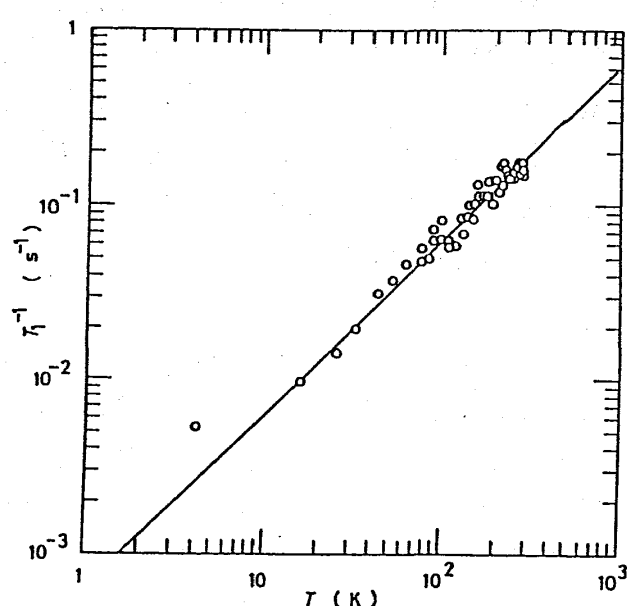
カリウム—グラファイト層間化合物 C_8K は、グラファイト層間にカリウム原子が二次元三角格子を組んだ最密充填層が挿入された構造をとる。水素が導入されると、水素化物 C_8KH_x となり、低水素濃度($x \leq 0.1$)では水素はカリウム原子の隙間に入り込む。濃度を増してゆくと、このような状態は水素を収容しきれず、構造変化を起こし、図1に見られる様に、グラファイト層の間にカリウム原子が二重層を形成し、その二重層の間に水素原子層が挿入された構造をとる。この様なインターカレートの層構造は、水素濃度 $x \sim 0.67$ で完成する。又、このK—H—Kのサンドイッチ型三重原子層よりなるインターカレートを持つグラファイト層間化合物は、水素化カリウムKHを直接反応させてもつくり出すことができ、グラファイト一層おき、二層おきにK—H—Kサンドイッチインターカレートの挿入された第一、第二ステージ化合物 C_4KH_x 、 C_8KH_x が得られる。この時、水素濃度はガス吸収により得られるのものと比べて高く、 $x \sim 0.8$ 程度に達する。

電子比熱¹⁾、Shubnikov-de Haas効果²⁾、反射スペクトル³⁾等の実験によれば、カリウム—水素—グラファイト層間化合物の電子構造は次の様に考えられる。すなわち、 C_8K においては、フェルミ準位付近にはグラファイトの π^* バンドと三次元インターレイヤーバンドが存在し、カリウムからの電荷移動量は $f_k \sim 0.6$ と見積られている。水素を導入すると、水素の強い電子親和力により、ドナー電子は水素に移動し、水素の1s準位はほぼ占有されて H^- となり、その結果 $x = 0.67 \sim 0.8$ では、インターレイヤーバンドは空($f_k \sim 1$)となり、又、 π^* バンドにあるドナー電子の数は大きく減少する。この様にして、KH—グラファイト層間化合物の電子状態は、母体 C_8K の電子状態から大きく変化し、 $K^+H^-K^+$ のイオン格子がグラファイトの金属の板の間に挟まれた構造となる。したがって、KH—グラファイト層間化合物中の水素の電子状態は、非局在化した電子状態を持つ PdH_x の様な遷移金属水素化物の場合と異なり、局在性の強いものと考えられる。

図1. C_4KH_x ($x=1.0$)の構造

3. KH-グラファイト層間化合物中の二次元金属水素層

電気伝導度⁴⁾、熱電能⁴⁾、プロトン-NMR^{5,6)}、光電子分光⁷⁾の実験は水素の電子状態の別の側面を明かにしている。電気伝導度はa軸伝導度 ρ_a のみならず、c軸伝導度 ρ_c も金属的挙動を示し、伝導度の異方性は $\rho_c/\rho_a \sim 2.5 \times 10^3$ となり、c軸方向にバンド的伝導を持つドナー型層間

図2. C_4KH_x 、 C_8KH_x の熱電能図3. $C_4KH_{0.7}$ の T_1 の温度依存性

化合物とインターカレートに伝導電子の存在しない二次元伝導体であるアクセプター型化合物の中間の値である。このような結果は、グラファイト層間にあり、c軸伝導の道筋にある水素が弱い金属性を帯びていることの一つの証拠と考えられる。次に、図2に第一及び第二ステージ化合物 C_4KH_x 、 C_8KH_x の熱電能の結果を示す。グラファイト層間化合物の熱電能にはフォノンドラッグ効果が主要な寄与をし、高温側の負の大きな熱電能値はグラファイトの π 電子に帰属されるキャリアーからくるものである。低温領域では熱電能は正にシフトする。このような低温での熱電能の挙動はわずかの正孔の存在を示唆しているものと思われる。図3は C_4KH_x のプロトン-NMRのスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性である。図から明かな様に、 T^{-1} は温度に比例するKorringa項を持つ。このKorringa項の存在は、水素が金属性を持つことの証拠であり、その金属性の度合は水素での局所状態密度 $N_H(E_F)$ に比例する $\sqrt{T_1 T}$ の値から調べられる。 $C_4KH_{0.7}$ では、 $\sqrt{T_1 T} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1/2} \text{ K}^{-1/2}$ であり、金属原子と水素原子が合金系をつくる NdH_x の様な遷移金属水素化物の $\sqrt{T_1 T}$ と比べると約一桁小さく、従って、 $C_4KH_{0.7}$ 中の水素は弱い金属性を有することが結論される。もう一つの実験として光電子分光の結果を図4に示す。 C_8K においては、 E_F 付近のスペクトルは主にグラファイトの占有 π バンドに帰属される。水素を導入した C_8KH_x では、 E_F から約2eV付近に中心を持つ水素により誘起されたバンドが出現し、スペクトルの形状から明らかなように、このバンドは E_F 付近まで張り出している。以上の様ないくつかの実験結果から、

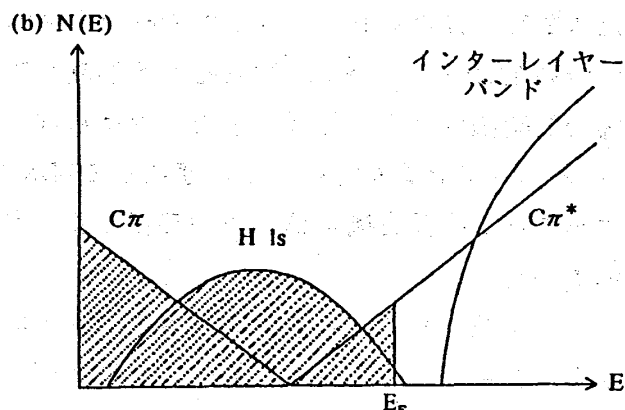
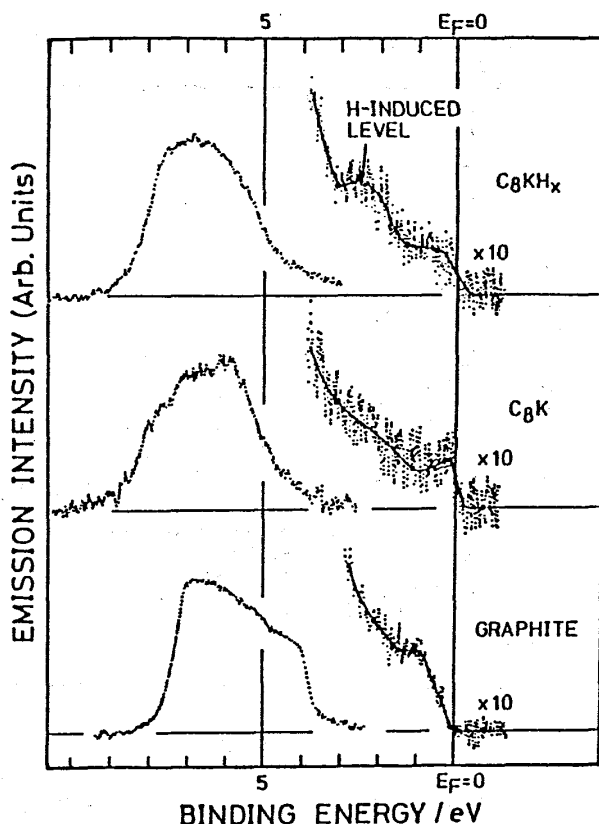


図5. カリウム-水素-グラファイト系の電子構造モデル (上図)

図4. ArI光源を用いた真空紫外光電子スペクトル

我々は、カリウム-水素-グラファイト三元系の電子状態として図5の様なモデルを提案している。C₈KのE_F付近の電子構造は、前述の様に、グラファイトの π^* 及びインターレイヤーバンドから成り立っている。水素は、真空中では0.75eVの電子親和力を持っているが、金属中では伝導電子の遮蔽効果により、この1sのアフィニティー準位は大きく低下して、E_F以下に下がる。従って、この電子親和力の大きな水素の導入により、E_F付近の電子は水素に移動する。Shubnikov-de Haas効果により観測される比較的大きな電子フェルミ面はグラファイトの π^* バンドによるものである。一方、H1sは比較的深度エネルギー位置にあるが、H1sバンドは完全に詰まってH⁻とはならず、フェルミ準位にH1sバンドは僅かに顔を出し、小さな空準位を生じる。この空準位の存在が熱電能により観測された小さなホールバンドの原因であり、水素が弱い金属性を持つことの理由であると思われる。プロトン-NMRより水素での局所状態密度を見積ると、C₄KH_{0.7}において、全状態密度との比率は $N_H(E_F)/N(E_F) \sim 0.01$ となる。

次に、水素の金属性と二次元水素層との関係を見てみる。最初に述べた様に、C₄KH_x、C₈KH_x ($x=0.67 \sim 0.8$)の構造は図1の様に描かれる。インターカレート中の二つのカリウム層では、カリウムはほぼK⁺イオンとなり、イオン半径1.33Åの大きさで、カリウムが最密充填したC₈Kと同じ面内密度で二次元層を形成する。一方、水素はH⁻ ($f_H \lesssim 1$)となり、電子間反発のために広がったイオン半径1.54Åを持つ。さらに、水素層での水素の面内密度は、最密充填を持つカリウム層の1.3~1.6倍ときわめて大きく、金属性水素がぎちぎちに詰まった二次元水素格子ができている。この様な二次元水素格子はプロトン-NMRの線形解析⁶⁾からも明かとなった。水素原子間距離2.96Åは水素の直径(3.08Å)より小さく、水素の波動関数はオーバーラップし、二次元層内に広がっていることが想像される。以上の結果を総合すると、カリウム-水素-グラファイト

三元系層間化合物においては密度の高い水素原子層が弱い金属性をもって二次元格子を形成しているものと結論される。最近、水野、中尾らは⁸⁾ C_4KH_x のバンド計算を行い、この様にして実験から得られた二次元金属水素格子の存在を支持する結論を得た。

ホール係数は室温から液体He温度まで負の値を示すが、温度依存性を持ち、第一、第二ステージ化合物共約100K以下減少傾向を示す。この様な傾向は一種の電子キャリアーの存在だけでは説明できず、複数のキャリアーの存在を示唆する。先に示したように、グラフアイトの電子と水素上に少しの正孔キャリアーが存在するとして2キャリアーモデルを用いて、磁気抵抗、ホール係数の解析を行うと二つのキャリアーの移動度の温度依存性が図6の様に得られる。ここで、二つのキャリアーの比率は、反射スペクトルより得られる π 電子の状態密度 $N_G(E_F)$ 及びプロトン-NMRから得られる水素の局所状態密度 $N_H(E_F)$ から見積った。移動度は π 電子、正孔の移動度共第二ステージの方が第一ステージのものより大きい。 π 電子の移動度は200Kにおいては $10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度であるが、液体He温度では $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に達する。一方、水素上の正孔の移動度は200Kにおいて $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から液体He温度においては $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。この様な結果は水素に帰属する正孔キャリアーが水素二次元格子上を大きな移動度で動いていることを示唆するものである。この原因については現在明かではないが、高磁場までの磁気抵抗、ホール係数の実験より詳細を明らかにする予定である。

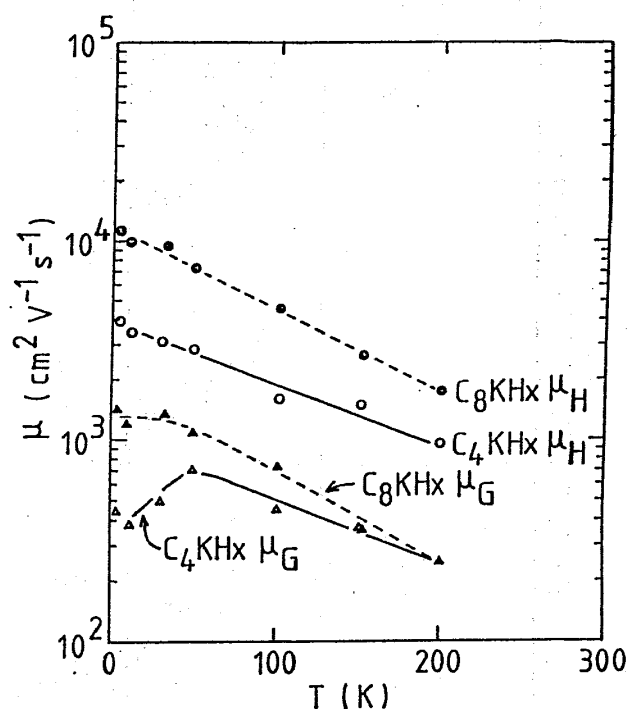


図6. C_4KH_x 、 C_8KH_x の π 電子及び正孔の移動度 μ_G 、 μ_H

1. T. Enoki, M. Sano, and H. Inokuchi, Phys. Rev. B32 (1985) 2497.
2. T. Enoki, N. C. Yeh, S. T. Chen, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B33 (1986) 1292.
3. G. L. Doll, M. H. Yang, and P. C. Eklund, Phys. Rev. B35 (1987) 9790.
4. T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, and M. Sano, Phys. Rev. B35 (1987) 9399.
5. K. Nomura, T. Saito, K. Kume, and H. Suematsu, Solid State Commun. 63 (1987) 1059.
6. S. Miyajima, M. Kabasawa, T. Chiba, T. Enoki, and H. Inokuchi, to be published.
7. H. Yamamoto, K. Seki, T. Enoki, and H. Inokuchi, Solid State Commun. 69 (1989) 425.
8. S. Mizuno and K. Nakao, Phys. Rev. B, in press.