

面内方向に格子拡張した Pd(111)/Ag(111)薄膜に 特有な水素吸蔵・脱離

Hydrogen absorption and desorption on Pd(111)/Ag(111) thin-film with in plane

東工大総理工 中島翔, 青木悠樹, 中辻寛, 平山博之

Tokyo Tech, Sho Nakajima, Yuki Aoki, Kan Nakatsuji, Hiroyuki Hirayama

nakajima.s.ae@m.titech.ac.jp

Pd は表面で水素を自発的に解離させ、結晶中に多量に蓄積できることがよく知られている。Pd 結晶中の水素濃度が小さいときは固溶体として蓄積されるが、水素濃度の増加に伴いスピノーダル分解型転移を起こし、水素化物相が形成される[1]。水素化物相では、水素原子は Pd 結晶中の特定のサイトに占有するため、Pd の格子間距離を 3.4% 膨張する。スピノーダル分解は Pd 中に存在する欠陥などを核として起きると考えられ、水素化物相はランダムに成長する。本研究では、Pd 膜の基板界面近傍において Pd 格子間距離が拡張した膜を作製することで、水素化物相を基板界面から面直方向に成長させることを試みた。

Pd 膜基板として、Pd 結晶と同じ fcc 構造を持ち格子定数が 5.1% 大きい Ag(111)表面を用いた。この Ag(111)表面は、Si(111)7x7 基板に 50 原子層の Ag を蒸着したものを使用した。Pd は室温で蒸着することにより形成し、(111)成長することが分かった。各 Pd 膜厚における RHEED 測定から、Pd 膜中の格子間距離は Pd/Ag 界面において 4.7% 面内方向に拡張されており、界面から 80 原子層付近で完全に格子が緩和されていることが分かった。この作製した Pd 膜に 150 K で水素曝露を行い、水素吸蔵に伴う Pd 表面の格子間距離の拡張を RHEED で観測した。界面からの歪み効果を見捨てる 1000 原子厚さの Pd 膜においては、本実験の最大曝露量である $5 \times 10^5 \text{L}$ の水素曝露を行っても、表面の格子間距離の拡張は観測されなかった。一方、200 原子厚さ以下の Pd 膜においては、水素曝露に伴う格子間距離の膨張が確認され、水素化物形成時の膨張と一致する 3.4% で飽和した。加えて、Pd 格子の膨張は膜厚の低下に伴い、少ない曝露量で変化が始まることが分かった。これらのことは、水素化物相が Pd/Ag 界面から面直方向に成長していることを示唆している。

さらに、Pd 膜中に形成された水素化物の脱離を昇温脱離法で測定したところ、200 K 付近に脱離シグナルが観測された。この脱離は α シグナルと呼ばれる水素化物の脱離シグナルと、脱離温度が一致した。本講演では、RHEED により観測された水素化物形成に伴う格子の膨張と、その脱離シグナルの関係性について詳細に報告する。

参考文献

[1] L.J. Smirnov and D.A. Pronchenko, Int J Hydrogen Energy 27 (2002) 825-828