

## 赤外ポンプ・プローブ分光法を用いた 固体酸化物中プロトン伝導メカニズムの解明

<sup>1</sup>東京大学 生産技術研究所, <sup>2</sup>東京女子大学 現代教養学部  
○櫻井敦教<sup>1</sup>, 森近一貴<sup>1</sup>, 安藤耕司<sup>2</sup>, 芦原聡<sup>1</sup>

### Exploring Proton Conduction Mechanism in Oxide Crystal by using Infrared Pump-Probe Spectroscopy

○Atsunori Sakurai<sup>1</sup>, Ikki Morichika<sup>1</sup>, Koji Ando<sup>2</sup>, and Satoshi Ashihara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup>School of Arts and Sciences, Tokyo Woman's Christian University, Japan

**【Abstract】** IR pump-probe measurement for the OD stretching mode in  $\text{KTaO}_3$  was performed. We observed the induced absorption signal corresponding to 1-2 transition for the first time in oxide crystals in addition to the bleaching signal of the 0-1 transition. Both signals show long decay times of  $\sim 200\text{ps}$ , and the potential anharmonicity is found to be 3.6%. We also investigated temperature dependences of OH/OD absorption spectra to explore how a proton/deuteron interacts with the surrounding lattice vibrations, and identify the phonon mode which causes the potential fluctuations as O-Ta-O bending motion. On the basis of the results obtained, we evaluate the potential energy surface on which a proton/deuteron moves and discuss the proton conduction mechanism in solid oxide.

**【序】** 固体酸化物中のプロトン移動は、固体中のイオン伝導メカニズムを理解する上でモデル系となる問題であり、燃料電池への応用の観点からも重要である。しかし、従来の電気伝導度測定は、多数のプロトンの運動を時間平均した情報しか与えず、ミクロスコピックなプロトンのダイナミクスを直接観測した例はない。このような固体イオニクスの根幹をなす問題を明らかにする上で、赤外超高速分光法はイオン伝導の分子レベルの理解を与える手法になると期待できる。

本研究では、タンタル酸カリウム ( $\text{KTaO}_3$ ) 中のプロトン伝導に注目した。この物質はペロブスカイト構造をもち、ドーパされた水素 (重水素) は最も近い酸素と共有結合、次に近い酸素と水素結合をつくる (図 1)。プロトン移動は、①共有結合と水素結合の組み換え、②OH 基の回転が順次起こることによって生じると考えられている。とくに①の過程は OH 結合の切断を伴うため、活性化障壁が高く、律速段階になると考えられる。そこで  $\text{KTaO}_3$  中の OD 伸縮モードに対して赤外ポンプ・プローブ分光を行い、その振動ダイナミクスを観測した。さらに赤外定常スペクトルの温度依存性を調べることで OH/OD モードに影響を与えるフォノンモードについても調べた。

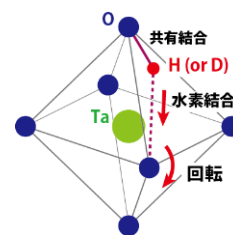


Fig. 1. Crystal structure of  $\text{KTaO}_3$ .

**【実験】**  $\text{KTaO}_3$  結晶を  $900^\circ\text{C}$  の重水雰囲気中で 4 時間アニーリングし、重水素をドーパした。アニーリング後の結晶の赤外吸収スペクトルは Fig. 2(a) である (水素は試料に始めから含まれていたため処理は必要なかった)。

この試料を用いて赤外ポンプ・プローブ分光を行った。光源は Ti:Sa 再生増幅器 (800 nm,

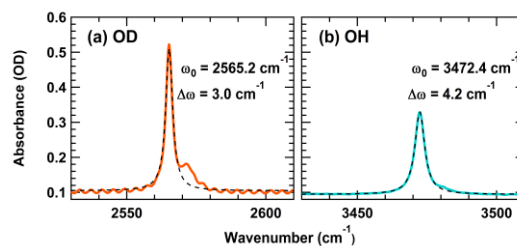
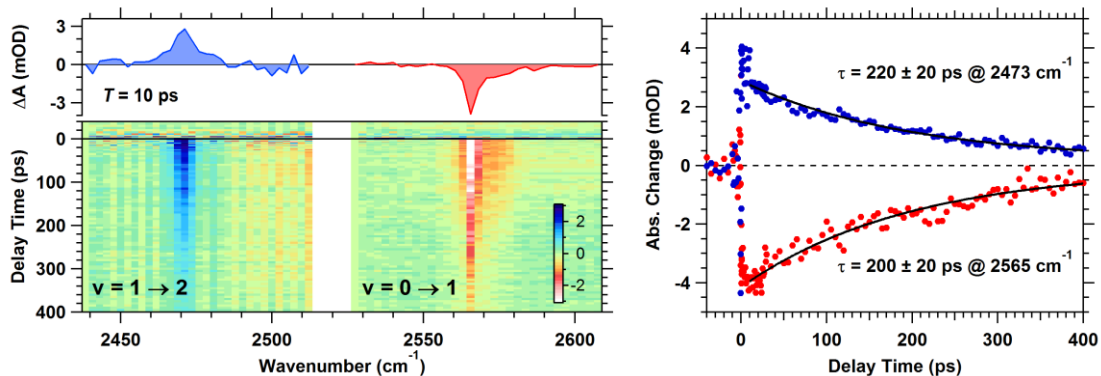


Fig. 2. Infrared absorption spectra of (a) OD and (b) OH modes at room temperature.

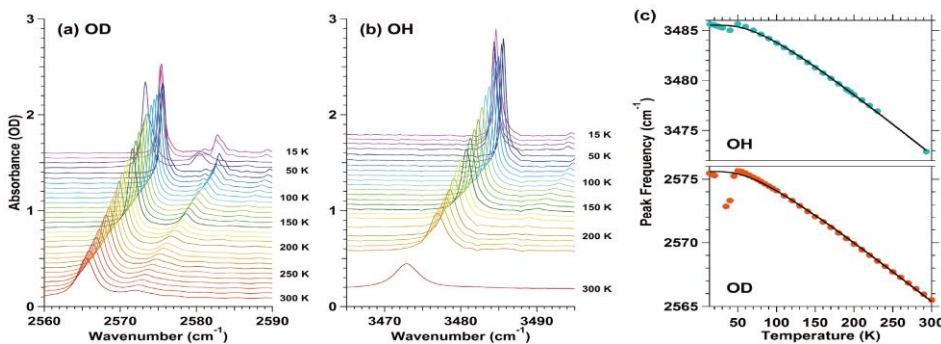
100 fs, 1 kHz, 1 mJ) の出力を、光パラメトリック増幅器でシグナル光、アイドラー光に分割し、両者の差周波発生をとったものを使用した。ポンプ光とプローブ光とが試料に入射する時間差  $T$  に対して、ポンプ光を on/off しているときの各波長  $\omega$  におけるプローブ光の透過光強度をそれぞれ  $I(\omega, T)$ 、 $I_0(\omega, T)$  とし、両者の比を測定することで、吸光度変化  $\Delta A(\omega, T) = -\log_{10}(I(\omega, T) / I_0(\omega, T))$  を求めた。さらに、OH/OD モードの赤外吸収スペクトルを 15 – 300 K の温度範囲で測定した。

**【結果・考察】** 観測されたポンプ・プローブ信号は Fig. 3(a)である。0-1 遷移のブリーチング振動が  $2565 \text{ cm}^{-1}$  に、1-2 遷移の励起状態吸収信号が  $2473 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。両者の振動数の差は  $92 \text{ cm}^{-1}$  であり、非調和性は 3.6%であった。また、両信号の緩和時間はおよそ 200 ps と際立って長かった (Fig. 3(b))。これは  $\text{KTaO}_3$  結晶中の OD 振動モードが、エネルギー的に他の吸収モードから孤立していることを示している。このように固体酸化物中の振動モードに対して、1-2 遷移を観測したのは本研究が初めてである。

つぎに OH/OD モードの赤外吸収スペクトルの温度依存性を示す (Fig. 4(a,b))。温度が下がるにつれて、周波数がブルーシフトし、線幅が細くなった。このピーク周波数の温度依存性を weak phonon coupling モデル[1]でフィッティングしたのが Fig. (4)c である。このフィッティングから、OH/OD モードと結合しているのは  $150 \text{ cm}^{-1}$  に周波数を持つ、O-Ta-O の変角振動モードであることが示唆された。プロトン移動のポテンシャル面や、プロトン伝導メカニズムについて得られた知見は発表当日述べる。



**Fig. 3** (a) Two-dimensional map of the pump-probe signal of the OD mode in  $\text{KTaO}_3$ . The bleaching signal of the  $\nu = 0 \rightarrow 1$  transition and the induced absorption signal of  $\nu = 1 \rightarrow 2$  transition are observed. Transient absorption spectrum at delay time  $T = 10 \text{ ps}$  is shown in the upper part. (b) Time evolutions of the 0-1 bleaching signal at  $2565 \text{ cm}^{-1}$  (red) and the 1-2 excited state absorption at  $2473 \text{ cm}^{-1}$  (blue).



**Fig. 4** IR absorption spectra of (a) OD and (b) OH modes in  $\text{KTaO}_3$  at temperatures between 15 - 300 K. (c) Temperature dependences of peak frequencies for OH (upper) and OD (lower) modes. Black curves are the fittings based on the weak coupling phonon model [1].

### 【参考文献】

- [1] B. N. J. Persson and R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **32**, 3586 (1985).  
 [2] A. Sakurai, K. Ando, and S. Ashihara, (submitted).