

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05546

研究課題名(和文)水素化物エレクトロニクスの創成：エピタキシャル薄膜技術を駆使した物性開発

研究課題名(英文)Creation of Hydride Electronics: Novel Functionalities Development Using Epitaxial Thin Films

研究代表者

大口 裕之(Oguchi, Hiroyuki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：40570908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、水素を構成元素として含む材料すなわち水素化物を用いた新しいエレクトロニクスを作り上げることを最終目標としている。この目標を達成するには、原子の並び方を変えたり異種原子の接する界面を人工的に作り出したりして、電気の通し易さなどといった材料の性質を自由に操ることが必要である。そこで本研究では初めに水素化物専用の特殊な成膜手法を開発した。現在はこの成膜手法を用いて原子界面などを意図的に作製して、水素イオン伝導や高温超伝導などといった将来性豊かな機能性の開発を行っている。以上本研究の成果は、これまで皆無であった精密な材料設計に基づく水素化物機能性開発への道を切り開くものである。

研究成果の概要(英文)：Final goal of this research is to create new field of electronics based on hydrides, which are inorganic materials containing hydrogen. For this purpose, it is essential to establish methods that can arbitrarily control materials properties such as electronic conductivity. One most sophisticated approach to properties control is to design atomic arrangements and atomic interfaces using thin film growth technique. The technique has been, however, totally lacking in hydrides. Therefore, in this research, I developed thin film growth technique for hydrides, and started study of novel functionalities unique to hydrides such as hydride-ion conduction and high-temperature superconductivity. The results of this study opened up the way for maximizing functionalities of hydrides by atomic level materials design.

研究分野：無機材料

キーワード：エピタキシャル薄膜 水素化物 機能性材料 無機化学

## 1. 研究開始当初の背景

元素中で最も軽く小さな水素を含む水素化合物は、画期的な高温超伝導や高速イオン伝導が発現し得るため、エレクトロニクスデバイスへの応用が期待される材料である。しかしその潜在能力は全く生かされてこなかった。なぜなら、従来中心であった多結晶粉末を対象とする研究では、試料が不純物や粒界を大量に含むため、水素化物本来の物性を観察することが難しく、材料設計指針が得られなかったからである。またデバイスの機能性に対して度々決定的な役割を担う界面を制御することができなかつたことも大きな足かせとなっていた。

以上の問題の解決には、物性を正確に観察でき、原子レベルの高度な界面設計ができる高品質なエピタキシャル薄膜が最適である。しかし、私の研究以前には、水素化物のエピタキシャル膜はわずかに2例しか報告されておらず [J. Alloy. Compd. 369, 330 (1993), Phys. Rev. B 62, 2164 (2000)など]、成膜技術を独自に確立することが急務であった。

そこで私は、水素化物合成と薄膜成長の両分野に渡って深い専門性を有する自身の研究者としての特徴を活かして、平成 24 年から水素化物の高品質薄膜化に挑戦してきた。そして本研究開始直前になっていつに、熱力学的に平衡な成膜手法である Vapor-Liquid-Solid (VLS)法による世界で初の LiH 薄膜エピタキシャル成長に成功していた [大口ら; Appl. Phys. Lett. 105, 211601 (2014)]。ただし、水素化物一般の高品質薄膜成長や膜を利用した物性研究を実施するには、さらなる成膜技術の改善が必要であった。

## 2. 研究の目的

上記の VLS 法は基板に堆積した金属薄膜を後から水素化する間接的な水素化物成膜法であり、表面・界面の平坦性制御が困難なため、水素化物自体を基板上に成長させる直接法の開発が望まれていた。そこで本研究で

は、Pulsed laser deposition(PLD)法、スパッタ法、ならびに蒸着法の3種類の直接薄膜成長手法を用いた水素化物エピタキシャル薄膜成長技術の確立に取り組む。それだけではなく、これらの手法によって、興味深い物性を示すことが期待される水素化物のエピタキシャル薄膜合成を行い、これまで知られていなかった基礎物性の解明や、今後予定している界面物性探索の研究基盤を整備する。

## 3. 研究の方法

本研究では、以下に示す水素化物に対するエピタキシャル薄膜直接成長手法の確立と、エピタキシャル薄膜を用いた基礎物性評価を行う。またここで行う薄膜合成は、界面物性探索に向けての準備にもなっている。

- (1) PLD 法を用いた LiH 膜成長
- (2) 特殊な PLD 法を用いた  $\text{LiBH}_4$  膜成長と Li イオン伝導特性評価
- (3) 蒸着法を用いた  $\text{BaH}_2$  膜成長
- (4) スパッタ法を用いた  $\text{MgH}_2$  膜成長

上記の研究項目で得られた薄膜の膜質評価は X 線回折(XRD)、Raman 分光、AFM 観察などにより実施する。

- (1) PLD 法を用いた LiH 膜成長

水素化物は水素が脱離しやすい傾向を有している。したがって、真空中で成膜を行う PLD 法で水素化物薄膜を成長するには水素化を促進する工夫が必要であった。そこで本研究では、あらかじめ水素を大量に含んだ LiH のペレットをターゲットとして使用する。これにより、ターゲットのレーザー照射により得られるガス中にプラズマ状の活性な水素を高濃度に発生させて水素化促進を図る。また反射高速電子線回折(RHEED)を用いたその場観察や原子間力顕微鏡(AFM)観察により表面状態を詳細に評価し、界面研究に必要な平坦性の高い薄膜表面を得る条件を探索する。

## (2) 特殊な PLD 法を用いた $\text{LiBH}_4$ 膜成長と Li イオン伝導特性評価

固体ターゲットをガス化する際に高エネルギー課程を経る PLD 法やスパッタ法などでは、錯体水素化物の成膜はこれまで不可能であった。なぜなら、水素と非金属元素が共有結合した分子状クラスター ( $\text{LiBH}_4$  の場合は  $[\text{BH}_4]^-$ ) が分解してしまうからである。そこでこの研究では、上記分解課程を抑制する特殊な工夫を加えることにより、世界初の錯体水素化物薄膜合成を実現し、さらにエピタキシャル成長を行う。次にエピタキシャル薄膜の特定の結晶方位に沿ったイオン伝導率をインピーダンス測定により評価して、伝導異方性を解明する。なお本研究による成果については現在専門誌での発表を準備中であるため、“特殊な工夫”についての記載は控える。

## (3) 蒸着法を用いた $\text{BaH}_2$ 膜成長

多くの水素化物は蒸発温度以下で水素放出を開始するため、蒸着法による直接成長は熱力学的に不可能である。しかし水素放出温度と蒸発温度が逆転する水素化物がわずかに存在し、これらには蒸着法が適用可能であると考えられる。そこでこの研究では、蒸発温度が水素放出温度よりも低い代表的な水素化物である  $\text{BaH}_2$  のエピタキシャル薄膜成長を蒸着法にて行う。出発原料は  $\text{BaH}_2$  の市販粉末試料とし、出発原料の加熱にはアルミナのるつぼを用いる。

## (4) スパッタ法を用いた $\text{MgH}_2$ 膜成長

一般に水素化物の合成は、1 気圧以上の水素雰囲気中において金属を加熱することにより行われている。ところが通常の薄膜成長は 1 万分の 1 気圧以下の真空中で行われる。そのため、薄膜からの水素抜けを生じることが懸念される。実際に過去に PLD で成長した  $\text{TiH}_2$  薄膜には、水素不足による Ti の析出が確認されている[Appl. Phys. Express 8, 035801

(2015)]. この問題を解決するため、本研究では、水素化促進効果の高い活性な水素プラズマを利用できるスパッタ法を利用する。また水素化反応速度に影響を与える成長温度および水素分圧を変えて、 $\text{MgH}_2$  エピタキシャル薄膜が得られる条件を探索する。

## 4. 研究成果

今後水素化物界面研究を展開する上で必須の水素化物薄膜直接成長手法として、PLD 法、スパッタ法、蒸着法の有効性を示した。またそれぞれの手法を水素化物に応用する場合のノウハウを構築した。これらの成膜法を活用して、従来技術では合成不可能であった 3 種類の水素化物 ( $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{BaH}_2$ 、 $\text{MgH}_2$ ) のエピタキシャル薄膜成長に成功した。研究成果の詳細を以下に記す。

### (1) PLD 法を用いた LiH 膜成長

#### 水素化の促進

あらかじめ水素を大量に含んだ LiH のペレットをターゲットとして使用した結果、Li の水素化が完全に進行して、LiH エピタキシャル膜を得ることができた (図 1(a)-(c))。なお市販されていない水素化物ターゲットの利用は、水素化物粉末合成技術を有する私だからこそ可能な解決法である。

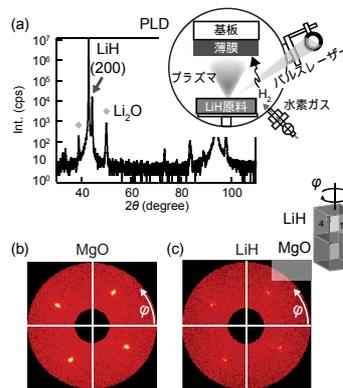


図 1 PLD 法で作製した LiH 薄膜の(a)2θ-θ XRD パターン。(b), (c) 311 回折ピーク周辺の XRD 極点図。基板と薄膜が同じ φ 回転角にピークを示すことからエピタキシャル成長が分かる。

## 平坦な表面

界面物性探索を実施するには表面が平坦な薄膜を作製する技術の確立が重要である。薄膜成長速度を変えながら成膜を行ったところ、 $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$  以下の成膜速度において平均粗さが  $0.4 \text{ nm}$  程度の極めて平坦な表面が得られることが確認された(図 2(b))。以上の結果から、成膜速度の調整によって水素化物薄膜の表面平坦性を制御できることが分かった。

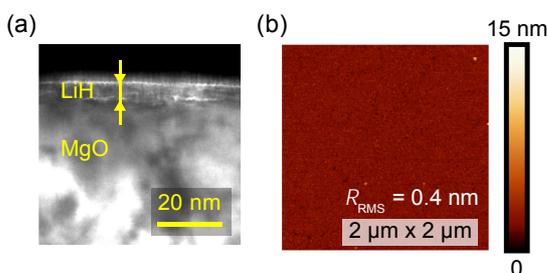


図 1 PLD 法で作製した LiH 薄膜の(a)断面透過電子顕微鏡像と(b)AFM 像。

## (2) $\text{LiBH}_4$ エピタキシャル成長および伝導特性評価

図 2(a)に  $\text{LiBH}_4$  薄膜の  $2\theta$ - $\theta$  XRD パターンを示す。基板および Au 表面保護層からの回折ピークを除くと、 $\text{LiBH}_4$  の 002、004、006 面からの回折ピークのみが観察されることから、(001)面が基板上に成長した単配向エピタキシャル薄膜が得られたことが分かる。また本研究で得られた薄膜試料の光学写真像を(図 2(b))を見ると虹色の光沢が観察されることから、平坦な膜が得られている事が示唆される。AFM 観察を用いた詳細な平坦性評価は現在準備中である。

図 2(c)はこの薄膜上に堆積した伝導率測定用の櫛歯電極を、また図 2(d)はこの試料に対するインピーダンス測定により得られた(001)面内の Li イオン伝導率を示す。伝導率の値が、粉末試料の高温相の伝導率の延長線上付近にあることから、エピタキシャル成長による高温相の室温付近安定化が示唆される。またその粉末高温相の伝導率と比較すると約一桁低いことから伝導異方性の存在が

示唆される。より詳細な測定は現在実施中である。

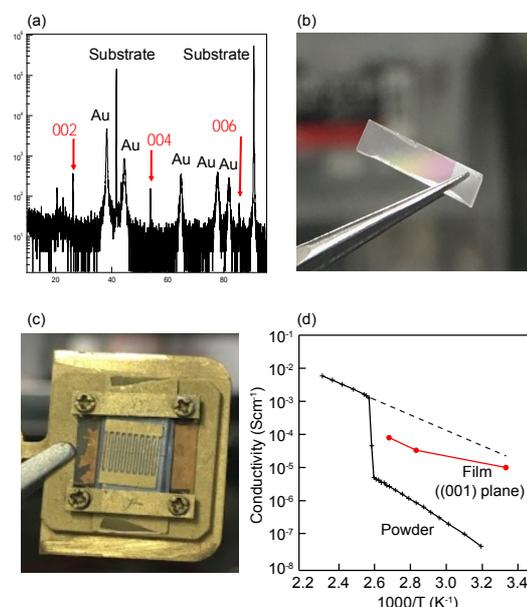


図 2  $\text{LiBH}_4$  薄膜の(a) $2\theta$ - $\theta$  XRD パターン、(b)成膜直後および(c)櫛歯電極付き試料の光学写真像。(d)イオン伝導率。点線は粉末高温相伝導率の延長線を示す。

## (3) 蒸着法を用いた $\text{BaH}_2$ 膜成長

$\text{BaH}_2$  粉末の蒸着により得られた薄膜および Ba 金属薄膜の光学写真像を図 3(a)に示す。後者が金属的な灰色に見えるのに対して、前者は透明であり基板下部の様様が見えている。このことは前者がバンドギャップ  $2.8 \text{ eV}$  の絶縁体である  $\text{BaH}_2$  の薄膜であることを示唆している。また前者の成膜直後に観察した RHEED 像(図 3(c))にストリークと呼ばれる筋状に伸びた回折パターンが見られることから、表面がナノメートルスケールで平坦なエピタキシャル薄膜の成長が示唆される。膜

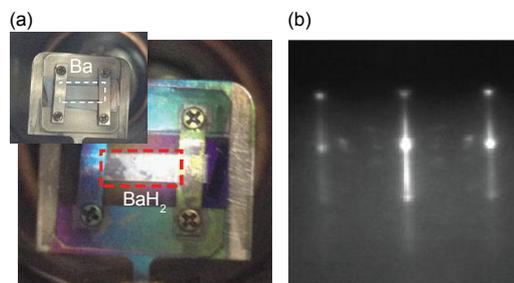


図 3 (a) $\text{BaH}_2$  薄膜の光学写真像。左肩には Ba 薄膜の写真を示す。(b)RHEED パターン。

質およびヒドリド伝導特性を詳細に評価するため、XRD 測定および伝導率測定を現在準備中である。

#### (4) スパッタ法を用いた MgH<sub>2</sub> 膜成長

TiO<sub>2</sub> (100)基板面上に成長した MgH<sub>2</sub> 薄膜の 2 次元 XRD 回折イメージを図 4(a)に、このイメージの 2θ 方向に沿った強度分布（通常の 2θ-θ 回折パターン）を図 4(b)に示す。回折イメージを見ると、基板である TiO<sub>2</sub> の(200)面からの回折ピークスポットの高角度側に、わずかに 方向（縦方向）に広がった成分が観察される。これらの回折ピークを 2θ-θ パターンを用いて詳細に解析したところ、回折角の値から、広がった成分が MgH<sub>2</sub> の(200)面に相当することが分かった。またこれ以外のピークが全く観察されないことから、100 配向した MgH<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の成長が示唆された。Mg 金属由来のピークが出現しないことは、水素化が十分に進行して Mg の析出が起こらなかったことを示している。以上の結果から、スパッタ法が水素化物の高品質薄膜成長に適した手法であることが明らかになった。

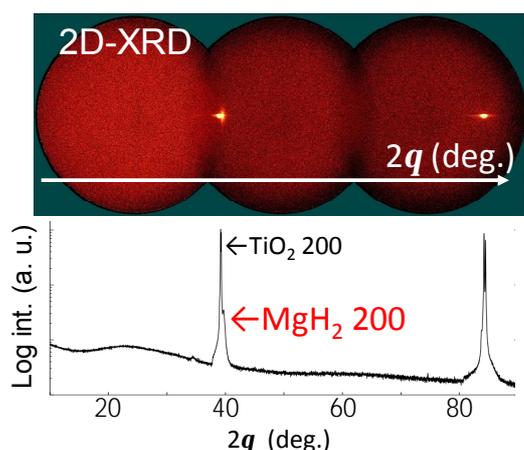


図 4 MgH<sub>2</sub> 薄膜の(a)2 次元 XRD 回折イメージおよび、回折イメージより抽出した (b) 2θ-θ 回折パターン。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

(1) Hiroyuki Oguchi, Shigehito Isobe, Hiroki

Kuwano, Susumu Shiraki, Shin-ichi Orimo, and Taro Hitosugi, “Pulsed Laser Deposition of Air-sensitive Hydride Epitaxial Thin Films: LiH.” *APL Mater.* **3** (2015), 096106.

[学会発表](計 10 件)

- (1) 大口裕之、“～水素化物エレクトロニクス の創成を目指して～:LiH エピタキシャル 薄膜成長手法の確立と成長機構の解明” 第 52 回化合物新磁性研究会、東京大学、2015 年。(口頭)(招待講演)
- (2) 大口裕之、磯部繁人、桑野博喜、白木将、折茂慎一、一杉太郎、“Pulsed laser deposition 法を用いた平坦な LiH エピタキシャル薄膜成長” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、九州大学、2015 年。(口頭)
- (3) 大口裕之、齋藤正裕、佐藤豊人、桑野博喜、折茂慎一、一杉太郎、“水素前方散乱測定を用いた界面近傍の水素濃度その場観察” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、2016。(口頭)(注目講演)
- (4) 大口裕之、齋藤正裕、佐藤豊人、桑野博喜、折茂慎一、一杉太郎、“水素前方散乱測定を用いた BaH<sub>2</sub> のヒドリドイオン電界応答観察” 電気化学会第 83 回大会、大阪大学、2016 年。(口頭)
- (5) 大口裕之、桑野博喜、白木将、折茂慎一、一杉太郎、“水素化物エレクトロニクス創成へ向けた高品質薄膜成長および評価手法開発” 第 4 回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会、京都大学、2016。(口頭)(招待講演)
- (6) 大口裕之、“水素化物エレクトロニクス創生へ向けた高品質薄膜成長および評価手法開発” 第 4 回・酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会、京都、2016 年。(口頭)
- (7) 大口裕之、池庄司民夫、白木将、桑野博喜、一杉太郎、折茂慎一、“Epitaxial thin film growth of LiH” 第 131 回金属材料研究所講演会、仙台、2016 年。(口頭)
- (8) H. Oguchi, K. Valdas, A. Sekiguchi, M. Maduka, Y. Murakami, and H. Kuwano, “Materials development for thin film lithium-ion batteries and electrical double layer capacitors.” International symposium on Micro-Nano Science and Technology, Tokyo Japan, Dec. 2016. (Oral)
- (9) 笹原悠輝、清水亮太、杉山一生、大口裕之、白木将、折茂慎一、一杉太郎、“反応性マグネトロンスパッタ法を用いた NbH

薄膜のエピタキシャル成長” 第 65 回応  
用物理学会春季学術講演会、横浜パシフ  
ィコ、2017 年。(口頭)

- (10) 柿木園拓矢、清水亮太、杉山一生、大口  
裕之、折茂慎一、一杉太郎、“反応性マグ  
ネトロンスパッタ法を用いた単相 MgH<sub>2</sub>  
薄膜のエピタキシャル成長” 第 65 回応  
用物理学会春季学術講演会、横浜パシフ  
ィコ、2017 年。(口頭)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
該当なし

〔その他〕  
該当なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大口 裕之 (Hiroyuki Oguchi)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・  
准教授  
研究者番号：40570908

##### (2) 研究分担者

該当なし

連携研究者  
該当なし

研究協力者  
該当なし