

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19H02596
研究課題名(和文)希土類酸水素化物薄膜のフォトクロミック特性を活用した光照射電気磁気スイッチング
研究課題名(英文)Photoinduced physical-properties switching of photochromic rare-earth metal oxyhydrides thin films
研究代表者
清水 亮太(Shimizu, Ryota)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号：70611953
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フォトクロミズムを示す希土類酸水素化物のエピタキシャル薄膜化に初めて成功し、世界初の「光誘起の絶縁体から金属へのスイッチングと、任意のタイミングによる熱緩和による再絶縁化」を実現した。この機構を解明するために、高分解能な組成分析・構造解析やスパースモデリングを用いた機械学習解析などを駆使して構造モデルを構築し、理論計算による解析を行った。その結果、過剰水素の光誘起による特異な振る舞いにより、電子キャリアの生成と遍歴化の機構を見出した。このように、水素の特異な状態に起因した機能発現を明らかにすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
光による絶縁体から金属へのスイッチングを繰り返した例は、どの物質においても世界で初めての成果である(プレスリリース済み)。未発表ではあるが、任意のタイミングにおける絶縁化の時間短縮にも成功しており、スマートウィンドウや光センサ・光メモリ応用につながる画期的な成果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we demonstrated repeatable photoinduced insulator-to-metal transition of rare-earth metal oxyhydrides using ultraviolet laser illumination for the first time. This permanent photoconductivity can be switched to the original insulating states by thermal annealing in argon atmosphere at 1200C for 2h. To investigate this photoinduced metallization, we performed high-resolution measurements including compositional and structural analysis based on sparse modeling technique, and obtained reliable structural models for theoretical calculations. The theoretical calculations reveals that excess hydrogen in the films can generate itinerant photocarriers, leading to metallic conduction. Thus, we succeeded in the exotic functions based on hydrogen in rare-earth metal oxyhydrides.

研究分野：薄膜物性

キーワード：薄膜物性 複合アニオン化合物 光物性 電子物性 電気化学

1. 研究開始当初の背景

200 K を超える高温超伝導(H₃S)が 2015 年に報告され[1]、金属水素化物の物性・機能開拓の機運が高まっている[2]。しかし、水素化物の単結晶・エピタキシャル成長技術は確立しておらず、電子物性研究は進んでいない。また、水素化物でのエキゾチックな物性は、構造や水素組成が常温・常圧のものとはことなる準安定状態で発現することが予想されており、準安定な物質をいかに作るか

そこで申請者は、これまで培ってきた酸化物薄膜の知見をもとに、TiH₂, MgH₂, YH₂, YO_xH_y のエピタキシャル薄膜化に成功し、物性評価を行ってきた。特に YO_xH_y 薄膜において、従来の太陽光照射による 1 桁の可逆的な抵抗変化[3]に対して、エピタキシャル薄膜化することで 2 桁以上の可逆的な抵抗変化を実現し、光センサ・光メモリ応用が期待されていた。ところが、多様な機能発現には光照射による金属化(~10⁻³ Ωcm)や磁性などの他の物性発現が望まれるが、これらは未だ達成されていなかった。

2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究では、希土類酸水素化物における多機能なフォトクロミック素子応用を志向し、以下に取り組んだ。

- 光照射による可逆的な低透過率(<30%)と金属化(抵抗率: ~10⁻³ Ωcm)の達成
- 構造・組成・電子状態の包括的な理解による光キャリア生成機構の解明
- 希土類酸水素化物における強磁性の発現

3. 研究の方法

a) 光照射による可逆的な低透過率(<30%)と金属化(抵抗率: ~10⁻³ Ωcm)の達成

YO_xH_y エピタキシャル薄膜の作製には、Y の金属ターゲットを用い、水素と Ar の混合ガス中における反応性マグネトロンスパッタ法を用いた。YO_xH_y エピタキシャル薄膜の光誘起伝導特性において、薄膜内水素の挙動が重要であると考え、成膜中の水素分圧の最適化を行い、光応答性を調べた。電気伝導性の評価は 4 端子抵抗測定を行い、温度依存性の測定を行った。

b) 構造・組成・電子状態の包括的な理解による光キャリア生成機構の解明

光照射前後の違いについて、構造は X 線回折・X 線吸収微細構造解析(XAFS)、組成はラザフォード後方散乱(RBS)-弾性反跳分析法(ERDA)・核反応分析法(NRA)を用いた。これらの構造・組成情報にもとづいて結晶構造モデルを構築し、第一原理計算によりバンド計算を行った。なお、光励起状態として八面体サイトの水素が四面体サイトの酸素に結合した状態を想定し、光励起後の計算も行った。

c) 希土類酸水素化物における強磁性の発現

Eu 金属ターゲットを用い、水素と Ar の混合ガス中における反応性マグネトロンスパッタ法により EuH₂ 薄膜を作製した。EuH₂ は大気不安定な材料であるため、成膜後はグローブボックスを介して大気非曝露の封止セル内で X 線回折等の評価を行った。磁気特性評価は、10 nm 厚の MgO 薄膜を表面保護層として堆積したのちに Ar 封止し、開封後 30 分以内に測定装置に導入した。水素組成の評価は NRA を用いた。Eu を含む酸水素化物の薄膜合成後に、光応答性を調べた。

4. 研究成果

a) 光照射による可逆的な低透過率(<30%)と金属化(抵抗率: ~10⁻³ Ωcm)の達成

YO_xH_y エピタキシャル薄膜の光誘起伝導特性は成膜中の水素分圧に大きく依存することがわかった(図 1)。水素分圧(P_{H2})は 0.3 Pa 程度で最適な光応答性を示し、水素分圧が小さい場合は透明ではあるものの光応答性が悪く、大きい場合は不透明かつ金属的な YH₂ 水素化物相が出現し、透明・絶縁体相が出現しないことがわかった。

最適水素分圧で作製した YO_xH_y エピタキシャル薄膜は、太陽光照射により 3 桁以上の可逆的な抵抗変化を示し、従来の多結晶薄膜の 1 桁変化よりも 2 桁以上の大きな変化を実証した。より高強度な光として、紫外レーザー(波長 193 nm)を照射することで、2×10⁻³ から 5×10⁻⁴ Ωcm へと 7 桁の電気抵抗変化を観測することに成功した。なお、可視広域における光学透過率は~30%と目標を達成した。さらに、この薄膜の電気抵抗の温度依存性を調べたところ、低温になるにしたがって電気抵抗が減少する金属的な伝導を示した(図 2)。

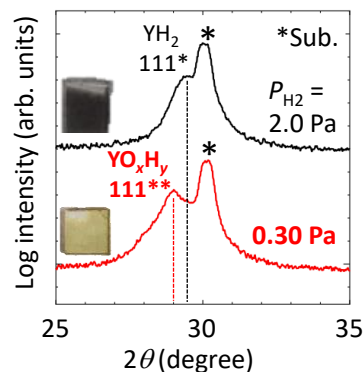


図 1: YO_xH_y エピタキシャル薄膜の XRD パターンの P_{H2} 依存性。

この照射後の薄膜の電気抵抗は、室温においてわずかに上昇傾向(数日で~2倍)を示したことから、加速試験としてAr雰囲気中125°Cにて2時間加熱を行ったところ、元の透明絶縁体に戻ることを見出した。さらにこの透明再絶縁化した薄膜に再びUVレーザーを照射することで、再金属化することがわかった。このような、光誘起の繰り返しの金属化を実現したのは本物質が世界で初めてのことである。

b) 構造・組成・電子状態の包括的な理解による

光キャリア生成機構の解明

YO_xH_y エピタキシャル薄膜内の組成分析をRBS-ERDAによって行ったところ、エピタキシャル薄膜の組成は膜厚方向に均一ではなく、界面近傍で水素リッチなYO_{0.7}H_{1.9}、表面近傍でYO_{1.1}H_{1.5}程度であることがわかった。なお表面近傍は、ガラス状に成膜した多結晶薄膜のものと類似しており、特にエピタキシャル薄膜の界面近傍にて水素リッチな相が特異的に形成していることがわかった。

続いて、Oの局所配位構造を調べるために、Y-K端の広域X線吸収微細構造解析(EXAFS)を行った。スパーモデルリングを用いた解析も含め、Oは四面体配位のみが存在する結論が得られた。そのため、Hは四面体・八面体のどちらにも存在することが示唆された。

この構造モデルと既報のヒドリドを含む12CaO・7Al₂O₃(C12A7:H)の光誘起伝導の機構(H⁺ + hν) → H⁺ + 2e⁻[4]とを組み合わせて理論計算を行った。基底状態では絶縁体であったものが、光を照射してOH基を形成したモデルでは、Y由来の伝導帯をフェルミ準位がよぎっており、金属化することがわかった。すなわち、YO_xH_yにおける光誘起金属化が、組成・構造の高分解能測定と既報の水素励起のモデルで矛盾なく説明できることがわかった。

c) 希土類酸水素化物における強磁性の発現

強磁性発現の候補として、水素化物が強磁性を示すEuに着目した。まず、EuH₂のエピタキシャル薄膜をYSZ(111)基板上に作製したところ、(100)配向したEuH₂エピタキシャル薄膜の作製に成功した。興味深いことに、ロッキングカーブの半値幅が0.07°と酸化物薄膜などと比べても遜色のない小ささであり、EuH₂薄膜が高い結晶性を示すことがわかった。この理由としては、Eu²⁺の高い安定性に起因してEuH₂が絶縁体となっており、よりイオン結晶性の高い構造(水素がよりH⁺になった状態)を有することに起因すると考えられる。

このEuH₂はバルクでの報告通り、20K近傍で強磁性転移を示すことがわかった。構造解析だけでなく、物性面からも高品質なEuH₂エピタキシャル薄膜が作製できたことを示している。

このEuを用いた酸水素化物の薄膜合成と光応答について調べたが、残念ながら光応答を確認することはできなかった。これはHが非常に安定に存在しており、b)の項目で考察したYO_xH_y薄膜のように光刺激によってH⁺へとは変化せず、その結果キャリアも発生しなかった、と考えられている。

なお、大気不安定なEuH₂の構造・物性評価のために、大気非曝露の計測用封止機器を作製した。これらの封止容器はYO_xH_yの雰囲気制御計測などに派生した利用を可能とした。

参考文献:

- [1]: Drozdov *et al.*, Nature **525**, 73 (2015), [2] Orimo *et al.*, Nat. Rev. Mater. **2**, 16091 (2017).
 [3]: Mongstad *et al.*, Sol. Energy Mater Sol. Cells **95**, 3596 (2011), [4]: Hayashi *et al.*, Nature **419** 462 (2002).

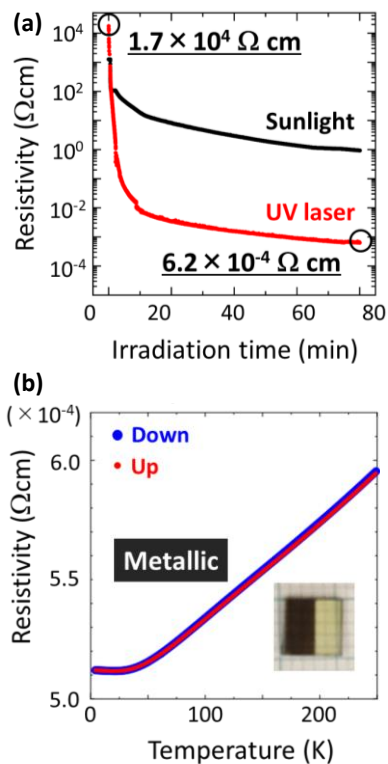


図 2: (a) YO_xH_y エピタキシャル薄膜の光照射(太陽光: 黒、UV レーザー: 赤)による電気抵抗変化。(b) UV レーザー照射後の電気抵抗の温度依存性。

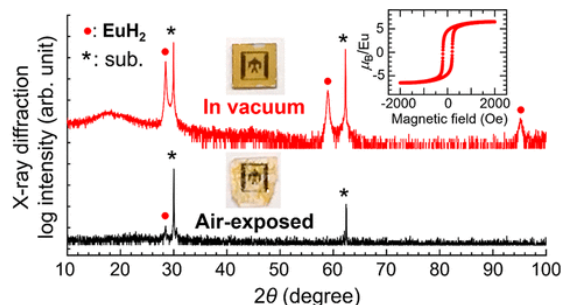


図 3: EuH₂ エピタキシャル薄膜作製。大気不安定なため、非曝露での評価が必須である。挿入は 5 K における磁化の磁場依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Ryota Shimizu, Yuki Sasahara, Ikutaro Hamada, Hiroyuki Oguchi, Shohei Ogura, Tetsuroh Shirasawa, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Shin-ichi Orimo, Katsuyuki Fukutani, and Taro Hitosugi	4. 巻 2
2. 論文標題 Polarity reversal of the charge carrier in tetragonal TiHx (x = 1.6-2.0) at low temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Research	6. 最初と最後の頁 33467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.033467	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 Yuya Komatsu, Ryota Shimizu, Markus Wilde, Shigeru Kobayashi, Yuki Sasahara, Kazunori Nishio, Kei Shigematsu, Akira Ohtomo, Katsuyuki Fukutani, and Taro Hitosugi	4. 巻 20
2. 論文標題 Epitaxial Thin Film Growth of Europium Dihydride	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 5903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Masayuki Matsuhisa, Yuji Wada, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, and Taro Hitosugi	4. 巻 5
2. 論文標題 Impact of Surface Roughness on Recrystallization of an α -Al ₂ O ₃ (001) Single Crystal to α -AlO(OH) Diaspore Microcrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 23520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01376	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 Ryota Shimizu, Hiroyuki Oguchi, and Taro Hitosugi	4. 巻 89
2. 論文標題 Metal Hydrides: Epitaxial Growth and Electronic Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 51012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryota Shimizu, Takuya Kakinokizono, Igseon Gu, and Taro Hitosugi	4. 巻 58
2. 論文標題 Epitaxial Growth of Single-Phase Magnesium Dihydride Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 15354-15358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 清水 亮太, 大口 裕之, 一杉 太郎	4. 巻 89
2. 論文標題 金属水素化物エピタキシャル薄膜の成長と電子物性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.89.1_20	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Seoungmin Chon, Shigeru Kobayashi, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Taro Hitosugi
2. 発表標題 Selective fabrication of Ca ₂ NH epitaxial thin films using magnetron sputtering system
3. 学会等名 日本化学会春季年会 第101回春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 邱 天裕, 小松 遊矢, 清水 亮太, ビルデ マーカス, 福谷 克之, 一杉 太郎
2. 発表標題 イッテルビウム水素化物薄膜のエピタキシャル成長と電気・光学特性評価
3. 学会等名 応用物理学会 第68回 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小松 遊矢, 清水 亮太, 佐藤 龍平, ビルデ マーカス, 西尾 和記, 松村 大樹, 齋藤 寛之, 福谷 克之, 常行 真司, 一杉 太郎
2. 発表標題 Y0xHyエビタキシャル薄膜の光誘起絶縁体-金属転移における水素の寄与
3. 学会等名 応用物理学会 第68回 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹原 悠輝, 金谷 航葵, 遊馬 博明, 西尾 和記, 清水 亮太, 西山 宣正, 一杉 太郎
2. 発表標題 高圧相 δ -PbO ₂ 型TiO ₂ エビタキシャル薄膜の高圧合成
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関わる第12回講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水亮太, 一杉太郎
2. 発表標題 金属水素化物薄膜における水素の荷電状態変化と電子・イオン物性制御
3. 学会等名 第46回 固体イオニクス討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水亮太
2. 発表標題 AIとロボットを導入した自律的無機材料合成
3. 学会等名 第30回MRS-J年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水亮太
2. 発表標題 イットリウム酸水素化物薄膜成長と光誘起絶縁体 - 金属転移
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水 亮太
2. 発表標題 金属水素化物薄膜の水素組成制御と物性
3. 学会等名 新学術領域「ハイドロジェノミクス」第4回若手育成スクール (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水 亮太
2. 発表標題 AI-Robot システムを導入した無機固体材料研究
3. 学会等名 JSTさきがけ「マテリアルズインフォ」第3回公開シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Shimizu
2. 発表標題 Epitaxial growth of metal hydride thin films and their unique physical properties
3. 学会等名 The 5th Japan-Korea Joint Symposium on Hydrogen in Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水 亮太
2. 発表標題 金属水素化物のエピタキシャル成長と電子物性制御
3. 学会等名 第2回ハイドロジェノミクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水 亮太
2. 発表標題 AI-ロボット合成システムの導入による無機薄膜材料研究
3. 学会等名 ISSP Workshop 次世代放射光へのイノベーション（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水 亮太
2. 発表標題 イットリウム酸水素化物薄膜成長と光誘起絶縁体 金属転移
3. 学会等名 第75回日本物理学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 清水亮太、一杉太郎	4. 発行年 2019年
2. 出版社 (株) エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 480
3. 書名 人と共生するAI革命 ～活用事例からみる生活・産業・社会の未来展望～ 「AIとロボットを融合した全自動システムによる機能性薄膜創製」部 分担執筆	

〔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 分 担 者	関場 大一郎 (Sekiba Daiichiro) (20396807)	筑波大学・数理物質系・講師 (12102)	

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