

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22225

研究課題名（和文）薄膜を駆使したキャリア注入型電子物性制御による水素化物エレクトロニクスの創成

研究課題名（英文）Electrical properties control of hydride films by carrier injection to open the field of hydride electronics

研究代表者

大口 裕之（Hiroyuki, Oguchi）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40570908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本申請研究では水素物エピタキシャル薄膜合成に取り組みBaLiH<sub>3</sub>に対して世界初の成功を収めた。またエピタキシャル膜ではない多結晶膜ではあるが、CaH<sub>2</sub>膜合成にも世界で初めて成功した。今後予定している元素置換などをこれらの薄膜に施せば、水素化物では例のないキャリア注入が実現して、水素化物固有の物性を引き出せると期待される。その延長線上には、水素化物エレクトロニクスという新分野の創成も期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水素を大量に含んだ水素物と呼ばれる無機材料が持つ可能性を最大限に引き出すために、エピタキシャル薄膜と呼ばれる特殊な高品質薄膜の合成に挑戦した。水素化物薄膜合成は世界的にも例の少ない挑戦的課題であるが、我々だけが持つ合成スキルを活用することでBaLiH<sub>3</sub>などといった水素化物のエピタキシャル膜合成に世界で初めて成功を収めた。今後は、これらの薄膜の一部を別の元素で置き換える元素置換などを行い、水素化物膜中を伝導できる荷電粒子を誘起して（これをキャリア注入とよぶ）、水素化物でしか発現し得ない性質を引き出す予定である。その延長線上に水素化物エレクトロニクスという新分野の創成を見据える。

研究成果の概要（英文）：This study challenged to synthesis of BaLiH<sub>3</sub> epitaxial films and succeeded in it for the first time in the world. In addition, this study succeeded in synthesizing CaH<sub>2</sub> poly-crystalline films though these films are not the epitaxial ones. If conducting element substitution and so on to these films, unprecedented electrical carriers injection into hydrides will be realized, and interesting physical properties unique to hydrides will be generated. Such state-of-art materials design may open the way to a new scientific field which can be called as hydride electronics.

研究分野：無機化学

キーワード：薄膜 水素化物 電子物性 エレクトロニクス

# 薄膜を駆使したキャリア注入型電子物性制御による 水素化物エレクトロニクスの創成

芝浦工業大学 大口裕之

## 1. 研究開始当初の背景

水素化物は、水素と他元素が結合した無機材料の総称である。そして、最軽量元素である水素の特異性を反映した他に類を見ない物性の発現が期待できる、機能性材料開発にとって魅力的な材料群である。特に最近では、 $\text{H}_2\text{S}$  における 200 K を超える超伝導転移温度の発見[Nature 525, 73 (2015)]がきっかけとなり、水素化物の電子物性、さらにはそれらを利用した新しいエレクトロニクスへの関心が高まっている。

水素化物エレクトロニクスを実現するにはデバイス作製の基となるエピタキシャル薄膜が必須である。エピタキシャル薄膜とは単結晶グレードの高品質薄膜であり、原子～ナノレベルの材料設計が可能で、なおかつ欠陥による輸送特性の低下が少ないなど、高性能デバイス開発に欠かせない材料である。ところが水素化物分野においてエピタキシャル薄膜成長技術は欠落していた。そこで申請者は、2012 年頃から当該技術を独自に開発してきた。

エピタキシャル薄膜成長技術の確立は、水素化物の電子物性制御にとっても大きな意味を持つ成果であった。なぜなら、酸化物などに比べて不安定な結晶構造を持つ水素化物では困難であった、結晶構造の一部置換を伴うドーパント添加によるキャリア注入が、結晶構造が安定化したエピタキシャル薄膜では可能となったからである。また、エピタキシャル薄膜特有の平坦界面を利用した静電的キャリア注入の実現も期待されるからである。

したがって、本研究を開始した時期は、キャリア注入による電子物性制御分野を開拓し、水素化物エレクトロニクスへの道を切り拓く好機であった。

## 2. 研究の目的

本研究の申請期間では、キャリア注入研究を展開する基礎となる水素化物のエピタキシャル薄膜成長に取り組んだ。具体的には、元素置換型キャリア注入に適したペロブスカイト水素化物 $\text{BaLiH}_3$ 、水素欠損型キャリア注入に適した1,2族金属水素化物 ( $\text{LiH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ )、および静電型キャリア注入における電気二重層形成に中心的役割を担うヒドリド伝導性水素化物 ( $\text{BaH}_2$ および $\text{BaLiH}_3$ ) のエピタキシャル薄膜成長に取り組んだ。本研究申請時点では、これらの膜合成につづきキャリア注入実験を実施する予定であったが、筆者の異動(東北大学准教授から芝浦工業大学教授)およびコロナ禍が重なり、計画より1年程度の遅れが生じたため、この度の報告書ではキャリア注入を目的項から除外した。

## 3. 研究の方法

以下では、筆者独自の水素化物薄膜合成技術である、a)活性水素(水素化能力に優れた原子状のラジカル水素)を用いた赤外レーザー蒸着法および、b)-d)今回の研究期間内に合成した水素化物エピタキシャル薄膜を応用する3通りのキャリア注入方法について説明する。

### a) 活性水素を用いた赤外レーザー蒸着法

本手法は物理蒸着法的一种である。 $1 \times 10^{-8}$  Torr程度の超高真空チャンバー内で、薄膜と同一組成のターゲット(粉体試料を押し固めたペレット)を波長808 nmの赤外レーザーにより蒸発させて原料ガスを発生させ、このガスを基板に堆積して薄膜を得ることができる(図1)。この際、活性水素発生源から発生した活性水素ガスを原料

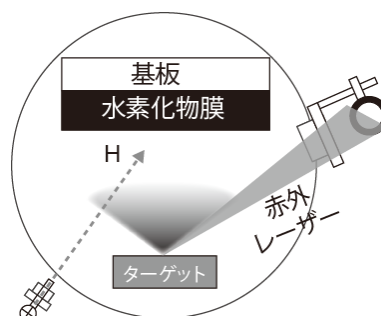


図1 赤外レーザー蒸着法。

ガスと並行して基板に供給すると、基板表面で活性水素ガスと原料ガスが反応して、量論組成の高品質な水素化物薄膜が得られる。

#### b) 陽イオンサイト置換型キャリア注入

本手法は、結晶中の陽イオンサイトの一部を価数の異なる元素で置換して、電荷中性条件に従ってキャリアを注入する手法である。置換元素の選択肢が豊富であり高い汎用性が期待される。例えば、本申請期間内に合成に成功したペロブスカイト  $\text{BaLiH}_3$  の  $\text{Ba}^{2+}$  サイトをイオン半径の近い  $\text{K}^+$  などで置換して、水素 1s 軌道への正孔注入を行えば、p 型半導体相や水素由来の室温超伝導相[*Phys. Rev. Lett.* 78, 118 (1997)]が出現する可能性がある。一方、 $\text{La}^{3+}$  などで置換すれば、n 型半導体相や金属磁性相の出現が期待される。

#### c) 水素欠損型キャリア注入

水素化物エピタキシャル薄膜合成時に薄膜成長温度や活性水素分圧等を適切に選択して、膜の水素化と膜からの水素脱離の平衡速度を変化させることで、水素化物の陰イオンサイトを占める水素（ヒドリド：H）の組成を量論比からずらして、キャリアを注入する手法である。結晶中の水素濃度が変化するため水素に由来する水素化物特有の物性が劇的に変化する可能性がある。主な研究対象は、化合物中に 50 at% 以上の水素を含有しており水素由来の物性が顕著に表れると期待される  $\text{LiH}$  や  $\text{MgH}_2$  などの 1,2 族金属水素化物である。

#### d) 静電型キャリア注入

電界効果を用いた、平坦界面へのイオン凝縮を利用したキャリア注入法である[*Nat. Mater.* 7, 855 (2008).]。結晶構造にひずみが生じないため、上述の置換法が適用できない水素化物も対象となり得る。研究にあたっては、 $\text{BaH}_2$  などの H 伝導性薄膜と  $\text{MgH}_2$  などのエピタキシャル薄膜から成る積層デバイスを利用する。電場によって界面に H を蓄積し、対向する位置に静電的にキャリア（正孔）を注入して、p 型半導体相、金属相、高温超伝導相などを誘起可能である。電場の向きによってキャリアの種類を、また電場の強さによってキャリア濃度を自由に制御できる利点も有する。

### 4. 研究成果

「3. 研究の方法」a) で述べた“活性水素を用いた赤外レーザー蒸着法”を用いて行った水素化物エピタキシャル薄膜合成の成果について以下に記述する。以下の項目の先頭に記したb)からd)は「3. 研究の方法」の項目に対応している。

#### b) 陽イオンサイト置換を目指した $\text{BaLiH}_3$ エピタキシャル膜合成

化学置換に適したペロブスカイトの一種であるペロブスカイト水素化物は、化学置換を利用した格子変形や水素欠損導入によってヒドリド伝導を高速化するうえでの有力な候補材料である。ただし、ペロブスカイト水素化物のエピタキシャル薄膜合成例はこれまで皆無であった。そこで本研究では、代表的なペロブスカイト水素化物である  $\text{BaLiH}_3$  のエピタキシャル薄膜合成に挑戦した。

成膜は、背圧  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr の真空チャンバーにて、 $100^\circ\text{C}$  から  $170^\circ\text{C}$  のいずれかの温度に加熱した  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (100) 基板に行った。出発原料となるターゲットにはメカニカルミリング法により合成した  $\text{BaLiH}_3$  粉末を圧粉して作製したペレットを使用した。成膜時には反応ガスとして分圧  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr の活性水素を導入した。

図 2(a)には基板温度  $100^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$  において成長した薄膜の  $2\theta/\theta$  XRD 回折パターンを示す。すべての

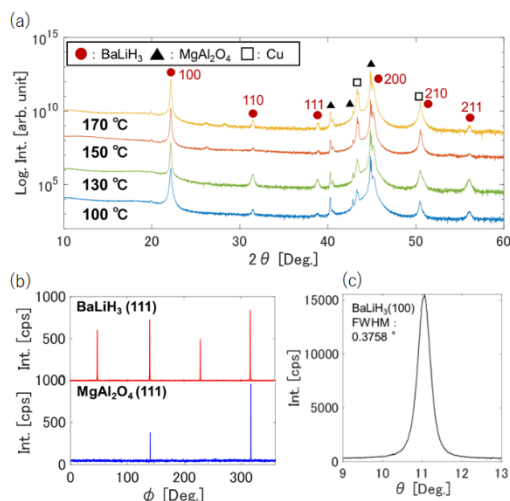


図 2  $\text{BaLiH}_3$  膜の XRD 測定結果。

温度において BaLiH<sub>3</sub> 由来のピークが観察され、また、それ以外には基板および Cu 表面保護層由来のピークしか観察されなかったことから、BaLiH<sub>3</sub> 単相膜の合成に成功したことが分かった。基板温度の異なるいずれの BaLiH<sub>3</sub> 膜でも 100 回折ピークが最も強度が高く、(100)配向が優勢であることが示唆された。特に、基板温度 150 °C で成長した膜では 100 および 200 以外の膜由来回折ピークの強度がほとんど無視できるほどであったため、ほぼ(100)配向した膜が得られたことが分かった。そこで、この膜の構造を XRD  $\phi$  スキャン測定およびロッキングカーブ測定により詳細に評価した。図 2(b)は  $\phi$  スキャンにより得られた BaLiH<sub>3</sub> の 111 回折パターンである。2 回対称な MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同じか 90° ずれた方位角に BaLiH<sub>3</sub> の 111 回折ピークが表れており、得られた薄膜が BaLiH<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜であることが明らかになった。100 回折ピークのロッキングカーブ(図 2(c))の半値幅は 0.3758° と小さな値であり、100 配向性が高いことが示唆された。

### c) 水素欠損型キャリア注入に適した 1,2 族金属水素化物 (LiH, MgH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub>) エピタキシャル膜合成

これまで水素化物に水素欠損を生じさせてキャリアを生成した例は報告されていない。しかし、酸化物や窒化物の薄膜では、薄膜成長時の基板温度を変えることで膜中に酸素や窒素の欠陥を導入できることが知られている。したがって、水素化物においても、基板温度を適切に管理することで水素欠損を膜中に導入できる可能性が高い。そこで本研究では、はじめに、1,2 族金属水素化物のエピタキシャル薄膜を得る条件を探索した。そして次に、基板温度を変えて欠損が導入できるかを調査した。

1,2 族金属水素化物エピタキシャル薄膜合成条件を探索する目的で、パルスレーザー堆積法や Vapor-liquid-solid 法による成膜例が報告されている LiH に対して、反応ガスが LiH 相の成長に与える影響を調査した。使用した基板は MgO(100)単結晶であり、成膜時の基板温度は 250 °C とした。反応ガスが LiH 相の成長に与える影響を調査するために、反応ガスを使用しない場合および、反応ガスとして分圧  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr の分子状水素(通常の水素)または活性水素を使用した場合の、三通りの条件にて合成を行った。ターゲットには LiH の圧粉体を使用した。

上記三通りの条件にて LiH 薄膜を合成した結果、活性水素が水素化物薄膜合成における優れた反応ガスであることが明らかになった。図 3(a)は LiH 薄膜の 200 回折ピーク近傍の XRD パターンである。反応ガスを使用しなかった場合でも 200 回折ピークが見られており、LiH ターゲットを出発原料とすることにより、反応ガスなしでも LiH 相が得られることが分かった。反応ガスとして分子状水素を使用しても 200 回折ピークの強度は反応ガスなしの場合と明確には変わらず、LiH 相成長に対する分子状水素の効果は認められなかった。ところが、反応ガスとして活性水素を使用すると、200 回折ピークは強度はそれ以外の場合と比べて 10 倍近くにも増大した。この結果より、活性水素が LiH 相の成長を促進する高い効果を有することが明らかになった。

活性水素雰囲気下で成長した LiH 膜の詳細な構造評価からは、結晶性・配向性に優れた LiH エピタキシャル薄膜を得られることが分かった。得られた LiH 薄膜の  $2\theta/\theta$  XRD パターンを図 3(b)に示す。LiH の(200)、(400)面と MgO(100)基板および Cu 表面保護層からの回折ピークのみが検出された。このことから単相かつ(100)配向した LiH 薄膜の成長が確認された。また、図 3(c)に示す LiH 200 回折ピークに対する XRD ロッキングカーブの半値幅 0.16° は、PLD 法により成長した LiH 薄膜(半値幅 0.36°)の半分以下であり、活性水素を反応ガスとして用いる赤外レーザー蒸着法は従来の膜合成法よりも結晶性・配向性に優れた水素化物膜の合成法となり得ることが示唆された。LiH 111 回折ピークに対する XRD  $\phi$  スキャンパターン(図 3(d))には、MgO 基板の 111 回折ピークと同じ方位角

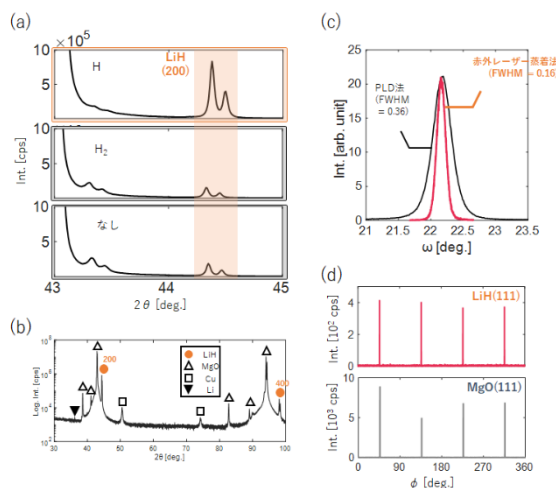


図 3 LiH 膜の XRD 測定結果。

にピークが4本現れており、4回対称性を有する岩塩構造型 LiH のエピタキシャル成長が確認された。

LiH 成膜時の基板温度を変えて行った成膜実験からは、基板温度によって膜に水素欠損を導入できる可能性が示唆された。250°Cではやや灰色がかかったほぼ透明な膜が得られたのに対して、275°Cでは不透明かつ黒い膜が得られた。理想的な LiH はバンドギャップ約 4.2 eV の絶縁体である。このことから考えると、前者は水素が量論比で入ったほぼ完全な LiH であり、後者は水素欠損が生じて半導体的もしくは金属的に変わった LiH である可能性がある。これらの膜の電子構造や欠損の有無は現在調査中である。

本研究では、MgH<sub>2</sub>およびCaH<sub>2</sub>成膜にも現在取り組んでおり、少なくともこれらの水素化物相を豊富に含有する膜を確認している。ただしこれらのエピタキシャル成長については調査中である。

### c) 静電型キャリア注入を目指したヒドリド伝導膜合成

静電型キャリア注入の実施には高い伝導率を有するヒドリド伝導膜が必須である。そのようなヒドリド伝導膜としては、これまで室温付近で最も高いヒドリド伝導率を記録しているBaH<sub>2-x</sub>X<sub>x</sub>系材料や、化学置換によって大幅な伝導率向上が報告されているMLiH<sub>3</sub>系材料が有望である。しかし、これらの膜はこれまで一度も成膜されたことが無かった。そこで本研究では、これらの材料のうちから合成が比較的容易であると予想されたBaH<sub>2</sub>およびBaLiH<sub>3</sub>の膜合成に挑戦した。BaLiH<sub>3</sub>膜合成については上で既に述べており、ここでは省略する。以下ではBaH<sub>2</sub>膜合成に焦点を当てて報告する。

本研究では赤外レーザー蒸着法によるBaH<sub>2</sub>単相膜合成に成功した。基板にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)単結晶を、またターゲットにはBaH<sub>2</sub>粉末を圧粉したペレットをそれぞれ使用した。成膜時の活性水素分圧は1×10<sup>-2</sup> Torrであった。図4(a)は基板温度が室温、300°C、600°Cで成長した膜の2θ/θ XRD回折パターンである。室温ではBaH<sub>2</sub>由来の回折ピークは現れず、BaH<sub>2</sub>相が成長しなかったことが示唆された。一方、300°Cおよび600°Cでは、BaH<sub>2</sub>の(120)、(111)、(400)面由来と思われる回折ピークが現れており、BaH<sub>2</sub>薄膜の成長が示唆された。一方で、Ba由来の回折ピークは見られず、成膜中にBaの水素化が十分進行したことが分かった。

基板温度300°Cで成長したBaH<sub>2</sub>膜に対してインピーダンス測定を実施したところ、この膜がヒドリド伝導体であり、またその伝導率はBaH<sub>2</sub>粉末と同程度であることが分かった。複素インピーダンスプロット (図4(b)) にはバルク内伝導抵抗を示す半円と、イオンの界面拡散を示唆する直線部分 (ワールブルグインピーダンス) が表れている。後者は電子伝導の場合には見られない特徴であり、また2価のBaイオンが伝導する可能性は極めて低いことから、BaH<sub>2</sub>膜がヒドリド伝導性である可能性が高い。図4(c)は50°Cから500°Cまでの温度範囲で行った測定により観察されたバルク内伝導抵抗を用いて算出した伝導率のアレニウスプロットである。伝導率は50°Cから250°Cまではほぼ直線的に増大しており、50°Cでは約1×10<sup>-6</sup> S/cm、250°Cでは約1×10<sup>-4</sup> S/cmであった。これらの値は報告されているBaH<sub>2</sub>粉末に比べて一桁ほど低かったが、おおむね粉末と薄膜が同程度の伝導率を示すと分かった。250°Cより高温では薄膜試料の分解が始まったために正確な測定ができなかった。なお今回の実験では伝導率の算出に必要な膜厚を正確には決定できておらず、そのため薄膜の伝導率が低く見積もられた可能性がある。

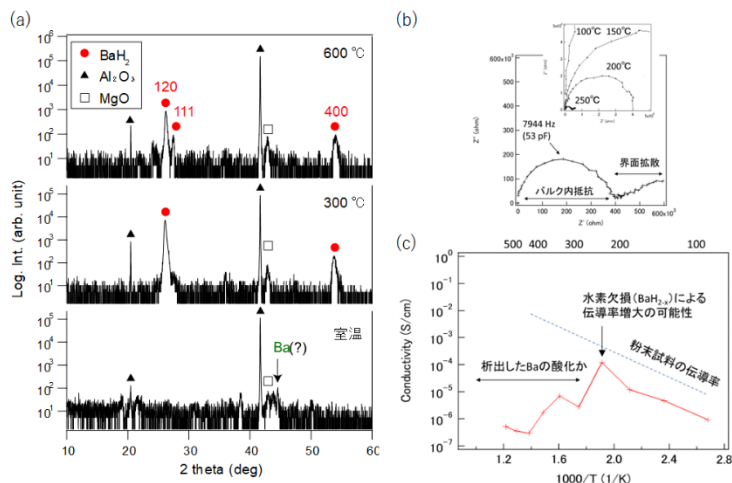


図4 BaH<sub>2</sub>膜のXRDおよびインピーダンス測定結果。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kisu Kazuaki, Kim Sangryun, Yoshida Ryuga, Oguchi Hiroyuki, Toyama Naoki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 50
2. 論文標題 Microstructural analyses of all-solid-state Li <sub>2</sub> S batteries using LiBH <sub>4</sub> -based solid electrolyte for prolonged cycle performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 424 ~ 429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2020.03.069	査読の有無 無
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 Kim Sangryun, Kisu Kazuaki, Takagi Shigeyuki, Oguchi Hiroyuki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Complex Hydride Solid Electrolytes of the Li(CB <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> Li(CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ) Quasi-Binary System: Relationship between the Solid Solution and Phase Transition, and the Electrochemical Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4831 ~ 4839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00433	査読の有無 無
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 Shimizu Ryota, Oguchi Hiroyuki, Hitosugi Taro	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 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051012 ~ 051012
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 無
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 Kim Sangryun, Harada Kentaro, Toyama Naoki, Oguchi Hiroyuki, Kisu Kazuaki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 43
2. 論文標題 Room temperature operation of all-solid-state battery using a closo-type complex hydride solid electrolyte and a LiCoO <sub>2</sub> cathode by interfacial modification	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 47 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2019.08.007	査読の有無 無
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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大口裕之
2. 発表標題 赤外パルスレーザー堆積法によるBaH <sub>2</sub> 薄膜合成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宗房 幸太, 風間 敦夫, 福士 英里香, 大口 裕之
2. 発表標題 本申請研究では水素物エピタキシャル薄膜合成に取り組みBaLiH <sub>3</sub> に対して世界初の成功を収めた。またエピタキシャル膜ではない多結晶膜ではあるが、CaH <sub>2</sub> 膜合成にも世界で初めて成功した。今後予定している元素置換などをこれらの薄膜に施せば、水素化物では例のないキャリア注入が実現して、水素化物固有の物性を引き出せると期待される。その延長線上には、水素化物エレクトロニクスという新分野の創成も期待される。
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福士 英里香, 風間 敦夫, 宗房 幸太, 大口 裕之
2. 発表標題 赤外 レーザー 蒸着 法による ペロブスカイト 水素化物 B aLiH 3 薄膜合成
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------