

令和 6 年 9 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01629

研究課題名（和文）金属酸水素化物エピタキシーの構築と自発分極制御が拓く新奇電子・誘電機能創出

研究課題名（英文）Metal oxyhydride epitaxy and creation of fascinating electronic/dielectric properties

研究代表者

大澤 健男（OHSAWA, Takeo）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：00450289

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000 円

研究成果の概要（和文）：ナノスケール厚の酸水素化物エピタキシャル薄膜を基軸とし、バルク体では避けることのできない粒界散乱のない単結晶薄膜を用いて、本質的な電気伝導性を明らかにすることを目的とした。プラズマ支援分子線エピタキシー法を用いてエピタキシャル成長したアナターゼ型二酸化チタン薄膜の酸水素化に取り組んだ。水素プラズマ照射によって、薄膜表面から水素導入に成功した。その結果、電子濃度を制御することができ、絶縁体-金属転移を誘起することに成功した。これらの電子濃度は、質量分析にて定量した水素濃度と同程度であり、カチオン不純物を必要とせず、酸水素化による透明電気伝導性の発現と制御が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バルク体では作製が困難であった前周期遷移金属酸化物の酸水素化を、ナノスケール厚のエピタキシャル薄膜で成功した。従来のようなカチオン不純物を必要とせず、薄膜の水素化だけによる透明伝導性の発現と制御を見出した。

研究成果の概要（英文）：The objective was to elucidate fundamental electrical conductivity in epitaxial thin films of nanoscale thick oxyhydrides, which are single-crystal films free from grain boundary scattering that is unavoidable in bulk materials. The approach involved the oxyhydrogenation of anatase-type titanium dioxide thin films epitaxially grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Hydrogen plasma irradiation successfully introduced hydrogen from the thin film surfaces. As a result, the electron concentration could be controlled, successfully inducing an insulator-metal transition. It was observed that these electron concentrations were comparable to the hydrogen concentrations quantified by mass spectrometry, indicating that transparent electrical conductivity could be achieved and controlled through oxyhydrogenation. This technique was extended to complex oxides, and metallic temperature dependence was successfully obtained in oxyhydrogenated thin films of lattice-relaxed barium titanate.

研究分野：無機材料物性

キーワード：酸水素化物 エピタキシャル薄膜 電子物性 光電子分光 質量分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

異種のアニオン種を同一物質に含む複合アニオン化合物の合成が可能となり、カチオン置換では実現できない新しい機能を探索する研究が活発に行われている。(強)誘電体、圧電体、イオン伝導体、高温超伝導体など多彩な物性を示す遷移金属酸化物中の酸素の一部を水素置換した「酸水素化物」が注目されている。<sup>1</sup> 水素置換によりキャリアドーブされた111型鉄系超伝導体の臨界温度の上昇<sup>2</sup>や無限層構造ニッケル酸化物薄膜の超伝導<sup>3</sup>、チタン酸水素化物のヒドリド拡散<sup>4</sup>などの報告が相次いでいる。これらの結果は、金属水素化物( $\text{CaH}_2$ )の強力な還元力を用いた低温合成(トポケミカル反応)が共通項となっている。

一方、集積化素子開発に向けて薄膜材料の適用が不可欠である。近年では、チタン酸水素化物が注目され、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  エピタキシャル薄膜の金属伝導やヒドリド伝導が報告<sup>5</sup>されるなど、新しい電子相による半導体・誘電特性が期待されている。しかし、トポケミカル反応後の水素濃度や電子濃度は $1\text{--}7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と高いものの、その変調幅は小さい。合成プロセスが律速しているため、水素置換する新しいプロセスの構築とその薄膜物性の検証が課題であった。

既存のバルク研究では、遷移金属の左側の元素(Early Transition Metals)でしか酸水素化物の合成ができていない。一方、ナノメートル厚の薄膜試料では、体積に対する表面積の寄与が極めて大きく反応性が向上するため、バルク体で困難であった水素化を可能にすると考えられる。また、これらの知見を拡張して、自発分極を有するペロブスカイト型酸水素化物の基礎物性(電子伝導、誘電機能、金属-絶縁体転移など)の解明や、従来の酸水素化物の枠を超えた材料・物性探索と、それらを複合化したデバイス開発へのプラットフォームを構築することが重要である。

### 2. 研究の目的

複数のアニオンを含む複合アニオン化合物が示す新奇物性(電子伝導、超伝導、圧電性、強誘電性、触媒作用など)に注目が集まり、その進展は目覚ましい。特に、ヒドリドは、イオン半径( $1.46 \text{ \AA}$ )が酸化物イオン半径( $1.40 \text{ \AA}$ )と近いこと、酸化物イオンとヒドリドが共存する酸水素化物が比較的簡便に形成される。しかし、合成手法はトポケミカル反応のみであり、化合物探索手法が制限されている。本研究では、ナノスケール厚の酸水素化物エピタキシャル薄膜を基軸とし、バルク体では避けることのできない粒界散乱のない単結晶薄膜を用いて、本質的な電気伝導性を明らかにする。新奇な高移動度電子と誘電分極が協奏するユニークな電子素子開発へ波及させる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高品質エピタキシャル薄膜成長装置の開発と二酸化チタン薄膜成長

プラズマ支援分子線エピタキシー(PAMBE)装置の改良を進めた。複数のエフュージョンセルと電子ビーム蒸着、およびプラズマ源を中心に、高い安定性と再現性を有する装置へアップデートした。高純度チタンフラックス量と酸素プラズマ分圧の最適化を行い、高品質なアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ エピタキシャル薄膜を作製した。

#### (2) 水素プラズマ照射による酸水素化物薄膜の実現

薄膜成長後、様々な温度にて水素プラズマ照射を行った。電子線回折(RHEED)像に注目すると、高温側では照射後の回折像が変化し、薄膜表面側から構造変化を誘起していることを示唆した。水素プラズマ照射前は絶縁体であったが、照射後には電気伝導性が発現した。電気伝導性の評価には、4端子抵抗測定とホール効果測定を実施した。電子状態測定にはX線光電子分光(XPS)を、水素定量には質量分析を用いた。

#### (3) 複合酸化物薄膜への展開

この水素化手法をペロブスカイト型複合酸化物薄膜へと適用した。PAMBE法により酸素プラズマ中のBaとTiの共蒸着を行った。フラックス比を制御して成長条件を最適化した。その後、上記(2)の手法を用いて酸水素化を行い、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 、 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 、および $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_{3-x}\text{H}_x$ を作製した。基板選択によって、格子歪みと格子緩和した薄膜を作製した。X線回折(XRD)分析および電子状態評価、およびホール効果による電気物性評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 高品質エピタキシャル薄膜成長装置の開発と二酸化チタン薄膜成長

格子整合基板の上にアナーゼ型  $\text{TiO}_2$  薄膜を分子線エピタキシャル成長させた。基板温度や酸素分圧、フラックスの蒸着速度の条件を最適化した  $\text{TiO}_2$  薄膜は Lay-by-layer 成長しており、XRD 回折では、アナーゼ型  $\text{TiO}_2$  004 薄膜ピークの回折リングが観測され、逆格子マッピング測定からコヒーレント成長した高品質薄膜を作製した (図 1)。

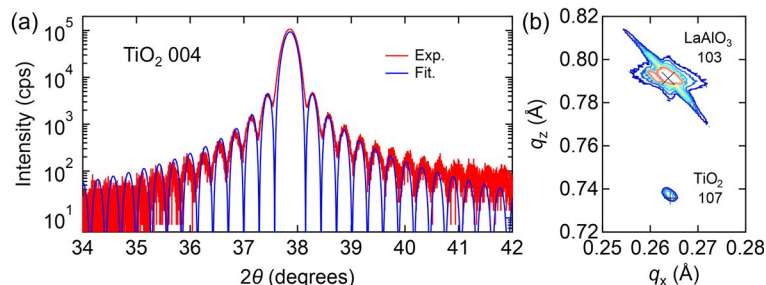


図 1 (a) PAMBE 法で作製したアナーゼ型  $\text{TiO}_2$  薄膜の X 線回折パターンと (b) 逆格子マップ。

## (2) 水素プラズマ照射による酸水素化物薄膜の実現

成膜後では鮮明な RHEED 像に  $(1 \times 4)$  再構成パターンが観測されたが、水素プラズマ処理後では処理時間の増加に伴って RHEED 像が顕著に変化した (図 2 (a), (b) の挿入図)。これらの結果は、水素導入が促進され表面構造が乱れたことを示唆している。図 2 に、水素プラズマ処理前後の Ti 2p XPS スペクトルを示す。成膜後 (図 2 (a)) では  $\text{Ti}^{4+}$  であったが、酸水素化した  $\text{TiO}_2$  薄膜 ( $\text{TiO}_2:\text{D}$ ) ではスペクトル形状が変化し、混合原子価となった (図 2 (b))。この結果は、水素からキャリアが導入されていることを示している (図 2(b))。

これらの試料について抵抗率測定を行った結果を図 3 に示す。比較としての  $\text{TiO}_2$  薄膜は絶縁体であったが、室温での水素処理で電気伝導が発現し、300 °C 処理では低温まで金属伝導を示した。酸水素化によって金属 - 絶縁体転移を観測した。膜厚依存性評価から、これらの伝導はバルク伝導であることを確認した。ホール測定からは水素処理温度によって  $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア濃度を系統的に制御させることが成功した。定量分析には、昇温脱離分析を用いたところ、水素脱離を検出することに成功した。水素濃度とキャリア濃度がほぼ一致し、水素がキャリアの起源であることを確認した。水素濃度を定量し、電子物性の相関を観測できたことから、前周期遷移金属酸化物としての  $\text{TiO}_2$  をモデル材料として、酸水素化による半導体機能制御に成功した。

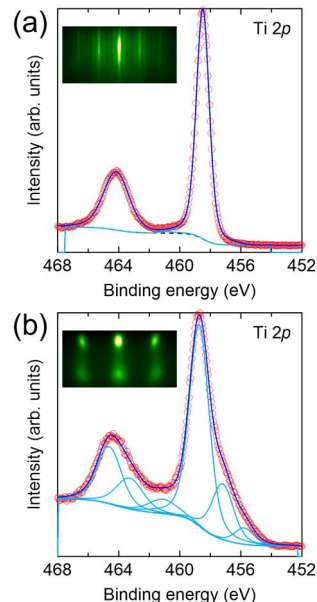


図 2 (a) 成膜直後および (b) 酸水素化した  $\text{TiO}_2:\text{D}$  薄膜の Ti 2p XPS スペクトル。

## (3) 複合酸化物薄膜への展開

本研究で用いた水素化手法が確立できたことから、 $\text{ATiO}_3$  (A: アルカリ土類金属) の 3 元系に展開した。基板温度やフラックス比を最適化した結果、高結晶性の  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{BaTiO}_3$  エピタキシャル薄膜を作製した。基板選択によって、格子歪みと格子緩和した薄膜を得た。水素化処理を行うと、いずれの試料においても低抵抗化した。特に、格子緩和した  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  薄膜では金属的な温度依存性を得た。電子濃度は  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超え、水素添加した  $\text{BaTiO}_3$  単結晶の電子濃度 ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) より遥かに大きく、且つこの大きな電子濃度と移動度は La ドープ  $\text{BaTiO}_3$  に匹敵した。これらの電子状態評価と (Ba, Sr) $\text{TiO}_{3-x}\text{H}_x$  の混晶化による新しい電子相の創出が期待される。

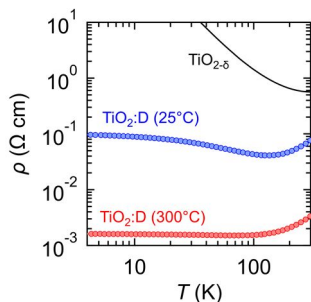


図 3 酸水素化した  $\text{TiO}_2:\text{D}$  薄膜における抵抗率の温度依存性。

## 参考文献

- <sup>1</sup> H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J.P. Attfield, Z. Hiroi, J.M. Rondinelli, and K.R. Poeppelmeier, Nat. Commun. **9**, 772 (2018).

- <sup>2</sup> J. Matsumoto, K. Hanzawa, M. Sasase, S. Haindl, T. Katase, H. Hiramatsu, and H. Hosono, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 103401 (2019).
- <sup>3</sup> D. Li, K. Lee, B.Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H.R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita, and H.Y. Hwang, *Nature* **572**, 624 (2019).
- <sup>4</sup> Y. Kobayashi, O.J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J.E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, and H. Kageyama, *Nat. Mater.* **11**, 507 (2012).
- <sup>5</sup> T. Yajima, A. Kitada, Y. Kobayashi, T. Sakaguchi, G. Bouilly, S. Kasahara, T. Terashima, M. Takano, and H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8782 (2012).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Okabe H., Hiraishi M., Koda A., Matsushita Y., Ohsawa T., Ohashi N., Kadono R.	4. 巻 8
2. 論文標題 Nanoscale dynamics of hydrogen in V02 studied by $\mu$ SR	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 024602-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevmaterials.8.024602	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 Hasegawa Kota, Shimizu Takao, Ohsawa Takeo, Sakaguchi Isao, Ohashi Naoki	4. 巻 123
2. 論文標題 Full polarization reversal at room temperature in unsubstituted AlN	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 192903-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0174236	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 Wang Yong, Ohsawa Takeo, Alnjiman Fahad, Pierson Jean-Francois, Ohashi Naoki	4. 巻 41
2. 論文標題 Electrical properties of zinc nitride and zinc tin nitride semiconductor thin films toward photovoltaic applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 High Temperature Materials and Processes	6. 最初と最後の頁 343 ~ 352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/htmp-2022-0028	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 Hiraishi M., Okabe H., Koda A., Kadono R., Ohsawa T., Ohashi N., Ide K., Kamiya T., Hosono H.	4. 巻 107
2. 論文標題 Local electronic structure of dilute hydrogen in $\alpha$ -Ga203 probed by muons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L041201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.107.1041201	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 Ohsawa Takeo, Murakami Taisei, Hosaka Takumi, Ueda Shigenori, Ishigaki Takamasa, Ohashi Naoki	4. 巻 125
2. 論文標題 Investigation of Temperature-Dependent Hard X-ray Photoemission Spectra on Au/Nb:SrTiO <sub>3</sub> Schottky Junctions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14836 ~ 14842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c04022	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 Ohsawa Takeo	4. 巻 40
2. 論文標題 Atomic-scale growth, imaging, spectroscopy, and electronic transport properties of metal-oxide films and interfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 010806 ~ 010806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/6.0001469	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9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 大澤 健男, 坂口 勲, 大橋 直樹
2. 発表標題 プラズマ支援MBE 法で作製したTiO <sub>2</sub> 薄膜の水素化による絶縁体-金属伝導転移
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, Hiroyo Segawa, Takeo Ohsawa, Yoshio Matsui
2. 発表標題 Migration of nitrogen impurity in titanium dioxide and perovskite titanates
3. 学会等名 32nd International Conference on Defects in Semiconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大澤 健男, 上田 茂典, 保井 晃, 石垣 隆正, 大橋 直樹
2. 発表標題 Pt/Nb:SrTiO <sub>3</sub> ショットキー接合の巨大抵抗変化におけるPt電極への不純物効果と光電子分光評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masatoshi HIRAIISHI, Hirotaka OKABE, Akihiro KODA, Ryosuke KADONO, OHSAWA, Takeo, OHASHI, Naoki, Keisuke IDE, Toshio KAMIYA, HOSONO, Hideo
2. 発表標題 Local electronic structure of dilute hydrogen in gallium oxide
3. 学会等名 15th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance. 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirotaka OKABE, Masatoshi HIRAIISHI, Akihiro KODA, MATSUSHITA, Yoshitaka, OHSAWA, Takeo, OHASHI, Naoki, Ryosuke KADONO
2. 発表標題 Local Magnetism in the Spin-singlet State of V02
3. 学会等名 The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29). 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川 浩太, 清水 荘雄, 陳 君, 大澤 健男, 坂口 勲, 大橋 直樹
2. 発表標題 Nb:SrTiO <sub>3</sub> 基板上的エピタキシャル(AI,Sc)N薄膜における強誘電体特性
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 Takeo Ohsawa, Taisei Murakami, Shigenori Ueda, Takamasa Ishigaki, Naoki Ohashi
2. 発表標題 Investigating Temperature Dependence of Resistive Switching and Photoemission Spectroscopy in Pt/Nb:SrTiO3 Heterojunctions
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上大晟、大澤健男、石垣隆正、大橋直樹
2. 発表標題 Pt/Nb:SrTiO3 ショットキー接合の抵抗スイッチングにおける Pt 電極への不純物添加効果
3. 学会等名 第41回電子材料研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川 浩太、清水 荘雄、大澤 健男、坂口 勲、大橋 直樹
2. 発表標題 単結晶(AI,Sc)N薄膜の合成と強誘電体特性評価
3. 学会等名 第41回電子材料研究討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大澤 健男	4. 発行年 2024年
2. 出版社 S&T出版	5. 総ページ数 241
3. 書名 半導体・磁性体・電池の固/固界面制御と接合・積層技術 (第2章第2節 酸化物界面構造の機能と制御)	

〔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
---------	---------