

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870772

研究課題名(和文)結晶学的自己組織化による高耐久Pd薄膜型水素センサの創製

研究課題名(英文)Hydrogen gas sensor based on ultra-thin palladium film grown on fibre-textured aluminium nitride buffer layer

研究代表者

春本 高志 (HARUMOTO, Takashi)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80632611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：C軸配向性窒化アルミニウム(AIN)下地層の上に、パラジウム(Pd)をローカルエピタキシャル成長させることにより高配向Pd(111)極薄膜を作製し、その水素センサ特性について調査した。その結果、高配向Pd(111)極薄膜は、水素化・脱水素化に伴う劣化が少なく、室温で可逆的に動作する水素センサとして利用可能と判明した。また、その場X線回折法により水素化・脱水素化過程を調査したところ、Pd格子は、AIN下地層とのローカルエピタキシャル関係を基にして、膜面垂直方向に優先的な伸縮を起こしていた。この伸縮の異方性が、Pd格子の劣化を抑制し、良好な水素センサ特性を誘起しているものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：A hydrogen gas sensor based on an ultra-thin palladium film was fabricated using a fibre-textured aluminium nitride buffer layer. Since the film was prepared using the continuous sputter deposition, the local-epitaxial growth at the interface is enhanced and the film is highly (111) textured. The sensor works at room temperature and exhibits high resistance against hydrogen absorption/desorption processes. The in-situ X-ray diffraction measurement during hydrogen absorption revealed the large expansion along the film normal direction and the relatively small expansion along the in-plane direction. This selective expansion suppresses both the crystallinity degradation of the palladium lattice and the formation of palladium hydride, resulting in the enhanced sensing properties.

研究分野：金属物性学 回折結晶学

キーワード：水素 パラジウム 窒化アルミニウム エピタキシャル成長 極薄膜 界面物性 配向性 格子ひずみ

### 1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を実現するためのエネルギー源として、水素は、これまで以上に注目されている。しかし、空気中における燃焼範囲は、4~75%と非常に広く、容易に燃焼するので、危険なガスでもある。そのため、安全に取り扱うためには、無味無臭の水素ガスを検出するためのセンサ、即ち「水素センサ」が必要不可欠である。

水素センサの代表例として接触燃焼式センサが挙げられるが、本方式では、高温を維持し続ける必要があり、消費電力が大きいという問題がある。電気化学式センサは、室温で動作可能であるが、こちらは、電気化学反応を用いているので耐久性に疑問が残っている。水素吸蔵に伴い体積や電気伝導率が変化するパラジウム (Pd) を用いた Pd 薄膜型方式も、室温で動作し得るが、水素化・脱水素化の繰り返しにより、Pd の結晶性が低下し、その結果、センサ特性が徐々に低下するという問題が知られている。したがって、消費電力の小さい、即ち、室温で動作可能であり、かつ、高耐久な水素センサが求められている。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では、Pd 薄膜型水素センサの高耐久化を目的として、「結晶学的自己組織化」という新しいコンセプトを提案、実験的に実証すること試みる。

既報の研究より、水素化・脱水素化による Pd の結晶性低下を抑制できれば、高耐久な Pd 薄膜型水素センサを実現可能であることは明らかである。そこで、本研究では、Pd の結晶性を促進させるような、また、たとえ結晶性が低下しても回復させるような効果（「結晶学的自己組織化」効果と呼ぶことにする）を有する物質を下地層として導入し、そのことによる Pd 薄膜型水素センサの高耐久化に取り組む。具体的には、C 軸配向性窒化アルミニウム (AlN) 薄膜を下地層として用い、その上に、高配向 Pd(111) 極薄膜をローカルエピタキシャル成長させる。このようにして作製した Pd 薄膜は、AlN 格子とのエピタキシャル関係により結晶化している方が安定であると考えられる。したがって、水素化・脱水素化に伴う結晶性の低下が抑制され、高耐久な Pd 薄膜型水素センサを実現できるものと予想される。このことを実験的に確かめ、「結晶学的自己組織化」という新しいコンセプトに基づく高耐久 Pd 薄膜型水素センサの創製を試みる。

### 3. 研究の方法

(1) C 軸配向性 AlN 下地層を用いた高配向 Pd(111) 極薄膜の作製

マグネトロンスパッタリングガンを 2 本準備し、Pd/AlN 多層薄膜作製装置を組み上げた。そして、Pd-AlN 界面への不純物元素（酸素など）の混入を防止することができる連続成膜法（引用文献）を用いて、C 軸配向性

AlN 下地層の上に、Pd を成長させた。界面でのローカルエピタキシーを促進するべく、スパッタリングガス圧力・スパッタリングガン電力などの成膜条件を最適化するとともに、多層構造（積層順序など）についても検討を行った。作製した Pd/AlN 薄膜の配向性や成長様式は、X 線回折 (XRD) 法や断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察などにより解析した。更に、高配向 Pd(111) 極薄膜の安定性を評価するために、真空熱処理も試みた。

(2) 水素センサ評価システムの構築

作製した高配向 Pd(111) 極薄膜の水素センサ特性を調査するための評価システムを構築した。その結果、水素に対する応答性・耐久性などを、数日間に亘って調べることができるようになった。

(3) 高配向 Pd(111) 極薄膜型水素センサの動作メカニズム解明

水素を導入しながら in-situ XRD 測定を行うための専用治具を設計・製作し、水素化に伴う格子伸縮や結晶性変化を系統的に調査した。ローカルエピタキシャル関係は Pd の格子伸縮にどのように影響しているのか、また、結晶性低下は本当に抑制されているのかを調べるために、測定結果の解析は、プロファイルフィッティング法を用いて慎重に行った。また、この解析結果を踏まえ、良好なセンサ特性を得るための条件を取り纏めた。

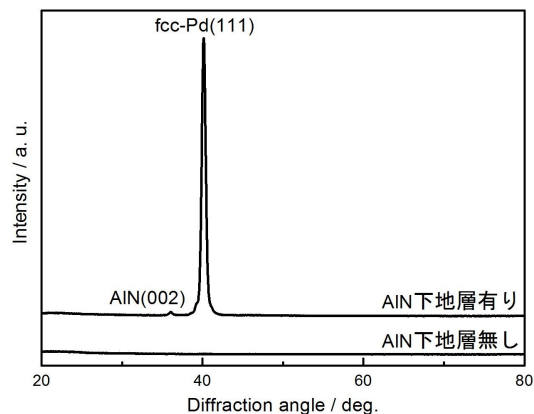


図1 Pd 極薄膜 (膜厚: 10 nm) の XRD プロファイル

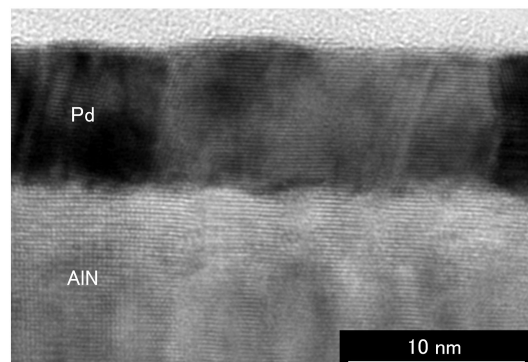


図2 C 軸配向性 AlN 下地層の上に成膜した Pd 極薄膜の断面 HRTEM 像  
格子像より方位関係は、AlN(001) // Pd(111) と判る

#### 4. 研究成果

##### (1) 高配向 Pd(111)極薄膜の作製

C軸配向性 AlN 下地層の上に堆積した Pd 極薄膜の X 線回折 (XRD) プロファイルを図 1 に示す。AlN 下地層無しでは、Pd ピークはほとんど検出されないのに対し、下地層を用いた場合は、Pd(111)ピークが強烈に出現するようになった。このことから、6 回対称性を有する AlN の C 面上に Pd(111)面がローカルエピタキシャル成長し、その結果、Pd の結晶化が促進され、高配向な Pd(111)極薄膜を作製できたものと考えられる。このことを更に確認するために、断面の高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察を行った (図 2)。格子像より、Pd の結晶性は非常に良く、また、AlN(001)面上の Pd は(111)配向しているとわかる。それと共に、Pd-AlN 界面において格子がつながっているように見えるので、ローカルエピタキシャル成長していると判定できる。また、膜厚が非常に薄くても、島状成長が抑制され、連続膜として成長していると判った。熱処理を行ったところ、多結晶的な Pd 単層薄膜は熱的に不安定であるのに対し、AlN 薄膜に挟み込まれた高配向 Pd 薄膜は、非常に安定であると判明した。

##### (2) 高配向 Pd(111)極薄膜の水素センサ特性

C 軸配向性 AlN 上に形成した高配向 Pd(111)極薄膜を、水素センサとして室温にて評価した。その結果、水素センサ特性は、Pd 極薄膜の膜厚に強く依存し、最適膜厚は 10 nm であった。このとき、Pd 極薄膜の電気抵抗は、導入ガスの水素濃度 (0.4, 0.8, 1.2, 1.6, and 2.0 vol. %) に対応した値を可逆的に示した (図 3)。一方、AlN 下地層無しの場合は、導入ガスの水素濃度に対応した値を示さなかった。したがって、AlN 下地層を導入することで可逆的に動作するようになったといえる。よって、ローカルエピタキシャル関係を用いて Pd の結晶性低下問題を解決しようとする「結晶学的自己組織化」効果は、有効である判明した。

##### (3) 高配向 Pd(111)極薄膜型水素センサの動作メカニズム

次に、作製した高配向 Pd(111)極薄膜型水素センサの動作メカニズムを明らかにするべく、水素 in-situ XRD により、水素化に伴う格子の伸縮や結晶性の変化を調査した。図 4 は、高配向 Pd 極薄膜の水素化過程を測定した結果である。水素濃度 2% あたりまではピークシフトのみであり、それを超える濃度では、水素化物相 (PdH<sub>x</sub> or 相) が出現し fcc-Pd 相との共存を経て、最終的に PdH<sub>x</sub> 単相へと至る様子が観察されている。一方、バルク Pd では、1% 以下の濃度から水素化物相が形成すると知られている。よって、AlN 下地層により水素化が抑制され、それにより可逆的に動作するようになったのではないかと考えられる。

図 5 は、高配向 Pd 極薄膜の水素化・脱水

素化過程を in-situ XRD 観察した結果である。水素化に伴う膜面垂直方向への膨張は 5% 程度であり、バルク値の 3.5% (全方位平均) と比べると、膜面垂直方向に異方的・優先的に格子伸縮していると判断できる。面内方向への膨張が、ローカルエピタキシャル関係により制限されていることによると考えられる。この異方的格子伸縮は、「結晶学的自己組織化」効果の一つであり、結晶性低下を抑制す

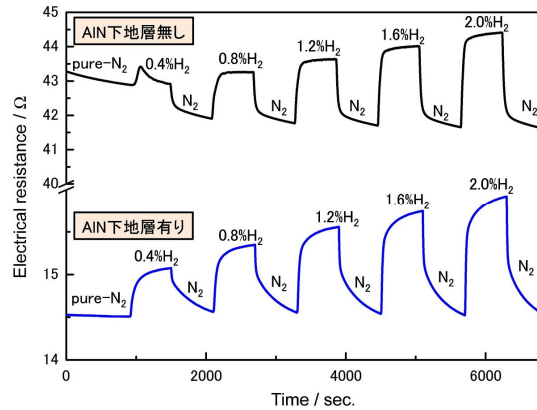


図 3 高配向 Pd(111)極薄膜の水素センサ特性 (水素ガス暴露時の電気抵抗変化)

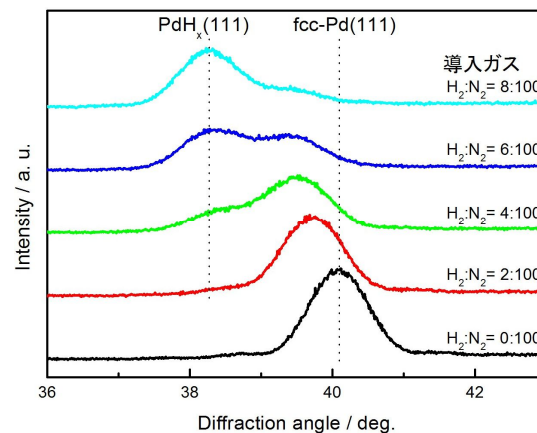


図 4 高配向 Pd(111)極薄膜の水素化過程と PdH<sub>x</sub> 相形成の in-situ XRD 観察

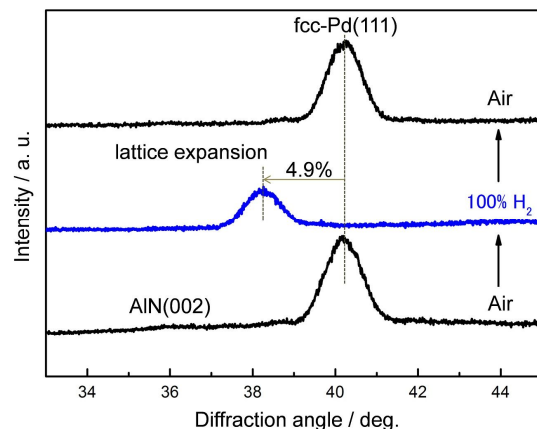


図 5 高配向 Pd(111)極薄膜の水素化・脱水素化過程を in-situ XRD 観察

る効果を有すると思われる。なお、格子伸縮の解析は、新たに考案した「菱面体ひずみ解析法 ( rhombohedral distortion analysis method )」を用いて行った。本解析法は、力学的定数を必要としないという点が特徴である。また、極薄膜の配向度合を X 線回折プロファイルから定量的に見積もるための手法も考案した。ところで、fcc-Pd(111)のピーク強度は、水素化・脱水素化の前後で、ほとんど変化していない。よって、XRD 的な観点では、1 回の水素化・脱水素化による結晶性低下は、検出限界以下であると思われる。

これまでの水素センサ特性評価、および、水素 in-situ XRD 測定の結果をまとめると、良好な水素センサ特性を得るための要件は、次の4つであると考えられる。

- 1 .Pd 薄膜は、極めて薄い(膜厚 10 nm 以下)こと
- 2 .Pd 薄膜は連続膜として存在していること(島状成長していないこと)
- 3 .Pd 薄膜は配向していること
- 4 .Pd 薄膜は下地層・基板と強固に接着していること

本研究では、C 軸配向性 AlN 薄膜上に Pd をローカルエピタキシャル成長させることにより、これら要件を同時に実現できていた。その結果、「結晶学的自己組織化」効果により Pd の水素化・脱水素化に伴う結晶性低下を回避、そして、室温で可逆的に動作する高耐久水素センサの実現に至ったものと考えられる。

#### <引用文献>

Takashi Harumoto, Takumi Sannomiya, Yohei Matsukawa, Shinji Muraishi, Ji Shi, Yoshio Nakamura, Hidetaka Sawada, Takayuki Tanaka, Yasumasa Tanishiro, and Kunio Takayanagi, "Controlled polarity of sputter-deposited aluminum nitride on metals observed by aberration corrected scanning transmission electron microscopy," *J. Appl. Phys.* Vol. 113, No. 8, 2013, pp. 084306  
doi: 10.1063/1.4792942

#### 5 . 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計2件)

Takashi Harumoto, Takumi Sannomiya, Shinji Muraishi, Ji Shi, and Yoshio Nakamura, "Disc-shaped nanocrystal model for simulating the diffraction peak profile from a one-dimensional superlattice and its application to Pt/AlN superlattice films," *J. Appl. Cryst.* 査読有, Vol. 49, No. 3, 2016, pp. 909-917  
doi: 10.1107/S1600576716005483

Takashi Harumoto, Takumi Sannomiya, Shinji Muraishi, Ji Shi and Yoshio Nakamura, "Rhombohedral distortion analysis of ultra-thin Pt(111) films deposited under Ar-N<sub>2</sub> atmosphere," *J. Appl. Cryst.* 査読有, Vol. 47, No. 5, 2014, pp. 1490-1501  
doi:10.1107/S1600576714014484

##### [学会発表](計7件)

大西 悠介、石黒 孝、春本 高志、Pd/AlN 多層薄膜の水素化 in-situ XRD 観察、日本金属学会 2016 年春期講演大会、2016 年 3 月 23 日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都・葛飾区)(優秀ポスター受賞)

大西 悠介、石黒 孝、春本 高志、X 線回折による Pd/AlN 多層膜の水素応答特性評価、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、2015 年 9 月 16 日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)(優秀ポスター受賞)

大西 悠介、春本 高志、石黒 孝、AlN 下地膜を用いた室温動作 Pd 極薄膜型水素センサー、日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24 日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県・名古屋市)

春本 高志、金属・窒化アルミニウム界面と配向性窒化アルミニウム薄膜、日本金属学会関東支部第 10 回ヤングメタラジスト研究交流会、2013 年 12 月 19 日、JFE スチール株式会社京浜地区(神奈川県・川崎市)

Takashi Harumoto, Takumi Sannomiya, Shinji Muraishi, Ji Shi, Yoshio Nakamura, and Takashi Ishiguro, "Stacking of polarity controlled AlN films using continuously inserted thin metal layers," International Union of Materials Research Societies - 12th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2013), 2013 年 9 月 23 日, Qingdao International Convention Center (青島市(中国))

春本 高志、三宮 工、村石 信二、史蹟、中村 吉男、石黒 孝、金属下地層による AlN 薄膜の極性制御-収差補正 STEM による観察-、日本金属学会 2013 年秋期講演大会、2013 年 9 月 19 日、金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市)

中村 吉男、春本 高志、三宮 工、村石 信二、史蹟、石黒 孝、プリミティブ格子による fcc (111) 高配向薄膜の構造評価法、日本金属学会 2013 年秋期講

演大会、2013年9月19日、金沢大学角  
間キャンパス（石川県・金沢市）

〔その他〕

ホームページ等

[http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.cgi?q\\_researcher\\_content\\_number=CTT100516548](http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.cgi?q_researcher_content_number=CTT100516548)

6．研究組織

(1)研究代表者

春本 高志（HARUMOTO, Takashi）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80632611