

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21077

研究課題名（和文）「超高压技術×薄膜技術」による新物質創製

研究課題名（英文）Properties of thin films after applying ultrahigh pressure

研究代表者

一杉 太郎（Hitosugi, Taro）

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90372416

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：これまで相反すると思われていた、「真空環境下で行う薄膜技術」と「10 GPa以上の超高压技術」を組み合わせ、新物質合成することを発想した。それにより、超高压下でのみ安定な物質を大気圧下に取り出し、新材料研究を切り拓くことを狙った。本研究では下記の3項目に取り組んだ。(1)mmオーダーサイズの大型薄膜試料を破損することなく超高压印加するための技術開発。(2)基板単結晶の表面トポタクティック反応による高压相 γ -AlO(OH)の配向結晶成長。(3)減圧過程で非晶質化するとされ、大気圧下回収できなかったペロブスカイト型CaSiO₃の大気圧下回収。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は新物質合成において、圧力という観点から両極端な技術、すなわち、薄膜合成と超高压技術を組み合わせる点で非常に独創的である。本手法が確立すれば、様々な新物質を合成することが可能となる。本研究は「新合成技術」の観点からも、「新物質」の観点からも挑戦的研究として大きな意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：We aimed to synthesize new materials by combining "thin-film technology under vacuum" and "ultrahigh-pressure technology above 10 GPa," thereby opening the way for new materials research. These two techniques had been thought to be contradictory. Our challenge was to stabilize materials that are stable only under ultrahigh pressure, even at the ambient pressure. In this research, we worked on the following three items.(1) Develop technology to apply ultrahigh pressure to large thin films of the order of mm without damaging them. (2) Crystal growth of high-pressure phase γ -AlO(OH) by the surface topotactic reaction on substrate single crystals. (3) Obtaining perovskite-type CaSiO₃ under atmospheric pressure.

研究分野：固体化学

キーワード：酸化物 薄膜 超高压

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超高压下では、大気圧下で合成できない物質を合成することができ、新奇物性を発現させることが可能である。例えば、二酸化チタン(TiO_2)は 12 GPa 以上においてパデライト型構造に相転移することが知られ、その特異な電子状態から、高い光触媒特性を有することが理論的に予測されている。しかし、パデライト型 TiO_2 は大気圧下では不安定であるため、減圧過程で相転移し、大気圧下への回収はできていない。このように、超高压下でのみ存在でき、大気圧下に取り出せない物質は無数に存在する。

そこで、そのような物質の安定化に向けて、基板単結晶の結晶構造を反映して成長するエピタキシャル薄膜に着目した。エピタキシャル薄膜では、基板単結晶から 10 GPa 以上に及ぶ応力を加えられることが知られており、この応力によってバルクでは不安定な構造を安定化することができる。しかし、エピタキシャル薄膜成長が行われる超高真空下では、高压相の形成が困難であり、高压相エピタキシャル薄膜に関する研究報告は少ない。

そのような中で、これまで相反すると思われていた「真空環境下で行う薄膜技術」と「10 GPa 以上の超高压技術」を組み合わせ、新物質合成することを着想した。本技術を確立できれば、これまで単結晶基板上に堆積できなかった多様な高压相物質を積層可能になり、基板の効果を活用した高压相研究が可能になることが期待される。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では下記の 3 項目に取り組んだ。

- (1) mm オーダーサイズの大型薄膜試料を破損することなく超高压印加するための技術開発
- (2) 基板単結晶の表面トポタクティック反応による高压相 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ の配向結晶成長
- (3) 減圧過程で非晶質化するとされ、大気圧下回収できなかったペロブスカイト型 CaSiO_3 の大気圧下回収

3. 研究の方法

本研究では、円盤状に加工した単結晶基板(直径: 2.5–5 mm、厚さ: 5 mm)に対して、パルスレーザー堆積(PLD)装置で薄膜を堆積して前駆体とし、その前駆体を川井型マルチアンビル装置により超高压処理(圧力: 5.0–15.6 GPa、温度: 室温–1850 °C)を行った。

4. 研究成果

- (1) 薄膜試料は物理的な衝撃に極めて弱く、基板や薄膜を破損してしまうという懸念から mm オーダーの大型薄膜試料に超高压印加(> 5 GPa)した報告はこれまでになかった。そこで、比較的等方的な圧力印加が可能な川井型マルチアンビル装置に着目し、薄膜試料用のセルを開発した[図 1(a)]。薄膜試料の周囲を柔らかくて高温・高压で安定な NaCl 粉末で覆ったところ、基板も薄膜も破損することなく薄膜試料への超高压処理(直径 5 mm の試料: 9 GPa、直径 2.5 mm の試料: 15.6 GPa)を実現できた[図 1(b)]。この圧力は様々な機能性物質を合成するのに十分な圧力である(Sasahara, Hitosugi *et al.*, to be submitted)。

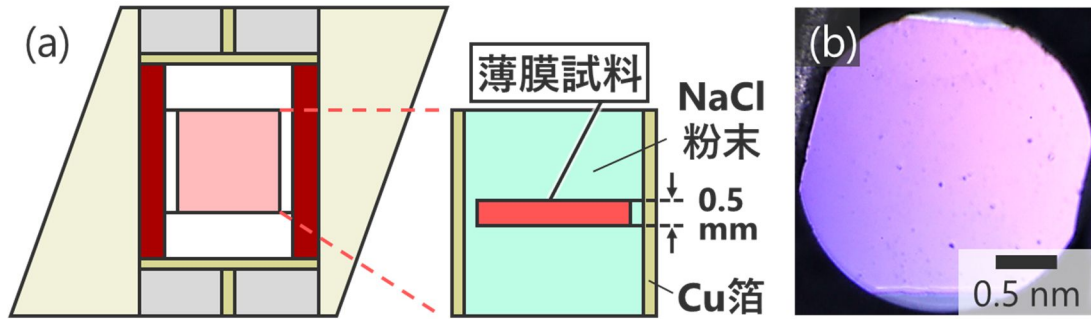


図 1 (a) 開発した薄膜試料用の加圧セル。薄膜試料の損傷を防ぐために NaCl を活用した。(b) 超高压処理(15.6 GPa)後の薄膜試料。表面が鏡面反射しており、薄膜を傷つけずに加圧できていることがわかる。

- (2) 本技術のモデルケースとして、結晶骨格を維持したまま元素置換等の反応が生じるトポタクティック反応に着目した。単結晶表面のトポタクティック反応は、配向した結晶の育成に有効であることが期待される。そこで、大型単結晶基板に超高压を処理できる本技術を活用し、 Al_2O_3 と H_2O の反応により生じる高压相酸水酸化物 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ の配向結晶成長を試みた。 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ を基板に用い、水分を含んだ NaCl を圧媒体として基板を接触させ、 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ の安定領域である 8 GPa、600 °C で超高压処理した。超高压処理後の X 線回折測定の結果から、(100) 単一配向成長した $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ が得られることが分かった。走査型電子顕微鏡を用いて表面構造を観察した

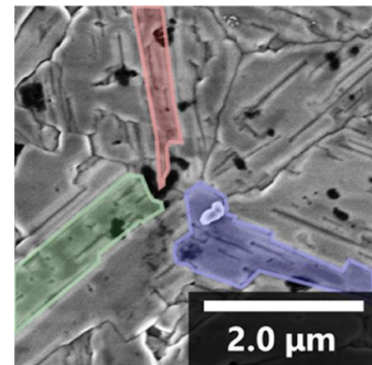


図 2. 走査型電子顕微鏡で観察した $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ の配向結晶。

結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ の対称性を反映して 120° ごとにドメインを持った結晶が成長していることが分かった[図 2]。以上のように、高压下における単結晶の表面改質により、高压相物質の配向結晶成長に成功した。(Sasahara, Hitosugi *et al.*, ACS Omega 5, 23520 (2020))

- (3) エピタキシャル薄膜における基板からの拘束を活用し、大気圧下に回収できないとされている高压相ペロブスカイト型 CaSiO_3 の大気圧下回収を試みた。目的構造であるペロブスカイト構造を有する $\text{YAlO}_3(001)$ 基板上に非晶質 CaSiO_3 薄膜 (~100 nm) を堆積した試料を用意し、超高压処理を行った。その結果、 YAlO_3 基板に面内に拘束されたペロブスカイト構造を有する薄膜結晶が得られた。さらに、組成評価の結果、Ca、Si、O に加えて、基板や圧媒体の成分である Y、Al、Na の存在が確認され、純粋な CaSiO_3 にはなっていないことが分かった。そこで、得られた物質の熱力学的安定性を調べたところ、大気圧下における加熱によって非晶質化し、得られた組成が準安定構造であることが確認した。また、得られた組成のバルク体合成を試みたところ、相分離し、バルク合成困難な組成であることも確認した。以上のように、薄膜試料への超高压処理技術を活用することで準安定なペロブスカイト型 CaSiO_3 系結晶の合成とその大気圧下回収に成功した(Sasahara, Hitosugi *et al.*, to be submitted)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1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 笹原 悠輝, 清水 亮太, 一杉 太郎	4. 巻 56
2. 論文標題 金属水素化物エピタキシャル薄膜の合成と電子物性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 76-79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Sasahara Yuki, Kanatani Koki, Matsuhisa Masayuki, Wada Yuji, Shimizu Ryota, Nishiyama Norimasa, Hitosugi Taro	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 ~ 23523
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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 笹原 悠輝, 廣瀬 隆, 松井 直喜, 金谷 航葵, 柿木園 拓矢, 鈴木 耕太, 平山 雅章, 中山 亮, 西尾 和記, 菅野 了次, 清水 亮太, 西山 宣正, 小林 玄器, 一杉 太郎
2. 発表標題 水素含有化合物のエピタキシャル薄膜合成手法の開発
3. 学会等名 第46回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笹原 悠輝
2. 発表標題 不安定な高圧相物質の安定化に向けた薄膜試料への超高压処理技術の開発
3. 学会等名 2021年度第2回界面ナノ科学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Hiroaki Asoma, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, and Taro Hitosugi
2. 発表標題 Fabrication of High-Pressure-Phase -PbO ₂ -type TiO ₂ Epitaxial Thin Films by Pressure-Induced Phase Transition
3. 学会等名 The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹原 悠輝, 清水 亮太, 西山 宣正, 東 正樹, 一杉 太郎
2. 発表標題 エピタキシャル安定化を活用したCaSiO ₃ ペロブスカイトの大気圧下回収の検討
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹原 悠輝, 清水 亮太, 西山 宣正, 東 正樹, 一杉 太郎
2. 発表標題 エピタキシャル安定化による高圧相ペロブスカイト型CaSiO ₃ の大気圧下回収
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹原 悠輝, 清水 亮太, 西山 宣正, 東 正樹, 一杉 太郎
2. 発表標題 大気圧下不安定な高圧相ペロブスカイト型CaSiO ₃ のエピタキシャル安定化による大気圧下回収
3. 学会等名 第5回固体化学フォーラム研究会
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 高压相 -PbO_2 型 TiO_2 エピタキシャル薄膜の高压合成
3. 学会等名 強制的秩序とその操作に関わる第12回講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 固体化学研究室 (一杉研)
<https://solid-state-chemistry.jp>

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