# 金属水素化物 エピタキシャル薄膜 の合成と電子物性

Epitaxial Growth and Electronic Properties of Metal Hydrides **Key-words**: Metal hydrides, Epitaxial growth, Reactive sputtering, Electronic properties, High pressure synthesis



Yuki SASAHARA<sup>\*1</sup>, Ryota SHIMIZU<sup>\*1,\*2</sup> and Taro HITOSUGI<sup>\*1</sup> (<sup>\*1</sup>Tokyo Tech, <sup>\*2</sup>JST-PRESTO)

## 1. はじめに

金属水素化物は、従来のエネルギー材料としての応 用に加え<sup>1)</sup>、「水素ならでは」の特徴的な物性が注目を 集めている。例えば最近では、ヒドリド(H<sup>-</sup>)伝導<sup>2)</sup> や超高圧下における室温超伝導(C-S-H系化合物)<sup>3)</sup>が 報告され、金属水素化物の物性研究が活発化している。

金属水素化物の多彩な性質は、水素の原子番号が1 であることに由来する.水素はK殻に1つだけ電子 をもち、かつ中間的な電気陰性度(ポーリングの定義 で2.2)を有することから、周囲の環境に応じて-1 から+1までの荷電状態を取ることができる.それに 応じて、イオン結合から金属結合にかけて結合様式が 劇的に変化し、その柔軟性から金属水素化物は幅広い 非化学量論的な水素組成をとることができる.また、 水素の原子半径が小さいことから物質中への脱挿入が 容易であり、水素脱挿入を伴った電子物性変化<sup>4)</sup>や 触媒作用<sup>5),6)</sup>が報告されている.さらに、水素の軽い という特徴が、量子拡散<sup>7)</sup>や前述の室温超伝導<sup>3)</sup>な どを引き起こす.以上のような水素特有の性質により、 金属酸化物や金属窒化物とは大きく異なった物理的・ 化学的特性が発現する.

## 金属水素化物研究におけるエピタキシャル 薄膜の重要性

デバイス等への応用に向けた詳細な物性研究は,一 般に,単結晶を用いて進められる.しかし,金属水素 化物の場合,その熱的不安定性や水素脆性などから, バルク単結晶の育成が本質的に難しい.そこで著者ら は、単結晶基板上に結晶方位を揃えて成長したエピタ キシャル薄膜に着目した.エピタキシャル薄膜はバル ク単結晶と比べて低温で合成できることから,熱的に 不安定な金属水素化物に適したアプローチであると考 えられる.

金属水素化物のエピタキシャル薄膜合成には大きく 分けて2つの方法がある。1つ目は、前駆体となるエ ピタキシャル薄膜を作製し、その後に水素化する2段 階プロセスをとる手法である。2つ目は金属水素化物 薄膜を1段階で直接合成する手法である。前者は、金 属のエピタキシャル薄膜をあらかじめ堆積し、その表面 に酸化防止膜・水素化触媒として数 nm の貴金属 (Pd など)を堆積してから水素化する手法が古くから用い られている<sup>8)</sup>. 最近では、CaH<sub>2</sub>を用いた低温還元に より、金属酸化物薄膜から酸水素化物薄膜を合成する 手法が確立された<sup>9)</sup>.これらの方法は,幅広い材料系 に適用可能である.しかし、前駆体薄膜を水素化する 際に大幅な体積変化を伴うため、結晶性・表面平坦性 の悪化や薄膜の剥離を生じやすく、詳細な物性評価を 阻害する場合がある.また、積層構造の作製が難しく、 界面物性研究やデバイス応用が困難である.

そこで著者らは,後者の直接合成プロセスの開発を 進めてきた.表1にこれまで論文で報告されてきた金 属水素化物エピタキシャル薄膜の直接合成例をまとめ た.2015年の著者らの報告以前は,希土類水素化物 (YH<sub>2</sub>, ErH<sub>x</sub>のみ)<sup>10)~12)</sup>に限られていたが,現在では

表1 金属水素化物エピタキシャル薄膜の直接合成に関する 論文報告.著者らの成果を灰色でハイライトしている.

イオン結合性水素化物					
物質	物性・特性	成膜方法	報告	文献	
LiH	Liイオン伝導	紫外 PLD [含:Li <sub>2</sub> O 不純物]	2015	13	
$\mathrm{MgH}_2$	透明半導体 水素吸蔵	反応性スパッタ	2019	14	
YH2	調光ミラー	反応性スパッタ	2020	15	
		反応性スパッタ	2020	16	
		水素雰囲気蒸着	2000	10	
		紫外 PLD [含:Y(OH) <sub>3</sub> 不純物]	2003	11	
$EuH_2$	強磁性半導体	反応性スパッタ	2020	15	
$ErH_x (2 \le x \le 3)$	調光ミラー	反応性スパッタ	2012	12	
金属結合性水素化物					

金禹結合性水系	东1L1初			
物質	物性・特性	成膜方法	報告	文献
TiH <sub>x</sub>	キャリアタイプ 変化	反応性スパッタ	2017	17
(1.6 <x<2.0)< td=""><td>水素吸蔵</td><td>紫外 PLD [含:Ti 不純物]</td><td>2015</td><td>18</td></x<2.0)<>	水素吸蔵	紫外 PLD [含:Ti 不純物]	2015	18
$\begin{array}{c} \text{NbH}_{x} \\ (0 < x < 1) \end{array}$	水素密度波	反応性スパッタ	2019	19
水素含有複合アニオン化合物・錯体水素化物				
物質	物性・特性	成膜方法	報告	文献
$NdO_xD_y$	強磁性金属	紫外 PLD	2019	20
$\rm LiBH_4$	Li イオン伝導 水素吸蔵	赤外 PLD	2019	21

遷移金属やアルカリ金属,アルカリ土類金属へも広が り,多様な金属水素化物の直接合成が可能になった. さらに,水素含有複合アニオン化合物や錯体水素化物 も直接合成が可能となり,水素化物の物性研究に向け た舞台が今まさに整いつつある.以上の背景を踏まえ, 本稿では直接合成プロセスを用いた金属水素化物エピ タキシャル薄膜合成の実例と物性研究を紹介する.

# 反応性スパッタ法を用いた金属水素化物薄膜 合成

表1に示した通り,金属水素化物エピタキシャル薄 膜の直接合成プロセスには、大きく分けて,(1)反応 性スパッタ法,(2)紫外パルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition: PLD)法,(3)赤外 PLD法の3つ の方法がある.本稿では、紙面の都合上、産業応用の 面から重要な反応性スパッタ法による合成例のみを紹 介する.なお、紫外 PLD 法や赤外 PLD 法を用いた金 属水素化物薄膜合成に関しては、筆者らの別の解説記 事があるので、そちらも併せて参考にしていただきた い<sup>22),23)</sup>.

反応性スパッタ法は、金属酸化物や金属窒化物のエ ピタキシャル薄膜合成手法として幅広く用いられてい る手法の1つである.スパッタ時に反応性ガスを導入 すると、プラズマ化された反応性ガスとターゲット元 素が反応しながら薄膜成長する.この反応性ガスとし て水素ガスを用いれば、高活性なプラズマ状水素を用 いた効果的な水素化が期待できる.

#### 3.1 TiH,エピタキシャル薄膜の合成

最初にTiH<sub>2</sub>を例として、単相で高品質なエピタキシャ ル薄膜の合成条件探索(基板温度・水素分圧)の実例 を示す<sup>17)</sup>.図1(a)のカラーマップに、成膜条件と水 素化度合いの関係を示した.水素化度合いはX線回 折(XRD)測定における、Tiのピーク強度とTiH<sub>2</sub>の ピーク強度の比で評価した.カラーマップの左上の領 域、つまり低温・高水素分圧で単相のTiH<sub>2</sub>薄膜が得 られる.これは、バルク体の圧力-温度状態図(エリ ンガム図)から推測される通りであり、金属酸化物や 金属窒化物も類似の傾向を示す.ただし、金属水素化 物は金属酸化物や金属窒化物よりも分解温度が低いこ とから、多くの金属水素化物の合成において400℃以 下の低温を要し、厳しい温度管理が求められる.また、 試料の冷却過程で水素脱離が起きる可能性があるため、 できるだけ短時間で冷却することが望ましい。

続いて,成膜条件と結晶性の関係を調べたところ, 低温・高水素分圧の条件で結晶性が低く,過剰な水素 が結晶性を悪化させることがわかった [図1(b)].類 似の傾向が NbH<sub>x</sub><sup>19)</sup> や ZrH<sub>2+x</sub><sup>24)</sup> でも報告されている. 特に ZrH<sub>2+x</sub> 薄膜の昇温脱離ガス分析から格子間への 過剰な水素導入による結晶性の悪化が示唆されている.



図1 (a)成膜条件とTiH<sub>x</sub>薄膜の水素化度合いの関係.(b) 成膜条件とTiH<sub>2</sub>薄膜の結晶性の度合いの関係.実際 に合成を行った28条件を図中に白丸で示している.



図2 (a)本研究に用いた反応性スパッタ装置.(b)真空封止, MgOによる表面保護,大気曝露のそれぞれで測定したEuH<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜のX線回折測結果.挿入図は各条件での測定後のEuH<sub>2</sub>薄膜の写真.

#### 3.2 EuH<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜の合成

金属水素化物特有の課題として、大気中の酸素や水 分との反応性が高いことが挙げられ、この対策として、 表面保護膜の堆積や、大気非曝露での物性評価が必要 である。そこで著者らは、スパッタ装置の準備室を改 造し、グローブボックスや別装置へ大気非曝露で搬送 できるようにした[図2(a)].これらのインフラ整備は、 著者らの研究室で行っている全固体 Li 電池の界面研 究の経験を活用している<sup>25),26)</sup>.

図2(b)に反応性スパッタにより作製した EuH<sub>2</sub> 薄膜 のXRD 測定結果を示す<sup>15)</sup>. 挿図の写真の通り, 大気 曝露した試料は大気との反応によりボロボロになり, 微小な EuH<sub>2</sub>の回折ピークしか観測されない. それに 対し, 真空封止した試料や MgO 表面保護膜を積層し た試料は均一な薄膜を維持しており, 明瞭な EuH<sub>2</sub>の ピークが観測されている.以上のように, 高品質な金 属水素化物の合成には, 金属水素化物特有の熱的不安 定性と大気不安定性を克服することが重要であり, 反 応性スパッタ法を用いたエピタキシャル薄膜合成は上 記を克服できる非常に有効な手法である.



図3 (a) TiH<sub>x</sub>の水素組成と 4K におけるホール係数の関係.
(b) TiH<sub>x</sub>のユニットセル体積と 4K におけるホール係数の関係.

### 4. TiH<sub>2-δ</sub>の水素組成・構造と物性の関係

前述の通り,金属水素化物は幅広い水素組成をとる ことができる。そこで、TiH<sub>x</sub>を用いて水素組成が構造 や電子物性に与える影響を調べた<sup>27)</sup>.なお、TiH<sub>x</sub>薄膜 の水素組成は、成膜中の水素分圧や薄膜の成長方位を 変えて制御し、水素組成の定量には核反応分析法<sup>19,28)</sup> を用いた。

まず,水素組成とホール係数の関係を調べた[図3(a)].ホール係数が正の時は正孔伝導,負の時は電子 伝導を示す.実験の結果, $x\approx 1.7$ を境に符号が反転し, 伝導キャリアが変化することがわかった. さらに XRDから求めた構造(格子面間隔)とホール係数の 関係を調べたところ,ユニットセル体積とホール係数 に強い相関があることを見出した[図3(b)].この現 象を理解するために,大阪大学・濱田准教授の協力の もと理論計算を行ったところ,ユニットセル体積の減 少に伴ってTiH<sub>x</sub>の正方晶性(c軸長/a軸長)が大き くなり,それに伴ってTi  $t_{2g}$ 軌道の縮退が解けて伝導キャ リアの符号反転をもたらしていることがわかった.以 上のように,水素組成や構造を制御することで,金属 水素化物の電子物性をチューニングできる.

### 5. 高圧水素環境を用いた薄膜研究に向けて

最後に、金属水素化物薄膜合成に向けた著者らの最 近の取り組みについて紹介する.バルクの金属水素化 物合成には、高圧水素環境の実現や反応系外への水素 拡散の抑制を目的として、超高圧下における合成(>1 万気圧)が広く用いられている.したがって、薄膜試 料に対して超高圧処理する技術が開発できれば、エピ タキシャル薄膜合成可能な金属水素化物の幅がさらに 広がることが期待される.一方で、薄膜試料は物理的 な衝撃に極めて弱く、薄膜試料を損傷することなく数 万気圧(数百トン)の力を加えることは難しいと想像 される.そこで著者らは、薄膜試料に対する超高圧処 理技術の開発を始めた<sup>29)</sup>.

高圧印加装置には、静水圧性が高い川井型マルチア



図4 (a)川井型マルチアンビルセル用の合成用セルと薄膜 試料用容器の断面図. (b)超高圧処理(15.6万気圧)後 の薄膜試料(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上の TiO<sub>2</sub> 薄膜,直径 2.5mm× 厚さ 0.5mm)の光学顕微鏡像. (c)α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基 板の超高圧処理前後の非対称面 X 線回折測定結果 (ψ=25.0°).

ンビル装置を用いた.また,高圧印加時の物理的な損 傷の回避のため,薄膜試料の周囲全面を,反応性が低 くて柔らかい NaCl で覆ってペレット状にし,それを Cu 製の筒状容器に挿入してから高圧印加した.本技 術を用いて 15.6 万気圧を印加した後の薄膜試料 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上の TiO<sub>2</sub> 薄膜)の写真を図4(b)に示す.このよ うに,基板の破損や薄膜の剥離を起こすことなく超高 圧処理できている.

さらに、水素を含んだ高圧相物質のエピタキシャル 配向結晶の合成を実証した<sup>30)</sup>. 超高圧下においては、 水と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応で $\alpha$ -AlO (OH) が成長する<sup>31),32)</sup> ことが知られているため、水を含んだ NaCl 粉末と $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶基板を接触させ、超高圧処理(8万気圧、 600℃)を行った.その結果、配向成長した $\alpha$ -AlO(OH) が得られた[図4(c)].このように、薄膜試料に対す る高圧処理法を確立することができ、今後、高圧相水 素化物のエピタキシャル薄膜合成が期待できる.将来 的には、内部水素源を用いたセルの使用も検討してい る.

#### 6. まとめ

本稿では、金属水素化物のエピタキシャル薄膜合成 とその電子物性について紹介した.反応性スパッタ法 を用いた薄膜合成では、金属水素化物に特有の熱的不 安定性や大気不安定性を克服するための精緻な条件探 索や装置開発が重要であることを示した.筆者らはこ の条件探索の時間短縮に向け、人工知能とロボットを 活用した薄膜合成の高速化を進めている<sup>33)</sup>.

また、構造や組成が規定された金属水素化物エピタ キシャル薄膜の電子物性を調べた。十分な物性研究が 進んでいない金属水素化物は多く存在し、エピタキシャ ル薄膜を用いた研究の加速が期待される.

加えて、金属水素化物の合成・物性研究の両側面から期待されている「高圧水素環境」の実現に向けた、 薄膜試料に超高圧処理するための技術についても示した。従来型の薄膜合成技術と超高圧技術の融合による、 さらなる金属水素化物研究の発展に向け、日々研究を 進めている。以上のように金属水素化物の電子物性開 拓を進めることにより、新たな水素科学である"ハイ ドロジェノミクス"を切り拓くことを目標としている。

謝 辞 本研究は、折茂慎一教授、大口裕之教授、福谷克之 教授、濱田幾太郎准教授、Markus Wilde 准教授、小倉正平准 教授、西山宣正博士、小松遊矢氏、小林成氏、金谷航葵氏、押 野谷恵美氏、Seoungmin Chon 氏、柿木園拓矢氏、Igseon Gu 氏、 松久将之氏の皆様にご協力いただきました.(国研)科学技術振 興機構(JST)・さきがけ、JST・CREST、科学研究費補助金・ 新学術領域「ハイドロジェノミクス」、東京工業大学 科学技術 創成研究院 フロンティア材料研究所 共同利用研究、東北大 学金属材料研究所共同利用の支援により行われました.厚く御 礼申し上げます.

#### 文 献

- R. Mohtadi and S. Orimo, Nat. Rev. Mater., 2, 16091–1–15 (2016).
- G. Kobayashi, Y. Hinuma, S. Matsuoka, A. Watanabe, M. Iqbal, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama, I. Tanaka and R. Kanno, *Science*, **351**, 1314–1317 (2016).
- E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat and R. P. Dias, *Nature*, 586, 373–377 (2020).
- J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman, *Nature*, 380, 231–234 (1996).
- K. Soga, H. Inamura and S. Ikeda, J. Phys. Chem., 81, 1762–1766 (1977).
- M. Kitano, S. Kanbara, Y. Inoue, N. Kuganathan, P. V. Sushko, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, *Nat. Commun.*, 6, 1–9 (2015).
- Y. Fukai and H. Sugimoto, Adv. in Phys., 34, 263–326 (1985).
- K. Nakamura, H. Uchida and E. Fromm, J. Less-Common Met., 80, 19–29 (1981).
- Y. Kobayashi, O. Hernandez, C. Tassel and H. Kageyama, Sci. Technol. Adv. Mater., 18, 905–918 (2017).
- J. Hayoz, Th. Pillo, M. Bovet, A. Züttel, St. Guthrie, G. Pastore, L. Schlapbach and P. Aebi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18, 2417–2431 (2000).
- B. Dam, A. C. Lokhorst, A. Remhof, M. C. R. Heijna, J. H. Rector, D. Borsa and J. W. J. Kerssemakers, *J Alloy Compd.*, 356-357, 526–529 (2003).
- 12) D. P. Adams, M. A. Rodriguez, J. A. Romero, P. G. Kotula and J. Banks, *Thin solid films*, **520**, 6145–6152 (2012).
- H. Oguchi, S. Isobe, H. Kuwano, S. Shiraki, S. Orimo and T. Hitosugi, APL Mater., 3, 096106-1-6 (2015).
- 14) R. Shimizu, T. Kakinokizono, I. Gu and T. Hitosugi, *Inorg. Chem.*, 58, 15354–15358 (2019).
- 15) Y. Komatsu, R. Shimizu, M. Wilde, S. Kobayashi, Y. Sasahara, K. Nishio, K. Shigematsu, A. Ohtomo, K. Fukutani and T. Hitosugi, *Cryst. Growth Des.*, **20**, 5903–5907 (2020).
- 16) N. Hasegawa, H. Kawasoko and T. Fukumura, *Chem. Lett.*, 49, 1181–1184 (2020).
- 17) R. Shimizu, Y. Sasahara, H. Oguchi, K. Yamamoto, I. Sugiyama, S. Shiraki, S. Orimo and T. Hitosugi, *APL Mater.*, 5, 086102–1–6 (2017).

- 18) K. Yoshimatsu, T. Suzuki, N. Tsuchimine, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Oshima and A. Ohtomo, *Appl. Phys. Express*, 8, 035801–1–4 (2015).
- 19) Y. Sasahara, R. Shimizu, H. Oguchi, K. Nishio, S. Ogura, H. Morioka, S. Orimo, K. Fukutani and T. Hitosugi, *AIP Adv.*, 9, 015027-1-5 (2019).
- 20) D. Kutsuzawa, Y. Hirose, Y. Sugisawa, J. Kikuda, D. Sekiba and T. Hasegawa, *Phys. Rev. Materials*, 3, 044408–1–6 (2019).
- H. Oguchi, S. Kim, S. Maruyama, Y. Horisawa, S. Takagi, T. Sato, R. Shimizu, Y. Matsumoto, T. Hitosugi and S. Orimo, ACS Appl. Electron. Mater., 1, 1792–1796 (2019).
- R. Shimizu, H. Oguchi and T. Hitosugi, J. Phys. Soc. Jpn., 89, 20–24 (2020).
- 23) 清水亮太,大口裕之,一杉太郎,応用物理,89,051012-1-7 (2020).
- A. Nishi, K. Yoshimatsu and A. Ohtomo, 66th JSAP Spring Meeting, 10p-W323-9 (2019).
- 25) M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi, *Solid State Ionics*, 285, 118–121 (2016).
- 26) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi, *Nano Lett.*, 15, 1498–1502 (2015).
- 27) R. Shimizu, Y. Sasahara, I. Hamada, H. Oguchi, S. Ogura, T. Shirasawa, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Orimo, K. Fukutani and T. Hitosugi, *Phys. Rev. Research*, 2, 033467–1–9 (2020).
- 28) M. Wilde and K. Fukutani, Surf. Sci. Rep., 69, 196–295 (2014).
- 29) Y. Sasahara, K. Kanatani, H. Asoma, M. Matsuhisa, K. Nishio, R. Shimizu, N. Nishiyama and T. Hitosugi, *AIP Adv.*, **10**, 025125–1–5 (2020).
- 30) Y. Sasahara, K. Kanatani, M. Matsuhisa, Y. Wada, R. Shimizu, N. Nishiyama and T. Hitosugi, ACS Omega, 5, 23520–23523 (2020).
- 31) H. Haas, Am. Mineral., 57, 1375-1385 (1972).
- 32) E. Ohtani, K. Litasov, A. Suzuki and T. Kondo, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3991–3993 (2001).
- 33) R. Shimizu, S. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Ando and T. Hitosugi, APL Mater., 8, 111110–1–6 (2020).

#### 筆者紹介

笹原 悠輝 (ささはら ゆうき)

東京工業大学物質理工学院博士後期課程在学中. 専門分野は水素化物や酸化物の薄膜合成・高圧合成. [連絡先] 〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1 E4-9 東京工業大学 物質理工学院 一杉・ 清水研究室

E-mail : sasahara.y.aa@m.titech.ac.jp

URL : http://www.apc.titech.ac.jp/~thitosugi/ index.html

**清水 亮太**(しみず りょうた) 東京工業大学物質理工学院准教授.東京大学大 学院理学系研究科博士課程修了.専門分野は無機 薄膜物性・表面科学. E-mail:shimizur.af@m.titech.ac.jp

-杉 太郎(ひとすぎ たろう)
東京工業大学物質理工学院教授、東京大学大学
院工学系研究科博士課程修了、専門分野は表面・
界面科学、固体物理化学、
E-mail: hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp



