Materia Japan No.3 まてりあ Vol.60 MTERE2 60 (3) 145~202 (2021) 2021

・金属素描 ~ネオジム~(まてりあ 60 巻記念企画) 水素透過前 まてりあ 60 巻記念企画:プロムナード 翻 C₆₀・ナノチューブ研究の 30 年と 今後の展望 水素透過後 水素科学の最前線 新学術領域 特 集 研究「ハイドロジェノミクスの挑戦」 ・講義ノート 金属製錬反応の速度論 || · 化学反応速度 -水素非透過 水素透過 ・スポットライト 卵殻膜を用いた銅(Ⅱ)イオンの吸着

https://jim.or.jp/ https://www.jim.or.jp/journal/m/ [オンラインジャーナル] 日本金属学会会報 2021年3月1日発行 (毎月1回1日発行) Vol.60 No.3 ISSN 1340-2625

5 mm

水素科学の最前線 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」の挑戦



局在水素によるヘテロ界面機能の強化

一杉太郎*

1. はじめに

これまで金属元素と水素を含む化合物(本稿では金属水素 化物と呼ぶ)は、水素貯蔵やエネルギー材料としての研究が 精力的に進められてきた⁽¹⁾.そして昨今、「水素ならでは」 の特徴的な新機能が注目を集めている。例えば、カチオンの 高速伝導⁽²⁾⁽³⁾やヒドリド(H⁻)伝導⁽⁴⁾⁽⁵⁾、そして、超高圧下 における高温超伝導⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾が報告され、活発な研究が展開さ れている.

これらの新機能の起源をたどると、水素の原子番号が1 であることに行き着く.水素は適度な電気陰性度(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までの荷電状態を変幻自在に変化させることができ る.それに応じて、半径(H⁻:2.08Å,H⁰:0.53Å,H⁺: -0.03Å)⁽⁹⁾や結合様式(H⁻:イオン結合,H⁰:金属結合性, H⁺:共有結合性)が柔軟に変化する.これにより、非化学量 論的な幅広い水素組成や、物質中への容易な可逆的脱挿入が 実現し、水素脱挿入を伴った電子物性制御⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾や触媒作用 が発現⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾する.さらに、室温超伝導⁽⁸⁾や量子拡散⁽¹⁵⁾で は水素の軽さが鍵を握っている.このように、水素の原子番 号が1である特徴が、金属酸化物や金属窒化物では発現し 得ない特徴的な物理的、化学的特性を引き起こす.

以上のような水素の特徴は、界面ではどのように発揮され るのだろうか.我々はそれを理解し、新しい学術とデバイス 創製につなげたい.前述のように、固体中の水素密度は、低 い極限からその百万倍もの高密度に至るまでを連続的に変化 させることが可能となる.したがって、表面・界面を通じて 水素を固体中にスムーズに脱挿入する技術や、電子状態を制 御して界面での水素移動を抑制する技術を開発することによ



基板からのストレイン、元素導入 高圧合成、新薄膜作製手法の導入

図1 水素種を界面でスムーズに通過させ,超低密度から超 高密度まで水素密度を制御する.(オンラインカラー)

り[図1],超低消費電力デバイスや太陽電池,超高強度鋼な どの水素機能を活用した高度なデバイス・材料の実現が可能 となるだろう.

以下,新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」における 計画研究 A02「局在水素によるヘテロ界面機能の強化」に

* 東京工業大学物質理工学院応用化学系;教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

Emergence of Novel Functions at Hydride Hetero Interfaces; Taro Hitosugi(School of Materials and Chemical Technology, Tokyo) Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: hydrogen, metal hydride, epitaxial thin film, electronic property, hydrogen detection, hydrogen embrittlement, steel, solar cell, interface 2020年11月16日受理[doi:10.2320/materia.60.156]

関して取り組みを紹介する.局在水素とは界面近傍の水素密 度に着目することであり、その密度を自在に制御する技術や 原理について研究を行っている.そして,異種物質の界面, つまりヘテロ界面における新機能発現を目指している.

2. 金属水素化物薄膜を合成する際の難しさ

界面制御や界面における水素の挙動を探る上で,精緻な界 面を作り出すことが必須である.そのために,薄膜合成技術 が重要となる.そこで,反応性スパッタ法やパルスレーザー 堆積法による金属水素化物エピタキシャル成膜技術の確立を 目指した⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.エピタキシャル薄膜は結晶方位が制御され ており,本質的な物性を引き出し,定量的な研究を進めるた めの舞台となる.

金属水素化物薄膜の合成技術には,金属水素化物ならでは の難しさが存在する.そのため,本研究開始前の時点で金属 水素化物エピタキシャル薄膜の合成例は希土類元素の水素化 物(YH₂, ErH_x)⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾に限られていた.これまで筆者らが進 めてきた金属酸化物薄膜研究の知見と比較した金属水素化物 薄膜研究の難しさを4点説明する.

① 金属水素化物の結晶成長が困難であること

金属水素化物は金属酸化物や金属ハロゲン化物などと比較 すると熱的に不安定で,分解しやすい.例えばLi化合物で は,Li₂OとLiFの標準生成ギブズエネルギーがそれぞれ 561.2 kJ/mol,587.73 kJ/molであるのに対し,LiHはそれ らの1/8 程度の68.37 kJ/molである.そのため,合成時に は分解を防ぐため,通常,数MPa以上の水素雰囲気が用い られる⁽²¹⁾.しかし,薄膜成長は一般に真空容器内で行うた め十分な水素分圧を確保できず,薄膜結晶を作製することが 難しい.

② 反応性が高いために特殊な環境が必要であること

多くの金属水素化物は水や酸素との反応性が高く,大気中 で化学的に不安定である.そのため,ターゲットの準備から 薄膜成長,評価までを一貫して大気非曝露で行う必要があ る⁽²²⁾.昨今では,リチウムイオン電池研究の進展から大気 非曝露で物性評価できる設備が整ってきており,それらのイ ンフラを活用することが不可欠である⁽²³⁾⁽²⁴⁾.

③ 薄膜内の水素含有量の制御と評価が不可欠であること

本稿の冒頭で述べたように、固体中の水素含有量は幅広い 値を取り得る.したがって、薄膜という極微体積中の水素量 を正確に定量する必要がある.バルク類似の定量手法である 昇温脱離法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)⁽²⁵⁾, 薄膜試料を対象とした定量法である核反応分析(Nuclear Reaction Analysis: NRA)⁽²⁶⁾,弾性反跳検出分析(Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA)⁽²⁷⁾や、2次イオン質量分 析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)などを組み 合わせて定量する必要があるが、手軽に使える環境ではない.

④ 水素位置を含めた薄膜の結晶構造評価が困難であること

水素は電子数が少ないため、電子と相互作用を示すX線 に対する応答が極めて弱い.したがって、バルク体の金属水 素化物における水素位置を含めた結晶構造評価には、原子核 と相互作用し、電子数に依らない応答を示す中性子が用いら れる.しかし、中性子は、X線や電子線と比べて入射ビー ム強度を稼げないことや、侵入長が大きいことから厚み数十 nmの薄膜試料を対象とする際には極めて大きな面積の薄膜 を用意する必要がある.最近、ミュオンを用いた薄膜中の水 素のふるまいに関する研究が報告されている⁽²⁸⁾.今後、第 一原理計算とともに複数の計測技術を組み合わせることによ り、薄膜構造の解明が進むことが期待される.

3. 金属水素化物薄膜の合成

以上の課題を克服しつつ,様々な薄膜と界面を形成した. 絶縁体基板上にTiH₂,NbH,MgH₂,YH₂,EuH₂等のエピタ キシャル薄膜作製に成功し⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾,遷移金属やアルカリ金 属などの幅広い金属水素化物薄膜研究が可能になった. さら に、数種類の陰イオンを含む化合物のエピタキシャル薄膜成 長についても成功している(YO₄H₉,Ca₂NH,LiBH₄等⁽²²⁾).

薄膜技術を活用した界面形成の一例として、反応性スパッ タ法で作製した TiH₂ エピタキシャル薄膜と Al₂O₃ 基板の界 面について紹介する.走査透過型電子顕微鏡を用いた TiH₂ (111)/Al₂O₃(001)の界面を図2に示す.TiH₂薄膜は1層目 から、Ti 原子が "ABCABC"という秩序を有して積層され ている.これは TiH₂ の蛍石構造における Ti の fcc 副格子 を反映しており、Ti 金属の hcp 構造("ABAB")とは異なる ことから、界面の1層目から水素化された相として形成さ れていることを示している.このように、薄膜界面は原子レ ベルで急峻に制御されており、これは金属水素化物の積層構 造を用いた界面物性研究が可能であることを示している.



図2 走査透過型電子顕微鏡を用いた TiH₂(111)/Al₂O₃(001) の界面.(オンラインカラー)

4. 金属水素化物の物性

金属水素化物はエネルギー応用として長い研究の歴史があ るので、多くの物性が明らかになっていると筆者は思ってい た.しかし、研究を始めてみて、筆者の専門の一つである金 属酸化物研究と比較すると、いまだ多くの物性が明らかにな っていないことがわかった.

ここでは二つ例を紹介する.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ことから,TiH_x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⁽³³⁾.な お,TiH_x薄膜の水素組成制御は,成膜中の水素分圧や結晶 の成長方位制御により行い,水素組成の定量には NRA⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾を用いた(東大・福谷グループとの共同研究).

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*≈1.7を境に符号が反転し,伝導キャリアが変 化することが分かった.さらに X 線回折から求めた構造(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



図3 (a) TiH_xの水素組成と4Kにおけるホール係数の関係.(b) TiH_xのユニットセル体積と4Kにおけるホー ル係数の関係.(オンラインカラー)



図 4 光照射後の YO_xH_y の電気抵抗の温度依存性. (オンライ ンカラー)

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・濱田が理論 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_xの正方晶性(*c*軸の格子定数/*a*軸の格子定数)が大きく なり,それに伴った Ti *t*_{2g} 軌道の縮退度合いの変化が伝導キ ャリアの符号反転をもたらしていることが分かった.以上の ように,水素組成や構造を制御することにより,TiH_xの電 子物性をチューニングできることが分かった.

2つ目の例は、金属水素化物の光に対する応答である. YO_xH_y多結晶薄膜は、光照射により電気抵抗が一桁程度低下することが知られていた⁽³⁴⁾. そこで、YO_xH_yエピタキシャル薄膜を作製し、光照射したところ、電気抵抗率が7桁減少して「金属化」することを見出した[図4]. ここで、金属化とは、電気抵抗の温度依存性が金属性を示すことである.このような現象は過去に報告はなく、メカニズムの解明が期待される.現在のところヒドリドがプロトンになることにより電子を放出し(H⁻→H⁺+2e⁻)、それが伝導電子になると考えている.

5. 鉄鋼材料中の水素濃度分布の可視化

金属工学と錯体化学という異分野の融合によって,新たな 水素検出(定量化と分布観察)技術が生まれつつある.具体的 には,Ir系金属錯体の水素化反応に伴う色彩変化を利用し て,東北大・秋山グループは,鉄中を透過した水素の可視化 に成功した.



図5 有機金属錯体の呈色を活用して、水素濃度分布を検出 する例.(a)金属錯体の分子構造と色変化.水素透過前 (b)と水素透過後(c)の写真.右側半分にだけ水素が到 達するようにしている.実際に色が変化していること がわかる.(オンラインカラー) (東北大学・秋山英二研究室より提供)

水素と反応して色が変化する Ir 錯体(aqua(2,2'-bipyridine-6,6'-dionato)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium (III))⁽³⁵⁾が京大・藤田グループにより合成された[図5(a)].水素と結合する前は黄色の粉末だが,水素と結合するとオレンジ色の粉末になる.この錯体分子をPd めっきした金属片の表面に塗布した.そして,裏面から金属中に侵入して透過した水素による Ir 錯体の色変化を調べた.図5(b)は水素透過前の写真であり,褐色を呈していることが分かる.その後,右側の領域だけ水素が金属中を透過するようにした.すると,図5(c)に示すように,右側の領域だけ濃い褐色を呈する.この色の変化量が水素の透過量に対応していることを確認した.この金属片の左側は水素が透過していないため,透過前の図5(b)と同じ色である.

空間分解能の向上のためには均質薄膜が必要であり、より 洗練された薄膜合成技術を活用する予定である.このような 研究は、水素脆化抑制プロセス創成へと発展していくだろう.

界面における水素結合状態制御による太陽電池性 能の向上

太陽電池において,界面の特性向上を通じて発電効率を向 上することが急務である⁽³⁶⁾.名古屋大・宇佐美グループは 酸化チタン(TiO_x)/結晶シリコン(c-Si)ヘテロ界面に対して 水素プラズマ処理(HPT)を実施し,ヘテロ界面に水素を局 在させることで表面パッシベーション機能を向上させた.そ れにより,優れた高効率Si系太陽電池の設計指針を得た.

効率的な伝導電子の輸送が期待できる TiO_x/c-Si ヘテロ接 合に対して HPT を行うと, c-Si に対する表面パッシベーシ ョン性能の向上が期待できる.これはヘテロ界面近傍におけ る c-Si 表面の未結合手に水素を付加し, Si-H 結合を作るこ とによって伝導電子をトラップするサイトを電気的に不活化 するためと考えられる.

図 6(a)は、マイクロ波光導電減衰法で測定した TiO_x/c-Si ヘテロ接合の光伝導減衰曲線を,三種類の試料に対して比較 したものである(製膜直後,フォーミングガスアニール (FGA)後,そして,HPT後).なお,光伝導度が1/eに減 衰する時間である実効キャリアライフタイムは表面パッシベ ーション性能の指標となる. HPT により表面パッシベーシ ョン性能が向上することが、実効キャリアライフタイムの大 幅な向上により明らかである.図6(b)は、東大・福谷グル ープのNRA⁽²⁶⁾を用いて測定した水素密度の空間分布であ り,図中の縦線は、TiO_x表面とそれぞれの試料のTiO_x/c-Si 界面の位置を示す. HPT後には、TiO_r/c-Si界面に水素が 高濃度に局在していることが明らかとなった(37).また,表 面パッシベーション性能が向上した試料に対して、東北大・ 秋山グループの TDS 装置で評価を行ったところ,水素が関 与する結合エネルギーが増加し、安定な Si-H 結合が形成さ れていることを実証した(38).以上により、水素がヘテロ界 面に局在することによる界面機能の高度化を明らかにした. 今後は、実際に太陽電池を作製して性能を評価し、水素局在 化による太陽電池の高性能化を目指す.

7.展望

筆者は金属酸化物薄膜合成と物性研究を長らく進めてき た.その経験から金属水素化物薄膜研究,および,界面研究 を見ると,物質科学の見方を変える大きな可能性を強く感じ る.水素は固体中に広く存在するため,これまで金属酸化物 等の界面で見出されてきた物性について,実は水素が関与し ていた可能性もある.界面は多くの研究で共通のキーワード になっており,界面における化学反応や電子状態の制御,あ るいは,界面をまたぐイオン伝導など,今後解明すべきこと は多々ある.



今後、独自の薄膜合成技術・評価技術を活用し、電子状態

図6 (a) TiO_x/c-Si ヘテロ構造の光伝導減衰曲線.(b) 核反応分析法で測定した水素分布を示す y 線収率曲線.(オンラインカラー) (名古屋大学・宇佐美徳隆研究室より提供)

や構造を制御する材料設計指針を構築して,新しい水素科学 (=ハイドロジェノミクス)の開拓を進める.そして,革新的 水素化物エレクトロニクスデバイスや新化学反応デバイスの 創製へとつなげたい.

本研究は清水亮太准教授(東京工業大学),大口裕之教授 (芝浦工業大学),秋山英二教授(東北大学),字佐美徳隆教授 (名古屋大学)をはじめ,多くの新学術領域「ハイドロジェノ ミクス」メンバーとの共同研究により進められました.ま た,本稿をまとめるにあたり,笹原悠輝君(東京工業大学)に 大変お世話になりました.そして,新学術領域研究ハイドロ ジェノミクスに参画する研究者をはじめ,多くの共同研究者 に心より御礼申し上げます.

文 献

- (1) R. Mohtadi and S. Orimo: Nat. Rev. Mater., 2(2016), 16091.
- (2) M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: Appl. Phys. Lett., 91 (2007), 224103.
- (3) S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura and S. Orimo: Nat. Commun., 10(2019), 1081.
- (4) M. C. Verbraeken, C. Cheung, E. Suard and J. T. S. Irvine: Nat. Mater., 14(2015), 95–100.
- (5) G. Kobayashi, Y. Hinuma, S. Matsuoka, A. Watanabe, M. Iqbal, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama, I. Tanaka and R. Kanno: Science, **351** (2016), 1314–1317.
- (6) M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin and R. J. Hemley: Phys. Rev. Lett., **122**(2019), 027001.
- (7) A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz and M. I. Eremets: Nature, 569 (2019), 528–531.
- (8) E. Snider, N. Dasenbrock–Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat and R. P. Dias: Nature, 586 (2020), 373–377.
- (9) 深井 有,田中一英,内田裕久,水素と金属 次世代の材料学,内田老鶴圃(1998),17.
- (10) J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot and N. J. Koeman: Nature, 380 (1996), 231–234.
- (11) H. Zijlstra and F. F. Westendorp: Solid State Commun., 7 (1969), 857–859.
- (12) K. Soga, H. Inamura and S. Ikeda: J. Phys. Chem., 81(1977), 1762–1766.
- (13) M. Kitano, S. Kanbara, Y. Inoue, N. Kuganathan, P. V. Sushko, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono: Nat. Commun., 6(2015), 1–9.
- (14) M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono: Chem. Sci., 7(2016), 4036–4043.
- (15) Y. Fukai and H. Sugimoto: Adv. in Phys., **34**(1985), 263–326.
- (16) 清水亮太, 大口裕之, 一杉太郎:応用物理, 89(2020), 20-24.
- (17) R. Shimizu, H. Oguchi and Taro Hitosugi: **89**(2020), 051012.
- (18) J. Hayoz, Th. Pillo, M. Bovet, A. Zuttel, St. Guthrie, G. Pastore, L. Schlapbach and P. Aebi: J. Vac. Sci. Technol. A, 18 (2000), 2417–2431.
- (19) B. Dam, A. C. Lokhorst, A. Remhof, M. C. R. Heijna, J. H. Rector, D. Borsa and J. W. J. Kerssemakers: J. Alloys Compd.,

356–357(2003), 526–529.

- (20) D. P. Adams, M. A. Rodriguez, J. A. Romero, P. G. Kotula and J. Banks: Thin solid films, 520(2012), 6145–6152.
- (21) 大角泰章:水素貯蔵合金, 与野書房(1985), 18.
- (22) 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(2019), 1792–1796.
- (23) M. Haruta, S. Shiraki, T. Ohsawa, T. Suzuki, A. Kumatani, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi: Solid State Ionics, 285 (2016), 118–121.
- (24) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu and T. Hitosugi: Nano Lett., 15(2015), 1498–1502.
- (25) T. Hanna, H. Hiramatsu, I. Sakaguchi and H. Hosono: Rev. Sci. Instrum., 88(2017), 053103.
- (26) M. Wilde and K. Fukutani: Surf. Sci. Rep., 69 (2014), 196–295.
- (27) D. Sekiba: Compendium of Surface and Interface Analysis, ed. by The Surface Science Society of Japan Chap. 12 (Springer, 2018).
- (28) K. M. Kojima, M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, K. Ide, S. Matsuishi, H. Kumomi, T. Kamiya and H. Hosono: Appl. Phys. Lett., 115(2019), 122104.
- (29) R. Shimizu, Y. Sasahara, H. Oguchi, K. Yamamoto, I. Sugiyama, S. Shiraki, S. Orimo and T. Hitosugi: APL Mater., 5 (2017), 086102.
- (30) Y. Sasahara, R. Shimizu, H. Oguchi, K. Nishio, S. Ogura, H. Morioka, S. Orimo, K. Fukutani and T. Hitosugi: AIP Adv., 9 (2019), 015027.
- (31) R. Shimizu, T. Kakinokizono, I. Gu and T. Hitosugi, Inorg. Chem., 58(2019), 15354–15358.
- (32) Y. Komatsu, R. Shimizu, M. Wilde, S. Kobayashi, Y. Sasahara, K. Nishio, K. Shigematsu, A. Ohtomo, K. Fukutani and Taro Hitosugi: Cryst. Growth Des., **20** (2020), 5903–5907.
- (33) R. Shimizu, Y. Sasahara, I. Hamada, H. Oguchi, S. Ogura, T. Shirasawa, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Orimo, K. Fukutani and Taro Hitosugi: Phys. Rev. Research, 2 (2020), 033467.
- (34) T. Mongstad, C. Platzer–Björkman, J. P. Maehlen, L. P. A. Mooij, Y. Pivak, B. Dam, E. S. Marstein, B. C. Hauback and S. Zh. Karazhanov: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **95**(2011), 3596–3599.
- (35) R. Kawahara, K. Fujita and R. Yamaguchi: Angew. Chem. Int. Ed., 51 (2012), 12790–12794.
- (36) A. Cuevas, Y. Wan, D. Yan, C. Samundsett, T. Allen, X. Zhang, J. Cui and J. Bullock: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 184 (2018), 38–47.
- (37) S. Miyagawa, K. Gotoh, S. Ogura, M. Wilde, Y. Kurokawa, K. Fukutani and N. Usami: J. Vac. Sci. Technol. A, 38(2020), 022410.
- (38) K. Gotoh, T. Mochizuki, T. Hojo, Y. Shibayama, Y. Kurokawa,
 E. Akiyama and N. Usami: Curr. Appl. Phys., 21(2021), 36–42.



◎これまで知られている物性でも「実は水素が関わっていた!」ということは多いと思います.そのようなことも明らかにしていきたいです.
