

薄膜における水素化過程と 水素による膜改質

春本高志*

1. はじめに

従来、水素は、金属に対しては有害な元素であると認識されてきた。これは、水素は、金属格子に侵入すると、格子膨張や空孔・ボイド形成などを引き起こし、以って、金属を劣化・脆化させるためである。

しかし、1990年頃には、逆に、金属に対する水素の有効活用が考案される。代表的な活用法として、既に実用化もされている hydrogenation-decomposition (disproportionation)-desorption-recombination (HDDR) プロセスが挙げられる⁽¹⁾⁽²⁾。この HDDR プロセスは、水素化・脱水素化により金属結晶粒を微細化するという手法であり、特に、ネオジム磁石材において(磁気特性を高めるために)用いられている。その他の活用法として、水素の拡散促進効果を用いた新奇合金相の合成法なども提案されている⁽³⁾⁽⁴⁾。更に、水素は、疲労き裂成長を抑制する効果もあるのではないかなどの報告がなされており、現在も研究が続けられている⁽⁵⁾。

近年では、これまでバルク材中心であったこうした研究が、分析手法(特に、その場観察技術)の向上に伴い、ナノサイズの粒子や薄膜においてもなされるようになってきた。その結果、特定の条件下においては、水素化・脱水素化により金属中の欠陥を減らすことができたり、結晶性を向上させたり、結晶粒を粗大化させることも可能であるという、従来の水素に対するイメージでは考えられないような現象が起こっていると判明しつつある⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。そこで、本稿では、ナノ粒子やナノ薄膜に対する、こうした水素の新しい効果を紹介したい。次節(第2節)では、ナノサイズのパラジウム(Pd)に

における水素化を概説し、次いで第3節では、筆者の研究結果を用いて、薄膜固有の現象である異方的格子伸縮を紹介し、第4節では、更に、膜改質への応用を述べ、最後(第5節)に本稿をまとめる。

2. ナノサイズのパラジウムにおける水素化

Pd は、白金族元素の1つであり、水素吸蔵金属として古くから知られている。Pdの結晶構造は、面心立方構造(fcc)であり、水素(H)は、fcc構造の8面体隙間に侵入固溶すると言われている⁽¹¹⁾。室温においては、PdH化合物として、水素低濃度相である α 相(fcc構造)と水素高濃度相である β 相(NaCl構造)の2つが挙げられる。ここで、結晶学の「fcc構造の8面体隙間の全てに別元素が侵入固溶すると、NaCl構造に成る」を思い出すと、 α 相に加え β 相も、fcc-Pdをベースにしていることは明らかである。バルクの場合、水素は、 α 相には、0~2 at%H ぐらい、 β 相には、37.6 at%H 以上含まれている。Pd 周辺雰囲気中の水素分圧が高くなると、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態が起こるが、その際、 α 相と β 相のH濃度が大きく異なるので、それに対応した大きな格子膨張が起こる。具体的には、(fcc-Pdを基準にすると)約3.5%も格子膨張し、体積としては、約10%(3.5%×3方向)も増加する。それに伴い、大きな歪や応力が生じ、その結果、バルク材においては脆化が起こるのは当然と言えよう。

ナノ粒子・薄膜における水素化は、バルクのそれとは大きく異なると知られている。例えば、J. A. Eastmanらの研究によると、Pd粒子の粒子径が小さくなるにつれ、ミスシビリティギャップが狭くなる(α 相、 β 相の各組成域が広くな

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

Anisotropic Lattice Expansion and Film Structure Evolution of Thin Films during Hydrogen Loading and Unloading; Takashi Harumoto (Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: hydrogen, film, palladium, structure evolution, crystallinity, lattice defects, grain growth, anisotropy

2018年5月30日[doi:10.2320/materia.57.387]

る)と報告されている⁽¹²⁾。この現象は、一言で言うなればサイズ効果であるが、具体的には、表界面の効果、高比表面積の効果、水素化による歪・応力の効果、試料中に含まれる欠陥の影響などと関係しており、試料作製法やその後の試料の取り扱いにかなり依存している⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。薄膜においては、更に、基板効果(substrate clamping effect)を考慮に入れる必要がある⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽²¹⁾。これは、薄膜は、基板上に形成されているので、面内拘束を受けており、自由な等方的(3次元的)な格子膨張は許されないという効果であり、次節で述べるよう、異方的な格子膨張をもたらす。これら様々な影響を受けて起こるナノ粒子・薄膜の水素化現象は、物性物理の観点から非常に興味深いテーマであるため、また、水素吸蔵材や水素センサ材への応用を見据えて多くの研究がなされている。

水素化・脱水素化により材料の構造が向上し得る(結晶粒の粗大化などが起こる)ということに、最初に言及した論文は、10年ほど前の R. Gremaud らの報告と思われる(筆者の知る限り)⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし、水素化・脱水素化により、こうしたことが起こるといふことに関して自信がなかったことによるのか、もしくは、別の理由によるのか、その後、詳細は言及されないままであった。しかし、近年、目覚ましい進歩を遂げているその場観察技術の下で、再び、結晶粒の粗大化や結晶性の向上、金属中の欠陥(点欠陥に加え、転位や積層欠陥も含む)の減少が確認されつつある⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。水素のこれらの効果は、現在、ナノ粒子では self-healing effect(自己治癒効果)、ナノ薄膜においては film structure evolution(膜改質)と呼ばれているが、水素の新しい活用法を示唆しているものと筆者は信じる。

3. 水素化過程における薄膜の異方的格子伸縮

バルクや粒子の水素化過程では、金属は、全方向に等方的(3次元的)に格子膨張する(図1(a))。しかし、薄膜においては、異方的に格子膨張する(図1(b))。これは、前述の通り、基板効果による⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽²¹⁾。即ち、薄膜は基板に拘束されているため、膜面垂直方向には自由に伸縮可能であるのに対して、面内方向には伸縮し難い。そのため、水素化時は、膜面垂直方向に優先的に、特に初期段階においては1次元的に、格子膨張する。同様に、脱水素化時は、膜面垂直

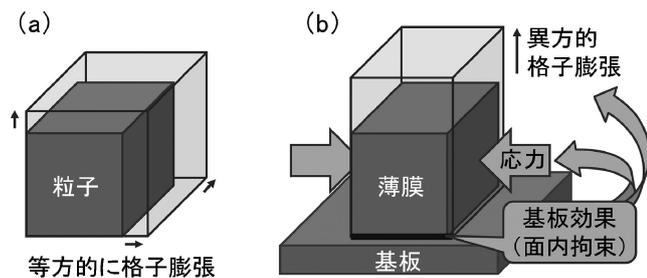


図1 水素化過程における格子膨張。
(a) バルク・粒子の場合 (b) 薄膜の場合

方向に優先的に収縮する。この異方的格子伸縮は、単に、基板効果により変形の方法が制限されていると捉えることもできるが、一方、熱応力と同じ考え方で、膜中に基板由来の面内変形を阻止する力(即ち、面内圧縮応力)が働いていると解釈することもできる。

実際に、室温において、Pd ナノ薄膜(膜厚: 48 nm)の異方的格子伸縮を、 N_2-H_2 混合ガス雰囲気中その場 X 線回折法により観察した結果を図2に示す⁽²¹⁾。 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態が起こる前の水素化初期段階(2 vol% H_2 導入時)においては、膜面垂直方向にのみ格子膨張・収縮が観察されているので、1次元的であると判る(図2(a), (b))。 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態後は、格子中の水素濃度が一気に増加し(図2(d))、面内方向にも格子膨張を示すようになるが、已然として異方的(膜面垂直方向に

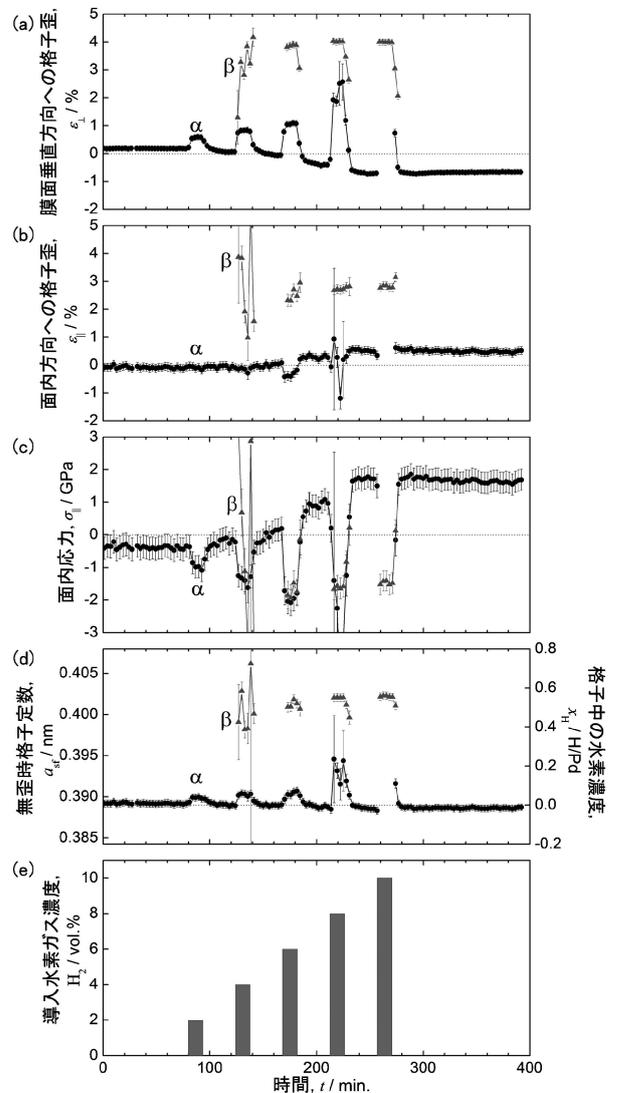


図2 Pd ナノ薄膜(膜厚: 48 nm)の水素化過程その場 X 線回折測定結果。
(a) 膜面垂直方向への格子歪(ϵ_{\perp}) (b) 面内方向への格子歪(ϵ_{\parallel}) (c) 面内応力(σ_{\parallel}) (d) 無歪時格子定数(a_{st})と水素濃度(x_H) (e) 導入した水素ガスのプロファイル

優先的に膨張)であり、基板効果は $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態後も有効である。このような異方的格子膨張を、全て応力に起因すると解釈する場合、GPa オーダーの面内圧縮応力が膜中に働いていると計算できる(図2(c))。このGPa オーダーの極めて大きな応力は、相平衡にも影響を及ぼすほどであると知られている⁽²⁰⁾。 $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態後は、膜中に大きな引張残留応力が存在しているが、これは、基板効果は継続して有効であり、薄膜は変態後も基板に接着(密着)していることを示している。したがって、Pd ナノ薄膜は、水素化・脱水素化に伴う数%もの巨大な膨張・収縮後も、劣化(膜剥離)しない。この現象は、膜厚が数から数十 nm の場合にのみ観察され、ある程度厚い薄膜(基板と膜の密着性などにも依存するが概ね50 から100 nm 以上)では、膜剥離が起こる。したがって、膜中圧縮応力による弾性エネルギーと、新たな表面を形成(=膜剥離)するためのエネルギーの大小によって説明される現象である⁽¹⁹⁾。

以上、薄膜における水素化過程は、バルクや粒子のそれとは異なるものであり、特に基板効果に起因する異方的格子伸縮(換言すると、基板の面内拘束に由来する大きな面内圧縮応力の存在)が特徴的である。加えて、薄い薄膜では、膜剥離は起こり難いという点も特徴として挙げられる。その他、本稿では割愛したが、ナノ粒子の場合と同様に、膜が薄いほど、 α 相が安定化され $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態が遅れることも特記に値する。

なお、図2では解析後の結果を示したが、実際は、試料としてPd(111)配向薄膜を用い、そして、膜面垂直方向の(111)面間隔($d_{\psi=0^\circ}^{111}$)と、その方向から70.5°傾いた方向の(111)面間隔($d_{\psi=70.5^\circ}^{111}$)の2つに対して測定を行い、その後、fccの(111)配向膜であり、かつ、面内等2軸応力(=薄膜・基板は面内等方的、膜は十分に薄い)という仮定の下で解析を行った。この仮定の下では、2つの(111)面間隔を測定するだけで、あらゆる方向の格子歪、膜中面内応力、および、無歪時格子定数を推定することができる⁽⁸⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。無歪時格子定数は、更に、格子中の水素濃度へと換算可能である⁽⁸⁾⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。これらの解析に用いた数式は、具体的には、以下の通りである。なお、X線回折プロファイルでは、 α 相と β 相の(111)ピークは分離して観察されるので、格子歪・応力・水素濃度なども、 α 相、 β 相各々独立に算出できる。

- 膜面垂直方向への格子歪：

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{d_{\psi=0^\circ}^{111} - a_{\text{bulk Pd}}/\sqrt{3}}{a_{\text{bulk Pd}}/\sqrt{3}}$$

- 面内方向への格子歪：

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{d_{\psi=90^\circ}^{110} - a_{\text{bulk Pd}}/\sqrt{2}}{a_{\text{bulk Pd}}/\sqrt{2}} = \frac{a_r \sqrt{2(1 - \cos \alpha_r)} - a_{\text{bulk Pd}}/\sqrt{2}}{a_{\text{bulk Pd}}/\sqrt{2}}$$

ただし、 $d_{\psi=90^\circ}^{110}$ は面内方向の(110)面間隔、

$$\cos \alpha_r = \frac{3d_{\psi=0^\circ}^{111} - d_{\psi=70.5^\circ}^{111}}{3d_{\psi=0^\circ}^{111} + d_{\psi=70.5^\circ}^{111}}, \quad a_r = \sqrt{\frac{3}{1 + 2 \cos \alpha_r}} d_{\psi=0^\circ}^{111}$$

- 面内応力：

$$\sigma_{\parallel} = -\frac{9}{2} \frac{d_{\psi=0^\circ}^{111} - d_{\psi=70.5^\circ}^{111}}{\left(9S_1^{111} + 4 \frac{1}{2}S_2^{111}\right) d_{\psi=0^\circ}^{111} - 9S_1^{111} d_{\psi=70.5^\circ}^{111}}$$

- 無歪時格子定数：

$$a_{\text{sf}} = \sqrt{3} \left(\left(\frac{9}{4} \frac{S_1^{111}}{\frac{1}{2}S_2^{111}} + 1 \right) d_{\psi=0^\circ}^{111} - \frac{9}{4} \frac{S_1^{111}}{\frac{1}{2}S_2^{111}} d_{\psi=70.5^\circ}^{111} \right)$$

- 水素濃度(H/Pd)：

$$x_{\text{H}} = \frac{a_{\text{sf}} - a_{\text{bulk Pd}}}{\alpha_{\text{H}} a_{\text{bulk Pd}}}$$

ここで、 $a_{\text{bulk Pd}}$ はバルク Pd の格子定数(0.389 nm)、 S_1^{111} と $1/2 S_2^{111}$ は(111)配向膜に対する回折弾性定数(α 相に対しては、順に -1.754 TPa^{-1} と 7.018 TPa^{-1} 、 β 相に対しては、 -1.991 TPa^{-1} と 7.880 TPa^{-1})、 α_{H} は水素濃度と格子膨張との間の係数(0.061)である。

4. 水素による膜改質

前節の通り、薄いPd ナノ薄膜においては、膜剥離は起こり難く、基板との密着(接着)を保ったまま $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相変態させることが可能である。そこで、こうした条件の下で、水素化・脱水素化を繰り返すとどのような現象が起こるのであろうか。図3は、水素化・脱水素化の繰り返し前後における、その場X線回折測定の結果である⁽⁸⁾。回折強度の増大、および、半値幅の減少(特に70.5°方向)は明らかであり、水素化・脱水素化の繰り返しにより、薄膜の結晶性は向

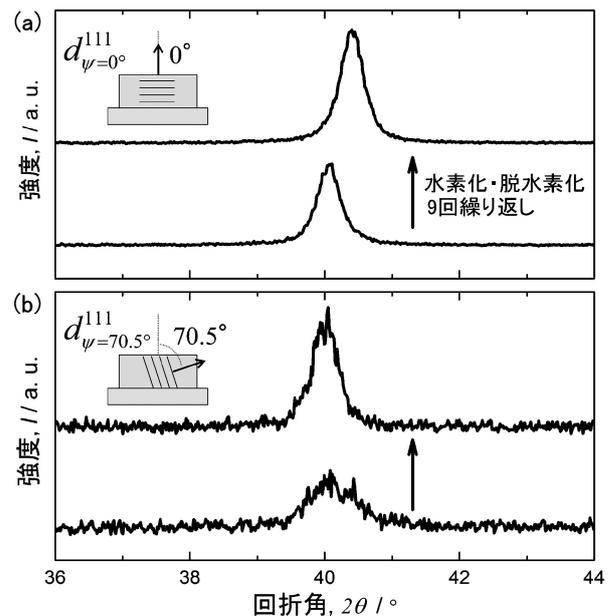


図3 Pd ナノ薄膜(膜厚：48 nm)の繰り返し水素化・脱水素化前後のその場X線回折プロファイル。(a) 膜面垂直方向のPd(111)ピーク (b) 膜面垂直方向から70.5°傾いた方向のPd(111)ピーク。挿入図は、測定している(111)面の模式図である。

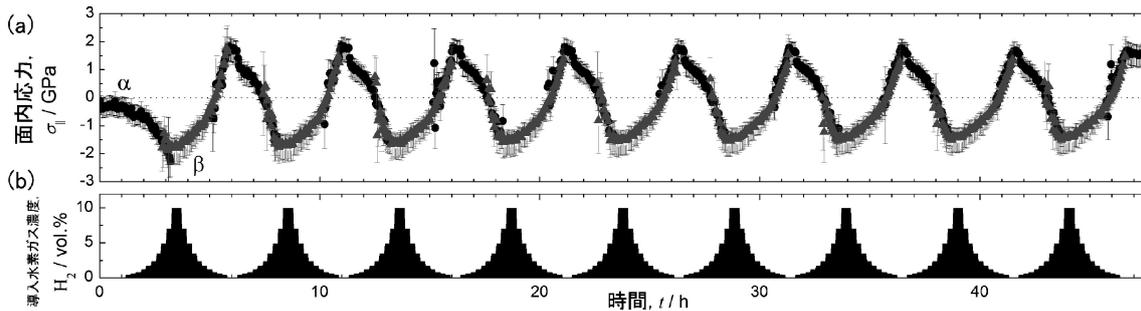


図4 Pdナノ薄膜(膜厚:48 nm)の繰り返し水素化・脱水素化中の(a) 面内応力変化 (b) 導入した水素ガスのプロファイル。

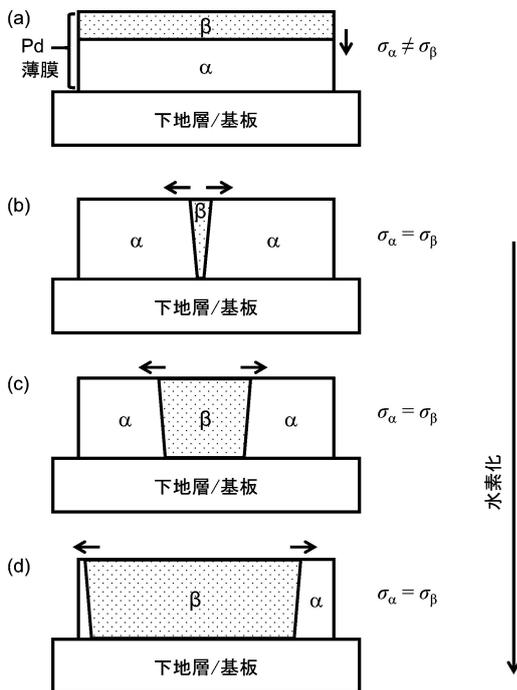


図5 水素化における α - β 粒界移動方向と面内応力の関係。
 (a) 膜面垂直方向に移動する場合。
 (b, c, d) 面内方向に移動する場合。
 $\sigma_\alpha, \sigma_\beta$ は、それぞれ、 α 相中、 β 相中の面内応力。

上し、更に、膜中のPd粒子は粗大化(特に面内方向に粗大化)したと確認できる。更に詳細に解析を行ったところ、結晶中の欠陥の減少や、(111)配向性の向上なども確認された。よって、膜剥離が起こらないという条件の下では、逆に、膜構造は向上する。この膜構造の向上(「膜改質」効果)は、従来の水素に対するイメージ、即ち、金属の結晶性を低下させる方向の元素とは全く異なるものである。次に、膜改質が起こるメカニズムを考察する。図4によると、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相変態のいずれにおいても、また、 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相変態の繰り返し後も、 α 相中応力と β 相中応力は常に等しい⁽⁸⁾。よって、膜表面から α - β 粒界が下向きに進んでいるとは考え難く、寧ろ、 α - β 粒界は横向き(面内方向)に進んでいるものと予想される(図5)。この α - β 粒界が、面内方

向にのみ移動する事を繰り返すことにより、(111)最安定面が表面に露出し、また、面内粒径が粗大化し、更には、欠陥が粒外へ吐き出されたものと考えられる(ゾーンメルティングによる単結晶育成と同様に)。

本膜改質方法の特徴は、室温において、水素含有ガスを薄膜に暴露するだけで実施できるという点である。したがって、最も一般的な膜改質方法である熱処理と比べ、効率的、かつ、省エネルギーである。水素の還元作用も考慮に入れると、特に、酸化し易い金属薄膜に対して効果的であると考えられる。現在、本膜改質法の詳細・応用を、鋭意研究している。

5. まとめ

従来、水素は、金属の結晶性を低下させる方向の元素であると認識されてきた。しかし、近年、特定の条件下においては、逆に、結晶性を向上させることもあると判明してきている。薄膜においては、非常に薄く、膜剥離が起こらないという条件の下では、特徴的な異方的格子伸縮と共に、面内方向への結晶粒粗大化や、格子中の欠陥減少、また、膜の配向性向上が起こっていた。これら膜構造の向上、即ち、膜改質は、 α - β 粒界が特定方向(面内方向)にのみ移動するという事に起因すると考えられる。したがって、基板上に形成されている薄膜においてのみ起こる特異な現象であるが、水素の新しい活用法を提示しているものと信じる。本膜改質法は、室温において、水素ガスを暴露するだけで実施できるという点で非常に優れており、今後、応用が期待される。

本研究は、科研費(課題番号25870772, 18K14137)により実施されたものです。感謝申し上げます。

文献

- (1) R. Nakayama and T. Takeshita: J. Alloys Compd., **193**(1993), 259-261.
- (2) I. R. Harris and P. J. McGuinness: J. Less Common Met., **172-174**(1991), 1273-1284.
- (3) 深井 有: までりあ, **50**(2011), 521-528.
- (4) H. Kobayashi, K. Kusada and H. Kitagawa: Acc. Chem. Res., **48**(2015), 1551-1559.
- (5) Y. Murakami, T. Kanazaki and Y. Mine: Metall. Mater. Trans.

A, **41** (2010), 2548–2562.

(6) R. Gremaud, M. Gonzalez-Silveira, Y. Pivak, S. de Man, M. Slamán, H. Schreuders, B. Dam and R. Griessen: *Acta Mater.*, **57** (2009), 1209–1219.

(7) Y. Pivak, H. Schreuders, M. Slamán, R. Griessen and B. Dam: *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (2011), 4056–4067.

(8) T. Harumoto, Y. Suzuki, J. Shi and Y. Nakamura: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 1478–1489.

(9) V. Burlaka, V. Roddatis, M. D. Bongers and A. Pundt: *Sci. Rep.*, **7** (2017), 9564.

(10) A. Ulvestad and A. Yau: *Nat. Com.*, **8** (2017), 1376.

(11) F. D. Manchester, A. San-Martin and J. M. Pitre: *J. Phase Equilib.*, **15** (1994), 62–83.

(12) J. A. Eastman, L. J. Thompson and B. J. Kestel: *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 84–92.

(13) R. Bardhan, L. O. Hedges, C. L. Pint, A. Javey, S. Whitelam and J. J. Urban: *Nat. Mater.*, **12** (2013), 905–912.

(14) A. Baldi, T. C. Narayan, A. L. Koh and J. A. Dionne: *Nat. Mater.*, **13** (2014), 1143–1148.

(15) R. Griessen, N. Strohfledt and H. Giessen: *Nat. Mater.*, **15** (2016), 311–317.

(16) P. F. Miceli, H. Zabel, J. A. Dura and C. P. Flynn: *J. Mater. Res.*, **6** (1991), 964–968.

(17) U. Laudahn, A. Pundt, M. Bicker, U. von Hulsen, U. Geyer, T.

Wagner and R. Kirchheim: *J. Alloys Compd.*, **293–295** (1999), 490–494.

(18) K. Northemann and A. Pundt: *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 014105.

(19) S. Wagner, T. Kramer, H. Uchida, P. Dobron, J. Cizek and A. Pundt: *Acta Mater.*, **114** (2016), 116–125.

(20) S. Wagner and A. Pundt: *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (2016), 2727–2738.

(21) T. Harumoto, Y. Ohnishi, K. Nishio, T. Ishiguro, J. Shi and Y. Nakamura: *AIP Adv.*, **7** (2017), 065108.

(22) T. Harumoto, T. Sannomiya, S. Muraishi, J. Shi and Y. Nakamura: *J. Appl. Cryst.*, **47** (2014), 1490–1501.



春本高志

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2012年 3月 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻博士課程修了

同年 4月 東京理科大学基礎工学部材料工学科助教

2015年 4月 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻助教

2016年 4月(改組による配置換)より現職
 専門分野：回折結晶学的手法による薄膜の構造解析
 ◎主にスパッタリング法により作製した薄膜の構造解析, および, その物性研究に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★