

局在水素によるヘテロ界面機能の強化

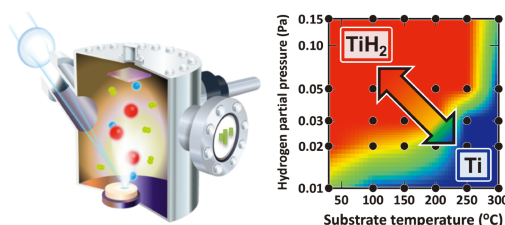
一 杉 太 郎*

1. はじめに

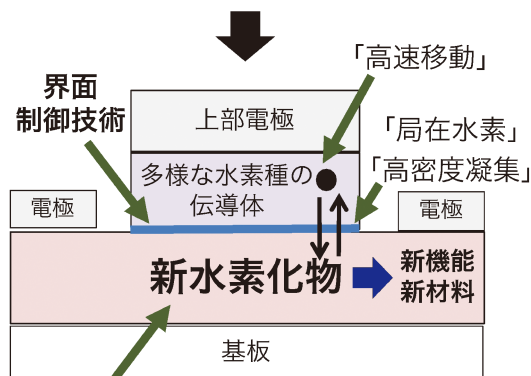
これまで金属元素と水素を含む化合物(本稿では金属水素化合物と呼ぶ)は、水素貯蔵やエネルギー材料としての研究が精力的に進められてきた⁽¹⁾。そして昨今、「水素ならではの」特徴的な新機能が注目を集めている。例えば、カチオンの高速伝導⁽²⁾⁽³⁾やヒドリド(H⁻)伝導⁽⁴⁾⁽⁵⁾、そして、超高压下における高温超伝導⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾が報告され、活発な研究が展開されている。

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⁻: 2.08 Å, H⁰: 0.53 Å, H⁺: -0.03 Å)⁽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



高度な水素化物薄膜作製技術



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(YH_2 , 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、 Li_2O 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以上の水素雰囲気を用いられる⁽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 TiH_2 , NbH , MgH_2 , YH_2 , EuH_2 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(YO_xH_y , Ca_2NH , LiBH_4 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 TiH_2 エピタキシャル薄膜と Al_2O_3 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 TiH_2 (111)/ Al_2O_3 (001)の界面を図2に示す。 TiH_2 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 TiH_2 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。

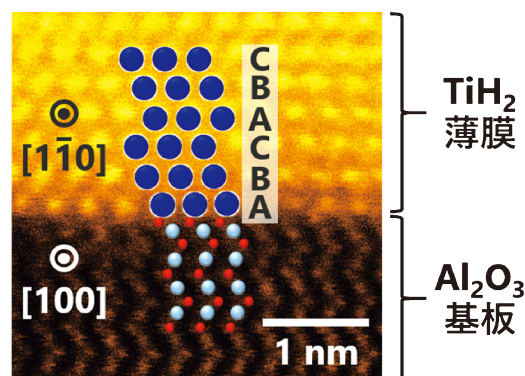


図2 走査透過型電子顕微鏡を用いた TiH_2 (111)/ Al_2O_3 (001)の界面。(オンラインカラー)

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、 $x \approx 1.7$ 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

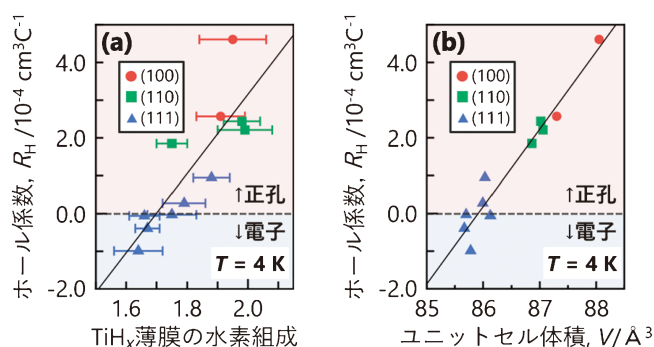


図3 (a) TiH_x の水素組成と4 Kにおけるホール係数の関係。(b) TiH_x のユニットセル体積と4 Kにおけるホール係数の関係。(オンラインカラー)

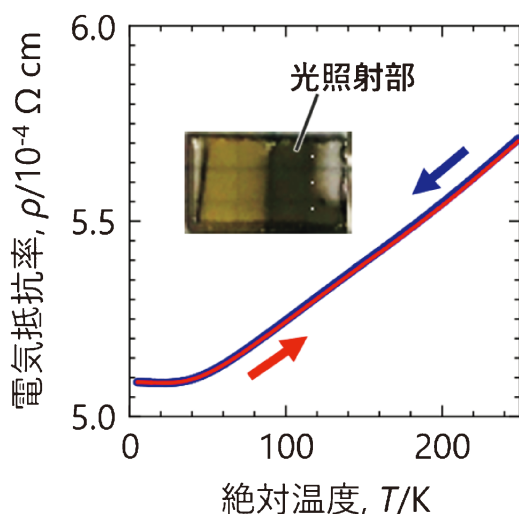


図4 照射後の YO_xH_y の電気抵抗の温度依存性。(オンラインカラー)

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($H^- \rightarrow H^+ + 2e^-$)、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。

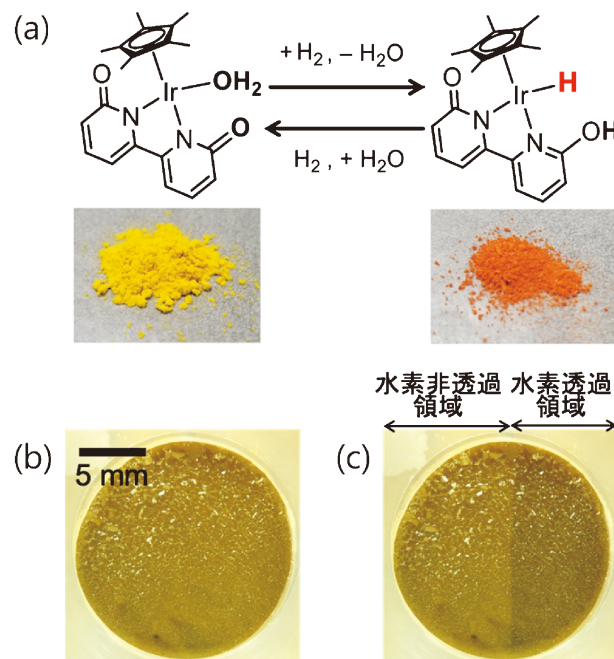


図5 有機金属錯体の呈色を活用して、水素濃度分布を検出する例。(a) 金属錯体の分子構造と色変化。水素透過前(b)と水素透過後(c)の写真。右側半分だけに水素が到達するようにしている。実際に色が変化していることがわかる。(オンラインカラー)(東北大学・秋山英二研究室より提供)

水素と反応して色が変わる 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. この色の变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.

6. 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_x/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酸化物薄膜研究、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

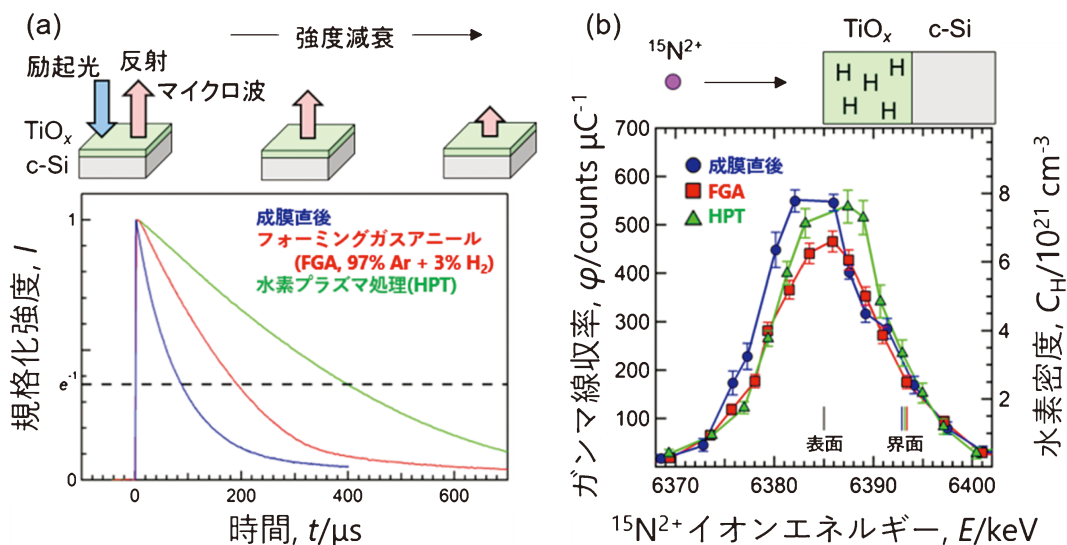


図 6 (a) TiO_x/c-Si ヘテロ構造の光伝導減衰曲線. (b) 核反応分析法で測定した水素分布を示す γ 線収率曲線. (オンラインカラー) (名古屋大学・宇佐美徳隆研究室より提供)

