

コンビナトリアル手法を用いた 機能的材料の開発

高橋 竜太* 川嶋 一裕**

1. はじめに

コンビナトリアル成膜技術は組成や構造の異なる薄膜を多数集積化する薄膜プロセスであり、有機物から酸化物、金属まで幅広い材料開発に応用されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。1回の実験で多種多様なデータが出力され、常に1つのサンプルの中に比較対象を有しているという点で、系統的データを簡便に取得する方法だと、筆者らは考えている。実際、材料研究で論文を執筆しようとする、これまでの常識を覆す新材料が見出された場合を除き、報告されている材料プロセスと比較しながら論文を書かざるを得ない。コンビナトリアル実験で取得したデータは、比較対象が常に含まれ、論文を書きやすくしてくれる方法とも言える。また、大学における学生の指導という点では、混み合う実験装置で、よりたくさんの実験を学生に効率よく行ってもらわなければならない。わかりやすい研究成果を出し、見栄えがいい系統的データを取得できる点において、コンビナトリアルプロセスは学生の卒論、修論研究にも適した材料プロセスと言える。学生目線からみると、1回の実験で、比較対象のある実験データが取れ、実験を多少サボっても多くの実験データが取れる魅力的な方法にも映る。その一方で、得られた多くの実験データをいかにうまく説明するかという、“データ解析”に苦しんでいるのをよく目にする。筆者が学生の時もまた、3.5万点のXRDパターンを解析するように教員に指導され、その解析に1ヶ月を要し、プログラミング初心者であった筆者には当時、大変苦勞させられた思い出がある。この筆者自らの経験からも材料プロセスをコンビナトリアル手法でより高速化するには、データ処理を効率よく実施するための情報処理能力が材料研究

を左右する因子になっている。

本稿では、これまで筆者らが行ってきたコンビナトリアル手法による薄膜研究において、一般的なコンビナトリアル手法を利用した薄膜研究の概要がわかる例として、ハライドペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: MAPbI₃)の太陽電池デバイス研究⁽⁴⁾について紹介する。さらに、コンビナトリアル手法でしか得ることができない、コンビナトリアル手法特有の成果として、Fe-Co合金の結晶相境界を用いた磁歪金属の開発⁽⁵⁾、そして強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の高結晶化に向けたフラックス探索について紹介する⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。3つの異なる材料探索プロセスを通し、コンビナトリアル手法が優れた面と解決すべき点について議論し、現在取り組んでいるインフォマティクス研究についても併せて紹介する。

2. コンビナトリアル製膜手法について

コンビナトリアル薄膜手法のベースとなる2成分組成傾斜薄膜法のプロセスの概要を図1に示す。パルスレーザー堆積法による薄膜合成時に、シャドーマスクを動かしながら薄膜を堆積すると、膜厚が線形に変化した傾斜薄膜が形成する。この膜厚傾斜の高さを結晶構造の1ユニットの厚さとし、2つの材料について逆方向に傾斜膜を高温で堆積する。それぞれの材料が面直方向に拡散し、面内方向には化学組成が線形に変化した組成傾斜薄膜を作ることができる。結晶格子1ユニットの傾斜膜を繰り返し、目的の膜厚まで堆積することにより、数100 nmオーダーの2成分組成傾斜薄膜が生成する⁽²⁾⁽¹¹⁾。シャドーマスクの形を工夫する、または基板を120°回転することによって、図1(b)のような3成分の組成傾斜薄膜を1回の実験で堆積することもでき

* 日本大学工学部電気電子工学科：准教授(〒963-8642 郡山市田村町徳定字中河原1番地)

** 株式会社信光社 結晶開発部；副部長

Combinatorial High-throughput Exploration of Functional Materials; Ryota Takahashi*, Kazuhiro Kawashima** (*College of Engineering, Nihon University, Koriyama. **Shinkosya, Yokohama)

Keywords: Combinatorial high-throughput exploration, Halide perovskite, magnetic striction, ferroelectric materials, flux mediated epitaxy

2021年5月17日受理[doi:10.2320/materia.60.620]

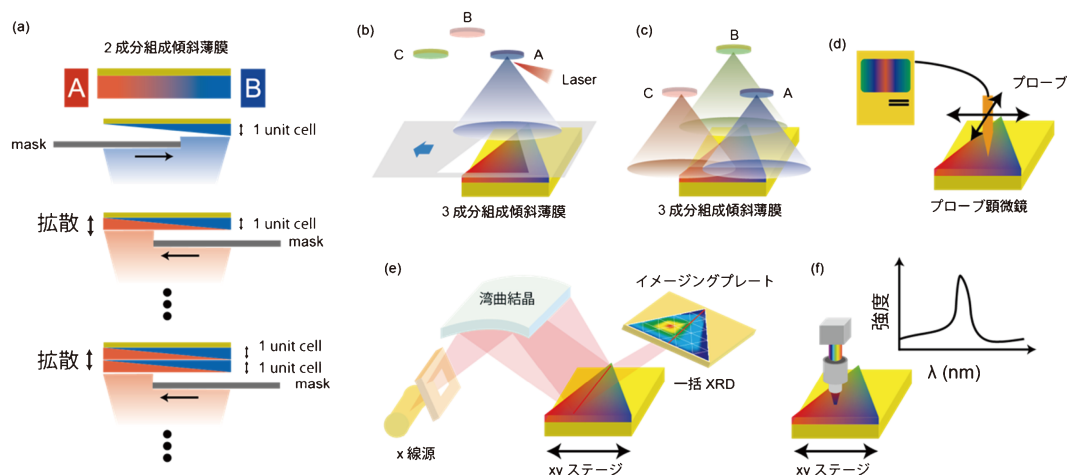


図1 コンビナトリアル手法について、シャドーマスクを用いた2成分組成傾斜薄膜の作成プロセスについて(a)．3成分組成傾斜薄膜について(b)，自然傾斜薄膜を利用した一括成膜(c)，自動ステージ上における，プローブ顕微鏡(d)，X線回折(e)，顕微分光測定(f)による一括評価．(オンラインカラー)

る^{(12)–(17)}．規則的な稼働マスクの動作によって，堆積位置と化学組成が1対1対応したライブラリーが生成し，薄膜合成からその評価まで一貫して行うことも可能になる．合成装置に，マスクを設置できない場合でも，スパッタ法やパルスレーザー堆積法では原料ターゲット近傍と遠方において堆積レートが異なるため，膜厚が自然に傾斜した膜が堆積し，図1(c)のように組成傾斜薄膜を作ることができる^{(18)–(19)}．この場合は，図1(b)のように堆積位置と組成が対応しておらず，追加の化学組成分析が必要となる．

一括合成したコンビナトリアル薄膜試料はプローブ顕微鏡を用いた物性評価(図1(d))^{(20)–(26)}，XRDの構造解析の多点測定(図1(e))^{(6)–(8)–(11)–(27)–(28)}，顕微タイプの光学物性評価(図1(f))^{(11)–(14)–(19)–(29)–(31)}を用いて，簡易に高速評価を実施することができる．特にフォトルミネッセンス，Raman，赤外分光などの光学測定手法は既存の装置をそのまま適用することができ，xyステージ上に試料を乗せることができれば簡易にマッピング測定が可能になる．一方で，SQUIDを用いた磁化測定のように，物性値の“絶対値”を精密に計測することは微小試料において難しく，コンビナトリアル一括評価の弱点である^{(25)–(26)}．たくさんの材料の組成を網羅した薄膜において，走査型プローブ顕微鏡によるスクリーニングから面白い組成の目星を付け，単一の薄膜試料を作り直すというプロセスが不可欠になっている．このような高速評価という点ではまだ改良すべき点も多くあるのが現状である．

3. コンビナトリアル手法を用いたハライドペロブスカイト材料の開発

2成分組成傾斜薄膜の例としてハライドペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:MAPbI₃)の研究成果について紹介する⁽⁴⁾．MAPbI₃はバンドギャップが1.55 eVの直接遷移半導体であり，新しい太陽電池材料として盛んに研究が進められている^{(32)–(34)}．一般的に，溶液に溶かした原料をスピコート

によって基板の上に塗布され，乾燥後，アニールによって結晶化されるウェットプロセスが用いられている．電子輸送層とホール輸送層に挟み込まれたハライドペロブスカイト構造を適切にデザインすることで，20%を超える高い光電変換効率が多いグループから報告されている．

筆者らはこのようなハライドペロブスカイト材料を用いた太陽電池をドライなパルスレーザー堆積手法で作製するべくプロセスの開発を行ってきた．本手法では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)原料と PbI_2 原料をシリコン粉末と混ぜた原料を室温で交互積層した．シリコン粉末はアブレーションに使用する赤外レーザーを吸収させ，原料を加熱するためのもので⁽³⁵⁾，薄膜の中への混入は観察されなかった．MAPbI₃薄膜の組成最適化にコンビナトリアル手法を適用し，光電変換効率の増強を目的とし実験を行った．

図2(a)にはMAPbI₃の組成傾斜薄膜ライブラリーの構造を示す．あらかじめ電子輸送層の TiO_2 薄膜をスパッタ法でITOガラス基板上に堆積したのち，MAPbI₃の組成傾斜薄膜をコンビナトリアルパルスレーザー堆積法で作製した． PbI_2 薄膜1.4 nmに対し，MAI薄膜を0.2～3.2 nm堆積した傾斜薄膜を1周期とし，合計で300周期の薄膜を堆積することで組成傾斜薄膜を作製した．続けて，Spiro-OMeTADのホール輸送層を堆積した後，XRDによる構造評価，IV特性から太陽電池デバイスとしての機能評価を行った⁽³⁶⁾．

図2(b)には作製した薄膜デバイスのXRDによる構造評価の結果を示す．MAI薄膜が堆積されていない領域では， PbI_2 の001ピークが観察されている．MAI薄膜の組成が増加するにつれ， PbI_2 のピークは小さくなり，ペロブスカイト相の110ピークが強まった．最終的にはペロブスカイト薄膜のみのXRDパターンとなり，MAIが1.4 nm以上において PbI_2 は全てペロブスカイトに変化していると考えられる．

図3(a)には透過率測定から求めた吸収スペクトルの組成依存性を示す．MAI薄膜がほとんど堆積していない領域では PbI_2 のバンドギャップに相当する510 nmの波長で吸収

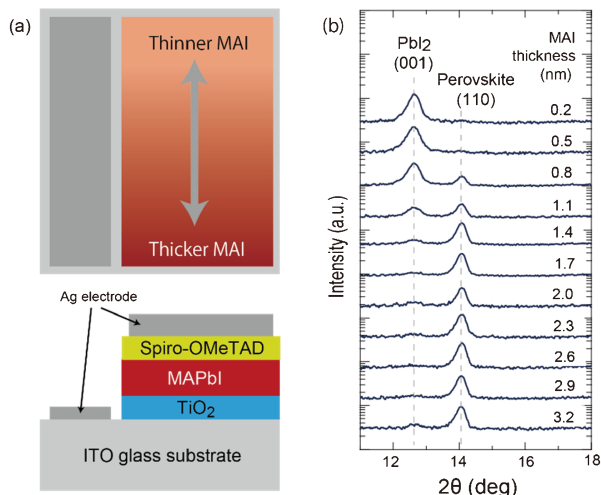


図2 (a) MAPbI₃の組成傾斜薄膜ライブラリーの構造. 面内方向にはMAPbI₃の組成が傾斜し, 面直方向にはMAPbI₃が下部の電子輸送層と上部のホール輸送層に挟まれた構造をしている. (b) MAPbI₃の組成傾斜薄膜ライブラリーのXRDパターン. (オンラインカラー)

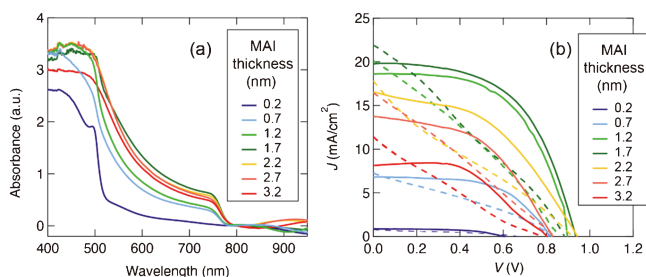


図3 (a) MAPbI₃の組成傾斜薄膜ライブラリーの吸収スペクトル. (b) MAPbI₃の組成傾斜薄膜ライブラリーの太陽電池特性について. 実線は逆方向バイアス, 点線は順方向バイアスで測定を行った. (オンラインカラー)

係数が大きく変化している. MAIがドーピングされていくと, PbI₂の電子構造に起因する特性からMAPbI₃に由来する吸収特性へと変化し, MAPbI₃のバンドギャップは790 nmと見積もられる. この波長はMAPbI₃のバンドギャップの報告値⁽³²⁾である1.55 eVと一致している. また, 790 nm以下の波長領域では, MAIのドーピング量が増えるにつれ吸収係数も大きくなり, MAIの膜厚が1.7 nmで吸収係数は最大となった. さらにMAIの組成比が増えていくと吸収係数が下がる傾向が観察された.

このMAPbI₃薄膜ライブラリーの太陽電池としての機能特性を評価するために, AM1.5のソーラーシミュレーター光を照射の下, IV特性を評価した結果を図3(b)に示す. 実線は逆方向バイアス, 点線は順方向バイアスで測定を行なった結果になる. MAPbI₃薄膜が強誘電性を示すだけでなく, 電極界面においてキャリアのトラップも生じるため, バイアスの掃引方向で特性が大きく変化する結果が得られた⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾. しかし, MAIの膜厚に対して短絡電流と開放電圧の傾向は掃引方向によらず, それぞれ一致した結果が観察

された. MAIの膜厚の増加に伴い, 短絡電流は大きくなり, MAIが1.7 nmの時, 最大の短絡電流を観察した. さらに, MAIの膜厚が増加すると, 短絡電流は小さくなった. この傾向は図3(a)で観察された吸収係数の結果とも一致し, MAIの膜厚が1.7 nm付近で吸収係数が最も高いこととも関連し, この組成において光電変換効率が最大となる10.2%の効率が得られた.

本実験では組成を連続的に変化させ, 太陽電池デバイスの特性を改善するための研究について紹介してきた. デバイスの機能を最大化するためには必要不可欠な実験であり, 類似した成膜実験は材料研究に常に必要な実験である. 現時点では試料数が少ないため, コンビナトリアル手法のメリットを活かしきれていないが, 同じ実験条件で再現よく系統的なデバイス特性のデータが取得できたという点では, コンビナトリアル手法の優位性がわかる結果と言える.

4. コンビナトリアル手法を用いた金属磁歪材料の開発

コンビナトリアル手法を適用することで材料探索が容易に進む例として, “結晶相境界”を利用した磁歪材料の開発について紹介する⁽⁵⁾. 磁歪材料は磁界を印加すると結晶が歪む現象で, 形状記憶合金⁽²⁸⁾や圧電体⁽³⁹⁾と共に, アクチュエーターやセンサーとして使用されている. この磁歪材料の開発において“結晶相境界”が開発指針の一つになっていることが知られている. 例えば, ガルフェノール(Fe_{1-x}Ga_x)の系では, Fe_{0.8}Ga_{0.2}が400 ppmを超える大きい磁歪定数を示すことが知られている⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. この組成では, bccのA2相の中にDO₃型の秩序相がナノクラスターとして析出し, 二つの結晶相の界面が磁歪定数の向上に強く影響する⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾. 同様な例として, TbCo₂-DyCo₂の磁歪材料の系⁽⁴⁴⁾も挙げられる. この系には正方晶と菱面体晶の結晶相境界があり, この組成付近において磁歪特性が著しく向上することが知られている. どちらの磁歪材料でも, “結晶相境界”が歪み特性を向上させる手がかりになっており, 圧電体材料のモルフォロピック相境界(MPB)との関係性が示唆されている. このような相境界を擬似的に作り出すことはコンビナトリアル法が得意としており, その一例として筆者らはFe-Co合金薄膜の組成傾斜薄膜の作製を行い, 2つの結晶の相境界において磁歪特性を大きく増強することに成功した⁽⁵⁾.

Fe-Co合金の磁歪特性については1930年代に報告され, Co_{0.7}Fe_{0.3}が90 ppm, Co_{0.5}Fe_{0.5}が75 ppmとして知られている⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾. その後, アニールしたCo_{0.5}Fe_{0.5}の単結晶試料で150 ppmの磁歪特性が確認され⁽⁴⁷⁾, Fe-Co合金の磁歪材料としての機能はCo_{0.5}Fe_{0.5}付近を中心に研究されてきた. 図4にFe-Co合金の状態図⁽⁴⁸⁾を示すが, Fe-Co合金には状態図中の赤線で示す“fcc Co+bcc Fe”と“bcc Fe”の相境界がある. 筆者らは上記のCoが過剰な相境界付近の組成において磁歪特性の向上を期待し, コンビナトリアル手法によって試料合成, そして磁歪特性の評価実験を実施した.

一般的な薄膜実験では0.5 mm厚の基板上に薄膜を堆積す

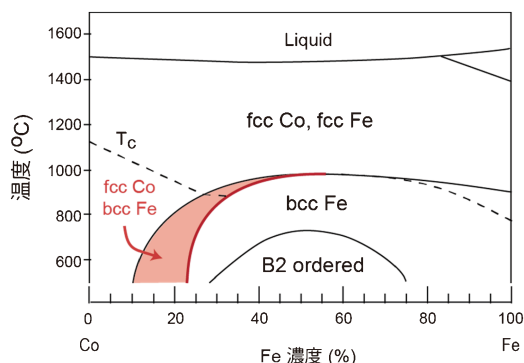


図4 Fe-Co 金属の状態図。(オンラインカラー)

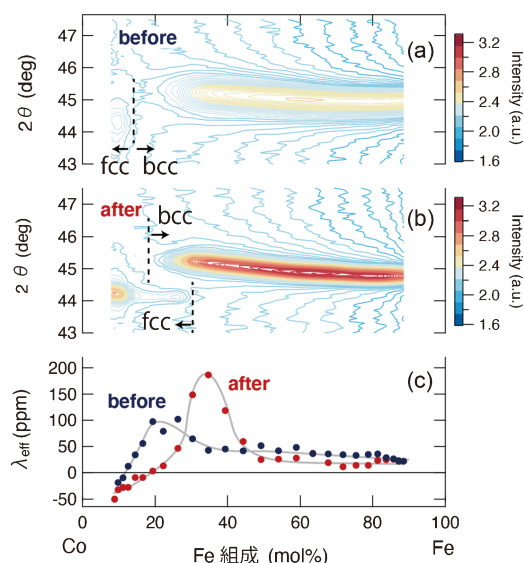


図5 Fe-Co 金属の2成分組成傾斜薄膜のアニール前(a), 800°Cでアニール後(b)のXRDパターン。アニールによって変化する磁歪特性(c)。(オンラインカラー)

るが、この方法では磁界を加えた時に発生する薄膜の歪みを計測することはできない。組成と結晶相の関係を調べるだけでなく、磁界を加えた際に発生する変位量も計測するべく、直径3インチ、厚さ0.5mmのSi/SiO₂基板をカンチレバー加工し、厚さ70μmまで極薄化した基板を本研究では利用した⁽¹⁸⁾⁽⁴¹⁾。この上に、室温においてFe-Co合金の組成傾斜薄膜を堆積した。WDSによる組成分析の結果、Fe:Co=1:9からFe:Co=9:1の組成比まで連続的に化学組成が変化しているのを確認できた。

図5(a)にFe-Co合金の組成傾斜薄膜のXRDマッピングの結果を示す。横軸を化学組成、縦軸に 2θ とし、強度データをマッピングしている。Co側において β -Co 111ピーク、そしてFe側において α -Fe 110ピークが観察された。“fcc Co”と“bcc Fe”の相境界は図中の点線が示すFeが15%付近であると予想される。この薄膜を800°Cの高温で真空アニールし、アニール後のXRDマッピングの結果を図5(b)に示す。アニールによって結晶化が進み、図5(a)に示すアニール前に比べ、全体的に回折強度が高くなっていることがわ

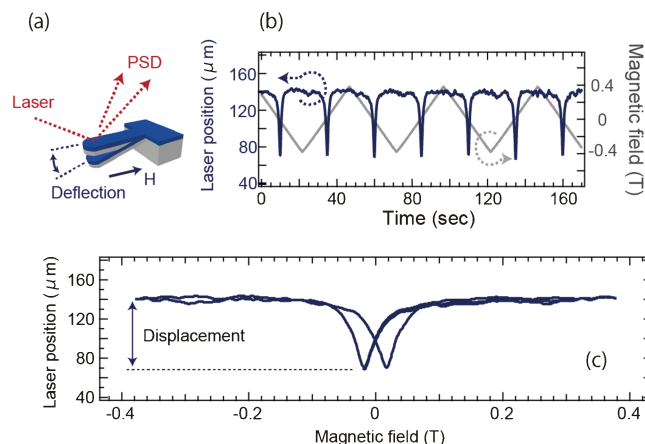


図6 Fe-Co 金属の2成分組成傾斜薄膜ライブラリーの磁歪特性の評価手法について。(a)レーザーをカンチレバー上に照射し、磁界を印加したときの変位量をPSDで計測する。(b)磁界を±0.4Tでスキャンした際の変位量の観察について。(c)測定した変位量を磁界に対するプロットした結果について。(オンラインカラー)

かる。また、アニール処理によって β -Co 111ピークがよりFe過剰の組成でも観測されるようになり、“fcc Co”と“bcc Fe”の相が共存している領域が発生し、相境界がFe過剰の組成にシフトしている。

結晶の相境界と磁歪特性の相関を調べるために、図6の手法でコンビナトリアルカンチレバー試料の磁歪特性の評価を行った。電磁石によって磁界をカンチレバーの面内方向に印加した。カンチレバー上にレーザーを照射し、磁歪によって発生する変位を、PSDで計測した。磁界を連続的に±0.4Tの範囲でスキャンした際、変位量は図6(b)のように計測され、変位量を磁界に対してプロットすると図6(c)のようにバタフライカーブが得られた。変位量に加え、基板や薄膜材料のヤング率、厚さ、サイズを考慮した値から、それぞれの組成における磁歪係数を見積もった。その結果を図5(c)に示す。青色がアニール前、赤色がアニール後のデータを示している。Coが過剰な領域では負の磁歪定数を示しているのに対し、Fe組成の増加に伴い磁歪定数の符号が変わり、その大きさは増大していった。アニール前の試料ではFeが20%付近、アニール後の試料では35%付近で最大値となり、さらにFeが過剰の組成になると、磁歪定数が小さくなっていくことがわかる。注目すべき点として、磁歪定数の最大値が得られた合金組成がfcc構造とbcc構造の相境界の組成と一致している。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ ⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴³⁾や $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ ⁽⁴⁴⁾の磁歪材料のように、結晶相境界によって磁歪特性は大きく変化し、コンビナトリアル手法がこのような相境界の合成と検出に強力な手法であることを物語っている。

5. コンビナトリアル手法を用いた酸化物フラックスの開発

コンビナトリアル薄膜手法が未知な材料を見つけ出すのに役立つ実験手法であることを示す例として、“フラックス材

料”の最適化プロセスに適用した例を紹介する。フラックス材料はバルク単結晶合成に使用される添加物のことを言い、高融点材料の単結晶合成、分解熔融型化合物の結晶育成、揮発性物の単結晶合成などに幅広く利用されている。このフラックス材料は経験則に沿った材料の選択指針も報告されている⁽⁴⁹⁾が、予測された材料が必ず結晶成長を促進するフラックスになるとは限らず、トライアンドエラーをしながら実験をしてみないとわからないのが現状である。筆者は強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の結晶成長を促進するフラックス材料を見つけるべく、コンビナトリアル手法で材料のスクリーニングを行った。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - Bi_2O_3 とフラックス添加物となりうる CuO_x , VO_x , BiPO_x , MoO_x , WO_x , BaO_x の3成分組成傾斜薄膜を step 処理した SrTiO_3 基板⁽⁵⁰⁾上に 20 nm 堆積してから、目的とする強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を 500 nm 堆積した。堆積した薄膜は一括 XRD 装置を用いて評価を行った。1つのライブラリー試料は5,000点のフラックス組成点を有し、6つのライブラリーで合計30,000点の XRD パターンが出力された。さらに、フラックスが $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の結晶成長を促進させているのかを調べるために、フラックスを使用せずに合成した薄膜の XRD 解析も併せて5,000点の測定を行った。薄膜の結晶性に対するフラックス材料の効果を簡便に判断するために、図7には、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 0014ピークの強度とピーク位置から計算される c 軸長を計算した結果を示す。フラックスを使用せずに作製した場合、XRD 回折強度は10,000~13,000カウント程度であり、 c 軸長もバルクの値に比べ短いものになった。一方で、 CuO のフラックス材料を用いた場合、回折強度が最も高くなり、 c 軸長はバルクの格子定数とほぼ一致する傾向が観察された。 CuO 以外のフラックス材料を介して堆積した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の場合、フラックスを使用しなかった時と同程度、もしくは XRD 強度が大きく減少している傾向が観察されており、結晶性が悪くなっていると

判断できる。この結果から、 CuO を含むフラックスを介して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を堆積すると、結晶成長が促進し、高結晶化することがわかった。

CuO フラックスを介して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜が高結晶化するメカニズムを調べるために、XPS や μAES による分析実験を行ったところ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の堆積している間、 CuO が常に薄膜表面に析出し、界面活性剤として機能していることが判明した⁽⁵¹⁾。成膜条件の最適化をさらに詳しく行った結果、6 Torr の酸素分圧、800°C という高温で薄膜を堆積することによって、結晶性が著しく向上することがわかった。図8

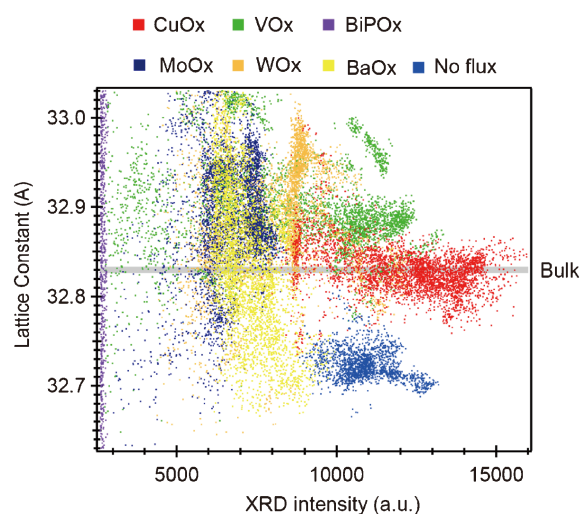


図7 コンビナトリアル手法を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の結晶性を向上させるフラックス材料の探索プロセス。6種類のフラックスライブラリーの薄膜試料について $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の回折強度と格子定数のマッピングを行った。 CuO を含有するフラックス材料を用いた場合、フラックスを使用しない場合や他のフラックス材料を用いた場合より $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の回折強度は高まり、格子定数は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ バルクの値に一致する傾向が観察された。(オンラインカラー)

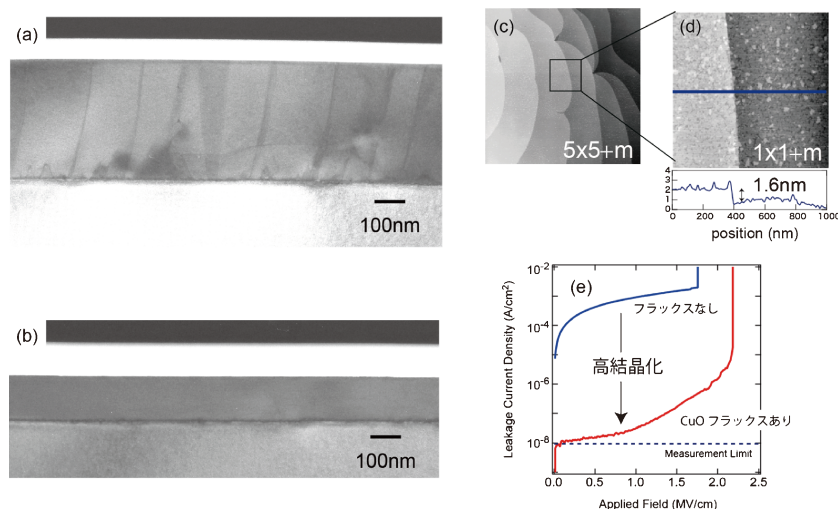


図8 フラックスを使用せずに作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜(a)と CuO フラックスを使用して作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜(b)の断面 TEM 像。(c), (d) CuO フラックスを使用して作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜(b)の表面 AFM 像。(e) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の IV 特性。 CuO フラックスを利用することでリーク電流が抑制し、絶縁性が向上した。(オンラインカラー)

(a), (b)には結晶性を調べるために測定を行った $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面 TEM 像の結果を示す。CuO フラックスを使用せずに作った場合(図 8(a)), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の中には転位や欠陥が多く含まれる薄膜が成長した一方で, CuO フラックスを使用した場合(図 8(b)), 薄膜や欠陥が μm オーダーの範囲で観察されない, 高い結晶性を有する薄膜を堆積できたと言える。

図 8(c), (d)には CuO フラックスを用いて作製した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の表面を AFM で測定した結果を示す。5 μm という広い範囲においてステップ構造が観察され, その高さは 1.6 nm であった。この高さは $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の c 軸長の半分に相当する。図 8(e)には $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の IV 特性の CuO フラックス効果について示している。フラックスを使用しない場合, Bi が欠損するだけでなく, 結晶性も低下し, リーク電流が高くなっているのに対し, CuO フラックスを使用すると, リーク特性が改善していることが明らかである。このようにリーク電流が低減すると自発分極のヒステリシス測定が可能になり, 飽和分極が 3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であることがわかっている。この分極値はバルクの値である 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とほぼ一致している。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の機能向上はコンビナトリアル手法で見つけられた CuO が界面活性剤として表面に常に析出することによって, 蒸気圧が高い Bi_2O_3 の蒸発を防いでいる役割を担っていることが大きい。さらに, 高温でも安定化した Bi_2O_3 の液滴が薄膜堆積中に表面をマイグレーションしながら $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜が堆積する効果もあり⁽⁵¹⁾, AFM や TEM, 電気特性で観察された薄膜の特性向上に繋がっていることも明らかになった。

何故 CuO が $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の界面活性剤として機能するかについてはまだ未知な面も多い。状態図のデータベースを調査した限りでは, CuO が他の不純物フラックス(VO_x , PO_x , MoO_x , WO_x , BaO_x)に比べ, TiO_2 や Bi_2O_3 と化合物を作りやすく, 状態図を見ても中間化合物の数が少ないことが判明した。つまり, Cu が Ti 酸化物や Bi 酸化物と結合を作りにくいいため, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 結晶の中に取り込まれず, 薄膜合成中は表面に析出したものであることが予想される。このような未知な現象をうまく検出できるのがコンビナトリアル手法のメリットであり, 今後はデータベースを取り込んだインフォマティクスの技術を多用することでより少ない実験量で類似した実験結果が得られるものと期待される。

6. コンビナトリアル手法を用いたデータ解析

コンビナトリアル手法を用いた実験研究を進めると, 合成も評価も高速に進むため, 膨大な実験データが生み出され, データ整理に悩まされることもある。これまでに紹介した 3 つの事例についても, 測定点が増加するに伴い, 取得するデータの処理の難易度は高まっていった。コンビナトリアル手法が高速合成・評価手法であるにも関わらず, データ処理律速になってはコンビナトリアルプロセスを使う意義がない。

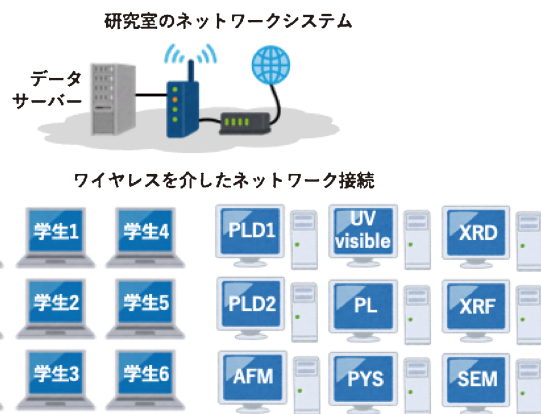


図9 コンビナトリアル手法で得られるデータを管理するネットワークシステム。ワイヤレスを介して, 実験装置から得られたデータをデータサーバーに蓄積するシステムを構築している。(オンラインカラー)

現在, 筆者の研究室では, 筆者自身のこれまでの経験を踏まえ, データ処理をより高速に実行するべく, 得られたデータをすべて試料ごとにワイヤレスネットワークを介しデータサーバーに管理するシステムを構築している(図 9)。サーバーの管理者が頻繁にバックアップをとっていれば, パソコンのトラブルによってデータを失うことはない。また, 大学では学生が卒業するたびに貴重な実験データを失うこともある。例えば, 卒業生のパソコンに貴重なデータが入っていた時は, 教員が卒業生に連絡を取らざるを得ない状況をこれまでにも見てきたが, このようなトラブルも回避できる。

さらに, データサーバーには系統的にデータ処理するためのマクロファイルを保管し, 研究室のメンバーが簡便にコンビナトリアル手法で作製した試料のデータ解析できるシステムを構築している。学生自身がデータ処理に時間と労力をかけることはなく, コンビナトリアル実験に専念できる環境を作り上げている。

ネットワークを介したデータシステムを構築し, データが次々と蓄積するシステムを作ったとしても, ロボットが材料を作るために機械学習させるのに十分なデータを得るまでには至ってはいない。機械学習には少なくとも 1 万点のデータが必要であると言われ, コンビナトリアル手法を適用しても足りないのが現状である。本稿で紹介したデータについては材料の化学組成を変化させただけで, 合成する際の基板温度や酸素圧力, パルスレーザー堆積の場合はレーザーの周波数, エネルギー密度などの諸条件もすべて一定の条件でデータを取得してきた。もし, それぞれの実験条件を全て最適化しようとする, よりたくさんの実験量が必要になり, 情報量もより膨大になる。コンビナトリアル手法だけでは足りない点を, マテリアルインフォマティクスの導入によって補い, DFT 計算のデータをリンクさせる方法を運用する, またはベイズ最適化を取り込んだプロセスパラメーターの最適化手法など, 新しいシステムを取り入れたプロセスも必要になっていると言える。

7. お わ り に

コンビナトリアル材料プロセスによるハライドペロブスカイト太陽電池，結晶相境界を用いた磁歪材料，フラックス材料による強誘電体薄膜に関する研究内容について紹介してきた．3つのどの研究においても，たくさんの組成を有する薄膜ライブラリーを一つの基板上に集積し，一括評価することで系統的データを得ることができた．その結果，デバイスの特性が薄膜の化学組成に大きく依存したり，結晶相境界によって変調する特性の変化を検出でき，目的とする材料の特性・機能を向上させることに繋がっている．その一方で，材料の特性を良くするためのデータだけが有効活用され，特性を悪くする“ダメ”データについては比較データとしてしか利用されていない．今後は“ダメ”なデータも有効活用できるデータベースを蓄積し，取得したすべてのデータを有意義に活用し，新しい材料を見つけ出す材料プロセスのIT化を目指し，システムを拡張していきたい．

本研究は，リップマーミック教授(東京大学物性研究所)，竹内一郎教授(メリーランド大学)，松本祐司教授(東北大学工学研究科)，鯉沼秀臣名誉教授(現在，エスシーティー株式会社)との共同研究成果によるものである．また，本研究の一部は，JST さき が け (JPMJPR16R3)，科 研 費 (20H02622)，安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)の助成を受けて行われた．ここに感謝申し上げます．

文 献

- (1) H. Koinuma and I. Takeuchi: *Nat. Mater.*, **3**(2004), 429–438.
- (2) H. Koinuma, R. Takahashi, M. Lippmaa, S.-Y. Jeong, Y. Matsumoto, T. Chikyow and S. Suzuki: *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*, 2nd Edition, Elsevier, (2013), 1103–1124.
- (3) M. L. Green, C. L. Choi, J. R. Hattrick-Simpers, A. M. Joshi, I. Takeuchi, S. C. Barron, E. Campo, T. Chiang, S. Empedocles, J. M. Gregoire, A. G. Kusne, J. Martin, A. Mehta, K. Persson, Z. Trautt, J. Van Duren and A. Zakutayev: *Appl. Phys. Rev.*, **4**(2017), 011105.
- (4) K. Kawashima, Y. Okamoto, O. Annayev, N. Toyokura, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Itaka, Y. Suzuki, N. Matsuki and H. Koinuma: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**(2017), 307–315.
- (5) D. Hunter, W. Osborn, K. Wang, N. Kazantseva, J. R. Hattrick-Simpers, R. Suchoski, R. Takahashi, M. L. Young, A. Mehta, L. A. Bendersky, S. E. Lofland, M. Wuttig and I. Takeuchi: *Nat. Commun.*, **2**(2011), 518.
- (6) R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma and Y. Matsumoto: *Adv. Funct. Mater.*, **16**(2006), 485–491.
- (7) R. Takahashi, Y. Yonezawa, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma and Y. Matsumoto: *Appl. Phys. Lett.*, **88**(2006), 152904.
- (8) R. Takahashi, Y. Yonezawa, M. Ohtani, M. Kawasaki, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.*, **252**(2006), 2477–2481.
- (9) Y. Matsumoto, R. Takahashi and H. Koinuma: *J. Cryst. Growth*, **275**(2005), 325–330.
- (10) 高橋竜太，松本祐司：セラミックス，**45**(2010)，724–727.
- (11) T. Fukumura, M. Ohtani, M. Kawasaki, Y. Okimoto, T. Kageyama, T. Koida, T. Hasegawa, Y. Tokura and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **77**(2000), 3426–3428.
- (12) R. Takahashi, H. Kubota, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *J. Comb. Chem.*, **6**(2004), 50–53.
- (13) R. Takahashi, H. Kubota, T. Tanigawa, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.*, **223**(2004), 249–252.
- (14) H. Kubota, R. Takahashi, T.-W. Kim, N. Arai, M. Yoshimura, H. Nakao, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.*, **223**(2004), 241–244.
- (15) Y. Yamamoto, R. Takahashi, Y. Matsumoto, T. Chikyow and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.*, **223**(2004), 9–13.
- (16) K. Hasegawa, P. Ahmet, N. Okazaki, T. Hasegawa, K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Chikyow and H. Koinuma: *Appl. Surf. Sci.*, **223**(2004), 229–232.
- (17) R. Takahashi, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Meas. Sci. Technol.*, **16**(2005), 292–295.
- (18) I. Takeuchi, O. O. Famodu, J. C. Read, M. A. Aronova, K.-S. Chang, C. Craciunescu, S. E. Lofland, M. Wuttig, F. C. Wellstood, L. Knauss and A. Orozco: *Nat. Mater.*, **2**(2003), 180–184.
- (19) R. B. Van Dover, L. F. Schneemeyer and R. M. Fleming: *Nature*, **392**(1998), 162–164.
- (20) Y. Cho, A. Kirihara and T. Saeki: *Rev. Sci. Instrum.*, **67**(1996), 2297.
- (21) S. Okazaki, N. Okazaki, X. Zhao, H. Sugaya, S. Yaginuma, R. Takahashi, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Chikyow, H. Koinuma and T. Hasegawa: *Appl. Surf. Sci.*, **252**(2006), 2615–2621.
- (22) Y. Cho: *J. Mater. Res.*, **26**(2011), 2007.
- (23) R. Takahashi, I. Ohkubo, K. Yamauchi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, T. Oguchi, Y. Cho and M. Lippmaa: *Phys. Rev. B*, **91**(2015), 134107.
- (24) R. Takahashi, Y. Cho and M. Lippmaa: *J. Appl. Phys.*, **117**(2015), 014104.
- (25) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma: *Science*, **291**(2001), 854–856.
- (26) Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X. J. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S. Koshihara and H. Koinuma: *Japan. J. Appl. Phys.*, **40** Part2 (2001), L1204–L1206.
- (27) M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Omote, T. Kikuchi, J. Harada, A. Ohtomo, M. Lippmaa, T. Ohnishi, D. Komiyama, R. Takahashi, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **79**(2001), 3594–3596.
- (28) R. Zarnetta, R. Takahashi, M. L. Young, A. Savan, Y. Furuya, S. Thienhaus, B. Maas, M. Rahim, J. Frenzel, H. Brunken, Y. S. Chu, V. Srivastava, R. D. James, I. Takeuchi, G. Eggeler and A. Ludwig: *Adv. Funct. Mater.*, **20**(2010), 1917–1923.
- (29) T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuanm D. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **77**(2000), 975–977.
- (30) M. Ohtani, H. Kishida, K. Hirota, H. Sakurada, N. Kawamoto, Y. Murakami, K. Ueno, J. Matsuno, Y. Okimoto, T. Makino, Y. Segawa, Y. Tokura, D. Shindo, H. Okamoto and M. Kawasaki: *Adv. Mater.*, **18**(2006), 2541–2544.
- (31) M. Ohtani, T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Nishimura, A. Ohtomo, M. Kawasaki, R. Inoue, M. Tonouchi, T. Shimada and T. Hasegawa: *Appl. Surf. Sci.*, **252**(2006), 2622–2627.
- (32) A. K. Jena, A. Kulkarni and T. Miyasaka: *Chem. Rev.*, **119**(2019), 3036–3103.
- (33) T. Soto-Montero, W. Soltanpoor and M. Morales-Masis: *APL Materials*, **8**(2020), 11903.
- (34) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009), 6050–6051.
- (35) S. Maruyama, Y. Takeyama, H. Taniguchi, H. Fukumoto, M. Itoh, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Yamamoto and Y.

