

## 物質中の水素の状態と役割、電子素子特性への影響の解明

Elucidation of state and role of hydrogen in electronic materials

細野秀雄 hosono@mces.titech.ac.jp

東京工業大学 元素戦略研究センター

## 1. なぜ水素をフォカス課題として取り上げたか

水素は意図しない不純物として殆どの固体物質中に存在する。特に電子材料は微量成分で物性が大きく影響を受けることが多いので、その解明が必要である。しかしながら、水素と高い親和性をもつ酸化物系でもその系統的な研究は殆どなされていなかった。水素は最も単純な電子配置をもつ両性元素で、原子価が+1(プロトン)、 $H^0$ 、そして  $H^-$ (ヒドリド)と変化する。これまで酸化物中では水素は  $OH^-$  などプロトンとして存在するのが支配的と捉えられていたが、本研究では環境やプロセスによって、ヒドリドイオンが容易に生成するのではないかと考え、その検出法を考案し、次にその半導体物性や磁気特性への影響を検討した。また、ヒドリドイオンはイオン半径がフッ素イオンにちかいため、酸素イオンを置換できれば、電子ドーピングが可能となる。さらに電子分極率が大きく電荷が-1であることから高ヒドリドイオン伝導体の可能性が考えられる。

## 2. 具体的成果

図1に本PJで得られた主な成果をまとめる。 $H^-$ の電荷を $H^-$ -NMRの化学シフトだけで判別することはできない。局所構造が分かっている場合には、フェルミコンタクトの大きさを第一原理計算で求めるのが確実である。局所構造によっては、NMRの化学シフトの正負と水素の電荷の対応が逆になるケースが少なくない。電子ドナーとしての有効性は鉄系超伝導体などで明らかになった。機能性発現への活用としては、アンモニア合成などの化学反応で多くの成果が挙げられている。最も直接的な活用は高速イオン伝導であろう。300-500°Cで高い伝導度を示す水素イオン伝導体が燃料電池などで要求されているが、未だ実現していない。本PJでは $LaH_xO_{(3-x)/2}$ 系でこれを実現した。得られた最も重要な知見は、 $H^-$ の束縛ポテンシャルの非調和性が極めて大きいことに起因して、前指数項の大きさが一般のイオン伝導体よりも7桁も大きくなることによって生じることを見出した点である。ヒドリドならではの特徴と捉えている。

## 3. 高感度水素熱脱離スペクトル(TDS)測定装置の試作と製品化に向けた取り組み

固体中の水素の定量にはSIMSを用いるのが一般的だが、その実際の検出下限は $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。これでは感度が不十分な場合も少なくない。そこで高感度TDSを設計・試作した。加熱方式、検出器の材質、真空排気速度などを工夫することで $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の水素が含まれる薄膜試料のTDSが測定可能となった。TDSはSIMSと違って濃度のみならず脱離の温度プロフィールも得られるので、結合状態に関する情報も引き出せるという特徴を有する。本装置は計測装置企業に技術移転を行い、現在製品化に向けた取り組みが進行しており、数年以内に上市の予定になっている。

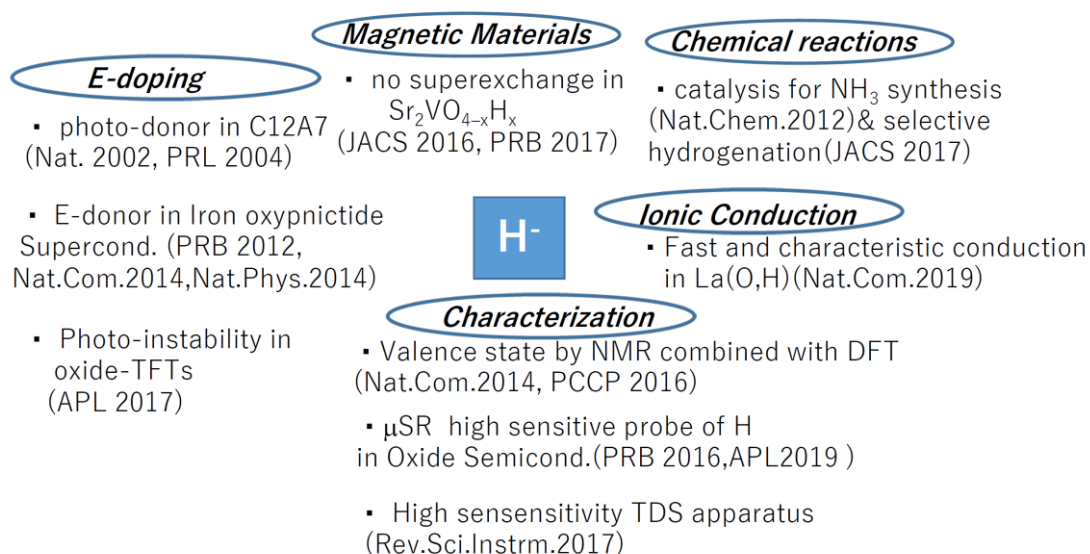


図1. 水素マイナスイオンに関する研究成果

[1] 水素ドーピングした鉄系超伝導体に関する総説 S.Jimura and H.Hosono, J.Phys.Soc.Jpn 印刷中

[関連WEB] <https://www.mces.titech.ac.jp/> および <http://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/>