

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.4 薄膜新材料

■ 2025年9月9日(火) 13:30 ~ 17:15 | 会場N107 (共通講義棟北)

**[9p-N107-1~14] 6.4 薄膜新材料**

相馬 拓人(科学大)、李 好博(阪大)  
半導体・導電性・金属水素化物薄膜

13:30 ~ 13:45

[9p-N107-1] ヨウ素拡散を利用した $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の作製と評価

○(D)福士 英里香<sup>1</sup>、大口 裕之<sup>1</sup> (1.芝浦工大理工)

◆奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[9p-N107-2] Sn(II)ドーピングによるCuIの導電性向上

○(M2)豊田 真秀<sup>1</sup>、村田 秀信<sup>2</sup>、長尾 朋和<sup>3</sup>、石川 練<sup>3</sup>、高橋 絵里歌<sup>3</sup>、猪俣 崇<sup>4</sup>、山田 直臣<sup>1</sup> (1.中部大学院工、2.ファインセラミックスセンター、3.NBCメッシュテック、4.稀産金属)

◆奨励賞エントリー

14:00 ~ 14:15

[9p-N107-3]  $\text{CuBiI}_4$ 薄膜のエピタキシャル成長

○(M2)小川 航輝<sup>1</sup>、高橋 美麗<sup>1</sup>、村田 秀信<sup>2</sup>、山田 直臣<sup>1</sup> (1.中部大院工、2.ファインセラミックスセンター)

◆奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[9p-N107-4]  $\text{WO}_3$ 薄膜の透過率変化を用いた水素バリア膜の性能評価[2]: 水素透過流束を用いた定量評価

○栗原 大芽<sup>1</sup>、鈴木 舞乙<sup>1</sup>、金 旼奭<sup>1</sup>、山田 恭太郎<sup>2</sup>、待永 広宣<sup>2</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工、2.日東電工)

◆奨励賞エントリー ◆英語発表

14:30 ~ 14:45

[9p-N107-5] Composite-Driven Enhancement of Thermoelectric Properties in Amorphous Fe-V-W-Al Thin Films

○(P)KAVITA YADAV<sup>1</sup>, Yuya Tanaka<sup>1</sup>, Masaharu Matsunami<sup>1</sup>, Tsunehiro Takeuchi<sup>1,2</sup> (1.Toyota Tech. Inst., Hisakata 2-12-1, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan, 2.Research Center for Smart Energy Technology, Toyota Tech. Inst., Nagoya 468-8511, Japan)

14:45 ~ 15:00

[9p-N107-6] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱・物性制御薄膜の開発 (1): 透明導電膜の電気・熱伝導から熱スイッチの開発まで

○重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工)

◆奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[9p-N107-7] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(2):

$\text{SmH}_2$ 薄膜における反応速度の温度依存性解析

○朱 凱文<sup>1</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、鈴木 正<sup>1</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工)

◆奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[9p-N107-8] 水素化／脱水素化にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (3):

YMgH<sub>x</sub>薄膜における反応速度の温度依存性解析

○村上 彰啓<sup>1</sup>、シュー ガイブン<sup>1</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、鈴木 正<sup>1</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工)

---

◆奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[9p-N107-9] 水素化/脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(4):NiMgH<sub>x</sub>薄膜における反応速度の温度依存性解析

○三野 大<sup>1</sup>、シュー ガイブン<sup>1</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、鈴木 正<sup>1</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工)

---

◆奨励賞エントリー

16:00 ~ 16:15

[9p-N107-10] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (5):水素化ガドリニウム薄膜の熱伝導率制御

○(M2)高橋 七瀬<sup>1</sup>、平田 璃子<sup>1</sup>、山下 雄一郎<sup>1,2</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、小口 有希<sup>1</sup>、八木 貴志<sup>1,2</sup>、竹歳 尚之<sup>1,2</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工、2.産総研)

---

◆奨励賞エントリー

16:15 ~ 16:30

[9p-N107-11] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(6): 水素化サマリウム薄膜の熱伝導率

○(M2)山田 皓太<sup>1</sup>、山下 雄一郎<sup>1,2</sup>、上野 美紀<sup>1</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、小口 有希<sup>1</sup>、八木 貴志<sup>1,2</sup>、竹歳 尚之<sup>1,2</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工、2.産総研)

---

◆奨励賞エントリー

16:30 ~ 16:45

[9p-N107-12] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(7): ガスクロミック方式によるPd担持Ti-Mg合金薄膜の熱物性制御

○(M1)青山 実夢<sup>1</sup>、山下 雄一郎<sup>1,2</sup>、八木 貴志<sup>1,2</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、小口 有希<sup>1</sup>、竹歳 尚之<sup>1,2</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工、2.産総研)

---

◆奨励賞エントリー

16:45 ~ 17:00

[9p-N107-13] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (8): Pdを担持したMg並びにY-Mg合金の電気化学的操作による水素化／脱水素化反応

○長根 周星<sup>1</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、小口 有希<sup>1</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工)

---

◆奨励賞エントリー

17:00 ~ 17:15

[9p-N107-14] 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(9):

NiO, NdNiO<sub>3</sub>薄膜の電気化学的手法による物性制御

○岡本 晏<sup>1</sup>、池田 果歩<sup>1</sup>、キム ミンソク<sup>1</sup>、小口 有希<sup>1</sup>、重里 有三<sup>1</sup> (1.青学大理工)

# ヨウ素拡散を利用した $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の作製と評価

## Fabrication and Characterization of $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ Thin Films via Iodine Diffusion

芝浦工大理工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(D)福士 英里香<sup>1</sup>, 大口 裕之<sup>1</sup>

Shibaura Tech.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(D)Erika Fukushi<sup>1</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup>

E-mail: mc22029@shibaura-it.ac.jp

【緒言】 $\text{LiBH}_4$ にヨウ素を25%置換した $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.75}\text{I}_{0.25}$ は、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高速Liイオン伝導を示すため、全固体電池の固体電解質として期待されている[1]。我々はこれまで、この材料の薄膜型電池への応用を目指して、赤外レーザー蒸着法による薄膜化に取り組んできた。しかし、 $\text{LiBH}_4$ とLiIの混合粉末を原料とする従来法では、平衡蒸気圧の高い $\text{LiBH}_4$ が原料から優先的に供給されるため、薄膜のI濃度は最大でも8%にとどまっていた[2]。そこで本研究では、我々の研究室で観察された $\text{LiBH}_4$ へのヨウ素拡散にヒントを得て、 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$ 積層膜の作製後アニール処理による高濃度ヨウ素置換 $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ 膜の合成に取り組んだ。

【実験】 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$ 積層膜(Fig. 1)は、赤外レーザー蒸着法により、背圧約 $1.0 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ の真空チャンバーにて $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上に室温で合成した。それぞれの膜厚はモル比が $\text{LiI}:\text{LiBH}_4 = 1:3$ になるように設定した。ターゲットには、赤外吸収剤としてSi粉末を5~10 wt%混合した $\text{LiBH}_4$ 及びLiIの圧粉ペレットを使用した。 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$ 積層膜のアニール処理は真空チャンバー内で行い、そのときの温度は $150^\circ\text{C}$ 、時間は2~10時間であった。得られた膜の $\text{LiBH}_4$ 相成長の確認はRaman分光測定にて、表面形状は走査型電子顕微鏡(SEM)にて、組成はエネルギー分散型X線分光法(EDS)にて、イオン伝導率はAuくし歯電極を用いた交流インピーダンス測定にて評価した。

【結果】Fig.2に $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$ 積層膜のアニール処理を10時間おこなったあとで得られた試料のRamanスペクトルを示す。アニール前には $2300 \text{ cm}^{-1}$ 付近のB-H結合に対応するピークが三又に分かれていたが、アニール後にはこの枝分かれがはっきりしなくなり単一ピークへ収束しつつあった。これは、アニール処理によってヨウ素が拡散し、LT相(斜方晶)の $\text{LiBH}_4$ からHT相(六方晶)の $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.75}\text{I}_{0.25}$ に構造が近づいたことを示唆する結果である。実際に、EDS分析結果からはヨウ素が膜全体に均一に拡散しており(図は省略)、その組成も $x \approx 0.23$ と設計値に近くなっていることが確認された。Fig.3に $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.77}\text{I}_{0.23}$ 薄膜のLiイオン伝導率を示す。加熱過程の $333 \text{ K}$ から $373 \text{ K}$ の間で伝導度が急激に上昇しており、ヨウ素添加による構造相転移温度の低下が確認された。また、冷却時には $333 \text{ K}$ でもHT相が保持されたためLiイオン伝導度は $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い値を示した。

[1] H. Maekawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 894-895 (2009). [2] H. Oguchi *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 1792-1796 (2019).

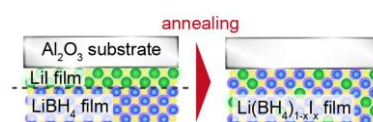


Fig.1  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  film synthesis mode diagram.

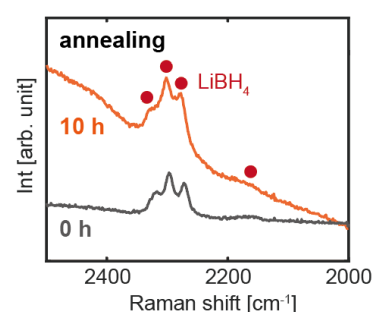


Fig.2 Raman spectra of  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  films.

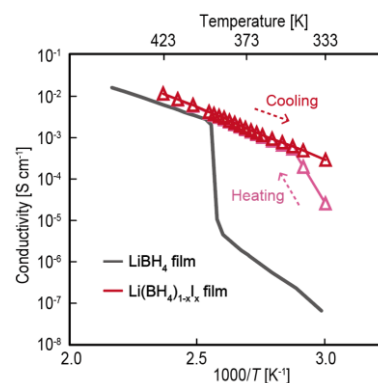


Fig.3 Temperature dependence of Li-ion conductivity of  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  film.

## Sn(II)ドーピングによる CuI の導電性向上

### Conductivity Enhancement in CuI Films Doped with Sn(II)

中部大院工<sup>1</sup>, ファインセラミックスセンター<sup>2</sup>, NBC メッシュテック<sup>3</sup>, 稀産金属<sup>4</sup>

豊田真秀<sup>1</sup>, 村田秀信<sup>2</sup>, 石川練<sup>3</sup>, 高橋絵里歌<sup>3</sup>, 長尾朋和<sup>3</sup>, 猪俣崇<sup>4</sup>, 山田直臣<sup>1</sup>

Chubu Univ.<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, NBC Meshtec Inc.<sup>3</sup>, Kisan Kinzoku Chemicals Co., Ltd.<sup>4</sup>

°M. Toyoda<sup>1</sup>, H. Murata<sup>2</sup>, R. Ishikawa<sup>3</sup>, E. Takahashi<sup>3</sup>, T. Nagao<sup>3</sup>, T. Inomata<sup>4</sup>,  
N. Yamada<sup>1</sup>

E-mail: n-yamada@fsc.chubu.ac.jp

【緒言】ヨウ化銅(CuI)は正孔の移動度が大きいp型ワイドギャップ半導体である[1,2]。デバイスへの応用には導電性の幅広い制御が必須である。我々はアニオン置換による導電性制御に取り組んでいる。昨年度、カルコゲン元素でアニオン置換を行い、正孔濃度の増大に成功した[3]。今回はカチオン置換による導電性向上を試みた。

【実験】Sn(II)ドーピングを試みた。CuIとSnI<sub>2</sub>の混合粉末を蒸着源とし、真空蒸着法で無加熱の無アルカリガラス上へCuI:Sn薄膜を作製した。蒸着源中のSn(II)モル濃度はC<sub>Sn</sub>=0~15%の範囲である。抵抗率測定とX線回折(XRD)法で電気伝導性と結晶構造を評価した。

【結果と考察】図1にC<sub>Sn</sub>=0, 7, 15%で作製した試料のXRDパターンを示す。Sn(II)を添加しても閃亜鉛鉱型構造を維持していた。ただし、C<sub>Sn</sub>=15%のときはβ-SnI<sub>2</sub>が析出していた。Sn(II)の固溶限はC<sub>Sn</sub>=10%前後であった。ドーピングによるピークシフトは観察されなかった。第一原理計算より、Sn(II)がCuと置換しても格子定数は変化しないことを確認している。以下で示す通り、Sn添加により電気伝導性が変化したことからSn(II)はCuと置換していると考えている。

図2にC<sub>Sn</sub>と抵抗率の関係を示す。C<sub>Sn</sub>の増加に伴い抵抗率は系統的に低下した。C<sub>Sn</sub>=15%における抵抗率は、無置換試料の約1/3であった。Sn(II)ドーピングは電気伝導性の向上に有効であることがわかった。本来、Sn(II)添加はカウンタードーピングとなるため、抵抗率は上昇するはずである。しかし予想に反して抵抗率は減少した。

興味深い現象を見出したが、そのメカニズムは解明できていない。今後の課題である。

なお、高C<sub>Sn</sub>でのSnI<sub>2</sub>析出は、未反応のSnI<sub>2</sub>が残留したものと考えている。反応を促進するために基板加熱して成膜することを予定している。この取り組みは当日報告する。

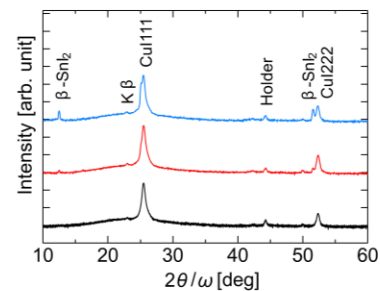


図1. C<sub>Sn</sub>=0% (下), 7% (中), 15% (上) で作製した薄膜のXRDパターン

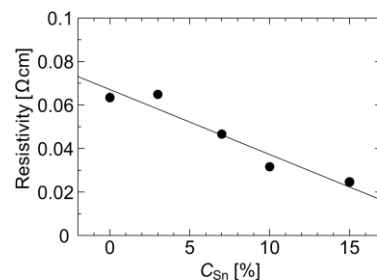


図2. CuI:Sn 薄膜の抵抗率とC<sub>Sn</sub>の関係

#### 【参考文献】

- [1] N. Yamada et al., *Chem. Mater.* **28**, 4971 (2016).
- [2] N. Yamada et al., *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1700298 (2017).
- [3] 豊田ら, 第15回応用物理学会秋季学術講演会 17a-C301-8 (2024).

## CuBiI<sub>4</sub> 薄膜のエピタキシャル成長

### Epitaxial Growth of Ternary CuBiI<sub>4</sub>

中部大院工<sup>1</sup>, ファインセラミックスセンター<sup>2</sup>, <sup>○</sup>小川航輝<sup>1</sup>, 高橋美麗<sup>1</sup>, 村田秀信<sup>2</sup>, 山田直臣<sup>1</sup>

Chubu Univ.<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, <sup>○</sup>K. Ogawa<sup>1</sup>, M. Takahashi<sup>1</sup>, H. Murata<sup>2</sup>, N. Yamada<sup>1</sup>

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【緒言】CuBiI<sub>4</sub>(CBI)は、欠陥スピネル構造をとる三元系ヨウ化物であり、可視光を強く吸収することから太陽電池の吸収層やフォトディテクタへの応用が検討されている[1-3]。CBI の応用に向けた研究がなされてきた一方で、基礎的な研究はほとんど取り組まれている。そのためにはエピタキシャル薄膜を用いることが望ましいが、CBI のエピタキシャル成長に関する報告は皆無である。そこで本研究では、CuBiI<sub>4</sub> のエピタキシャル成長に取り組み、固有物性に迫ることを目的とした。

【実験】CuBiI<sub>4</sub> 薄膜は、二元蒸着法で 100°C に加熱した c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に成長させた。CuI と BiI<sub>3</sub> のルツボ温度( $T_{\text{CuI}}$  と  $T_{\text{BiI}_3}$ )を調節し、CuBiI<sub>4</sub> 薄膜の組成制御を検討した。結晶構造とエピタキシャル関係を X 線回折(XRD)法で評価した。組成、つまり Bi/Cu 比は蛍光 X 線(XRF)法で決定した。最後に、CBI の 400~800 nm における光応答性を評価するため、光導電性測定を行った。

【結果と考察】 $T_{\text{CuI}}=460^\circ\text{C}$ かつ  $T_{\text{BiI}_3}=240^\circ\text{C}$  で、Bi/Cu = 1.16 の CBI 薄膜が得られた。その薄膜は単相の CBI であった。Fig.1 に示す out-of-plane XRD パターンより、成長させた CBI 薄膜は強い<111>配向を示した。in-plane XRD 測定によって面内配向していることも確認した。この薄膜は半絶縁性であったが、組成を Cu 過剰(Bi/Cu = 0.51)にすると、明瞭な導電性が得られた( $\sim 1 \text{ } \Omega \text{ cm}$ )。なお、組成をずらしても CBI の構造を保ったエピタキシャル薄膜が得られている。

次に、この Cu 過剰 CBI 薄膜について、光

伝導の波長依存性を調べた(Fig.2)。可視光全領域で光伝導が確認できた。波長約 650 nm と 480 nm 以下の光に対して光電流が増加した。この光電流スペクトルの形状は、光吸収スペクトルの形状に類似していた。疑似太陽光照射下の光電流を調べたところ、暗電流の 5 倍以上に増大することも確認した。

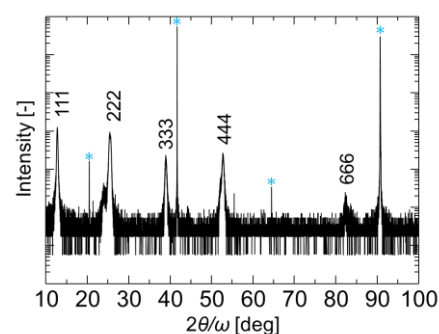


Fig. 1. Out-of-plane XRD pattern of a CBI film grown on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The asterisks indicate the diffraction lines from the c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate.

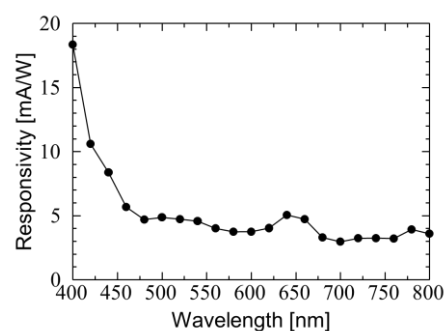


Fig. 2. Photoconductivity of a CBI film with a Bi/Cu ratio of 0.51

【謝辞】本研究は科研費(23K23050)の助成を受けて実施された。

#### 【参考文献】

- 1) Z. Hu et al., *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2930.
- 2) B. Zhang et al., *Sci. China Mater.* **2019**, *62*, 519.
- 3) H. Yu et al., *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 2800

WO<sub>3</sub> 薄膜の透過率変化を用いた水素バリア膜の性能評価 (2) :  
水素透過流束を用いた定量評価

Evaluation method for hydrogen barrier films using optical properties of WO<sub>3</sub> thin films (2): Quantitative evaluation based on hydrogen permeation flux

青学大理工<sup>1</sup>, 日東電工(株)<sup>2</sup>

○(M1)栗原大芽<sup>1</sup>, 鈴木舞乙<sup>1</sup>, 金 旼奭<sup>1</sup>, 山田恭太郎<sup>2</sup>, 待永広宣<sup>2</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

Graduate school of science and engineer, Aoyama Gakuin University<sup>1</sup>,

Corporate research and development division, Nitto Denko Corp.<sup>2</sup>,

T. Krihara<sup>1</sup>, M. Suzuki<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, K. Yamada<sup>2</sup>, H. Machinaga<sup>2</sup>, \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

1. 研究背景

水素エネルギーは環境への影響や比較的容易な製造の面から有望なエネルギー源として考えられている。一方で、リークや水素脆性などの課題により、水素透過を防ぐ水素ガスバリア膜の開発及びそのバリア性を評価するための簡潔かつ正確な評価方法が重要となる。本研究では触媒としてパラジウムを被膜したアモルファス WO<sub>3</sub> 薄膜のガスクロミック特性が無機系ガスバリア材料のバリア性定量評価に用いられた。

2. 評価方法

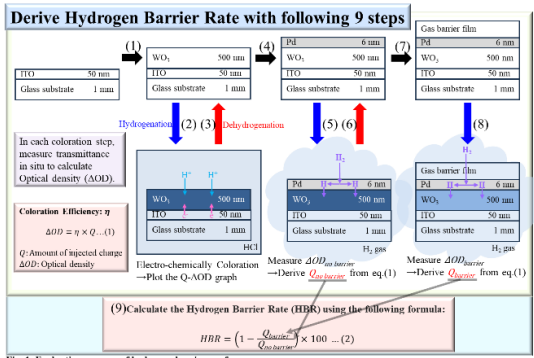
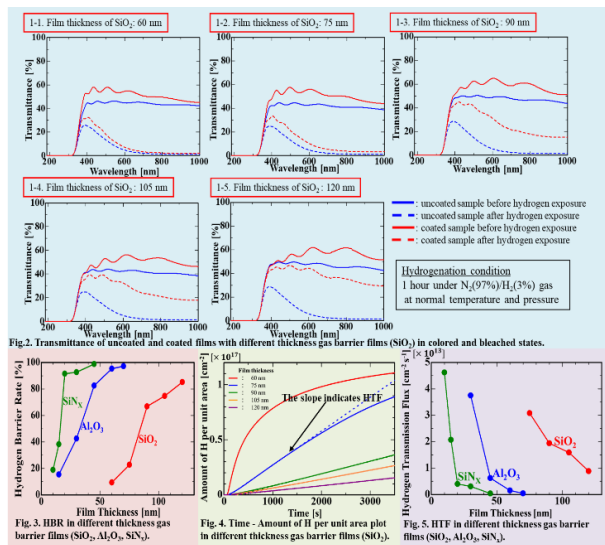


Fig. 1. Evaluation process of hydrogen barrier performance.

3. 結果



[1] 栗原大芽, 鈴木舞乙, 金 旼奭, 山田恭太郎, 待永広宣, 重里有三. 「WO<sub>3</sub> 薄膜の透過率変化を用いた水素バリア膜の性能評価」第 72 回応用物理学会春季学術講演会. 東京理科大学 野田キャンパス. 2025 年 3 月 16 日. 16p-K504-6.

# Composite-Driven Enhancement of Thermoelectric Properties in Amorphous Fe-V-W-Al Thin Films

Kavita Yadav<sup>1\*</sup>, Yuya Tanaka<sup>1</sup>, Masaharu Matsunami<sup>1</sup>, Tsunehiro Takeuchi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Toyota Technological Institute, Hisakata 2-12-1, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan.

<sup>2</sup> Research Center for Smart Energy Technology, Toyota Technological Institute, Nagoya 468-8511, Japan

E-mail: kavita\_yadav@toyota-ti.ac.jp

Fe-based Heusler alloys, notable for their abundance in the Earth's crust and non-toxicity, exhibit promising thermoelectric performance driven by tunable electronic structures and low thermal conductivity. Recently, Hinterleitner *et al.* [1] reported an exceptionally large  $ZT \sim 6$  near 380 K in a  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Al}$  thin film. This extraordinary performance was attributed to a high power factor and insights from density functional theory, which revealed a sharp differential density of states and Weyl-like band dispersion near the Fermi level, contributing to high carrier mobility. These findings highlight the potential of metastable, band-engineered Heusler phases for high-efficiency thermoelectric applications.

Building on these insights, our study investigates the role of substrate doping and oxygen incorporation in Fe-V-W-Al-O thin films. Extending earlier studies on Fe-V-W-Al-O thin films grown on n-type Si substrates [2], this study presents new results on films deposited on p-type Si substrates via RF magnetron sputtering under controlled oxygen partial pressures. Structural characterization reveals an oxygen-induced transition from crystalline A2-type Heusler phases to an amorphous thin film phase. Preliminary measurements suggest that p-type substrates enhance the Seebeck coefficient, accompanied by metallic electrical resistivity that indicates the presence of charge transport pathways.

Ongoing work aims to systematically tune oxygen partial pressure and substrate doping to optimize carrier mobility and suppress lattice thermal conductivity, ultimately improving power factor and  $ZT$ . This study highlights the critical role of interface engineering and defect chemistry in advancing scalable, high-performance thermoelectric thin films based on non-toxic Fe-based Heusler systems.

[1] B. Hinterleitner *et al.*, Nature 576, 85–90 (2019)  
[2] Kavita Yadav *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 16, 38, 50576–50586 (2024)

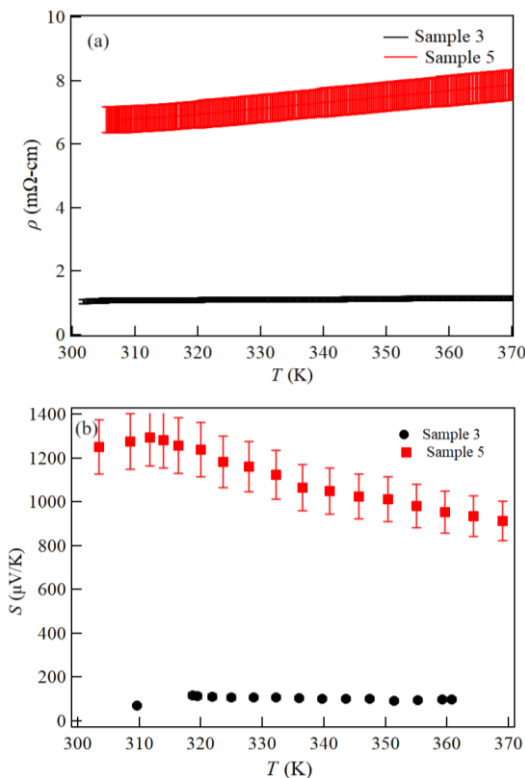


Figure 1. Temperature dependence of (a) electrical resistivity (b) Seebeck coefficient in the temperature range 300- 400 K for sample #3 (crystalline) and sample #5 (amorphous)

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (1):

## 透明導電膜の電気・熱伝導から熱スイッチの開発まで

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (1):

Electrical and thermal conductivities of transparent conductive films and thermal switches.

青学大理工 ○重里 有三

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ. ○Yuzo Shigesato

E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

酸化インジウム系(ITO 等)、酸化亜鉛系(AZO 等)、酸化スズ系(ATO 等)、酸化チタン系(NTO)等の透明導電性酸化物(TCO)は成膜条件を工夫することで数桁以上の幅で電気伝導度を制御することができる。TDTR 法によるこれらのTCO薄膜の熱物性解析により、熱伝導度は Wiedmann-Franz (WF)則によって見積った自由電子によるもの、並びにフォノンによるものとして理解できることを報告してきた(Fig.1)<sup>1-6)</sup>。これらの電気／熱特性は、成膜後には可逆的に制御することはできないが、温度変化や水素化／脱水素化反応によって金属と半導体の間で可逆的に相変化する材料を用いることで、大きな幅で光学・電気・熱特性を制御できる薄膜や電気・熱制御デバイスの作製に取り組んできた。温度変化による制御では、室温付近で金属-絶縁体相転移が生じる VO<sub>2</sub> 薄膜に関して<sup>7)</sup>、また水素化／脱水素化反応によるものとしてPt触媒を担持した調光ミラー材料(SMM)<sup>8-12)</sup>に着目して研究を行った。SMM としては、Sm, Gd<sup>12)</sup>, Y-Mg<sup>11)</sup>, Ni-Mg<sup>10)</sup>, Ti-Mg 等に着目して、1 気圧の 3%H<sub>2</sub> 含有の N<sub>2</sub> ガス中に曝露するガスクロミック方式、並びに 1 mol/L KOH 水溶液中で電気化学的な H<sup>+</sup>注入により水素化／脱水素化反応を行い in-situ で透過率、熱伝導度等の測定を行った。最上面に 5-10 nm の Pd 層を触媒として成膜した。これらのすべての薄膜は最適化した成膜条件下でのスパッタリング法で作製し、また、Y, Sm, Gd 等の希土類元素の場合は、金属相である 2 水素化物を成膜するために成膜時に水素を導入する反応性スパッタ法でも作製し、さらにスイッチング性能・耐久性を向上させた。また、ITO/ SMM (Y-Mg)/catalyst film (Pd)/leakage barrier film (thin-WO<sub>3</sub>)/ion conductive film (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/ion storage film (H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>)/ITO の 7 層からなる全固体薄膜積層型熱スイッチの試作にも取り組んだ。

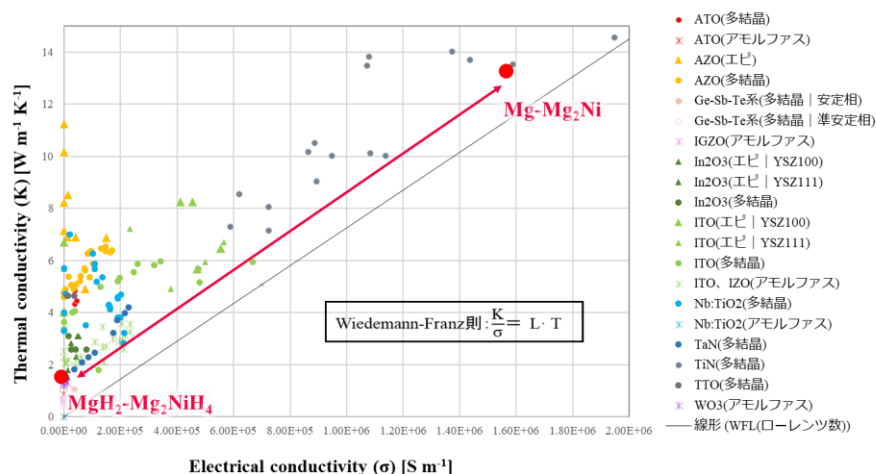


Fig.1. Relation between electrical and thermal conductivities of various sputter-deposited functional thin films including the various TCO films, also shown for Ni-Mg alloy films hydro-/dehydrogenated by the gasochromic reaction exposed to 3% hydrogen gas at 1 atm.<sup>10)</sup> The straight line indicates the WF rule (Lorentz factor:  $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ); for Gd, GdH<sub>2</sub>, and GdH<sub>3</sub>, see reference 12).

- 1) J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 23, No.4, 1186 (2005). 2) J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 25, No. 4, 1178 (2007). 3) J. Appl. Phys. 105, 073709 (2009). 4) J. Appl. Phys. 111, 093701 (2012). 5) Journal of Materials Research 29 (15), 1579 (2014). 6) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51 035802 (2012). 7) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 54 No.5 053201 (2015).
- 8) J. N. Huiberts et al., Nature Vol. 380, No.6571, 231 (1996). 9) K. Yoshimura et al., J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 57, No. 3, pp. 84-90 (2014). 10) Appl. Phys. Express 16 095503 (2023). 11) Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023).
- 12) Int. J. Thermophys. 45, 43 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03322-y>

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (2): SmH<sub>2</sub> 薄膜における反応速度の温度依存性解析

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (2):

Reaction kinetics on SmH<sub>2</sub> films.

青学大理工<sup>1</sup>

○(M2) シュー・ガイブun<sup>1</sup>, キム・ミンソク<sup>1</sup>, 鈴木正<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○K. ZHU<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, T. Suzuki<sup>1</sup> and \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

希土類水素化物は水素化および脱水素化反応を通じて光学的、電氣的、熱的性質を可逆的に変化させる機能性材料として注目されている。サマリウム水素化物は金属的な SmH<sub>2</sub> と半導体的な SmH<sub>3</sub> との間で可逆的に相変化することができ、これに伴って透過率や電気・熱伝導率が大きく変化する<sup>1)</sup>。しかし、SmH<sub>2</sub>-SmH<sub>3</sub>間の反応メカニズムには未解明な部分が多く残されている。そこで本研究は水素化/脱水素化反応の速度論解析を通じて活性化パラメーターを算出し、より詳細なメカニズムを明らかにすることを目的とした。

本研究ではアルカリフリーガラス基板に H<sub>2</sub>/Ar (H<sub>2</sub>:15%) 混合ガスを導入した DC マグネトロンスパッタ法により、SmH<sub>2</sub> 薄膜を成膜した。その上に触媒として Pd を 5 nm 積層し、電極層として AgPd(Pd:1 wt%)100 nm 積層した。水素化反応は 0 °C から室温の範囲で行い、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の混合ガス(H<sub>2</sub>:3%)を 1 atm まで導入し、密閉チャンバー内で行った。脱水素化の際には、酸素との副反応を防ぐために N<sub>2</sub> ガスを連続的に流した。

水素化反応の解析は Johnson-Mehl-Avrami (JMA) モデル<sup>2)</sup>を用いて反応速度定数 k を導出した(Fig. 1)。得られた Avrami 指数に基づき、結晶成長の次元性や核生成挙動を考察した。脱水素化反応の解析は Fick の第二法則に基づいた拡散方程式を用いて透過率変化を解析した(Fig. 2)。さらに、アレニウスおよびアイリングプロットを用いて、水素化/脱水素化反応の活性化パラメーターを見積もった。

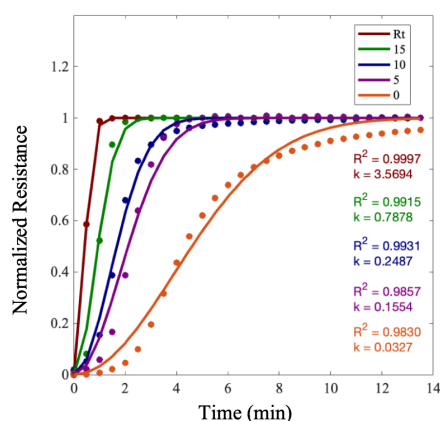


Fig. 1 Time-dependent change in resistance during hydrogenation at various temperatures.

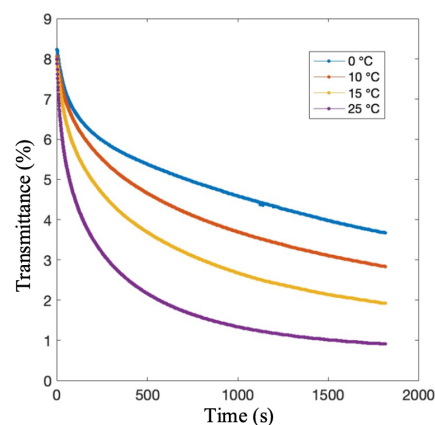


Fig. 2 Time-dependent change in transmittance during dehydrogenation at various temperatures.

## Reference

- 1) M. Ueno, et al., Proc. the 45th Jpn. Symp. Thermophys. Prop. B214 (October 28-30, 2024, Nagaoka.)
- 2) M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).

# 水素化／脱水素化にともなう金属-半導体相変化による 光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (3) : YMgH<sub>x</sub> 薄膜における反応速度の温度依存性解析

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor  
phase-change caused by hydro-/dehydrogenations (3) :

Reaction kinetics on YMgH<sub>x</sub> films.

青学大理工<sup>1</sup> ○(M1)村上彰啓<sup>1</sup>, シューガイブン<sup>1</sup>, キムミンソク<sup>1</sup>, 鈴木正<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.<sup>1</sup>

°Akihiro Murakami<sup>1</sup>, Kaiwen Zhu<sup>1</sup>, Minseok. Kim<sup>1</sup>, Tadashi Suzuki<sup>1</sup>, \*Yuzo Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

水素化／脱水素化反応により光、電気、熱物性を制御する機能が期待される調光ミラー薄膜に着目した。調光ミラー薄膜とは、水素化／脱水素化反応に伴い金属状態と半導体状態を可逆的にスイッチングできる薄膜である。これまで、反応前後における光学的、電氣的、熱的特性の変化が報告されている。特に Y-Mg 合金薄膜は 1 万回以上のスイッチングサイクルに耐える高スイッチング耐久性を有し、熱伝導率においても 6.1 倍の変化が報告されている調光ミラー材料である<sup>[1,2]</sup>。しかし、その反応過程に関しては十分に解明されていない。そこで本研究では Y-Mg 合金薄膜と YMgH<sub>x</sub> 薄膜を作製し、様々な温度条件下でガスクロミック方式による水素化/脱水素化反応を行い、諸物性の解析を行うことで反応プロセスを解明することを目的とした。

Y 組成 60 at.% の Y-Mg 合金ターゲットを用いて、H<sub>2</sub> 流量比 0, 35 % の反応性 dc マグネトロンスパッタ法により、全圧 1.0 Pa の Ar と H<sub>2</sub> の混合ガス雰囲気下で Y-Mg 薄膜と YMgH<sub>x</sub> 薄膜を膜厚 100 nm で成膜した。続けて大気開放せずに水素化／脱水素化反応の触媒として 5 nm の Pd 膜を成膜した。電気抵抗値測定用サンプルにはその端に電極として AgPd 膜 100 nm を成膜した。水素化反応の測定は、薄膜表面温度 15 °C から -10 °C の範囲で基板を冷却し、測定チャンバー内を約 0.1 気圧まで真空引きした後、水素 3 % 混合窒素ガスを流量 10 sLm で 1 気圧まで流入することで行った。水素化反応に関して得られた結果は、核の生成と結晶成長の段階を経て進行する相変化の速度論を包含した Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式  $X(t)=1-\exp(-kt^n)$ <sup>[3]</sup> で解析し、Avrami 指数と反応速度定数を算出した。

Fig.1.(a) には、各温度における水素曝露中の抵抗値変化を規格化した測定結果と、JMA の式によるフィッティング結果を示す。Fig.1.(b) には、Avrami 指数  $n$  の算出値を示す。速度定数  $k$  の温度依存性として、両薄膜ともに低温であるほど遅くなる傾向を確認した。各温度における速度定数から算出した活性化エネルギーを比較すると、YMgH<sub>x</sub> 膜の方が約 15 % 低い値を示した。

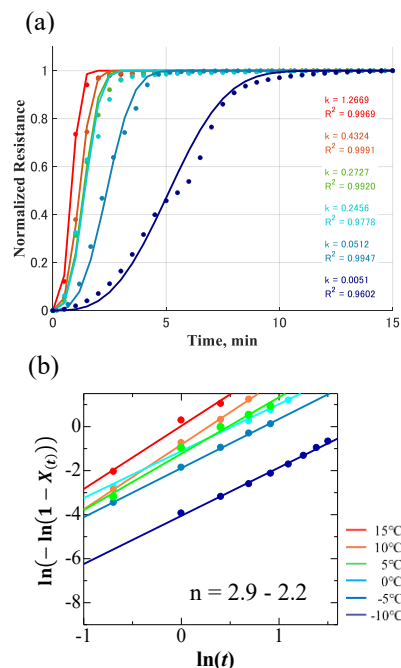


Fig. 1. (a) Reaction Kinetics constants estimated from the changes in resistance and the JMA theory, and (b) Avrami exponents. Derived from Avrami equation for the YMgH<sub>x</sub> film.

[1] K. Yoshimura, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 57, No. 3, pp. 84-90 (2014). [2] Y. Yamashita, Y. Shigesato, et al., Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023). [3] J. Ma'lek, T. Mitsuhashi, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2103 (2000).

水素化/脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・  
電気・熱物性制御薄膜の開発 (4):  
NiMgH<sub>x</sub> 薄膜における反応速度の温度依存性解析

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (4):  
Reaction kinetics on NiMgH<sub>x</sub> films.

青学大理工<sup>1</sup>

○(M1) 三野大<sup>1</sup>, シュー・ガイブ<sup>1</sup>, キム・ミンソク<sup>1</sup>, 鈴木正<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○M. Mino<sup>1</sup>, K. ZHU<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, T. Suzuki<sup>1</sup> and \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

Ni-Mg 合金薄膜は水素化脱水素化反応によって金属と半導体を可逆的に相変化が可能な調光ミラー薄膜材料である。八木ら<sup>1)</sup>の研究によると Ni-Mg 合金は金属状態の熱伝導率が半導体状態の 14 倍という値を示し、熱スイッチとして優秀な材料であることがわかっている。多くの調光ミラー材料は希土類金属を含んでいる。近年、中国の輸出規制の影響により希土類金属の価格が急激に高騰しているのに対し、Ni, Mg どちらの材料も比較的多く存在し供給が安定している。これら調光ミラー薄膜はさまざまな研究が行われてきたが、この水素化脱水素化反応の詳細なメカニズムは明らかになっていない。そこで私たちは水素化脱水素化反応速度の温度依存性解析を行うことで活性化パラメーターを算出し水素化脱水素化反応のより詳細なメカニズムを明らかにすることを目的とした。

測定試料は無加熱の石英基板に dc マグネトロンスパッタ法により、Mg 組成比 86 at.%、膜厚 100 nm で成膜時の水素流量比を 0, 5, 50 %と変化させて成膜した。その上に触媒として Pd を 5 nm 積層した。温度依存性解析用サンプルに関しては、アルカリフリーガラス基板に同条件で成膜し、電極として AgPd を部分的に 100 nm 積層した。温度依存性解析は 20°C から -10°C まで 5°C 間隔計 7 条件で電気抵抗値の経時変化を測定し、Johnson-Mehl-Avrami(JMA) の式<sup>2)</sup>を用いてフィッティングを行った。

図 1 は各作動温度で測定した電気抵抗値の経時変化である。その結果から Avrami 指数の値を見積もり (図 2)、JMA の式でフィッティングを行った。得られた速度定数を用いて、アレニウス、アイリングプロットを行い、活性化パラメーターを見積もった。

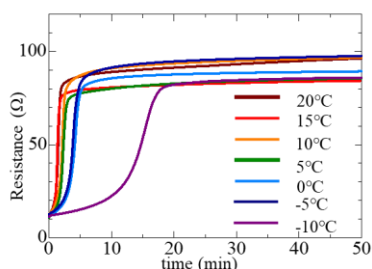


Fig 1. Time-dependent change of resistance for Ni-Mg alloy thin film with hydrogenation reaction

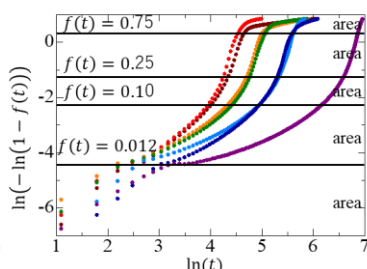


Fig 2. Linearized JMA plot determination of Avrami exponent each temperature

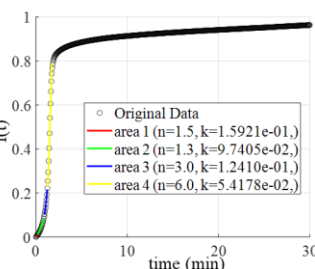


Fig 3. Fitting by JMA equation and calculated Reaction kinetic constant the Ni-Mg alloy thin film

## Reference

- 1) H. Yagi, Y. Shigesato, et al., Applied Physics Express 16, 095503 (2023).
- 2) Shirzad K, Viney C, J. R. Soc. Interface 20: 20230242, (2023)

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (5): 水素化ガドリニウム薄膜の熱伝導率制御

## Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (5): Thermal conductivity of $GdH_x$ films.

青学大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 青学大理工機器分析センター<sup>3</sup>

°(M2)高橋 七瀬<sup>1</sup>, 平田 璃子<sup>1</sup>, 山下 雄一郎<sup>1,2</sup>, キム ミンソク<sup>1</sup>, 小口 有希<sup>3</sup>, 八木 貴志<sup>1,2</sup>, 竹歳 尚之<sup>1,2</sup>, \*重里 有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

<sup>2</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

<sup>3</sup>Center for Instrumental Analysis, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

°N. Takahashi<sup>1</sup>, R. Hirata<sup>1</sup>, Y. Yamashita<sup>1,2</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>3</sup>, T. Yagi<sup>1,2</sup>, N. Taketoshi<sup>1,2</sup>, \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

新たな熱流制御技術として、様々な外場や化学反応で高熱伝導率(ON 状態)と低熱伝導率(OFF 状態)を可逆的に切り替える熱伝導率スイッチ[1,2]が注目されている。調光ミラー薄膜は水素化／脱水素化反応に伴い高熱伝導の金属と低熱伝導の半導体を可逆的に制御する薄膜であり、Y-Mg は  $Ar+H_2$ (3 %)混合ガスまたは大気にさらすガスクロミック(GC)方式で制御した際、熱伝導率変化比が 4.6 倍[3]と報告されている。本研究では、Y-Mg より高熱伝導率(ON 状態)での電気伝導率が大きく[4]、より大きな熱伝導率変化が狙える  $GdH_x$ に着目し、GC 方式及び、電解液中で電気化学的に水素化／脱水素化反応を行うエレクトロクロミック(EC)方式にて制御した際の熱伝導率変化を明らかにすることを目的とした。

試料は、合成石英基板上に dc マグネトロンスパッタ法により、電極及び反射膜として Cr または Mo を成膜後、 $GdH_x$ 膜を  $Ar+H_2$ (5 %)を用いて積層した。最表面には酸化防止及び触媒として Pd を積層した。GC および EC 方式により水素化／脱水素化反応を行い、熱伝導率測定方法であるサーモリフレクタンス(TDTR)測定を用いて as-depo.状態、水素化状態、脱水素化状態の 3 状態におけるサーモリフレクタンス位相信号をそれぞれ取得した[5]。Fig.1 に GC 及び EC 方式における TDTR 測定の概要図を、Fig. 2 に水素化／脱水素化反応に伴う熱伝導率変化を示す。どちらの制御方式でも、水素化／脱水素化反応に伴う大きな熱伝導率変化を確認した。

本研究は JSPS 科研費 23K26057 の助成を受けたものです。

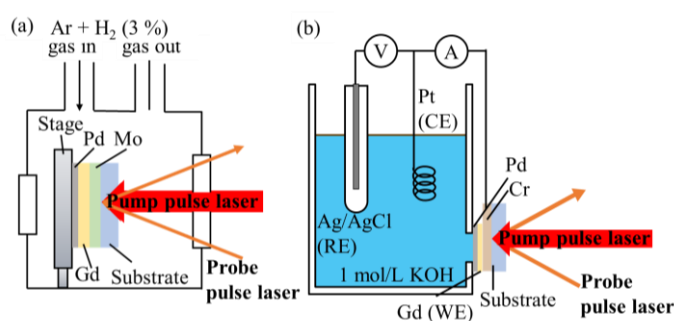


Fig. 1. Schematic diagram of RR-type TDTR measurement in (a) GC and (b) EC methods for  $GdH_x$  film.

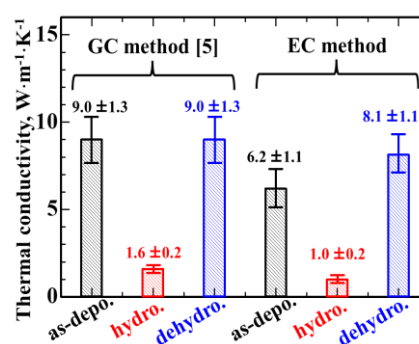


Fig. 2. Thermal conductivity of the  $GdH_x$  film at as-depo. and hydro-/dehydrogenated states.

### References

- [1] G. Wehmeyer et al., Appl. Phys. Rev. 4, 041304 (2017)., [2] J. Jia, Y. Shigesato et al., Adv. Func. Mater. 34, 2406667 (2024)., [3] Y. Yamashita, Y. Shigesato et al., Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023)., [4] J. P. Burger et al., J. Less-Common Met., 103, 381-388 (1984)., [5] R. Hirata, Y. Shigesato et al., Int. J. Thermophys. 45, 43 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03322-y>

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(6)：水素化サマリウム薄膜の熱伝導率

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (6):

## Thermal conductivity of $\text{SmH}_x$ films

青学大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 青学大理工分析センター<sup>3</sup>

○(M2) 山田皓太<sup>1</sup>, 山下雄一郎<sup>1,2</sup>, 上野美紀<sup>1</sup>, キムミンソク<sup>1</sup>, 小口有希<sup>3</sup>, 八木貴志<sup>1,2</sup>, 竹歳尚之<sup>1,2</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

<sup>2</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

<sup>3</sup>Center for Instrumental Analysis, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

○K. Yamada<sup>1</sup>, Y. Yamashita<sup>1,2</sup>, M. Ueno<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>3</sup>, T. Yagi<sup>1,2</sup>, N. Taketoshi<sup>1,2</sup>, \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

近年、バッテリーや電子デバイスの熱マネジメントに利用が期待される技術として、熱伝導率を変化させることができる熱伝導率スイッチが注目されている[1,2]。金属-半導体相変化では、金属状態の自由電子、半導体状態のフォノンといった主要熱輸送キャリアが切り替わるため、熱伝導率が変化する。調光ミラー薄膜[3]は水素化(半導体)状態と脱水素化(金属)状態を可逆的に制御でき、熱伝導率スイッチとして制御することができると報告されてきた[4-6]。熱伝導率スイッチを制御する方式として水素ガスに曝露するガスクロミック(GC)方式と電解液中で電位を印加するエレクトロクロミック(EC)方式があるが、本研究では両方式を用いた。

調光ミラー薄膜のSmは、Mgと合金化することなしに水素化・脱水素化反応によって半導体状態の $\text{SmH}_3$ と金属状態の $\text{SmH}_2$ を可逆的に変化できる。また、優れたサイクル耐久性とスイッチ速度の速さが報告されているため[7]、熱伝導率スイッチとして実用化が期待される。

dc マグネトロンスパッタ法を用いて、Pd/ $\text{SmH}_x$ /Mo or Cr を合成石英基板上に作製した。Mo(GC)あるいはCr(EC)はサーモリフレクタンス測定の反射膜として用い、また、体積変化による膜へのダメージを抑えるために $\text{Ar}+\text{H}_2(\text{H}_2:15\%)$ の反応性ガスを用いて $\text{SmH}_x$ を成膜し、酸化防止と水素化・脱水素化の触媒として膜厚5nmのPdを最表面に積層した。

Fig.1 に水素化状態、脱水素化状態でのサーモリフレクタンス位相信号を示す。GC方式、EC方式のどちらにおいても脱水素化状態の信号と比較して、水素化状態の信号の減衰速度は遅い。そのため、水素化状態と脱水素化状態で熱伝導率が変化していることが示唆される。両方式での各状態における熱伝導率の詳細は当日報告する。

## 謝辞

本研究はJSPS 科研費 23K26057 の助成を受けたものです。

## Reference

- [1] G. Wehmeyer et al., Appl. Phys. Rev. 4, 1–32 (2017). [2] J. Jia, Y. Shigesato et al., Adv. Func. Mater. 34, 2406667 (2024). [3] J. N. Huiberts et al., Nature Vol. 380, No.6571, 231 (1996). [4] H. Yagi, Y. Shigesato, et al. 2023 Appl. Phys. Express 16 095503 (2023). [5] Y. Yamashita, Y. Shigesato, et al. 2023 Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023). [6] R. Hirata, Y. Shigesato, et al. Int. J. of Thermophys., 45, 43 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03322-y> [7] P. Kumar, L.K. Malhotra, Appl. Surf. Sci., 236, 461-466 (2004).

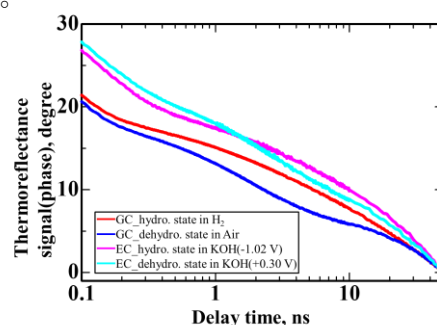


Fig. 1. Thermoreflectance phase signals of  $\text{SmH}_x$  films at the hydrogenated, and dehydrogenated states.

**水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による  
光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (7) :  
ガスクロミック方式による Pd 担持 Ti-Mg 合金薄膜の熱物性制御**  
**Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor  
phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (7):  
Thermal conductivity of Pd-catalyzed Ti-Mg alloy films controlled by gasochromic methods.**

青学大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>

○(M1) 青山実夢<sup>1</sup>, 山下雄一郎<sup>1,2</sup>, 八木貴志<sup>1,2</sup>, キムミンソク<sup>1</sup>, 小口有希<sup>1</sup>, 竹歳尚之<sup>1,2</sup>,  
\*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

<sup>2</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

○M. Aoyama<sup>1</sup>, Y. Yamashita<sup>1,2</sup>, T. Yagi<sup>1,2</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>1</sup>, N. Taketoshi<sup>1,2</sup> and \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

熱制御技術は様々なデバイスの熱設計やエネルギー高効率化などに関わる技術として注目されている。本研究では熱伝導率スイッチデバイス<sup>[1,2]</sup>としての機能が期待される調光ミラー薄膜に注目した。調光ミラー薄膜とは、水素化・脱水素化反応に伴い半導体状態と金属状態を可逆的に切り替えることができる薄膜である。本研究では、元素戦略的観点からも重要である豊富な元素で構成されており、良好なスイッチング特性を示す Ti-Mg 合金に着目した。スパッタリング法により成膜し、Pd 触媒を表面に担持し水素ガスに暴露することで水素化を行うガスクロミック方式による水素化を行った。大気中の測定に加えて水素雰囲気中の in-situ 測定を実施し、水素化・脱水素化反応に伴う熱伝導率変化をあきらかにすることを目的とした。

測定試料は無加熱の合成石英基板に dc マグネトロンスパッタ法により反射膜として膜厚 100 nm の Mo を成膜後、rf マグネトロンスパッタ法により Mg 組成比 70 at.%、膜厚 300 nm の Ti-Mg 層と触媒層として膜厚 5 nm の Pd 層を積層して作製した。雰囲気制御チャンバーを用いて in-situ 裏面加熱・裏面測温型 (RR 型) パルス光加熱サーモリフレクタンス測定により、位相信号を取得し熱物性の解析を行った。Fig.1 に RR 型パルス光加熱サーモリフレクタンス測定の概要図を示す。Fig.2 に各状態において測定した熱伝導率と Wiedemann-Franz 則(WFL)から自由電子による熱伝導率を見積もった結果を示す。水素化状態から脱水素化状態にかけて熱伝導率変化は約 6 倍であった。本研究は JSPS 科研費 23H01362 の助成を受けて行われた。

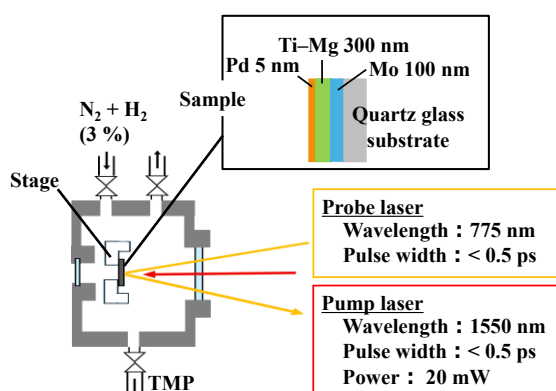


Fig.1 Schematic diagram of RR-type time-domain thermoreflectance measurement for a Pd/Ti-Mg/Mo sample.

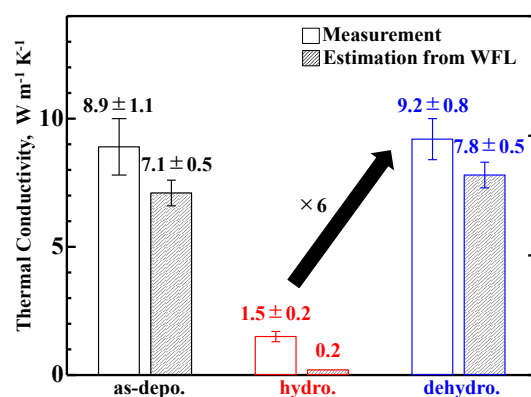


Fig.2 Thermal conductivities and estimated thermal conductivities from WFL for the Ti-Mg alloy film.

## References

- 1) T. Swoboda et al, Adv. Electron. Mater. 7, 2000625 (1-28) (2021).
- 2) J. Jia, Y. Shigesato et al., Adv. Func. Mater. 34, 2406667 (2024)

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による 光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (8) : Pd を担持した Mg 並びに Y-Mg 合金の電気化学的操作による水素 化／脱水素化反応

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (8) :

Pd-catalyzed Mg and Y-Mg alloy films controlled by electrochemical methods

青学大理工<sup>1</sup>

○(M1)長根周星<sup>1</sup>, キム ミンソク<sup>1</sup>, 小口有希<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.<sup>1</sup>,

°S. Nagane<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>1</sup>, \*Y. shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

水素エネルギー社会の実現に向けて、水素を可逆的に吸蔵・放出できる材料の開発がおこなわれている。中でも Mg は、高い理論水素吸蔵量 (7.6 wt%) と資源の豊富さから有望な水素吸蔵材料として注目されてきた<sup>(1)</sup>。しかし、Mg 単体での水素化／脱水素化反応は熱力学的・速度論的に不利であり、高温を要することや反応速度の遅さが実用化の障壁となっている。そこで本研究では、まず Mg 薄膜の水素化／脱水素化反応を解析した。次いで Mg と Y の合金化である Y-Mg 薄膜の水素化反応を解析し、Y の効果を調べた。

Mg 薄膜と Y-Mg 薄膜はそれぞれ Mg ターゲット、Y-Mg ターゲット(Y: 60 at. %)を用いて dc マグネトロンスパッタ法により、無加熱の ITO 膜付きソーダライムガラス基板上に成膜した。成膜条件としてはプロトン注入容量で最適化し、Mg 成膜時の全圧は 3.0 Pa、Y-Mg 成膜時の全圧は 1.0 Pa で行った。スパッタガスとして Ar を用い、反応性ガスとして水素を用いて反応性スパッタ成膜を行った。Mg 薄膜と基板の間には付着力向上のために Pd の下地を 2 nm、最表面には水素化反応の触媒と酸化保護のために Pd を 5 nm の膜厚で成膜した。Y-Mg 薄膜は付着力向上のため膜厚 2 nm の Cr を Y-Mg 膜の下地に成膜した。また Mg、Y-Mg 薄膜のどちらも Pd と Cr は大気開放することなく、真空中で積層した。これらの薄膜に対して X 線回折、1 mol/L KOH 中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定と in-situ 透過率測定を行い、水素化／脱水素化反応性を解析した。

Fig. 1 に同じ掃引速度で行った Mg 薄膜と Y-Mg 薄膜の CV 測定の結果を示す。Mg に比べて Y-Mg の方が大きな容量を示した。構造や物性に関する詳細は当日報告する。

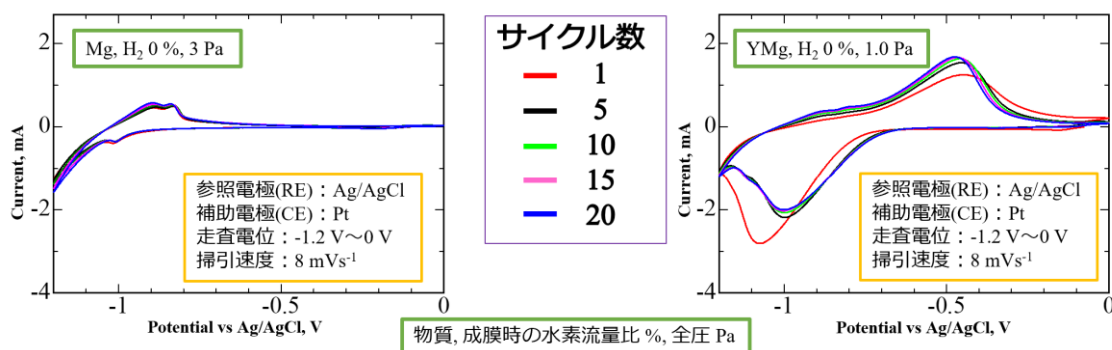


Fig. 1 Cyclic voltammetry (CV) of (a) Mg thin film and (b) Y-Mg thin film

Reference (1) H. Uesugi et al., Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 11 (2010) pp. 615.

## 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性 制御薄膜の開発 (9) :

### NiO, NdNiO<sub>3</sub> 薄膜の電気化学的手法による物性制御

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor  
phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (9) :

NiO and NdNiO<sub>3</sub> film properties controlled by electrochemical method.

青学大理工

○(M1) 岡本 晏, 池田果歩, キム・ミンソク, 小口有希, \*重里有三

Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○A. Okamoto, K. Ikeda, M. Kim, Y. Oguchi and \*Y. Shigesato

\*Corresponding author: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

ネオジウム酸化ニッケル(NdNiO<sub>3</sub>)は電子間相互作用が大きい強相関酸化物であり、金属-絶縁体相転移を起こすことで知られている。電解液中で電気化学的にプロトン注入を行うと、プロトンとともに電子が取り込まれ、Ni イオンは Ni (III) から Ni (II) に変化する。このとき NdNiO<sub>3</sub> が着色状態から消色状態へ変化するとともに、透過率が上昇し、電気伝導率が低下する<sup>1)</sup>。光学物性や電気物性を制御することでエレクトロクロミック材料としてスマートウィンドウなどへの応用が期待される<sup>2)</sup>。また、水素化／脱水素化反応により熱伝導率の大幅な変化が見込まれる。熱伝導率が高い状態と低い状態を制御する熱伝導率スイッチは、熱エネルギー変換システムなどの現代テクノロジーにおいて重要な要素である<sup>3)</sup>。一方 NiO は高い着色効率をもつ酸化発色型エレクトロクロミック材料であるが、NdNiO<sub>3</sub> と比較して酸化還元反応に伴う電気伝導率の変化が小さい<sup>4)5)</sup>。本研究では RF マグネトロンスパッタリングにより NiO 薄膜、NdNiO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、電気化学的なプロトン注入による金属-絶縁体相転移に伴う光学物性、電気物性の変化を明らかにした。

石英ガラス基板上に高い耐熱性をもつ透明電極として Sb ドープ SnO<sub>2</sub> (ATO) を作製し、その上に NdNi (Nd:Ni=1:1) 合金ターゲットを用いて NdNiO<sub>3</sub> 薄膜を、Ni 金属ターゲットを用いて NiO 薄膜を、全圧 3.0 Pa、酸素流量比 60 % においてそれぞれ作製した。NdNiO<sub>3</sub> 薄膜は 500 °C で 5 時間大気焼成を行うことで結晶化させた。その後 1 mol/L KOH 溶液中で電気化学的にプロトン注入を行い、水素化前、水素化状態、脱水素化状態における NdNiO<sub>3</sub> 薄膜と NiO 薄膜の物性解析を行った。

図 1 は NdNiO<sub>3</sub> 薄膜における X 線光電子分光法(XPS)の結果を示している。Ni (II) に注目すると、水素化反応により増加し、脱水素化反応により減少した。一方図 2 に示したように、NiO 薄膜においては Ni (II) と Ni (III) どちらも変化が見られなかった。NiO 薄膜と NdNiO<sub>3</sub> 薄膜についてその他の光学的、電気的解析結果の詳細は当日報告する。

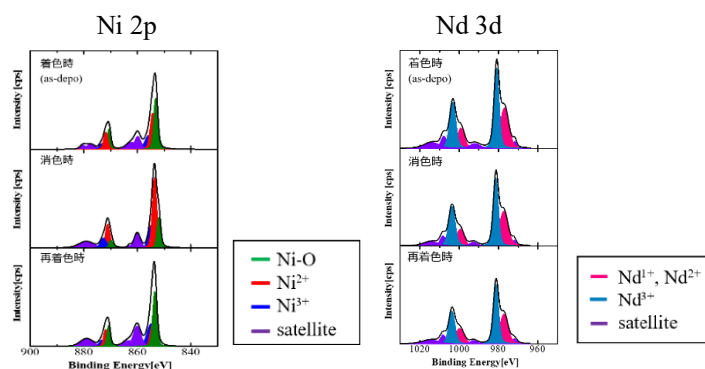


Fig.1. Ni 2p and Nd 3d XPS spectrum for the NdNiO<sub>3</sub> films before and after the proton injections

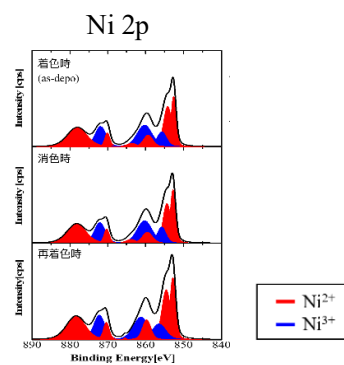


Fig.2. Ni 2p XPS spectra for the NiO films before and after the proton injections

References 1) Y. Sun et al., ACS Appl. Electron. Mater. 2021, 3, 1719-1731. 2) P. Yoo et al., Molecular Systems Design and Engineering, 3 (2018). 3) G. Wehmeyer et al., Appl. Phys. Rev. 4, 041304 (2017). 4) S. Yamada et al., Journal of Applied Physics, 63 (1988) 2116. 5) T. Kubo, Y. Shigesato et al., J. Electrochem. Soc., 156 (2009) 629.