HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Mixed Ionic-Electronic Conductivity of Inorganic Thin Films Fabricated by Reactive Sputtering Process [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	倉, 千晴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13244号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70121
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Chiharu_Kura_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　　氏名　倉　　千 晴

学 位 論 文 題 名

Study on Mixed Ionic-Electronic Conductivity of Inorganic Thin Films Fabricated by Reactive Sputtering Process

（反応性スパッタ法により作製した無機薄膜のイオン－電子混合伝導性に関する研究）

(本研究の概要)

固体イオニクスは，固体中のイオンの移動を扱う物理学，イオンが容易に移動する固体を対象とした化学や材料科学を統合した分野であり，その応用技術は電池やセンサー，デバイス素子などの発展だけでなく，情報通信やライフサイエンスにまで拡大している。中でも，常温で高速イオン伝導性を示すイオン－電子混合伝導材料は，高性能二次電池や燃料電池の電極材料，ガス分離膜，高機能触媒担体などエネルギー問題の解決に必須である。しかしながら，常温で高速イオン伝導性を示す混合伝導材料は限られており，特に酸化物イオンや水素イオンを常温伝導する材料は得られていない。近年，従来の結晶学的な原子配列制御ではなく，電子物性や界面現象など新たな概念に基づくイオン伝導体が注目されており，これまでの常識を超える非常に高いイオン伝導率の材料が報告されている。

本研究では，様々な材料を組み合わせてナノ構造体やアモルファス複酸化物など非平衡材料を容易に作製できる RF スパッタ法に着目し，これを用いて電子物性と格子欠陥の相互作用に基づく新規イオン－電子混合伝導体を設計し，またその機能開拓を目的とした。

本論文は第 1 章から第 6 章までで構成されており，以下にその概要を記す。

第 1 章では，固体イオニクスに関する科学的背景とその応用について概説した。また，常温における高速イオン伝導体の作製技術の必要性や，ナノ構造に特徴的な界面現象に基づくイオン伝導性材料の研究例についても述べ，本研究の目的を記した。

第 2 章では，スパッタ法を用いて，室温でバルク酸化物イオン伝導性を示す新規混合伝導材料の開発に取り組んだ。室温で酸化物イオン伝導を示す半導体材料は，バイアス履歴に依存して抵抗が変化する非線形可変抵抗スイッチ，いわゆる“メムリスタ”として期待されている。これまでにも転移や粒界周辺部など，局所的な酸化物イオン伝導を生じる材料は知られていたが，室温で酸化物イオンのバルク伝導を示す材料は報告されていない。最近，Ga(I)電子状態からなるアモルファス $GaO_{1.1}$ 薄膜が，室温で酸化物イオンのバルク伝導を示し，これにより大きなメムリスタ効果を生むことが報告された。本研究では，この酸化物イオン伝導性には低原子価 Ga(I)のもつ $(4s)^2$ 孤立電子対と酸化物イオンとのクーロン反発が関与しているとの仮説に基づき，Ga(I)亜酸化物濃度を定量的に制御したアモルファス Cr-GaO_x 薄膜を製膜し，その可逆抵抗スイッチング効果を調べることを目的とし

た。Ga(I)亜酸化物濃度に比例して抵抗スイッチング比は増大し，特に $Ga_{0.82}Cr_{0.18}O_{1.2}$ 薄膜は非常に大きなスイッチング比を示した。さらに，$Ga_{0.82}Cr_{0.18}O_{1.2}$ 薄膜の I-V ヒステリシス曲線はバイアス履歴に強く依存しており，電圧掃引速度が低下するとヒステリシスは大きくなった。この結果から，$(4s)^2$ 孤立電子対と酸化物イオンとの相互作用に基づく常温酸化物イオン伝導と，それによる可逆抵抗スイッチング現象が確認された。

第3章では，ナノ結晶性窒化チタン膜におけるヒドリド伝導性の発現とそれによる常温水素分離について検討した。近年，燃料電池に必要とされる高純度水素を最も簡単・効率的に分離する方法として，緻密膜分離法が注目されている。現在は $Pd_{1-x}Ag_x$ 合金が使用されるが，パラジウムの希少性の問題から，代替水素膜の開発が強く望まれている。ヒドリドイオンはプロトンよりも大きな分極率を有するため，極性をもつ固体内を比較的小さな活性化エネルギーで移動できると予想される。半導体中に導入された水素不純物は，半導体のフェルミエネルギー位置(E_f)が水素のドナー/アクセプター閾値(−4.4 eV vs V. L.; V. L.は真空準位)よりも下にあるとき，ドナーとしてはたらき，よってプロトン欠陥を生成する。一方E_fが閾値よりも上にあるとき，水素はアクセプターとしてはたらきヒドリド欠陥を生成する。本論文では上記の見解に基づき，比較的高いE_f(−4.1 eV vs V. L.)を有する金族伝導性窒化チタン(TiN_x; x = 0.7-1.0)に着目し，そのヒドリド欠陥と電子の両極性拡散をねらいとしたTiN_x水素分離膜の開発を行なった。水素透過試験，分光分析および第一原理計算の結果から，数十nmの結晶子サイズを有するTiN_xナノ結晶膜は，水素雰囲気下で容易に水素化されヒドリド欠陥を生じることがわかった。またこのヒドリドイオンはナノ結晶子表面のTi^{3+}カチオンと会合してTi-H末端基を形成しており，これが膜両側のポテンシャル勾配に沿って結晶粒界を拡散し水素が輸送されると判明した。さらに，ヒドリドイオンの粒界拡散障壁が10 kJ mol^{-1}程度と非常に小さいことから，パラジウム膜よりも室温において2桁以上高い水素透過率を示し，これにより常温水素分離を可能とする固体緻密膜を開発することに成功した。

第4章では，第3章で明らかにした粒界ヒドリドイオン伝導機構に基づき，TiN_x 膜の微細構造制御とそれによる水素透過性向上に取り組んだ。TiN_x 膜の水素透過率は結晶子サイズの減少に伴い増加し，また同じ結晶子サイズをもつ(111)配向の $TiN_{0.7}$ と(100)配向の $TiN_{1.0}$ 膜を比較した結果，(111)膜のほうが高い水素透過率を示すことがわかった。これは(111)面の Ti カチオン密度，つまりヒドリド欠陥の生成サイト数が(100)面よりも大きいため，界面ヒドリド欠陥濃度が増加し，および Ti-Ti ホッピング距離が短くなることで拡散障壁が減少したためと考察できた。

第5章では，第3章での仮説を裏付けるために，TiN と同様に高い E_f をもつ窒化ハフニウムナノ結晶膜(HfN_x; x = 0.8, 1.0)をスパッタ作製し，そのヒドリドイオン−電子混合伝導性を検討した。ナノ結晶性の HfN_x マトリクスも容易に水素化して Hf-H 末端基が生成し，よってそれを介した水素選択透過を生じた。また，$HfN_{1.0}$ 膜および $HfN_{0.8}$ 膜はどちらも(100)配向成長を示し，いずれの組成においても水素透過量に変化は見られなかった。第4章の結果と合わせると，これら金属窒化物膜のヒドリドイオン伝導は，バルクを介さず結晶粒界経路のみで進行し，したがって窒素不定比量よりも結晶子の配向に大きく依存することが示された。以上より，第3章から第5章では，スパッタ法により製膜した IV 族金属窒化物のナノ結晶膜において，ヒドリドと電子の混合伝導という新たな物性を見出し，それによって常温でもはたらく新規水素分離膜を開発した。さらに上述の成果は金属窒化物による Pd 代替水素膜の一般的な設計指針を与えるものであり，すなわち，比較的高いフェルミエネルギー準位をもつナノ結晶膜は水素透過膜の有力な候補となることを明らかにした。

第6章では，本論文の内容を総括した。