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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　倉　千晴

審査担当者

主査	教授	忠永 清治
副査	教授	幅﨑 浩樹
副査	特任教授	日夏 幸雄
副査	准教授	青木 芳尚

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）

常温で十分高いイオン—電子混合伝導性を示す無機薄膜材料は，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に関連する様々な分野で必要とされている。しかしながら，そのような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で伝導する材料は未だ得られていない。近年，従来の結晶学的な原子配列制御ではなく，固体の電子物性やヘテロ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，これまでの常識を打ち破る非常に高いイオン伝導率をもつ材料が報告されている。

本論文では，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の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—電子混合伝導体を創製し，さらにその機能開拓を目的とした。

第一に，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を介して，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，酸化物イオンが室温でバルク伝導するような材料は報告されていない。本論文では低原子価 Ga(I) イオンのもつ 4s 電子対と酸化物イオンとのクーロン反発により，室温で高い酸化物イオン—電子混合伝導性を占めるアモルファスガリウム副酸化物を創製し，またその混合伝導性に基づくメムリスティブ効果を確認した。

第二に，ナノ結晶性窒化チタン膜における界面ヒドリドイオン伝導性とそれによる常温水素透過能について検討した。近年，燃料電池に必要とされる高純度水素を最も簡単・効率的に精製する方法として，緻密膜分離法が注目されている。現在は PdAg 合金が実用化されているが，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。半導体中に導入された水素不純物の場合，フェルミエネルギー位置が水素のドナー/アクセプター閾値 (-4.4 eV vs 真空準位 (V. L.)) よりも下にあると，水素不純物はドナーとして働くため，よって半導体中にはプロトン欠陥が生成する。一方フェルミエネルギー位置が閾値よりも上にある場合，水素不純物はアクセプターとしてはたらき，よってヒドリド欠陥が生成する。本論文では，上記の見解に基づき，比較的高いフェルミエネルギー (-4.1eV vs V. L.) を有する窒化チタン (TiN_x) ナノ結晶膜に着目し，ヒドリドイオンと電子の両極性拡散に基づく水素分離膜の開発を検討した。水素透過試験，分光分析および量子計算の結果から，TiN_x のナノ結晶性マトリクスは容易に水素化されてヒドリド欠陥が導入されることを明らかにした．さらに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，これが高速粒界拡散することによって水素輸送を行うことを突き止めた。さらに，ヒドリドイオンの粒界拡散障壁は 10 kJ mol^{-1} 程度と非常に小さいことから，室温においてパラジウム膜よりも 2 桁以上高い高い水素透過性を示すことを明らかにした．以上の成果を通じ，世界で初めて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。

更に本論文では，TiN_x と同様に高いフェルミエネルギーをもつ窒化ハフニウムナノ結晶膜 (HfN_x) 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。その結果，ナノ結晶性 HfN_x 膜も TiN_x と同様水素化によって Hf-H 末端基を生成し，それを介した水素輸送を示すことを見出した．以上の結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，即ち，比

較的高いフェルミエネルギー準位を有するナノ結晶性金属窒化物は，粒界ヒドリドイオン伝導性による水素透過材料となることを明らかにした。

これを要するに，著者は，無機薄膜材料の微細構造および電子状態と欠陥の相関に基づく，新しいイオン一電子混合伝導体の設計概念を創出したものであり，エネルギー・環境分野で必要とされる様々な電気化学デバイスの実現に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は，北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。