

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	中山 亮
論文題目	Exploration into an Innovative Science of Hydrogen Functional Materials Using Low-temperature Ion Beam Irradiation (低温での水素イオンビーム照射による水素機能性科学の開拓)		
(論文内容の要旨)			
水素は1つの陽子と1つの電子から構成される最も単純な元素でありながら、量子波動性を有し、電荷状態を-1から+1まで連続的に変化できるなど特異な性質を示す。水素は電子系と相互作用しやすいため、物質に対して高濃度に水素をドーピングすることができれば、電子と水素が織りなす新物性・新機能の発現が期待される。しかしながら、高圧水素の印加や電解水素チャージといった従来の水素導入法では、多彩な物質に望みの量の水素を導入することは不可能である。そこで、本研究ではあらゆる物質に自在に水素を導入できる手法として「低温での水素イオンビーム照射」に着目し、高濃度の水素導入による新しい機能性科学の開拓を目的として研究を行った。 水素イオンビーム照射法では、イオン銃を用いて真空下で水素イオン (H_2^+) に高電圧を印加することにより、固体に水素を導入する。さらに、低温下で照射を行うことで水素の脱離を抑制し、in situ物性測定を合わせて行うことで水素導入による物性変化をその場で定量的に評価することが可能となる。そこで、本研究では世界的にも珍しいin situ温度可変電気伝導度測定が可能な水素イオンビーム照射装置を自ら開発した。 続いて、開発した装置を用いて、絶縁体であるチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$) への高濃度の格子間水素ドーピングによる伝導性制御を行った。$SrTiO_3$はペロブスカイト構造を有し、カチオン及びアニオンの置換によって金属絶縁体転移、超伝導など様々な物性を示す。これまで、第一原理計算により$SrTiO_3$中の格子間水素が浅いドナーとなると考えられていたが、実際の電気伝導性への影響は不明であった。そこで、本研究において150 Kでの$SrTiO_3$薄膜へのH_2^+照射を行ったところ、水素雰囲気下でのアニール処理 (10^{16}-10^{17} cm^{-3}) と比べて極めて高濃度 (10^{21} cm^{-3}) の格子間水素ドーピングに成功し、絶縁体から金属への転移を観測した。また、低温照射による特異な抵抗の温度ヒステリシス挙動を見出した。 最後に、酸化亜鉛 (ZnO) に対する極低温付近でのH_2^+、D_2^+照射による電気伝導性の制御に取り組んだ。ZnOはウルツ鉱型構造をとるn型のワイドギャップ半導体であり、透明電極としての応用などが期待されている。これまでZnOの電気伝導性を水素導入により制御する研究は行われていたが、低温での水素イオンビーム照射の影響をin situ測定で調べた報告例はない。そこで、本研究ではZnO薄膜に対して7 KでH_2^+を照射したところ、ZnOの電気抵抗率が約6桁減少していることがin situ伝導度測定によって明らかとなった。その後、300 Kへの昇温過程において、通常の半導体的挙動とは異なる抵抗率の不可逆な減少を観測することに成功した。このような不可逆的ヒステリシス挙動は照射後の水素のトラップサイトからの移動がその起源となっている可能性がある。そのため、水素と比べて二倍の質量を有する重水素 (D) イオンビームを照射による同位体効果の観測が期待できる。そこで、7 KでのD_2^+照射を行ったところ、ヒステリシス挙動において、約5桁にも及ぶ巨大な同位体効果を観測することに成功した。これは、上記のヒステリシスが水素の移動によって引き起こされることを強く裏付ける結果であり、巨大な同位体効果は水素と重水素の単なる質量差ではなく、量子性の違いによって引き起こされていると考えられる。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者は低温下での水素イオンビーム照射に着目することで、物質中に高濃度に水素をドーピングし、水素と電子の融合による新規物性を発現させることを目的としている。

まず、申請者は温度可変でのin situ伝導度測定が可能な水素イオンビーム照射装置の開発を行っている。高濃度の水素ドーピングによる新規物性の開拓を目指す上で、低温での照射とin situ物性評価を行うことは有効な方法である。しかしながら、その手法を実現できるような装置は市販されていない。そこで、申請者はオリジナルの試料ホルダーや輻射シールドなどを設計・作製し、極低温小型冷凍機やイオン銃と組み合わせることにより、3.8 Kまでの温度可変電気伝導度測定が可能な低温水素イオンビーム照射装置を開発することに成功している。このような装置は世界的にも稀有であり、本成果は水素イオンビーム照射装置の開発において新たな指針を与えるものであり、今後の当該研究分野の発展に大きく貢献することが期待される。

申請者は、開発した装置を用いてSrTiO₃薄膜への低温下での水素イオンビーム照射の効果について検討を行った。その結果、従来法と比べて非常に高濃度の格子間水素をSrTiO₃にドーピングすることに成功し、絶縁体を金属へ変換することに成功した。また、300 Kと150 Kおよび50 Kという異なる照射温度での結果を比較することで、低温でのイオンビーム照射によって水素の脱離を抑制し高濃度の格子間水素ドーピングすることが可能なことを実際に示した。本手法は原理的にはあらゆる物質に対して適応可能であることから、照射温度を適切に選択することで、多彩な物質に対して高濃度に水素をドーピングできる可能性を示す非常に重要な研究成果であるといえる。

さらに申請者は、ZnO薄膜に対する低温での水素及び重水素イオンビームの照射効果について検討を行った。その結果、ZnOの抵抗率における新規な不可逆的ヒステリシス挙動と巨大な同位体効果を見出した。この成果は低温での照射とin situ物性測定を組み合わせることではしか得ることができない、極めて新規な知見である。また、今回見られた巨大な同位体効果は水素と重水素の量子性の違いによって引き起こされていることが示唆される。そのため、本成果は水素の量子波動性が生み出す新規物性の開拓につながる可能性を示す点で当該分野において非常に大きなインパクトを与えたといえる。

以上のことから、本研究では低温での水素イオンビーム照射とin situ物性測定が可能な装置を開発し、その装置を用いることで、高濃度の水素ドーピングの実現や従来にはない物性変化を見出しており、水素機能性科学の研究分野において新たな研究領域を切り拓くことに成功している。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年11月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降