

京都大学	博 士（理 学）	氏名	磯田 洋介
論文題目	酸素欠損型ペロブスカイト金属酸化物薄膜への電気化学的イオン脱挿入と物性制御		
(論文内容の要旨)			
酸化物に対するイオン注入は材料探索・物性制御の観点から重要である。本論文では、酸素欠損型ペロブスカイト金属酸化物エピタキシャル薄膜に対して、プロトン伝導性を有する固体電解質ナフィオン膜をゲート電解質として用いることで電気化学的に酸化物薄膜中にプロトン脱挿入を行い、プロトンを含むことができる酸化物材料のどのような構造特性がプロトン脱挿入や物性変調の要因となっているかを明らかにした。			
1. ペロブスカイト鉄酸化物SrFeO _{2.8} 薄膜への電気化学的プロトン脱挿入			
LSAT単結晶基板上にパルスレーザー堆積法（PLD法）で製膜した酸素欠損型ペロブスカイト酸化物SrFeO_{2.8}薄膜への電気化学的プロトン挿入を試みた。SrFeO_{2.8}をチャンネルとするトランジスタ構造を用いて室温でプロトン挿入を行った。正のゲート電圧を印加し薄膜チャンネルにプロトン注入を行なったところ、薄膜相の面間格子定数の伸張が見られ、薄膜格子中にプロトン挿入が起こっていることが示唆された。また、弾性反跳検出分析による薄膜中の水素組成分析を行ったところ、プロトンを組成式当たり0.11含有したH_{0.11}SrFeO_{2.8}が安定化できることを明らかにした。さらに、正のゲート電圧印加によるプロトン挿入で、電気抵抗、格子定数がいずれも増加し、逆に負の電圧印加によって減少することも確認した。これらの変化は電圧をゼロにしても維持され、プロトン脱挿入が不揮発であることも明らかにした。 また、SrFeO_{2.8}薄膜中のプロトン拡散について更なる理解を得るため(100), (110), (111)の異なる面方位のLSAT基板上にSrFeO_{2.8}薄膜を成長させ、異なる配向を持つSrFeO_{2.8}薄膜に対してプロトン挿入を試みた。いずれの配向を持つSrFeO_{2.8}薄膜でも電気抵抗の増加がみられたが、(100)配向を持つ薄膜試料でのみX線回折パターンにプロトン含有相とみられるピークが観測された。また、弾性反跳検出分析による水素組成分析でも(100)配向薄膜でのみ水素蓄積が確認された。これらの結果から、SrFeO_{2.8}薄膜の{100}方向に優先的に電気化学的プロトン拡散が生じることがわかった。			
2. Sr(Fe,Co)O _y のCo置換量による酸素空孔配列制御とプロトン脱挿入			
酸素欠損ペロブスカイトSrFeO_{2.8}に酸素空孔が規則配列したブラウンミレライト構造SrCoO_{2.5}を固溶させることにより薄膜格子中の酸素空孔の配列を制御した。Fe/Co固溶比を変化させることで酸素空孔配列の配列がランダムなものから規則配列へと変化することを見出した。また、Sr(Fe,Co)O_y薄膜をチャンネルとしたトランジスタ構造を作製しチャンネル層に対して正のゲート電圧を印加し、プロトン挿入を行ったところ、酸素空孔を有する薄膜試料においてプロトン蓄積量が増加することが明らかになった。さらに、プロトン脱挿入によって薄膜チャンネル層の電気抵抗の変調を誘起したところ、中間組成のSr(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{2.5}の場合に最も変化が大きくなり、その変化量は約三桁程度にも及ぶことを明らかにした。これらの結果は、酸素空孔の規則化によって、酸化物中へのプロトン挿入を促進できること、さらには異なる電子状態の鉄・コバルトを固溶し電子状態を変調することで水素脱挿入による巨大物性制御が可能になることを示している。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、エピタキシャル成長させた酸素欠損型ペロブスカイト金属酸化物薄膜に対して、プロトン伝導性を有するナフィオンを活用したプロトン脱挿入技術を独自に開発し、酸化物のプロトン脱挿入に関する特性の解明に取り組んだものである。特に酸素欠損をもつ鉄およびコバルト酸化物薄膜に着目し、その酸素空孔の配列などの構造特性や電気伝導性とプロトン脱挿入との相関を同定し、酸素空孔の規則配列が酸化物中のプロトン脱挿入に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

まず、酸素欠損ペロブスカイト酸化物 $\text{SrFeO}_{2.8}$ エピタキシャル薄膜に着目し、それをチャンネル層、そしてプロトン導電性を持つナフィオン膜をゲート層としたトランジスタ構造を独自に開発し、またゲート電圧の印加によって、電気化学的にプロトン注入できることを見出した。体積の小さい薄膜中に蓄積された水素量の評価に関しても、弾性反跳検出分析を行い、薄膜構造や配向が水素蓄積に与える影響を明らかにした。

また、 $\text{SrFeO}_{2.8}$ 薄膜におけるプロトン挿入に関するデータを検証する過程で、酸素空孔がプロトン挿入に重要な役割を果たしている可能性を見出した。その可能性を検証するために、酸化物中の酸素空孔の配列が制御可能な物質系として $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_y$ に着目し、そのエピタキシャル薄膜の作製および電気化学的プロトン挿入を行い、薄膜構造や酸素欠損の配列、そしてプロトン挿入量について系統的に調査した。その結果、酸素空孔が形成された薄膜試料で水素蓄積量が増加することを見出し、酸素空孔の規則配列が水素蓄積を促進することを明らかにした。また $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_{2.5}$ の組成をもつ薄膜試料においては、電界印加によって誘起される水素脱挿入によって電気抵抗が三桁にもわたって大きく変調できることも明らかにした。これらの結果は、酸化物における水素吸蔵メカニズムに重要な知見を与えるものであり、その学術的知見は高く評価できる。また、水素吸蔵酸化物の今後の開発に向けた指針を与えるものである。

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、令和7年1月17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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降