

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012 年

課題番号：22560670

研究課題名（和文） 軟エックス線分光によるプロトン導電体の伝導領域における電子構造と不純物濃度

研究課題名（英文） Electronic Structure and Impurity Concentration for Conducting Region of Proton Conductor by Soft-X-ray Spectroscopy

研究代表者

樋口 透 (HIGUCHI TOHRU)

東京理科大学・理学部・講師

研究者番号：80328559

研究成果の概要（和文）：本研究ではプロトン導電体 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 薄膜をスパッタ法により作製し、軟X線分光による電子構造の研究を通して、欠陥および不純物濃度に関する知見を得た。薄膜は、プロトン伝導する温度領域（500°C）で結晶化し、バルクに匹敵するプロトン伝導度を示した。X線吸収分光の測定では、バンドギャップ中にホールとアクセプター準位の構造を示し、伝導帯直下に酸素欠陥に起因する構造が観測された。これらの構造を定量的に解析すると、アクセプター置換量の30%がホールに、約70%が酸素欠陥を生成する要因になっていることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：The electronic structure of proton conductor $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ thin film prepared by RF magnetron sputtering have probed by soft-X-ray spectroscopy. The thin film was crystallized at 500°C, which corresponds to the temperature region of proton conduction. The proton conductivity of the thin film accords with that of the bulk crystal. The hole and acceptor level were observed in the band gap region by X-ray absorption spectroscopy. The oxygen defect-induced state was also observed at the bottom of the conduction band. From the quantitative analysis, the author have clarified that hole of 30% and oxygen vacancy of 70% is created in the crystal lattice against of acceptor concentration.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：固体化学，光物性

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：軟エックス線発光分光，プロトン導電体，電子構造，不純物濃度，酸素欠損，価電子帯，混成軌道，結合距離

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物燃料電池(SOFC)は、現在の原子力発電への依存度を軽減する安全・安心なエネルギーデバイスである。特に、中高温型SOFCは、これまでの高温型SOFCに比べ、

キャリアーガスの低減が実現できることから、家庭用・自動車搭載用として幅広い用途が期待できる。しかしながら、中高温域で安定かつ高いプロトン伝導性を有する電解質材料は実現されていない。

2. 研究の目的

本研究では、ペロブスカイト構造を有する酸化物半導体 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ を研究対象とし、RF マグネトロンスパッタ法により薄膜化することで、バルク試料よりも高いプロトン伝導性と低い活性化エネルギーを実現することを目的とした。バルク試料のプロトン伝導機構において、様々な基礎研究から、プロトンはペロブスカイト構造の酸素-酸素間を熱的ホッピングにより移動することが報告されている。この報告に基づき、格子不整合を考慮した Al_2O_3 基板を用い、意図的に格子を歪ませることで、酸素-酸素間の距離を縮め、ホッピング伝導を活性化させることを試みた。

3. 研究の方法

薄膜は、固相反応法により作製したセラミックスを用いて、RF マグネトロンスパッタ法により、 Al_2O_3 (0001) 基板上に作製した。放電ガスは Ar、基板温度 (T_{sub}) は 500°C 、RF パワーは 50~100W、成膜圧は 5~10mTorr で行い、20~600nm の薄膜を作製した。作製した薄膜は、XRD・原子間力顕微鏡 (AFM)・交流インピーダンス法を用いた構造・電気特性の評価に加え、これらの結果を物理的に裏付けるために高分解能軟 X 線分光による電子構造の研究も行った。

4. 研究成果

図 1 は、 Al_2O_3 (0001) 基板上に成膜した $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 薄膜の XRD の膜厚依存性を示す。作製した薄膜は単相を示し、 a, c 軸への強い配向性を有している。強度は膜厚の増加と共に増加する。一方、各ピーク位置が、膜厚と共に変化する。これは、図中に示すように、膜厚の増加に伴い a, c 軸の格子定数が減少しており、バルク試料よりも格子定数が減少している。これは、厚い膜において、基板との格子ミスマッチ及び応力が軽減されていき、酸素-酸素間の距離が減少したことを示唆す

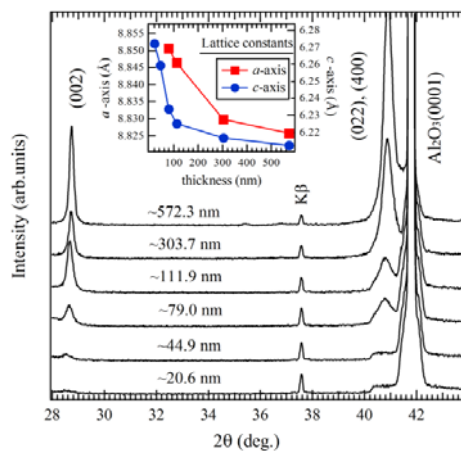


Fig.1: XRD patterns and lattice constant as functions of film thickness

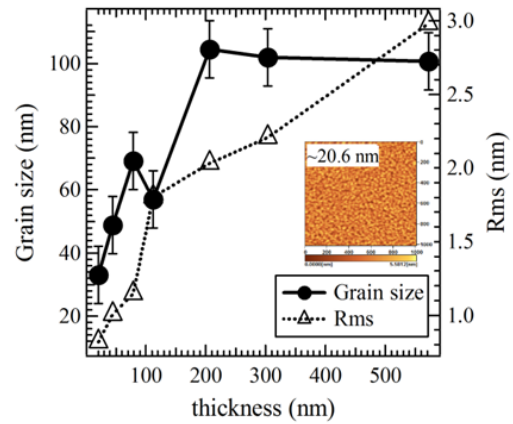


Fig.2: Grain size and surface roughness as a function of film thickness.

る。さらに、酸素ガスを供給せずに成膜を行ったことから、結晶中に酸素欠陥が多く生成されたことも、格子定数の減少に大きく寄与している。

図 2 は、AFM により評価した Grain size と表面粗さ (RMS) の膜厚依存性を示す。RMS は、膜厚と共に減少するが、全ての膜厚で 3nm 以下であることから、平坦な膜であることが確認できる。Grain size において、されたことも、格子定数の減少に大きく寄与している。200~600nm では膜厚に依存しないが、200nm 以下では膜厚と共に減少する。バルク試料においては、粒界抵抗の影響が強く表れ、プロトン伝導性を妨げる要因になる。しかしながら、本研究で作製した膜は、平坦かつ Grain size が ~100nm 程度であることから、粒界抵抗の影響を最小限に抑えることが可能である。

図 3 は、水蒸気雰囲気中で測定した 500°C での伝導度と活性化エネルギーの膜厚依存性を示す。本図には示さないが、同位体効果の測定より、この結果はプロトン伝導性を反映したものであることを確認している。伝導度は、100nm 以下では急激に減少するが、100~600nm では比較的高い値を示し、バルク試料とほぼ同じオーダーになっている。

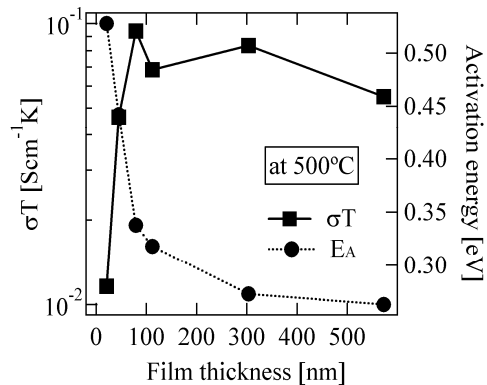


Fig.3: Conductivity at 500°C and activation energy as a function of film thickness.

活性化エネルギーは、100nm 以下で急激に増加するが、300nm 以上で 0.3eV 以下の小さな値であり、バルク試料の活性化エネルギーの半分以下の値である。一般に粒界抵抗の影響を受ける場合、Grain size が大きい方が伝導度は減少するが、本結果は逆の傾向を示している。これは、図 1 に示すように、基板とのミスマッチにより、格子定数が減少したことで、酸素-酸素間の距離が減少し、ホッピング伝導しやすくなったことを示唆している。

図 4(a)は、~572nm の膜厚を持つ薄膜の Ce 3d → 4f 領域の X 線吸収分光(XAS)の測定結果である。スペクトルは、Ce 3d_{5/2} と Ce 3d_{3/2} からの吸収構造を示し、Ce⁴⁺のピーク位置と一致している。S_{5/2} と S_{3/2} は、Ce 3d_{5/2} と Ce 3d_{3/2} のサテライト構造であり、価電子帯における O 2p と Ce 4f 軌道間の電荷移動により生じたものである。図中の”on”と”off”は、共鳴光電子分光(RPES)測定を行う際の励起エネルギーの位置である。

図 4(b)は、図 4(a)の”on”と”off”で励起した価電子帯領域の RPES スペクトルである。”off”のスペクトルは、価電子帯における全状態密度、”on”のスペクトルは、価電子帯中の Ce 4f 成分を共鳴させたものである。C 及び D のピーク位置において、共鳴効果が強く観測される。この振る舞いから、価電子帯の B は O2p の非結合軌道、C は O 2p と Ce 4f の混成軌道、D は O 2p と Ce 5d の混成軌道と見積もることができる。A の構造は、O 2p から Ce 4f 軌道に電荷移動した 4f^L (L は ligand) の状態であると考えられる。一方、横軸の 0 は Fermi 準位の位置であり、価電子帯上端と Fermi 準位のエネルギー差は、~0.3eV となっている。この差は、図 3 の活性化エネルギーの値に一致しており、価電子帯トップの酸素と結合したプロトンが 0.3eV のエネルギー障壁を超えることを示唆している[1]。

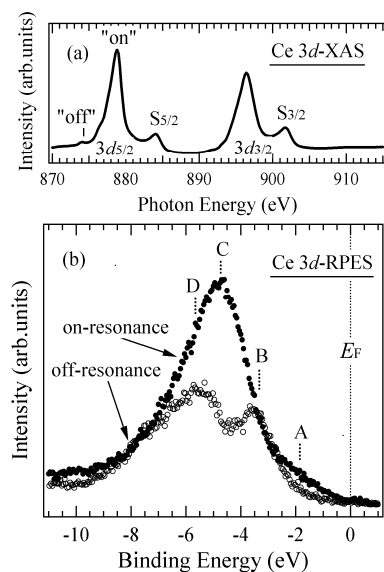


Fig.4: (a) Ce 3d→4f XAS and (b) RPES spectra of the thin film.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- 1) Growth of Ba_{2-x}Sr_xNaNb₅O₁₅ Thin Film on La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ Substrate by Pulsed Laser Deposition
T. Higuchi, T. Hattori, and T. Tsukamoto
OPTICAL REVIEW **17** (2010) 313-316. {査読有}
- 2) Electronic Structure of KH₂PO₄ Single Crystal Studied by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Nishina, T. Higuchi, E. Magome, P. Olade Velasco, J. Guo, M. Fukunaga, M. Komukae
Ferroelectrics **354** (2011) 642~645. {査読有}
- 3) Growth of Sc-doped TiO₂ Thin Film by RF Magnetron Sputtering
K. Tomiyama, Y. Kobayashi, T. Higuchi
Jpn. J. App. Phys. **50** (2011) 065502-1~4. {査読有}
- 4) Valence States of BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} Ceramics by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Higuchi, H. Fukawa and H. Takahashi
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36** (2011) 15~18. {査読有}
- 5) Electronic Structure of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ Thin Film by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Higuchi, M. Matsumoto, W. Yang, P. Olalde-Velasco, J. Chen, Y. Liu, and J. -H Guo
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36** (2011) 19~22. {査読有}
- 6) Electronic Structure in the Bulk State of SrTiO_{3-d} by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Higuchi, N. Kato and Y. Suzuki
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **36** (2011) 27~30. {査読有}
- 7) Electronic Structure of SrTi_{0.99}Sc_{0.01}O₃ Thin film by high-resolution soft-X-ray spectroscopy
T. Okumura, T. Inoue, Y. Tasaki, E. Sasaki, H. Kumigashira, T. Higuchi
J. Phys. Soc. Jpn. **81**(2012) 094705-1~4. {査読有}
- 8) Structural and Optical Properties of SrTi_{1-x}Sc_xO₃ Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering
T. Okumura, Y. Kobayashi, and T. Higuchi
Trans Mater. Res. Soc. Jpn. **37** (2012) 85~88. {査読有}
- 9) Structural and Electrical Properties of BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-d} Thin Film on Al₂O₃

Substrate

T. Owaku, Y. Iida, H. Fukawa, and T. Higuchi
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **37** (2012) 81~84.
{査読有}

10) Electronic Structure of $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Mn, Co) Thin Films by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Higuchi, H. Naganuma, J. Miura, Y. Inoue, Y. Liu, P. Glans, J. Guo and S. Okamura
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **37** (2012) 77~80.
{査読有}

11) Hole and Ion Conductions of Sc-doped SrTiO_3 Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering
H. Kato, T. Okumura, E. Sakai, H. Kumigashira, and T. Higuchi
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **40** (2012) 85~88.
{査読有}

12) Surface Electronic Structure of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-d}$ by Soft-X-ray Spectroscopy
T. Higuchi, F. Iguchi, Y. Nagano, N. Sata, Y. Liu, P. Glans, J-H. Guo and H. Yugami
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **40** (2012) 80~84.
{査読有}

[学会発表] (計 21 件)

1) RF マグネトロンスパッタ法により作製した $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の構造・電気伝導性
府川裕行、大和久智宏、飯田康孝、樋口透
固体イオニクス討論会(白兔会館),
2012.12/7-9

2) 酸素ラジカルを用いて作製した CeO_2 スパッタ薄膜の構造と電気的特性
田崎勇次、島津雄一、朝妻優一、樋口透
第 38 回固体イオニクス討論会
2012.12/3-12/5、京都テルサ

3) $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ スパッタ薄膜のプロトン伝導における膜厚の影響
大和久智宏、飯田康貴、島津雄一、樋口透
第 38 回固体イオニクス討論会(京都)
2012.12/3-12/5

4) RF マグネトロンスパッタ法による $\text{SrZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ 薄膜の電子構造及び輸送特性
奥村哲平、坂井延寿、組頭広志、樋口透
第 38 回固体イオニクス討論会(京都)
2012.12/3-12/5、京都テルサ

5) スパッタ法により作製した Sc-doped TiO_2 薄膜の構造と電気特性
井上智弘、富山和哉、坂井延寿、組頭広志、樋口透
応用物理学会(愛媛大学)、 2012.9/11-14

6) Sc-doped SrTiO_3 スパッタ薄膜におけるドーパ量及び膜厚効果
加藤裕之、奥村哲平、坂井延寿、組頭広志、樋口透
応用物理学会(愛媛大学)、2012.9/11-14

7) Hole and Ion Conductions of Sc-Doped SrTiO_3 Thin Film by RF Magnetron Sputtering
H. Kato, T. Okumura and T. Higuchi
IUMRS-International Conference
2012.9/23, Yokohama,

8) Surface Electronic Structure of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ by Soft-X-ray Spectroscopy
T. Higuchi, F. Iguchi, Y. Nagao, N. Sata and H. Yugami
IUMRS-International Conference
2012.9/23, Yokohama

9) Electronic Structure of Proton Conductor $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ Thin Film Probed by High-Resolution Photoemission Spectroscopy
T. Okumura, T. Higuchi, Y. Kobayashi, N. Sakai and H. Kumigashira
アジア固体イオニクス学会 (ACSSI-13),
2012. 7/16-20, Tohoku University

10) Influence of Film thickness on Proton Conductor $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ Thin Film Prepared on Al_2O_3 Substrate
T. Owaku, Y. Iida, H. Fukawa, T. Higuchi
アジア固体イオニクス学会 (ACSSI-13),
2012. 7/16-20, Tohoku University

11) Electronic Structure of Proton Conductor $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ by Soft-X-ray Spectroscopy
T. Higuchi, F. Iguchi, N. Sata, H. Yugami
アジア固体イオニクス学会 (ACSSI-13),
2012. 7/16-20, Tohoku University

12) Structural and Electrical Properties of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ Thin Film on Al_2O_3 Substrate
T. Owaku, H. Fukawa, and T. Higuchi
日本 MRS 学術シンポジウム (横浜)
2011.12/20

13) Effect of Sc doping for TiO_2 thin films prepared by RF Magnetron Sputtering
T. Inoue, K. Tomiyama, T. Owaku, T. Yamashita, and T. Higuchi
日本 MRS 学術シンポジウム (横浜)
2011.12/2

14) RF マグネトロンスパッタ法により作製した CeO_2 薄膜の電子構造・価数状態

樋口透、青木聖也、Yi-Sheng Liu, Per-Anders Glans, Jinghua Guo
固体イオニクス討論会, 2011.12/7-9

研究者番号 : 80328559

- 15) ペロブスカイト型酸化物 BaPrO_3 における電子構造・電気輸送特性と反応活性
菊池健夫, 三好正悟, 三室伸, 尾山由紀子,
樋口透, 山口周固体イオニクス討論会(仙台市情報・産業プラザ), 2010/11/24
- 16) Valence State of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ Ceramic by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Higuchi, H. Fukawa and H. Takahashi
日本 MRS 学術シンポジウム (横浜開港記念館), 2010.12/20
- 17) Electronic Structure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3/\text{MgO}$ Thin Film by Soft-X-Ray Spectroscopy
T. Higuchi, M. Matsumoto, W. Yang, P. Olalde-Velasco, J Chen, Y. Liu, and J. -H Guo
日本 MRS 学術シンポジウム (横浜)
2010.12/20
- 18) Structural and electric properties of Sc-doped SrTiO_3
Y. Kobayashi, K. Tomiyama and T. Higuchi
日本 MRS 学術シンポジウム (横浜開港記念館) 2010.12/20
- 19) 軟 X 線分光による $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ の電子構造
樋口透、府川裕行、Wanli Yang、Paul Olalde-Velasco, Jeng-Lung Chen, Yi-Sheng Liu, Jinghua Guo、井口史匡、長尾祐樹、佐多教子、湯上浩雄
固体イオニクス討論会(仙台), 2010.11.24
- 20) $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の作製と構造的・電気的評価
府川裕行、小林祐輔、樋口透
固体イオニクス討論会(仙台), 2010.11.25
- 21) セラミックス焼結体をターゲットに用いた RF スパッタリングによる Sc-doped TiO_2 薄膜の作製と評価
富山和哉, 小林祐輔, 樋口透
応用物理学会 (長崎大学), 2010.9/14-17

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.sut.ac.jp/~tsuka/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口透 (HIGUCHI TORU)

東京理科大学・理学部・講師