

2015B1609

BL02B1

高プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物材料 Ba-Zr-Y-O 系の
結晶構造解析
Analysis on Crystal Structure for High-Proton Conducting Material
Ba-Zr-Y-O System

銭谷 勇磁^a, 加納 学^a, 鬼頭 俊介^b, 菅原 健人^b, 澤 博^b
Yuji Zenitani^a, Manabu Kanou^a, Shunsuke Kito^b, Kento Sugawara^b, Hiroshi Sawa^b

^a パナソニック株式会社先端研究本部, ^b 名古屋大学
^a Panasonic Corporation, ^b Nagoya University

ペロブスカイト型結晶構造を有する Ba(Zr,Y)O_{3-δ} (以後、BZY)は、500~700°C の温度領域において 10⁻³ S·cm 程度のプロトン(H⁺)伝導性を示すことが知られている[1]。我々は、結晶粒界が存在しない BZY エピタキシャル薄膜を作製し、水素雰囲気中で熱処理を施すことにより、高いプロトン伝導特性を見出した (0.1 S/cm@600°C, 0.01 S/cm@20°C, E_a = 0.01 eV)。本特性は、従来の酸素サイト間をプロトンがホッピングする伝導機構では説明出来ない。またバルクの BaZrO₃ (以後、BZO) 単結晶も同処理によって高伝導状態になることが確認できた。本研究では BZY および BZO 薄膜と BZO 単結晶における伝導特性の異なる試料間での結晶構造の差異を明らかにすることで、新しいプロトン伝導特性と結晶構造の因果関係を明らかにすることを目的とした。

キーワード：プロトン伝導体、ペロブスカイト、BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}、X 線回折、単結晶構造解析

背景と研究目的：

プロトン伝導性酸化物 BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} は、ABO₃ で表されるペロブスカイト型構造を有し、A サイトにアルカリ土類金属、B サイトに Zr や Ce の +4 価の金属元素が配位する。B サイトは 3 価の Y やランタノイド元素等で置換でき、置換量に応じて酸素が欠損する。これを高温加湿雰囲気下に晒すと、H₂O が酸素欠損サイトにプロトンを引き連れた状態で侵入するため、電気的中性を保ったまま結晶内にプロトンが導入される。導入されるプロトン量は、酸素欠損サイト数と比例関係にあるため、B サイト置換量が多いほど結晶内のプロトン数が増加する。導入されたプロトンは 500~700°C の温度域で、八面体の酸素間をホッピングしながら伝導すると考えられている。一方、結晶粒界では、この伝導は著しく低下する。我々は結晶粒界の無い BZY エピタキシャル薄膜を、比較的容易に成膜可能な高周波スパッタ法で作成し、結晶性や伝導特性を評価することでプロトン伝導特性の本質に迫ることが出来ると考えた。さらに、従来の焼結法で作成したバルク試料では、B サイトへの Y の固溶限界が~20%であったのに対し、スパッタ法で作成した薄膜試料では、非平衡状態の構造の発現によるより高濃度の Y 置換が期待できる。MgO(100)基板を用いて薄膜試料を作成し Y の固溶限界を検討した結果、エピタキシャル成長を維持しつつ 50%置換できることを確認した。この BZY 薄膜を加湿された Ar ガス雰囲気中に晒しプロトンの導入処理を行ったところ、従来のプロトン伝導材料と同程度の伝導度(0.001 S/cm, E_a = 0.11 eV)を示すのみであった。この処理雰囲気を検討した結果、無加湿の 5% H₂、95% Ar 雰囲気中、700°C で数時間処理することで、100°C から 700°C の温度領域において 0.01 S/cm 以上の高い伝導度を示すことを見出した。この伝導種がイオン(水素イオン : H⁺, H⁻、酸素イオン : O²⁻)であるのか、電子であるのかを確認するため、ホール効果、水素濃淡起電力等の測定を行った。その結果、単純な電子伝導ではなく、イオン伝導であることが示唆された。また薄膜内の水素イオン分布を二次イオン質量分析(SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy)で評価した結果、薄膜内に均一に存在し、従来の H₂O でプロトンを導入した場合と比較して約 2 倍程度存在していることを確認した。本処理方法を用いて、BZO 単結晶(Crystec 製 : 5 mm × 5 mm × 0.5 mm)に同処理を施した結果、バルクの単結晶試料でも同様の伝導度を確認した。今回の測定では、BZY および BZO 薄膜および BZO 単結晶試料において、今回見出した高伝導化処理(水素雰囲気中における熱処理)を施した試料について、伝導度の違いにより結晶構造の差異が見出せるか比較を試みた。

実験：

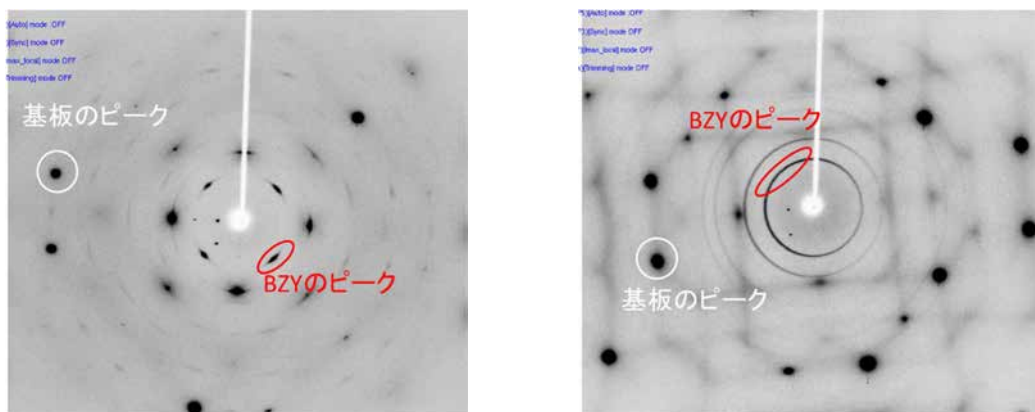
測定に用いた試料は、以下のように準備した。BZY および BZO 薄膜試料は、RF マグネトロンスパッタ装置を用いて作成した。薄膜を形成する基板には、基板の違いによる薄膜試料の結晶性の違いを比較しエピタキシャル薄膜の成膜に適した基板を確認するため、片面鏡面研磨された MgO(100)基板および熱酸化膜付きの Si 基板を用いた。ターゲットは $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_6$ および BaZrO_3 の粉末試料(豊島製作所製)を用いた。各粉末試料を直径 $\phi 75$ mm の無酸素銅の皿に、充填、圧縮することで圧粉体ターゲットを作成した。成膜条件は、温度 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$ とし、全圧 1 Pa、RF 出力 80 W とした。MgO(100)基板および熱酸化膜付きの Si 基板上に、各組成の薄膜を $200\sim 500$ nm 形成した後、高伝導化処理に必要な触媒であるニトロセルロースを含有した銀ペーストを作成した試料表面の一部に塗布し、赤外線ランプアニール装置 RTA (Rapid thermal annealing) を用いて、温度 700°C 、雰囲気 $\text{Ar}:\text{H}_2=95 : 5$ 、 1 気圧で 1 時間処理を行った。BZO 単結晶試料も同条件の高伝導化処理をした後、粉碎し、数十 μm 程度の微粒子を測定試料として用いた。高伝導化した試料は長時間の大気暴露で伝導度が低下するため、処理後は真空デシケータもしくはグローブボックス中で保管し、測定直前に石英製のニードルに接着し、ゴニオメータに配置した。

BL02B1 ビームラインにて、波長を 0.35386 Å (35 keV)、検出器は大型湾曲イメージングプレートと CCD カメラを用いた。X 線は Si(311)面を用いた 2 結晶モノクロメータを用いて単色化し、第 2 結晶で水平方向にサジタル集光した。この時、高調波は湾曲させた第 2 結晶で離調されるため、高調波カット用の X 線ミラーは使用しなかった。コリメータを 0.3 mm のキャピラリーが完浴するように 0.5 mm とし、カメラ長を 191.3 mm、アテネーターには 400 μm 厚の Ni 箔を用いた。

結晶構造解析の測定に関しては、試料形状および材料の状態が多岐に渡るため予備測定を実施した。また今回測定をしている高プロトン伝導性の試料は長時間大気暴露することによって物質内のプロトン減少によると思われる伝導度の低下があるため、測定時には窒素ガスを吹き付けながら、薄膜試料はゴニオヘッドに装着して回折中心にセットし、この際には 500 μm 角程度の X 線ビームを用いた。バイセクトの関係になるような配置にすることで測定を行い、検出器は大型の湾曲イメージングプレートもしくはシンチレーションカウンタを用いて測定を実施した。

結果および考察：

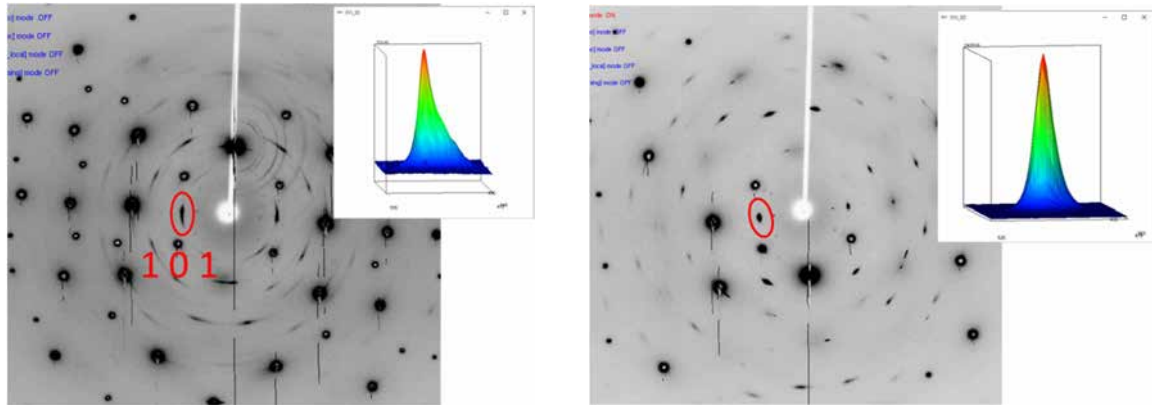
MgO および熱酸化膜付き Si 基板上に成膜し、高伝導化処理を行っていない BZY 薄膜試料の回折図を図 1(a)(MgO 基板)、図 1(b)(熱酸化膜付き Si 基板)に示す。両試料とも基板の (001)面に沿って c 軸配向していることを確認したので、MgO 基板の方が薄膜の成長がよりエピタキシャル性が高いことが分かった。具体的には、図 1(a)の MgO 基板上の、BZY の回折ピークがスポット状であるのに対して、熱酸化膜付き Si 基板上の BZY はデバイリングとして観測された。このことから熱酸化膜付き Si 基板上の薄膜では c 軸方向には結晶性が高いものの、基板面内では c 軸配向した多結晶となっていることが分かった。以上の結果から、高伝導化処理された試料の基板を MgO 基板に決定した。



(a). MgO(001)上に成膜した BZY 薄膜 (b). 熱酸化膜付き Si(001)上に成膜した BZY 薄膜

図 1. プロトン伝導性酸化物薄膜 BZY を MgO(001)および熱酸化膜付き Si 基板(001)上に成膜した試料における X 線回折測定結果。

MgO 基板上に成膜した BZY 薄膜と BZO 薄膜を、高伝導化処理を行った試料について結晶性の比較を行った結果を図 2(a):BZY および図 2(b):BZO に示す。BZY 薄膜では 700°C以下の温度域において最高で 0.1 S/cm 程の伝導度を示す。一方、BZO 薄膜は Y 置換されておらず、酸素欠損量が少ないため、伝導特性は BZY 薄膜と比較して劣るものの、0.01 S/cm 程度の伝導度を示し、その活性化エネルギーもほぼ同じ 0.01 eV 程度であることが確認されている。伝導特性の有無と結晶構造の関係性を見出すために、先の高伝導化していない試料と、高伝導化処理をした試料の結晶構造の差異を比較した。図 2(a)および図 2(b)の挿入図に、各々の回折スポットの対称性を示す。この結果から、BZY 薄膜では非対称であるものの、BZO 薄膜では対称性が高く、結晶性が高いことがうかがえる。



(a). 高伝導化処理を行った BZY 薄膜

(b). 高伝導化処理を行った BZO 薄膜

図 2. プロトン伝導性酸化物薄膜 BZY を MgO(001)および BZO を MgO(001)上に成膜した試料における X 線回折測定結果。

以上の結果から、放射光を用いた X 線回折測定を、高伝導化処理の有無での薄膜試料について行い、各々の試料の結晶構造は、高伝導化処理の有無にかかわらずペロブスカイト型構造を維持しており、水素を 5%含む強還元雰囲気下での熱処理に対しても結晶構造が大きく変化しておらず、そのエピタキシャル性は保持されていることが分かった。一方、薄膜試料を用いた回折実験では高伝導化処理の有無による結晶構造の変化、特に結晶構造内の各元素の座標、配位数、占有率等を精密に決定することは困難である。一方、微量の不純物相等も放射光を用いた X 線回折からは確認されていないため、本処理後に、薄膜表面もしくは内部に BZY および BZO ペロブスカイト構造以外の相が形成されるわけではなく、水素を含む雰囲気下において観測される高いイオン伝導特性は、BZY および BZO 薄膜で現れる物性であると考えられる。

高伝導化処理に伴うより詳細な構造・電子状態の変化を観測するため、BZO 単結晶を用いた X 線回折実験を行った。図 3. に高伝導化処理後の BZO 単結晶の回折像を示す。

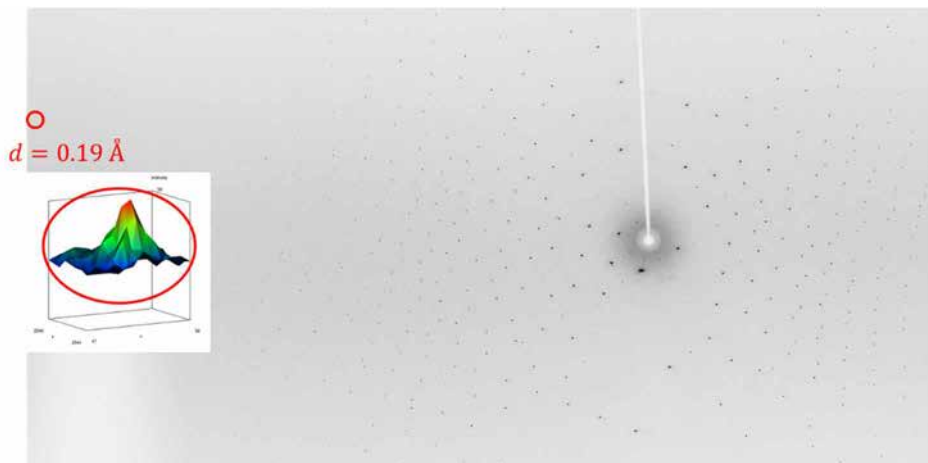


図 3. 高伝導化処理後の BZO 単結晶回折像

BZO 単結晶試料では、高伝導化処理後も $d=0.19 \text{ \AA}$ の高角領域まで非常に鋭いピークが確認された。得られた回折データについて指数付けを行った結果、伝導化処理に伴う対称性の変化などは確認されなかった。また、ペロブスカイト型構造以外、すなわち高伝導化処理による生成物は現れていないことが明らかとなった。これらの試料について構造解析を実施し、差フーリエ合成を行ったところ酸素サイト周辺に、高伝導化処理を行っていない試料には観測されない電子密度が観測される結果が得られたが、再現性が低いいため、確実に高伝導化処理による差分が得られているかは確定できない。

今後の課題：

今回の測定では MgO(001) 基板上に成膜した BZY および BZO での X 線回折測定を実施したが、高伝導化処理の有無で、それらの結晶構造に大きな差異の確認をするまでには至らなかった。一方、BZO 単結晶のバルク体を用いて測定を実施した結果、高精度な構造パラメータの抽出に成功した。また、本測定では、BZO 単結晶を高伝導化処理した後、粉碎したものを測定しているため、測定に用いた試料が処理表面に近いものか、試料内部のものかで、おそらく処理状態に大きな差が出ると考えられる。そのため、今回測定した BZO 単結晶試料での再現性が得られない点は、単結晶表面または内部での、処理状態の違いにあると考えられる。今後は BZO 単結晶試料を微細に粉碎した後に、高伝導化処理を実施し、測定試料粒での処理状態の違いが無い試料を測定し、この高伝導特性の起源に、結晶構造の観点から迫る予定である。

参考文献：

[1] T. Norby *et al.*, *Dalton Trans.*, **19**, 3012 (2004).

(Received: March 31, 2019; Accepted: September 16, 2021; Published: October 29, 2021)