

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 題目(和文)            | イットリウム酸水素化物薄膜における光化学・電気化学的な絶縁体-金属変調   |
| Title(English)    | Photochemical and Electrochemical Insulator-to-Metal Transition in Yttrium Oxyhydride Thin Films  |
| 著者(和文)            | 小松遊矢  |
| Author(English)   | Yuya Komatsu  |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12418号,<br>授与年月日:2023年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:清水 亮太,一杉 太郎,平山 雅章,宮内 雅浩,和田 裕之,松石 聡  |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12418号,<br>Conferred date:2023/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Category(English) | Doctoral Thesis   |
| 種別(和文)            | 論文要旨  |
| Type(English)     | Summary   |

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

|  |              |          |  |
|--|--------------|----------|--|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学<br>応用化学 | 系<br>コース | 申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)<br>Academic Degree Requested Doctor of |
| 学生氏名：<br>Student's Name                    | 小松 遊矢        |          | 指導教員(主)： 清水 亮太<br>Academic Supervisor(main)                |
|  |              |          | 指導教員(副)： 一杉 太郎<br>Academic Supervisor(sub)                 |

### 要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「イットリウム酸水素化物薄膜における光化学・電気化学的な絶縁体-金属変調」と題し、イットリウム酸水素化物( $\text{YO}_x\text{H}_y$ )の光エレクトロニクス応用に向けて、光照射による金属化とそのキャリア生成機構の解明、電気化学反応による電気・光学特性変調について研究した内容であり、全8章から構成されている。

第1章「序論」では、研究背景として、光による電気・光学特性変調材料と光エレクトロニクス応用について概説している。光照射によって金属伝導が持続する材料がこれまでに存在しない中、太陽光照射により電気・光学特性が変化する  $\text{YO}_x\text{H}_y$  に着目し、粒界抵抗の低減による金属化を試みる背景を述べている。さらに、広範な光エレクトロニクス応用に向けて  $\text{YO}_x\text{H}_y$  の光照射キャリア生成の機構解明が不可欠である点を指摘し、H の寄与に着目した光キャリア生成機構の解明と、光とは異なる外場を用いた電気・光学特性変調の目的を述べている。

第2章「実験手法」では、本論文中における実験手法を述べている。薄膜作製、結晶構造・化学組成評価、薄膜物性評価のそれぞれの手法について、原理と手法選択の理由を紹介している。

第3章「 $\text{YO}_x\text{H}_y$  エピタキシャル薄膜の作製と光誘起金属化」では、エピタキシャル薄膜化による粒界抵抗の低減を狙い、 $\text{YO}_x\text{H}_y$  の光誘起金属化を実証した。類似の結晶構造をもつイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と  $\text{CaF}_2$  の(111)単結晶基板上に  $\text{YO}_x\text{H}_y$  エピタキシャル薄膜を作製し、紫外光照射によって電気抵抗率を  $1.7 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$  から  $6.2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  まで7桁以上低下させ、光照射による金属化に世界で初めて成功した。この金属状態は Ar 雰囲気・ $125 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 2$  時間の加熱で再度絶縁体に戻り ( $1.5 \times 10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ )、繰り返し光誘起金属化が可能であることを見出している。

第4章「光誘起金属化の機構」では、 $\text{YO}_x\text{H}_y$  の光誘起金属化において、H の寄与に着目した光キャリア生成機構を考察している。光誘起金属化の前後で Y の面心立方(fcc)副格子が維持されること、外界の雰囲気依存せず金属化が進行することから、金属化の過程で Y の fcc 副格子や O, H 量が不変であることを確認した。さらに、結晶構造や組成評価を通じて、Y の fcc 副格子中の八面体サイトを一部の H が占有することを見出した。これらの実験事実に基づく構造モデルを用いて第一原理計算を行い、光誘起金属化の機構として、八面体サイトを占有する H が光励起によって電子を放出して  $\text{H}^+$  となることで電子ドープされる機構を提案している。

第5章「NaCl 水溶液中における  $\text{YO}_x\text{H}_y$  の電気化学絶縁化」では、光誘起金属化した  $\text{YO}_x\text{H}_y$  薄膜において、電気化学的手法による高速な絶縁化を報告している。光照射により生じた  $\text{H}^+$  を電気化学的に系外に排除することで絶縁化を試み、NaCl 水溶液中での電位印加 ( $+0.57 \text{ V vs. 可逆水素電位(RHE)}$ ) によって~5秒での透明化・絶縁化(電気化学絶縁化)を見出した。従来の熱緩和による絶縁化(数日： $> \sim 10^5$ 秒, 室温)と比較して室温で4桁以上の速度向上を達成した。さらに、紫外光照射と電位印加を繰り返すことで、電気抵抗・透過率の高速な繰り返し動作が可能であることを実証している。

第6章「電気化学絶縁化の機構」では、 $\text{YO}_x\text{H}_y$  の電気化学絶縁化における  $\text{H}^+$  の寄与を議論している。電気化学絶縁化後の化学組成評価や表面分析から、格子内と薄膜表面において Cl 量は有意に増加せず、H の脱離が観察された。また、光照射・電気化学絶縁化で結晶構造は不変であった。以上から、光照射で生成した  $\text{H}^+$  が、溶液中 Cl の表面吸着を介して溶液中に脱離し、電子が外部回路へ流出することで絶縁化する機構を提案している。

第7章「NaCl 水溶液中における電気化学低抵抗化」では、電気化学絶縁化した  $\text{YO}_x\text{H}_y$  薄膜を電気化学的に再低抵抗化する現象とその機構について議論している。第5・6章における電気化学絶縁化が生じる電位とは逆方向に電位を印加したところ ( $-4.4 \text{ V vs. RHE}$ )、 $\text{YO}_x\text{H}_y$  薄膜が再度黒色・低抵抗化する現象を見出した。さらに、重水素(D)を用いた同位体ラベルにより、電気化学低抵抗化に伴って溶液から薄膜内に D が取り込まれたことを確認した。第6章の電気化学絶縁化時に  $\text{H}^+$  が脱離する機構を踏まえ、電気化学絶縁化によって脱離した  $\text{H}^+$  が再度挿入され、電子ドープされる機構を提案している。

第8章「総括と展望」では、本論文を総括している。今後の展望として、結晶内における水素の局所環境設計による光応答性の向上や、光と電気の複合的な外場を用いたエレクトロニクスデバイス応用について述べている。以上を要するに、本論文では、 $\text{YO}_x\text{H}_y$  において光誘起金属化に初めて成功し、そのキャリア生成機構として H のプロトン化( $\text{H}^+$ )を提唱した。さらに、 $\text{H}^+$  の電気化学的な脱挿入による電気・光学特性変調に初めて成功した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

|  |              |          |   |                 |      |
|--|--------------|----------|---|-----------------|------|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 応用化学<br>応用化学 | 系<br>コース | 申請学位 (専攻分野)：<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of | (工学) |
| 学生氏名：<br>Student's Name                    | 小松 遊矢        |          | 指導教員 (主)：<br>Academic Supervisor(main)    | 清水 亮太           |      |
|  |              |          | 指導教員 (副)：<br>Academic Supervisor(sub)     | 一杉 太郎           |      |

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The thesis entitled “Photochemical and Electrochemical Insulator-to-Metal Transition in Yttrium Oxyhydride Thin Films” is written in Japanese and composed of eight chapters.

Chapter 1 is the introduction of the thesis. Since there have been no reports on materials showing photoinduced metallic conductivity, the author focuses on yttrium oxyhydride ( $YO_xH_y$ ) with photochromic properties as a candidate for the photoinduced metallization. Furthermore, the importance of hydrogen is introduced to understand the photocarrier generation and further physical-property modulation with external fields.

Chapter 2 explains experimental methods.

Chapter 3 demonstrates the photoinduced metallization in  $YO_xH_y$  epitaxial thin films by reducing carrier scattering from the grain boundaries.

Chapter 4 discusses the mechanism of photocarrier generation of  $YO_xH_y$ , focusing on the contribution of hydrogen. Using first-principles calculations based on the structural model experimentally constructed, a photocarrier generation mechanism is proposed as the change in the charge state of the H atom ( $H^-$  to  $H^+$ ).

Chapter 5 demonstrates an electrochemical route to quickly insulate photo-metallized  $YO_xH_y$  thin films. Positive potential application to  $YO_xH_y$  in an aqueous NaCl solution repeatedly insulates  $YO_xH_y$  within ~5 seconds at room temperature.

Chapter 6 discusses the mechanism of electrochemical insulation observed in  $YO_xH_y$ . Based on the above photocarrier generation mechanism, the electrochemical insulation mechanism is proposed: the photogenerated  $H^+$  desorbs from  $YO_xH_y$ , releasing electrons.

Chapter 7 demonstrates an electrochemical switching between high-resistive and low resistive states in  $YO_xH_y$  shown in Chapters 6 and 7.

Chapter 8 describes the summary and future perspectives of the research.

In this thesis, the photoinduced metallization in  $YO_xH_y$  is successfully demonstrated, and the mechanism is proposed as the excess electron generation through the protonation of hydrogen. Furthermore, the electrical properties in  $YO_xH_y$  are successfully modulated by electrochemical (de-)intercalation of protons. These results indicate the design of the local environment of hydrogen in the crystal improves photo- and electrochemical responses, paving the way for optoelectronics applications with multiple external fields such as light and electric fields.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).