

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13670

研究課題名(和文) 酸化物人工超格子薄膜での酸素イオン伝導の次元制御と界面イオン伝導の解明

研究課題名(英文) Control of oxide-ion conductivity in oxide heterostructure thin films

研究代表者

島川 祐一 (SHIMAKAWA, Yuichi)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：20372550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、資源・エネルギー・環境問題の解決に資する材料として、原子層レベルで成長を制御したエピタキシャル薄膜での酸素イオン伝導に注目した。作製した $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$ ヘテロ構造をHAADF-およびABF-STEMで観察した結果、厚さ約5 nm程度の界面近傍領域では、Feイオンの酸素八面体構造での配位環境が無秩序となった特異な高温構造が安定化されることを見出した。これは、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ が800 以上の高温で示す高い酸素イオン伝導がヘテロ構造界面では室温で実現する可能性を示唆するものである。界面イオン伝導の有無を含む詳細な特性評価は現在も発展的に進めているところである

研究成果の概要(英文)：In this study, we made a heterostructure consisting of a brownmillerite $\text{SrFeO}_{2.5}$ film and a fully oxygenated perovskite DyScO_3 substrate. We found that a significant modification of oxygen coordination environments -melting of oxygen vacancy order- was induced at the heterointerface between $\text{SrFeO}_{2.5}$ and DyScO_3 . When an oxygen-deficient perovskite (brownmillerite structure) $\text{SrFeO}_{2.5}$ film grew epitaxially on a perovskite DyScO_3 substrate, both FeO_6 octahedra and FeO_4 tetrahedra in the (101)-oriented $\text{SrFeO}_{2.5}$ thin film connected to the ScO_6 octahedra in DyScO_3 . As a consequence of accommodating structural mismatch, the alternately ordered arrangement of oxygen vacancies was significantly disturbed and reconstructed in the 2-nm-thick heterointerface region. The stabilized heterointerface structure consisted of Fe^{3+} octahedra with oxygen vacancy disorder. Detailed study on the ionic transport properties are still under way.

研究分野：固体化学

キーワード：機能性酸化物 薄膜 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

将来の持続可能な社会を構築するためには、従来のものとは異なる新しい機能特性を示す新物質の創製が強く求められている。特に、資源・エネルギー・環境が重要な社会問題となるなか、その解決に寄与する新しい革新的な機能をもつ材料を開発することは、社会的にも学術的にも非常に重要な課題となっている。この分野で最近、大きな注目を集めているのが固体酸化燃料電池 (SOFC) である。SOFC は、水素と酸素の化学反応からエネルギーを取り出すことができ、大きなエネルギー密度だけでなくクリーンなエネルギー源としても大きな期待が寄せられている。高効率でかつ低温で動作する固体酸化燃料電池の開発には、鍵となる電極や固体電解質での酸素イオン伝導の基礎特性解明に基づく新物質開発が必要となっている。

申請者を中心とする研究グループでは、遷移金属酸化物薄膜の低温 (200~300℃) でのトポタクティックな還元・酸化反応に注目した物質・材料研究を進めてきた。方位を制御してエピタキシャルに成長させたブラウンミレライト構造鉄酸化物薄膜 Sr(Ca)FeO_{2.5} が低温でのトポタクティックな反応により、酸素イオンの還元脱離・酸化挿入が起こり、無限層構造の Sr(Ca)FeO₂ へと可逆的に変化することを見出してきた。また、ブラウンミレライト構造鉄酸化物 CaFeO_{2.5} 薄膜をペロブスカイト構造チタン酸化物 SrTiO₃ 薄膜で数ユニットセル単位に交互に積層した人工超格子薄膜を作製し、同様の還元・酸化反応を行ったところ、トポタクティックな酸素イオンの脱離・挿入がブラウンミレライト構造の層のみで選択的に起こることを見出した。これらのトポタクティックな還元・酸化反応は、酸化物薄膜中の酸素の拡散を伴う物質輸送であり、酸化物イオンの伝導と捉えることができる。薄膜試料を使うことで、酸化物中の遷移金属イオンの酸素配位構造の変化に対応した二次元的な酸素イオン伝導を実現できる可能性があるというアイデアを思い至った。

2. 研究の目的

本研究では、資源・エネルギー・環境問題の解決に資する材料として酸素イオン伝導を示す材料系に注目する。特に、従来のバルク材料とは異なり、原子レベルで成長を制御した遷移金属酸化物エピタキシャル薄膜における酸素イオン伝導の可能性を検討する。伝導特性の評価から、酸素イオン伝導における薄膜や界面の寄与、およびその構造次元性に依存した特性を明らかにする。これは、酸素イオンのホッピング伝導に対する原子レベルでのアプローチとも呼べるものであり、これまでのバルク材料を用いた研究では到達できなかった視点である。ヘテロ構造界面がイオン伝導をエンハンスするような結果が得られれば、固体酸化燃料電池などの材料開発を加速する基盤技術として発展する

可能性を持つものである。

3. 研究の方法

2年の研究期間において、研究初年度では幾つかのペロブスカイト構造遷移金属酸化物のバルク材料および薄膜を作製した。特に原子レベルで成長を制御したヘテロ構造薄膜を作製することに注力し、パルスレーザー蒸着法を用いて、急峻な界面構造を持つ試料を作製した。薄膜成膜時に RHEED 振動強度をモニターすることで原子層単位での成長を制御を行い、得られたヘテロ構造薄膜は高分解能電子顕微鏡による観察でその構造を確認した。特に、ABF 法による観察で、軽元素である酸素原子の可視化が可能となり、界面を含むヘテロ構造中の全原子の正確な位置を決定することで遷移金属イオンの作る八面体における酸素配位環境をサブピコメートルオーダーの精度で明らかにすることができるようになった。

2年目では、交流インピーダンス法や直流ステップ法を用いたイオン伝導度測定システムを構築し、バルク材料での評価から、評価システムの基本性能を確認した。このシステムを用いて、[SrFeO_{2.5}]/[GdScO₃]ヘテロ構造薄膜の伝導特性評価を行った。

4. 研究成果

界面イオン伝導の可能性を検討するにあたり、酸素欠損ペロブスカイト (ブラウンミレライト) 構造 SrFeO_{2.5} に注目し、ペロブスカイト構造 GdScO₃ 基板上にエピタキシャルに成膜することで [SrFeO_{2.5}]/[GdScO₃]ヘテロ構造薄膜を作成した。SrFeO_{2.5} 成膜時における RHEED 振動強度変化を見ると、等間隔の周期が観測され、原子層単位での薄膜成長の制御を確認することができる (図 1(a))。さらに作製した薄膜の逆格子空間における X 線回折強度のマッピング測定 (図 1(b)) からは、ブラウンミレライト構造 SrFeO_{2.5} が GdScO₃ 基板格子に格子整合して成長し、その結果、界面にはエピタキシャル歪みが生じていることがわかった。

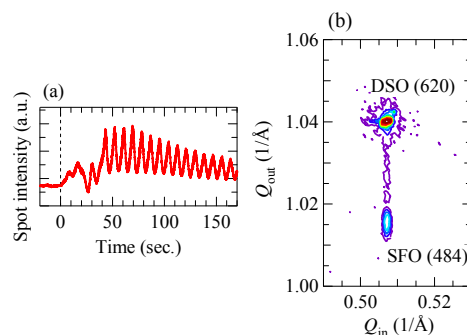


図 1 (a) GdScO₃ 基板上への SrFeO_{2.5} 薄膜成膜時における RHEED 振動強度変化、(b) [SrFeO_{2.5}]/[GdScO₃]ヘテロ構造薄膜の逆格子における X 線回折強度のマッピング

この $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$ ヘテロ構造薄膜を電子顕微鏡 (HAADF および ABF 法) で観察した像を図 2 に示す。薄膜上部では、原子像のコントラストにおいて超周期構造が膜面に沿って観察される。これはブラウンミレライト型結晶構造における FeO_4 四面体と FeO_6 八面体の秩序配列 (図 2(a)) に起因するものであり、HAADF 像では Sr-Sr 間距離で明確にみられるが、ABF 像においても、酸素配位の秩序化に対応した周期となっており、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ が (101) 配向して成長したヘテロ構造となっていることが確認できる。

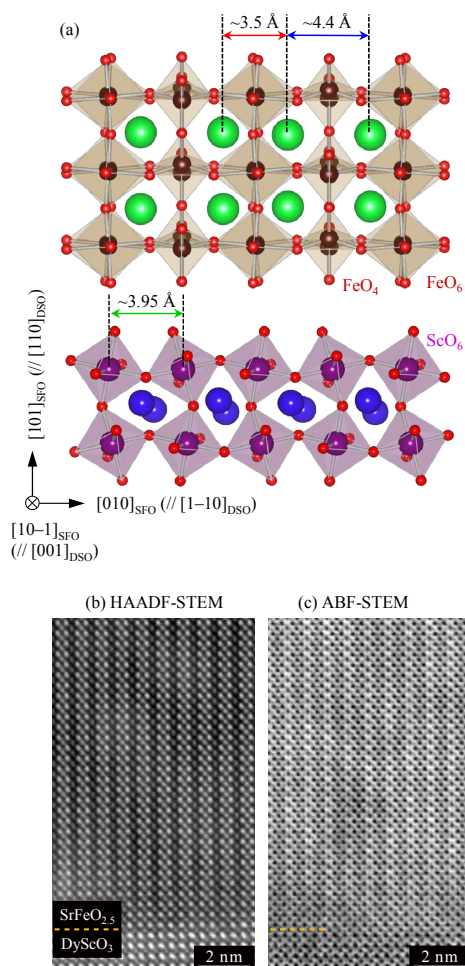


図 2 (a) ブラウンミレライト $\text{SrFeO}_{2.5}$ とペロプスカイト GdScO_3 の結晶構造、(b) HAADF 法、および(c)ABF 法電子顕微鏡観察による $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$ ヘテロ構造

ここで最も注目すべき結果は、界面近傍の厚さ約 5 nm 程度のごく薄い領域で、この酸素配位多面体の秩序構造に起因する原子像のコントラストが消失しているように見えることである。STEM 像から可視化された全原子の位置を正確に決定し、原子間の結合距離の変化を調べたところ、Fe-Fe 距離は、基板の Sc-Sc 距離に整合して界面を含め薄膜全体で一定となっていることが明らかとなった。ところが、O-O 距離を調べたところ、

界面近傍でその距離は大きく変化し、約 5 nm の厚さ以上の領域ではバルク材料で見られる値で一定となることが明らかとなった (図 3)。A サイトの Sr-Sr 距離も同様に、界面では基板の Gd-Gd 距離に整合しているが、界面近傍で大きく変化し、薄膜上部では、ブラウンミレライト構造の距離 ($\sim 3.5 \text{ \AA}$ と $\sim 4.4 \text{ \AA}$) となっている。この結果は、ペロプスカイト構造 DyScO_3 基板上へ成膜したブラウンミレライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜のヘテロ構造界面では、格子ミスマッチを緩和するために、酸素多面体の配位構造が乱れていることを示唆するものである。

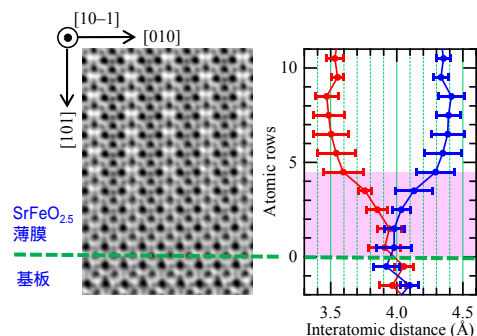


図 3 $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$ ヘテロ構造界面近傍での ABF-STEM 像とこれに対応した O-O 距離の変化

ブラウンミレライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ は室温では酸素欠損が秩序配列しているためにほとんどイオン伝導は示さないが、800℃以上の高温では酸素欠損の配列が無秩序となり酸素イオンのホッピングによる高いイオン伝導度を示すことが知られている。作製した $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$ ヘテロ構造での界面構造の観察結果は、この「高温相」に相当する無秩序な酸素配位構造が実現していることを示している。

このことをさらに実証するために、原子分解能での EELS 分析を行った。原子カラムに沿って、界面に垂直方向の Fe 原子の $L_{2,3}$ 端スペクトルの変化を測定したところ、界面直上から強度が観測され、原子の相互置換などの乱れのない急峻な界面構造が維持されていることが確認された (図 4)。最も重要な点は、Fe のスペクトルは、界面近傍 (1~5 原子層) とブラウンミレライト構造となっている薄膜上部 (6 原子層以上) でほとんど同じであり、化学シフトに相当する変化が見られなかったことである。これは、ヘテロ構造における界面近傍での Fe イオンの価数状態は、ブラウンミレライト構造での価数状態と同じ 3+のまま一定であることを明確に示している。つまり、薄膜上部では、酸素欠損の秩序配列により四面体および八面体配位となっていたものが、界面近傍では、八面体構造での酸素の配位環境が無秩序となった特異な構造が安定化されたのである。

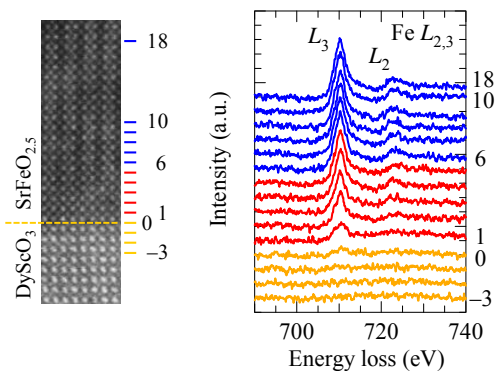


図4 [SrFeO_{2.5}]/[GdScO₃]ヘテロ構造界面近傍における HAADF-STEM 原子像と対応する Fe 原子カラムでの L_{2,3} 端吸収スペクトルの変化

ヘテロ構造の界面近傍において、このような Fe 八面体構造での酸素欠損サイトが無秩序に配列した特異な構造が安定化されたことは、「酸素欠損秩序の融解」と捉えることができ、さらにこの構造が室温でも安定化されている点は極めて重要である。つまり、SrFeO_{2.5}が800℃以上の高温で示す高い酸素イオン伝導がヘテロ構造界面では室温で実現する可能性を示唆するものである。

そこで、構築したシステムを用いた伝導特性評価を行った。現在のところ明確な室温での界面イオン伝導は確認できていない。これは、界面での酸素欠損無秩序配列の領域が極めて薄いため、測定が困難なことが原因の可能性もある。そのため、今後はこの特異な界面構造の厚さ領域を変化させた薄膜試料を作製することを試み、それらの試料のイオン伝導特性を測定することで、酸化物ヘテロ構造での酸素イオン伝導特性の有無をさらに慎重に確認する予定である。また、人工超格子酸化物や Co 酸化物や Mn 酸化物など、Fe 酸化物以外の酸素欠損酸化物薄膜のヘテロ構造作製も行い、その伝導特性の検証も行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

D. Kan, R. Aso, R. Sato, M. Haruta, H. Kurata, and Y. Shimakawa, “Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition metal oxide”, *Nature materials* **15**, 432 - 437 (2016). 査読有

DOI: 10.1038/NMAT4580

D. Kan, Y. Wakabayashi, H. Tajiri, and Y. Shimakawa, “Interfacially engineered oxygen

octahedral rotations and their impact on strain relief in coherently grown SrRuO₃ films”, *Phys. Rev. B* **94**, 024112 (2016). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.024112

D. Kan, M. Mizumaki, T. Nishimura, and Y. Shimakawa, “Orbital magnetic moments in SrRuO₃ epitaxial thin films with interfacially controlled magnetic anisotropy”, *Phys. Rev. B* **94**, 214420 (2016). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.214420

菅 大介, 島川 祐一, “酸化物薄膜ヘテロ構造中の酸素配位環境の直接観察と制御”, *紛体および粉末冶金* **63**, 829 - 834 (2016). 査読有

DOI: 10.2497/jjspm.63.829

[学会発表](計 4 件)

D. Kan, R. Aso, R. Sato, M. Haruta, H. Kurata, and Y. Shimakawa, “Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition-metal oxide”, *2016 Materials Research Society Spring Meeting, Phoenix, USA, Mar. 31* (2016). 査読有

熊 鷹, 市川 能也, 齋藤 高志, 菅 大介, 保坂 祥輝, 島川 祐一「新規酸化物 Ba₂LaGaO₅ の合成と結晶構造」, *日本セラミックス協会 年会, 早稲田, March 15* (2016). 査読有

市川 能也, 島川 祐一, Serena Corallini, Monica Cretti, Werner Paulus「Sc と Ga を含むペロブスカイト構造酸化物の酸素イオン伝導性」, *日本セラミックス協会 年会, 早稲田, March 15* (2016). 査読有

Y. Shimakawa (Invited), “Control of physical properties by cation order in perovskite-structure transition-metal oxides”, *4th Workshop on Complex Oxides, Porquerolles, France, Jun. 16* (2016). 査読有

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ:

京都大学化学研究所、島川研究室

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~shimakgr/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島川 祐一 (SHIMAKAWA, Yuichi)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 20372550