

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02610

研究課題名(和文)組成変調ナノエンジニアリング：酸化物混晶・複合薄膜の新物性・機能開拓

研究課題名(英文) Nanoscale Engineering of Compositional Modulations in Alloys and Composite Thin Film Oxides for Exploration of Their New Properties and Functionalities

研究代表者

松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60302981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：この研究プログラムにおける3年間の期間を経て、以下のような成果が得られた：
(a) Mg:ZnOバンドギャップ傾斜膜では、その光化学特性が膜の組成傾斜方向に依存した。(b) La原子がLiサイトに置換したLa:LiCoO₂(LCO)膜の充放電サイクル性能は、均一膜では劣化するが、Laの組成勾配構造を導入することで向上した。(c) 強磁性体(La, Sr)MnO₃(LSMO)のMnサイトにIrを置換した薄膜の飽和磁化は、均一組成では、Ir組成の増加とともに振動的な挙動を示し、一方、Irの組成勾配があるIr-LSMO膜のそれは、各組成領域の単純な線形和から予想される磁化よりも大幅に増強された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化物薄膜材料を対象として、従来、強誘電体膜や金属の磁性膜に限られていた、電子やフォノン、イオンの拡散や伝搬、さらには波動関数の広がりと同程度の様々な“ナノスケールの組成変調”を有する薄膜をデザインすることで、単一組成のものとは異なる光電気化学特性や二次電池特性、さらには磁気特性が発現することを実験的に検証した。本成果は、“ナノスケールの組成変調”が材料設計の新しいコンセプトとして、今後、薄膜、バルク材料を問わず、産学における材料開発研究に積極的に取り入れられる契機となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：After the three-year period in this research program, the outcomes include the following: (a) Mg:ZnO band gap-graded films were fabricated and their photochemical properties were found to depend on the gradient direction of the films. (b) La:LiCoO₂(LCO) films were prepared with La atoms preferentially substituted for the Li site. The introduction of a composition gradient structure for La in a LCO film improved the charge-discharge cycle performance, while it deteriorated for the La-LCO compositionally uniform films. (c) Ir:(La, Sr)MnO₃(LSMO) films were still ferromagnetic. The saturation magnetization of Ir-LSMO whose Ir was uniformly doped over the films exhibited an oscillatory behavior as the doped Ir content increased. In contrast, the saturation magnetization of Ir-LSMO films with composition gradients of Ir along the growing direction, was enhanced, significantly larger than expected from a simple linear sum of the magnetization of each constituent thin minute layer.

研究分野：薄膜・表面界面

キーワード：酸化物薄膜 ナノ傾斜組成変調 光触媒 電池材料 強誘電体・磁性体

1. 研究開始当初の背景[1]

1980年代後半の“傾斜機能材料 (Functionally graded Material: FGM)”と呼ばれた構造材料開発のコンセプトは、当初から半導体への応用が試みられていたが、ナノテクノロジーの進歩と相まって、1990年代終わりからナノスケールの傾斜組成構造を有する強誘電体酸化物や磁性体金属などの電子材料、そして最近では、光触媒や蓄電池電極材料などの多様な傾斜機能材料開発へとその適用範囲を拡大しつつある。しかし、このようなナノ傾斜組成材料の開発は、国内外でまだ僅少であるのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物薄膜材料を対象として、図1に示すように、傾斜組成構造に限らず、電子やフォノン、イオンの拡散や伝搬、さらには波動関数の広がりと同程度の様々なナノスケールの組成変調を有する薄膜をデザインし、その組成変調構造の安定性、および電子・磁気、光学特性や電極材料の評価を行い、“ナノ組成変調酸化物混晶・複合薄膜”ならではの、新規物性・機能発現を目的とする。

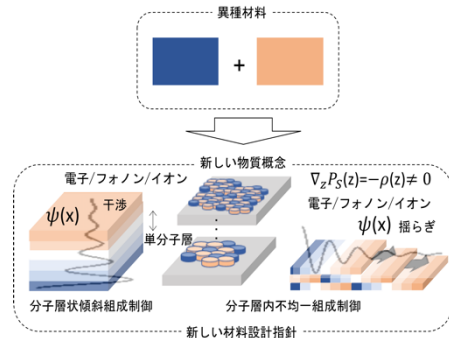


図1: ナノ組成変調酸化物薄膜

3. 研究の方法

酸化物エピタキシャル薄膜の作製によく用いられるパルスレーザー堆積 (pulsed laser deposition: PLD) 法は、真空中で高出力の紫外レーザーを固体原料にパルス状に照射し、光励起 (アブレーションと呼ばれる) によって、酸化物等の高融点材料を気化させ、対向する基板の上に堆積して薄膜を形成する。堆積量をパルス数でデジタル制御出来るのが特徴で、当研究室で試作したガルバノミラー走査型 PLD 装置[2] (図2) を用いて、種々の傾斜、または不均一組成膜を作製し、その物性・機能調査を行う。

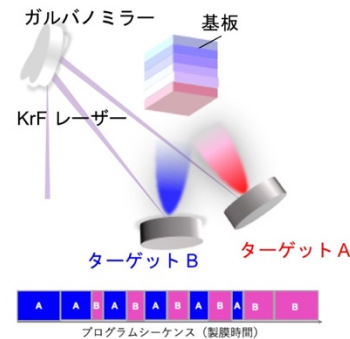


図2: ガルバノミラー走査型 PLD 装置

4. 研究成果

- (1) Band-gap 傾斜 Mg:ZnO 膜の作製と光電気化学評価
酸化亜鉛 ZnO に Mg をドーピングすると、ドーピング量に応じてワイドギャップ化する[3]。そこで、Mg をドーピングした単組成膜および膜成長方向に Mg のドーピング量が増大 (Up-grade) または減少 (Down-grade) した傾斜組成エピタキシャル膜を α -Al₂O₃(0001) 基板の上に作製し、それらの光電気化学特性を調査した。

XRD パターンから、いずれも c 軸配向した薄膜が得られたことを、Mg 組成が設計通りに膜成長方向に傾斜していることは、二次イオン質量分析 (SIMS) および紫外-可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルによるバンド吸収端付近の Tauc プロットから、それぞれ確認した (図3)。特に、Tauc プロットからは、傾斜組成膜では、ZnO や Mg:ZnO それぞれの単組成膜と比較すると、バンド吸収端がなだらかであることから、バンド傾斜が形成されていることが分かる。

図4にバンド傾斜構造の模式図を示す。赤線は、膜内でフェルミレベルが同じになるように電荷移動した後のバンド傾斜構造を示す。Up-grade と Down-grade 膜では、VB が、膜表面に向かって、それぞれ下向き、上向きとなる。すなわち、Down-grade の方が、光生成した正孔をより効率よく表面に輸送可能で、Up-grade 膜よりも酸化力が大きいことが期待される。

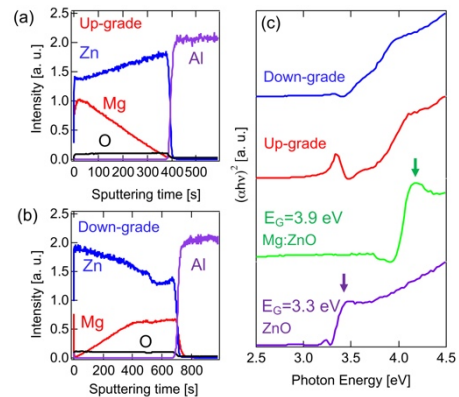


図3: Mg:ZnO 傾斜組成膜。(a)&(b) SIMS 測定結果。(c) Tauc プロット

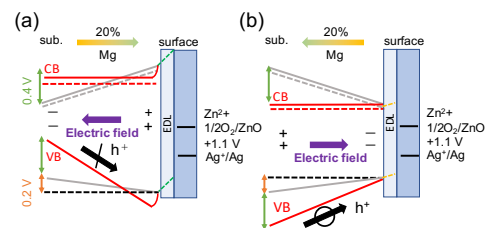


図4: Mg:ZnO 傾斜組成膜のバンド傾斜構造の模式図 (a) Up-grade, (b) Down-grade.

果たして、図5(a)と(b)の Up-grade および Down-grade 膜の暗/光 CV 測定結果に示すように、Down-grade 膜の方が、光酸化電流が大きい。暗電流値がほとんど変わらないことから、この光酸化電流の差は、膜の有効面積の違いによるものではなく、設計したバンド傾斜構造に基づくものと考えられる。さらに、これらの Mg: ZnO 傾斜組成膜について、硝酸銀水溶液中での光反応を試みた。強誘電体 PbTiO₃ 膜、Nb を高濃度にドーブした SrTiO₃ や TiO₂ 単結晶電極において、急峻なバンドベンディングの効果により、光生成した正孔が表面により集中し、酸化力が增大することで、硝酸銀水溶液中で光銀酸化反応が起こることが知られている[4]。実際、光生成した物質の XRD 強度を棒グラフでまとめた結果を図5(c)に示す。ZnO 単組成膜で特異的にクラスレート型の Ag₇O₈NO₃ が生成しているのを除き、少なくとも Up-grade よりも Down-grade で、より多種多様の銀の酸化物が生成していることから、Down-grade 膜の方が、酸化力が大きいことが分かった。

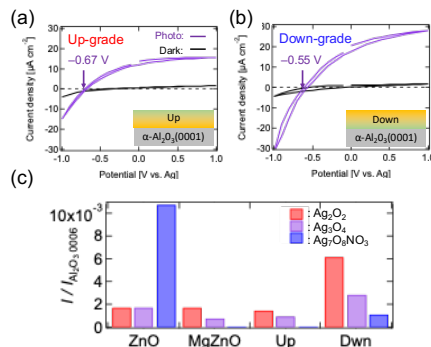


図5: Mg: ZnO 傾斜組成膜の光電気化学特性。(a)&(b) Up-grade および Down-grade 膜の暗/光 CV 測定。(c)硝酸銀水溶液中での光銀酸化反応。

(2) La ドープ LiCoO₂ 傾斜組成薄膜電極の作製と充放電サイクル特性評価

希土類重金属 (RE) を LiCoO₂ (LCO) に添加すると電極性能が向上するとの報告があるが、イオン半径の大きい RE がイオン半径の小さい Co サイトを置換することで、格子が膨張し、Li⁺拡散が促進されるため、というのがその一般的な解釈[5]であったが、最近では、Li サイトにも置換するとの報告[6]もある。ここでは、RE として、La を LCO に添加した薄膜電極について、SrRuO₃/SrTiO₃(100)(SRO/STO)上にエピタキシャル成長させた La 添加量の異なる単組成膜および La 組成を傾斜させた膜の充放電特性を調査した。

La を添加した LCO 膜では、XRD 解析から、ほとんどの場合、格子体積が小さくなることがわかった(図6)。第一原理計算結果との比較から、La が Li サイトに置換していることが示唆された。傾斜組成膜においても、格子体積の減少は、その La 平均組成の単組成膜の傾向と一致したことから、傾斜組成膜においても La は Li サイトに置換していることを確認した。

次に、電池の放電特性を図7(a)に示す。La を添加していない LCO 単膜に対し、La を添加した単組成膜では、いずれも放電特性が低下している。La が Li サイトに置換したことによる格子体積の収縮が Li⁺拡散を阻害したためと考えられたが、実際は、図7(b)に示すように、インピーダンス解析で評価した拡散係数は La 添加によって増大している。このことから、格子全体の体積は収縮しているが、La が Li サイトに置換したことから、Li⁺拡散する空間が局所的に膨張していることが示唆された。一方、傾斜組成膜では、UP、すなわち La の添加量が LCO 膜表面に向かって増大する膜で、LCO 単膜やその平均組成の単組成膜よりも放電特性が改善されている。体積変化だけでなく、拡散係数も平均組成の単組成膜と同等であることから、この放電特性の改善は、傾斜組成構造に由来するものと考えられる。興味深いのは、同じ傾斜組成膜であっても、La の添加量が LCO 膜表面に向かって減少する DOWN 膜では、放電特性がむしろ低下している。これは、電池特性評価後の電極表面の SEM 観察から、SEI 形成の違いに起因するものと推察された。

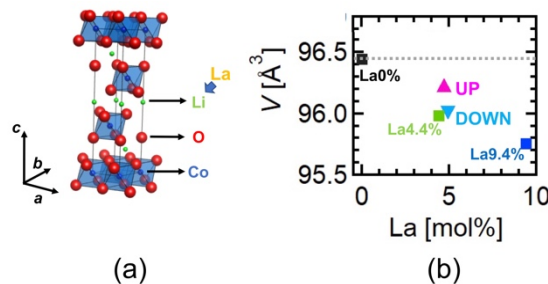


図6: La: LCO の単組成および傾斜組成膜の(a) 置換サイトと(b) 格子体積変化

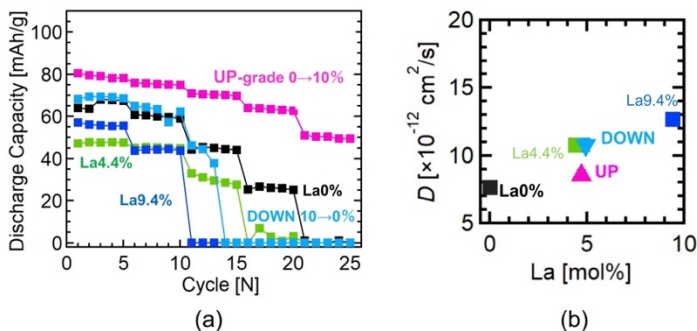


図7: La: LCO の単組成および傾斜組成膜の(a) 放電特性と(b) 拡散定数

(3) 4d, 5d 遷移金属元素ドーパ(La, Sr)MnO₃ 傾斜組成薄膜の作製と磁気特性評価

強相関材料として知られる La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO) は、 $x=0.1\sim 0.5$ の範囲で強磁性絶縁体(FI) または強磁性金属(FM)となる。最近、この LSMO 薄膜に 4d 元素の Ru をドーパすると、磁気異方性が面内から面に垂直へと変化することが報告された[7]。であれば、Ru 組成を膜成長方向に変化させた傾斜組成膜では、この磁気異方性が傾斜した磁性膜が得られると期待される。このような磁気異方性傾斜膜については、これまで金属薄膜についての報告[8]はあるが、酸化物については僅少である。そこで、(LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (LSAT) (001) 上にエピタキシャル成長させた Ru または 5d 元素 Ir のドーパ量の異なる単組成膜およびドーパ量を傾斜させた LSMO 薄膜の磁気特性を評価した。以下では、Ir ドーパの結果を中心に報告する。図 8(a)の逆格子マッピングから、LSMO および Ir:LSMO 薄膜は、LSAT 基板上にコヒーレント成長し、Ir をドーパしても高品質のままであることがわかる。その磁気特性について、図 8(b)に示すように、LSMO と 9%Ir:LSMO の M-H 曲線@100K を比較すると、LSMO では面内磁気異方性だったのが、Ru と同様、Ir をドーパすると面直磁気異方性へと変化することが分かった。また、100K での飽和磁化の値は、Ir をドーパすると、LSMO の 3 μ_B /u.c. の値から 1 μ_B /u.c.へと減少した。しかし、この Ir ドーパによる飽和磁化の減少は単純ではなく、100K での飽和磁化の値を Ir ドーパ量に対してプロットすると、図 9 に示すように、Ir ドーパ量に対し、飽和磁化の値が減衰振動していく挙動が見出された。また、このプロットから、飽和磁化 3 μ_B /u.c.の LSMO とおよそ 1 μ_B /u.c.の 10%Ir : LSMO の傾斜組成 up-grade および down-grade 膜をそれぞれ作製し、その磁気特性を調べたところ、面直磁気異方性であることは変わらないが、その飽和磁化の値は、それぞれ、2.5 μ_B /u.c.と 1.5 μ_B /u.c.であった。いずれの値も、0-10%Ir の LSMO 膜の飽和磁化の値から予想される単純な飽和磁化の平均値ではなく、はるかにそれを上回る値を示した。このことは、Ir 組成の異なる Ir:LSMO のミクロな領域の間には何らかの磁気的相互作用が存在し、単組成のものとは異なる磁気特性を示すようになったと考えられる。また、さらに興味深いのは、down-grade よりも up-grade 膜の方が、飽和磁化が大きくなることである。膜そのものは、本来は傾斜方向が逆転しただけではあるが、これら 2つの傾斜膜では基板からの応力効果が異なるはずで、それが異なる磁気特性を与えたものと推測された。

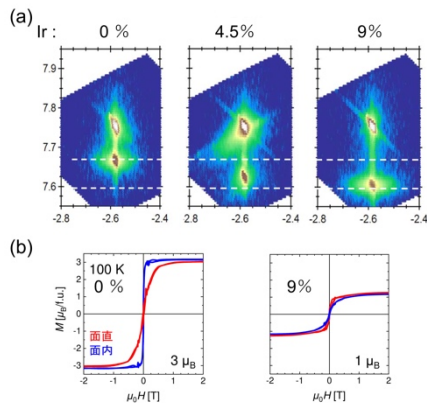


図8： LSMO および Ir : LSMO の単組成膜の(a) XRD マッピング、(b) M-H 曲線@100K

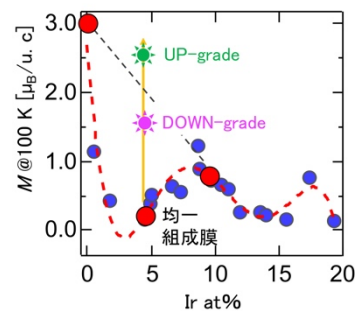


図9： LSMO および Ir : LSMO の単組成膜および傾斜組成膜の飽和磁化の Ir ドーパ量依存性

<引用文献>

- [1] Y. Matsumoto *et al*, *CrystEngComm*. Highlight Review article, **24**, 2359-2369 (2022).
- [2] S. Maruyama and Y. Matsumoto *et al*, *Rev. Sci. Instrum.*, **90**, 093901, (2019).
- [3] A. Ohtomo *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466-2468 (1998).
- [4] R. Tanaka and Y. Matsumoto *et al*, *CrystEngComm*. **17**, 3701-3707 (2015).
- [5] G. Farid *et al.*, *Mater. Res. Express*, **5**, 055044 (2018).
- [6] Z. Zhang *et al*, *Nano Lett.*, **19**, 8774-8779 (2019).
- [7] M. Nakamura *et al*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 074704 (2018).
- [8] B. J. Kirby *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 047203 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Yuta, Kaminaga Kenichi, Takahashi Ryota, Maruyama Shingo, Matsumoto Yuji	4. 巻 12
2. 論文標題 Impact of band-gap graded structures artificially implemented in Mg-ZnO epitaxial films on photoelectrochemical properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6458-6464
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2cy01178f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawahira Y., Harada R., Maruyama S., Koganezawa T., Yasui S., Itoh M., Matsumoto Y.	4. 巻 130
2. 論文標題 Epitaxial pillar-matrix nanocomposite thin films of Bi-Ti-Fe-O and CoFe ₂ O ₄ grown on SrTiO ₃ (110)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 084101-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0060610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Harada R., Kawahira Y., Ikeda T., Maruyama S., Matsumoto Y.	4. 巻 23
2. 論文標題 Sequential variation of super periodic structures emerged in Bi-layered perovskite pillar-matrix epitaxial nanocomposite films with spinel ferrites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 8404 ~ 8410
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CE00990G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsumoto Yuji, Maruyama Shingo, Kaminaga Kenichi	4. 巻 24
2. 論文標題 Compositionally graded crystals as a revived approach for new crystal engineering for the exploration of novel functionalities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2359 ~ 2369
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ce00041e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mizufune Koji, Naganuma Hiroshi, Maruyama Shingo, Matsumoto Yuji	4. 巻 2
2. 論文標題 Flux-Mediated Doping of Bi into (La,Sr)MnO ₃ Films Grown on NdGdO ₃ (110) Substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3658 ~ 3666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00718	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Konno Rio, Maruyama Shingo, Kosaka Takumu, Katoh Ryuzi, Takahashi Ryota, Kumigashira Hiroshi, Ichikuni Nobuyuki, Onishi Hiroshi, Matsumoto Yuji	4. 巻 33
2. 論文標題 Artificially Designed Compositionally Graded Sr-Doped NaTaO ₃ Single-Crystalline Thin Films and the Dynamics of Their Photoexcited Electron Hole Pairs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 226 ~ 233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 鈴木 貴太、神永 健一、丸山 伸伍、松本 祐司
2. 発表標題 傾斜組成CeドーブLiCoO ₂ エピタキシャル薄膜の作製
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 貴太、神永 健一、丸山 伸伍、松本 祐司
2. 発表標題 傾斜組成LiNi _x MnyCozO ₂ 薄膜作製に向けた LiNi _{0.67} Mn _{0.33} O ₂ エピタキシャル薄膜
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤湧太、丸山伸伍、神永健一、松本祐司
2. 発表標題 傾斜組成MgドーブZnO薄膜の光触媒活性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本祐司
2. 発表標題 「酸化物エピタキシー技術と新物質開発」
3. 学会等名 強敵秩序とその操作に関わる第11回夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 岳、神永 健一、永沼 博、丸山 伸伍、松本 祐司
2. 発表標題 傾斜組成Ru置換(La,Sr)MnO ₃ エピタキシャル薄膜の磁性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenichi Kaminaga, Hiroshi Naganuma, Kanta Suzuki, Shingo Maruyama and Yuji Matsumoto
2. 発表標題 Magnetization singularity in the composition of substitutional Ir atoms in LSMO epitaxial films
3. 学会等名 IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------