

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540346

研究課題名(和文)ペロブスカイト酸化物人工超格子の配向・積層制御と低温酸化還元

研究課題名(英文)Orientation/stack-control of artificial superlattices in perovskite oxides and their reduction/oxidation at low temperatures

研究代表者

市川 能也 (Ichikawa, Noriya)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：70365691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物に現れる多彩な物性の起源には遷移金属陽イオンの配列と価数が深く関わっている。ペロブスカイト酸化物の超格子構造の作成により遷移金属陽イオンの配列・価数を制御し、更に酸化還元反応により酸素配位を制御することで、新規な物性を示す酸化物材料の創製を行った。ペロブスカイト構造と共通の陽イオンネットワークを持つ前駆体酸化物の配向制御とその効果的な低温酸化による異常高原子価ペロブスカイト酸化物合成技術の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The origin of various attractive properties in transition metal oxides has its root in the alignment of transition metal cations and their valence states. In view of creating oxides with new physical properties, the alignment of transition metal cations is controlled by making superlattice structures of perovskite oxide and subsequent reduction/oxidation reactions were deployed to adjust the coordination of oxygen anions. The orientation of precursor oxide whose cation network is in common with perovskite structure was controlled and an effective reaction system was developed to obtain at low temperatures perovskite oxides with unusually high valence cations.

研究分野：遷移金属酸化物の合成と物性

キーワード：遷移金属酸化物 低温酸化・還元

1. 研究開始当初の背景

・酸化物人工超格子

自然界には存在しない酸化物ヘテロ界面における新しい電子状態が産み出す新しい物性が注目されている。特に組成式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造酸化物のヘテロ界面の研究が著しく発展している。

代表者は Bi ペロブスカイト酸化物を構成要素として (111) 方向に 1 分子層周期で積層した $[BiFeO_3]_1/[BiCrO_3]_1$ 超格子を合成した。単なる固相反応で平均として $Fe:Cr=1:1$ となるように合成した場合は B 位置に入る Fe と Cr の両イオンが整列せずランダムに分布して反強磁性体となる。ところが 1 分子層周期の (111) 人工超格子の場合には $Fe^{3+}-O-Cr^{3+}$ (d^5-O-d^3 電子配置) 結合が試料全体に渡って実現し、スピン間に強磁性的超交換相互作用が働くため $LaFeO_3/LaCrO_3$ 人工超格子で見られたように室温より高い温度で強磁性を示すことが期待される。強磁性的な相互作用に加えて Bi^{3+} の持つ偏向した $6s^2$ 非共有電子対から正負イオンの自発的変位による強誘電性も期待できる。すなわち強磁性と強誘電性を一つの物質が同時に持つ「multiferroic 特性」が $[BiFeO_3]_1/[BiCrO_3]_1$ 超格子において得られると考えたのである。SrTiO₃ (111) 基板表面の平坦化方法から開発し、実際に $[BiFeO_3]_1/[BiCrO_3]_1$ 超格子を作成して SQUID によって磁性測定を行った結果 300K で強磁性的な振る舞いが観測された。また走査プローブ顕微鏡による非線形誘電率特性測定により強誘電性も確認された。スピンを持つ遷移金属陽イオンの並び方を成長配向と積層周期で制御することは、新規な磁性体など将来応用可能な機能性材料の基礎となる可能性を持っている。

・低温還元・酸化法

ペロブスカイト構造の遷移金属酸化物は酸素のストイキオメトリーおよび B 位置陽イオンへの酸素イオンの配位によって性質が大きく変化する。非常に強力な還元力を持った金属水素化物粉末を用いて、400 °C 以下の低温で陽イオンの枠組みを変化させずに酸素を試料から抜き取ることで特異な陽イオン価数および酸素イオン配位を実現させ、新たな機能を開拓する研究がここ数年進められている (例えば無限層構造酸化物 $AFeO_2$ ($A=Sr, Ca$))。代表者のグループは低温還元法を薄膜試料に適用し Fe や Ni を含む無限層構造酸化物の単結晶薄膜が得られることを示した。還元反応に限らず、低温における酸化反応も応用することが可能であり、結果として新規な酸素配位とそれに付随する新規な陽イオン価数を起源とする新規物性の実現が期待できる

2. 研究の目的

主に酸化物超格子の成長する配向の制御により磁性を持つ陽イオンの配列方法を制御する。さらに低温で酸化還元反応を施し酸

素配位を制御することで遷移金属陽イオンの新規な配列・価数および酸素イオンの配位を物性の起源とする新しい磁性体を合成し将来の新規酸化物素子実現へ向けた基礎の確立を目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではペロブスカイト酸化物超格子の成長配向を制御することで磁性陽イオンの配列を制御する。さらに低温における酸化・還元反応により陽イオンのネットワークを維持したままで酸素配位のみを変化させる。得られた試料の結晶構造・価数状態・磁気特性・電気抵抗率を実験的に明らかにする。これにより磁性陽イオンの配列・価数および酸素イオンの配位に根ざした新規磁性材料を創出する。

低温還元方法としては固体還元剤 CaH_2 の粉末に試料を埋め込んで過熱することで実行する。低温酸化方法として液体酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム $NaClO$ に浸漬する方法およびオゾン含有酸素ガス気流に暴露する方法を使う。特にオゾン含有酸素ガスへの暴露方法の詳細な検討を行うことで新しい酸素配位および高原子価陽イオンを有する酸化物の合成を可能にする。

4. 研究成果

得られた成果を以下の通り示す。

(1) ブラウンミレライト構造を持つ反強磁性絶縁体 $SrCoO_{2.5}$ の薄膜試料をパルスレーザー蒸着法により合成した後、液体酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム $NaClO$ に室温で浸漬することにより強磁性金属を示す $SrCoO_3$ の薄膜試料が得られることを示した (Dalton Transactions に 2012 年に出版)。

(2) ブラウンミレライト構造の $CaFeO_{2.5}$ 薄膜をペロブスカイト構造の酸化物 $LaAlO_3$ がキャップする構造の試料を作成し、 CaH_2 を用いた低温還元反応を施した。 $LaAlO_3$ 薄膜の格子ひずみの有無に依存して $CaFeO_{2.5}$ から無限層構造 $CaFeO_2$ への変化が大きく影響を受けることを示した (Dalton Transactions に 2014 年に出版)。

(3) Fe^{3+} と Mn^{4+} が層状に秩序化した超格子構造を有するブラウンミレライト構造の酸化物 Ca_2FeMnO_5 の粉末試料を合成して 200 °C でオゾン含有酸素ガスに暴露することで陽イオンの骨格構造を維持したままで酸素導入することに成功し Ca_2FeMnO_6 の粉末試料を得ることができた。酸化前・酸化後の試料ともに走査型電子顕微鏡を用いた EELS 観察により Fe と Mn の各イオンの層状配列が確認された。これにより Fe^{3+}/Mn^{3+} の層状酸化物から Fe^{4+}/Mn^{4+} の高原子価イオンが層状に配列した酸化物となったことが示された。 Ca_2FeMnO_6 は 200K 以下で電荷不均化転移を示し、さらに低温の 90K 近傍でノンコリニアなフェリ磁性体となることを示した。(Journal of American Chemical Society

および Bulletin of the Chemical Society of Japan に 2015 年に出版)。

(4) $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ と単結晶基板の格子定数とのミスマッチを利用して $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ 薄膜試料の配向制御に成功した。さらにオゾン含有酸素ガスに暴露することにより単結晶薄膜として $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ を合成した。この酸化反応は粉末試料と同様に 200°C の低温で起こることから酸化の前後で積層方向は変わらず維持されていると考えられる。積層による異方性を反映して、電流を積層に平行に流した場合は垂直に流した場合に比べて電気抵抗率が一桁程度低い結果が得られた。

以上のように遷移金属陽イオンの配列・価数を制御し、さらに低温酸化還元反応により酸素配位を制御することで新規な酸化物材料が得られその詳細な物性が明らかになった。

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 6 件)

Y. Hosaka, N. Ichikawa, T. Saito, P. Manuel, D. Khalyavin, J.P. Attfield, and Y. Shimakawa, “Two-dimensional charge disproportionation of the unusual high valence state Fe^{4+} in a layered double perovskite,” Journal of the American Chemical Society, 査読有, (2015) (accepted), DOI: 10.1021/jacs.5b03712.

Y. Hosaka, N. Ichikawa, T. Saito, M. Haruta, K. Kimoto, H. Kurata, and Y. Shimakawa, “ $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$: A Layered Double Perovskite with Unusual High-Valence Fe^{4+} in a Layered Arrangement,” Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, vol. 88, pp.657–661 (2015).

N. Murakami, D. Kan, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, “Low-temperature reduction of brownmillerite $\text{CaFeO}_{2.5}$ in $\text{LaAlO}_3/\text{CaFeO}_{2.5}$ heterostructures made on SrTiO_3 ,” Dalton Transactions, 査読有, vol. 43, pp.14596–14599 (2014).

K. Matsumoto, D. Kan, N. Ichikawa, S. Hosokawa, H. Kageyama, and Y. Shimakawa, “Oxygen Incorporation into Infinite-layer Structure AFeO_2 ($\text{A} = \text{Sr}$ or Ca),” Chemistry Letters, 査読有, vol. 42, pp. 732–734 (2013).

Y. Kobayashi, Z. Li, K. Hirai, C. Tassel, F. Loyer, N. Ichikawa, N. Abe, T. Yamamoto, Y. Shimakawa, K. Yoshimura, M. Takano, O.J. Hernandez, and H. Kageyama, “Gas phase contributions to topochemical hydride reduction reactions,” Journal of Solid State Chemistry, 査読有, vol.

207, pp. 190–193 (2013).

N. Ichikawa, M. Iwanowska, M. Kawai, C. Calers, W. Paulus, and Y. Shimakawa, “Reduction and oxidation of $\text{SrCoO}_{2.5}$ thin films at low temperatures,” Dalton Transactions, 査読有, vol. 41, pp. 10507–10510 (2012).

[学会発表](計 12 件)

保坂祥輝, 市川能也, 齊藤高志, 水牧仁一郎, 治田充貴, 倉田博基, Pascal Manuel, Dimitry Khalyavin, J. Paul Attfield, 島川祐一, “新規ペロブスカイト層状物質の磁気構造と二次元電荷不均化,” 日本化学会第 95 春季年会(日本大学船橋キャンパス), 1F1-14, 2015/3/26.

保坂祥輝, 市川能也, 齊藤高志, 水牧仁一郎, 島川祐一, “ $\text{CaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ における異常高原子価鉄イオン Fe^{4+} の電荷不均化,” 日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学 東山キャンパス), 2F1-48, 2014/3/28.

保坂祥輝, 市川能也, 齊藤高志, 水牧仁一郎, 治田充貴, 倉田博基, Pascal Manuel, Dimitry Khalyavin, J. Paul Attfield, 島川祐一, “異常高原子価イオンを含んだ層状ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ の結晶構造および磁気構造,” 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(鹿児島大学郡元キャンパス), 1A06, 2014/9/9.

市川能也, 島川祐一, “ $\text{Ca}_2\text{FeGaO}_5$ ブラウンミレライト薄膜の低温酸化,” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会(青山学院大学), 18p-E8-10, 2014/3/18.

Noriya Ichikawa, “Reduction and oxidation of 3d transition metal oxide thin films at low temperatures,” Oxide Thin Films for Advanced Energy and Information Applications - Materials Chemistry of Thin Film Oxides -, (招待講演), 2014/7/15.

Noriya Ichikawa, “Low-temperature oxidation and reduction in transition metal oxide thin films,” ICR-International Workshop on Novel Functional Oxides, (招待講演), 2014/7/9.

保坂祥輝, 市川能也, 齊藤高志, 島川祐一, “異常高原子価イオンを含んだ層状ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ の合成,” 日本化学会第 93 春季年会(立命館大学びわこ・くさつキャンパス), 1B3-49, 2013/3/22.

市川能也, 保坂祥輝, 齊藤高志, 島川祐一, 水牧仁一郎, 治田充貴, 倉田博基, “低温酸化による層状ダブルペロブスカイト酸化物の合成,” 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会(同志社大学), 16a-D3-1, 2013/9/16.

市川能也, 島川祐一, “ダブルブラウンミ
レライト酸化物薄膜の合成と構造評価,”
第 60 回応用物理学会春季学術講演会(神
奈川工科大学), 29p-F2-11, 2013/3/29.

山田まりな, 齊藤高志, 市川能也, 島川
祐一, “異常高原子価イオンを含む酸素
欠損ペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeGaO}_x$ の合
成,” 日本化学会第 93 春季年会, 1B3-48,
2013/3/22.

Noriya Ichikawa, “Topotactic control of
oxygen concentrations at low
temperatures in perovskite oxide thin
films,” Edinburgh-Pacific Partnership
of Excellence in New Energy
Technologies (EPENET) Japan
Showcase & Workshop, (招待講演),
2013/3/5.

市川能也, 島川祐一, “無限層構造
 LaNiO_2 薄膜への A サイト置換ドーピン
グ,” 第 73 回応用物理学会学術講演会(愛
媛大学), 12p-C13-13, 2012/9/12.

〔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〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 能也 (ICHIKAWA, Noriya)

京都大学化学研究所・助教

研究者番号: 70365691