

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24245035

研究課題名(和文)光化学活性を有する超構造磁性酸化物の創製

研究課題名(英文) Synthesis of photochemically active metal oxides having magnetic superstructures

研究代表者

大友 明(OHTOMO, Akira)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10344722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,800,000円

研究成果の概要(和文)：異なる遷移金属原子が高い秩序度をもって配列したダブルペロブスカイト型酸化物を合成し、磁気秩序の基底状態を明らかにした。また、遷移金属酸化物混晶のエピタキシャル薄膜からなる光電極を作製し、金属間の電荷移動に起因する可視光応答型水分解反応を実証した。さらに、リチウムを含むTi化合物を合成し、電気化学ドーピングの手法を用いて可逆的な超伝導-絶縁体転移を実現した。これらの研究は、いずれも酸化物エレクトロニクスの研究に新しい知見をもたらすものであり、金属酸化物特有の電子構造に基づく機能性材料の開発につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesis of four new double-perovskite oxides, each of which exhibits high degree of order in the arrangements of different transition-metal atoms, to reveal their ground-state magnetic order. Also, photoanodes consisting of epitaxial films of transition-metal oxide solid-solutions have been developed to demonstrate visible-light water oxidation enhanced via metal-to-metal charge-transfers. Moreover, using electrochemical Li-ion doping technique, we have realized reversible superconductor-insulator transition in a Li-containing titanate. These studies can be recognized to bring new trend in the framework of "oxide electronics", and further development of functional oxide materials owing to their characteristic electronic structures is expected.

研究分野：固体化学

キーワード：磁性材料 光化学機能 超構造薄膜 電気・磁気デバイス 元素戦略

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物では、バルク結晶で自然に形成される低次元構造から薄膜で人工的に形成される超格子構造まで、多様な原子の配列構造を実現できる。異なる遷移金属上の電荷やスピンは、こうした原子の配列構造に伴って多様な相互作用を示す。それらの相互作用を理解し物質設計に役立てることは、これまで知られていなかった物性の開拓につながる。実際に、高温超伝導銅酸化物や巨大磁気抵抗マンガン酸化物は最初の発見以来、こうした研究を通じて高機能化が図られてきた有用な電子材料である。

研究代表者の研究グループは、本研究を開始する前年にダブルペロブスカイト型構造を有する磁性酸化物の薄膜合成法を開発することに成功し、3種類の新物質で磁氣的相互作用を明らかにしてきた。ダブルペロブスカイト型構造は、2つの異なる遷移金属原子が岩塩型構造の配列様式を有する。その原子配列に起因する磁気(スピン)秩序の基底状態が巨視的な磁化特性に現れる。一方、光励起状態では電子遷移の選択則が重要になり、巧い組み合わせにすると、遷移金属間の電荷移動を利用した「可視光応答型」光電極材料の開発につながる感触を得ていた。当グループ独自の超構造薄膜技術を鍵として、これまで異なる分野で議論されてきた遷移金属酸化物の磁性と光化学を融合して研究を進めることは意義深いと考え、本研究を提案した。

2. 研究の目的

本研究では、原子の配列構造に伴う遷移金属間の電荷・スピン・軌道の相互作用を調べ、それらに起因する輸送特性、磁性、光学特性の相関を明らかにすることを目的とした。具体的な目標は次の通りである。

(1) 究極のグリーンテクノロジーとして期待されている光化学反応を利用した太陽光エネルギー変換技術のうち、二酸化チタン光触媒に代表される、水の光分解反応は特に注目されている。これまで広く検討されなかった周期表の6族以降の遷移金属酸化物で可視光応答型の光触媒反応を実現する。

(2) 我々が最近見出した超構造薄膜の合成技術を類縁の酸化物に適用し、新たな磁氣的秩序と電子構造を作り出すことによって、新奇な磁性材料、ならびに可視光に対して光化学的に高活性な物質を創製する。

(3) 電気化学ドーピングの手法を用いて、超伝導や光電変換材料としての有用性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 薄膜合成と結晶構造評価

パルスレーザー堆積法を用いて超構造薄膜試料の合成を行った。超高真空中の原料ターゲット

を紫外レーザーでアブレーションすることで、単結晶基板上に薄膜を成長する手法である。六方晶のコランダム型構造やイルメナイト型構造の薄膜を成長する場合にはサファイアを、ダブルペロブスカイト型構造の薄膜を成長する場合にはチタン酸ストロンチウム等の単結晶基板を用いた。リチウムを含むTi化合物を合成には、アルミ酸マグネシウムの単結晶基板を用いた。SPring-8の放射光光源を用いたX線回折によりダブルペロブスカイト型構造の原子配列構造の規則性を評価した。

(2) 電荷・スピン状態の評価

高エネルギー加速器研究機構の放射光光源を用いた光電子分光法とX線吸収分光法により遷移金属の電子状態を評価した。光電子分光では価電子準位の情報が、X線吸収分光では伝導準位の情報が得られ、両者を併せると各構成元素の価数や電子準位のエネルギーに関する情報が得られる。さらに磁気円二色性分光法により、元素選択的にスピンモーメントの評価を行った。また、超伝導量子干渉計を用いて、巨視的な磁化特性の評価を行った。

(3) 光電極特性の評価

電解液中で薄膜状の電極構造に単色光を照射し、電位を走査することで水分解反応における酸素生成の効率を系統的に評価した。なお、対極の白金上で水素生成が起こるように光電極と対極を電気的に接続したセル構造を採用した。

(4) 電気化学ドーピングと電気特性評価

Liイオン二次電池の構造を採用することで、薄膜試料に電気化学的にドーピングする手法を開発し、低温における電気特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 酸化鉄(III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を主成分とする固溶体のエピタキシャル薄膜を合成し、水分解反応の光アノード特性を系統的に調べた。酸化クロム(III) (Cr_2O_3) との固溶体では、図1に示す通り、組成に応じて可視光から赤外にかけて光電流が確認された。これは粉末状の試料で報告されているバンドギャップ(E_g)の組成依存性からは予想できない結果である。光電子分光とX線吸収スペクトルを解析した結果、モット絶縁体 Cr_2O_3 の価電子帯準位とバンド絶縁体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の伝導帯準位の間で、最低エネルギーの光学遷移が生じることが明らかになった。 Cr_2O_3 の組成が25%のとき、純粋な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べてエネルギー変換効率が2倍になった。このような異種金属間の電荷移動に起因するバンドギャップの狭帯化はイルメナイト型構造の $M'M''\text{O}_3$ (M' と M'' は異なる遷移金属原子) でも確認できた。

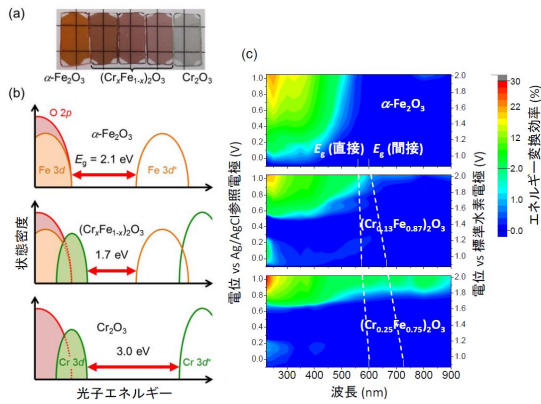


図1. 可視光応答型光触媒. (a) 固溶体薄膜試料の写真. (b) バンド構造の模式図. (c) 光アノード (酸素生成電極) 特性におけるエネルギー変換効率のマッピング.

(2) 8族のFeとRuを成分とするダブルペロブスカイト型酸化物 La_2MFeO_6 ($M = \text{Ti, Mn}$) と Sr_2MRuO_6 ($M = \text{Ti, Co}$) のエピタキシャル薄膜の合成に成功した. 紙面の都合上, 結晶構造評価と X 線磁気円二色性分光の結果について1例ずつ述べ, 磁化特性等の詳細は割愛する.

結晶構造評価: 図2(a)に $\text{Sr}_2\text{TiRuO}_6$ 薄膜の対象反射ピークのプロットを示す. ダブルペロブスカイト構造に起因する(111)超格子回折に加えて, 高角度側の(333)と(555)超格子回折も十分な強度を持って観測されており, 薄膜が高いTi/Ru秩序度を保持していることが

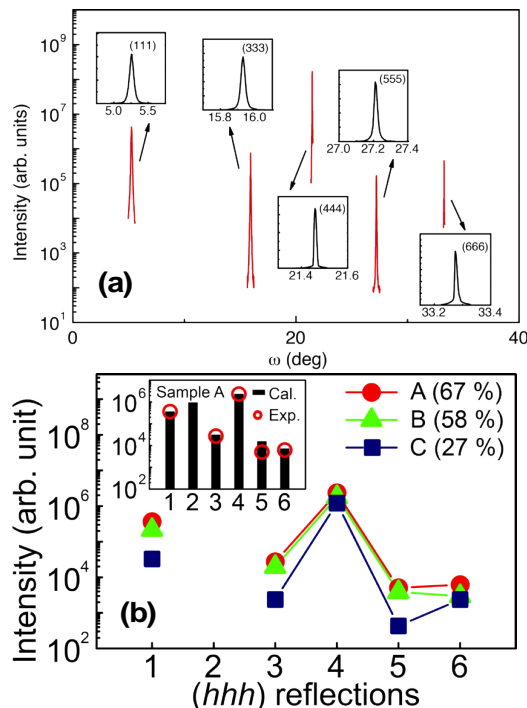


図2. 放射光 X 線回折による構造解析. (a) $\text{Sr}_2\text{TiRuO}_6$ 薄膜の対称反射強度. (b) $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 薄膜の(a) Mn 2p および(b) Fe 2p XMCD スペクトル.

分かった. これら観測されたピークからバックグラウンドを差し引くことで得られた各ピークの強度プロットを図2(b)に示す. 超格子回折強度が大きいほど Ti/Ru 秩序度が高い. 一方で, ペロブスカイト構造に起因する(444), (666) 回折の強度は試料間で差が見られていない. これらのピーク強度から Ti/Ru 秩序度を見積もるために, 構造シミュレーションを行った. その結果を図2(b)の挿入図に示す. 計算結果は実験データを良く再現し, その Ti/Ru 秩序度は最大で 67%であった. これは[111]方向に交互積層した Ti 層と Ru 層の各イオンの 1/6 が, お互いに入れ替わっている程度に相当する.

X 線磁気円二色性分光: Mn/Fe 秩序度を変えた 2 種類の $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 薄膜に対して 10 K で測定した結果を図3に示す. 磁化測定から, 秩序度が高い薄膜に比べて秩序度が低い薄膜の飽和磁化が大きいという結果が得られた. Mn 2p のスペクトルでは両試料ともに典型的な Mn^{3+} のスペクトルが得られた. Fe 2p のスペクトルもその形状自体は典型的な Fe^{3+} のスペクトルである. しかし, L3 吸収端で正のシグナルが得られており, このことは Fe 3d のスピンの反平行であることを示している. Mn^{3+} (d^4) に対して 3d 電子数が多い Fe^{3+} (d^5) サイトで, スピンと磁場が反平行となることは, 単純な相互作用では説明できない. 秩序度が低い薄膜の飽和磁化が大きいことから, 無秩序部分で $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ に由来する強磁性が発現しているものと考えられる. この Mn 3d スピンと秩序部分の Mn 3d スピンとが強磁性的に相互作用し, 秩序部分の Fe 3d スピンは Mn 3d スピンと反強磁性的に相互作用しているものと考えられる. その結果, Fe 3d スピンと磁場が反平行になると結論付けられた.

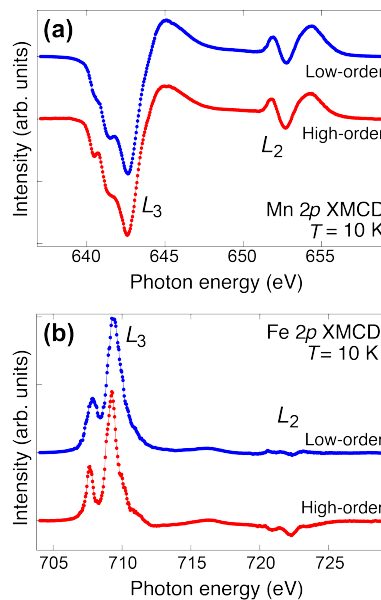


図3. $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ 薄膜の磁気円二色性(a) Mn 2p および(b) Fe 2p XMCD スペクトル.

(3) Liを含むTi酸化物を負極とするLiイオン二次電池の構造を採用することで、超伝導-絶縁体状態間の制御を実現した。薄膜結晶中へのLiイオンの挿入と脱離に伴って、超伝導状態と絶縁体状態が繰り返し切替わることを明らかにした(図4)。

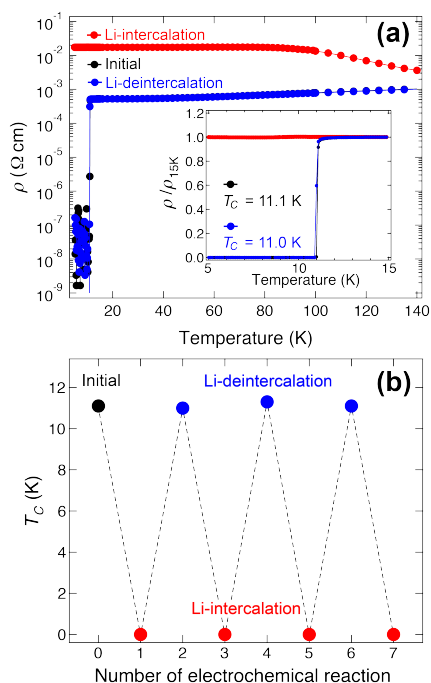


図4 .電気化学ドーピングによる超伝導 - 絶縁体状態間の制御 . (a) 抵抗率の温度依存性 . (b) 超伝導転移温度の遷移 .

以上の研究成果は、いずれも酸化物エレクトロニクスの研究に新しい知見をもたらすものであり、金属酸化物特有の電子構造に基づく機能性材料の開発につながると期待される。

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10件)

K. Yoshimatsu, T. Suzuki, N. Tsuchimine, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Oshima, A. Ohtomo, “Direct growth of metallic TiH_2 thin films by pulsed laser deposition”, *Appl. Phys. Express*, **8**, 135801-1-4 (2015) 査読有 DOI: 10.7567/APEX.8.035801.

K. Yoshimatsu, K. Nogami, K. Watarai, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, T. Oshima, A. Ohtomo, “Synthesis and magnetic properties of double-perovskite oxide $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ thin films”, *Phys. Rev. B*, **91**, 054421-1-6 (2015) 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.91.054421.

K. Nogami, K. Yoshimatsu, H. Mashiko, E. Sakai, H. Kumigashira, O. Sakata, T. Oshima,

A. Ohtomo, “Epitaxial synthesis and electronic properties of double-perovskite $\text{Sr}_2\text{TiRuO}_6$ films”, *Appl. Phys. Express*, **6**, 105502-1-4 (2013) 査読有 DOI: 10.7567/APEX.6.105502.

A. Ohtomo, S. Chakraverty, H. Mashiko, T. Oshima, M. Kawasaki, “Spontaneous atomic ordering and magnetism in epitaxially stabilized double perovskites”, *J. Mater. Res.*, **28**, 689-695 (2013) 査読有 DOI <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2012.438>.

H. Mashiko, T. Oshima, A. Ohtomo, “Epitaxial structures of band-gap-engineered $\alpha\text{-(Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) films grown on *c*-plane sapphire”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 11PG11-1-5 (2012) 査読有 DOI: 10.1143/JJAP.51.11PG11.

[学会発表](計44件)

A. Ohtomo, Epitaxial growth and interface properties of oxide heterostructures for renewable energy devices (invited), International Workshop Functionality of Oxide Interfaces, 2014.3.10-14, Irsee, Germany.

A. Ohtomo, Interface engineering of transition-metal oxides for energy technologies (invited), 2013 Material Research Society Spring Meeting, 2013.4.1-5, San Francisco, USA.

A. Ohtomo, Spontaneous atomic ordering and magnetism in epitaxially stabilized double-perovskites (invited), 2012 Material Research Society Spring Meeting, 2012.4.10-14, San Francisco, USA.

[図書](計3件)

大友 明 他, (株)エヌ・ティー・エス, 次世代結晶性半導体におけるナノ成膜ダイナミクスと界面量子効果の二次元伝導, 2013, 500 (pp.231-239).

[産業財産権]

○出願状況(計2件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apc.titech.ac.jp/~aohtomo/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大友 明 (OHTOMO, Akira)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 1 0 3 4 4 7 2 2

(3) 連携研究者

組頭 広志 (KUMIGASHIRA, Hiroshi)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号: 0 0 3 4 5 0 9 2

藤森 淳 (FUJIMORI, Jun)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：10209108

大島 孝仁 (OSHIMA, Takayoshi)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：60583151

(4) 研究協力者

吉松 公平 (YOSHIMATSU, Kohei)