

令和元年5月29日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05737

研究課題名(和文)還元性エピタキシーに基づく低価数Nb化合物の電子物性解明

研究課題名(英文) Investigation on physical properties of Nb compounds with low valence states by using reductive epitaxy

研究代表者

岡 大地 (Oka, Daichi)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：20756514

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ニオブ化合物はイオン価数に応じて多様な物性を示すが、準安定な酸化状態を制御するのは難しい。本研究では単結晶基板をテンプレートとして単結晶性薄膜を合成するエピタキシー技術を用い、精密に価数が制御された高品質ニオブ酸化物および類縁体の特性を明らかにした。ニオブが1つの伝導電子を持つ価数状態にある酸化物は、金属並みに高い電気伝導性にくわえて可視光吸収性を示した。電気伝導性はイオン価数だけでなく結晶構造にも大きく依存し、歪みを小さくするとより高くなる傾向を示した。この酸化物に窒素を導入して伝導電子数を減らしていくと、電子が局在した絶縁状態に近づくとともに、可視光の吸収効率が上昇した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、ニオブ酸化物やニオブ酸窒化物などの材料は光触媒や光電極として優れた特性を示す光学材料として注目を集めている。本研究ではこれまで合成上の難しさから系統的な調査が乏しかったイオン価数や結晶構造の変化に注目し、電気特性および光学特性を決定づける要因を明らかにした。ニオブの柔軟な価数に応じて電気伝導性は金属的電動から絶縁体的な状態まで大きく変化する一方、可視光吸収係数は特定の組成において高くなることが分かった。これは、単純な金属材料や半導体材料とは異なり、電子間相互作用が顕著なためである。本研究で得られた知見は、高性能なニオブベースの光学材料を設計するための指針になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Niobium compounds show varieties of physical properties depending on valence state. However, control of metastable oxidation state is difficult. In this study, we investigated physical properties of high-quality thin films of niobium oxides and relatives of which valence states were accurately controlled via epitaxy technique using single crystal substrates as templates. Oxides with single conducting electron per niobium ion showed high electrical conductivity comparable to those of metals as well as visible light absorption. Electrical conductivity depended not only valence state but also crystal structure, and was enhanced by suppression of distortion. By doping nitrogen which works as electron acceptor, the oxides gradually transited to insulators in which electrons are localized and showed stronger visible light absorption.

研究分野：無機化学

キーワード：ニオブ 酸化物 酸窒化物 エピタキシャル薄膜 電気輸送特性 バンドエンジニアリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ニオブは多様な価数状態をとる元素であり、4d 軌道を占める電子数を柔軟に制御することができる。電子数に応じて物理特性が変化するため、特に低価数で 4d 軌道に電子を持つニオブ化合物の電気特性は広く興味を持たれ、研究されてきた。しかし、通常の固相反応法ではニオブの価数の精密な制御は難しい。申請者はこの課題の解決策として、還元条件下におけるニオブ化合物のエピタキシャル合成に取り組んできた。エピタキシーは、単結晶基板をテンプレートとして目的物質の薄膜を合成する手法で、単結晶性の高品質試料を得ることができる。たとえば、ペロブスカイト型 SrNbO_3 は 4d 電子を 1 つ持つ準安定化合物であるが、申請者はエピタキシーを活用することでその高品質試料の合成に成功した[1]。得られた薄膜を用いた正確な電気輸送特性評価の結果、 SrNbO_3 は極めて高い電気伝導性を示すことが明らかになった。

2. 研究の目的

本研究では低価数ニオブ化合物およびその類縁体化合物を高品質なエピタキシャル薄膜として合成し、正確な評価を通して物理特性を明らかにすることを目的とした。特に、ペロブスカイト型 SrNbO_3 が高い電気伝導性を示したことから、Sr サイトや O サイトの化学組成や結晶構造に対する電気輸送特性の変化を調査した。くわえて、Nb 化合物は可視光吸収を示すことから光学材料としても注目されている。そのため、バンドギャップの化学組成依存性の解明を目指した。

3. 研究の方法

低価数ニオブ化合物エピタキシャル薄膜の合成にはパルスレーザー堆積法を用いた。Sr サイトを Ba で置換したペロブスカイト型 BaNbO_3 、O サイトの一部を窒素で置換した $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ 、層状構造が期待される Sr_2NbO_4 およびその類縁組成を対象の化学組成とした。得られた薄膜をホールバー型に成型することで、電子濃度や移動度といった詳細な電気輸送特性と、抵抗率の温度・磁場への依存性を評価した。また、室温の光学吸収測定によりバンド構造を調査した。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト型 BaNbO_3

SrNbO_3 の Sr サイトを Ba で置換したニオブ化合物のエピタキシャル薄膜を合成した。イオン半径の大きな Ba の導入により格子歪みが緩和され、より高い電気伝導性を示すことが期待される。 $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の組成を持つ酸化物焼結体を出発材料として、還元雰囲気中でペロブスカイト型 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ の単結晶基板上に薄膜合成を行ったところ、ペロブスカイト型 BaNbO_3 のエピタキシャル薄膜が得られた。 SrNbO_3 では低温でキャリア濃度の低下が見られたのに対し、 BaNbO_3 薄膜は理論値とほぼ同等のキャリア濃度を示した。これは格子歪みが緩和された結果であると考えられる。一方、移動度の値は SrNbO_3 に対して低下した。原因として、基板材料との格子不整合度が大きく、結晶に乱れが生じたことが考えられる。

そこで、基板材料の検討も行った。 $(\text{Sr},\text{Ba})\text{SnO}_3$ は BaNbO_3 と同様に格子定数の大きな化合物であるが、加熱処理によって高品質なエピタキシャル薄膜が合成できることが知られている[2]。本研究では簡便かつ高品質な薄膜が得られるスパインコート法により $(\text{Sr},\text{Ba})\text{SnO}_3$ バッファ層を SrTiO_3 単結晶基板上に合成した。原料となる溶液の混合比と、条件最適化によって既報よりも高品質な $(\text{Sr},\text{Ba})\text{SnO}_3$ エピタキシャル薄膜が得られた。この薄膜をバッファ層として BaNbO_3 を合成したところ結晶性の著しい向上が見られた。本成果は物性調査に加えて、高品質な Nb 化合物の合成法を確立した点で意義がある。

(2) ペロブスカイト型 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$

SrNbO_3 の O サイトの一部を N で置換した一連の $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) エピタキシャル薄膜をペロブスカイト型 KTaO_3 単結晶基板上に合成し、物理特性を評価した。酸素と窒素を含む化合物は酸窒化物と呼ばれ、近年、機能性材料として注目を集めている。エピタキシャル合成技術は開発段階にあるため、まずは目的の化合物が合成できるかを調査した。本研究では合成に窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を採用した[3]。プラズマソースの出力を制御することにより薄膜中の窒素含有量を制御することに成功した。また、得られた試料はいずれもペロブスカイト型構造の単結晶性薄膜であることが X 線回折によって

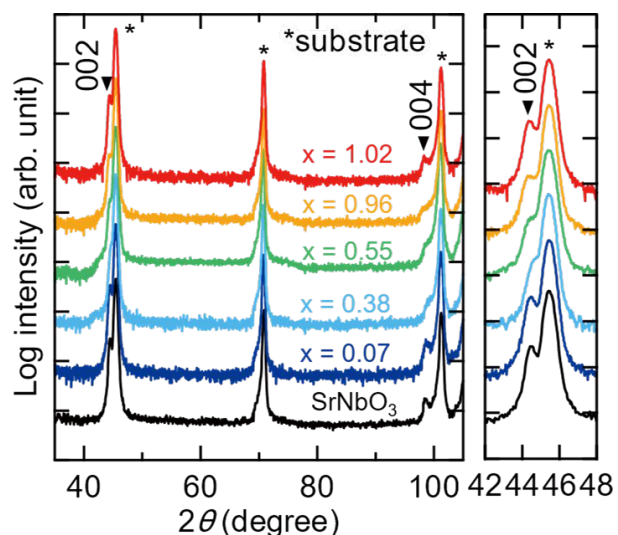


図 1. 窒素量 x が異なる $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ エピタキシャル薄膜の X 線回折パターン。

確かめられた(図 1)。くわえて、X 線光電子分光測定により、窒素が格子間ではなく格子中に取り込まれていることも確認した。

一連の $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) エピタキシャル薄膜の電気輸送特性を評価した。窒素を導入するにつれてキャリア濃度、移動度ともに低下していき、抵抗率が上昇した(図 2)。キャリア濃度の低下はアクセプターである窒素の導入に伴い、ニオブの価数が変化して 4d 電子数が減少したことを示している。一方、移動度の低下は窒素が酸素サイトをランダムに占めることによるポテンシャルの乱れによるものであると考えられる。実際、低温において巨大磁気抵抗効果が観察され、不規則ポテンシャルによりアンダーソン局在が生じていることが示唆された。

室温で可視光領域の光学吸収スペクトルを測定した。一般に、酸化物に窒素を導入すると、価電子帯の上端に窒素の 2p 軌道由来のバンドが形成されるため、バンドギャップが小さくなる傾向がある。しかし、 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜は窒素の導入に伴いわずかにバンドギャップが上昇する傾向を示した。これは窒素導入に伴う 4d 電子数の減少により電子相関効果が小さくなり、価電子帯と伝導帯のバンド端がそれぞれバンドギャップを大きくする方向にシフトしたためであると考えられる。このような酸窒化物におけるノンリジッドバンド的なバンドの変化を明らかにしたのは本研究が初めてであり、高効率な可視光の吸収と高い電子移動度を両立して高効率な光電変換材料を開発する指針となると期待される。

(3) d^1 電子系層状ペロブスカイト化合物

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 はカチオンの組成比を 1:1 から変化させて $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ とすると、ペロブスカイト型の部分構造を保って層状構造を形成することが知られている。層状物質では 2 次元的な電子伝導が期待され、超伝導性などの特異な物性発現の可能性がある。そこで、これまでに合成例のない Sr_2NbO_4 エピタキシャル薄膜の合成を試みた。しかしながら、Sr と Nb のイオン半径が近いために単純なペロブスカイト構造の結晶が形成されてしまった。そこで、同じ d^1 電子系である Sr_2VO_4 と $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の合成に取り組んだ。Nb 系化合物と同様に還元条件下でのパルスレーザー堆積法により層構造が基板表面と平行になる c 軸配向のエピタキシャル薄膜の合成に初めて成功した。くわえて、基板材料の格子定数を変化させることで層間距離を制御できることが分かった。

得られた薄膜の電気伝導率の温度依存性を測定したところ、 Sr_2VO_4 の方が $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ よりも高い抵抗率を示した。これは、伝導層の厚さが小さい Sr_2VO_4 では電子相関によりフェルミエネルギー近傍にモットギャップが形成されるためであり、バルクでの報告と矛盾しない。さらに、層間距離を大きくすると、どちらの組成においても電気抵抗率が上昇した。電気抵抗率の温度依存性から弱局在効果の発現が示されたことから、より 2 次元的な電気伝導が実現し、局在化が進行したことが分かった。これは、層間距離を小さくすると金属性が向上し、超伝導転移温度が上昇する d^0 電子系銅酸化物とは逆の傾向にあり、電子相関の強い d^1 系においてもアンダーソン局在理論における次元性と電気伝導性の関係を適用できる可能性があることを示唆している。

<引用文献>

- [1] D. Oka, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura, and T. Hasegawa, Phys. Rev. B **92**, 205102 (2015).
- [2] R. Wei, X. Tang, L. Hu, X. Luo, J. Yang, W. Song, J. Dai, X. Zhu, and Y. Sun, ACS Appl. Energy Mater. **1**, 1585 (2018).
- [3] D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii, H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikuhara, and T. Hasegawa, Sci. Rep. **4**, 4987 (2015).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Daichi Oka, Yasushi Hirose, Masanori Kaneko, Shoichiro Nakao, Tomoteru Fukumura,

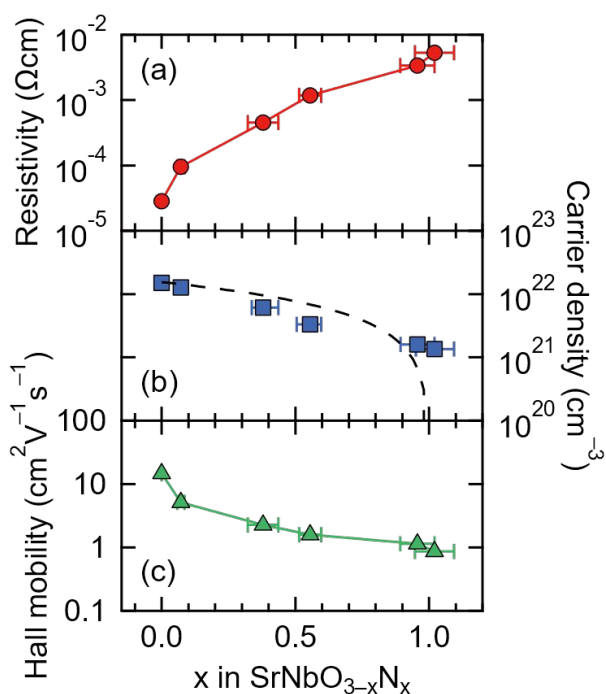


図 2. $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ エピタキシャル薄膜の (a) 電気抵抗率、(b) キャリア濃度、(c) 移動度の窒素量 x 依存性

Koichi Yamashita, and Tetsuya Hasegawa, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有, 10, 35008–35015 (2018).

DOI: 10.1021/acsami.8b08577

〔学会発表〕(計3件)

Shintaro Fukuda, Daichi Oka and Tomoteru Fukumura, International Conference on Solid State Devices and Materials, 査読有, Sendai, September 19–22 (2017).

福田慎太郎、岡大地、福村知昭、第65回応用物理学会春季学術講演会、査読無、早稲田大学、3月17–20日(2018).

徳永凌祐、岡大地、福田慎太郎、福村知昭、第66回応用物理学会春季学術講演会、査読無、東京工業大学、3月9–12日(2019).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 福田 慎太郎

ローマ字氏名: Shintaro Fukuda

研究協力者氏名: 徳永 凌祐

ローマ字氏名: Ryosuke Tokunaga

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。