

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13665

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物ドメイン境界での酸化物イオンダイナミクスと機能

研究課題名(英文) oxygen dynamics in transition metal oxides and functional properties

研究代表者

菅 大介 (Daiuske, Kan)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：40378881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、遷移金属酸化物中の酸化物イオンダイナミクス(酸化物イオンの動き)に関連する諸物性に着目し、ダイナミクスの理解および機能開発を行った。得られた主な研究成果は次の2つである。(1)ヘテロ界面における構造ミスマッチを利用することで、酸化物中の酸素(欠損)規則配列を変調さらには制御できることを明らかにした。(2)酸化物における酸化還元反応は局所的に進行することを明らかにし、さらに反応に伴う酸化物イオン吸収および放出が優先的に起こる局所領域の特性に成功した。また電界で酸化還元反応を誘起することで、伝導性を変調可能であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we pay attention to oxygen dynamics in transition metal oxides and explore functional properties. Main results are as follows. (i) We found that interfacial structural mismatch significantly influence the arrangements of oxygen vacancies in transition metal oxides, indicating that heterostructuring oxides are a useful way in controlling the oxygen vacancy arrangements. (ii) We also show that redox reactions in oxygen deficient iron oxides proceeds spatially inhomogeneously and that the oxygen ions are preferably incorporated at specific local regions. Furthermore, we show that the local conduction can be reversibly controlled by electric-field-induced redox reactions, highlighting the significance of the nanoscale oxygen dynamics in redox reactions in oxide thin films.

研究分野：固体化学、材料科学

キーワード：酸化物ヘテロ構造 酸化物イオン ダイナミクス 酸素欠損型ペロブスカイト酸化物

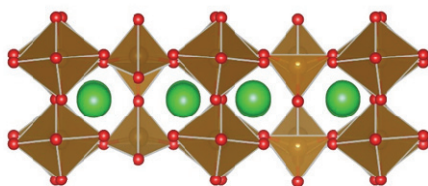
1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物はその酸素(欠損)量に依存した多彩な構造および機能特性を示す。特に、ナノ薄膜化した酸化物において、酸素欠損量が機能特性に与える影響はバルク試料におけるそれとは異なる場合がある。例えば、酸素欠損型ペロブスカイト酸化物においては、薄膜化することで、中低温領域での酸化物イオン拡散がみられることが知られている(例えば、H. Jeen et al, Nat. Mater. 12, 1057 (2013))。これらのことは、ナノスケール領域において、酸素・放出を伴った酸化物イオンダイナミクスはバルク試料とは大きく異なることを示しており、その理解は非常に重要であると言える。また、ナノ薄膜試料や人工ヘテロ界面などのナノスケール領域における酸化物イオンダイナミクスを制御することができれば、酸化物の新機能の開発につながると期待できる。

2. 研究の目的

酸化物が有する酸素欠損の量や配列が、機能特性に大きな影響を与えることは古くから知られてきた。酸化物中に形成された酸素欠損は、酸化物イオンの移動(ダイナミクス)も誘起するようになる。特にナノスケール領域における酸化物イオンダイナミクスは、近年見出されている抵抗スイッチング現象や中低温領域における酸化物イオン拡散にも関連していると考えられている。しかしながら、ナノスケール領域における酸化物イオンの振舞いはそれほどわかっていない。本課題では、規則配列した酸素欠損を有するブラウンミレライト鉄酸化物(図1)を構成要素とする人工ヘテロ構造を対象として、その酸化物イオンダイナミクスを理解し、さらには制御することを本研究の主たる目的とした。

SrFeO_{2.5} (ブラウンミレライト構造)



SrFeO₃ (ペロブスカイト構造)

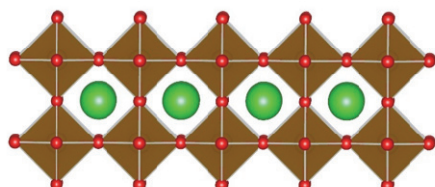


図1: ブラウンミレライト構造とペロブスカイト構造

3. 研究の方法

ヘテロ構造試料は、パルスレーザー堆積法によってブラウンミレライト鉄酸化物 SrFeO_{2.5} をエピタキシャル成長させることで作製した。本研究では(1)ヘテロ界面で安定化される特異な酸素欠損配列における酸化物イオンダイナミクスと(2)SrFeO_{2.5} 薄膜の酸化還元に伴う酸化物イオンダイナミクスに着目した。(1)に関しては、酸素欠損の規則配列を有するペロブスカイト構造をみなすことのできる SrFeO_{2.5} と酸素欠損のないペロブスカイト構造酸化物である DyScO₃ とでヘテロ界面を構築することで、SrFeO_{2.5} における酸素欠損の規則配列を変調し、これによって誘起される酸化物イオンダイナミクスを輸送特性評価から検出することを試みた。(2)に関しては、SrFeO_{2.5} は絶縁体であるが、酸素量が 2.5 から 3 まで変化する(欠損量が 0.5 から 0 へと減少することに対応)とともに、電気抵抗率は減少し、酸素欠損のない SrFeO₃ では金属伝導を示すことに着目した。SrFeO_{2.5} 薄膜を大気中で様々な温度で酸化し、それに伴う電気伝導特性の変化を局所プローブ顕微鏡(原子間力顕微鏡 AFM を用いた電流マッピング)で検出した。薄膜中の電気抵抗の空間分布を評価することで、薄膜中における酸化反応に伴う酸化物イオンダイナミクスに関して知見が得られると期待できる。また AFM の感知レバーを通して薄膜試料に電圧を局所的に印加することで、酸化物イオンの移動もしくはその分布を制御できる可能性もある。つまり、AFM を用いることで、酸素ダイナミクスに関する知見が得られるだけでなく、電圧印加による酸化物イオンのダイナミクスを変調もしくは制御も期待できる。

4. 研究成果

(1) SrFeO_{2.5}/DyScO₃ (SF025/DSO) ヘテロ界面における酸素欠損配列の変調とそれが酸化物イオンダイナミクスに与える影響

パルスレーザー堆積法で DSO 基板上に SF025 薄膜(膜厚 20nm) をエピタキシャル成長させ、SF025/DSO ヘテロ界面を作製した。走査型透過電子顕微鏡における断面観察から、SF025 薄膜領域で見られた周期構造が、薄膜/基板界面領域(厚さは約 2nm)では消失していることを見出した。これは、SF025 と DSO との間の構造ミスマッチ(酸素原子もしくは酸素欠損の配列の違い)を解消するために、界面領域における SF025 の酸素欠損の規則配列が消失したためと考えられる。一方で、SF025 バルク試料においては酸素欠損の規則配列が消失するのは 1100 K という高温領域においてである。つまり上記の結果は、界面領域という局所領域ではあるが、バルク高温想像相が、ヘテロ構造化によって室温におい

でも安定化することを意味している。またバルク試料においては、酸素欠損の配列の消失に伴ってイオン伝導度が上昇すること知られている。つまり、酸素欠損の規則配列が消失した界面領域は、他の薄膜領域とは異なる輸送特性を有する可能性を示唆している。この可能性を検証するために、ヘテロ界面の輸送特性評価を室温から 500K の温度範囲で実施した (測定は 10^{-5} Torr 程度の真空で行った)。フォトリソグラフィとイオンミリングで、ヘテロ界面に直接電極を接触させた素子構造を作製した。この素子構造のシート抵抗の温度依存性を測定したところ、シート抵抗は非常に高いままであり、そのシート抵抗は温度の増加とともに低下し、絶縁体的 (または半導体的な) 振舞いを示すことが分かった。この振舞いは SF025 薄膜の膜厚には依存せず、バルク SF025 から期待されるものと同じものであった。この結果は、酸素量が 2.5 のままでは、酸素欠損の配列 (酸素配位環境) の変化が SF0 の輸送特性に与える影響は小さいことを意味している。また酸素欠損の配列に関係なく、酸化物イオンに由来する伝導を誘起するには、500K 程度よりもさらに高い温度が必要であることを示唆している。しかしながら、このような高温領域では、界面領域を除く薄膜領域や基板も伝導に寄与するようになるために、慎重に測定結果を考慮する必要がある。予備的な測定も行って見たものの、界面層からの寄与と考えられるような伝導性の振舞いは観測されなかった。

(2) 酸素欠損ペロブスカイト酸化物 SrFeO_x 薄膜における酸化物イオンダイナミクス

SF025 エピタキシャル薄膜に着目し、薄膜の酸化還元反応に伴う酸素量 (酸素配位環境) の変化によってもたらされる構造および伝導特性の評価を行った。特に、酸化還元反応に伴う変化は局所的に起こると考えられる。そこで、X 線回折評価から得られる平均的な構造特性と、走査プローブ顕微鏡観察から取得できる局所的な特性変化との関係性に着目した。

試料は、パルスレーザー堆積法で SF025 をエピタキシャル成長させることで作製した。膜厚は 20nm とした。走査プローブ顕微鏡による電流観測を行うために、基板には導電性を有する SrTiO_3 (Nb 0.5wt%) 単結晶を使用した。作製した薄膜試料は大気圧下で様々な温度でポストアニール処理を施し、薄膜中の酸素量を変化させた。

図 2 には作製した (アニール処理していない) 薄膜と 600 °C でアニールした薄膜から得られた X 線 $2\theta/\theta$ 回折パターンを示す。どちらの薄膜においても (00L) 反射のみが観測されており、アニール処理後も薄膜層以外の不純物層は生成しておらず、また薄膜は基板に対して配向性を維持していることが確認できる。アニール処理によって、薄膜層からの (00L) 反射の位置が高角度側に移動して

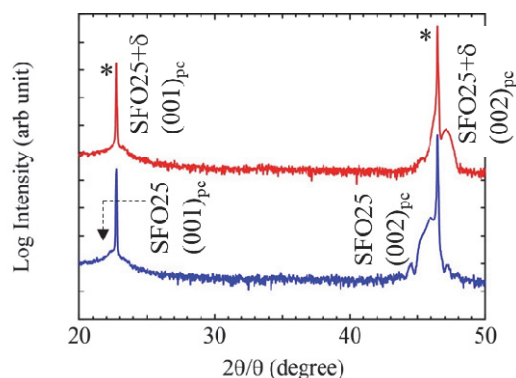


図 2: アニール処理前後での $2\theta/\theta$ 回折パターン

いることがわかる。また逆格子マッピングからは、アニール処理を施した後も、薄膜の面内格子定数は基板のそれと一致しており、格子整合が維持されていることを確認した。観測された面間格子定数の減少は、ブラウンミレライト構造を持つ SF025 薄膜を 600°C でアニール処理によって、SF025 が酸化され、酸素欠損型ペロブスカイト構造に変化したことを意味している。

酸素量変化に伴う薄膜構造変化をより詳細に調べるために、アニール処理していない薄膜、500°C および 600°C でアニール処理した薄膜に対して AFM 観察および電流マッピング測定を行った。結果を図 2 に示す。電流マッピング像はカンチレバーと試料との間に +2V を印加して取得した。アニール処理に関係なく、どの薄膜試料も平坦な表面 (rms は約 0.4nm) を有していることが確認できる。また観測された電流マッピング像の信号は、形状像とのクロストークに由来するものではないことも確認している。電流マッピング像に着目すると、アニール処理を施していない薄膜試料では、電流に由来する信号を観測することはできなかった (図 3(a))。このことは、薄膜がブラウンミレライト構造を有していることと合致した結果である。一方で、アニール処理を施した試料の電流マッピング像 (図 3(b) および 3(c)) では、局所電流に対応するコントラストが見られる。電流マッピング像を詳細に評価したところ、500°C でアニールを施した試料で見られる電流は主に、ステップエッジ付近のテラスで観測できることが分かった。また X 線回折パターンを見ると、ブラウンミレライト構造およびペロブスカイト構造の両方に相当する反射強度が観測できる。この結果は薄膜の酸化反応 (酸素量の増加) に伴う酸化物イオンの取り込みが局所的に起こっていることを意味している。また局所電流が「ステップエッジ近傍のテラス」でのみ観測されていることから、この局所領域において酸化物イオンが優先的に取り込まれていると考えられる。

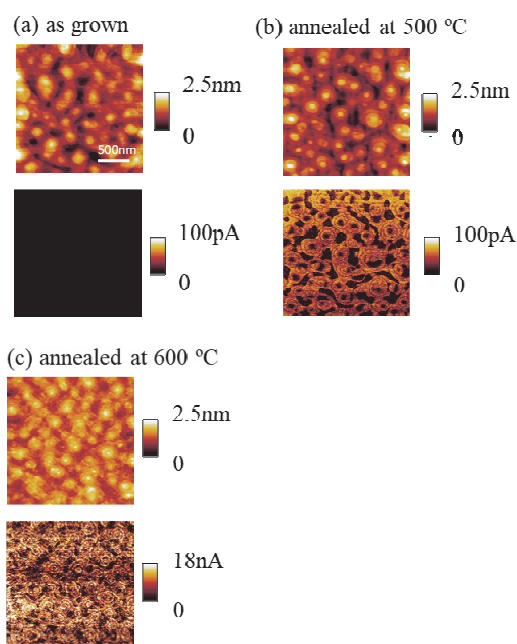


図 3 : (a) アニール処理していない薄膜、
(b) 500°C および (c) 600°C でアニール
処理した薄膜における (200)STO 反射周辺
の $2\theta/\theta$ 回折パターン (左側)、AFM 形状像
(右側上段) および電流マッピング像 (右
側下段) . AFM 形状像および電流マッピ
ング像は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の領域で取得.

さらにアニール温度を 600°C へと上昇
させると電流マッピング測定で検出できる
電流は大きく増大することがわかる。このこ
とは薄膜中における酸化反応がさらに進行
したことに対応している。またその局所電流
大きさと表面形状との間には、明確な相関は
見られなかった。このことは、500 °C でア
ニールした薄膜で観測された局所電流の振舞
いは対照的である。また X 線回折パターン
(図 3(c) 左) は、薄膜層全体が酸素欠損型
ペロブスカイト構造に変化していることを
示している。つまりアニール温度を上げて反
応を進行させた結果、十分な量の酸化物イ
オンが薄膜中に取り込まれ、さらに薄膜全
体にわたって拡散しペロブスカイト構造に形
成されたと理解することができる。これら
の結果は、薄膜中の酸化反応過程におい
て、ナノスケール領域の酸化物イオンダイ
ナミクスが重要な役割を果たしていること
を示すものである。

酸化物イオンの形式価数は -2 であるこ
とから、電圧を薄膜試料に印加すること
でも、酸化物イオンの動き (ダイナミクス)
を変調できる、つまり薄膜中の局所電流
の振舞いを制御できると考えられる。この
ような考えのもと 500°C でアニールした
薄膜に対して、-5V および +8V でポー
リングを行った後に、局所電流のマッピ
ングを測定した。その結果を図

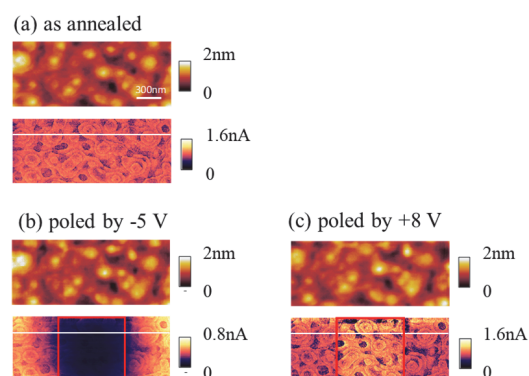


図 4 : 500°C でアニールした薄膜にお
ける AFM 形状と電流マッピング像。(a)
アニール後に測定. (b) -5V でポーリン
グした後に測定 (c) (b) の状態に対
して、+8V で再度ポーリングした
後に測定. 電流マッピング像はカンチ
レバーと薄膜との間に +2V を印加
して取得している.

4 に示す。ポーリングは電流マッピング
像に示す $800\text{nm} \times 800\text{nm}$ の領域
に対して行った。形状像からはポー
リングの有無に関係なく、平坦な表面
形状が維持されていることがわかる。
その一方で、電流マッピング像からは、
ポーリング電圧に依存した振舞いが見
て取れる。アニール直後の試料に対
して、-5V で印加した場合 (図 4(b))
には、局所電流に相当するコントラス
が消失し、ポーリングした領域が絶
縁体化していることがわかる。また
-5V でポーリングした領域に対
して、+8V を印加し再度ポーリン
グを行ったところ (図 4(c))、局所
電流のコントラストが再度観察でき
るようになった。この結果は、電圧
印加によって、酸化還元反応が誘起
された結果であると理解することが
できる。つまり、-5V でポーリン
グした場合には、薄膜は還元され、
酸素量が 2.5 に近づき絶縁体化した
(酸素量が減少した) ために、局所
電流が抑制された。一方で +8V
での再ポーリングでは酸化反応が
誘起され、酸素量が増加したため
に、局所電流が再度観測されるよ
うになった。このポーリングで観
測された振舞いは、酸化物イオン
が負に帯電しているとして想定さ
れるイオンの動きと合致するもの
である。また特筆すべきことは、
図 4(c) で見られる電流マッピ
ング像のコントラストは、アニール
直後に観測できるコントラスト (図
4(a)) とほぼ同じであるというこ
とである。このことは、電圧で
酸化還元反応を誘起した場合にお
いても、「ステップエッジ近傍のテ
ラス」という局所領域で優先的に
酸化物イオンが出入りしているこ
とを示している。これらの結果は、
酸化還元反応の手法には関係なく、
薄膜中へ酸素が取り込まれる過程
は局所的に進行することを意味す
るものであり、ナノスケール領

域における酸化物イオンダイナミクスの重要性を示している。これらの本研究成果に関しては、現在論文投稿中である。

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 2 件)

① D. Kan, M. Mizumaki, T. Nishimura, and Y. Shimakawa, Orbital magnetic moments in SrRuO₃ epitaxial thin films with interfacially controlled magnetic anisotropy, Physical Review B 94, (2016) 214420

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.214420

② K. Hirai, R. Aso, Y. Ozaki, D. Kan, M. Haruta, N. Ichikawa, H. Kurata, and Y. Shimakawa, Melting of oxygen vacancy order at oxide-heterostructure interface, ACS Applied Materials and Interfaces, 9, (2017), 30143.

DOI: 10.1021/acsami.7b08134

[学会発表] (計 8 件)

① 菅 大介 (招待講演), 「酸化物ヘテロ界面・表面の酸素配位環境の制御と機能」日本物理学会 秋季大会, Sep. 14 (2016).

② 西村 幸恵、菅 大介、島川 祐一「端面制御したペロブスカイト型酸化物エピタキシャル薄膜を用いた酸素還元反応触媒活性評価」第6回 CSJ 化学フェスタ 2016, Nov. 14 (2014).

③ D. Kan (Invited), "Interface engineering of metal-oxygen bonds in oxide hetrostructure" Joint KU-VUW workshop 2016 -Science, Engineering and Applicatios of Electric and Electric Materials-, New Zealand, Nov. 22 (2016).

④ D. Kan (Invited), "Interface engineering of metal-oxygen bonds as a new route for exploring functional properties of transition metal oxides" Workshop on "Solid-state chemistry for oxide and mixed-anion systems", Kyoto, Japan, Dec. 6 (2016).

⑤ D. Kan (Invited), "Interface engineering of metal-oxygen bonds as a new route for exploring functional properties of transition metal oxides" APS March Meeting 2017, New Orleans, USA, Mar. 17 (2017).

⑥ D. Kan (Invited), "Interface engineering of metal-oxygen bonds as a new route for exploring functional properties of transition metal oxides" 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium of ICCMSE 2017, Thessalonki, Greece, Apr. 25 (2017).

⑦ D. Kan (Invited), "Functional properties emerged in atomically engineered transition metal oxides" Core-to-Core Workshop "Novel Quantum and Functional Materials -Design and Synthesis-", Stuttgart, Germany, Aug. 8 (2017).

⑧ 菅 大介、島川 祐一 (「研究進歩賞」受賞記念講演) 「原子レベル構造制御による遷移金属酸化物の機能開発」粉体粉末冶金協会秋季大会, Nov. 10 (2017).

[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、先端無機固体化学研究領域

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅 大介 (KAN, Daisuke)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号 : 40378881