

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19177

研究課題名（和文）遷移金属酸化物薄膜での酸素イオン伝導制御と界面イオニクスの開拓

研究課題名（英文）Control of oxide-ion conduction and exploring interface ionics of transition-metal oxide thin films

研究代表者

島川 祐一（Shimakawa, Yuichi）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：20372550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、イオン伝導を中心とするイオニクスによる材料開発に取り組んできた。 $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$ ヘテロ構造では、高温で実現する酸素配位環境の融解が室温で安定化されて界面でのイオン伝導の可能性を示唆する結果が得られた。また、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜を空气中でアニールする際の酸素イオンが取り込まれる過程を原子間力顕微鏡（AFM）の導電性からナノスケールレベルで観察することに初めて成功した。酸素イオンの拡散は電場により制御可能であり、酸素イオンの取り込み（放出）による酸化（還元）を誘起できることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

資源・エネルギー・環境といった分野で多くの問題が顕在化してきているが、これらの問題の解決に向けてイオン伝導を中心とする基礎材料研究を展開してきた。得られた知見は、主として基礎的なイオニクスを中心として新しい学術・技術分野に発展の礎となるものであるが、将来の新しい燃料電池技術などの開発に向けた基盤技術となるものでもある。高効率でかつ低温で動作する固体酸化物燃料電池の開発にもつながる結果であり、エネルギー・環境問題の解決のみならず、快適で便利な社会の基盤技術となるものである。

研究成果の概要（英文）：The present study has mainly focused on oxide-ion conducting oxides. We have made a heterostructure consisting of  $\text{SrFeO}_{2.5}$  and  $\text{DyScO}_3$ . The oxygen-vacancy-disordered structure is stabilized at the interfacial region. This implies that melting of oxygen vacancy order is induced at the interface at ambient temperatures. The results show that the oxygen coordination environments in the heterostructure can be controlled and highlight the possibility of stabilizing at the interface a structure.

Our conducting-AFM observations on  $\text{SrFeO}_{2.5}$  reveal that brownmillerite-to-perovskite structural changes due to air-annealing and oxidizing the film enhances conduction only in the terraces near the outer step edges. This indicates that the oxidation proceeds by preferential incorporation of oxygen in the local regions of the terraces and diffusion of that oxygen into the film. The results highlight the significance of nanoscale oxygen dynamics and associated redox reactions in  $\text{SrFeO}_{2.5}$  films.

研究分野：固体化学

キーワード：遷移金属酸化物 酸素イオン伝導 薄膜

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

### 1. 研究開始当初の背景

近年、資源・エネルギー・環境といった分野で多くの問題が顕在化してきている。これらの問題の解決に向けて注目を集めているのが燃料電池や酸素分離などであり、これらの技術を大きく発展させる新材料の開発が社会からも求められている。例えば、固体酸化物燃料電池は、大きなエネルギー密度だけでなくクリーンなエネルギー源としても大きな期待が寄せられており、高効率でかつ低温で動作する固体酸化物燃料電池の開発は、エネルギー・環境問題の解決のみならず、快適で便利な社会の基盤技術となるものである。これらの技術分野は、イオン伝導を中心とするイオニクスをその基礎としており、主に遷移金属酸化物を対象として古くから発展してきた。しかしながら、そのイオン伝導機構に関するミクロスコピックな理解は、従来のバルク材料を用いた研究では限界があり、また、将来へ向けた材料設計のためには、新しい視点からのイオニクスが必要となっている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、このような状況において、近年、急速に発展してきた遷移金属酸化物薄膜の原子レベルでの制御・作成技術とその評価技術に目を向け、これらの技術を組み合わせることで、従来にはない新しい界面を活用したイオニクスを展開することである。遷移金属酸化物薄膜を使った酸素イオン伝導制御を固体化学的な視点から展開し、「界面イオニクス」と呼ぶべき新しい学術分野を開拓する。研究は主として学術としての基礎的なイオニクスを中心として新しい学術・技術分野に発展しえる領域のものであるが、ここから得られる知見は、将来の新しい燃料電池技術の基盤となるものである。固体酸化物イオン伝導体に焦点をあて、飛躍的な性能の進歩を促すような新奇な材料開発へとつながる基礎研究を行う。

### 3. 研究の方法

上記の目標を達成するために本研究では、エピタキシャル原子層薄膜積層技術を活用した遷移金属酸化物薄膜とそのヘテロ構造に注目し、その作成、作成した薄膜材料の構造評価、そしてイオン伝導を中心とする特性評価を連携して行うことで進めていく。特に、パルスレーザー蒸着法により原子レベルで成長を制御したエピタキシャル薄膜の作成と超高分解能電子顕微鏡による原子像の直接観察を用いた精密結晶構造解析、薄膜イオン伝導特性評価を主要な研究項目として研究を展開する。

### 4. 研究成果

(1) 酸素欠損ペロブスカイト (ブラウンミレライト) 構造  $\text{SrFeO}_{2.5}$  に着目し、パルスレーザー蒸着法を用いて  $\text{DyScO}_3$  (110) 基板上に  $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$  ヘテロ構造を作製した。X 線回折を用いた構造評価から、作製した  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜は (101) 配向であることを確認した。

界面付近での構造に注目して HAADF および ABF 法電子顕微鏡観察を行った結果、厚さ約 5 nm 程度の極く薄い界面近傍領域では、ブラウンミレライト構造を特徴づける Fe イオンの酸素八面体と四面体の交互秩序配列が大きく乱れ、酸素配位環境が無秩序配列となった特異な構造が安定化されることを見出した。この構造は、 $\text{SrFeO}_{2.5}$  が 800 °C 以上の高温で示す無秩序酸素配列構造であり、ヘテロ構造界面ではこの高温で実現する酸素配位環境の融解が室温で安定化されていることを示している。実際、メスbauer分光や原子レベルでの電子顕微鏡観察による EELS 分光の結果も  $\text{Fe}^{3+}$  という形式価数は変化しておらず、Fe イオンの周りの酸素配位環境のみが変化していることを示している (右図)。これは、配向したブラウンミレライト構造  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜と基板の  $\text{GdScO}_3$  との格子ミスマッチにより、界面近傍でこの格子歪みを緩和するために、酸素配位環境の乱れが導入された結果と考えることができる。このような高温での酸素配位環境無秩序相は高い酸素イオン伝導性を示すことがバルク材料から示されており、界面でのイオン伝導の可能性を示唆するものである。

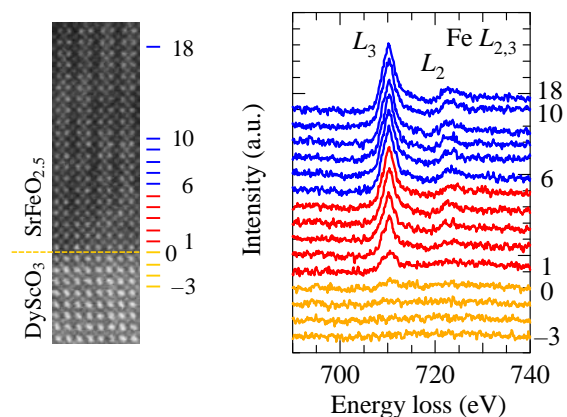


図 1  $[\text{SrFeO}_{2.5}]/[\text{GdScO}_3]$  界面の様子

なお、酸化物ヘテロ構造の界面が高速の酸素イオン伝導を示す可能性が 2008 年にスペインのグループより発表されて (J. Garcia-Barriocanal, *et al. Science* 2008) 大きな注目を集めたが、再現性に乏しいうえに当該グループからも続報がなく、未だ実証には至っていない。このことで、酸化物ヘテロ構造界面でのイオン伝導の研究がやや下火になった感があったが、本研究の成果により、再び酸化物ヘテロ構造界面の重要性が認識された。また、近年、極性界面のヘテロ構造において 2 次元電子ガス状態での高い電子移動度が発見され大きな注目を集めていることも

重要である。電子的な物性のみならず、イオニックな特性においても、原子レベルで制御されたヘテロ構造界面が新たな機能発現の舞台となり得る可能性を示している。

(2) 原子層単位で成長を制御して結晶方位が揃ったブラウンミレライト構造 SrFeO<sub>2.5</sub> エピタキシャル薄膜をパルスレーザー蒸着法で作製し、これを空气中でアニールすることにより、酸素イオンが取り込まれる過程を原子間力顕微鏡 (AFM) の導電性からナノスケールレベルで観察することに初めて成功した。ブラウンミレライト構造 SrFeO<sub>2.5</sub> は絶縁体であるが、酸素取り込むことにより単純ペロブスカイト構造へと変化し電気伝導性が生じてくる。AFM を用いて、薄膜表面における電気伝導特性を観察したところ、酸素イオンの取り込みによる電気伝導性が、原子レベルで平坦な薄膜テラス構造のステップ端のみで観察された (次ページ図)。この結果は、原子レベルでのステップ構造を持つ SrFeO<sub>2.5</sub> では、その端点から酸素が取り込まれ、その後テラス構造の膜面を拡散していくことを示している。このようなナノスケールレベルでの酸素イオンのダイナミクスを明らかになったのは初めてである。さらに、このような酸素イオンの拡散が電場により制御可能であり、薄膜に垂直な方向での外部電場の極性を変化させることで、酸素イオンの取り込み (放出) による酸化 (還元) を誘起できることも明らかとなった。つまり、酸素イオンアイオニクスとして展開できる可能性を見出したことになる。

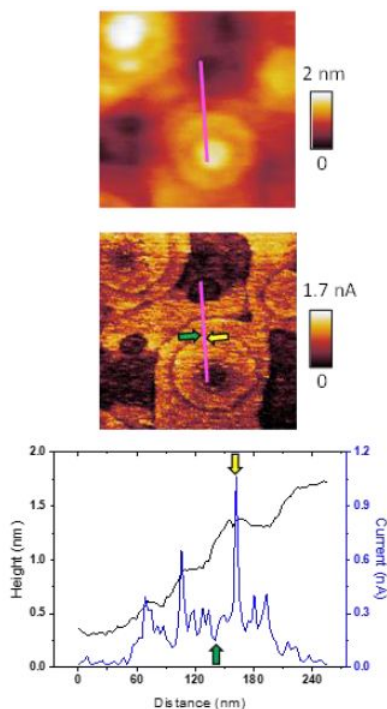


図 2 SrFeO<sub>2.5</sub> への酸素イオンの取り込み

(3) 同じ化学組成を持つ層状ペロブスカイト構造酸化物で A サイトのカチオンが秩序配列した LaCa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> と無秩序の La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub> を作り分けることに成功した。酸素欠損ペロブスカイト LaCa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を前駆体として、比較的低い温度 (500 °C) でトポタクティックな酸化反応を施すと、A サイトの La<sup>3+</sup>/Ca<sup>2+</sup> が層状の秩序配列を維持したまま LaCa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> を合成することができる。一方、同じ前駆体を 1500°C で高压酸化処理をすると、La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub> となった。この両者はどちらも異常高原子価の Fe<sup>3.67+</sup> を含んでおり、空气中でのアニールにより、酸素イオンを放出して Fe<sup>3+</sup> へと変化する。この時の酸素イオンの拡散による放出過程が、A サイトイオンの秩序に大きく影響されることをと見出した。

また、ペロブスカイト構造の A サイトのカチオンが秩序配列した YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をオゾンを用いて低温で酸化することにより、トポタクティックな酸素イオンの出入りにより YBaCo<sub>2</sub>O<sub>6</sub> へと変化させることに成功した。YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中では Co イオンは酸素が 5 配位したピラミッド構造であったが、トポタクティックな酸化により酸素 6 配位八面体構造へと変化した。この酸素イオンの取り込みにより、系の構造と物性も大きく変化することを明らかにした。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

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 Appl. Mater. Interfaces* **9**, 30143-30148 (2017).

DOI: 10.1021/acsami.7b08134

P. Xiong, F. D. Romero, Y. Hosaka, H. Guo, T. Saito, W. -T. Chen, Y. -C. Chuang, H. -S. Sheu, G. McNally, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, "Charge Disproportionation in Sr<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> Containing Unusually High Valence Fe<sup>3.5+</sup>", *Inorg. Chem.* **57**, 843-848 (2018).

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02785

Z. Tan, T. Saito, F. D. Romero, M. Amano Patino, M. Goto, W.-T. Chen, Y.-C. Chuang, H.-S. Sheu, and Y. Shimakawa, "Hexagonal Perovskite Ba<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>NiO<sub>12</sub> Containing Tetravalent Fe and Ni Ions", *Inorg. Chem.* **57**, 10410-10415 (2018).

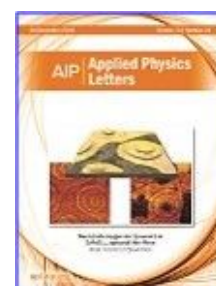
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01618

Y. Heo, D. Kan, and Y. Shimakawa, "Nanoscale oxygen ion dynamics in SrFeO<sub>3-δ</sub> epitaxial thin films", *Appl. Phys. Lett.* **113**, 221904/1-5 (2018).

DOI: 10.1063/1.5046749

“Featured Article”に選出、表紙絵が採用

菅 大介, 島川 祐一, 「原子レベル構造制御による遷移金属酸化物の機能開発」, *紛体および粉末冶金* **65** (5), 255-260 (2018).



〔学会発表〕(計 10 件)

Y. Shimakawa (Invited), “Charge and spin order in oxides containing unusually high-valence cations”, *Core-to-Core Workshop “Novel Quantum and Functional Materials -Design and Synthesis-*”, Stuttgart, Germany, Aug. 7 (2017).

Y. Shimakawa (Invited), “Control of Oxygen Coordination Environment in Transition-Metal Oxides”, *International Workshop on Oxide Electronics (WOE24)*, Chicago, USA, Sep. 26 (2017).

H. Guo, Y. Hosaka, T. Saito, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, “Charge ordering patterns in A-site ordered/disordered triple perovskites with unusually high valence  $\text{Fe}^{3.67+}$ ”, *International Conference on Powder and Powder Metallurgy (JSPMIC 2017)*, Kyoto, Japan, Nov. 7 (2017).

Y. Shimakawa (Invited Keynote), “Control of oxygen coordination environment in Fe-oxide thin films”, *International Conference on Laser Deposition (iCOLD 2017)*, Chennai, India, Nov. 12 (2017).

郭 海川, 市川 能也, 齊藤 高志, 菅 大介, 島川 祐一, 「A サイト層状/無秩序ペロブスカイト酸化物  $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_9$  の酸素拡散特性」, *日本化学会春季年会*, 船橋市, Mar. 20 (2018).

Y. Shimakawa (Invited), “Control of valence states and oxygen coordinations in transition-metal oxide thin films”, *Solid State Chemistry International Workshop -Functional Materials*, Ningbo, China, May. 12 (2018).

Y. Heo, D. Kan, and Y. Shimakawa, “Oxidation Induced Electrical Conduction of  $\text{SrFeO}_{2.5}$ ”, *ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018)*, Hiroshima, Japan, May. 30 (2018).

Y. Heo, D. Kan, and Y. Shimakawa, Nanoscale oxygen ion dynamics in  $\text{SrFeO}_{3.8}$  epitaxial thin films, *E-MRS Fall meeting*, Warsaw, Poland, Sep. 19 (2018).

Y. Heo, D. Kan, and Y. Shimakawa, “Dynamics of Oxygen Ions in  $\text{SrFeO}_{2.5+\delta}$  Thin Films”, *IRCCS The 2nd International Symposium*, Kyoto, Japan, Jan. 25 (2019).

M. Goto, T. Saito, and Y. Shimakawa, “Oxygen-release behaviors in B-site-layer-ordered/disordered perovskites  $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$  with unusually high valence  $\text{Fe}^{4+}$ ”, *ACS National Meeting & Expo*, Orlando, USA, Apr. 2 (2019).

〔図書〕(計 1 件)

Y. Shimakawa, “Perovskite Structure Compounds”, *Handbook of Solid State Chemistry, Volume 1: Materials and Structure of Solids*, Eds, R. Dronskowski, S. Kikkawa, & A. Stein, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Germany), 2017.

〔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

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

<https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/vT4xK>

6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名： 菅 大介

ローマ字氏名： (KAN, Daisuke)

研究協力者氏名： 倉田 博基

ローマ字氏名： (KURATA, Hiroki)

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。