

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760009

研究課題名(和文)高酸素イオン伝導を示す固体電解質の開発を目的とした人工超格子作製

研究課題名(英文)Fabrication of artificial heterostructures with possible oxygen ion conduction

研究代表者

菅 大介 (Kan, Daisuke)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40378881

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、ブラウンミレライト構造酸化物を構成要素とした新規な人工超構造を作製し、その構造及び輸送特性の評価を実施することを通して酸素イオン伝導体の開発に繋がる新奇な輸送特性の探索を目的とした。まず酸素欠損ペロブスカイト酸化物のエピタキシャル薄膜において620Kという非常に高い温度で金属絶縁体転移が実現するというバルク試料には見られない振舞いを示すことを見出した。さらに格子整合したヘテロ界面においても酸素原子位置には自由度があることを見出した。これに基づいてブラウンミレライト酸化物とペロブスカイト酸化物から構成されるヘテロ界面を構築し、新奇な伝導現象を見出した。

研究成果の概要(英文)：We explore structural and transport properties of artificial heterostructures including brownmillerite. This would provide invaluable fundamental insight for further development in creating novel oxygen ion conductors. In this project, First we discover high-temperature metal-insulator transition in oxygen-deficient Fe-based oxide epitaxial thin films. This is distinct from the behavior for the bulk and the metal-insulator transition temperature of 620K is highest for the Fe-based oxide.

We also established that an approach to clarify distortions at an atomic level using annular bright-field imaging in aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM). With this approach, we revealed that in a strained film there are some degrees of freedom of the oxygen atomic positions. We further fabricate heterostructure consisting of brownmillerite and perovskite and found the novel conducting behavior due to the absence of the oxygen vacancy ordering at the interface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：酸化物ヘテロ構造 酸素欠損ペロブスカイト 酸素原子変位 ABF-STEM 酸化物ヘテロ界面 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

近年の高度情報化社会の発展と、未来へ向けた持続可能な社会の構築に向けて、クリーンかつ高効率なエネルギーデバイスの開発・特性向上に向けた材料開発が盛んに行われている。その中でも遷移金属酸化物は触媒機能や酸素イオン伝導を示すために注目を集めている材料群の一つである。しかしながら遷移金属酸化物が示す酸素イオン伝導は700°C以上の高温領域のみで観測されるものであり、より低温領域で酸素イオン伝導を示す物質の開拓は必須である。

酸素イオン伝導体は、固体燃料電池をはじめとした様々なエネルギーデバイスやセンサーへの応用が期待されている。しかしながら酸素イオン伝導が観測されるのは700°C以上と非常に高く、このことは酸素イオン伝導を利用したエネルギーデバイスの低温動作を妨げるものであり、一般的な需要に至らない一因と言える。そのため新規な酸素イオン伝導体の開発は非常に重要な課題であり持続的社会的構築にむけた、エネルギー源開発への新たな活路を見出すブレイクスルーとなりうるものである。

2. 研究の目的

本研究では、ユニットセルごと構成元素の配列や配向を制御可能なエピタキシャル成長技術を利用して作製した人工超構造を舞台として酸素イオン伝導体の開発に繋がる新奇な輸送特性の探索を目的とした。これまでも酸素イオン伝導体の研究・開発では様々な試みがなされてきたが、これらはバルク材料又はバルクスケールを有する試料を主に扱ったものであった。この方法では原子レベルで原子配列や構成元素の整列順序及び整列方向といったパラメーターを自在に制御することは非常に難しいが、エピタキシャル薄膜成長技術を用いることでこれらのパラメーターはユニットセル単位(ユニットセル~0.4 nm)で制御可能となり、物質設計通りの試料作製が可能になる。そこで本課題では酸素欠損型ペロブスカイトとみなすことができるブラウンミレライト構造酸化物SrFeO_{2.5}を構成要素とした新規な人工超構造を作製し、その構造及び輸送特性の評価を通

して、新規なイオン伝導体の開発を目指した。

3. 研究の方法

人工超格子作製には高品質酸化物エピタキシャル薄膜が成長可能なパルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition; PLD法)を用いた。この方法では、薄膜堆積中に反射高速電子線回折(RHEED)のその場観察技術を用い、一原子層ごとに薄膜を堆積することも可能であり、高品質な人工超構造の作製が可能である。

作製した薄膜及びヘテロ構造試料の構造特性については主にX線構造解析から情報を得た。また高角散乱環状暗視野(HAADF)及び環状明視野(ABF)走査透過顕微鏡(STEM)を用いて局所構造の評価を行った。また伝導性の評価には様々な温度域で測定し、特に室温以上の高温領域で評価を行った。

4. 研究成果

以下では本研究課題における主な研究成果として(1) SrFeO_{2.8} エピタキシャル薄膜における高温領域での金属絶縁体転移と(2)酸素原子変位の操作による新規ヘテロ界面の構築について述べる。

(1) SrFeO_{2.8} エピタキシャル薄膜における高温領域での金属絶縁体転移

ペロブスカイト構造酸化物は、酸素欠損量に応じてさまざまな構造及び物性を示すことが知られている。特に酸素欠損型ペロブスカイトである SrFeO_{2.8}(SF02.8)は、523 Kにおいて 約 1/8 の酸素欠損の規則配列に伴う構造相転移を示し、さらに 70 Kにおいて電荷整列を伴う金属-絶縁体転移を示すことが知られている。

SF02.8のエピタキシャル薄膜は、PLD法により(100)SrTiO₃基板上に作製したブラウンミレライト構造(101)SrFeO_{2.5}エピタキシャル薄膜を空气中773 Kでのポストアニールというバルク試料で報告されているものと同じ条件で酸化することで作製した。X線回折測定から作製したSF02.8薄膜はエピタキシャルに成長した単相の酸素欠損ペロブスカ

イト構造であり、さらにX線逆格子マッピング測定からは、面内の格子定数が基板と整合していることを確認した。さらに SF02.8 薄膜の面間格子定数の温度依存性から、バルク試料と同様の構造相転移が 620 K 付近で起こることが分かった。

図1には、720 Kから室温までの高温領域における電気抵抗率の温度依存性(図)を示す。620 K近傍の構造相転移温度近傍で金属-絶縁体転移を示すことが明らかになった。このような構造相転移温度付近での電気抵抗率の大きな変化はバルク試料ではこれまで報告されていないものである。

さらに ^{57}Fe 内部転換電子メスbauer及び放射光メスbauer測定の結果から、転移温度である620K以上の金属状態では鉄(Fe)原子は $\text{Fe}^{3.6+}$ という混合原子価状態にあるのに対し、転移点以下の絶縁体状態では鉄原子は Fe^{3+} と Fe^{4+} として存在することが明らかになった。この結果はエピタキシャルに成長したSF02.8薄膜ではバルクとは異なり、酸素欠損の規則配列に伴う構造相転移と金属(高温側)-絶縁体(低温側)転移が620Kで同時に起こることを見出した。この620Kという転移温度は鉄酸化物ではもっと高い転移温度である。

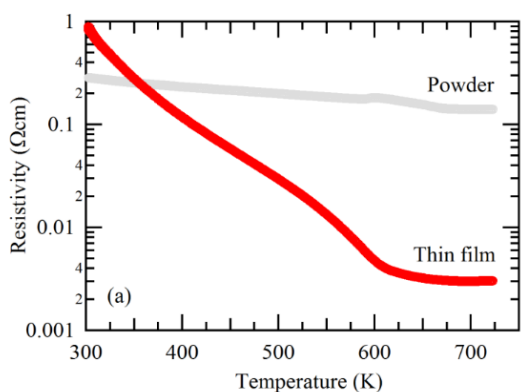


図1: SrTiO₃基板上に作製した SrFe_{0.8}薄膜の電気抵抗の温度依存性

(2) 酸素原子変位の操作による新規ヘテロ界面の構築

エピタキシャル成長させたペロブスカイト酸化物薄膜において、基板からの格子歪みは物性に大きな影響を与えるため、その理解は非常に重要である。しかしながら、その直接

観察、特に酸素八面体構造の観察には、酸素原子の可視化が必要不可欠であるため、その観測は実験的に非常に困難であった。最近、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) における環状明視野 (ABF) 法により、酸化物や窒化物中の酸素サイトや窒素サイトを他の重原子サイトと同時に観察できることが報告されている。そこで今回我々は ABF 法を用いてペロブスカイト酸化物ヘテロ構造における酸素八面体構造の直接観察及び構造解析を試みた。

試料にはパルスレーザー堆積法によって GdScO₃ 基板上にエピタキシャル成長させた SrRuO₃ 薄膜を用いた。図 2 には典型的な ABF-STEM 像を示す。像中の緑点で示すように、酸素原子が可視化されており、酸素原子を繋ぎ合わせることで八面体連結の様子が分かる。得られた ABF-STEM 像の詳細な解析から、このヘテロ界面では、酸素原子の位置のみがわずかにずれて、酸素八面体の連結角度を変化させることで、僅か 4 格子単位 (約 1.6 ナノメートル) の厚さの界面領域で結晶格子の歪みの違いが吸収されていることがわかった。この結果はヘテロ界面における酸素原子位置には自由度があり、ヘテロ界面における酸素原子位置を操作することによってペロブスカイト酸化物が作製可能であるというこれまでにない全く新しい可能性を提案するものがある。さらにこの知見を利用して、ブラウンミレライト酸化物 (SrFeO_{2.5}) とペロブスカイト酸化物 (SrTiO₃) からヘテロ界面を構築したところ、ブラウンミレライトに見られる酸素欠損規則配列が消失した界面中間層が形成されることを見出した。また輸送特性評価から、界面中間層においては酸素欠損秩序の消失によって伝導性が発現していることが明らかになった。現在界面中間層における伝導性の起源についてイオン伝導性の可能性を含め調査を継続して実施しているところである。

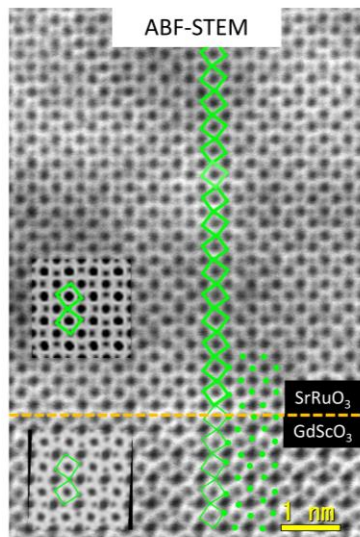


図 2: SrRuO₃/GdScO₃ ヘテロ界面における ABF-STEM 像。緑点が酸素原子に対応している。緑点(酸素原子)をつなぐことでヘテロ界面における八面体の連結の様子が可視化できる。

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) 全件査読あり

[1] K. Hirai, D. Kan, R. Aso, H. Kurata, and Y. Shimakawa, Anisotropic in-plane lattice strain relaxation in brownmillerite SrFeO_{2.5} epitaxial thin films, *J. Appl. Phys.*, 114, 053514/1-6 (2013). DOI: 10.1063/1.4817505

[2] R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa, and H. Kurata, Atomic level observation of octahedral distortions at the perovskite oxide heterointerface, *Sci. Rep.*, 3, 2214/1-6 (2013). DOI: 10.1038/srep02214

[3] K. Matsumoto, D. Kan, N. Ichikawa, S. Hosokawa, H. Kageyama, and Y. Shimakawa, Oxygen Incorporation into Infinite-Layer Structure AFeO₂ (A = Sr, Ca), *Chem. Lett.*, 42, 732-734 (2013). DOI: 10.1246/cl.130208

[4] D. Kan, R. Aso, H. Kurata, and Y. Shimakawa, Thickness-dependent structure-property relationships in strained (110) SrRuO₃ thin films, *Adv. Func. Mater.*, 23, 112-1136 (2013). DOI: 10.1002/adfm.201202402

[5] K. Hirai, D. Kan, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, Epitaxial Growth of Brownmillerite-structure Sr_{1-x}La_xFeO_{2.5}

Thin Films, Proceeding of the 2012 Powder Metallurgy World Congress, 16F-T14-18/1-6 (2012).

[学会発表] (計 23 件)

[1] 村上 永晃、菅 大介、市川 能也、島川 祐一、LaAlO₃/CaFeO_{2.5}/SrTiO₃ヘテロ構造中の酸化還元過程における酸素イオン拡散、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、相模原市、Mar. 18 (2014).

[2] D. Kan (invited), Control of structural distortions in transition-metal oxide films through interfacial octahedral connectivity, Solid State Chemistry Potpourri in Kyoto, Kyoto, Japan, Mar. 11 (2014)

[3] 菅 大介、麻生 亮太郎、倉田 博基、島川 祐一、酸素八面体の連結性を利用したペロブスカイト酸化物の相制御、応用物理学会秋季学術講演会、京田辺市、Sep. 16 (2013).

[4] K. Hirai, D. Kan, N. Ichikawa, and Y. Shimakawa, Epitaxial Growth of Brownmillerite-structure Sr_{1-x}La_xFeO_{2.5} Thin Films, Powder Metallurgy World Congress (PM2012), Yokohama, Japan, Oct. 16 (2012).

[5] 松本 和也、平井 慧、市川 能也、菅 大介、島川 祐一、無限層構造 AFeO₂ (A = Sr, Ca) への酸素取り込みによる酸化過程、日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム、名古屋市、Sep. 19 (2012).

[6] 平井 慧、菅 大介、市川 能也、島川 祐一、SrFeO_x (x~2.8) 薄膜の金属-絶縁体転移、第 73 回 応用物理学学術講演会、松山市、Sep. 12 (2012).

[7] 菅 大介、麻生 亮太郎、倉田 博基、島川 祐一、格子整合した SrRuO₃ における薄膜構造の膜厚依存性、第 73 回 応用物理学学術講演会、松山市、Sep. 12 (2012).

[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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

「酸化物ヘテロ界面での格子歪みの直接観察に成功」（論文[2]に関するプレスリリース）

(http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2013/130716_1.htm)

関連記事が京都新聞（23 面）、日刊工業新聞（21 面）、科学新聞（1 面）などに掲載。

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 助教

研究者番号：40378881

(2) 研究分担者 なし