

応力と電場を用いたアニオン配列制御と複合アニオン磁性 体材料の開拓

所属：京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻

助成対象者：高津 浩

共同研究者：難波 杜人，村山 寛太郎

概要

薄膜特有の「基板応力」は、温度に換算すると数千ケルビンにおよぶ巨大な外場である。これまで酸化物の薄膜研究では「基板応力」を既存物質の物性変化に適応してきたが、本研究では、電場や還元剤による「低温トポケミカル反応」と組み合わせることに着目し、新規なアニオン配位構造・欠損秩序をもつ新しい還元型酸化物の開発を目指して研究に取り組んだ。特に、バナジウム酸窒化物 $\text{SrV}(\text{O}, \text{N})_{3-d}$ の研究を深化・発展させると共に、革新的機能の発現を目指して研究を行った。得られた成果は論文や学会発表にまとめ、社会に還元し、資源・エネルギー問題に資する材料開発の推進に独自の観点から取り組んだ。

Abstract

The "substrate strain" experienced during thin film growth is a gigantic external stimuli equivalent to several thousand Kelvins. Traditionally, thin film studies on oxides have utilized substrate strain to induce alterations in the physical properties of conventional materials. In this study, our focus shifted towards combining "topochemical reactions" triggered by electric fields and reducing agents to synthesize new oxides with distinctive anion coordination and defect arrangements. Specifically, our research delved into the investigation of vanadium oxynitride, $\text{SrV}(\text{O}, \text{N})_{3-d}$, with the aim of unveiling functionalities while advancing and broadening the scope of our inquiry. The findings obtained from this study have been presented into papers and conference presentations, aiming to disseminate knowledge to society and advance the development of materials that contribute to addressing resource and

energy challenges from a unique standpoint.

研究内容

背景

無機化合物を代表する酸化物は、大気中での安定性に加え、多様な電気・磁気・熱物性を示し、機能性材料の宝庫である。しかし、その合成は熱力学的な平衡相図に則った高温合成が主流であることから、相図上にはみられない準安定な化合物の合成や、酸化物の自在な構造設計は長年の課題である[1]。また、これまでの膨大な研究により、既存の構造や形態はかなりの領域が調べつくされており、新しい配位構造や機能をもった酸化物の「新物質開発」には新しい研究の切り口が必要となってきた。

イオン交換反応の一種である「トポケミカル反応」は、化合物の骨格構造を保ったままイオンを出入りさせる合成法として知られ、準安定な化合物を得られることから、近年、固体化学の中で注目される手法のひとつである[2]。酸化物を対象とした研究では、例えば、酸素イオンの脱挿入に加え、フッ素、窒素など他のアニオンへの変換も行われており、超伝導、磁性、触媒、イオン伝導など様々な観点から機能開拓が行われている。しかし、従来のトポケミカル反応の合成は、「温度」が主要なパラメーターであるため、合成できる無機酸化物は限定されてきた。つまり、新しい構造体を自在に創ることまではできてこなかった。

この状況の中で我々は、金属水素化物や反応性ガスを使った「薄膜」へのトポケミカル反応により、通常の合成では得られない、画期的な配位構造や電子構造をもつ酸化物を開発し、その物性を研究してきた[3]。そして、これらの研究を通し、薄膜に特有の「基板応力」がアニオン配列制御に有用な手段となること、そして、準安定化合物の合成の拡張につながることを見出してきた。しかし、本手法を用いた物質の探索領域は未だ狭く、構造と物性の相関も十分に解明することができていないのが現状であった。

目的

本研究では、巨大外場である「応力」を、電場や還元剤を利用した低温トポケミカル反応に組み合わせることに着目し、これまで未利用だった準安定化合物の探索拡大を目指す。基板の方向・応力の値を変えることで、新規性の高い構造をもつ準安定相の新規物質を開発することが目的である。特に、以下2つのテーマ、すなわち(1)電場と応力を利用し

た新しい還元型酸化物の開発と、(2) 応力によるアニオン配列制御と複合アニオン磁性材料の開発のテーマに注目して研究に取り組んだ。そして、機能性材料の潜在可能性を広げ、資源・環境・エネルギー問題の解決に貢献する材料開発に独自の観点から取り組むことを目標に研究に取り組んだ。

実験結果および考察

実験は、トポケミカル反応を行う前駆体の酸化物単結晶薄膜をパルスレーザー堆積法により合成した。本研究では、バナジウム酸化物 (SrVO_3 など) やコバルト酸化物 (SrCoO_3 や CaCoO_3 など) を対象に、これらに応力や化学圧力をかけたところに金属水素化物等を用いたトポケミカル反応を施すこと、そして、電場によりプロトンを導入した後に真空加熱による脱水反応を実施した。得られた薄膜は Rigaku 社の X 線回折装置 SmartLab を用いて X 線回折測定 (XRD) を行うと共に、価数状態は、X 線光電子分光測定 (XPS) や SPring-8 の BL01B1 等のビームラインで X 線吸収分光測定 (XAS) を行って決定した。物性評価は、磁化と電気抵抗測定を QUANTUM Design 社製の SQUID 磁束計 MPMS と汎用物性測定装置 PPMS を用いて行った。以下に得られた成果を記す。

(1) 酸素空孔が秩序配列した二次元層状化合物 $\text{SrVO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ の合成と元素置換 : SrVO_3 の薄

膜をアンモニアガス NH_3 でトポケミカル窒化反応する研究では、薄膜に加わる基板応力の差から、酸素空孔面の積層周期や導入方向を制御して空孔が秩序化した準安定相の新規構造体を創出できる [4]。このことから、今回、化学圧力効果に着目し、アニオン配列制御を試みた。具体的には、 $\text{SrVO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ への Ca 置換を行った。その結果、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ の $x = 0.2$ まで合成できることが分かった。一方、 $x = 0.2$ の組成は基板で加えた圧縮

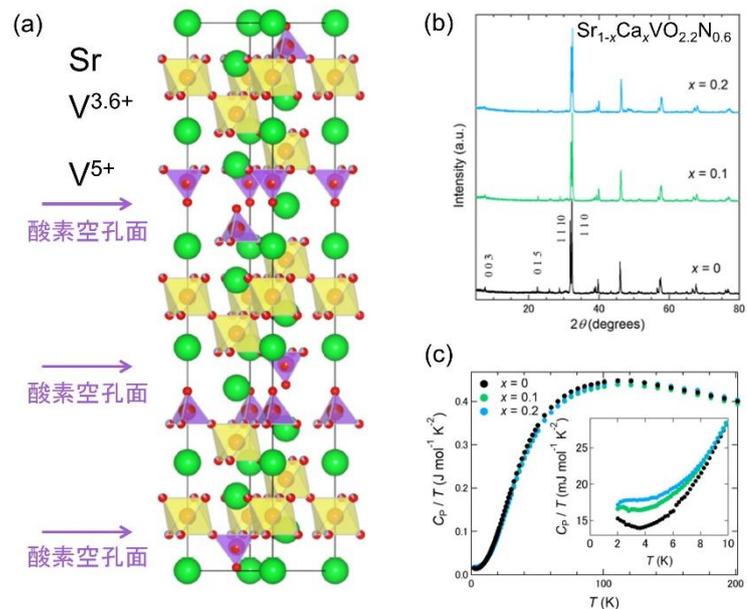


図 1. $\text{SrVO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ の結晶構造と $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ の粉末 X 線回折および比熱の実験結果。

応力と同程度の化学圧力であるものの、アニオン配列周期や導入方向に変化はあらわれなかった。すなわち、 $\text{SrVO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ のアニオン配列は化学応力に対して剛直であり、 $\text{SrVO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ の酸素空孔制御には基板からの二軸応力が重要であることが分かった。本成果は論文にまとめ J. Phys. Soc. Jpn. から出版された (J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 064805/1-5 (2022).)。

(2)電場を用いた新しい還元反応とスピントラップ型 SrCoO_2 の開発：本研究では、イオン液体と電界効果を用いて酸化物薄膜をプロトン化し、続く真空中での加熱・脱水反応を行うことが、酸化物から多量に酸素を取り除き、新しい構造へと変換し得る新しい還元反応になることを発見した。我々はこのプロトン化経由反応を用いることで、具体的に $\text{SrCoO}_{2.5}$ から $\text{HSrCoO}_{2.5}$ を経由し、 SrCoO_2 という新物質の合成に成功した。この反応の鍵はプロトン化によって CoO_6 八面体が著しく歪むことと考えられる。すなわち、酸化物を構成する八面体を局所的に歪ませる応力を活用することにより、脱水反応が進行し、酸素イオンの空孔が1次元的に秩序配列した構造をもつ SrCoO_2 が得られると考えられる。本研究の成果は論文にまとめ、J. Am. Chem. Soc. 誌から出版された (J. Am. Chem. Soc. **143**, 17517-17525 (2021).)。また、 $\text{CaCoO}_{2.5}$ を出発物質にすると、 SrCoO_2 とは異なる構造の物質ができることが分かった。Ca は Sr よりもイオン半径が小さいため、局所的な応力が異なると考えられ、そのような影響により構造を異なる物質へと変換できたと考えられる。同物質は半導体的な温度依存性を示す。今後は、実際にどのような構造になっているのかを透過型電子顕微鏡観察などを駆使して調べていく予定である。

まとめ・今後の展望

我々は、応力や電場をイオン交換反応の一種であるトポケミカル反応に組み合わせるこ

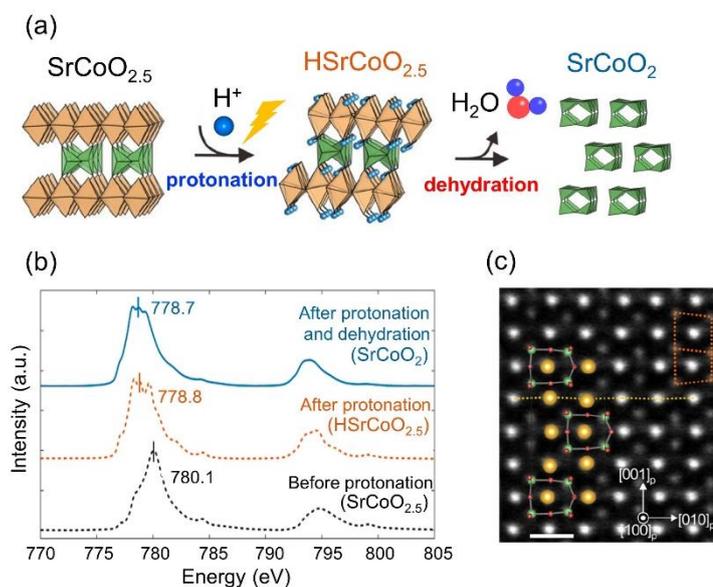


図 2. プロトン化経由反応による新しい還元型酸化物 SrCoO_2 の合成と XAS 分析および透過型電子顕微鏡観察の結果。

とで、従来合成できてこなかった新しい準安定相の化合物の合成を行った。そして、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{2.2}\text{N}_{0.6}$ や SrCoO_2 の合成に成功した。今後は、本研究を通して得られた知見をさらに発展させ、アニオン配列の自在な制御や新しい準安定化合物の開発につなげていく。そして、資源・環境・エネルギー問題の解決に貢献する新材料シーズの開発へと波及させていきたいと考えている。

引用文献

- [1] D. G. Schlom *et al.*, APL Materials **3**, 062403 (2015).
- [2] H. Kageyama *et al.*, Nat. Commun. **9**, 772 (2018).
- [3] H. Takatsu *et al.*, Crystal Growth & Design **21**, 3779 (2021)., Inorg. Chem. **59**, 10042 (2020)., J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 074801 (2020). J. Cryst. Growth **543**, 125685 (2020)., Inorganics **8**, 26 (2020).
- [4] Y. Yamamoto, H. Takatsu (6/28), H. Kageyama *et al.*, Nat. Commun. **11**, 5923 (2020).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- 1. H. Li, H. Takatsu* and Hiroshi Kageyama* *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **143**, 17517-17525 (2021).
- 2. K. Takaoka, H. Takatsu*, and H. Kageyama* *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 084703/1-6 (2021).
- 3. K. Murayama, H. Takatsu*, and H. Kageyama* *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 064805/1-5 (2022).
- 4. H. Takatsu, M. Namba, T. Terashima, and H. Kageyama, J. Cryst. Growth **593**, 126752/1-5 (2022).

[口頭発表]

- 1. 高津 浩, 第 5 回ハイドロジェノミクス研究会, 2022 年 10 月
- 2. 高津 浩, KEK 物構研・ミュオン S 型課題/CIQuS 研究会「無機材料中の水素の存在状態と機能発現」, 2022 年 11 月
- 3. 高津 浩, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム「T10 水素化物の研究最前線

～物質開発と機能の現状・課題・展望～」, 2023年3月

4. 高津 浩, 京都大学-企業間ワークショップ(若手研究者産学連携ワークショップ): Fostering 桂, 2023年3月
5. 村山 寛太郎, 高津 浩, 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 2021, Sep.
6. Kantaro Murayama, Hiroshi Takatsu, Morito Namba, Hiroshi Kageyama, 国際学会 IUMRS-ICMRS 2022, 2022年8月
7. 難波杜人, 高津浩, 他6名, 日本セラミックス協会 Annual meeting 2022, 2022年3月
8. 難波 杜人, Li Haobo, 高津 浩, 陰山 洋, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 2021年9月
9. 村山 寛太郎, 難波 杜人, 高津 浩, 陰山 洋, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 2021年9月

[ポスター発表]

1. H. Takatsu *et al.*, International Conference on Mixed-Anion Compounds (ICMAC), 2021年12月
2. M. Namba, H. Takatsu *et al.*, International Conference on Mixed-Anion Compounds (ICMAC), 2021年12月
3. K. Murayama, H. Takatsu *et al.*, International Collaboration Meeting on Mixed-Anion Compounds, 2023年3月

[その他]

プレスリリース: 脱水を伴う新しい還元反応の発見 – 電気化学反応と脱水反応を組み合わせた新しい機能性材料の開拓 – (<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2021-10-19>)