

学位論文の要約

題目 酸素欠損を含んだ遷移金属酸化物のヘテロ構造による物性制御の研究

氏名 平井 慧

遷移金属酸化物は電気伝導性、イオン伝導性、磁性、誘電性、触媒特性などの多彩な物性を発現することから機能性材料として注目されている。近年では遷移金属酸化物薄膜を用いたヘテロ接合に関する研究も盛んに行われており、基板からのストレインによる格子歪みの導入や基板からの結晶構造の転写による物性制御に関する多くの報告がある。しかしながら、これまでの薄膜ヘテロ接合の研究では、遷移金属酸化物の酸素量についてはあまり考慮されておらず、酸素欠損型ペロブスカイト構造酸化物のヘテロ接合による物性制御は未だ十分には理解されていない。酸素欠損型ペロブスカイト構造酸化物の酸素原子位置、及び酸素欠損の秩序性というミクロスコピックな構造を薄膜ヘテロ接合において制御することによりマクロスコピックな物性を制御することは、酸化物エレクトロニクスの可能性を大きく広げるものである。

本研究では、酸素欠損型ペロブスカイト SrFeO_x に着目した。この系では、酸素欠損に応じて Fe の価数及び配位環境も変化する。酸素欠損型ペロブスカイト構造 SrFeO_x のヘテロ接合を作製し、基板からのストレインや結晶構造の転写という小さな摂動を与えた結果、大きな物性変化が起こることを見出した。この変化は、酸素欠損のないペロブスカイト構造酸化物よりはるかに大きいことも明らかにした。

第 1 章では、本研究の背景について説明している。初めに、本研究で扱った酸素欠損ペロブスカイト構造酸化物のそれぞれの結晶構造や特徴的な物性について述べている。また、酸化物ヘテロ接合を作製する上で、エピタキシャル薄膜における格子ミスマッチと成長モードの重要性についても説明している。さらに、遷移金属酸化物でしばしば観測される金属-絶縁体転移や酸素イオン伝導についてまとめるとともに、それらの特徴を活かした機能性材料研究としての課題についても述べている。

第 2 章では、本研究で行った実験での試料作製法や試料評価法の原理及び手法について説明している。薄膜試料作製にはパルスレーザー蒸着(PLD)法を用い、成膜中に反射高速電子線回折(RHEED)の観察をすることで薄膜試料の成長モードの確認及び膜厚の制御を行った。作製した試料の評価には X 線回折測定、メスバウアー分光法、放射光による核共鳴前方散乱、走査透過型電子顕微鏡(STEM)、電気抵抗測定、直流ステップ法を用いた。

第3章では、酸素欠損ペロブスカイト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜における格子緩和について研究を行った。X線回折測定により、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜の膜厚が 50 nm 以上では異方的な格子緩和が起こっていることを見出した。また、異方的な格子緩和が起こっている試料の STEM 観察もすることで、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜は異方的な熱膨張によって異方的な格子緩和が引き起こされるといふメカニズムを明らかにした。

第4章では、 $\text{SrFeO}_{2.8}$ 薄膜の金属-絶縁体転移に関する研究を行った。この系はバルク試料では酸素欠損が秩序化した構造を有し、約 70 K で金属-絶縁体転移を示す。この $\text{SrFeO}_{2.8}$ 薄膜にストレインによる格子歪みを導入することで金属-絶縁体転移を含む物性がバルク試料と比較してどのように変化するかを検討した。本研究では酸素欠損型ペロブスカイト酸化物である $\text{SrFeO}_{2.8}$ をエピタキシャル成長させ格子歪みを導入することで、金属-絶縁体転移の転移温度がバルク試料の 70 K から室温以上の 620 K へと大きく上昇することを見出した。また、メスバウアー分光法及び放射光による核共鳴前方散乱測定により、この金属-絶縁体転移は $\text{Fe}^{3.66+} \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$ の電荷不均化を伴うものであることを明らかにした。

第5章では、大きさの異なる BO_6 八面体、 BO_4 四面体の積層構造であるブラウンミレライト構造とペロブスカイト構造が接合するときの界面構造について研究を行った。本研究では、ブラウンミレライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜をペロブスカイト構造 DyScO_3 基板上へ成長させ、その界面構造を電子顕微鏡観察により詳細に解析した。その結果、成長した薄膜は(101)配向の酸素欠損が秩序化したブラウンミレライト構造となっているが、ペロブスカイト構造とのヘテロ接合界面では、酸素欠損がランダムな中間遷移相が形成されることを見出した。このような酸素欠損がランダムである相は高温で高い酸素イオン伝導性を示すことから分かるように、室温付近でも酸素イオンのホッピングが容易に起こることが期待できるため、イオン伝導特性の評価を行った。その結果、ヘテロ接合界面が主に酸素イオン伝導を担っていることが示唆された。これは「界面イオン伝導」と捉えることもできるものであり、この特異な界面構造の安定化により、酸素イオン伝導性の低温化が実現していることになる。

本研究で得られた一連の成果は、酸素原子位置、及び酸素欠損の秩序性というミクロスコピックな構造をヘテロ構造において制御することによってマクロスコピックな物性の制御が可能であることを実証したものである。また、酸素欠損ペロブスカイト構造酸化物で測定された物性の変化は酸素欠損のないペロブスカイト構造酸化物よりはるかに大きく、将来の機能特性としても有用なものであることがわかった。本研究で得られた知見は今後の酸化物エレクトロニクス発展に重要なものである。