

# 応力下の低温トポケミカル反応による新規強磁性ユウロピウム化合物の開発と革新的機能性の開拓

## Development of ferromagnetic europium compounds and creating innovative functionality by low-temperature topochemical reaction under strain

京都大学大学院工学研究科附属工学基盤教育研究センター 講師 高津浩

Engineering Education Research Center Graduate School of Engineering, Kyoto University,

Hiroshi Takatsu

### 要旨

近年、CO<sub>2</sub>削減や環境負荷の低減に向けて高効率の材料やデバイスへの要求が高まっている。しかし、従来の単純組成や、安定で作りやすい材料だけでは高度な要求に応えられなくなっており、未知の可能性を秘めた新しい組成、構造、従来手法では作成が困難で未活用となっている物質へ対象を広げることが必要になっている。本研究では我々が新たに開発した新規化合物が示す磁性や導電性について物性研究に取り組んだ。具体的には、モット絶縁体の SrVO<sub>2</sub>H への La 置換を試み、キャリア制御による同物質の磁性と伝導性の制御や、Sr サイトを Eu<sup>2+</sup>で完全置換した物質の物性解明に向けて研究に取り組んだ。ここでの成果をもとに、従来の定説を打ち破る新しい物質観を構築し、人類の持続性の確保に貢献する新しい磁性材料開発を目指して研究に取り組んだ。

### 1. はじめに

無機化合物を代表する酸化物は、有機物にない大気安定性や電気・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ため、相図には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、昨世紀までの膨大な研究により、既存の構造や形態は調べつくされており、新しい構造、配位ネットワーク、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。

低温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]。例えば、酸化物では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」が主要な外的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いた。つまり、新しい構造体を自在に創ることはできてこなかった。

このような状況の中で我々は、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や分子線エピタキシー合成から、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、その新物性を報告してきた[3]。そして、薄膜合成に特有の「基板応力」が

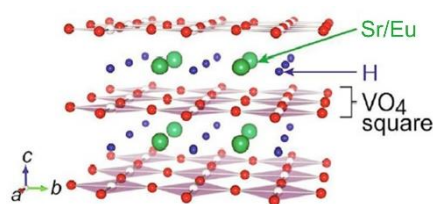


図 1: AVO<sub>2</sub>H (A = Sr, Eu)の結晶構造

準安定相の固定やアニオンの配列制御に有用な手段となることを見出してきた。本研究では、その過程の中で生まれた  $AVO_2H$  ( $A = \text{Sr}, \text{Eu}$ ) に着目し(図 1)、それら新規化合物が示す磁性や導電性について研究に取り組んだ。具体的には、モット絶縁体の  $\text{SrVO}_2\text{H}$  への  $\text{La}$  置換を試み、キャリア制御による同物質の磁性と伝導性の制御や、 $\text{EuVO}_2\text{H}$  の物性解明に向けて研究に取り組んだ。ここでの成果をもとに、従来の定説を打ち破る新しい物質観を構築し、人類の持続性の確保に貢献する新しい磁性材料開発を目指して研究に取り組んだ。

## 2. 実験方法

トポケミカル反応に用いる前駆体  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) の多結晶試料は  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、および  $\text{La}_2\text{O}_3$  を化学量論比で混ぜ、 $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合ガス ( $\text{H}_2/\text{Ar}$  2%) 気流中 1350 度で合成した。 $\text{EuVO}_3$  試料は、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を化学量論比で混ぜ、同様の合成条件で合成した。多結晶試料の一部は薄膜合成用のターゲットとして利用した。粉末試料のトポケミカル反応は、約 0.6 g の酸化物試料に 0.2 g の  $\text{CaH}_2$  粉末を混合し、ペレット化し、石英管に真空封入した後に、550~600 度で 2 日間反応させた。反応後、生成物を 0.1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /methanol 溶液で洗浄し、副産物の  $\text{CaO}$  と未反応の  $\text{CaH}_2$  を除去した。

薄膜は、パルスレーザー堆積法を用いて合成した。KrF エキシマレーザー ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) を使用し、エネルギー密度  $0.6 \text{ J/cm}^2$  でパルス周波数 1 Hz にて、膜厚 15-60 nm の  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  と  $\text{EuVO}_3$  の薄膜を  $\text{SrTiO}_3$  基板上に作成した。得られた薄膜は、0.2 g の  $\text{CaH}_2$  粉末に包埋し、石英管に真空封入して 550 度で 4 日間加熱した。反応後、生成物を 0.1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /methanol 溶液で洗浄した。

得られた生成物は、Rigaku 社の X 線回折装置 SmartLab を用いて X 線回折測定 (XRD) を行い、

構造を調べた。また、価数状態は、V K 吸収端と Eu L<sub>3</sub> 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) の測定と X 線光電子分光測定 (XPS) から調べた。XANES 測定は SPring-8 の BL01B1 ビームラインで室温で行った。粉末試料は透過法で測定し、薄膜試料は蛍光法で測定した。XPS 測定は、ULVAC 社の ULVAC-PHI MT-5500 ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ; Mg K $\alpha$ ) を用いて測定した。絶縁性試料における帯電効果からくるスペクトルシフトは、284.5eV の C1s ピークで較正した。薄膜試料内に含まれる水素イオンの同定は、二次イオン質量分析法 (SIMS) で分析した。実験はダイナミック SIMS 装置 PHIADAPT1010 を使い、2keV で加速した  $\text{Cs}^+$  の一次イオンを使用し、各試料  $81 \times 81 \mu\text{m}^2$  の領域で、深さプロファイルを室温で行った。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。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1 合成

粉末 XRD 回折測定から  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  ( $x \leq 0.4$ ) と  $\text{EuVO}_3$  の前駆体は、不純物無しで合成できたことが分かった。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  の格子定数は  $\text{La}$  置換量  $x$  に対して線形に変化することを確かめた。一方、 $\text{CaH}_2$  との反応では、 $\text{SrVO}_3$  と  $\text{EuVO}_3$  を除き、いくつかの不純物を含むものになった。例えば、4 日間の還元後の  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{VO}_3$  ( $x = 0.1$ ) の試料の XRD パターンは、未反応の  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{VO}_3$  に加え、 $\text{LaSrVO}_4$  などの不純物となった。

次に、薄膜に対して  $\text{CaH}_2$  とトポケミカル反応を行った。図 2 に、 $\text{CaH}_2$  と反応前後の  $\theta$ - $2\theta$  XRD スキャンの結果を示す。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  の試料では  $x$  を大きくすると、002 ピークがより低い回折角度に向かって系統的にシフトすることが観測された。すなわち、 $\text{La}$  置換によって  $c$  軸が連続的に大きくなることを示唆する結果を得た。また、不純物相の析出はなく、薄膜で

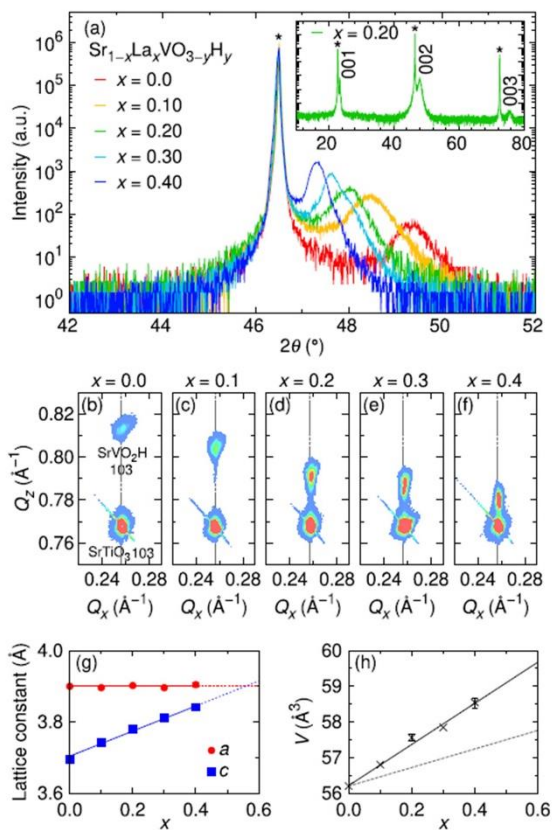


図 2: La 置換した SrVO<sub>2</sub>H 薄膜試料の X 線回折実験の結果。

は純良試料を得ることができた。同様の結果は EuVO<sub>3</sub> でも得られた。103 反射強度のまわりの逆格子マップ (RSM) は、SrTiO<sub>3</sub> 基板の 103 ピークとほぼ同じ  $q_x$  値に観測された。このことは、薄膜が基板に整合して成長していることを示唆している。なお、101 や、112、213 反射など他の回折ピークも観測することができ、構造は正方晶であることがわかった。これらの実験結果は、薄膜試料では基板からの二軸応力の影響によって、La 置換した SrVO<sub>2</sub>H タイプの構造をもつ化合物を合成できたと考えられる。なお、LAST 基板では、酸素欠損した Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3-d</sub> や EuVO<sub>3-d</sub> が得られた。このことから、基板応力の重要性が示唆される。

図 2d のように、CaH<sub>2</sub> と反応した後の Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> の格子定数の変化は異方的である。つまり、 $a$  軸はほとんど変化せず、 $c$  軸は La 置換量  $x$  に対して直線的に変化している。また、CaH<sub>2</sub> と反応後の Sr<sub>1-</sub>

$x$ La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> の体積変化は、反応前のものに比べて体積が急激に変化していることが見て取れる (図 2h)。もし、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>H が形成されるならば、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> と同程度の体積変化を示すと期待されるが、これはその予想とは反する。

### 3-2 組成評価

図 3(a)-(c) は、CaH<sub>2</sub> と反応後の Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> 薄膜の H、V、La、O イオンの SIMS 深さプロファイルの実験結果である。すべての薄膜に大量の水素イオンが含まれていることを確認できた。同様の結果は反応後の EuVO<sub>3</sub> 薄膜でも得られた。薄膜の深さ方向に沿って各イオンとも一定強度が得られており、水素イオンを含め、膜内に均一に分布していることがわかった。 $x = 0$  の試料と比較して La 置換した試料  $x = 0.2, 0.4$  で深さプロファイルがやや緩やかに変化している。これは、おそらく薄膜表面粗さに関係したものと考えられる。図 3(d) には、<sup>1</sup>H/<sup>16</sup>O を La 置換量に対してプロットした。<sup>1</sup>H/<sup>16</sup>O の強度比は、 $x$  の増加に伴って減少することが見て取れる。すなわち、薄膜試料に含まれる水素量が La 置換によって減少することを示唆している。よって、得られた薄膜の組成は Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>H ではなく、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3-y</sub>H<sub>y</sub> である可能性がある。

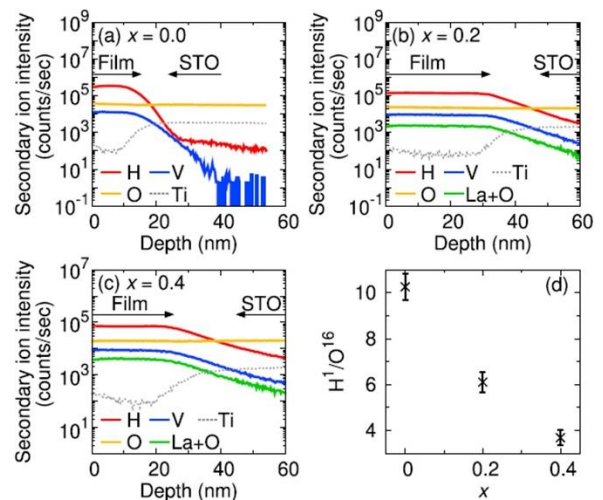


図 3: 室温における SIMS 測定の結果。

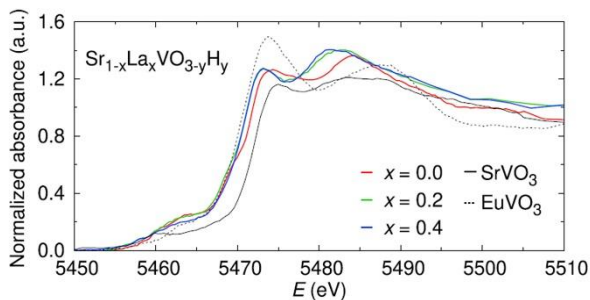


図 4: V K 吸収端近傍の XANES の結果。

CaH<sub>2</sub> と反応後の Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> 薄膜と EuVO<sub>3</sub> 薄膜の組成を明らかにするために、XANES および XPS 測定を行った。図 4 はこれら薄膜の V K 吸収端の XANES スペクトルと、V<sup>3+</sup>および V<sup>4+</sup>の参照試料の XANES スペクトルである。すべての膜の V K 端の吸収端位置は、EuVO<sub>3</sub> の吸収端位置に近く観られ、CaH<sub>2</sub> と反応後の全ての薄膜は、3 価バナジウムであることを示唆している。同様の結果は、V 2p の XPS 測定からも確認できた。全ての試料に 2p<sub>3/2</sub> (2p<sub>1/2</sub>) ピークは 516 eV (523 eV) で観察できた。SIMS 実験と合わせ、これらの結果は、得られた薄膜の化学組成が、V<sup>3+</sup>の原子価が変化せず、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub>であることを示している。CaH<sub>2</sub> と反応後の EuVO<sub>3</sub> 薄膜では、薄くて基板応力が大きく加わっている試料ほど Eu<sup>3+</sup>の成分が多くあらわれることを見出した。すなわち、磁気異方性の発現と Eu<sup>3+</sup>の成分の出現が関係している可能性がある。

SrVO<sub>2</sub>H では、ヒドリド (H<sup>-</sup>) イオンの高圧縮性[2]により、Sr-O 距離が短くなることで、結合が不十分な Sr<sup>2+</sup>状態が緩和される。これによって、c 軸が大きく収縮することが指摘されている[4]。よって、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub> 薄膜で観察された c 軸の増大 (図 2g) は、VO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 八面体の頂点位置が圧縮性の低い酸素 (O<sup>2-</sup>) イオンによって部分的に占められていることと符合している。

### 3-3 構造安定化に対する応力の重要性の検討

最後に、CaH<sub>2</sub> と反応した A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (A = Sr, Eu) の応力安定性を評価した結果を記す。La で置換した SrVO<sub>2</sub>H の O/H 交換の影響と基板からの二軸ひずみの役割を理論的に調べるため、第一原理計算を行った。この目的のため、二軸応力下での A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub> と A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>H のエネルギーを計算し、反応式 A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub> + x CaH<sub>2</sub> → A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2</sub>H + x CaO + x/2H<sub>2</sub> 前後のエネルギー差 ΔE を評価した。つまり、ΔE = E(LaA<sub>63</sub>V<sub>64</sub>O<sub>129</sub>H<sub>63</sub>) - E(LaSr<sub>63</sub>V<sub>64</sub>O<sub>128</sub>H<sub>64</sub>) + E(CaH<sub>2</sub>) - E(CaO) - 0.5E(H<sub>2</sub>) である。なお、計算を単純化するために、実験より少ない水素含有量 x = 1/64 (~1.6%) を仮定して計算した。計算の結果、圧縮ひずみを加えると、ΔE は負の値を示し、電荷補償した LaSr<sub>63</sub>V<sub>64</sub>O<sub>129</sub>H<sub>63</sub> (La<sub>0.016</sub>Sr<sub>0.984</sub>VO<sub>2.016</sub>H<sub>0.984</sub>) の方が、電子ドーブされた LaSr<sub>63</sub>V<sub>64</sub>O<sub>128</sub>H<sub>64</sub> (La<sub>0.016</sub>Sr<sub>0.984</sub>VO<sub>2</sub>H) より安定化することが分かった。実験で用いた SrTiO<sub>3</sub> 基板では Δa < -0.7% の圧縮応力が加わっているとみることが出来る。よって、計算と実験は良く符合している。これらの結果より、圧縮ひずみは、La ドープした SrVO<sub>2</sub>H の八面体頂点位置に O<sup>2-</sup>を部分的に占有する状態を誘発し、Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub> が安定化させる傾向があると考えられる。

上述したように、A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> の CaH<sub>2</sub> を用いたトポケミカル反応は、基板からの二軸応力がある薄膜でのみ単相化に成功した。特に、A = Sr では、電荷補償した Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub> の組成の試料を得られることが明らかになった。SrVO<sub>2</sub>H に電子をドーブする当初の目的の通りにはいかなかったが、共ドーブされ、電荷補償された Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>VO<sub>2+x</sub>H<sub>1-x</sub> では、磁気相互作用の次元クロスオーバーが起きることを示唆している。SrVO<sub>2</sub>H の SrH 層の H-イオンには、V d<sub>xz</sub> / d<sub>yz</sub> 軌道と相互作用する対称性がないため、VO<sub>2</sub>層は磁氣的に二次元的になると考えられる。VO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 八面体の頂点位置の H-が部分的に O<sup>2-</sup>に置き換わると、c 軸に沿った V<sub>dπ</sub>-O<sub>2pπ</sub>-V<sub>dπ</sub>相互作用が不可されるだろう。よって、



$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_{2+x}\text{H}_{1-x}$  では La の置換量  $x$  の増加に伴って 2D から 3D への次元のクロスオーバーが起きる。

#### 4 まとめ

薄膜特有の基板応力に、 $\text{CaH}_2$  等の水素化物を用いたトポケミカル反応を組み合わせることで、従来技術では合成できてこなかった準安定な酸水素化物を薄膜安定化し、その物性や構造安定性について研究を行った。具体的には、擬二次元モット絶縁体の  $\text{SrVO}_2\text{H}(\text{V}^{3+}, d^2)$  に対して異価数の  $\text{La}^{3+}$  置換を試みることで、Sr サイトを  $\text{Eu}^{2+}$  で完全置換した試料を合成し、得られた物質の物性を研究した。これらの結果、 $\text{H}/\text{O}^{2-}$  交換を伴う  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) の水素化物反応は、(001)  $\text{SrTiO}_3$  基板上に堆積した圧縮応力下の薄膜にのみ成功した。Sr サイトを  $\text{Eu}^{2+}$  で完全置換した試料の単相膜も同様にして得られた。得られた酸水素化物の薄膜ではバナジウムの価数は 3 価であり、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) では、電荷補償された  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_{2+x}\text{H}_{1-x}$  が得られた。この物質では、 $\text{VO}_4\text{H}_2$  八面体の頂点位置のアニオンが不完全に交換されていることを示唆する結果を得た。 $\text{V}^{3+}$  の  $d^2$  状態の堅牢性は  $S = 1$  モット絶縁状態の安定性に起因すると考えられる。理論計算により、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_{2+x}\text{H}_{1-x}$  がエピタキシャル安定化するには基板からの二軸応力が大きな役割を担っていることを明らかにした。Sr サイトを  $\text{Eu}^{2+}$  で完全置換した試料では応力が大きいほど  $\text{Eu}^{3+}$  の成分が多くなることがわかった。基板応力とトポケミカル反応は、従来技術では合成できてこなかった新規化合物の合成や、アニオン配列制御などにも活用できることから今後重要な研究になると考えられる。これは、基板応力が温度に換算すると数千ケルビンのオーダーになる事に起因していると考えられ、トポケミカル反応が届く反応空間を大

幅に変化させられるからであると考えられる。この「応力下のトポケミカル反応」の手法を用いて、今後、さらに新しく興味深い物質を開発すると共に、カーボンニュートラルの達成など資源、環境、エネルギー問題に資する機能性材料を開拓にもつなげていくことが重要と考えている。

#### 5 謝辞

本研究は京都大学大学院工学研究科の陰山洋教授、大阪大学大学院理学研究科の越智正之准教授、黒木和彦教授との共同研究です。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- [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.*, *Inorg. Chem.* **59**, 10042 (2020), *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 074801 (2020), *J. Cryst. Growth* **543**, 125685 (2020), *Inorganics* **8**, 26 (2020).
- [4] M. Ochi and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* **102**, 134108 (2020).

#### 研究成果発表

- 1) H. Takatsu *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **21**, 3779 (2021).
- 2) H. Takatsu *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 123705/1-4 (2021).
- 3) K. Murayama, H. Takatsu\* *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 064805/1-5 (2022).
- 4) H. Takatsu *et al.*, International Conference on Mixed-Anion Compounds (ICMAC), 1P-04, Dec. 7-10 (2021).