

放射光による酸化物材料評価と機能設計

樋口 透

東京理科大学 理学部 応用物理学科

1. 緒言

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSFO)は電子-イオン混合伝導性を有することから、中高温域の固体酸化物燃料電池(SOFC)のカソード電極膜として注目されており、バルク結晶において盛んに研究されている。固体電解質膜に、LSFO 薄膜を電極として使用した場合、電解質/電極界面の影響により、LSFO が本来持つ混合伝導性を実現できないため、SOFC の効率を上げることは難しい。

本研究では、軟 X 線発光分光(SXES)と X 線吸収分光(XAS)計測で得た LSFO 薄膜の電子構造の知見を活かして、LSFO/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO)超格子薄膜を形成することで、実用性に耐えうる電子-イオン混合伝導性を得たので報告する。

2. 実験方法

LSFO および LSCO 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法により、 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に成膜した。成膜圧力を 5~10mTorr, 基板温度を 700°C に設定し、膜厚を約 20nm にした。薄膜は X 線回折により c 軸配向膜であることを確認し、電気特性は交流インピーダンス法により評価した。SXES と XAS の計測は、高エネ研放射光施設の BL-19B にて行った。

3. 結果と考察

図 1 は、LSFO 薄膜の Fe 2*p*-XAS スペクトルである。スペクトルは、 $2p_{3/2}(L_3)$ と $2p_{1/2}(L_2)$ のスピ軌道分裂に加え、 t_{2g} , e_g の結晶場分裂(10Dq)を示す。結晶場分裂およびエネルギー位置から、LSFO 膜の Fe は 3 価と 4 価の混合原子価状態である。

図 2 は、O 1*s*, Fe 2*p*-SXESS 測定で得られた価電子帯領域の Fe 3*d*, O 2*p*の部分状態密度(PDOS)である。実線のスペクトルは、O1*s*-XAS 測定で得られた伝導帯構造である。これらのスペクトルは、Fermi 準位(E_F)を基準として示している。価電子帯は O 2*p*と混成した Fe 3*d* 軌道で形成されている。伝導帯は、Fe 3*d* の t_{2g} , e_g 軌道があり、図 1 の 10Dq の大きさと一致する。また、本図には示さないが、 U_{dd} の効果を入れた電子構造計算の結果とも一致している。一方、 E_F 近くには、ホール置換により形成された hole (*h*)の構造が観測される。これは、酸素サイトに形成されたホール構造であると考えられる。

当日は、上記の詳細な結果に加え、LSFO/LSCO 超格子膜の SXES・XAS の結果も示し、混合伝導性と電子構造の相関について報告する。

