

10. イオン伝導体接合界面の構造

小久見チーム 東北大学 服部武志

従来、イオン伝導体界面のイオンや電子の振る舞いや構造を解明するために、超イオン導電体 RbAg_4I_5 と電子伝導体接触界面におけるショットキーバリアー生成に関する研究を行ってきた。¹⁾ この研究の発展、特に、ナノスケールで界面の構造の決定を含んで、種々の界面での格子整合が問題になってきた。 RbAg_4I_5 で良質の単結晶が得にくいため、本戦略研究では、比較的格子整合を取りやすいペロブスカイト型酸化物プロトン伝導体超格子を作製して、界面の構造を調べるために、歪の入り方や、プロトンの存在状況等を調べている。

ペロブスカイト型酸化物 SrCeO_3 や SrZrO_3 は Ce や Zr 等の 4 価の位置を、Yb や Sc 等の三価の不純物で置換すると、プロトン (H^+) を吸蔵して、プロトン伝導性を示す。²⁾ 本研究では、測定目的により種々の基板 (MgO、サファイヤ、Si、 SrTiO_3 等) 上に、Yb を含む $\text{SrCeO}_3(\text{SCO})$ と $\text{SrZrO}_3(\text{SZO})$ 超格子 (SCO-SZO 超格子) をレーザーアブレーション法で作製した。 SrCeO_3 と SrZrO_3 はともに斜方晶で、格子定数の差は、いずれも SrCeO_3 が大きく、a 軸の差が 0.0341nm、b 軸の差が 0.0388nm、c 軸の差が 0.0219nm であり、歪超格子を作り易い環境にある。

本研究では超格子の作製条件を、主に基板とに關係で、X-線回折、RHEED 測定、ラザフォード後方散乱のチャンネル実験の結果を用いて成長面を決定し、得られた超格子の主に接合界面の構造をラマン散乱と赤外吸収の実験結果を通して議論している。^{3,4)} 最終的には、得られた構造とプロトン伝導性の關係を求める予定である。本講演では、得られた結果のうち、赤外級数の実験から得られた結果について述べる。

赤外吸収スペクトルは、FT-IR ATR(attenuated total reflection)法により測定した。ATR 結晶として、屈折率の大きさから Si 単結晶を選び、それを基板として直接超格子を成膜して、透過スペクトルを測定した。なお、ATR 法を選んだ理由は、MgO 基盤に成長した人工超格子の通常の垂直方向からの吸収測定では、O-H 濃度が不足で測定不能であったからである。

X 線回折による解析から、Si 基板上の SCO-SZO 超格子は、MgO 基盤の場合と同様、超格子が(211)面と直交する方向に配向して成長していること、及び、面内方向に SCO は圧縮を受け、SZO は膨張していると分かった。

プロトンとデュートロンを含む、積層比 (SCO と SZO の繰り返し 1 ユニット中の SCO と SZO との layer 数の比) と、積層周期 (SCO-SZO 繰り返し 1 ユニットの厚さ) を変えた人工超格子で赤外吸収スペクトルを測定し、吸収バンドの位置から O-H、O-D 伸縮振動バンドを同定した。S/N 比を考慮して、O-D 伸縮振動バンドを解析した。各試料の O-D 伸縮振動バンドは図 1 に示すように、2つのガウシアン (高波数側と低波数側) に分解することができた。高波数側と低波数側の吸収バンドの強度比がほぼ SCO と SZO の積層比に対応していること、また SZO の比率が多い超格子の方が低波数側の強度が増加していることから、高波数側の吸収バンドには主に SCO 中の O-D が寄与し、低波数側の吸収バンドでは SZO 中の O-D の寄与が大きいと考えられる。図 2 に各試料の吸収バンドのピーク波数を示す。 SrCeO_3 や SrZrO_3 のバルクでの O-D 吸収バンドのピーク値と比べると、SCO 中の O-D が寄与する高波数側の吸収バンドはバルクより高波数側にあり、SZO 中の O-D が寄与する低波数側の吸収バンドはバルクより低波数側に位置している。つまり、超格子にすることで格子整合性による歪みが生じ、バルクに比べて O-D 結合が SCO では強まり、SZO では弱まったと考えられる。

Novak⁵⁾により様々な物質のO-O間距離とO-H振動数の関係が調べられ、O-O間距離が短くなるとO-H振動数も減少する傾向が見られる。本研究で作製した超格子では、格子整合性により歪みが生じ、超格子の成長方向にSCOは伸び、SZOは縮んでいると考えられ、成長方向のO-O間距離の変化とO-D結合の変化の関係がこのNovakにより示された関係に当てはまる。ATR法では基板から超格子側に滲み込むエバネッセント波を利用しているが、エバネッセント波の振幅は超格子の面内方向と成長方向でその大きさは異なっている。今回の条件では、成長方向が面内方向のおよそ2倍の大きさであり、成長方向のO-D結合をより強く観測しているため、図2のような結果が得られた。

まとめると、(1)O-D伸縮振動による吸収バンドは、主にSCOが寄与するバンドと主にSZOが寄与するバンドの2つがあること、及び、(2)人工超格子において生じる格子整合性による歪みが、O-D結合状態を変えていると結論できる。

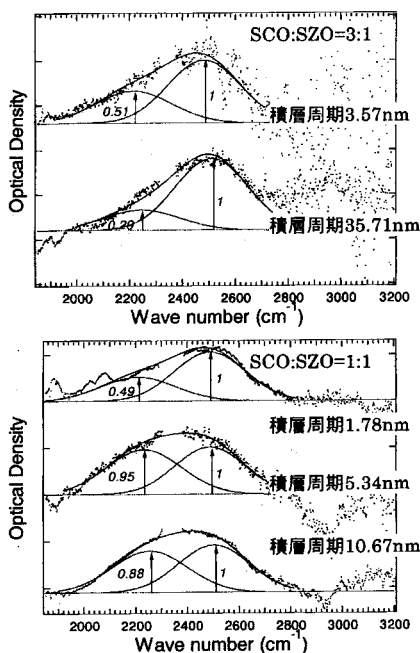


図1 SCO-SZO超格子のO-D吸収スペクトル

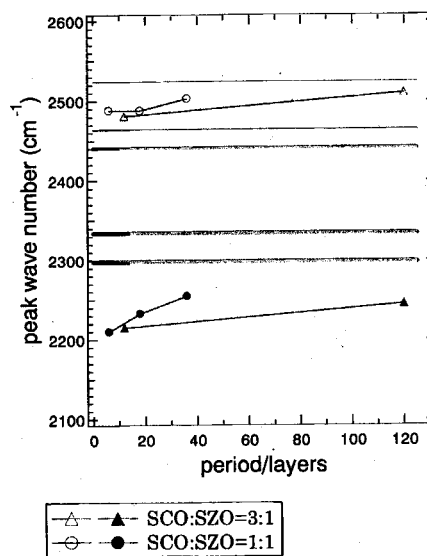


図2 SCO-SZO超格子O-D吸収のピーク波数。水平線はバルクの吸収位置。

参考文献

- 1) S. Bredkhin, T. Hattori, M. Ishigame, Phys Rev. B50 (1994) 2444.
- 2) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics 3/4 (1981) 359.
- 3) N. Sata, H. Yugami, Y. Akiyama, T. Hattori, S. Yaguchi, M. Ishigame, Solid State Ionics 121 (1999) 321.
- 4) N. Sata, H. Sone, N. Kitamura, T. Hattori, M. Ishigame, Solid State Ionics 136-201 (2000) 197.
- 5) A. Novak, Structure and Bonding 18 (1974) 177.