

Sr₂MgMoO_{6-δ} 単結晶薄膜の電気特性・電子状態評価**Transport properties and electronic states of single-crystal Sr₂MgMoO_{6-δ} thin films**東大院理¹, JST-CREST², KEK-IMSS³, JASRI/SPRING-8⁴, KAST⁵○重松 圭¹, 近松 彰^{1,2}, 福村 知昭^{1,2}, 豊田 智史³, 池永 英司⁴, 長谷川 哲也^{1,2,5}Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², KEK-IMSS³, JASRI/SPRING-8⁴, KAST⁵○Kei Shigematsu¹, Akira Chikamatsu^{1,2}, Tomoteru Fukumura^{1,2},Satoshi Toyoda³, Eiji Ikenaga⁴, and Tetsuya Hasegawa^{1,2,5}

E-mail: shigematsu@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】ダブルペロブスカイト Sr₂MgMoO_{6-δ} (SMM) は、硫黄成分への耐性と炭素堆積耐性から、燃料電池の電極への応用が期待されているが[1]、電気抵抗率の高さが課題である。先行研究では抵抗率が 10^{-1} – 10^1 Ωcm (800°C) と幅が大きく、合成条件によるばらつきも見られる[2,3]。ところで、モリブデンのペロブスカイト SrMoO₃ の電気抵抗率は、多結晶 (1.1×10^{-4} Ωcm, 300 K)[4]、エピタキシャル単結晶薄膜 (2.9×10^{-5} Ωcm, 300 K)[5]、バルク単結晶 (5.1×10^{-6} Ωcm, 300 K)[6] と形態によって差違が認められる。これらの点を踏まえると、SMM においても散乱中心の少ない単結晶薄膜形態では低抵抗化する可能性が考えられる。そこで今回我々は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法にて SMM 単結晶薄膜を作製し、その電気特性と電子状態の評価を行った。

【実験方法】 PLD 法により SrTiO₃ (111) 基板上に膜厚 50 nm の SMM 薄膜を作製した。薄膜中の酸素欠損量を変化させるため、基板温度 (T_s)・酸素分圧 (P_{O_2}) を (T_s, P_{O_2}) = (700°C, 1×10^{-4} Torr), (700°C, 1×10^{-9} Torr), (800°C, 1×10^{-4} Torr), (800°C, 1×10^{-9} Torr) の 4 条件に設定した。これら全ての条件で、SMM のエピタキシャル成長を X 線回折により確認した。電気抵抗率の測定は 4 端子法にて行った。SMM 薄膜の電子状態は、SPRING-8 の BL47XU に設置された硬 X 線光電子分光装置 (光源 7.94 keV) により測定した。

【結果と考察】 (T_s, P_{O_2}) = (800°C, 1×10^{-4} Torr) で作製した試料は > 10 Ωcm の絶縁体であった。その他 3 条件で作製した試料の電気抵抗率の測定結果を図 1 に示す。温度依存性は 10–300 K で半導体的であり、電気抵抗率の値は 300 K にて $< 7 \times 10^{-2}$ Ωcm であった。単結晶化によって粒界散乱が減少したことが、低抵抗化の理由と考えられる。またこれらの薄膜の Mo 3d 内殻スペクトルと Mo⁶⁺・Mo⁵⁺・Mo⁴⁺ 成分によるフィッティングの結果を図 2 に示す。低抵抗率の試料ほど、Mo 3d 内殻スペクトルの Mo⁵⁺・Mo⁴⁺ 成分が増加している様子が見て取れる。このことは、SMM 中の酸素欠損に対して電荷中性を保つため生じた Mo⁵⁺・Mo⁴⁺ が SMM の電気伝導を担うことを意味する。以上の結果から、結晶粒の形態を制御し粒界散乱を減らすこと、並びに価数制御により Mo⁵⁺・Mo⁴⁺ を効率的に生成することで、SMM はさらなる低抵抗化が可能であり、燃料電池の効率の向上に寄与すると期待される。

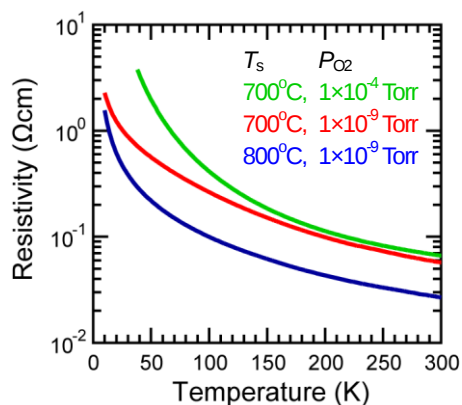
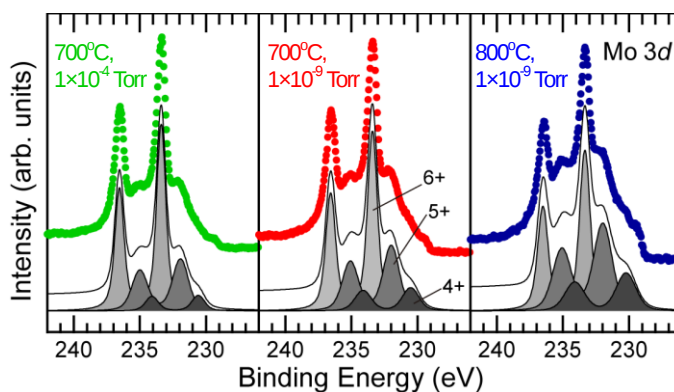
【参考文献】 [1] Y.-H. Huang *et al.*, Science **312**, 254 (2006).[2] X.-M. Ge *et al.*, Adv. Energy Mater. **2**, 1156 (2012).[3] D. Marrero-López *et al.*, Mater. Res. Bull. **43**, 2441 (2008).[4] H. Mizoguchi *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 6502 (1999).[5] A. Radetnac *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 073003 (2010).[6] I. Nagai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87**, 024105 (2005).Fig. 1. Resistivity vs. temperature plots of SMM films fabricated at different T_s and P_{O_2} .

Fig. 2. Mo 3d core-level spectra and results of curve fitting of SMM films.