

LaAlO₃ キャップ層を用いた CaFeO_{2.5} 還元過程における 酸素イオン拡散経路の制御

Control of oxygen-ions diffusion during the reduction of CaFeO_{2.5} thin films with a LaAlO₃ cap layer

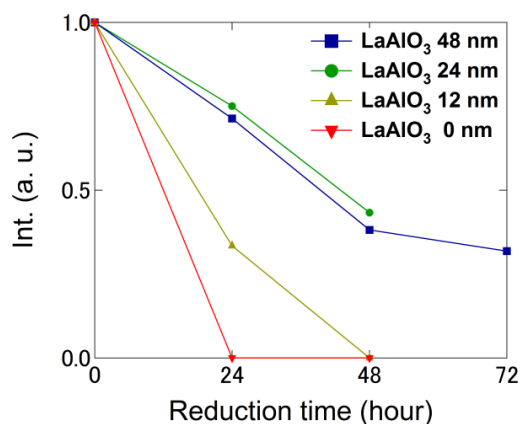
京大化研¹, JST-CREST² ○村上 永晃¹, 菅 大介¹, 市川 能也¹, 島川 祐一^{1,2}
ICR, Kyoto Univ.¹, JST-CREST², °Noriaki Murakami¹, Daisuke Kan¹, Noriya Ichikawa¹,
and Yuichi Shimakawa^{1,2}

E-mail: murakami.noriaki.77m@st.kyoto-u.ac.jp

無限層構造を有する CaFeO₂ は鉄酸化物において非常に稀な酸素平面四配位を有しており、ブラウンミレライト構造をもつ CaFeO_{2.5} を CaH₂ で低温還元することで合成可能である。このような低温領域における酸素イオン拡散に関する知見は、燃料電池や酸素センサーへの応用の観点から非常に興味深い。我々はこれまでに、CaFeO_{2.5} エピタキシャル薄膜、さらには人工超格子構造薄膜においても、CaH₂ 低温還元反応により、バルク体同様に CaFeO₂ へとトポタクティックに変化することを明らかにしてきた^[1]。特に [CaFeO₂]/[SrTiO₃] 人工超格子の研究では、還元反応に伴う酸素イオンの拡散が、SrTiO₃ 層を通して薄膜面に垂直方向へ起こっているのか、面内方向へ起こっているのかという問題が提起された。

そこで本研究では、LaAlO₃ キャップ層を用いて、CaFeO_{2.5} 薄膜の還元反応過程における酸素イオン拡散経路の解明とその制御を試みた。キャップ層として用いた LaAlO₃ は CaH₂ による還元反応において構造変化せず安定である。LaAlO₃(001)/CaFeO_{2.5}(001) ヘテロ構造を有する薄膜はパルスレーザー蒸着法(PLD 法)を用いて SrTiO₃(001) 基板上に作成した。実験では CaFeO_{2.5} 層の厚さを 60 nm と一定にし、LaAlO₃ キャップ層の厚さを変化させた試料における、200°C での還元反応時間に対する CaFeO_{2.5} 相の変化を X 線回折測定により観察した。図は CaFeO_{2.5}(002) 回折強度の変化をプロットしたものである。回折強度は還元前の値を用いて規格化してある。

LaAlO₃ キャップ層のない試料では 24 時間で CaFeO_{2.5} が完全に還元されているのに対し、LaAlO₃ キャップ層のある試料では、膜厚に応じて、CaFeO_{2.5} の還元が抑制されている。この結果は、LaAlO₃ キャップ層の厚さがある程度以上になると、還元に伴って拡散する酸素イオンは LaAlO₃ キャップ層を通過せず、その拡散経路がほぼ薄膜面内に制限されていることを示唆している。



[1] S. Inoue, *et al.*, Nat. Chem. 2, 213-217 (2010), K. Matsumoto, *et al.*, Sci. Rep. 1, 27 (2011).