



エピタキシャル関係を活用した固相反応の素過程解明

簾 智仁，一杉 太郎
東京大学

キーワード：エピタキシャル薄膜、固相反応、コバルト酸ナトリウム

【緒言】実験の自動・自律化と理論計算技術の進展により“新物質の発見が待ったなし”である。 $4G$ で予測される物質の多くは、近い未来のうちに発見されることになる期待される。一方で、速度論的な物質設計は大きな未開拓領域が存在する。イオン交換やメタセシスといった合成技術は、新しい結晶構造フレームワークを提供する。しかし、反応中に起こる固体内拡散は、核生成や酸化還元、組成の不均一化といった複雑な素過程を含むため、低温反応における拡散挙動を理解し、制御することは困難を極める。そこで本研究では、エピタキシャル薄膜を用いた固体内拡散の素過程解明に挑む。エピタキシャル薄膜は配向状態が制御された薄膜である。エピタキシャル薄膜を用いた固相反応は、見方を変えれば、拡散方位を規定した反応系といえる。準安定相の多くは、拡散に伴って生成する結晶核つまり拡散界面の構造が生成相を支配する。よって、配向制御した薄膜を用いて構造解析を行うことで、拡散方位に依存した界面構造を解明することが期待できる。そこで本研究では、モデル反応として、 Co_3O_4 エピタキシャル薄膜と重炭酸ナトリウムの固相反応によるコバルト酸ナトリウムの合成を行った。得られた生成物の化学状態および局所構造を Co K 吸収端 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルから解析した。

【実験方法】 Co_3O_4 エピタキシャル薄膜の作製には、ミスト化学蒸着法を用いた。酢酸コバルトを超純水へ溶解することで前駆体水溶液を調整した。基板には Al_2O_3 (0001)単結晶基板と SrTiO_3 (100)基板を使用した。キャリアおよび希釈ガスには純酸素を用いた。超音波振動子によりミスト化した前駆体水溶液を電気炉内へ導入し、 600°C で 30 分間加熱することで、膜厚約 100 nm の Co_3O_4 エピタキシャル薄膜を得た。次に、得られた基板上的薄膜の上に Al_2O_3 (0001)単結晶基板を載せて表面を保護した上で、重炭酸ナトリウムの粉末を試料全体に振りかけることで、薄膜の側面から固相反応が進行するようにした。その上で、この試料を電気炉中に設置し、 650°C で 4~14 時間加熱することで、コバルト酸ナトリウムへ変換した。 Co イオンの化学状態および局所構造を Co K 吸収端 XAFS スペクトルにより評価した。今回は、マジック角と呼ばれる、基板法線と X 線の電場ベクトルとの成す角が 35° になるように試料を設置することで、スペクトルの面外方向への偏光依存性をキャンセルした条件で測定を行った。

【結果と考察】まず、異なる配向状態をもつ Co_3O_4 エピタキシャルを用いても、その配向を維持したまま固相反応が進行することを確認した。 Al_2O_3 (0001)基板上で(111)配向した Co_3O_4 薄膜は(001)配向したコバルト酸ナトリウムへ、 SrTiO_3 (100)基板上で(100)配向した Co_3O_4 薄膜は(11-1)配向したコバルト酸ナトリウムへ変換されることが分かった。得られた薄膜の XANES スペクトルから、 Co イオンの価数は共に三価であり、XANES のプリエッジおよび高エネルギー領域(多重散乱が生じる領域)のスペクトル形状が、参照とした粉末試料のコバルト酸ナトリウムとほとんど一致することから、薄膜でも固相反応を実現できることが明らかになった。

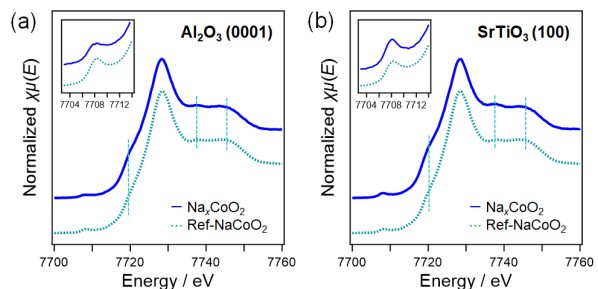


Fig. 1 X-ray absorption near edge spectra (XANES) of NaCoO_2 (blue solid line) thin films fabricated on (a) (0001)-oriented Al_2O_3 and (b) (100)-oriented SrTiO_3 single crystal substrates. The powder NaCoO_2 (green dotted line) samples are used for reference.