

ダブルブラウンミレライト酸化物薄膜の合成と構造評価

Synthesis and structural analysis of double-brownmillerite oxide thin films

京大化研¹, JST-CREST² °市川 能也¹, 島川 祐一²

ICR, Kyoto Univ.¹, JST-CREST², °Noriya Ichikawa¹, Yuichi Shimakawa^{1,2}

E-mail: nori@scl.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 一般式が $A_2B_2O_5$ と表せるブラウンミレライト構造酸化物はペロブスカイトと同じカチオン配列を持ち、酸素イオンの欠損が秩序配列するために八面体配位層と四面体配位層が交互に積層した構造となっている。中でも B サイトに 2 種類のイオンを含んだ $Ca_2BB'O_5$ では、酸素欠損の秩序配列に加えて、B サイトのカチオンの秩序配列も起こる場合がある。例えば Ca_2FeMnO_5 (CFMO) では八面体位置はほぼ Mn^{3+} で占有されたダブルブラウンミレライトと呼ぶべき構造となっている [1]。薄膜試料においては Fe ブラウンミレライト酸化物と同様にダブルブラウンミレライト酸化物でも基板選択によりエピタキシャル歪みの効果から配向が変化することが期待され、また成膜条件により酸素欠損の秩序およびカチオンの秩序が制御できることが期待される。そこで CFMO をはじめとした層状ダブルブラウンミレライト酸化物薄膜を様々な条件下で合成しその構造を調べた。

【実験結果】 LSAT (100) 基板上にパルスレーザー蒸着法で成膜した CFMO 薄膜 (バルク結晶構造は *Pnma*, orthorhombic) の X 線構造解析の結果を下図に示す。LSAT (100) 基板上では格子ミスマッチの大きさから (010) 配向が予想され、基板温度が 700°C で成膜した薄膜の場合は予想通り (010) 配向に伴う超構造反射が観測された。しかし基板温度の低下に従い薄膜試料における超構造反射の強度は減少し、500°C では消失した。このとき酸素欠損は層状秩序を形成せず、ランダムに酸素欠損したペロブスカイト構造となっていると考えられる。

CFMO の他に Ca_2FeCoO_5 , Ca_2FeGaO_5 ダブルブラウンミレライト薄膜も合成が可能であることがわかった。講演では CFMO に合わせてこれらの薄膜試料の構造・配向についても議論する予定である。また構造と物性との関係についても報告する。

- [1] F. Ramezanipour, B. Cowie, S. Derakhshan, J. E. Greedan, and L. M. D. Cranswick, J. Solid State Chem. **182**, 153 (2009).

