18a-A11-7

$Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ 薄膜へのポリフッ化ビニリデンによるトポタクティックフッ素ドープ

Topotactic fluorination of $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ thin films by polyvinyliden fluoride

東大院理 [1], JST-CREST [2], KAST[3]　○河原佳祐 [1], 近松彰 [1,2], 片山司 [1], 小野塚智也 [1], 福村知昭 [1,2]
長谷川哲也 [1,2,3]

Univ. of Tokyo [1], JST-CREST [2], KAST [3]　°K. Kawahara[1], A. Chikamatsu[1,2], T. Katayama[1], T. Onozuka[1], T. Fukumura[1,2], and T. Hasegawa[1,2,3]

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

序論: 遷移金属酸化物のフッ素ドープは物性変化への有効なアプローチである。例えば、層状のルテニウム酸化物である常磁性 $Sr_3Ru_2O_7$ は CuF_2 によるフッ素ドープによって弱強磁性 $Sr_3Ru_2O_7F_2$ へと変化する[1]。フッ素ドープの手法の中でもポリフッ化ビニリデン（PVDF）を使ったトポタクティック合成は、金属フッ化物の不純物を生じさせないという点において有利である[2,3]。本研究では、強磁性金属 $SrRuO_3$ と層状ルテニウム酸化物である超伝導体 Sr_2RuO_4 の薄膜に対してトポタクティックなフッ素ドープを試み、新たな酸フッ化物を合成することに成功したので報告する。

実験手法: $SrRuO_3$、Sr_2RuO_4 エピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法により $LaAlO_3$ (001)基板上に堆積させた。得られた前駆体膜をさらに Ar ガス中で 250℃、12 時間で PVDF と反応させてフッ素ドープを試みた。結晶構造は X 線回折(XRD)により、化学組成は X 線光電子分光(XPS)とエネルギー分散型 X 線分析(EDS)によりそれぞれ決定した。

結果と考察: $SrRuO_3$ 薄膜では PVDF との反応後も XRD ピーク位置が変化せず、フッ素はドープされないことがわかった。それに対して、Sr_2RuO_4 薄膜では PVDF 反応後に前駆体由来の XRD ピークが消え、代わっていくつかの新たなピークが出現した (図 1)。XRD 結果から格子定数を求めると、面内方向は格子定数が変化しない一方で、面直方向は 12.77 Å から 16.79 Å へと増加した。この結果は、図 2 に示すように Sr_2RuO_4 の 2 つの SrO 層の間にフッ素イオンが挿入されたことを示している。さらに、EDS・XPS 測定により薄膜の化学組成比は $Sr_2RuO_3F_3$ であると決定され、フッ素イオンは層間に挿入されただけでなく、酸素と置換したことも明らかになった。

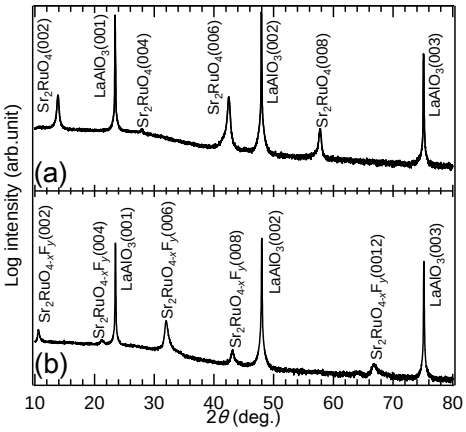

Fig. 1. XRD patterns of (a) the Sr_2RuO_4 and (b) the PVDF-treatment Sr_2RuO_4 thin films on $LaAlO_3$ substrates.

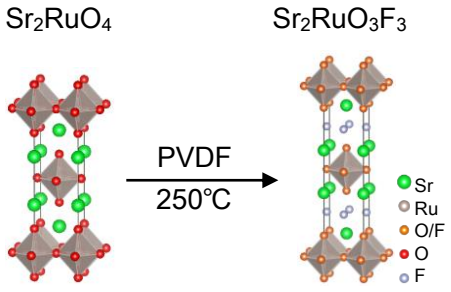

Fig. 2. Structural changes of Sr_2RuO_4 by fluorination with PVDF.

参考文献

[1] R. K. Li and C. Greaves, Phys. Rev. B **62**. 3811 (2000).
[2] P. R. Slater, J. Fluorine Chem. **117**. 43 (2002).
[3] T. Katayama *et al.*, J. Mater. Chem. C, (2014), DOI: 10.1039/C4TC00558A.

© 2014 年　応用物理学会