

## トポタクティック合成法による

カチオン規則配列した蛍石構造  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  薄膜の作製Topotactic synthesis of cation ordered fluorite  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  thin film東大院理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, KAST<sup>3</sup> ○河原佳祐<sup>1</sup>, 近松彰<sup>1,2</sup>, 片山司<sup>1</sup>, 小野塚智也<sup>1</sup>,長谷川哲也<sup>1,2,3</sup>Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, KAST<sup>3</sup> ○K. Kawahara<sup>1</sup>, A. Chikamatsu<sup>1,2</sup>, T. Katayama<sup>1</sup>,  
T. Onozuka<sup>1</sup>, and T. Hasegawa<sup>1,2,3</sup>

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

**【序論】** フッ化物はマルチフェロイック物性や高いイオン伝導性など多様な特性を示す[1]。その中でも、蛍石構造を有する  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  は高イオン伝導材料として研究されており、カチオンの配置に伴いイオン伝導性が変化する[2]。  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  はこれまでバルク体でのみ報告されており、  $\text{BaF}_2$  と  $\text{BiF}_3$  とを混合して高温で焼成する固相反応法により合成されてきた。今回我々は、  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  のカチオン配置がペロブスカイト構造  $\text{BaBiO}_3$  と同様であることに着目し、準安定状態の作製に適したトポタクティックフッ化反応を  $\text{BaBiO}_3$  薄膜に適用することでカチオン規則配列した  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  薄膜の作製を試みた。

**【実験手法】** 前駆体である  $\text{BaBiO}_3$  薄膜をパルスレーザー堆積法により  $\text{SrTiO}_3$  (001)基板上に堆積させた。その後、得られた前駆体薄膜に対して Ar ガス中で 12 時間、  $T_f = 300^\circ\text{C}$  でポリフッ化ビニリデン(PVDF)と反応させた。得られた薄膜の結晶構造は X 線回折法(XRD)で、組成比はエネルギー分散型 X 線分析(EDS)により測定した。

**【結果と考察】** 図 1 に  $\text{BaBiO}_3$  前駆体薄膜と  $T_f = 300^\circ\text{C}$  で反応させた薄膜の面直方向の XRD パターンを示す。  $\text{BaBiO}_3$  前駆体薄膜は、  $c$  軸長が  $4.34 \text{ \AA}$  のペロブスカイト構造を有していることが分かる (図 1(a))。 PVDF によるフッ化後、薄膜の 002 ピークは低角側に大きくシフトし、前駆体とは異なる  $c$  軸長  $6.00 \text{ \AA}$  の構造に変化する様子が明瞭に観測された (図 1(b))。さらに面内の格子定数も測定したところ、  $a$  軸長が  $6.07 \text{ \AA}$  であり、フッ化後は蛍石構造をとることが判明した。また、このフッ化膜の XRD パターンにおいて、001 超格子ピークが観測された。 EDS 測定により、反応前後でカチオン比は変化せず、一方で反応後薄膜内の酸素は全てフッ素で置換され、さらにもとの酸素量よりもフッ素量が増加していることを確認した。これらの結果は、カチオン規則配列した  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  薄膜がトポタクティックフッ化反応によって得られたことを示している。

講演では反応温度によるカチオン規則配列の制御についても議論する予定である。

**【参考文献】**

- [1] M. Leblanc *et al.*, Chem. Rev. **115**, 1191 (2015).  
[2] J. M. Reau *et al.*, Solid State Ionics **15**, 217 (1985).

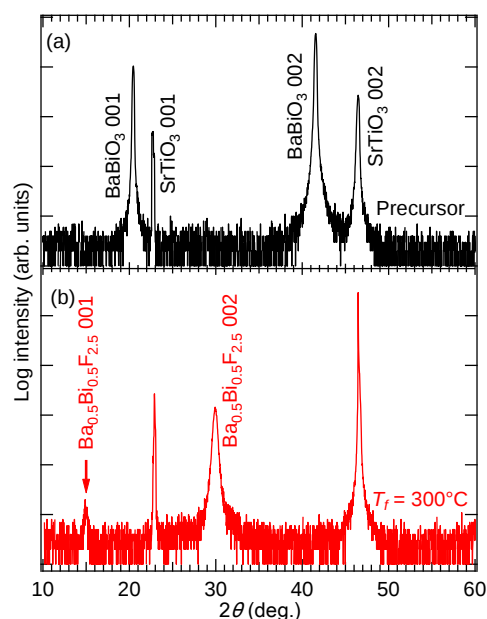


Fig. 1. The XRD patterns of (a) precursor  $\text{BaBiO}_3$  and (b)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  films fabricated on  $\text{SrTiO}_3$  (001).