

トポタクティック酸化・還元法による A サイト秩序型ペロブスカイト YBaCo₂O_x (x = 4.5–6)エピタキシャル薄膜の作製

Topotactic Oxidative/Reductive Synthesis of A-site Cation Ordered Perovskite



YBaCo₂O_x (x = 4.5–6) Epitaxial Thin Films

東大院理¹, JST-CREST², KAST³ ○片山司¹, 近松彰^{1,2}, 福村知昭^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2,3}

Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², KAST³ ○T. Katayama¹, A. Chikamatsu^{1,2}, T. Fukumura^{1,2},

T. Hasegawa^{1,2,3}

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

【はじめに】A サイト秩序型ペロブスカイト構造を有するコバルト酸化物 RBaCo₂O_x (R は希土類) は巨大磁気抵抗、スピントロニクス、高酸素イオン伝導など特異な物性を示す[1]。同化合物は酸素組成比(x)を広範囲で制御できるという特徴を持ち、それに伴って価数、配位子場、スピン状態も大きく変化する。しかし従来の高温合成法では取りうる x 値が希土類カチオンごとに制限されており、例えば YBaCo₂O_x の酸素組成比は最大でも x = 5.54 であった。今回我々は低温トポタクティック反応を用いることで、YBaCo₂O_x 薄膜の酸素組成比の変化幅を拡張し(x = 4.5–6)、さらに負の磁化率や大きな磁気異方性を見出したので報告する。

【実験方法】パルスレーザー堆積法により SrTiO₃(001)基板上に YBaCo₂O_{~5.5} 前駆体薄膜を作製した。前駆体膜の酸化には NaClO 水溶液との低温反応(60°C、20–40 h)を、還元には CaH₂ 粉末との固相反応(100–350°C、24 h)を用いた。得られた薄膜の結晶構造、酸素組成比解析には X 線回折(XRD)、エネルギー分散型 X 線分析を用いた。また、磁気特性は SQUID 磁束計により測定した。

【結果と考察】XRD より、コヒーレント成長した A サイト秩序型ペロブスカイト YBaCo₂O_{~5.5} 前駆体薄膜が得られたことを確認した。得られた前駆体薄膜にトポタクティック酸化還元反応を施すことで、酸素組成比を 4.5 から 6 ままで広く変化させることに成功した(図 1)。また、5 < x < 6 の酸素組成比では x の減少に伴い c 軸長が縮み、逆に x = 4.5 では c 軸長が伸びることを明らかにした。

図 2 に、今回得られた YBaCo₂O₆ 薄膜の磁気特性を示す。低温でのゼロ磁場中冷却(ZFC)磁化率は負の値を示したことから、2 種類以上のスピン(おそらく Co³⁺と Co⁴⁺)が存在し、それらは反強磁性的に結合していることが示唆された。また、磁気ヒステリシスを示すことから、130 K 以下ではフェリ磁性を示すことが明らかになった。さらに a 軸方向と c 軸方向で大きく異なる飽和磁化、保磁力が観測され、結晶構造の異方性を反映した磁気異方性を見出した。これらは、これまで報告されている強磁性金属 RBaCo₂O₆ (R = La, Pr, Nd)とは異なる挙動である。

[1] A. A. Taskin *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).

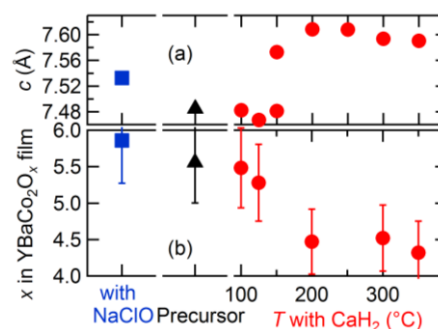


Fig.1. (a) c-axis length and (b) oxygen amount (x) for YBaCo₂O_x films.

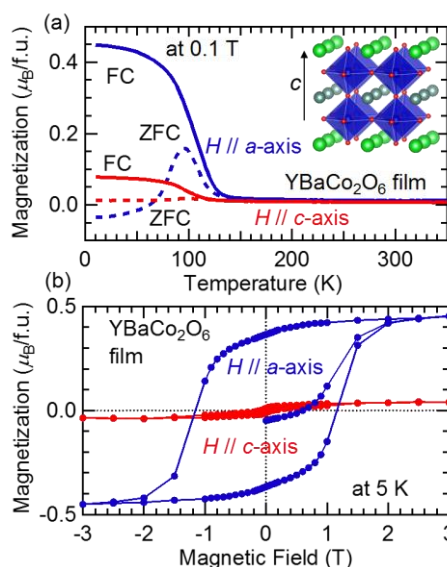


Fig.2. (a) M-T curves from 10 to 350 K and (b) M-H curves for YBaCo₂O₆ film.