

パルスレーザー堆積法による四重ペロブスカイト酸化物の薄膜合成

Thin-film synthesis of quadruple perovskite oxides by pulsed laser deposition

○重松 圭, 清水 啓佑, 東 正樹

Kei Shigematsu, Keisuke Shimizu, Masaki Azuma

東工大フロンティア材料研、MSL, Tokyo Tech.

E-mail: kshigematsu@msl.titech.ac.jp

【緒言】四重ペロブスカイト酸化物 $A_2B_4O_{12}$ は、遷移金属イオンが B サイトと A' サイトを占め、その間に電気・磁氣的相互作用が働くことで電荷移動や負熱膨張などのリッチな物性を示す。 A' サイトは平面四配位を好む Mn^{3+} や Cu^{2+} などが占める傾向にあるが、ペロブスカイト構造の安定性からは、イオン半径が大きい元素が A' サイト占有するほうが好ましい。従って四重ペロブスカイト化合物は、イオン半径の圧縮が生じる高压合成を要するものが大半である。基板応力が期待できる気相成長での薄膜合成においても、巨大誘電率を示す $CaCu_3Ti_4O_{12}/LaAlO_3(001)$ を除いては報告例がほとんどない。

$CaMn_3Mn_4O_{12}$ (CMMO) はマルチフェロイックな物性[1]が知られており、四重ペロブスカイト酸化物の中では数少ない常圧下の固相反応による合成が可能[2]な化合物であるほか、近年では分子線エピタキシー法による薄膜合成も報告されたている[3]。今回、パルスレーザー堆積法による CMMO 薄膜の合成条件を探索した結果、格子整合に優れる $YAlO_3$ (YAO) 基板を用いることで、四重ペロブスカイト構造が安定化され、高品質な薄膜が得られることが明らかになったので報告する。

【実験方法】ターゲットとなる焼結体は、 $Ca:Mn=1:7$ になるよう $CaCO_3$ と Mn_2O_3 を混合、24 時間 $1150^\circ C$ の条件で焼結することにより合成した。粉末 X 線回折で確認したところ焼結体は $CaMn_2O_4$ と Mn_2O_3 のから成る多結晶体であった。この焼結体を用いて、パルスレーザー堆積法により、 $LaAlO_3$ (LAO) (001) 基板ならびに $YAO(110)$ 基板上に約 40 nm の膜厚の薄膜を蒸着した。高酸化状態の Mn を薄膜で実現するため、導入ガスは約 10% O_3/O_2 とした。製膜時の基板温度・温度を変化させて条件探索を行い、得られた薄膜は X 線回折によって構造・結晶性を評価した。

【実験結果】導入ガス 50 Pa、基板温度 $790^\circ C$ で作製した $YAO(110)$ ならびに $LAO(001)$ 基板上の薄膜の X 線回折の結果を図 1 に示す。 LAO 上の薄膜は CMMO 由来のピークが弱く不純物ピークが出現しているのに対し、 YAO 基板上では不純物ピークが見られず、単相の CMMO (001) 薄膜が得られており、002 ピークにラウエフリンジが確認される高品質な薄膜が得られていた。また、ロックングカーブの半値幅も 0.08° と良好であった。X 線逆格子マップからは、CMMO(001) 薄膜が YAO 基板に拘束されていることが確認された。以上のように、 $YAO(110)$ 基板は良質な四重ペロブスカイト酸化物薄膜の合成に有用であることが明らかになった。製膜条件の検討の詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] G. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 174413 (2011). [2] B. Bochu *et al.*, Solid State Commun. **36**, 133 (1980). [3] A. Huon *et al.*, Appl. Phys. Lett. **107**, 142901 (2015).

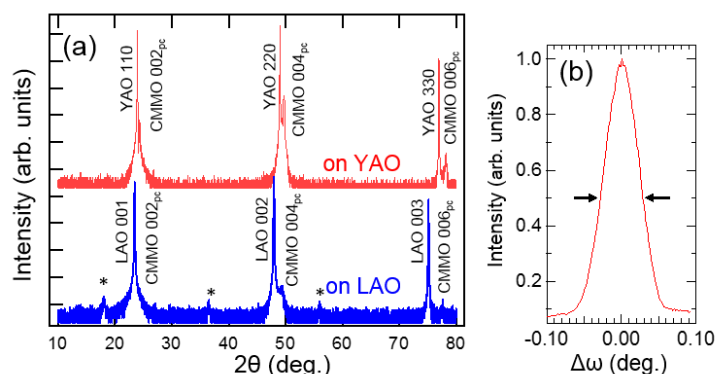


Fig. 1. (a) Out-of-plane 2θ - θ diffraction patterns for CMMO thin films on YAO (110) and LAO (001) substrate. Asterisks denote impurity peaks. (b) The 002 rocking curve from CMMO/YAO sample.

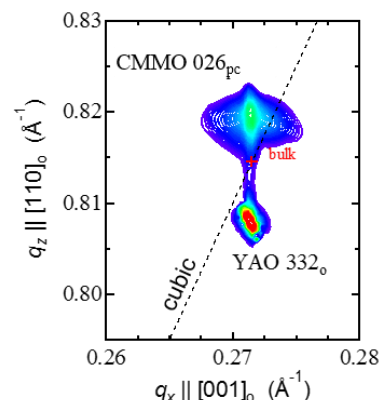


Fig. 2. Reciprocal space map around YAO 332 diffraction.