

鉄酸ビスマスエピタキシャル薄膜のトポケミカルフッ化反応

Topochemical fluorination of bismuth iron oxide epitaxial thin films

お茶大理¹, 東大理², 都立大理³○佐野 瑞歩¹, 上垣外 明子¹, 若山 悠有佑², 廣瀬 靖³, 近松 彰¹Ochanomizu Univ.¹, Univ. of Tokyo², Tokyo Metropolitan Univ.³○M. Sano¹, A. Kamigaito¹, Y. Wakayama², Y. Hirose³, and A. Chikamatsu¹

E-mail: g1920313@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】最近, ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を使用したトポケミカルフッ化反応が, 遷移金属酸化物薄膜を簡便にフッ化する方法として注目されている[1]. 薄膜における PVDF を介したフッ化反応では, 金属フッ化物などの不純物相を形成することなく, 単相の遷移金属酸フッ化物を合成できる. さらに, PVDF は室温, 空气中で安定であり, 還元試薬としても機能する. 比較的大きなカチオンであるビスマスを含有するペロブスカイト型 BaBiO_3 薄膜では, PVDF を用いたフッ化により超格子構造をもつ蛍石型 $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ に変化する[2]. この反応では酸素はすべて抜け, 空いたサイトとは別のサイトにフッ素が挿入している. 本研究では, ビスマス酸化物の中でも室温マルチフェロイック特性を示すことで知られる鉄酸ビスマスに着目し, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ エピタキシャル薄膜に PVDF を用いて様々な反応温度でフッ化反応を施し, 反応後の薄膜における結晶構造および化学組成の変化について調べた.

【実験手法】 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ エピタキシャル前駆体薄膜は, パルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (001)基板上に基板温度 500°C , 酸素分圧 1×10^{-2} Torr で堆積させた. トポケミカルフッ化反応は $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 薄膜を PVDF とともに Ar 雰囲気下で $100\text{--}400^\circ\text{C}$, 12 時間加熱することで行った. 作製した薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD), 化学組成は X 線光電子分光, エネルギー分散型 X 線分析によりそれぞれ測定した.

【結果と考察】Fig. 1 に $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜および $100\text{--}400^\circ\text{C}$ でフッ化した XRD パターンを示す. 150°C までは薄膜のピーク位置が変化しなかった. この結果は 150°C 以下では PVDF と反応しないことを示している. $200\text{--}300^\circ\text{C}$ の反応では, 反応温度が上昇するにつれて薄膜のピーク位置が徐々に低角側にシフトした. これは, ペロブスカイト型構造を保ったまま徐々に格子定数が大きくなっていることを示しており, 酸素とフッ素が置換していることを示唆している. 一方, 350°C では薄膜のピークが低角側に大きくシフトし, ペロブスカイト型構造から蛍石型構造に変化したことが示された. 400°C では BaF_2 と FeF_2 のピークが現れ, 薄膜が複数のフッ化物に分解した. 以上の結果は, フッ化の反応温度によって結晶構造や酸フッ化物のフッ素量を制御できることを示唆している.

講演では結晶構造と化学組成の関係についても議論する予定である.

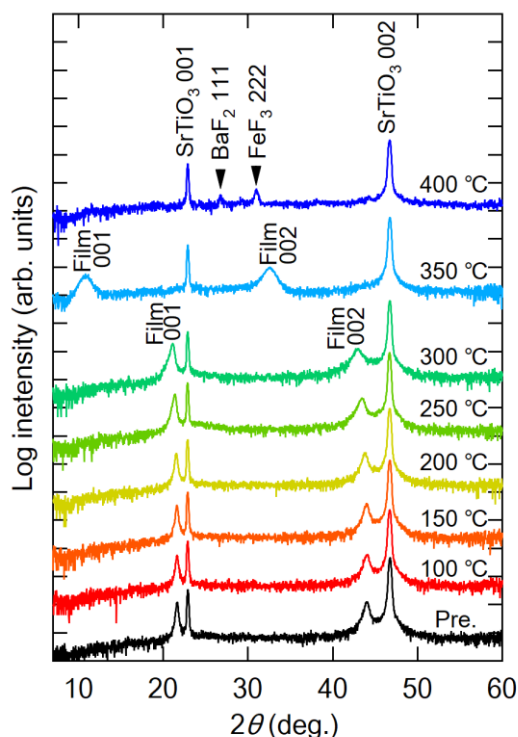


Fig. 1: $\theta - 2\theta$ X-ray diffraction patterns of the $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ precursor film and films fluorinated at $100\text{--}400^\circ\text{C}$ with PVDF for 12 h.

【参考文献】 [1] T. Katayama *et al.*, J. Mater. Chem. C 2, 5350 (2014). [2] A. Chikamatsu *et al.*, ACS Omega 3, 13141 (2018).