

Ru^{3+} を持つ新規層状酸フッ化物 $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ 薄膜の作製

Fabrication of new layered oxyfluoride $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ thin films with Ru^{3+}

東大理¹, NIMS², KEK³, 東北大多元研⁴ ○近松 彰¹, 福岡 翔太¹, 片山 司¹, 丸山 敬裕¹,
柳澤 圭一², 木本 浩司², 北村 未歩³, 堀場 弘司³, 組頭 広志^{3,4}, 廣瀬 靖¹, 長谷川 哲也¹

Univ. of Tokyo¹, NIMS², KEK³, Tohoku Univ.⁴ °A. Chikamatsu¹, S. Fukuma¹, T. Katayama¹,

T. Maruyama¹, K. Yanagisawa², K. Kimoto², M. Kitamura³, K. Horiba³, H. Kumigashira^{3,4},

Y. Hirose¹, and T. Hasegawa¹

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

【序論】最近、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を使用したトポタクティックフッ化反応が、遷移金属酸化物を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することができる。さらに、PVDF は室温の空气中で安定であり、非酸化試薬として機能する。これまで我々は、PVDF を用いた Sr_2RuO_4 薄膜のフッ化により $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ 薄膜が得られ、超伝導体からモット絶縁体に変化することを見出した[2,3]。このとき、Ru の価数はフッ化前後で 4+ のままであった。本発表では、 $\text{Ca}_2\text{Ru}^{4+}\text{O}_4$ 薄膜に PVDF を用いてフッ化することで、 Ru^{3+} を持つ $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ 薄膜が得られたことを報告する。

【実験手法】 Ca_2RuO_4 前駆体薄膜は、パルスレーザー堆積法により CaRuO_x のアモルファスを $\text{LaSrAlO}_4(001)$ 基板上に室温真空中で堆積させ、それを CaRuO_3 多結晶とともに大気下で 1200°C 加熱して作製した。フッ化は Ca_2RuO_4 薄膜を PVDF とともに Ar 雰囲気下で 220°C 、12 時間加熱することで行った。薄膜の結晶構造は X 線回折と走査透過電子顕微鏡法(STEM)、電子状態は X 線光電子分光(XPS)、化学組成はエネルギー分散型 X 線分析(EDS)、電子輸送特性は 4 端子法により測定した。

【結果と考察】図 1 にフッ化前後の Ca_2RuO_4 薄膜の断面暗視野 STEM (ADF-STEM) 像を示す。フッ化後の面直方向の格子定数は 1.59 nm であり、前駆体(1.22 nm)から 30 % 伸長する様子を明瞭に観測した。この結果は、フッ化によりフッ素が CaO 層間に挿入され、格子定数が伸長したことを示している。図 2 はフッ化前後の Ru $3p$, Ca $2s$ XPS スペクトルである。Ca $2s$ XPS スペクトルの高結合エネルギー側へのシフトは、酸フッ化物化により Ca 周りの結合環境が変化したことに起因する。一方、Ru $3p$ XPS スペクトルは低結合エネルギー側へシフトした。これは、Ru の価数がフッ化により 4+ から 3+ に減少したことを示唆している。EDS 測定よりフッ化後の薄膜の化学組成は $\text{Ca}_2\text{RuO}_{2.5}\text{F}_2$ と見積もられ、XPS 測定から得られた Ru の価数減少の知見と一致する結果を得た。

講演では結晶中のアニオン配置および電子輸送特性についても議論する予定である。

【謝辞】本研究は科研費 16H06438, 16H06441, 19H02594, 20H02624 の助成を受けて実施された。

【参考文献】[1] A. Chikamatsu *et al.*, ACS omega **3**, 13141 (2018). [2] K. Kawahara *et al.*, CrystEngComm **19**, 313 (2017). [3] A. Chikamatsu *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 235101 (2018).

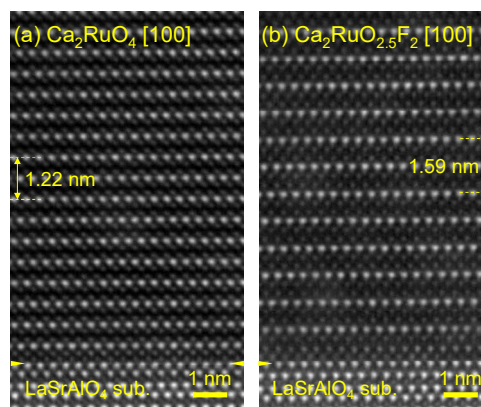


Fig. 1. Cross-sectional ADF-STEM images of (a) the Ca_2RuO_4 and (b) the fluorinated films on LaSrAlO_4 substrates taken along [100].

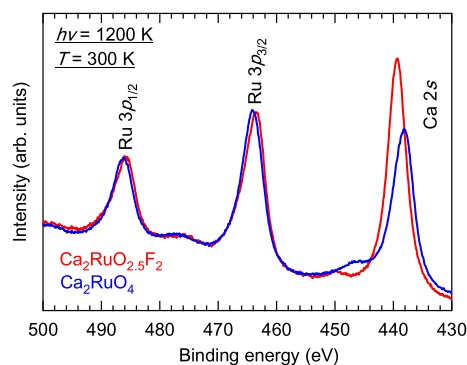


Fig. 2. Ru $3p$ and Ca $2s$ XPS spectra of the Ca_2RuO_4 and the fluorinated films.