

課題番号 : F-14-KT-0018  
利用形態 : 技術補助  
利用課題名(日本語) : 単結晶薄膜  $\text{ACoO}_3$  (A=Ca, Sr)の構造評価  
Program Title (English) : Structural evaluation of  $\text{ACoO}_3$  (A=Ca, Sr) epitaxial thin film  
利用者名(日本語) : 吉宗 航, 三木田 梨歩, 山本 隆文  
Username (English) : W. Yoshimune, R. Mikita, T. Yamamoto  
所属名(日本語) : 京都大学大学院工学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Engineering, Kyoto University

## 1. 概要(Summary)

$\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ といった通常よりも高価数をとる遷移金属イオンを含んだペロブスカイトには高温超電導、巨大磁気抵抗など多岐にわたった物性を有する物質が多数存在する。 $\text{Co}^{4+}$ を含んだものは、 $\text{SrCoO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{BaCoO}_3$ のみしか報告されていない。 $\text{SrCoO}_3$ は強磁性金属を示し、非常に興味深い。一方、 $\text{CaCoO}_3$ は報告されておらず、バルクにおけるCa-Co-Oの組み合わせではペロブスカイト構造とは異なる層状構造をとる物質しか報告されていない。近年、単結晶基板に成膜させることでブラウンミレライト構造と呼ばれるペロブスカイト構造が酸素欠損した構造を有する $\text{CaCoO}_{2.5}$ 薄膜を準安定的に作成することに成功したことが報告された。我々はこの報告をもとに、 $\text{CaCoO}_{2.5}$ 薄膜を作成し、得られた薄膜試料に酸化処理を施すことで $\text{CaCoO}_3$ 薄膜の合成を試みた。本研究において、酸化処理前後の薄膜試料の結晶構造を評価するために、京大NPFの設備を利用した。

## 2. 実験(Experimental)

・利用した装置

X線回折装置

・実験方法

薄膜試料 $\text{ACoO}_3$  (A=Ca, Sr)に対してout-of-plane測定、ならびにin-plane測定を行い、薄膜試料の配向性や結晶性を評価した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1に $\text{CaCoO}_x$ 薄膜試料のout-of-plane測定結果を示す。Fig. 1(a)は成膜直後の薄膜試料のX線測定結果を示す。低角( $2\theta \approx 12^\circ$ )に酸素欠損由来の超格子ピークが確認できる。この超格子ピークはブラウンミレライト

構造特有のピークであり、ブラウンミレライト構造 $\text{CaCoO}_{2.5}$ が成膜できたことを確認した。Fig. 1(b)は酸化処理後の薄膜試料のX線測定結果を示す。成膜直後の薄膜試料で確認できた超格子ピークが消失した。酸素欠損が酸化反応によって消失し、ペロブスカイト構造 $\text{CaCoO}_3$ となったことが示唆される。また、その他のピークが、酸化処理前後で高角度側へのシフトも確認できた。これは、Coの価数が3価から4価に酸化されることによって、格子定数が縮小していることに対応していると考えられる。

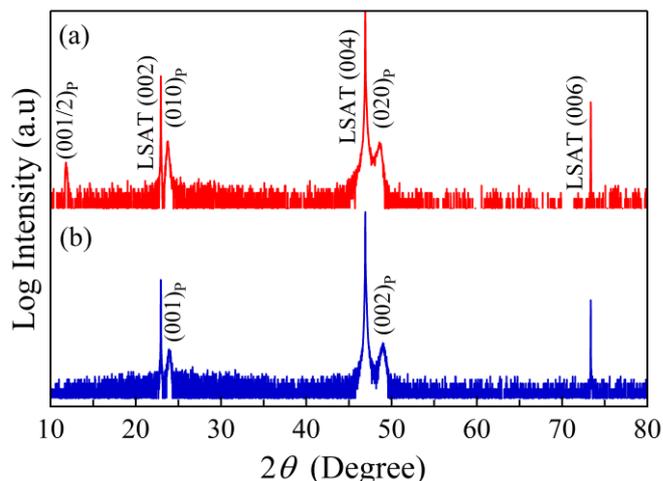


Fig.1 Out of plane XRD patterns of precursor (a) and oxidized films (b).

## 4. その他・特記事項(Others)

京大NPFに感謝します。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) トポケミカル酸化反応による新規ペロブスカイト薄膜の合成, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 平成26年9月8日.

## 6. 関連特許(Patent)

なし。