研 究

SrFeO₃ エピタキシャル薄膜の作製と物性

林 直顕, 寺嶋 孝仁, 高野 幹夫

京都大学化学研究所, 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄.

Epitaxial Growth and Physical Properties of SrFeO₃ Thin Film

Naoaki Hayashi, Takahito Terashima and Mikio Takano

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011.

Received October 25, 2000

SYNOPSIS

We have prepared high-quality epitaxial films of SrFeO₃ by the pulsed laser deposition and a subsequent ozone oxidation. Mössbauer spectroscopy and resistance measurements revealed the good oxygen stoichiometry of the films. The resistivity of 500 Å-thick SrFeO₃ (001) film grown on the LSAT (001) substrate was by a factor of 4 lower than that of polycrystalline sample treated under high oxygen pressure of 500 atm. A positive sign of the Hall coefficient in the paramagnetic temperature range strongly supports the picture that the conduction carriers are oxygen holes. The temperature dependence of the resistivity showed a change of the curvature at around 110 K, corresponding to the phase transition from the paramagnetic state to the screw-spin type antiferromagnetic one.

KEY WORDS

Fe⁴⁺, SrFeO₃, thin film, pulsed laser deposition, ozone oxidation, Hall effect

1 緒 言

通常, 鉄は 2+ および 3+ の価数をとる. しかし, まれではあるが 4+ ~ 6+ のような, より高い原子価を持つ状態も知られている. ここで取り上げる AFeO₃ (A: アルカリ土類金属) などのペロブスカイト型構造を持つ酸化物は Fe⁴⁺ を含む代表的な系である. SrFeO₃ は立方晶で, 鉄酸化物の中では唯一, 低温まで金属的伝導性を示す T_N = 134 K のスクリュウ型の反強磁性体である^{1,2)}. 鉄イオンの価数が増加すると, その d レベルは深くなり, まわりの酸素イオンの電子はその反結合軌道に引き寄せられる傾向がある. 近年の光電子分光の研究によると, Fe⁴⁺ の電子状態は, Fe³⁺ と配位子である酸素にホールが入った Fe³⁺L (L は配位子のホール) と見る考え方が提唱されている^{3,4)}. つまり SrFeO₃ では低温まで酸素ホールが局在化せず, 金属的な状態が維持されているといえる.

一方, 同じペロブスカイト型構造の CaFeO₃ は室温では斜方晶の金属であるが, 290 K で単斜晶へ相転移するとともに 2Fe⁴⁺ → Fe³⁺ + Fe⁵⁺ という電荷の不均化 (酸素ホールの描像では 2Fe³⁺L → Fe³⁺ + Fe³⁺L²) が起こり, 系は絶縁体化する⁴⁻⁶⁾. このような興味深い性質を示す高原子価 Fe⁴⁺ を含んだペロブスカ

イト型酸化物は, 酸素ホールに支配された電子物性を研究する上で重要な物質群である.

ところで, SrFeO₃ は酸素欠損組成をとり易く, SrFeO_{3-δ} で表される酸素欠損量 δ が大きくなるにつれて, 格子が膨張し, 金属から半導体へと変化的なことが知られている^{1,7)}. 1 気圧の酸素気流中で焼成するだけでは δ ~ 0.2 程度の試料しか作製できないため, δ = 0 すなわち, SrFeO₃ を合成するには 500 気圧以上の酸素雰囲気中での処理^{1,2,7,8)}, あるいは電気化学的な酸化^{9,10)} が必要である. このため, 単結晶の育成は困難であり, これまで詳しい物性の測定は進んでいなかった.

我々はレーザー蒸着法とオゾン酸化により単結晶基板上に酸素欠陥のない SrFeO₃ 薄膜の作製を行い, 構造や物性について調べた結果を報告する.

2 実 験

SrFeO₃ 薄膜は KrF (λ = 248 nm) エキシマレーザーを用いたレーザー蒸着法によって作製した. ターゲットには SrCO₃ (99.99%) と Fe₂O₃ (99.9%) を出発物質として固相反応法により空气中, 1200°C で焼結した酸素欠損を含む SrFeO_{3-δ} を用いた.

基板には SrFeO_3 ($a = 3.850 \text{ \AA}$) とマッチングの良い LSAT ($(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$) (001) 単結晶基板 ($a/2 = 3.868 \text{ \AA}$) を用いた。成膜は基板温度 650°C 、酸素圧 0.2 Torr の条件下で行い、約 $500 \text{ \AA}$ まで成長させた後、オゾンを 10% 程度含んだ酸素ガスを膜に吹き付けながら約 3 時間かけて室温まで冷却し、酸化を行った。

薄膜の構造は断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察や 4 軸 X 線回折測定 ($\text{Cu-K}\alpha$ 線) により調べた。 ^{57}Fe のメスbauer効果の測定は室温で $^{57}\text{Co/Rh}$ 線源を用い、反射法で行った。線源の相対速度は純鉄を使って補正した。抵抗率の測定は通常の 4 端子法により行った。また、ホール効果の測定は温度を一定にして磁場を反転させ、オフセットを除去して測定した。抵抗率およびホール効果は $5 \sim 280 \text{ K}$ の温度範囲で測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 構造

Fig.1 は $\text{SrFeO}_3/\text{LSAT}$ 界面付近の断面の TEM 像である。界面は欠陥のない平坦な構造であり、良好なエピタキシャル薄膜であることがわかる。また、電子線プローブを膜内に制限して測定した EDX による元素分析から Sr と Fe の原子比は 1:1 の定比組成になっていることを確認した。

Fig.2 は 4 軸 X 線回折測定による $\text{SrFeO}_3/\text{LSAT}$ の (203) 付近の逆格子マッピング図である。薄膜は (001) 方向に成長しており、そのピークは $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線が分離して観察できるほど鋭く、基板と同程度の結晶性を持つ良好な試料であることがわかる。 SrFeO_3 膜の膜面方向と膜面に垂直方向の格子定数は、それぞれ $3.865 \text{ \AA}$, $3.837 \text{ \AA}$ と算出された。膜面方向の格子定数はバルクの $a = 3.850 \text{ \AA}$ よりわずかに伸び、LSAT 基板とほぼ同じ値になっている。また、膜面に垂直方向の格子定数はバルクより縮んでいる。これは、エピタキシャル成長により基板格子と整合するために膜面内では SrFeO_3 の本来の格子から伸ばされ、そのぶん膜面に垂直方向には縮んでいるためである。これより、 SrFeO_3 薄膜の構造は擬正方晶になっている。

3.2 酸素欠損

Fig.3 は室温で測定した SrFeO_3 薄膜のメスbauerアスペクトルである。スペクトルは Fe^{3+} に対応する 1 本のピークでフィッティングでき、 Fe^{3+} による成分が見られないことから酸素欠損のない膜が出来ていることがわかる。

3.3 輸送特性

Fig.4 に SrFeO_3 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。膜は低温まで、金属的な振る舞いを示し、また抵抗率の絶対値は多結晶試料⁴⁾と比べて $1/3$ 程度の低い値であり、このことも結晶性の良い薄膜であることを裏付けていると言える。 110 K 付近で、反強磁性転移に関連した曲率の変化が見られる。ネール点より高温側では、スピン散乱の影響による上に凸な曲線であり、ネール点より低温側では磁気的な秩序によりスピン散乱が抑制された、より良い金属である $\rho \propto T^2$ の形の曲線になっている。この結果は SrFeO_3 の伝導に Fe イオンのスピンの状態が大きく影響していることを示している。

Fig.2 Equi-intensity contour map of X-ray scattering based on around (203) point for the $\text{SrFeO}_3/\text{LSAT}$ film.

Fig.3 Conversion electron Mössbauer spectrum of the $\text{SrFeO}_3/\text{LSAT}$ film at room temperature.

Fig.1 Cross-section transmission electron microscope (TEM) image of SrFeO_3 film deposited on LSAT substrate.

Fig.4 Temperature dependence of resistivity for the SrFeO₃/LSAT film.

Fig.5 Temperature dependence of Hall coefficient for the SrFeO₃/LSAT film.

Fig.5は磁場を変化したときのホール効果の温度依存性を示している。ホール係数の符号は測定した全温度領域にわたり正であり、この系のキャリアはホールであることが分かった。また、ネール点以上ではホール係数の温度変化は緩やかであるが、ネール点以下では反強磁性秩序による異常項に対応して急激に増加している。

4 ま と め

レーザー蒸着法とオゾン酸化処理により、LSAT(001)単結晶基板上にSrFeO₃(001)単結晶薄膜を作製することに成功した。作製した薄膜は酸素欠損がなく、優れた結晶性を持っていることがわかった。ホール効果の測定から、SrFeO₃のキャリアが酸素ホールであることを支持する結果が得られた。

文 献

- 1) J.B.MacChesney, R.C.Sherwood and J.F.Potter: "Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates", J. Chem. Phys., **43**(1965)1907-1913.
- 2) T.Takeda, Y.Yamaguchi and H.Watanabe: "Magnetic structure of SrFeO₃", J. Phys. Soc. Jpn., **33**(1972)967-969.
- 3) A.E.Bocquet, A.Fujimori, T.Mizokawa, T.Saitoh, H.Nagatame, S.Suga, N.Kimizuka, Y.Takeda and M.Takano: "Electronic structure of SrFe⁴⁺O₃ and related Fe perovskite oxides", Phys. Rev. B, **45**(1992)1561-1570.

- 4) S.Kawasaki, M.Takano, R.Kanno, T.Takeda and A.Fujimori: "Phase Transition in Fe⁴⁺ (3d⁴)-Perovskite Oxides Dominated by Oxygen-Hole Character", J. Phys. Soc. Jpn., **67**(1998)1529-1532.
- 5) M.Takano, N.Nakanishi, Y.Takeda, S.Naka and T.Takada: "Charge disproportionation in CaFeO₃ studied with the Mössbauer effect", Mater. Res. Bull., **12**(1977)923-928.
- 6) P.M.Woodward, D.E.Cox, E.Moshopoulou, A.W.Sleight and S.Morimoto: "Structural Studies of Charge Disproportionation and Magnetic Order in CaFeO₃", Phys. Rev. B, **62**(2000)844-855.
- 7) Y.Takeda, K.Kanno, T.Takada, O.Yamamoto, M.Takano, N.Nakayama and Y.Bando: "Phase Relation in the Oxygen Nonstoichiometric System, SrFeO_x (2.5 ≤ x ≤ 3.0)", J. Solid State Chem., **63**(1986)237-249.
- 8) 川崎修嗣, 高野幹夫, 武田保雄: "ペロブスカイト型AFe_{1-x}Co_xO₃ (A = Sr, Ca) の強磁性", 粉体および粉末冶金, **43**(1996)1001-1006.
- 9) J.C.Grenier, A.Wattiaux, J.P.Doumerc, P.Dordor, L.Fournes, J.P.Chaminade and M.Pouchard: "Electrochemical Oxygen Intercalation into Oxide Network", J. Solid State Chem., **96**(1992)20-29.
- 10) 武田保雄, 岡副力, 今西誠之, 山本治, 高野幹夫, 菅野了次: "ペロブスカイト型Ca_{1-x}Sr_xFeO_{3-x/2}及びSrFe_{1-x}Co_xO_{3-x/2}の電気化学的手法による酸化とその性質", 粉体および粉末冶金, **43**(1996)1095-1098.