Surface Characteristics of Epitaxial $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Thin Films

N. Koduka, Y. Takahashi, K. Imaeda, H. Asano, and M. Matsui

Department of Crystalline Materials Science, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Thin films of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ were sputter-deposited on $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ -buffered SrTiO_3 substrates, and their surface properties were examined by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoemission spectroscopy (XPS). The Mo 3d spectra of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films showed a multiple peak structure, which originated from the unusual electronic state of metallic $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Systematic XPS studies of the air-exposed surface of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ film indicated that the surface native barrier was an insulating SrMoO_4 . In addition, a TMR junction with the native barrier was fabricated using a convention photolithographic technique, and an MR ratio of 10 % was observed at 4.2 K.

Key words: double perovskite, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, half-metal ferromagnet, thin film, surface characteristics, XPS, unusual electronic state, native barrier

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ エピタキシャル薄膜の表面特性

小塚 規史・高橋 佑介・今枝 和正・浅野 秀文・松井 正顕

名古屋大学大学院工学研究科, 名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

1. はじめに

スピン分極率が ~ 1 であるハーフメタル強磁性体は, デバイス応用への期待から注目を集めている. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ は Fe と Mo 原子が交互に並ぶ規則型二重ペロブスカイト構造をとるフェリ磁性体であり^{1,2)}, Fe の電子が局在スピンとして振る舞い, Mo の電子が伝導電子として振る舞うものとして理解されている. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ は小林³⁾らが理論計算によってハーフメタル強磁性体であることを示しており, Fe と Mo 原子の規則的な配列において理論的にスピンのみでの飽和磁気モーメントは $4\mu_B/\text{f.u.}$ とされている. また, この報告ではバルクのキュリー温度は酸化物のハーフメタルの中では比較的高く 420 K であった. Sarma⁴⁾らは, バルク試料に対する XPS 観察と理論計算に基づいて, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 固有の電子状態に起因する化学結合状態, 及びその物性の起源についての議論をしている.

また, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜については, パルスレーザー蒸着 (PLD) 法による薄膜の成長条件^{5,7)}, およびその特性について, いくつかの報告がなされている. しかし, これらの報告では, 磁化及びキュリー温度の低下, そして不純物相 (Fe, Fe_xO_y) の析出とそれに伴う平坦性の悪化や, 化学的不安定さの増大など, 多くの問題点が挙げられており, そのためこれまで薄膜において, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 固有の電子状態についての議論はなされておらず, フォトリソグラフィを用いた素子作製の報告例はない. 以前, 我々はマグネトロンスパッタリング法により $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ との格子ミスマッチの小さい $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ をバッファ層として用いることで, 理論値に近い飽和磁化を有する $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ エピタキシャル薄膜が得られることを報告した⁸⁾. そこで今回は, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜のデバイスへの応用及び物性の理解の上で重要な表面状態について, 原子間力顕微鏡 (AFM), 光電子分光法 (XPS) を用いて調べたので報告する.

2. 実験方法

本研究では $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜を, ターゲットとして化学量論組成

の $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 焼結体を用いたマグネトロンスパッタリング法により作製した. 作製条件は以前の報告^{8,9)}に詳細を示しているが, 基板温度は 750 °C でスパッタガスには $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ を用い, ガス圧を 10 Pa とした. 基板は SrTiO_3 (001), (111) を用いており, バッファ層として $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ を 50 nm 製膜した. 表面平坦性の評価と表面の化学結合状態の観察のために, それぞれ原子間力顕微鏡 (AFM) および光電子分光法 (XPS) を用い, XPS の線源には $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV) を使用し, 汚染炭素の C 1s を 284.3 eV としてエネルギーを補正した. 表面状態の変化を見るために as-grown 薄膜として in-situ で $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上にキャップ層 MgO (1 nm) を積層させることで直接の大気露出を避けた膜のほか, それぞれ 1.5h, 1ヶ月, 3ヶ月間大気に露出した膜や, 150 W, 20 min のプラズマ酸化処理を行った膜を準備した. すべての試料において $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の膜厚は 200 nm とした. 接合を作製するにあたって, 下部磁性層を $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 100 nm, 上部磁性層を Co 50 nm とした. 接合の作製はフォトリソグラフィと Ar イオンミリングを用い, 接合面積 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ とした. 電気的特性評価のために磁気抵抗効果, 電流-電圧測定を直流四端子法で行った.

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜特性

バッファ層として $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ($a_0 = 0.3946 \text{ nm}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ との格子ミスマッチ = -0.1%) を用いることにより, 磁化の理論値である $4\mu_B/\text{f.u.}$ と同等の値の $3.8\mu_B/\text{f.u.}$ (4.2 K), バルクにおける報告に近いキュリー温度 $T_c = 380 \text{ K}$ のエピタキシャル薄膜が得られた (Fig. 1). また, 同一条件で $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 付きの SrTiO_3 (111) 上に製膜した膜において超格子線の相対強度から長範囲規則度 S ($0 \leq S \leq 1$) を求めたところ $S = 0.92$ と大きな値となった. さらに TMR 接合作製で重要となる表面平坦性を AFM により評価した. Fig. 2 は $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ をバッファ層として用いた $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜の AFM 像であるが, 析出物は見ら

Fig. 1 Temperature dependence of the magnetization for an $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin film in a magnetic field of $H = 10 \text{ kOe}$.

Fig. 2 AFM image for an $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin film. The area is $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

れず、 SrTiO_3 基板のステップ構造が明瞭に維持されている。また、測定領域 $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ において、表面の平均粗さを示す RMS は 1.1 nm であった。これらの磁化の温度依存性及び AFM 観察から、磁性不純物 (Fe , FeO_x) によるキュリー温度以上の残留磁化は無く、不純物生成による膜上の窪みや極端な RMS の悪化が見られないことが分かった。そこで、これならばフォトリソグラフィーによる素子作製が可能であり、XPS 観察に適していると判断した。

3.2 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜の XPS 観察

Fig. 3 に as-grown として直接の大気露出を避けた $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜の $\text{Sr } 3d$ スペクトルとガウス関数を用いてフィッティングしたもの (Fig. 3 の実線) を示す。フィッティングには、 Sr を含んだペロブスカイトである SrTiO_3 の $\text{Sr } 3d$ スペクトルを用いた¹⁰⁾ (スピン軌道の分離幅: 1.8 eV , ダブルレット強度比: 0.7)。フィッティングにより $\text{Sr } 3d$ スペクトルが 2 種類のダブルレットをあわせたスペクトルであることが分かった。その大部分は、ペロブスカイト中 Sr によるダブルレット (Fig. 3 の点線) であったが、より高エネルギー側にもう 1 種類のダブルレット (Fig. 3 の鎖線) が確認された。これは SrO によるものである可能性が考えられるが、その生成要因を含め詳細については分かっておらず、更なる検討が必要である。

Fig. 4 は as-grown 薄膜の $\text{Fe } 2p$ スペクトルである。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ での Fe および Mo の価数について、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Mo}^{6+}$ であるのか $\text{Fe}^{3+}-\text{Mo}^{6+}$ であるのかについて、これまでにいくつかの議論がなされている。XPS により得られるスペクトルは、原子の価数よりピークのエネルギー位置が異なるため、エネルギー位置から原子の価数を求めることも可能であるが、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のように複雑な酸化物においては、価数だけでなく結晶構造など様々な要因によりエネルギー位置が変化するため¹¹⁾、今回我々の測定結果でも Fe

Fig. 3 XPS spectrum of the $\text{Sr } 3d$ core level of as-grown $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ film. The graph shows the experimental data along with the fits described in the text.

Fig. 4 XPS spectrum of the $\text{Fe } 2p$ core level of as-grown $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ film. The arrows indicate the expected positions of FeO and Fe_2O_3 at 709.2 and 710.7 eV , respectively.

Fig. 5 XPS spectra of the $\text{Mo } 3d$ core level of as-grown $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, surface-treated $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, and SrMoO_4 films.

のスペクトルが、 Fe^{2+} か Fe^{3+} なのかは判別することができなかった。ただし、706.6 eV付近にピークがないことから、金属Feの析出はないことが分かった。

Fig. 5はas-grown薄膜のMo 3dスペクトルである。Mo 3dスペクトルは形状が複雑であるので、比較のために酸化処理を行った薄膜および絶縁体 SrMoO_4 でのMo 3dスペクトルも載せてある。as-grown 薄膜においては SrMoO_4 のようなピークの鋭いダブルレット成分に加え、ダブルレットの2つのピークの間(233.2 eV付近)及び低エネルギー側の成分があり、Sarmaらの指摘している $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の固有な電子状態に起因した多重ピーク構造が確認できた。また、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ バルクにおける報告¹⁰ともスペクトルの形状が一致している。以上のas-grown 薄膜における各スペクトルから、as-grown 薄膜の表面において $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の強磁性体金属状態が実現されていることがわかる。

これに対し、表面に酸化処理を行ったMo 3dスペクトルは、酸化時間の増加とともにピークの間(233.2 eV付近)と低エネルギー側の成分が小さくなっており、徐々に SrMoO_4 のスペクトルに近づいている。このことから、表面酸化の進行とともに、多重ピーク構造が消失し、それは薄膜表面にネイティブバリアとして SrMoO_4 が生成したためであると考えられる。

また、表面酸化の進行によるSr 3dスペクトルの変化を見るため、Fig. 6に1ヶ月の大気露出、およびプラズマ酸化処理を行った $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜のSr 3dスペクトルを示す。Fig. 6ではFig. 3と同様に、ガウス関数を用いた2種類のダブルレットによるフィッティングを行っている。Fig. 3およびFig. 6の3つのスペクトルを比較すると、3つともスペクトルの大部分が最大強度を131.5 eV付近に持つ大きいダブルレット (Fig. 3およびFig. 6の点線) になっており、他に強度の低いダブルレットが重なっていることが分かる。そこで小さいダブルレットを比べると、1ヶ月の大気露出した膜では、高エネルギー側に存在する小さいダブルレット (Fig. 3およびFig. 6の鎖線) がas-grown 薄膜よりも小さくなっており、プラズマ酸化した膜では、小さいダブルレット (Fig. 6の破線) は、大きいダブルレットより低エネルギー側にシフトしている。前述のように、高エネルギー側のダブルレットは、 SrO の可能性があるが、プラズマ酸化した膜で見られる低エネルギー側のダブルレットは、FeとSrの酸

Fig. 6 XPS spectra of the Sr 3d core level of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ films treated by air exposure for 1 month or plasma oxidation.

化物の SrFeO_3 であるとの報告¹²がある。従って、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のネイティブバリアとして SrMoO_4 だけでなく、 SrFeO_3 が生成されている可能性がある。ただし、Fe 2p電子はSr 3dやMo 3d電子に比べ侵入深さが浅く、観測される強度が弱いいため、スペクトルの変化が明瞭でなかった。そのためFe 2pスペクトルからは判断できなかった。

3.3 ネイティブバリア膜厚

前述したように $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上にネイティブバリアが生成していることから、その膜厚についての見積りを行った。見積りにはMo 3dスペクトルを用い、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜表面に厚さ t nmの SrMoO_4 が積層しているモデルを仮定した。Fig. 7は1ヶ月大気露出した膜のスペクトルについて、見積りを行った結果である。見積りのために、まず、as-grownにおけるMo 3dスペクトルを $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 本来のスペクトル、 SrMoO_4 におけるMo 3dスペクトルを、ネイティブバリア SrMoO_4 のスペクトルとした。スペクトルで最大の強度(231 eV付近)を100とした際のダブルレットの2つのピークの間(233.2 eV付近)における強度比からスペクトル (Fig. 7の黒丸) を $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ によるもの (Fig. 7の点線) と SrMoO_4 によるもの (Fig. 7の破線) とに分離し、スペクトルでの $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の割合 $I_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6}$ を求めた。この値をFig. 7中の左上に示してある。Moを含んだ層が $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のみであれば、値は100%であるが、 SrMoO_4 が在るために SrMoO_4 膜厚の増加とともに、その割合は減少する。ここでMo 3d電子の侵入深さは3.25 nmであるが、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の膜厚はこれに比べて十分に厚く、この場合は、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の割合は次の式で近似できる。

$$I_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6} = e^{-\frac{t}{3.25}} \quad (1)$$

この式から1ヶ月大気露出した膜において、 SrMoO_4 膜厚は1.1 nmであると算出できた。ほかの酸化処理を行った膜についても同様に、 SrMoO_4 膜厚を求め、その結果をまとめたものがFig. 8(a)、(b)である。Fig. 8(a)は各スペクトルのダブルレットの2つのピークの間(233.2 eV付近)でのスペクトル強度と大気露出時間の関係を示したもので、as-grown 薄膜での値から指数関数的に減少し、 SrMoO_4 の値に近づいている。Fig. 8(b)は、計算によって得られた SrMoO_4 膜厚を大気露出時間でプロットしたもので、膜厚の増加は時間とともに抑えられ、飽和していくことが分かる。

Fig. 7 XPS spectrum of the Mo 3d core level of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ film which was stored in an air atmosphere for 1 month. The graph shows the experimental data along with the fits described in the text.

Fig. 8 (a) Normalized intensity and (b) SrMoO₄ thickness as a function of air exposure time for Sr₂FeMoO₆ films. The curves are the guides for the eyes.

3.4 ネイティブバリアを用いた Sr₂FeMoO₆ 接合

これまでの実験で、我々の薄膜が析出物のない比較的平坦な膜であり、その表面には大気露出により絶縁体のネイティブバリアが生成することが分かった。そこで、Sr₂FeMoO₆を用いたフォトリソグラフィ工程について考えるため、絶縁体を積層させた TMR 接合作製の前段階として、ネイティブバリアを利用した接合を作製した。下部磁性層である Sr₂FeMoO₆ は、1ヶ月間大気露出させており、先の見積もりによれば、1.1 nm の SrMoO₄ が生成している。その上に Co を積層させ、フォトリソグラフィと Ar イオンミリングによって素子へと加工した。素子の電気的特性を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の挿入図は、I-V 曲線であるが、これが非線形であることから、トンネル伝導が支配的であることがわかり、M-R 測定で 4.2 K において 10 % の TMR が得られた。しかし、MR 効果の値は小さいことから、Sr₂FeMoO₆ と絶縁層との界面が急峻ではなく、SrFeO₃ などが中間層として存在していることが示唆される。

4. まとめ

本研究では Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ をバッファ層として用いることで、理論値に近い磁化とバルクに近いキュリー温度を持つ Sr₂FeMoO₆ エピタキシャル薄膜を得た。そして AFM 観察等により、その薄膜が析出物のない平坦な膜であると

Fig. 9 Magnetic field dependence of the resistance and MR ratio for a Co/I/Sr₂FeMoO₆ junction (I = native barrier). The inset shows an I-V curve.

分かった。また薄膜表面の化学結合状態を XPS により調べ、as-grown 薄膜表面に対する Mo 3d スペクトル形状が、Sarma らが理論的に指摘しているスペクトル形状と一致することから、Sr₂FeMoO₆ 特有の強磁性体金属状態が as-grown 薄膜表面において実現されていることがわかった。さらに、酸化処理によって、表面の化学結合状態が変化し、ネイティブバリアとして SrMoO₄ が生成していることを見出した。そしてその膜厚を見積もるとともに、ネイティブバリアを利用した接合によって、フォトリソグラフィ工程による Sr₂FeMoO₆ の TMR 素子化が可能であることを明らかにした。

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金（基盤研究(B) 17360020）の支援を得て行った。

References

- 1) F. K. Patterson, C. W. Moeller, and R. Ward: *Inorg. Chem.*, **2**, 196 (1963).
- 2) F. S. Galasso, F. C. Douglas, and R. J. Kasper: *J. Chem. Phys.*, **44**, 1672 (1969).
- 3) K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura: *Nature*, **395**, 677 (1998).
- 4) D. D. Sarma, Priya Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, Sugata Ray, and Ashwani Kumar: *Phys. Rev. B*, **85**, 2549 (2000).
- 5) T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K.-I. Kobayashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2215 (1999).
- 6) H. Asano, S. B. Ogale, J. Garrison, A. Orozco, Y. H. Li, E. Li, V. Smolyaninova, C. Galley, M. Downes, M. Rajeswari, R. Ramesh, and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3696 (1999).
- 7) H. Q. Yin, Z. S. Zou, J. P. Zhou, R. I. Dass, and J. B. Goodenough: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2812 (1999).
- 8) H. Asano, Y. Kohara, and M. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1081 (2002).
- 9) M. Osugi, H. Asano, D. Higashida, and M. Matsui: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **25**, 887 (2001).
- 10) Hillebracht FU, Fraxedas J, Ley L, Trodahl HJ, Zaanen J, Braun W, Mast M, Petarsen H, Schaible M, Bourne LC, Pinsukanjana P, and Zettl A: *Phys. Rev. B*, **39**, 236 (1989).
- 11) M. S. Moreno, J. E. Gayone, M. Abbate, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sanchez, A. de Siervo, R. Landers, and G. Zampieri: *Solid State Comm.*, **120**, 161 (2001).
- 12) A. E. Bouquet, A. Fufimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, and M. Takano: *Phys. Rev. B*, **45**, 1561 (1992).

2005年10月19日受理、2006年3月6日採録