

# 無限層構造鉄酸化物 SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の電子状態解明

片山司<sup>1</sup>、園部竜也<sup>2</sup>

1 東京大学大学院理学系研究科化学専攻長谷川研究室 D3

2 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻石坂研究室 D3

本研究では、無限層構造を有する SrFeO<sub>2</sub> 単結晶薄膜の電子状態解明を目標とし、超高真空中で SrFeO<sub>2</sub> 単結晶薄膜試料をアニールして角度分解型光電子分光測定に必要な清浄表面を得ることを試みた。その結果 ARPES 測定の成功にまでは至らなかったものの、真空アニールにより無限層構造を保ったまま、ARPES 測定に有利な方向へ試料の表面状態を変化させることが出来た。

## 0. 著者紹介

片山：パルスレーザー堆積法を用いた酸化物薄膜作製、および、酸化物薄膜へのトポタクティック反応を用いたアニオン置換を専門としている。本研究においては薄膜試料の作製を担当した。

園部：角度分解光電子分光(ARPES)を用いた電子構造の研究を専門としている。学部時代から鉄系超伝導体の研究を続けており、同じく Fe<sup>2+</sup>の低原子価を示す層状鉄化合物である SrFeO<sub>2</sub>の電子構造に興味を持った。本研究においては、アニールによる表面出しと ARPES 測定を担当した。

## 1. 本研究の背景・目的

遷移金属酸化物は遷移金属元素の種類と結晶構造の組み合わせにより、光触媒・高温超伝導・巨大磁気抵抗・強誘電などの多種多様な物性を示すため、基礎研究から応用開発まで精力的な新奇物性探索が展開されている。中でも最近注目され始めたのが、有機分子合成の分野で使われている反応剤を固体酸化物へ適用したトポタクティック合成法である。例えば、ペロブスカイト構造を有する SrFeO<sub>3-δ</sub>や SrVO<sub>3</sub>に CaH<sub>2</sub>試薬を反応させることで、従来の合成法では得られなかった無限層構造 SrFeO<sub>2</sub>やヒドリド酸化物 SrVO<sub>2</sub>Hを作製できる(図1)[1,2]。

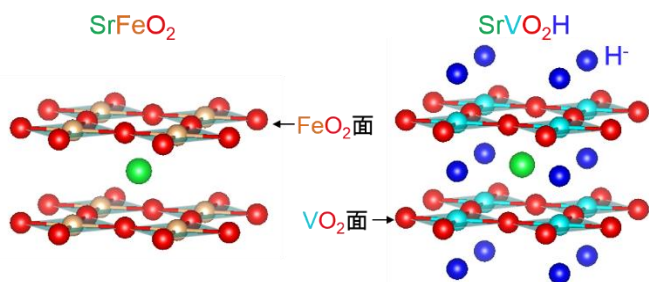


図 1. SrFeO<sub>2</sub>(左)と SrVO<sub>2</sub>H(右)の結晶構造。

SrFeO<sub>2</sub>は、強い反強磁性相互作用(ネール温度  $T_N = 473$  K [1])や薄膜試料において高い移動度(室温で  $10.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [3])を示し、その起源に興味を持たれている。これまで第一原理計算[4]や X 線光電子分光法、X 線吸収分光法[5]により鉄の *d* 電子配置や状態密度が調べられてきたが電子状態の完全な解明には至っておらず、我々は ARPES による詳細な電子状態測定を行うことで SrFeO<sub>2</sub>の示す諸物性の起源に迫ることができると考えた。

ARPES 測定を行うためには、単結晶試料の清浄表面を得ることが必要である。しかしながら、SrFeO<sub>2</sub>の単結晶作製は現状では薄膜でのみ報告されており[6]、劈開によって表面を得ることが困難である。そこで、我々は SrFeO<sub>2</sub>単結晶薄膜を超高真空中でアニールし、ARPES 測定に必要な清浄表面を得ることを試みた。

## 2. 実験手法

本研究は、SrFeO<sub>2</sub>単結晶薄膜の真空中アニールに対する安定性を X 線回折(XRD)による結晶構造解析から調べる実験と、上記の実験によって得られた条件下で試料をアニールし光電子分光測定を行った実験との 2 つの実験からなる。

本研究に用いた単結晶薄膜試料は以下の手順で作製した[3]。基板には ARPES 測定時におけるチャージアップを防ぐため高い伝導性を示す Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>(001)基板を選択し、パルスレーザー堆積法により前駆体 SrFeO<sub>2.5</sub>薄膜(膜厚 50nm 程度)を作製した。その後、得られた前駆体膜と CaH<sub>2</sub>試薬とを 280°C で 24 時間反応させることで SrFeO<sub>2</sub>単結晶薄膜を作製した。SrFeO<sub>2</sub>単結晶薄膜が得られたことは Cu K<sub>α</sub>線を使用した XRD により確認した。

SrFeO<sub>2</sub> 薄膜のアニールに対する安定性は、得られた SrFeO<sub>2</sub> 薄膜を 220°C および 400°C で 2 時間、 $1 \times 10^{-7}$  Torr 程度の真空下でアニールすることにより調べた。アニール後の膜の結晶構造解析には XRD を用いた。

ARPES 測定には、ヘリウム放電管光源と VG-Scienta 社の R4000 光電子アナライザーを用いた石坂研究室の ARPES 装置を使用した。本装置においては、ARPES 測定槽に隣接した測定準備用の真空槽にアニール装置が設置されており、アニールした試料を超高真空下のまま搬送して ARPES 測定を行うことができる。アニールは上記の XRD 実験を踏まえ 200°C で 2 時間、400°C で 2 時間の 2 条件で行った。これらのアニール時における真空度は最大  $1 \times 10^{-8}$  Torr 程度までの悪化が見られた。また比較としてアニールを行っていない試料についても ARPES 測定を行った。ARPES 測定は、励起エネルギーを HeII $\alpha$  = 40.814 eV、測定エネルギー分解能を 20 meV 程度に設定し、室温(約 300K)および真空度約  $1 \times 10^{-10}$  Torr の条件下で行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. SrFeO<sub>2</sub> 単結晶薄膜の結晶構造安定性

図 2 にアニール前の SrFeO<sub>2</sub> 薄膜と 220°C、400°C でアニール後の薄膜の XRD パターンを示す。アニール前の薄膜は SrFeO<sub>2</sub> 由来の 002 ピークを有しており、*c* 軸配向の SrFeO<sub>2</sub> 単結晶膜が得られたことが確かめられた。真空中での 220°C アニール後もピーク位置は変化せず、SrFeO<sub>2</sub> の結晶構造が保たれていることが分かった。一方、400°C でアニールを行うと、002 XRD ピーク強度がわずかに減少した。これは 400°C アニール後に結晶の一部が壊れたことを示唆している。

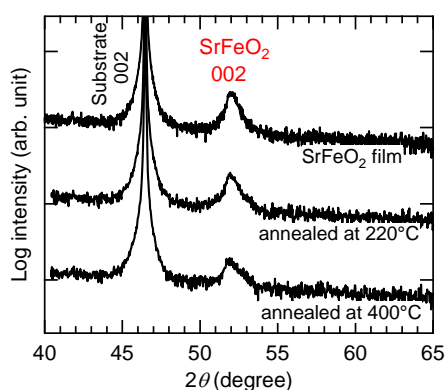


図 2. アニール前と 220°C、400°C でのアニール後の SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の XRD パターン

#### 3.2. SrFeO<sub>2</sub> 単結晶薄膜の電子状態観測の試み

上記の XRD 実験を踏まえ、アニール条件は 200°C で 2 時間、400°C で 2 時間の 2 条件とし、アニール前後で ARPES 測定を行った。

図 3(a)にアニール前の SrFeO<sub>2</sub> 薄膜における ARPES スペクトルのイメージプロットを示した。バンド計算においては 1 eV 程度の幅を持つバンドが予想されているが [4]、得られた光電子スペクトルには角度依存性が見られない。これは、大気で移送する際に表面に吸着した不純物による散乱等によって角度分解測定が行えていないためと考えられる。図 3(b)には 400°C で 2 時間アニールした後の同スペクトルを示した。このスペクトルにおいても角度依存性は観測されておらず、今回試したアニール条件では ARPES 測定を行うことはできなかった。

図 3(a)および(b)に示したアニール前後の ARPES スペクトルでは、エネルギー依存性に顕著な違いが見られている。これらを検討するため、アニール前、200°C で 2 時間アニール後、400°C で 2 時間アニール後の試料における光電子スペクトルを図 3(c)に示した。結合エネルギー( $E_B$ ) 5.5 eV 程度に見られるピークはアニール後も変化が見られない一方で、 $E_B \sim 8$  eV のピークはアニールに伴い成長していく様子が見られている。後者のピークは、アニール前のスペクトルにおいても観測されており、XRD 実験では 200°C で 2 時間アニールしても試料の酸化は見られなかったことから、アニールによる SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の酸化に伴って成長したものは考え難い。また、よりバルク敏感な短波長の励起光を用いた X 線光電子分光による先行研究では、 $E_B \sim 4.5$  eV, 7 eV に Fe 3d 軌道に由来する状態密度が見られており [5]、バンド計算とのよい一致が報告されている。絶縁体である SrFeO<sub>2</sub> 薄膜試料が今回の測定では 1 eV 程度チャージアップしたと考えられる。このピーク位置はよく一致することからも、今回観測された  $E_B \sim 8$  eV のピークは SrFeO<sub>2</sub> 薄膜に由来するものと考えられる。このピークのアニール依存性と実験に用いた励起光エネルギーの表面感性から、今回のアニールでは、ARPES 測定の成功にまでは至らなかったものの、表面に吸着した不純物が除かれるなどして ARPES 測定に有利な方向へ試料の表面状態が変化していることが分かった。したがって、より高温・長時間のアニールを、より良い真空度を維持できる環境で試料の酸化を防ぎながら行うことができるようになれば、SrFeO<sub>2</sub> 単結晶薄膜の APRES 測定を行うことのできる可能性が示唆された。

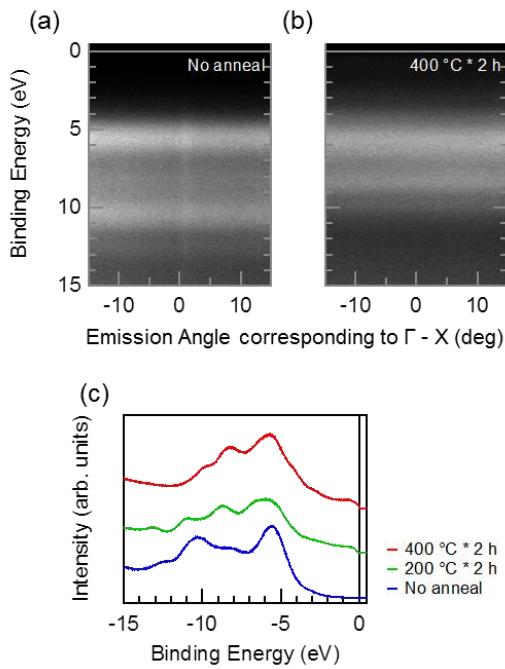


図 3. (a) アニール前 (b) 400°C で 2 時間アニール後の SrFeO<sub>2</sub> 薄膜における角度分解光電子スペクトルのイメージプロット。(c) 各アニール条件における光電子スペクトル。

#### 4. 結論

本研究では、無限層構造を有する SrFeO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、真空アニール下での結晶構造の安定性の検証と ARPES 測定を行った。その結果、今回のアニールでは ARPES 測定の成功にまでは至らなかったものの、真空アニールにより SrFeO<sub>2</sub> 無限層構造を保ったまま、ARPES 測定に有利な方向へ試料の表面状態を変化させることが出来た。

#### 謝辞

本研究を許可して下さった指導教官の長谷川先生、石坂先生、及び副指導教官の水野先生、求先生に感謝いたします。また、貴重な研究の機会を与えていただいた MERIT プログラムに感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] Y. Tsujimoto, *et al.*, Nature **450**, 1062 (2007).
- [2] F. D. Romero, *et al.*, Angew. Chem. **126**, 1 (2014).
- [3] T. Katayama, *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 135304 (2014).
- [4] J. M. PrunedaXiang, *et al.*, Phys. Rev. B. **78**, 115101 (2008).
- [5] A. Chikamatsu, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184**, 547 (2012).
- [6] S. Inoue, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 161911(2008).