

氏名	はやし 林	なお 直	あき 顕
学位(専攻分野)	博士(理学)		
学位記番号	理博第2397号		
学位授与の日付	平成13年9月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科・専攻	理学研究科化学専攻		
学位論文題目	異常原子価 $\text{Fe}^{4+}$ を含むペロブスカイト型酸化物薄膜の作製と物性		

論文調査委員 (主査) 教授 西嶋光昭 助教授 寺嶋孝仁 助教授 壬生 攻

### 論文内容の要旨

化合物中で鉄イオンは2+ および3+ の価数をとるが、より高原子価の4+~6+ の状態の鉄イオンを含む化合物も少数ながら存在する。本研究でとりあげるペロブスカイト型酸化物の中には、 $\text{Fe}^{4+}$  を含んだものが安定に存在し、多彩な性質を示すことが知られている。代表的な  $\text{Fe}^{4+}$  酸化物である  $\text{SrFeO}_3$  は、鉄酸化物では珍しく低温まで金属伝導性を示す物質である。一方、Sr をイオン半径の小さい Ca で置き換えた  $\text{CaFeO}_3$  では 290K で構造相転移を伴う電荷の不均化 ( $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ ) により金属-半導体転移が起こることが知られている。Fe 当たり 1/3 個のホールをドープした  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  では 190K 付近で同じような金属-半導体転移が起こるが、この場合には平均的原子価  $11/3+$  をとっていた Fe が  $\langle 111 \rangle$  方向に  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{5+}$  の順に整列し、同時に反強磁性秩序が形成される。また、 $\text{Fe}^{4+}$  サイトの半分を  $\text{Co}^{4+}$  で置換した  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  は室温以上のキュリー温度と大きな磁化を持つ強磁性金属となる。

近年の光電子分光の研究により電子構造が詳しく調べられた結果、 $\text{Fe}^{4+}$  の電子状態は  $\text{Fe}^{3+}L(L: \text{配位子に存在するホール, この場合酸素ホール})$  と見なす方がより実際の状態に近いことがわかってきている。このことは  $\text{Fe}^{4+}$  を含む酸化物の性質が酸素ホールによって支配されていることを示唆している。

$\text{Fe}^{4+}$  酸化物はこのように興味深い物質群であるが、数百~数万気圧での酸化処理が必要なことなど試料作製の困難さから物性の解明はあまり進んではいない。特に、本質的な物性を議論する上で不可欠な単結晶の育成については報告例はない。本研究では“薄膜”に注目し、レーザーアブレーション ( $\text{KrF}(\lambda=248\text{nm})$  のエキシマレーザー) 法による製膜とオゾン ( $\text{O}_3$ ) による強力酸化処理を組み合わせ、 $\text{SrFeO}_3$  をはじめとする一連の  $\text{Fe}^{4+}$  酸化物の単結晶(薄膜)を作製することに成功した。

原料となるターゲットは、 $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を出発原料とし、秤量、混合し  $1000^\circ\text{C}$  で約24時間、仮焼後、粉碎、再混合、成型をして、さらに  $1100^\circ\text{C}$ , 約12時間焼成して得られる焼結体(例えば  $\text{SrFeO}_\delta(\delta \sim 2.8)$ ) を用いた。基板は、 $\text{SrTiO}_3(a=3.905\text{\AA})$ ,  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrTa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$  (LSAT;  $a=3.868\text{\AA}$ ),  $\text{LaAlO}_3(a=3.785\text{\AA})$ ,  $\text{LaSrAlO}_4(a=3.756\text{\AA})$ ,  $\text{LaSrGaO}_4(a=3.843\text{\AA})$  等の単結晶(001)面から目的の酸化物と格子マッチングの良いものを選択して使用した。膜厚は  $500\text{\AA}$  とした。基板温度  $600\sim 650^\circ\text{C}$ , 酸素分圧  $0.1\sim 0.4\text{Torr}$  のときに、最も良好な薄膜が得られることが分かった。製膜後、オゾンを10%程度含む酸素ガスを基板近くに配置した石英管から膜面に吹き付けながら室温まで約3時間かけて冷却することで酸化を行った。

$\text{SrFeO}_3$  と最も格子マッチングの良い LSAT (001) 基板上に成長させた  $\text{SrFeO}_3$  薄膜について断面 TEM および 4 軸 X 線回折の測定を行った結果、 $\text{SrFeO}_3$  薄膜は LSAT 基板にエピタキシャル成長をしており、基板と同程度の結晶性を有する単結晶薄膜であることがわかった。 $\text{SrFeO}_3$  のバルクでの格子定数は  $a=3.850\text{\AA}$  (cubic) であるが、薄膜の格子定数は膜面方向および膜面垂直方向で、それぞれ  $3.865\text{\AA}$ ,  $3.837\text{\AA}$  となり、基板格子の影響を受け、わずかに正方晶に歪んでいることがわかった。また、室温でのメスバウアー効果(反射法)の測定から酸素欠陥による3価の Fe イオンが存在しないこ

とが確認された。抵抗率の温度変化は低温まで金属的で、絶対値も高圧合成法により作製した多結晶試料に比べて、一桁近く低い値になっていることから試料は十分に酸化された高品質なものであることがわかった。ホール係数の温度変化は、110Kより低温側で、反強磁性的な磁気秩序による異常ホール効果が観測されている。また、常磁性領域で、ホール係数は正の符号を持ち、この系における伝導が非局在化した酸素ホールによるものであることを示している。また、磁気抵抗の測定からも電気伝導が磁気秩序の影響を強く受けていることが示された。

290Kで電荷の不均化の起こる  $\text{CaFeO}_3$  についても同様な条件で単結晶薄膜を作製することができた。 $\text{CaFeO}_3$  はバルクでは数万気圧下での酸化処理が必要な酸化物であり、それがオゾンを用いているとは言え、 $\sim 10^{-1}$ Torrの低圧プロセスで作製可能であることは重要である。薄膜の抵抗率の温度変化は焼結体試料のデータと比べると半桁程度低く良好な伝導性を示している。また、金属—半導体転移はバルクと比べて、ややブロードであったが、これは基板により構造相転移が抑えられているためと考えられる。一方、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  においては、明確な抵抗率の‘とび’が見られる。 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  では電荷の不均化に伴う構造変化がほとんどないことから、この場合には転移に基板の影響が小さいためと考えられる。

また、 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  についても  $T_c$  がバルクとほぼ同じ 340K の強磁性金属となる薄膜を作製することができた。

### 論文審査の結果の要旨

銅酸化物における高温超伝導や Mn 系酸化物における巨大磁気抵抗効果など、遷移金属酸化物の示す多彩な物性は多くの関心を集め、広範な研究が行われている。そのような中、1980年代半ばより光電子分光法を中心とする電子構造の研究から遷移金属酸化物の電子構造について新たな見直しが行われ、金属イオンと酸素イオンのバンドの位置関係により遷移金属酸化物を“Mott-Hubbard (M-H) 型”と“電荷移動 (C-T) 型”に分類することが提唱されている。電子相関エネルギーを  $U$ 、電荷移動エネルギーを  $\Delta$  とすると、M-H 型では  $U < \Delta$ 、C-T 型では  $U > \Delta$  となっている。Ti や V の酸化物では、d 軌道が O2p 軌道よりも十分高いエネルギーを持つので、M-H 型となりやすい。一方、原子番号の大きい Ni や Cu (Cr, Mn, Fe の価数の高いもの) の酸化物では d バンドが深くなるために、C-T 型になりやすい。C-T 型の特徴は、ドーピングされたホールが酸素軌道に入り、そのスピンの金属イオンと反強磁性的に結合することである。巨大磁気抵抗を示す Mn 酸化物や、高温超伝導 Cu 酸化物においては、酸素の軌道に入ったホール、“酸素ホール”が興味深い物性を生み出す原因となっていることが明らかにされてきている。

本研究で扱う、高原子価状態である  $\text{Fe}^{4+}$  を含む酸化物、例えば  $\text{SrFeO}_3$  では、光電子分光スペクトルの解析から、 $\Delta_{\text{eff}}$  (実効的な電荷移動エネルギー) =  $-3.1\text{eV}$ 、 $U_{\text{eff}}$  (実効的な Coulomb 反発エネルギー) =  $7.0\text{eV}$  であることが示されている。つまり  $\text{SrFeO}_3$  は電荷移動型に分類されるが、その中でも電荷移動エネルギーが負の値をとる特異な系 (負電荷移動エネルギー型) である。そのため、ホールがほぼ完全に酸素イオンに分布した状態であると考えられ、 $\text{Fe}^{4+}$  の基底状態は  $\text{Fe}^{3+}L$  ( $L$ ; 周りの配位子にホールがいる状態 (酸素ホール)) と描写する方が実状にあっていると考えられている。 $\text{SrFeO}_3$  ではこの酸素ホールが低温まで非局在化し、金属的伝導を示すが、わずかに歪んだ  $\text{CaFeO}_3$  では 290K でこの酸素ホールが局在化してしまうとともに、絶縁体化するものと考えられている。

このように、 $\text{Fe}^{4+}$  酸化物は酸素ホール系として興味深く重要な物質群であるが、その合成には数百～数万気圧での酸化処理が必要とされている。このため、輸送特性などの物性測定に使用できる十分なサイズの単結晶の作製は困難で基本的な物性の解明はあまり進んではいない。本研究では“薄膜法”に注目し、レーザーアブレーション法による製膜とオゾン ( $\text{O}_3$ ) による強力酸化処理を組み合わせ、 $\text{SrFeO}_3$  をはじめとする一連の  $\text{Fe}^{4+}$  酸化物について酸素欠損のほとんどない単結晶 (薄膜) を作製することに初めて成功した。特に  $\text{CaFeO}_3$  はバルクにおいても酸化が困難な系として知られ、2 万気圧以上の高圧下での酸化処理が必要とされているが、この単結晶をオゾンを用いてはいるが、百万分の一以下の圧力下での薄膜プロセスで作製可能であることを明らかにしたことは重要な結果である。

$\text{SrFeO}_3$  については、詳細な電気抵抗、磁気抵抗、Hall 効果の測定を行うことができた。その結果、常磁性温度領域において正の Hall 係数が観測され、従来提唱されている  $\text{Fe}^{4+}$  酸化物での酸素ホールによる伝導機構について直接的な証拠が示された。 $\text{CaFeO}_3$  と  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  はともに、電荷の不均化により金属—半導体転移を起こす系であるが、前者が構造相転移を伴うため、基板結晶の影響を受け金属—半導体転移がバルクと比べややブロードになるのに対し、後者がほぼ構造

相転移を伴わないため基板の影響がなく、金属-半導体転移はバルクと同程度に観測されることが示された。また、今回の作製方法を  $\text{Co}^{4+}$  を含む  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  についても適用し、バルクと同程度のキュリー温度を持つ、強磁性金属の薄膜を作製することにも成功した。

以上、本研究はこれまで合成に数百～数万気圧下での酸化処理を必要とされた  $\text{Fe}^{4+}$  および  $\text{Co}^{4+}$  を含むペロブスカイト型酸化物について、レーザー蒸着法とオゾン処理を組み合わせた方法により、単結晶状の薄膜の作製に初めて作製したものであり、固体化学の観点から重要な結果である。また、今回、 $\text{SrFeO}_3$  単結晶薄膜について初めて Hall 効果の測定が行われ、 $\text{Fe}^{4+}$  酸化物において指摘されてきた酸素ホールによる伝導機構を支持する結果が得られたことは、遷移金属酸化物の物性解明においても重要である。したがって本論文の理学上の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものとして認められた。