

# オゾン酸化処理によって得られた SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜の結晶構造と電子状態 Electronic and crystalline structures in SrCoO<sub>3-δ</sub> thin film obtained by ozonization

横山優一<sup>1,2,\*</sup>, 平田靖透<sup>1,2</sup>, 山本航平<sup>1,2</sup>, 山崎裕一<sup>3</sup>, 片瀬貴義<sup>4</sup>, 神谷利夫<sup>4</sup>, 和達大樹<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東大物性研, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5,

<sup>2</sup> 東大理, 〒113113-0033 東京都文区本郷 7-3-1,

<sup>3</sup> 物質・材料研究機構, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1,

<sup>4</sup> 東工大フロ研, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Yuichi YOKOYAMA<sup>1,2,\*</sup>, Yasuyuki HIRATA<sup>1,2</sup>, Kohei YAMAMOTO<sup>1,2</sup>, Yuichi YAMASAKI<sup>3</sup>, Takayoshi KATASE<sup>4</sup>, Toshio KAMIYA<sup>4</sup>, and Hiroki WADATI<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan,

<sup>2</sup>Department of Physics, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan,

<sup>3</sup>National Institute for Materials Science (NIMS), Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan,

<sup>4</sup>Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology,

Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

## 1 はじめに

3d 遷移金属のコバルトを含む SrCoO<sub>x</sub> は、酸素量  $x$  によって電子状態や結晶構造、磁性といった物性が大きく変わることが特徴的である。 $x$  を 2.5 から 3 まで変化させることで Co の価数は 3 価から 4 価になり、結晶構造もブラウンミラライト構造からペロブスカイト構造へと変化する。加えて、磁性や電気的性質についても大きな変化があり、反強磁性絶縁体から強磁性金属へと転移する。 $x = 3$  の SrCoO<sub>3</sub> は CoO<sub>6</sub> 八面体の酸素欠損が無くなりペロブスカイト型の結晶構造になるが、高原子価の Co<sup>4+</sup> は不安定なため単結晶を合成するのが困難であった。近年、バルクでは 6.5 GPa の高圧において 1023 K の高温でアニールすることで実現された[1]。一方、薄膜ではバルクほどの高温・高圧は必要ではなく、オゾン雰囲気中で成膜する方法[2]や SrCoO<sub>2.5</sub> エピタキシャル薄膜を酸素雰囲気中でアニールする方法[3]および NaClO 水溶液を用いて酸化させる方法[4]等によって SrCoO<sub>3</sub> 薄膜の作製が報告されている。

我々は、Co<sup>3+</sup> と Co<sup>4+</sup> の違いを電子状態・結晶構造・磁性などの観点から明らかにするため、SrTiO<sub>3</sub> 基板上的 SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜をオゾン雰囲気下・300°C の条件で紫外線を照射しながらアニールする独自手法（オゾン酸化）により、SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜の作製を試みた。得られた薄膜は、色がやや黒く変化しており、電気テスターによって得られた抵抗値も下がっていたため、金属化の傾向がみられた。また、X 線回折の測定から、オゾン酸化によってブラウンミラライト型からペロブスカイト型へ結晶構造が変化したことを確認できた。そこで、オゾン酸化によって得られた SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜の結晶構造や電子状態および磁性を明らかにするため、放射光 X 線を用いた X 線回折 (XRD) と X 線吸収分光 (XAS)、X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定を行った。

## 2 実験

測定試料は SrTiO<sub>3</sub> (STO) 基板上的 SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜とそれをオゾン酸化処理した SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜の 2 種類である。XRD の実験は、BL-3A において行った。測定温度は室温で、X 線のエネルギーは 11 keV を用いた。一方、XAS と XMCD の測定は BL-16A において 5 T 用チャンバーを用いて行った。測定は 40 K で行い、X 線のエネルギーはコバルト L<sub>3</sub> 端 (780 eV 付近) と酸素 K 端 (530 eV 付近) を用いた。

## 3 結果および考察

オゾン酸化前後の結晶構造の違いを XRD によって観測した結果を図 1 に示す。

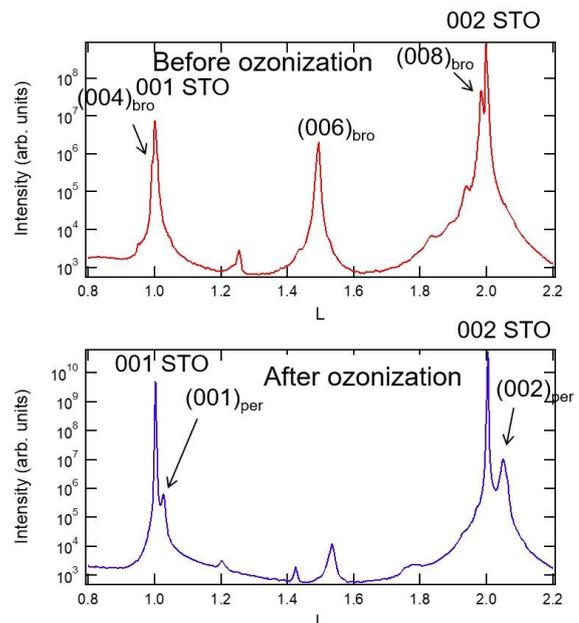


図 1: オゾン酸化による結晶構造の変化を XRD で観測した結果。

オゾン酸化前は薄膜のブラッグ反射が SrTiO<sub>3</sub> 基板(001)反射の左側に観測されたが、オゾン酸化によって SrTiO<sub>3</sub> 基板(001)反射の右側にピークが移動した。これは、オゾン酸化によってブラウンミラライト型の SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜に酸素が入り、ペロブスカイト型の SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜に変化したことに対応すると考えられる。つまり、オゾン酸化前はブラウンミラライト型の(004)<sub>bro</sub> 反射が観測され、オゾン酸化後はペロブスカイト型の(001)<sub>per</sub> 反射が観測されたと解釈できる。[001]軸方向の格子定数が 3.931 Å から 3.817 Å に変化しており、Co<sup>3+</sup>からイオン半径の小さな Co<sup>4+</sup>へと変化したことが示唆される。ブラウンミラライト型の(006)<sub>bro</sub> 反射については、オゾン酸化によって強度が大幅に減少しており、ペロブスカイト型への構造相転移に対応すると考えられる。

次に、SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜について行ったコバルト L<sub>3</sub> 端の XAS と XMCD の結果を図 2 に示す。5 T の磁場印加の下、右円偏光と左円偏光の XAS を測定してその差をとることにより、明瞭な XMCD シグナルを観測することができた。この結果は、反強磁性の SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜をオゾン酸化することにより、強磁性の SrCoO<sub>3</sub> 薄膜に近い組成へと変化したことを示唆している。総和則によって計算された磁化の値は約 0.5 μB/Co で、SrCoO<sub>3</sub> バルク結晶の 2.5 μB/Co[1]には及ばないため、酸素欠損を含む SrCoO<sub>3-δ</sub> の組成がオゾン酸化によって実現したと考えられる。

#### 4 まとめ

ブラウンミラライト型の SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜をオゾン酸化処理することによって、ペロブスカイト型の SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜へと変換することが結晶構造や電子状態の測定によって明らかになった。

今後は、格子定数の異なる基板を用いることでエピタキシャル歪みの大きさを変化させるなど、薄膜であることを活かした研究を進めていきたい。

#### 参考文献

- [1] Y. Long et al., J. Phys.: Condens. Matter **23**, 245601 (2011).
- [2] H. Jeon et al., Nat. Mater. **12**, 1057 (2013).
- [3] H. Jeon et al., Adv. Mater. **25**, 3651 (2013).
- [4] N. Ichikawa et al., Dalton Trans., **41**, 10507 (2012).

#### 成果

1. 横山優一、学位論文(博士) (2018).
2. 横山優一他、日本物理学会 秋季大会 (2017).

\* YOKOYAMA.Yuichi@nims.go.jp

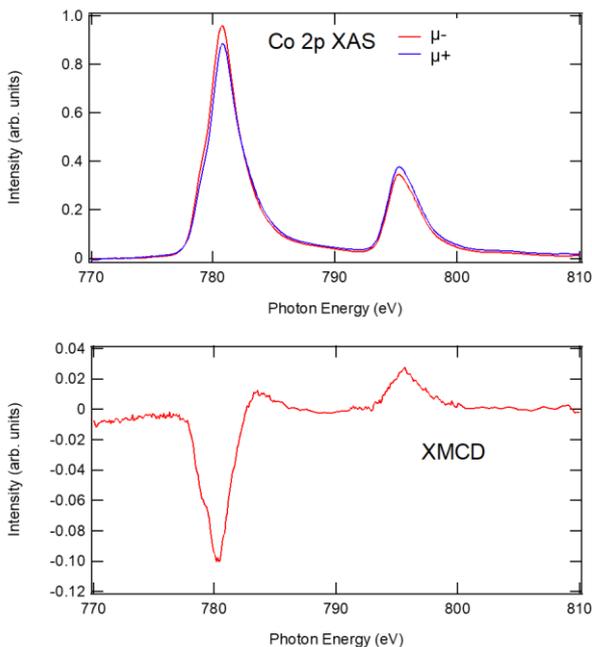


図 2 : オゾン酸化後の SrCoO<sub>3-δ</sub> 薄膜におけるコバルト L<sub>3</sub> 端の XAS と XMCD スペクトル。