スピネル型酸窒化物 Fe₃O_{4-x}Ny エピタキシャル薄膜の合成と物性評価

Fabrication and characterization of spinel type oxynitride Fe₃O_{4-x}N_y epitaxial thin films 東大院理¹, UTTAC², ^O藤原 聡士¹, 廣瀬 靖¹, 原山 勲², 綿引 悠美², 関場 大一郎², 長谷川 哲也¹ Univ. of Tokyo¹, Univ. of Tsukuba², ^OSatoshi Fujiwara¹, Yasushi Hirose¹, Isao Harayama², Yumi Watahiki², Daiichiro Sekiba², Tetsuya Hasegawa¹ E-mail: satofuji@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景】マグネタイト(Fe₃O₄)は Fe^{2+/3+}イオンを異種金属カチオンによって一部置換することにより電気・磁気的性 質を変調することが可能である。近年 Zn²⁺, Al³⁺, Ge⁴⁺イオンといった非磁性元素を導入した Fe₃O₄ 薄膜におい て磁性半導体や光誘起磁性体としての性質が報告されている[1–3]。これに対し Fe₃O₄ のアニオンサイト置換に 関する報告は少ない。N³⁻置換体である Fe₃O_{4-x}N_y については薄膜合成の例[4]があるものの、電気・磁気的性 質は報告されていない。本研究ではアニオン置換の効果を調べるために窒素導入量を制御した Fe₃O_{4-x}N_y エピ タキシャル薄膜を合成し、物性評価を行った。その結果、Fe₃O₄ 薄膜への窒素導入により低温での電荷秩序化 が抑制され低抵抗化することを見出したので報告する。

【実験】試料の合成には窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を用い、 MgO (001)単結晶基板上に製膜温度 300 °C の条件で薄膜成長を行った。タ ーゲットは Fe₂O₃ 焼結体を用い、窒素導入量はパルスレーザーの繰り返し周 波数を変化させて制御した。作製した薄膜の結晶構造は X 線回折法(XRD)、 化学組成はエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)により評価した。EDX 測定 の結果は ³⁵Cl イオンビームを用いた弾性反跳粒子検出分析法/ラザフォード 後方散乱分析法により化学組成を絶対定量した試料を用いて補正した。磁化 *M* は SQUID 磁束計、電気抵抗率 ρ は 4 端子法を用いて測定した。

【結果と考察】 MgO (001)基板上に作製した Fe₃O_{4-x}N_y薄膜の XRD パターン を Fig. 1 に示す。y = 0 - 0.6 の範囲で単相のエピタキシャル薄膜が得られた。 また y の増加に対応して薄膜の回折ピークが低角にシフトした。酸素量の変 化 x は y と同程度であり、N³⁻が O²⁻サイトを置換したことで面直の格子定数が 増加したことがわかった。y = 0, 0.6 の試料について電気・磁気的性質を調べ たところ、窒素導入による飽和磁化の減少が見られるもののいずれの試料も 室温で磁気ヒステリシスを示した(Fig. 2)。抵抗率の温度依存性については Fe₃O₄ (y = 0)に特徴的な $T_V \sim 120$ K の Verway 転移が酸窒化物薄膜(y = 0.6) では消失した(Fig. 3)。以上の性質は $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 薄膜[1]と同様の磁性半導体 的な挙動である。一方、抵抗率の絶対値に注目すると、特に低温領域におい て酸窒化物薄膜(y = 0.6)は Fe₃O₄ 薄膜(y = 0)よりも低抵抗率を示した。これは Zn_xFe_{3-x}O₄ 薄膜[1]とは逆の傾向である。この結果は、電気伝導を担う Fe_B-O-Fe_B結合の一部が Fe_B-N-Fe_B結合に置換される効果が、A サイトカチオンの置 換よりも直接的に電気輸送特性に影響を与えることを示唆している。

【参考文献】[1] D. Venkateshvaran *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 134405 (2009). [2] M. Seki *et al.*, Solid State Commun. **133**, 791 (2005). [3] M. Seki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 242504 (2011). [4] F. C. Voogt *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 125409 (2001).



Fig. 1. $2\theta - \omega$ XRD patterns of Fe₃O_{4-x}N_y thin films around MgO 004 peak.



Fig. 2. M-H curves of Fe₃O_{4-x}N_y thin films.



Fig. 3. ρ -*T* curves of Fe₃O_{4-x}N_y (solid lines) and Zn_xFe_{3-x}O₄ [1] (dashed lines) thin films.