結晶構造の違いによる鉄酸フッ化ビスマス薄膜の物性と電子状態変化

Physical properties and electronic states of bismuth iron oxyfluoride thin films with different crystal structures

お茶大理 [1]，北大電子研 [2]，東工大フロンティア材料研 [3]
○上垣外 明子 [1]，佐野 瑞歩 [1]，片山 司 [2]，重松 圭 [3]，近松 彰 [1]
Ochanomizu Univ.[1], Hokkaido Univ.[2], MSL, Tokyo Tech.[3]
°A. Kamigaito[1], M. Sano[1], T. Katayama[2], K. Shigematsu[3], and A. Chikamatsu[1]
E-mail: g1920310@edu.cc.ocha.ac.jp

【はじめに】鉄酸ビスマス（$BiFeO_3$）は、マルチフェロイック特性を室温で示す物質として注目を集めている[1]。近年、$Bi_{1-x}Ba_xFeO_{3-x}F_x$ など、鉄酸ビスマスの酸素の一部をフッ素で置換した酸フッ化物の合成が報告された[2]。酸フッ化物では、酸化物単体と比べて局所的な対称性が低下したり、鉄イオン間の磁気的相互作用が変化するため、誘電性や磁気特性の変化が期待される。これまで我々は、ペロブスカイト型酸化物 $Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}$ エピタキシャル薄膜の結晶構造が、フッ化の反応温度によって格子が伸張したり蛍石型に変化することを見出している。本研究ではこれらのフッ化物薄膜に着目し、結晶構造による電子状態と物性の違いについて調べた。

【実験手法】ペロブスカイト型および蛍石型の鉄酸フッ化ビスマス薄膜は、まず前駆体である $Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}$ エピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法で作製し、これをポリフッ化ビニリデンとともに Ar 雰囲気の下 280 °C (ペロブスカイト型)、300 °C （蛍石型）で 12 時間トポケミカル反応させることでそれぞれ作製した。薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)、電子状態は X 線光電子分光(XPS)により測定した。

【結果と考察】はじめに XRD 測定を行い、3 種類の前駆体薄膜の格子定数がほぼ等しいことを、また 280 ℃、350 ℃でフッ化した薄膜がそれぞれペロブスカイト型、蛍石型構造をとることを確認した。次に XPS 測定を行い、前駆体薄膜およびペロブスカイト型薄膜の Fe の価数は 3 価のまま保たれる一方、蛍石型薄膜の Fe は 3 価と 2 価との混合価数状態であることを明らかにした（Fig. 1）。Fig. 2 は、前駆体薄膜、ペロブスカイト型薄膜および蛍石型薄膜の価電子帯 XPS スペクトルである。ペロブスカイト型薄膜では、~0.5 eV の価電子帯上端の高エネルギー側へのシフトと~6.5 eV に新たな準位が観測された。一方、蛍石型酸フッ化物薄膜の価電子帯では、他 2 種類のものと比較して形状が大きく変化し、全体的に高エネルギーシフトする様子も確認された。これらの結果は、鉄酸ビスマス薄膜の物性がフッ化による結晶構造変化に支配されることを示唆している。

講演では、電気抵抗率や誘電特性についても議論する予定である。

【参考文献】[1] N. A. Spaldin & R. Ramesh, Nat. Mater. **18**, 203 (2019). [2] O. Clemens *et al.*, Inorg. Chem. **53**, 12572 (2014).

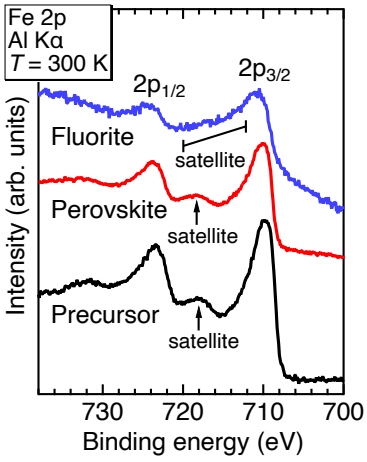

Fig. 1: Fe 2p core-level XPS spectra of the $Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}$ precursor film and the fluorinated films.

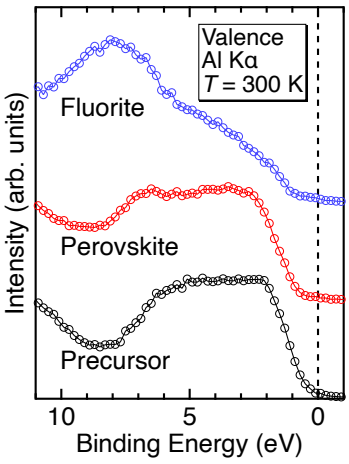

Fig. 2: Valence-band XPS spectra of the $Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}$ precursor film and the fluorinated films.