

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02057

研究課題名(和文) 三角格子系希土類鉄酸化物による常温マルチフェロ材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of room-temperature multiferroic materials by rare-earth iron oxide system with triangular lattices

研究代表者

藤井 達生 (FUJII, Tatsuo)

岡山大学・自然科学学域・教授

研究者番号：10222259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：次世代のマルチフェロイック材料として期待されているRFe₂O₄について、スパッタ法による単結晶薄膜の合成を試みた。その結果、Fe₃O₄バッファ層を介することでサファイア基板上のRFe₂O₄層の面内配向が30°回転すること、また、Fe₃O₄とRFe₂O₄を積層した場合も、同様に積層の順番に依存して、面内配向が回転することを見出した。くわえて、YSZ単結晶基板を使用した場合は、双晶ドメインを持たない、ほぼ完全にシングルドメインとなるRFe₂O₄薄膜を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類鉄酸化物RFe₂O₄は、BaTiO₃に代表される通常の強誘電体とは異なり、Fe²⁺/Fe³⁺の電荷秩序化に由来する特異な強誘電体であり、電子の自由度に起因した新しいタイプのマルチフェロイック物質と考えられている。本研究では、そのような特徴を持ったRFe₂O₄を電子デバイスとして活用すべく、その第一歩として、良質な単結晶薄膜の合成を試み、世界最高水準となる優れた結晶性を持ったRFe₂O₄薄膜の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：RFe₂O₄ is expected as a next-generation multiferroic material. We attempted to synthesize its single-crystalline film by the sputtering method. As a result, the in-plane orientation of the RFe₂O₄ layer on the sapphire substrate rotates 30° depending on the presence of the Fe₃O₄ buffer layer. When Fe₃O₄ and RFe₂O₄ are laminated to form a multilayer film, the in-plane orientation also depends on their stacking order. In addition, when using the YSZ single crystal substrate, we succeeded in obtaining an RFe₂O₄ thin film that does not have twin domains and is almost completely composed of single domains.

研究分野：無機材料化学

キーワード：希土類鉄酸化物 エピタキシャル薄膜 マルチフェロイック スパッタ法

1. 研究開始当初の背景

希土類鉄酸化物 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は、化学量論組成において同数の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオンを含み、しかもそれら Fe イオンが三角格子を形成しているため、電荷とスピンの共フラストレーションを示す複雑な電子状態を取ることが知られている。そのため $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は、 BaTiO_3 に代表される変位型強誘電体とは異なり、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電荷秩序化に由来する特異な電子強誘電体として、電子の自由度に起因した新しいタイプのマルチフェロイック物質となることが期待されている。しかし、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の磁気転移温度は 250 K と、常温にわずかに及ばない。しかも、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は酸素欠損等の不定比性を持つため、その物性は、組成や合成条件に大きく依存し、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の物性発現機構については、未だ確立された描像が得られていなかった。くわえて、マルチフェロイック材料として $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ のデバイス応用を考えた場合、その薄膜化が強く求められるが、研究の開始時点では、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜作製の成功例は、数例が報告されているだけであった。そのような中、我々は本研究の開始に先立ち、 Fe_3O_4 上に格子整合性良く $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜がエピタキシャル成長することを発見し、しかも、薄膜中においてもバルク単結晶と同様の電荷秩序構造が存在することを世界で初めて報告している (Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 010305)。さらにその両者の間には強い磁氣的交換相互作用が働いている可能性を見出した。すなわち、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ と Fe_3O_4 を多層化する交換結合膜が実現できれば、磁気転移温度の上昇が期待され、室温マルチフェロイック材料が実現できる可能性がある。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 多層膜の先行研究例は全く存在せず、また学術的にも、多層化によって $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の磁氣的相互作用が変化した場合に、それが $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合原子価状態すなわち電荷秩序構造にどのように影響するか、三角格子系におけるスピンと電荷の相互作用の機構を解明する上でも、重要な知見となり得ると思われ、本研究を立案するに至った。なお、本研究では、希土類 R には比較的安価な Yb を選択した。

2. 研究の目的

薄膜の構造や物性を正確に知るためには、その第一歩として、配向性、結晶性が良好な単結晶薄膜を得る必要がある。我々は、すでに、成膜時の酸素分圧を厳密に制御可能なスパッタ装置を用いることで、配向性、結晶性が良好な YbFe_2O_4 薄膜が成長する成膜条件を見出している。しかし、その時に使用した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板に対する YbFe_2O_4 のミスフィットは、 $+26\%$ と非常に大きいものであった。そこで基板とのミスフィットを緩和することを目的に、成膜時に Fe_3O_4 をバッファ層として挿入したところ、より結晶性に優れた薄膜が形成することが分かり、さらには薄膜の電子線回折において、初めて $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオンの電荷秩序構造に由来する超格子スポットの観察に成功した。本研究ではこれらの結果を踏まえて、 Fe_3O_4 バッファ層が YbFe_2O_4 層の構造や磁性に及ぼす影響を調べることを目的とした。くわえて YbFe_2O_4 層と Fe_3O_4 層からなるエピタキシャル多層膜の作製を試み、多層化により YbFe_2O_4 の磁気特性を制御することを試みた。さらには、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板に代えてミスフィットが -4.8% と大幅に小さい YSZ (Y 安定化 ZrO_2) 基板についても同様に YbFe_2O_4 薄膜の作製を行い、基板とのミスフィットが薄膜の構造や磁性に及ぼす影響を明らかにすることを期した。

3. 研究の方法

YbFe_2O_4 の成膜は、二元高周波マグネトロンスパッタ装置による反応性スパッタ法により行った。ターゲットには金属 Fe と Yb_2O_3 をそれぞれ用いた。基板は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) 単結晶および YSZ (111) 単結晶とし、真空中 850°C で 30 分間アニールした後、 1150°C に昇温し YbFe_2O_4 を成膜した。成膜中は、装置内にアルゴンガスを 13.0 mL/min 、酸素ガスを $0.129\sim 0.140\text{ mL/min}$ 導入し、ターゲット出力を Fe および Yb_2O_3 に対して、それぞれ $30\sim 31\text{ W}$ 、 35 W とすることで、 YbFe_2O_4 の組成を制御した。一方、バッファ層として Fe_3O_4 を成膜する場合は、まず基板温度 600°C で Fe ターゲットのみをスパッタして Fe_3O_4 層を形成し、その後、 1150°C に昇温して YbFe_2O_4 を成膜した。また、多層膜とする場合は、この操作を繰り返すことで Fe_3O_4 と YbFe_2O_4 を交互に形成した。

作製した試料は、X線回折測定 (XRD) により相同定、正極点測定により面内配向性を確認した。くわえて透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造観察、SQUID-VSM による磁気特性評価、およびメスbauer分光による Fe イオンの化学状態分析を実施した。

4. 研究成果

YbFe_2O_4 層の構造や磁性に及ぼす Fe_3O_4 バッファ層の影響

Fe_3O_4 バッファ層が YbFe_2O_4 相の配向性に与える影響を検討した。 Fe_3O_4 の膜厚は約 10 nm であり、(111) 配向したエピタキシャル薄膜となっている。一方、 YbFe_2O_4 層はいずれも (001) 配向を示した。次に、基板と薄膜の面内配向関係を調べるため、両者の (104) 回折線について正極点測定を行った結果を図 1 に示す。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板は 3 回対称軸を持つため 120° 間隔で 3 本のピークが出現した。一方、 YbFe_2O_4 も同様に 3 回対称となるはずであるが、 60° 間隔で 6 本のピークがみられた。これは YbFe_2O_4 相が 180° 回転した 2 つのドメイン構造を持つと説明できる。しかし、バッファ層がない試料では基板と薄膜の回折線が 30° ずれた角度で出現したのに対し、バッファ層を導入した試料では、基板と同角度で 6 本のピークが出現した。これは、前者では基板-薄膜間で酸素格子を整合させる方向に結晶が配向したのに対し、後者では Fe_3O_4 バッファ層と

YbFe₂O₄ 層の間でカチオン格子の整合性が優先されたことに対応したためと思われる。いずれにせよ、YbFe₂O₄ 層は基板に対してエピタキシャル成長しており、バッファ層が存在する場合、その方位関係は YbFe₂O₄ [110] (001) || Fe₃O₄ [110] (111) || α-Al₂O₃ [110] (001)であった。なお、このときの Fe₃O₄/α-Al₂O₃ のミスフィットは+8.0%、YbFe₂O₄/Fe₃O₄ は+0.7%となり、YbFe₂O₄/α-Al₂O₃ の+26%と比べて大きく減少することからも、バッファ層は YbFe₂O₄ の結晶性の向上に有効であったと考えられる。

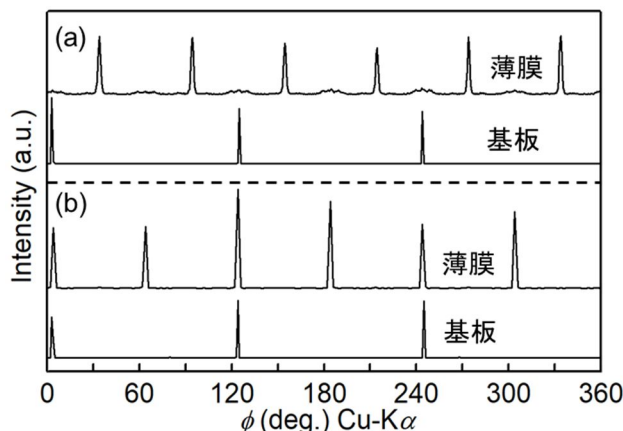


図 1. α-Al₂O₃ 基板および YbFe₂O₄ 薄膜の正極点測定の結果(薄膜、基板共に 104 回折線)
(a) Fe₃O₄ バッファ層なし、(b) Fe₃O₄ バッファ層あり

エピタキシャル多層膜 YbFe₂O₄/Fe₃O₄ の作製と特性評価

次に Fe₃O₄ 層と YbFe₂O₄ 層の成膜を交互に繰り返し、多層膜を作製したところ、全ての試料において、YbFe₂O₄(001)と Fe₃O₄(111)の配向性に優れた薄膜の成長を確認した。そこで基板および 1, 3 層膜に対し Fe₃O₄ の正極点測定の結果を図 2(a)に示す。1 層膜の 6 回対称に対して 3 層膜は 12 回対称となっており、上層と下層の Fe₃O₄ で面内配向に 30° のずれがあることが分かった。同様に、基板および 2, 4 層膜の YbFe₂O₄ の正極点測定の結果を図 2(b)に示す。こちらも 2 層膜が 6 回対称であるのに対し 4 層膜は 12 回対称であった。結果的に 4 層膜では、すべての層で面内配向方位が異なっていた。正極点測定より判明した各層の方位関係をまとめたものを図 3 に示す。まず基板と Fe₃O₄ は酸素格子がミスフィット+8.0%で整合する。次に 1 層目の Fe₃O₄ と 2 層目の YbFe₂O₄ は鉄格子が+0.7%で整合する。一方で、2 層目の YbFe₂O₄ と 3 層目の Fe₃O₄ はミスフィットが小さい鉄格子ではなく、-14%となる酸素格子が整合する。さらにその上の 4 層目の YbFe₂O₄ は鉄格子が整合する。エピタキシャル方位関係は YbFe₂O₄[210] (001) || Fe₃O₄ [112] (111) || YbFe₂O₄[110] (001) || Fe₃O₄ [110] (111) || α-Al₂O₃ [110] (001)である。このように YbFe₂O₄ と Fe₃O₄ には 2 通りの配向関係があることが判明した。この要因として、成膜時の酸素分圧の影響が示唆された。Fe₃O₄ は YbFe₂O₄ より成膜時の酸素分圧が高い。そのため、Fe₃O₄/YbFe₂O₄ 界面において、Fe₃O₄ の成膜時は酸素格子が整合し、酸素分圧が低い YbFe₂O₄ の成膜時は鉄格子で整合したものと考えられる。

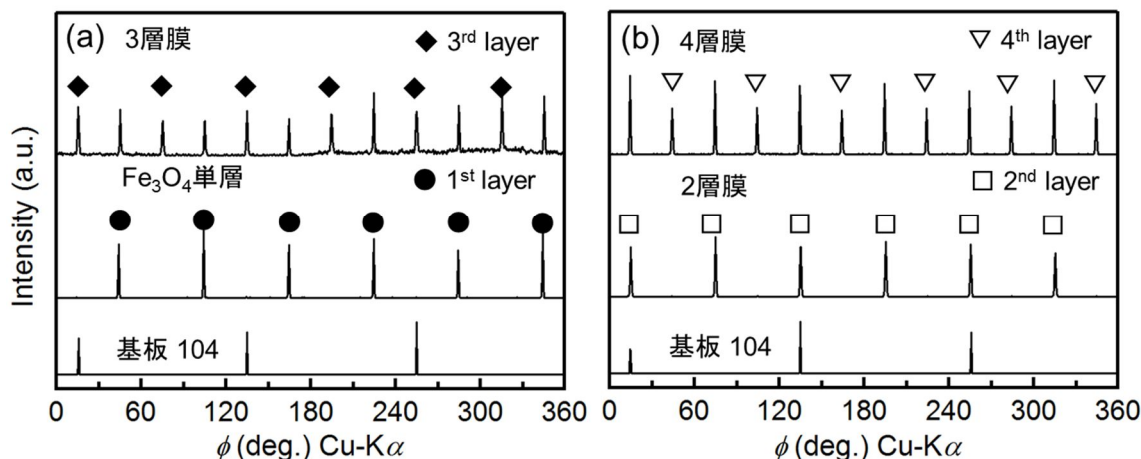


図 2. (a) Fe₃O₄ 単層膜及び Fe₃O₄/YbFe₂O₄/Fe₃O₄ 三層膜における基板α-Al₂O₃ 104 回折線と Fe₃O₄ 400 回折線の正極点測定結果、(b) Fe₃O₄/YbFe₂O₄ 二層膜および Fe₃O₄/YbFe₂O₄/Fe₃O₄/YbFe₂O₄ 四層膜におけるα-Al₂O₃ 104 回折線と YbFe₂O₄ 104 回折線の正極点測定の結果

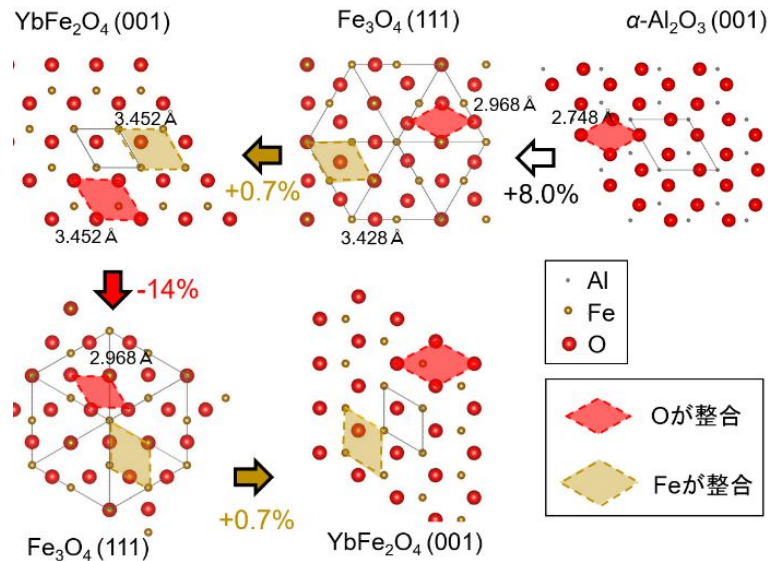


図 3. α - Al_2O_3 基板上に成長した $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 多層膜の面内配向関係

一方、多層化による YbFe_2O_4 層の磁気転移温度への影響は、残念ながら、磁気転移温度そのものを SQUID 磁化測定において明確に検知することができず、検討することができなかった。その理由として、 YbFe_2O_4 層の膜厚が、単層膜と比較して小さいことに加え、接合界面における格子歪の影響により、磁気転移温度に分布が生じた可能性がある。格子歪の存在を確認するため、2 層膜と 3 層膜のメスバウアースペクトルを測定したものを図 4 に示す。メスバウアースペクトルにおいて、6 本に磁気分裂した成分は Fe_3O_4 中の四面体(A)サイトと八面体(B)サイトであり、中央の常磁性成分が YbFe_2O_4 中の Fe^{3+} と Fe^{2+} に対応する。 YbFe_2O_4 層の上下を Fe_3O_4 層でサンドイッチした 3 層膜においては、2 層膜と比較して YbFe_2O_4 中の Fe^{3+} と Fe^{2+} 成分の四極子分裂が大きく増大している。すなわち、3 層膜においては界面効果により YbFe_2O_4 層に歪が生じており、これが磁気転移温度を不明確にした原因であると考えられる。

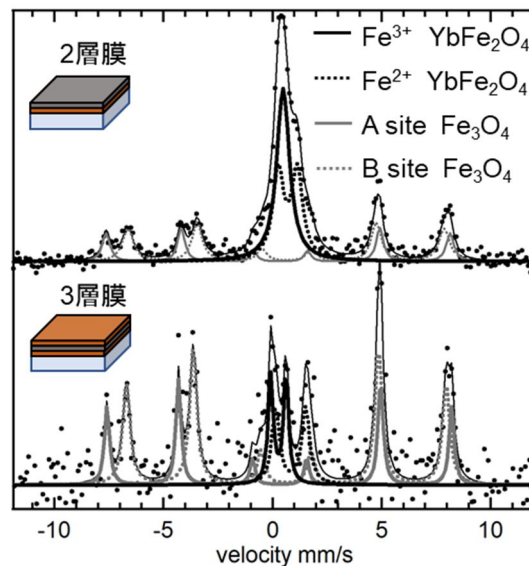


図 4. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 二層膜と $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 三層膜の室温メスバウアースペクトル

YSZ 基板上へのエピタキシャル YbFe_2O_4 薄膜の作製

α - $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ に代えて YSZ(111)基板上についても、同様に YbFe_2O_4 薄膜の作製を行った。 YbFe_2O_4 はいずれも(001)配向を示すエピタキシャル薄膜となる。そこで基板と薄膜の面内配向関係を知るため、正極点測定を行った結果を図 5 に示す。 α - Al_2O_3 基板の場合とは異なり、YSZ 基板上の YbFe_2O_4 は、 YbFe_2O_4 の結晶対称性を反映して 120° 間隔で 3 本のピークしか出現せず、 180° 回転したドメイン構造をほとんど持たないことが分かった。しかも、基板アニールから成膜を開始するまでの基板を高温に晒した時間に依存して、面内の配向方位が 60° 回転した。これは、基板を高温に晒すことで基板表面の構造が変化したためであると考えられる。次に、薄膜の電子線回折パターンを図 6 に示す。 YbFe_2O_4 結晶の基本的な反射スポットに加えて $(1/3, 1/3, L)$ の位置

に拡散ストリークラインが見られた。これは、薄膜が[110]方向に沿った Fe^{2+} および Fe^{3+} イオンの電荷秩序を特徴づける明らかな証拠である。さらに、拡散したストリークラインは、室温での3次元電荷秩序に起因するラインに沿った周期的なスポットを持っているように見える。超格子スポットは3倍周期($1/3, 1/3, n+1/2$)の位置で最大強度を持っていた(n は整数)。このような超構造は、化学量論的 YbFe_2O_4 単結晶の場合のみに観察され、YSZ 基板上に成膜した YbFe_2O_4 薄膜の良好な結晶性と化学量論性を示唆した。くわえて、薄膜の磁化測定を行ったところ、その磁気転移温度は、単結晶試料の文献値(250 K)とほぼ一致した。

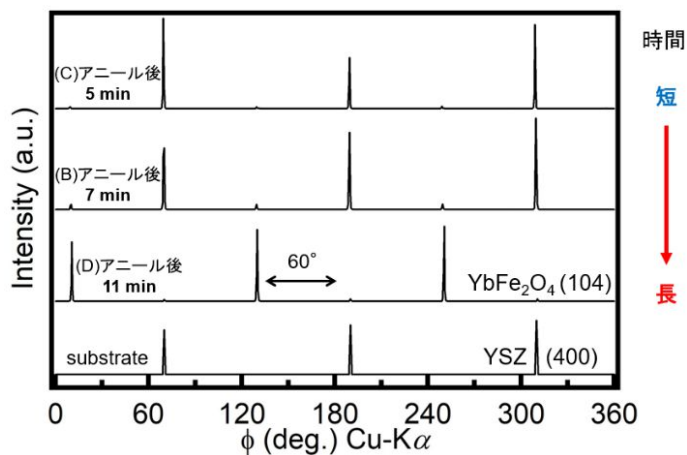


図 5. YSZ 基板および YbFe_2O_4 薄膜の正極点測定の結果と成膜開始前に基板を高温で保持した時間との関係（基板は 400 回折線、薄膜は 104 回折線）

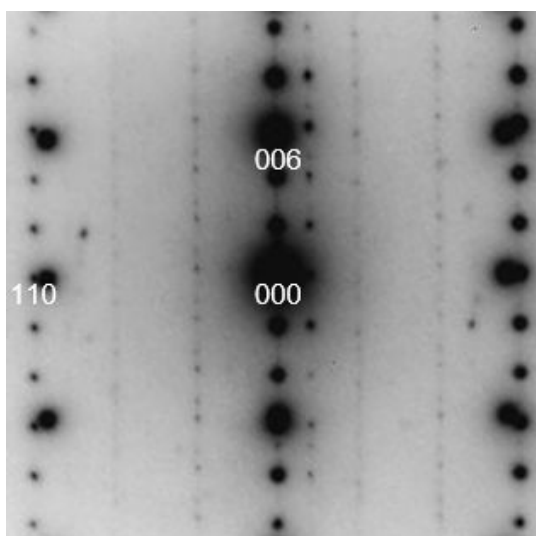


図 6. YSZ 基板上に成膜した YbFe_2O_4 薄膜の電子回折パターン（室温）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakagami Takumi, Ota Reika, Kano Jun, Ikeda Naoshi, Fujii Tatsuo	4. 巻 23
2. 論文標題 Single domain growth and charge ordering of epitaxial YbFe_{204} films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 6163 ~ 6170
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ce00834j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 藤井達生	4. 巻 47
2. 論文標題 三角格子系希土類鉄酸化物におけるエピタキシャル薄膜の面内配向制御	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 C&I Commun	6. 最初と最後の頁 14-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小笠原 史織 , 大田 怜佳 , 阪上 拓巳 , 狩野 旬 , 池田 直 , 藤井 達生
2. 発表標題 YSZ単結晶基板上における YbFe_{204} エピタキシャル薄膜の面内配向制御
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野崎 真由 , 大田 怜佳 , 阪上 拓巳 , 狩野 旬 , 池田 直 , 藤井 達生
2. 発表標題 エピタキシャル YbFe_{204} 膜の構造と磁気転移温度との関係
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野崎 真由 , 阪上 拓巳 , 狩野 旬 , 池田 直 , 藤井 達生
2. 発表標題 エピタキシャル YbFe ₂ O ₄ 薄膜のドメイン構造制御と磁気特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阪上 拓巳、西村 和泰、中西 真、狩野 旬、池田 直、藤井 達生
2. 発表標題 スパッタ法によるYbFe ₂ O ₄ /Fe ₃ O ₄ 多層膜の作製と磁気特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉木幸宏、阪上拓巳、伊藤亮介、中西真、藤井達生、池田直
2. 発表標題 液相法によるAl置換YbFe ₂ O ₄ の合成
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Nakahata, K. Nishimura, N. Ikeda, and T. Fujii
2. 発表標題 Epitaxial YbFe ₂ O ₄ thin films on Fe ₃ O ₄ buffer layers by reactive sputtering technique
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Itoshima, K. Kawai, K. Nishimura, M. Nakanishi, J. Kano, T. Fujii and N. Ikeda
2. 発表標題 The thin film of YbFe204 on SiC substrate by RF magnetron sputtering
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村和泰, 中西真, 狩野旬, 藤井達生, 池田直
2. 発表標題 スパッタ法によるYbFe204/Fe304多層膜作製と配向制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河井一成, 糸島遼, 中西真, 狩野旬, 池田直, 藤井達生
2. 発表標題 スパッタ法によるSiC基板上へのエピタキシャルYbFe204薄膜の作製
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会平成30年秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	池田 直 (IKEDA Naoshi) (00222894)	岡山大学・自然科学学域・教授 (15301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	狩野 旬 (KANO Jun) (50375408)	岡山大学・自然科学学域・准教授 (15301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関