

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18041

研究課題名(和文)電子型強誘電体YbFe204電荷秩序相の原子レベル完全制御

研究課題名(英文)Atomic level control of charge ordering phase of electronic ferroelectric, YbFe204

研究代表者

永田 知子(NAGATA, Tomoko)

日本大学・理工学部・助手

研究者番号：00733065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電荷秩序に起源を持つ電子型強誘電体RFe204(R:希土類)は、マルチフェロイック特性と電気磁気効果を示し、超高速・極省電力応答素子への応用が期待されるが、電荷秩序構造の制御が困難である。本研究では、薄膜化による電荷秩序構造の制御を目指した。

配向性の高いYbFe204薄膜の作製に成功した。電荷秩序構造の制御には課題が残ったが、超低酸素分圧での成膜が有効であることがわかった。

また、本物質の応用可能性をさらに広げるため、バルクにおける研究も並行した。電荷秩序の変調によりフェルミ準位を制御できることを明らかにした。これは、新しい現象であるうえ、安価で組み合わせ自在な半導体素子への応用につながる。

研究成果の概要(英文)：Electronic ferroelectric, RFe204 (R: rare earth) is a candidate of ultra-high-speed and energy saving device, due to its multiferroic property and magnetoelectric effect. Therefore the control of the charge order is demanding task. In this study, YbFe204 film was fabricated to control the charge order.

I succeeded in growing high-oriented YbFe204 film. The exceptionally reduced atmosphere should be effective to control the charge order, although it remains an issue.

In order to expand the application possibility, also the bulk property was studied. It was clarified that the fermi level is controllable by the modulation of the charge order. This phenomenon is novel and can be applied to cheap and universal semiconductor.

研究分野：物性物理

キーワード：電子型強誘電体

1. 研究開始当初の背景

RFe_2O_4 (R : 希土類) について新規な強誘電性“電子型強誘電性”が提案されていた。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の極性な配列が強誘電性を生じるというものである(引用文献①)。電子型強誘電性が注目を集める要因は、全く新しい原理であるという基礎的魅力に加え、 Fe イオンが電荷秩序と同時にフェリ磁気秩序を形成することによるマルチフェロ素子への応用可能性である。しかし日本の強誘電体であるという提案に対し、フランスやアメリカからは反強誘電体であると、ドイツやスペインからは誘電性すらないと報告され、電子型強誘電性の本質どころかその存在すら共通の理解には至っていない。

混乱する議論を受け、申請者は YbFe_2O_4 (YFO) バルク単結晶について世界で初めて P - E ループの測定に成功し強誘電性の存在を証明した。また、この強誘電性の起源が Fe イオンの電荷秩序にあることを明らかにした(引用文献②)。

しかし、強誘電電荷秩序相と反強誘電電荷秩序相が混在していることもわかった。このため、電子型強誘電体の本質を明らかにし素子に応用するためには、電荷秩序相を制御し反強誘電相の成長を抑えることが必要である。

2. 研究の目的

(1) 電荷秩序相の制御はバルクでは困難であるため、薄膜化による制御を目的とした。しかし、そもそも本物質の薄膜化自体が難題であるため、(2) バルク単結晶を用いたさらなる応用可能性の探索も並行して行った。

3. 研究の方法

(1) 薄膜化のため、高性能ターボポンプを導入し低酸素分圧下で成膜した。パルスレーザー堆積法を用いた。また、電荷秩序の制御のためインターバル・デポジション法を用いた。1 ユニットの薄膜を堆積後、数十秒の時間間隔を開けると、価数が最も中性に近い面が最表面となる。YFO の場合、電気分極のマイナス側を担う面が最表面、その下がプラス側を担う面となることが安定であるため、強誘電的に電気分極が積層した薄膜を作製できると考えた。

(2) フローティングゾーン法によりバルク単結晶を作製した。電荷秩序構造を $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:1$ から変調するため、 Yb^{3+} を Ti^{4+} に置換した試料 $\text{Yb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) を準備した。これらの試料について、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在比を光電子分光測定を用いて調べ、フェルミ準位を表面電位計を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) YFO 薄膜の配向性および格子定数を調べるため、面直方向および面内方向の X 線回

折実験 2θ - θ スキャンを行った。図 1 に面直方向 2θ - θ プロファイルを示す。YFO (0 0 0 3n) ($n =$ 整数) のピークが観測され、YFO が c 軸方向 ([0 0 1] 方向) に配向して成長していることがわかった。(0 0 0 3)、(0 0 0 6)、(0 0 0 9) 反射のロックアップカーブ測定から、半値全幅は 1° 程度であった。ネルソン・ライリー関数から求めた c 軸長 c_f は $c_f = 2.531 \text{ nm}$ であった。面内方向に関しては、 ab 面内成分を持つ反射面のうち比較的強度の強い (1 0 -1 4) 反射付近で 2θ - θ スキャンを行った。この結果と面直方向 22θ - θ スキャン結果から a 軸長 a_f を概算すると、 $a_f = 0.3577 \text{ nm}$ となった。バルクの格子定数 $a_b = 0.3455 \text{ nm}$, $c_b = 2.5054 \text{ nm}$ と比較すると、薄膜 YFO の a 軸長、 c 軸長はバルクと比べてそれぞれおよそ 1%、4% 拡大し、体積は 8% 増加した。図 2 に {1 0 -1 4} 面の ϕ スキャンプロファイルを示す。 360° の ϕ スキャンにおいてピークが 60° ごとに観測されたため、(0001) 面内で 60° 回転した双晶を持ち成長したことがわかった。

また、電荷秩序の有無を調べるため、(-1/3 -1/3 L) 付近において RSM を描画した。この物質の電荷秩序構造は $(n/3 \ n/3 \ L)$ ($n =$ 整数) で表される超格子反射から議論できる。しかし YFO の (-1/3 -1/3 L) で表される超格子反射は観測されなかった。

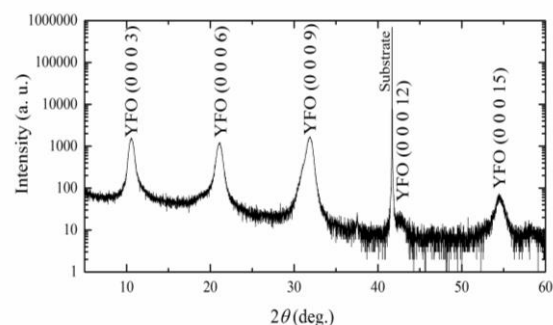


図 1 面直方向 2θ - θ プロファイル

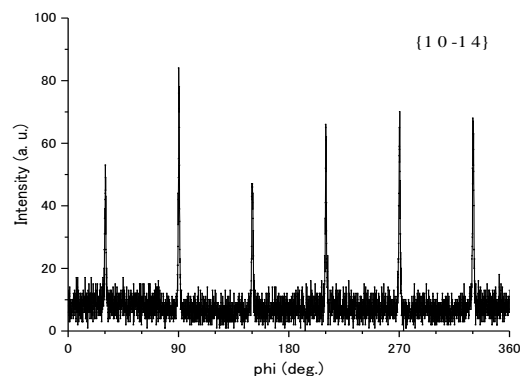


図 2 {1 0 -1 4} 面 ϕ スキャンプロファイル

単相で配向性の高い YFO 薄膜の作製に成功したが、電荷秩序は形成されなかった。この原因は、過剰酸素の存在により Fe イオンの価数バランスが崩れたことである可能性

が高い。薄膜 YFO の a 軸長、 c 軸長がバルクと比べて拡大していた。YFO 単結晶バルクにおいて、過剰酸素が存在すると a 軸長が拡大することが報告されている。本試料は、酸化物を作製するには異例の低酸素分圧下で作製したが、単相で電荷秩序を持つ YFO を得るにはさらに酸素分圧を下げた超低酸素分圧下での成膜が必要であることがわかった。(雑誌論文③)

(2)YFO は本来 Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数ずつ存在し、 Fe^{2+} と Fe^{3+} 間における電子またはホールのホッピングにより電気伝導することがわかっている。これに加え、価電子帯上端と電導帯下端がそれぞれ Fe^{2+} と Fe^{3+} で構成されている可能性が高いことから、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在比をあえてずらすことでフェルミ準位を制御し、伝導形を制御できるのではないかと予想した。そこで、 Yb^{3+} サイトを Ti^{4+} で置換することにより Fe^{2+} の割合を増やした試料においてフェルミ準位の測定を行った。 Ti^{4+} 置換により Fe^{2+} の割合が増加することは光電子分光測定により確認した。フェルミ準位の測定には表面電位計を用いた。

図 3 に $\text{Yb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) のフェルミ準位測定結果を示す。 Ti 置換量が増えるほど、すなわち Fe^{2+} の割合が増えるほどフェルミ準位は深くなった。 $x = 0.00$ の試料と $x = 0.12$ の試料では約 1 eV もの差が開いた。この n 型化の要因は、直接の Ti ドープ効果ではないと考える。 RFe_2O_4 において R イオンは非常に深い準位を形成しており、 Fe イオンや O イオンに比べて非常に安定であるから、このサイトを置き換える Ti イオンも非常に安定であるはずである。また、 TiO_2 が安定であることからわかるように、酸化物において Ti^{4+} は非常に安定である。したがって、ドープされた Ti がフェルミ準位近傍にドナー準位を形成することは考えにくい。したがって、 Ti 置換の唯一の影響は Fe^{2+} の増加と Fe^{3+} の減少である。つまり、 Ti 置換は Fe サイトへの間接的な電子ドープと捉えることができる。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の電子はそれぞれ価電子帯上端および伝導帯下端を形成していると考えられているため、 $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ の試料では $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:1$ の試料や $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ の試料より価電子帯上端の電子が多いことが推測できる。このため $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ の試料では伝導形が n 型寄りになったと考える。また、 Fe イオンの価数バランスが伝導形を決めるのであれば、 $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ の試料も同様に p 型化すると予想できる。したがって、1 つの物質で伝導形を作り分けられる可能性があることがわかった。

この現象は新しく、基礎研究の観点から見て興味深い。そのうえ、産業応用にも魅力的である。1 つの物質で n 型と p 型を作り、組み合わせれば、格子定数や作製条件の不整合を考慮する必要がなくなる。また、他の材料と組み合わせる場合も、その材料のフェルミ

準位などバンド構造に合わせて最適なバンド構造に作りこむことができる。さらに、 Yb の代わりに Y を用いれば、非常に安価な半導体となり、既存の半導体を単に置き換えるだけでも大きな効果が見込める。

申請時まで報告されていた興味深い特性である、超高速・省エネ分極反転や格子を介さない直接の電気磁気効果などに加え、産業応用に魅力的な特性を新たに発見した。(雑誌論文①)

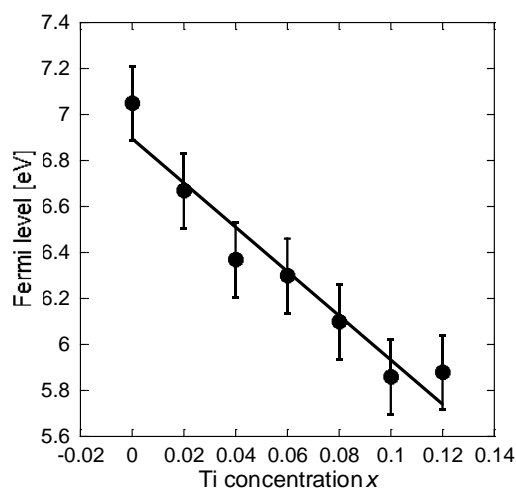


図 3 $\text{Yb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ のフェルミ準位測定結果

<引用文献>

- ① N. Ikeda *et al.*, *Nature(London)* **436** 1136 (2005).
- ② T. Nagata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110** 052901 (2017).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Tomoko Nagata, Hiroyuki Okazaki, Takanori Wakita, Tstsushi Fukura, Nobuyuki Iwata, Hiroshi Yamamoto, Takayoshi Yokoya and Naoshi Ikeda, Control of Fermi Level by Variation of Charge Ordering State in $\text{Yb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 査読有、41 巻、2016、269-271
- ② M. Yoshida, K. Ishii, M. Naka, S. Ishihara, I. Jarrige, K. Ikeuchi, Y. Murakami, K. Kudo, Y. Koike, T. Nagata, Y. Fukada, N. Ikeda and J. Mizuki, Observation of momentum-resolved charge fluctuations proximate to the charge-order phase using resonant inelastic x-ray scattering, *Scientific Reports*, 査読有、6 巻、2016、23611-1-8
- ③ 永田知子、渡部雄太、王春、小山智之、山本寛、岩田展幸、電子型強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の作製と結晶構造の評価、電子情報通信学会技術報告書 信学技報、査読無、31

[学会発表] (計4件)

- ① T. Nagata, Y. Watabe, C. Wang, T. Koyama, H. Yamamoto and N. Iwata, Crystal Structure and Stoichiometry of Electronic Ferroelectric, YbFe₂O₄ Film, 26th Annual Meeting of MRS-J, 2016年12月21日、INDUSTRY & TRADE CENTER (神奈川県横浜市)
- ② Tomoko Nagata and Nobuyuki Iwata, Crystal Structure and Electric Property of YbFe₂O₄ Film, International workshop on novel photo induced phenomena and applications, 2016年11月12日、日本大学 (東京都千代田区)
- ③ 永田知子 渡部雄太 王春 小山智之 山本寛 岩田展幸, 電子型強誘電体 YbFe₂O₄ 薄膜の作製と結晶構造の評価, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会 (CPM)、2016年7月23日、愛媛大学 (愛媛県松山市)
- ④ T. Nagata, H. Yamamoto and N. Iwata, Crystal Structure of Electronic Ferroelectric, YbFe₂O₄ Film, 25th Annual Meeting of MRS-J, 2015年12月8日、横浜情報文化センター (神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

永田 知子 (NAGATA, Tomoko)
日本大学・理工学部・助手
研究者番号 : 00733065

(2)研究協力者

岩田 展幸 (IWATA, Nobuyuki)