

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350092

研究課題名(和文)原子価制御による機能性鉄チタン複合酸化物薄膜の開拓

研究課題名(英文)Development of functional iron titanium complex oxide films by control of mixed-valence state

研究代表者

藤井 達生 (FUJII, Tatsuo)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：10222259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ヘマタイト-イルメナイト固溶体を中心とする混合原子価酸化物について単相試料を合成し、その磁性や電子状態を明らかにするとともに、それら酸化物の単結晶状薄膜を作製し、結晶配向性や格子歪みはその構造や電荷移動に及ぼす影響を解明・制御することを試みた。その結果、ヘマタイト-イルメナイト固溶体薄膜の微細構造や電気輸送特性は、薄膜の配向面により大きく異なることが明らかとなり、その原因として、結晶構造そのものが持つ異方性に加えて、薄膜と基板と間のミスフィットが大きく影響することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized a single-phase of various mixed valence oxides including a hematite - ilmenite solid solution system, and surveyed their magnetic and electronic properties. Epitaxial thin films of their oxides were fabricated successfully in order to reveal and control the effects of crystal orientation and a lattice distortion on their structural and charge transfer properties. The morphology, microstructure and electric transport properties of hematite - ilmenite solid solution films were strongly influenced by the crystalline orientation. Not only the structural anisotropy of crystalline solids but also the lattice mismatch between the substrates and films played the important roles in their properties.

研究分野：無機材料化学

キーワード：鉄チタン複酸化物 混合原子価状態 酸化物磁性半導体 エピタキシャル薄膜 スパッタ法 高分解能電子顕微鏡観察

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、多様な構造と電子状態を持ち、そこには超伝導や磁性など多彩な物性を発現している。なかでも、二種類以上の異なる遷移金属から構成された複酸化物は機能性の宝庫であり、例えば、2009年には $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ で金属間電荷移動に伴う巨大な負の熱膨張が発見されるなど、今なお、新規な物性が続々と見出されている。ところで、鉄-チタンの複酸化物を考えた場合、鉄、チタンはいずれも遷移金属元素であり、様々な原子価状態が存在する。しかも、両金属は地球上に豊富に存在し、毒性も全く無い。すなわち、鉄チタン複酸化物には多様な物性が期待でき、かつ元素戦略的にも非常に有利な材料である。

鉄チタン複酸化物が示す機能性として、例えば、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)にTiを添加した固溶体は、理論的には非常に高い磁気転移温度を持つ室温磁性半導体になることが予想され(W. H. Butler, et al., J. Appl. Phys. 93(2003) 7882)、 Fe^{3+} と Fe^{2+} が共存する混合原子価状態の出現がその電気伝導と密接に関連しているものと考えられている。また、Mgを添加したチタン鉄スピネル型酸化物($\text{Mg,Ti})_2\text{FeO}_4$ は、 Fe^{2+} から Ti^{4+} への光電荷移動の結果、スピングラス状態から大きな光誘起強磁性を示す(Y. Muraoka, et al., Appl. Phys. Lett., 76(2000) 1179)。さらに、 Fe^{2+} と Ti^{4+} の配列が歪んだ FeTiO_3 は、反強磁性体絶縁体であると同時にキュリー温度が $T_c=560\text{ K}$ の室温強誘電体となる(R.P. Viswanath and A.T. Seshadri, Solid State Commun., 92(1994) 831)ことなどが報告されている。

よって本研究では、Fe-Ti-O系複酸化物に代表される混合原子価酸化物に見られる金属間電荷移動を制御し、そこに新たな機能性を産み出すことで材料科学的なブレークスルーを引き起こすことを期している。

2. 研究の目的

このように鉄チタン複酸化物は、多彩な原子価状態とその秩序化、非局在化などにおいて様々な相を持つことから、磁性半導体、磁性強誘電体、光誘起磁性体など、磁気・電気・光の機能が互いに融合した新規な機能性を示す可能性が高い。しかし一方では、鉄チタン複酸化物のもつ多彩な構造や原子価状態が仇となり、複酸化物単相の合成は難しく、その薄膜化に至っては未だ未挑戦の相が多い。そのような申請者らは、世界で初めて $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ エピタキシャル磁性半導体相の薄膜化に成功し(T. Fujii, et al., J. Magn. Soc. Jpn., 22(1998) S1-206)、その物性が固溶体組成のみならず結晶方位にも依存すること(Y. Takada, et al., Appl. Phys. Lett., 92(2008) 252102)を見出した。また、分光学的手法により、 FeTiO_3 中で金属間電荷移動が起き

ていることも証明した(T. Fujii, et al., J. Magn. Mat., 310(2007) e555)。すなわち、鉄チタン複酸化物には、FeとTiの金属間電荷移動を制御することで、そこから様々な機能性を引き出せる可能性がある。そこで本研究では、さまざまな鉄チタン複酸化物について単相試料を合成しその磁性や電子状態を精緻に解明するとともに、それら酸化物の単結晶薄膜を作製し、結晶配向性や格子歪みとその電荷移動に及ぼす影響を解明・制御することを試みる。また、その結果として、鉄チタン複酸化物中に埋没している新規な機能性を発掘し、環境調和性に優れた先端機能性材料への応用展開を追求することを目指す。

3. 研究の方法

鉄チタン複酸化物薄膜は、反応性スパッタ法により(001), (110)及び(100)サファイア単結晶基板に行った。使用した装置は、FeおよびTiOの2基のターゲットを備えたヘリコンスパッタ装置である。成膜時の基板温度は 800°C で一定とし、成膜中は微量の酸素ガスを導入した。質量分析計でチャンパー内の酸素分圧を測定しつつ、導入する酸素量を制御することで酸素分圧を微調節した。またターゲットの出力比を調節することで組成を制御した。成膜後は薄膜の配向と秩序化を促すため、 800°C のまま真空中でアニールを2時間行なった。作製した試料について、X線回折測定(XRD)による結晶構造解析、透過型電子顕微鏡(TEM)による微細構造の解析、エネルギー分散型X線(EDX)分析による固溶体組成の分析、振動試料磁力計(VSM)による室温での磁化測定、超電導量子干渉磁束計(SQUID VSM)による低温磁化測定、電気抵抗測定・ホール効果測定による電気特性の評価を行った。なお、TEM観察に際しては、集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて、薄膜試料の薄片化を行った。

くわえて本研究では、鉄チタン複酸化物と同様、混合原子価状態を持つ酸化物として希土類鉄酸化物 YbFe_2O_4 に注目し、そのエピタキシャル薄膜の作製を行うとともに、新規イルメナイト型チタン酸化物として高压法による GeTiO_3 結晶の合成をこころみ、鉄チタン複酸化物と比較した。

4. 研究成果

ヘマタイト-イルメナイト固溶体 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ は、FeサイトとTiサイトが規則的に配置した秩序相($R\bar{3}$)と、無規則に配置した無秩序相($R\bar{3}c$)の2種類の相を持ち、フェリ磁性となるのは秩序相のみである。この2相では消滅則が異なることから、(001)単結晶基板上的エピタキシャル薄膜については、生成相のXRDパターンから秩序/無秩序相の判別を行った。すなわち、両相に共通して出現する(006)、

(0012)回折線に加え、秩序相の場合にのみ出現する(003)、(009)回折線の存否により、生成相を判断した。その結果、成膜条件を最適化することにより、 $x=0.5\sim 1.0$ の幅広い組成範囲において秩序相 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (001)エピタキシャル薄膜の作製に成功した。また、(110)及び(100)単結晶基板上についても、同様に秩序相 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜がエピタキシャル成長する成膜条件を確立することができた。なお、(110)及び(100)配向膜に対する秩序/無秩序相の判別は、通常の2軸回折計を用いたXRD測定では困難であるため、磁化測定の結果により判断した。

XRD測定の結果、秩序相 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 単相となった薄膜についてTEM観察および電子回折測定を実施した。(001)単結晶基板上に成長した薄膜のTEM像には、明瞭な格子縞が観察され、電子回折パターンから基板と薄膜は同一の方位関係を持ったまま、エピタキシャル成長していることを確認した。さらに、薄膜と基板との界面部分に注目し、高分解な高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)像を観察することを試みた。得られたHAADF-STEM像にフーリエフィルタ処理を施し格子縞を観察したところ、薄膜と基板の界面において、周期的に刃状転位が存在していた。基板と薄膜が異なる結晶からなる場合、格子定数差(ミスフィット)が存在する。サファイアと $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 間のミスフィットは5.71~6.82%であり、周期的に刃状転位、すなわちミスフィット転位が入ったことで、界面におけるミスフィットを解消し、結晶成長したものと考えられる。また、観察された刃状転位の周期は、基板16層に薄膜15層が対応しており、ここから算出したミスフィットは6.67%と、結晶の格子定数差から求めた値とほぼ一致した。くわえて、薄膜/基板間のミスフィットが6%前後と比較的大きいにもかかわらず、界面近傍においても成長した薄膜結晶の原子配列の乱れは小さく、ミスフィット転位が挿入されることで、この原子配列の乱れはわずかに数原子層の範囲で解消されていることも判明した。

ところでHAADF-STEM像では原子番号の二乗に比例したコントラストが得られたため、原子番号が比較的近いFeとTiに対しても、電子線の散乱強度に大きな差が出ることを期待される。 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜のHAADF-STEM像について、その高分解能像の強度プロファイルを解析した結果、結晶のc軸方向に、原子像の強度の周期的な変調が存在していた。秩序相の場合、FeとTiイオンがc軸方向に交互に規則的に配列する。よって、原子像の強度の周期的な変調は、結晶構造中にFeとTiが規則的に並ぶ秩序構造を反映したものであり、秩序相の生成を実空間でも直接観察することに成功した。

一方、XRD測定の結果、同様にほぼ完全に配向していた(110)単結晶基板上の $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜についてTEM観察および電子回折測定を実施したところ、薄膜は、完全な(110)配向膜にはなっていないことが判明した。すなわち、驚くべきことに、(110)配向した薄膜の結晶粒界に、(001)配向した結晶粒が基板界面からくさび状に成長しており、膜全体の約20%は(001)配向した結晶粒界で占められていた。また、基板と薄膜との界面部分に注目しHAADF-STEM観察を実施したところ、(110)配向した部分については、周期的にミスフィット転位が入っており、(001)単結晶基板上の(001)配向膜と同様、基板表面より基板結晶と同じ方位関係を持ってエピタキシャル成長していることが確認された。また、そのミスフィット転位の間隔は、基板と薄膜の格子定数差から予想される値と、ほぼ一致した。それに対して、(110)単結晶基板上の(001)配向部分では、界面付近の格子縞は完全に消失し、非晶質の緩衝層を介して、その上に(001)配向膜が成長していた。しかも、(110)単結晶基板と(001)配向膜の間には、一定の方位関係 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3(001)[110]//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)[001]$ が存在しており、(110)単結晶基板の(001)配向膜も一種のエピタキシャル成長であると言える。このような特異なエピタキシャル成長が起こる原因として、1) 基板と薄膜が同じ方位関係を持ってエピタキシャル成長したとしても、結晶の軸比 a/c が $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では異なるため、(001)基板に比べて(110)基板の方がミスフィットが1%ほど大きいこと。2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110)表面の構造を詳細に見ると、酸素イオンの配列が擬六方格子を形成する位置があり、その擬六方格子と薄膜の(001)面のミスフィットは約11%となること。すなわち薄膜の(110)面が配向する場合のミスフィット、約7%と比べて大差がないこと。これら2つの要因により、(110)単結晶基板上には、2種類の方角を持った $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜がエピタキシャル成長したものと考えられる。

VSMおよびSQUID-VSMによる磁化測定の結果、作製した $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜はいずれも低温で大きな飽和磁化を示し、そのキュリー温度は、Ti置換量 x の減少とともに単調に増加し、 $x<0.7$ の組成では室温で強磁性を示した。この結果は、バルク体のキュリー温度の傾向と完全に一致している。すなわち、(110)及び(100)配向膜の秩序相/無秩序相の判別には、磁化測定が有効であることが確認できた。一方、低温(5 K)磁化測定で求めた薄膜の飽和磁化は、例えば、組成 $x=0.63$ において $364(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 、 $x=0.84$ において $378(\text{emu}/\text{cm}^3)$ となり、バルク体の飽和磁化と比較して、多少、減少していた。これらの値を、Fe/Ti配置が完全に秩序化した場合に予想される理論飽和磁化と比較したところ、各組成の薄膜におけるFe/Ti配置の

秩序化率は $x=0.63$ が 82%、 $x=0.84$ が 64% と計算される。すなわち、薄膜試料の飽和磁化がバルク体より小さくなった理由の一つは、結晶格子中の Fe/Ti 配置の秩序化が不完全なためと考えられる。しかし、一方で、薄膜の高分解能 HAADF-STEM 像を詳細に見ると、結晶格子中の原子配列に関する位相、すなわち Fe/Ti 配置の順序が、逆転している箇所(逆位相境界(APB))が多数入っており、APB で生じた反強磁性的相互作用により、飽和磁化が減少した可能性もある。

(001)配向したエピタキシャル薄膜について、その電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、いずれの薄膜も Wilson の式に従う半導体的電気伝導性を示した。また、その電気抵抗率は組成 x の減少とともに減少し、バルク体の傾向と一致した。一方、(110)配向膜については、膜面内での電流方向により電気抵抗率に違いがあった。すなわち、膜面内でも、[001] 方向に電流を流した場合と、それに直交する $[1\bar{1}0]$ 方向に電流を流した場合では、前者の電気抵抗率が高く、後者は小さかった。このことより、 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ イオンが層状に配置される c 面方向に伝導容易面を持つことが確認できた。

最後に、薄膜のホール効果測定を実施し、キャリアタイプと移動度を求めた。その結果、 x =約 0.7 を境界として $x=0.63$ は n 型半導体、 $x=0.84$ は p 型半導体であることが確認できた。すなわち組成を制御することでキャリアタイプの異なる $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製に成功した。また、(001)配向したエピタキシャル薄膜において、キャリア移動度は組成 $x=0.63$ 、 $x=0.84$ で、それぞれ 0.309、0.165 [cm^2/Vs]であった。この値は他の製法(PLD 法)で作製された近い組成の(001)配向 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜に比べて高い移動度を示しており(J. Dou, et al., J. Appl. Phys. 101 (2007) 053908)、本研究で作製した薄膜の高い結晶性と膜質を反映していると考えられる。このことは、薄膜の HAADF-STEM 像において、(001)配向膜では粒界の少ない良質な単結晶状薄膜となっていることから裏付けられる。一方で、ほぼ同組成の(110)配向膜についてキャリア移動度を求めたところ、 $x=0.6$ 、 $x=0.9$ の薄膜について、それぞれ 0.0002、0.003 [cm^2/Vs]と非常に小さいものとなった。この原因として、前節で示したように、(110)配向膜は(110)配向と(001)配向の2種類の配向構造を持つため結晶粒界が明瞭に存在し、粒界によるキャリアの散乱が非常に大きいためであると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

Tatsuo Fujii, Tomohiro Mino, Shunsuke Kanamaru, Makoto Nakanishi, Hideki Hashimoto, Jun Takada, Microstructural Properties of

(110)-oriented Hematite-Ilmenite Solid Solution Films, Thin solid films, 査読有, in press, DOI : 10.1016/j.tsf.2015.04.028

T. Fujii, D. Nakatsuka, M. Nakanishi, J. Takada, T. Yoshino, Mössbauer spectrum of high-pressure synthesized ilmenite-type FeGeO_3 , Hyperfine Interactions, 査読有, vol. 226, 2014, pp. 275-280, DOI : 10.1007/s10751-014-1014-y

T. Matsumoto, N. Suzuki, S. Kanamaru, H. Hashimoto, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, Preparation, magnetic and electric properties of (110)-oriented ordered $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 査読有, Vol. 61 Supplement S1, 2014, pp. 330-332, https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspm/61/S1/61_S330/_pdf

Daisuke Nakatsuka, Takashi Yoshino, Jun Kano, Hideki Hashimoto, Makoto Nakanishi, Jun Takada, Tatsuo Fujii, High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic property of ilmenite-type FeGeO_3 , Journal of Solid State Chemistry, 査読有, vol. 198, 2013, pp. 520-524, DOI : 10.1016/j.jssc.2012.11.020

Tatsuo Fujii, Ikkoh Matsusue, Makoto Nakanishi, Jun Takada, Formation and superparamagnetic behaviors of LaFeO_3 nanoparticles, Hyperfine Interactions, 査読有, vol. 205, 2012, pp. 97-100, DOI : 10.1007/s10751-011-0423-4

Tatsuo Fujii, Ikkoh Matsusue, Daisuke Nakatsuka, Makoto Nakanishi, Jun Takada, Synthesis and Anomalous Magnetic Properties of LaFeO_3 Nanoparticles by Hot Soap Method, Materials Chemistry and Physics, 査読有, vol. 129, 2011, pp. 805-809, DOI : 10.1016/j.matchemphys.2011.05.015

〔学会発表〕(計17件)

沼田知也、中西真、狩野旬、藤井達生、池田直、スパッタ法による新規強誘電体薄膜 YbFe_2O_4 薄膜の作製、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015.3.18、岡山大学

福富大地、松本龍樹、橋本英樹、中西真、狩野旬、藤井達生、(100)配向エピタキシャル $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015.3.18、岡山大学

沼田知也、中西真、狩野旬、藤井達生、池田直、スパッタ法による新規電子強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の作製、粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会、2014.10.31、大阪大学

Tatsuo Fujii, Tomohiro Mino, Shunsuke Kanamaru, Makoto Nakanishi, Hideki Hashimoto, Jun Takada, Microstructural Properties of (110)-oriented Hematite-Ilmenite Solid Solution Films, 16th international conference on thin films, 2014.10.14, Dubrovnik, Croatia

Daichi Fukutomi, Tatsuki Matsumoto, Hideki

Hashimoto, Makoto Nakanishi, Tatsuo Fujii, Preparation and characterization of (001)-oriented $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ epitaxial films, 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014.8.28, Fukuoka

福富大地, 松本龍樹, 橋本英樹, 中西真, 藤井達生, (001)配向エピタキシャル $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製と特性評価、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014.3.20、慶応大学

藤井達生, スパッタ法により作製した鉄チタン複酸化物薄膜の作製と混合原子価制御、第 15 回表面技術フォーラム、2013.11.29、岡山大学

藤井達生, スパッタ法による鉄チタン複酸化物薄膜の作製と混合原子価制御、化学工学会第 45 回秋季大会、2013.9.18、岡山大学

T. Fujii, D. Nakatsuka, M. Nakanishi, J. Takada, T. Yoshino, Mössbauer spectrum of high-pressure synthesized ilmenite-type FeGeO_3 , International Conference on the Applications of Mössbauer effect 2013, 2013.9.3, Opatija Croatia

T. Matsumoto, N. Suzuki, S. Kanamaru, H. Hashimoto, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, Preparation, magnetic and electric properties of (110)-oriented ordered $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films, 11th International Conference on Ferrites, 2013.4.16, Okinawa

T. Fujii, T. Mino, S. Kanamaru, H. Hashimoto, M. Nakanishi, J. Takada, High-resolution TEM observations on (110)-oriented epitaxial $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ films, International Union of Materials Research Societies, International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), 2012.9.25, Yokohama

N. Suzuki, S. Kanamaru, H. Hashimoto, M. Nakanishi, T. Fujii, J. Takada, Preparation and electrical conduction property of (110)-oriented ordered $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films, International Union of Materials Research Societies, International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), 2012.9.25, Yokohama

D. Nakatsuka, H. Hideki, T. Yoshino, M. Nakanishi, J. Takada, T. Fujii, Structural properties of high-pressure synthesized ilmenite-type- FeGeO_3 , International Union of Materials Research Societies, International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), 2012.9.24, Yokohama

藤井達生, イルメナイト - ヘマタイト固溶体薄膜の作製とユビキタス磁性酸化物半導体への展開、紛体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会、2012.5.23、京都工芸繊維大学

Tatsuo Fujii, Yoshiaki Ito, High Resolution X-ray Fluorescence Spectra of Titanium Ions in Ilmenite Crystals, BIT's 1st annual conference and EXPO of AnalytiX2012, 2012.3.24, Beijing

金丸俊介、鈴木直樹、橋本英樹、中西真、藤井達生、高田潤、市川和典、微細加工した $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜の構造と電気伝導特性、第 50 回セラミックス基礎科学討論会、2012.1.13、東京、両国

中塚大輔、橋本英樹、芳野極、中西真、高田潤、藤井達生、イルメナイト型 FeGeO_3 の高圧合成、第 50 回セラミックス基礎科学討論会、2012.1.12、東京、両国

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤井 達生 (FUJII TATSUO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：10222259

(2)研究分担者

中西 真 (NAKANISHI MAKOTO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：10584085

市川 和典 (ICHIKAWA KAZUNORI)

神戸市立工業高等専門学校・准教授
研究者番号：90509936

高田 潤 (TAKADA JUN)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：60093259