

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760026

研究課題名（和文） 二次元三角格子酸化物薄膜を用いた室温マルチフェロイック材料の創製

研究課題名（英文） Room temperature multiferroic materials based on oxide thin films with 2-dimensional triangular superlattice structure

研究代表者

関 宗俊 (SEKI MUNETOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40432439

研究成果の概要（和文）：二次元三角格子・層状酸化物(In, R)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の薄膜を作製し、その電気・磁気特性を調べた。試料は半導体的な挙動を示し、In-O および Fe-O の三角格子面の電子が伝導に寄与することを見出した。また、酸化雰囲気中では RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とは別の二次元三角格子構造を持つ RFeO<sub>3</sub> が成長することを見出した。この RFeO<sub>3</sub> において、不純物イオンを添加することにより、電気磁気効果および光誘起磁性が発現することが分かった。これは、不純物添加あるいは光照射により Fe イオンの価数が増加し、あらたな電荷秩序相が形成されたためだと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Thin films of (In, R)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with 2-dimensional triangular lattices were fabricated using a pulsed laser deposition and their magnetic and electrical properties were investigated. The electrons in the In-O and Fe-O triangular lattice planes were found to contribute to their semiconducting behaviors. RFeO<sub>3</sub> phases were found to grow under high oxygen pressures. RFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films show electromagnetic effects and photoinduced magnetization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：自然超格子、フェライト薄膜、パルスレーザー堆積法

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は電子スピンの強く相互作用する強相関電子系であり、高温超伝導や室温強磁性あるいは巨大磁気抵抗などの多彩な物性が発現する。研究代表者はこれまでに、異なる複数の副格子からなる自然超格子構造を用いて、一つの材料の中で光・磁気・電子物性が融合した新しい機能性酸化物材料の創出を目指し研究を行ってきた。近年、層状構造を有する多元酸化物の作製およびその物性に関して、盛んに研究が行われている。これらの物質系では、二次元構造に閉じ込められたキャリアが、超伝導や巨大熱電能

などの多彩な物性を引き起こすことが知られており、基礎・応用の両面から多くの注目を集めている。本研究では、自然超格子構造を有する二次元三角格子酸化物 RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R:希土類元素など) を研究対象とした。RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は菱面体晶系(空間群 R3m)に属する層状酸化物であり Fe イオン混合原子価状態 (RFe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>) をとるフェリ磁性体(ネール温度~250K)である。近年、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の巨大自発分極の発見が端緒となり、世界中で RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電気磁気効果の研究が精力的に展開されるに至っている。RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は図 1 に示すように Fe-O 三角格子 2 層と R-O 三角格子

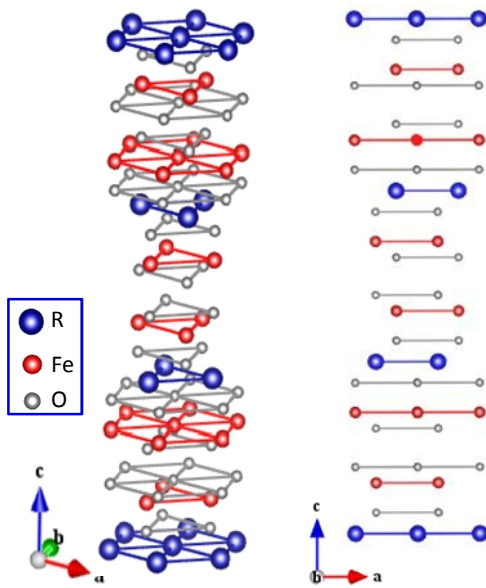


図 1. 二次元三角格子フェライト  $RFe_2O_4$  の結晶構造

1層が交互に積層した構造を持ち、また電荷の配置に関してフラストレーションを実現するため、約 330K 以下で  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の超格子構造が出現し（電荷整列）、この電荷分布によって自発分極（強誘電性）が誘起される。このような電荷移動型の強誘電体では、従来のイオン変位型の強誘電体を遙かに超える高速のスイッチング動作が期待される。また、 $RFe_2O_4$  は室温付近の磁気転移温度を有するため、高温マルチフェロイック特性が発現すると考えられている。マルチフェロイック物質は、高集積化や省エネルギーを可能にする次世代エレクトロニクスの有望な基幹候補材料であるだけでなく、強磁性/強誘電性の同時共存（クロスタム効果）による新しい物性（電気磁気効果）を発現する可能性を秘めており、基礎学術的観点からも非常に興味深い物質である。

## 2. 研究の目的

この物質は、物質・材料研究機構（NIMS）の Kimizuka らによって発見された物質であり、現在までに彼らによって一連の物質群の合成法や物性が詳細に調べ上げられ、膨大な数の研究報告がなされている。また、近年、岡山大学の Ikeda らによる  $LuFe_2O_4$  の巨大自発分極の発見が端緒となり、世界中で  $RFe_2O_4$  の電気磁気効果の研究が精力的に展開されるに至っている。特に最近数年間は  $RFe_2O_4$  に関する研究報告例が急激に増加しているが、その研究対象は全てバルク物質であった。電子構造と磁氣的・誘電的性質の相関の解明、あるいは電子デバイスへの応用の

ためには、単結晶薄膜化が必須であるが、高品質な薄膜成長に関する報告はほとんど無いのが現状である。本研究においては、後述するようにパルスレーザー蒸着法(PLD法)を用いて  $(In, R)Fe_2O_4$  ( $R=Yb, Lu$ ) のエピタキシャル薄膜の作製を試みた。これらの物質の電気・磁気特性と結晶構造の相関を詳細に調べ、電子デバイスへの応用を図る上で重要な指針となる、基礎的知見を取得することを目的として研究を推進した。

## 3. 研究の方法

薄膜試料はすべて ArF エキシマレーザー（波長：193nm）を用いた PLD 法により作製した。原料の酸化物粉末 ( $Fe_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $ZnO$  等) を混合して焼成したものをターゲット材料として用いた。焼成温度は  $1000^\circ C$  で焼成した。また、基板には  $ZnO(001)$  単結晶または  $YSZ(111)$  単結晶を用いた。 $InFe_2O_4$  と基板との格子不整合はそれぞれ  $ZnO$  で 2.7%、 $YSZ$  では 5.1% である。製膜中の基板温度は  $600\sim 800^\circ C$ 、酸素圧は  $10^{-5} Pa$  以下とした。製膜中の  $In$  の蒸発による組成ずれを考慮し、ターゲット組成は化学量論組成の 100~150% の  $In$  含有量となるように調整した（ターゲット組成： $In_{1+x}Fe_2O_4$ ;  $x=0.0\sim 2.0$ ）。PLD のレーザー繰り返し周波数およびレーザー強度はそれぞれ、5Hz および  $3mJ/cm^2$  とした。薄膜試料の結晶構造は X 線回折 (SmartLab; リガク製) によって解析し、表面・断面の構造はそれぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。また、薄膜試料の組成は、SEM 装置に付属のエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) を用いて分析した。薄膜の磁気特性は超伝導量子干渉素子 (SQUID; 米国カンタム・デザイン社製) によって評価し、メスバウアー分光測定により  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  の電荷整列について調べた。また、全ての電気測定（ホール効果、電気抵抗測定）は物理特性評価装置 (PPMS; 米国カンタム・デザイン社製) を用いて実施した。

## 4. 研究成果

図 2 にパルスレーザー堆積法を用いて、作製した  $(In, Lu)Fe_2O_4$  薄膜の X 線回折パターンを示す。図のように、基板温度が  $700^\circ C$  以上の場合、薄膜は  $ZnO$  および  $YSZ$  基板上で [001] 方向に配向することが分かった。一方、基板温度が  $650^\circ C$  以下では、結晶化しないことが分かった。図 2 の挿入図に見られるように、格子定数 ( $c$  軸長さ) は  $Lu$  置換量の増大に伴い減少し、Vegard 則に従うことから、 $In^{3+}$  (イオン半径  $a \sim 8.0nm$ ) サイトを  $Lu^{3+}$  ( $a \sim 8.6nm$ ) が置換していると考えられる。また、逆格子マッピングおよび面内測定の結果から、面内の基板・薄膜のエピタキシャル関係は  $ZnO$  および  $YSZ$  基板でそれぞれ、 $(In,$

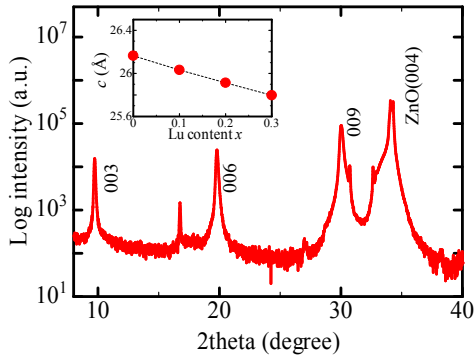


図 2. (In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の XRD パターン

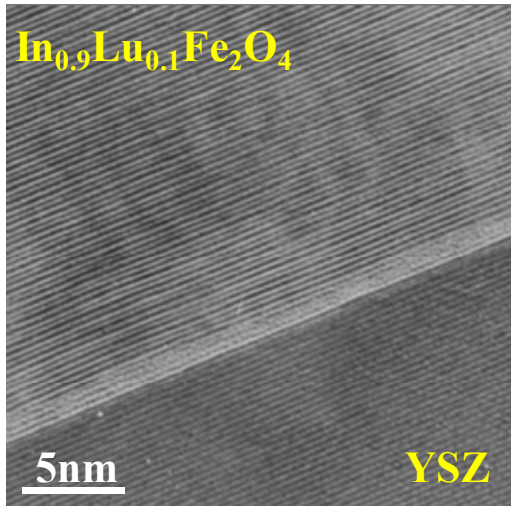


図 3. (In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の断面 TEM 像

Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[110] // ZnO[110]、(In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[110]//YSZ[110]となっていることが分かった。また、化学量論組成のターゲットを用いた場合、スピネル型構造の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マグネタイト)相が析出することが分かった。これは、高温での蒸着中に In-O 成分が揮発するためだと考えられる。図 3 は YSZ 基板上に成長させた薄膜の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像である。この物質系に特有の R-O 一層および Fe-O 二重層の交互積層構造が見られ、スピネル相などの他の不純物相は存在せず、高品質な薄膜結晶が作製されていることが分かる。

図 4 は (In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の磁化の温度依存性を示す。すべての薄膜において、磁場を薄膜に対して面直 (すなわち c 軸に対して平行) の方向に引加した場合、面内方向に引加した場合よりも磁化が大きくなることが分かった。これは単結晶バルク試料で報告されているものと同様の c 軸方向の結晶磁気異方性を示しており、薄膜の形状異方性 (面内方向) よりも遥かに強い異方性であることを示唆している。また、薄膜の飽和磁化は単結晶バ

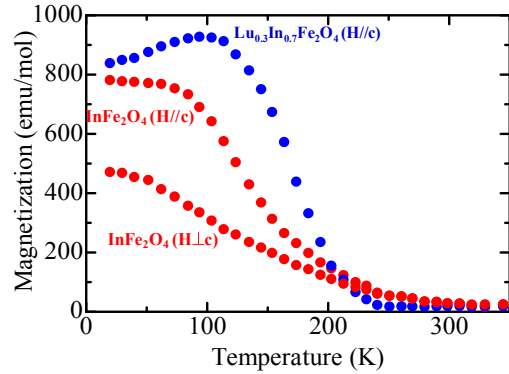


図 4. (In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の磁化の温度依存性

ルクの値よりも 12~15%ほど小さくなっていることが分かった。この点については不明であるが、酸素欠損の影響が一つの原因と考えられる。(In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜のネール温度は、これまでの他の RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系で報告されている値よりも高く 256K になることが分かった。これは、(In, R)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の面内格子定数の値が他の RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> よりも小さく、2次元三角格子面内の Fe イオン間の超交換相互作用が大きくなったためだと考えられる。今後は薄膜面内の格子歪の変調や他イオンでの置換により磁気相関を制御し、より高い磁気転移温度の実現を目指したい。

一方、(In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電気特性は Fe イオンの価数状態に強く影響されるため、メスバウアー分光測定によってその詳細を検証した。その結果、室温においても電荷整列前の Fe<sup>2.5+</sup>の状態だけでなく Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>のピークも観測され、電荷整列が起こり始めていることが分かった。バルク状態では電荷整列温度が 240K と報告されているのに対し、薄膜では室温付近で電荷整列することが示唆された。これは、上で述べた薄膜とバルクでの酸素欠損量の違いにより、イオン比 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>が異なっているためだと考えられる。これら

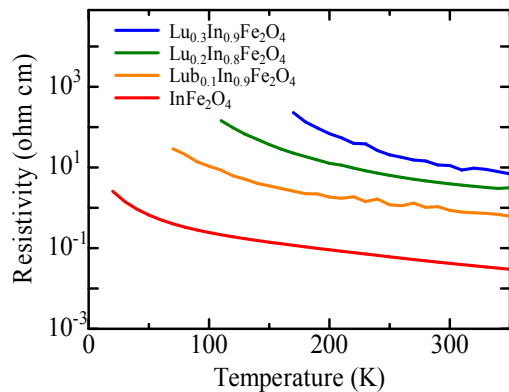


図 5. (In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の電気抵抗の温度依存性

の結果から、(In, Lu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜において高温マルチフェロイック物性の発現が期待されるが、電気測定の結果、電気抵抗率は他のRFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> よりも小さく(室温で $\sim 1.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}^{-1}$ )、図5に示すように、半導体的な挙動を示すことが分かった。この電気抵抗率の値は、多結晶バルクのInFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の1/100程度の値である。RFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は異方的な電気伝導を示し、三角格子面内方向の電気伝導率は面直方向に比べて大きくなることが知られている。InFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>エピタキシャル薄膜の電気特性の評価においては、面内に平行に電場を印加して測定しており、バルクのような粒界におけるキャリアの散乱が低減されたため、抵抗が下がったと考えられる。また、図5のようにLu置換量が増加すると、電気抵抗は増大することが分かった。この結果は、In-O面に伝導キャリアが存在していることを示唆している。また、FeサイトをZnで置換した場合でも電気抵抗率が増加することが分かった。したがって、他のRFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(R:希土類元素)で報告されているように、Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>間の電子のホッピングが伝導に寄与していることを示している。したがって、InFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の電気伝導特性には、Inの5s軌道およびFeの3d軌道の電子のいずれもが寄与していると考えられる。これは、第一原理計算に基づく電子状態密度計算の結果と一致する。InサイトをLuで置換した場合、異常ホール効果が現れることも分かった。これはFe-3d軌道の伝導電子がスピン偏極していることを示している。Lu置換薄膜のR-T曲線は、2次元バリアブルレンジホッピング伝導のモデル曲線でフィッティングできることが分かった。この結果は過去のYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>バルク単結晶の報告と一致しており、この物質系に特有の低次元性を反映した電気伝導が実現されていることを示唆している。しかしながら、ホール効果測定の結果、電子移動度が熱活性化型の挙動を示すことから、スモールポーラロン伝導が起こっている可能性も否定できない。ゼーベック係数測定およびメスバウアー分光測定により、Feイオン価数と電気伝導機構の相関を解明することが今後の課題となる。本研究ではさらに、製膜中に酸素を導入すると(In,

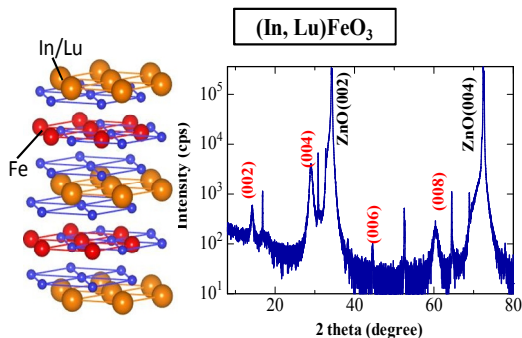


図6. (In, Lu)FeO<sub>3</sub>の結晶構造とXRDパターン

R)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とは異なる超格子構造を有する(In, R)FeO<sub>3</sub>が成長することを見出した(図6)。Rサイトを4+以上の価数のイオンで置換すると、電気磁気効果や光磁性が起こることが分かった。これは、不純物添加あるいは光照射によりFeイオンの価数が変化し、あらたな電荷秩序相が形成されたためだと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

(1) 関 宗俊、山原 弘靖、田畑 仁、Enhanced Photocurrent in Rh-Substituted  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, Applied Physics Express, 査読有、vol. 5、2012、11805 (1)-(3)  
DOI: 10.1143/APEX.5.115801

(2) 岩本 藤行、関 宗俊、田畑 仁、Magnetic and electric properties of Ru-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition, Journal of Applied Physics, 査読有、vol. 112、2012、13901 (1)-(5)  
DOI: 10.1063/1.4766410

(3) 山原 弘靖、関 宗俊、田畑 仁、Growth of Gallium Oxide Nanowires by Pulsed Laser Deposition, Journal of Crystallization Process and Technology, 査読有、vol. 2、2012、97-101  
DOI: 10.4236/jcpt.2012.24017

(4) 山原 弘靖、三上 正晃、関 宗俊、田畑 仁、Epitaxial strain-induced magnetic anisotropy in Sm<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet thin films grown by pulsed laser deposition, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 323、2011、pp3143-3146  
DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.06.074

[学会発表] (計11件)

① 関 宗俊、田畑 仁、Control of Carrier Type in Half-Metallic Spinel Ferrite Thin Films, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2012) (招待講演)、2012年12月13日、Orland, Florida, USA

② 関 宗俊、岩本 藤行、真下 達也、山原 弘靖、田畑 仁、Room temperature spin-polarized current in Ru-substituted spinel ferrite thin films fabricated by pulsed laser deposition、2012年4月12

日、2012 Material Research Society (MRS) Spring Meeting、San Francisco、California、米国

関 宗俊 (SEKI MUNETOSHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：40432439

③関 宗俊、山原 弘靖、田畑 仁、Rh 置換  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の作製と近赤外域における光電特性、第 73 回応用物理学学会学術講演会、2012 年 9 月 12 日、松山大学 (愛媛)

④山原 弘靖、関 宗俊、田畑 仁、自己組織化あるいは EB 加工ナノ構造表面による筋芽細胞の分化制御、第 73 回応用物理学学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、松山大学 (愛媛)

⑤田畑 仁、松井 裕章、関 宗俊、テラヘルツ波および近赤外プラズモニクスによる高感度バイオセンシング、第 12 回東京大学生命科学シンポジウム、2012 年 6 月 30 日、東京大学

⑥関 宗俊、真下 達也、田畑 仁、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の p 型化と室温スピン偏極伝導、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学 (東京)

⑦山原 弘靖、王 震、関 宗俊、田畑 仁、自己組織化あるいは EB 加工ナノ構造表面と幹細胞との相互作用、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学 (東京)

⑧加地 弘樹、小林 未明、関 宗俊、山下一郎、田畑 仁、バイオミネラリゼーションを用いて作製した Co-Pt ナノワイヤーの電気・磁気特性 II、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学 (東京)

⑨山原 弘靖、王 震、関 宗俊、田畑 仁、バイオセンシングを目指した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ナノワイヤーの作製、第 72 回応用物理学学術講演会、2011 年 9 月 2 日、山形大学

⑩加地 弘樹、山原 弘靖、小林 未明、関 宗俊、山下一郎、田畑 仁、バイオミネラリゼーションを用いて作製した Co-Pt ナノワイヤーの電気・磁気特性、第 72 回応用物理学学術講演会、2011 年 9 月 1 日、山形大学

⑪関 宗俊、山原 弘靖、田畑 仁、三角格子反強磁性体  $\text{InFe}_2\text{O}_4$  の薄膜形成と電気・磁気特性の制御、第 72 回応用物理学学術講演会、2011 年 9 月 2 日、山形大学

6. 研究組織  
(1) 研究代表者