

C-7

パルスレーザー堆積法を用いた低酸素分圧下における電子型強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の作製と結晶構造の評価

Fabrication and evaluation of crystal structure of electronic ferroelectric YbFe_2O_4 thin film under low oxygen partial pressure by pulsed laser deposition method

○平岡恭也¹, 岡本卓也¹, 李金偉龍¹, 廣瀬一樹¹, 岩田展幸², 永田知子²

Kyoya Hiraoka¹, Takuya Okaoto¹, Xinweilong Li¹, Kazsuki Hirose¹, Nobuyuki Iwata², Tomoko Nagata²

Abstract: The electronic ferroelectric YbFe_2O_4 films are fabricated by pulsed laser deposition (PLD) method. We refined the PLD system in order to control the valence of iron ion, which changes various properties significantly. We succeeded in realization of low partial oxygen pressure by a cap for the substrate heater. Considering so high reduction ability of the cap, the cap with precise control of the heater power should be a powerful way for the control of iron valence.

1. 背景・目的

三角格子希土類鉄複電荷酸化鉄 RFe_2O_4 ($R=\text{Y}$, Ho-Lu) は電子型強誘電体として知られている。電子型強誘電体は通常の強誘電体とは異なり、イオン変位ではなく極性な電荷秩序を分極の起源とする。 RFe_2O_4 の結晶構造を Figure 1 に示す。 R と O が作る三角格子層 1 枚と Fe と O が作る三角格子層 2 枚 (W 層) が c 軸方向に交互に積層した層状化合物である。

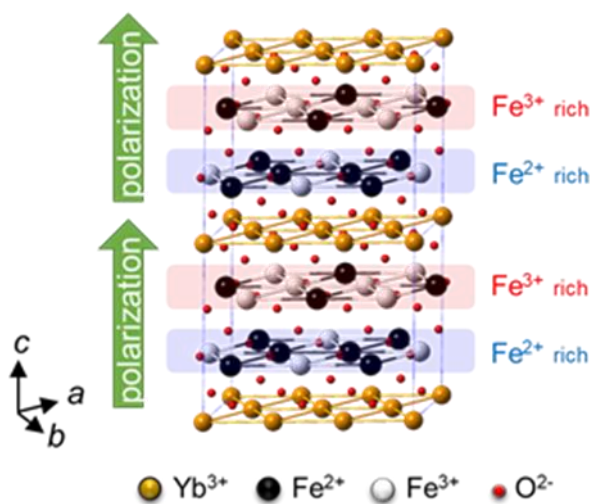


Figure1 RFe_2O_4 の結晶構造. 鉄の三角格子が 2 枚重なった層 W 層は微視的な電気分極を持つ。

W 層において RFe_2O_4 の Fe イオンの平均価数は+2.5 であり, Fe^{2+} と Fe^{3+} が三角格子上に同数存在する。クーロン力により Fe^{2+} と Fe^{3+} が隣り合うことが安定であるため、高温では三角格子上で電荷フラストレーションが生じるが、室温では秩序化する。 W 層の電荷秩序は極性を持つため、 Fe 価数の違いによる微視的な電気分極を生じる。電気分極を持つ W 層が強的に積層するこ

とで強誘電性を発現する[1-2].

RFe_2O_4 は電子が直接電気分極を担うため、イオン変位型強誘電体と比べて速く低エネルギーで分極反転が可能で繰り返し耐久性が高いことが期待され、さらには Fe イオンがスピン秩序も担うため電気磁気効果も観測されている[3].

このような RFe_2O_4 の特徴的な強誘電性・電気磁気効果は強誘電体メモリや低消費電場駆動形メモリなどに応用できる。そこで、デバイス応用のための第一段階として RFe_2O_4 の薄膜化を目指している。

しかし RFe_2O_4 の電荷秩序やそれに基づく物性は化学当量性に非常に敏感なため薄膜化が難しく報告も少ない。そこで比較的組成ズレの起こりにくい Yb を R 原子として選択し、低酸素分圧下でのパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition : PLD 法) による薄膜化に取り組んでいる。これまでに YbFe_2O_4 の成膜に成功しているが、微量の Fe_3O_4 も混在していることがわかっている[4]。 Fe_3O_4 において $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ であり Fe の平均価数が ± 2.7 程度であることから、成膜時に酸化側に寄っていることが考えられる。そこで本研究では、成膜装置の基板ヒーターにカバーを付けて基板温度をより高温にし、実質的な還元雰囲気下で成膜することで、結晶性の優れた高配向薄膜の作製を試みた。

2. 目的

結晶性が高く電荷秩序構造を持つ YbFe_2O_4 薄膜の作製を目的とする。

3. 実験方法

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板をアセトン 5 分, 15 分, エタノール 5 分で超音波洗浄を行ない, 1050°C 大気中で 12 時間の

1 : 日大理工・学部・電子 2 : 日大理工・教員・電子

アニール処理を行なった。

成膜条件を Table 1 に示す。試料 0 はこれまでに作製した、大部分が YbFe_2O_4 であるものの微量の Fe_3O_4 も含む薄膜である。試料 1 は基板ヒーターに蓋をつけて成膜した (Figure 2)。試料 2 成膜時にはターゲット-基板間の距離が 55mm から 45mm 程度に縮小した。また、すべての試料について成膜中にガスを流入させていない。

表面像の評価には走査型プローブ顕微鏡 (SII SPA400) を用いて Dynamic Force Mode にて測定を行なった。結晶構造の評価には、X 線回折装置 (D8 DISCOVER:BRUKER AXS) を用いた。

Table 1 成膜条件

試料名	試料 0	試料 1	試料 2
ヒータ温度[°C]	850	850	850
レーザー周波数[Hz]	2	2	2
レーザーエネルギー密度[J/cm ²]	0.806	0.82	0.825
背圧[Pa]	3.3×10^{-5}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}
成膜時内圧[Pa]	2.6×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.6×10^{-4}
成膜時間	60min	60min.	60min.
照射面積[mm ²]	2.455	2.008	2.008
マスクサイズ[mm ²]	72	108	108
基板ヒーターカバー	無し	有り	無し
ターゲット・基板間距離[mm]	55	55	55->45

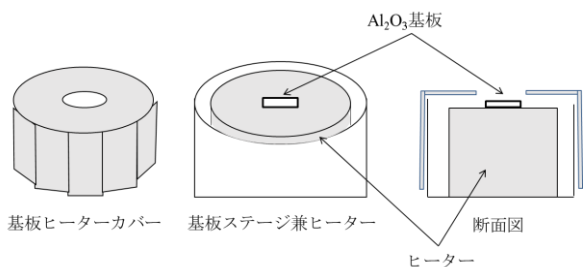


Figure 2 基板ヒーターカバーと概要図. 基板ステージ兼ヒーターにカバーを付けることによって基板温度を高く保つ。

4. 結果・考察

Figure 3 に試料 0, 1, 2 の 2θ - θ パターンを示す。試料 0 では $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0003)$, $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0006)$, $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0009)$ のシャープなピークが観測されたが、同時に Fe_3O_4 のピークも観測された。試料 1 では $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0003)$, $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0006)$, $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0009)$ のブロードなピークが観測されたが、同時に 44.6° 付近に Fe^0 の比較的シャープなピークが観測された。 $\text{Fe}^{2.5+}$ と Fe^0 が観測されたことから、実質的な還元雰囲気での成膜が達成できた事がわかった。この結果から蓋を使用したうえで基板温度を下げれば、Fe イオンの価数を精密に制御できる可能性が高い。試料 2 では明瞭な薄膜ピ

ークを観測できなかったものの、表面像には、ファセットを持つグレインが観測され結晶性の物質が堆積していると考えられる。ターゲット-基板間距離が縮小したことにより、化学量論組成からのずれが大きく回折ピークが現れなかったと考えている。

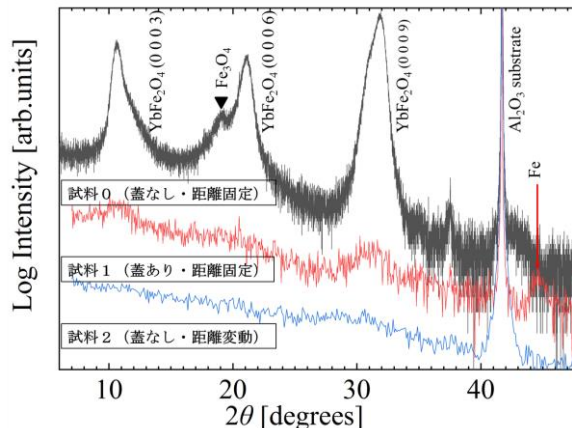


Figure 3 試料 0, 1, 2 の 2θ - θ パターン. 試料 0 は大部分が YbFe_2O_4 であるものの、微量の Fe_3O_4 が含まれている。試料 1 では YbFe_2O_4 の薄膜ピークが観測されたが、同時に 44.6° 付近に Fe^0 のピークも観測された。試料 2 では明瞭な薄膜のピークを観測することができなかった。

5. まとめ

本研究では電子型強誘電体 YbFe_2O_4 の薄膜化と評価を行なった。成膜時に還元されすぎてしまい Fe^0 が形成されたり、ターゲット-基板間距離のわずかな変化が YbFe_2O_4 成長を阻害しているものの、基板ヒーターに蓋を導入することで成膜時の実質的な還元雰囲気を実現することに成功した。今後は基板ヒーターの蓋を用いたうえでターゲット-基板間距離と基板温度をより精密に制御することで結晶性が良く電荷秩序相を持つ薄膜の作製を目指す。

6. 参考文献

[1] N. Ikeda et al., *Nature (London)* **436** 1136 (2005).
 [2] T. Nagata et al., *Appl. Phys. Lett.* **110(5)** 052901 (2017).
 [3] T. Kambe et al., *Phys. Rev. Lett.* **110(11)** 117602(2013).
 [4] T. Nagata et al., *Thin Solid Films* **665** 96 (2018).