

パルスレーザー堆積法を用いてサファイア基板上に堆積させた  
 $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  積相膜の作製と電気特性  
 Preparation and Electric Properties of  $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  Multilayers  
 Grown on Sapphire Substrates using Pulsed Laser Deposition Method

○山田隼平<sup>1</sup>, 平岡恭也<sup>2</sup>, 寺地勇博<sup>1</sup>, 岡本卓也<sup>2</sup>, 岩田展幸<sup>3</sup>

Shunpei Yamada<sup>1</sup>, Kyoya Hiraoka<sup>2</sup>, Takehiro Teraji<sup>1</sup>, Takuya Okamoto<sup>2</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>

Abstract:  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  thin films are fabricated on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) (*c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) substrates. by the pulsed laser deposition (PLD) method. In order to reduce lattice mismatch between  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  films and *c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films are inserted as a buffer layer. The surface morphology was extremely improved by introducing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  buffer layer. In XRD  $2\theta$ - $\theta$  spectrum,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  (0003×*n*) (*n*=1, 2, 3, 5, 6, 7, 8) peaks are clearly observed in  $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4//\text{c}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  multilayer film.

### 1. 背景・目的

従来から使用されている強誘電体はイオン変位由来の誘電性を持ち、結晶構造の変化により分極が発生することから分極速度に限界がある。また高速分極反転を繰り返すことで格子歪が変化し、結晶構造の劣化につながる。一方、電子型強誘電体として知られている  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  は電子由来の誘電性を持ち、局在する電子が移動することによって分極反転することから高速応答し、かつ格子の変位が少なく繰り返し耐久性が高い。以下に  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の説明を示す。

$\text{RFe}_2\text{O}_4$  (*R*=Y, Dy-Lu, Sc, In) は  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の局在に由来する極性な電荷秩序を起源とする電子型強誘電体として知られている[1-2]。また二種類の鉄原子の秩序的な配置によって、電子のスピンを起源とした磁気秩序も示されている[3]。 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  は電子が直接電気分極を担うため、高速動作かつ低エネルギーであり高耐久性なデバイス応用材料として期待されており、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の電気磁気効果は強磁性体のメモリなどに応用できるためデバイスの応用化のために  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の薄膜化を目指している。しかし  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の電荷秩序やそれに基づく物性は化学当量性に敏感であり、Fe の高い揮発性の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(PLD) 法により薄膜化に取り組んでいる。PLD 法は、多様化・複合化する材料製造において、最も利便性の高い手法の一つとして利用されている。特に短波長レーザーの高いフォトンエネルギーは、ターゲット組成比の転写再現性に優れており、エキシマレーザー特有の疑似フラットビーム形状が、より強度均一性に優れたレーザー成膜を実現する。先行研究

において、*c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  単相膜の作製に成功していたが、XRD 測定による構造評価より双晶の形成が観測されていた。これは  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  と *c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板間の格子ミスマッチが-27.4%と大きいため、薄膜形成の際に大きなストレスを受けるからではないかと予想した。また、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  結晶ピークの他に微量の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶ピークが観測されたことから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜が  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  と *c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  間の格子ミスマッチを緩和しているという報告もある[4]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{c}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  での格子ミスマッチは 8.05%、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  での格子ミスマッチは 0.774% であり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  バッファ層を導入することで格子ミスマッチを劇的に緩和することができる。そこで本研究では  $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4//\text{c}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  積層膜を作製し、薄膜表面状態の観察と結晶構造の評価を行った。

### 2. 目的

本研究の目的は  $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  積層膜の作製により、*c* 軸配向した良質な結晶構造を持つ  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の作製を達成することである。また、電気特性を測定し、スイッチング特性について議論する。

### 3. 実験方法

*c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板の処理条件として、アセトン 5 分、15 分、エタノール 5 分間の超音波洗浄を行い、その後、1050°C 大気中で 12 時間のアニール処理を行った。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜及び  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の成膜条件を Table I に示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜は *c*- $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上にヒータ温度 350°C、レーザー周波数 2Hz、レーザーエネルギー密度 3.0J/cm<sup>2</sup>、レーザー照射面積 1.67 mm<sup>2</sup>、O<sub>2</sub> 分圧が 1.0×10<sup>3</sup>Pa となるように O<sub>2</sub> 導入を行いながら Fe ターゲットを使用して 60 分間の成膜

を行った.  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜は  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板及び  $\text{Fe}_3\text{O}_4/c\text{-Al}_2\text{O}_3$  上にヒータ温度  $850^\circ\text{C}$ , レーザ周波数  $2\text{Hz}$ , レーザエネルギー密度  $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ , レーザ照射面積  $2.448\text{mm}^2$ ,  $\text{O}_2$  分圧が  $1.3 \times 10^{-5}\text{Pa}$  となるように  $\text{O}_2$  導入を行いながら  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ターゲットを使用して  $60$  分間の成膜を行った.

表面像の評価には走査型プローブ顕微鏡(日立ハイテック SPA400, Nanonavi Station)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 I : 成膜条件

	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{YbFe}_2\text{O}_4$
ヒータ温度( $^\circ\text{C}$ )	350	850
レーザー周波数(Hz)	2	2
レーザーエネルギー密度(J/cm <sup>2</sup> )	3.0	1.2
成膜酸素分圧(Pa)	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-5}$
成膜時間	60min	60min

#### 4.結果・考察

Figure 1 に XRD  $2\theta$ - $\theta$  プロファイルを示す. Figure 2 に表面像を示す. sample1 は  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  単相膜, sample2 は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単相膜, sample3 は  $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  積層膜である.  $\Delta$  が  $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0003 \times n)$ ,  $\circ$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4(nnn)$  ( $n=1, 2, \dots$ ) を示す回折ピークである. sample3 の積層膜では, sample1 の単相膜と比較して,  $c$  軸配向  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  のより高次の結晶面からの回折ピークが明瞭に確認でき, 結晶性が向上していることを示していた. また,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のピーク位置が積層膜では高角側に移動し(111)面間隔が減少している事を示していた.  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  成膜時に  $850^\circ\text{C}$  まで温度上昇させる時に酸素欠損が生じることが予想されるが, その場合, 面間隔は増加するはずである. 面間隔が減少

した原因については不明である.

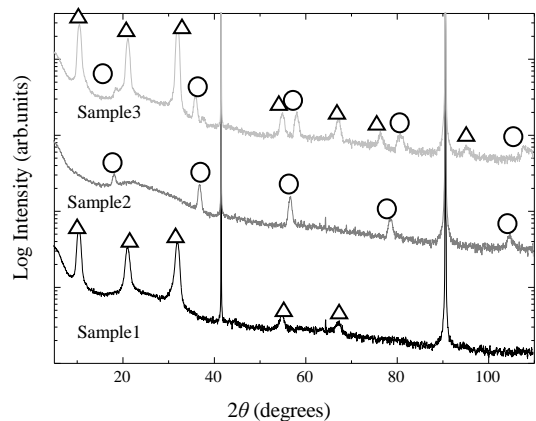


Fig.1 : Sample1 は  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ , Sample2 は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Sample3 は  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YbFe}_2\text{O}_4$  積層膜,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  のピークは  $\circ$  で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のピークは  $\Delta$  で示す.

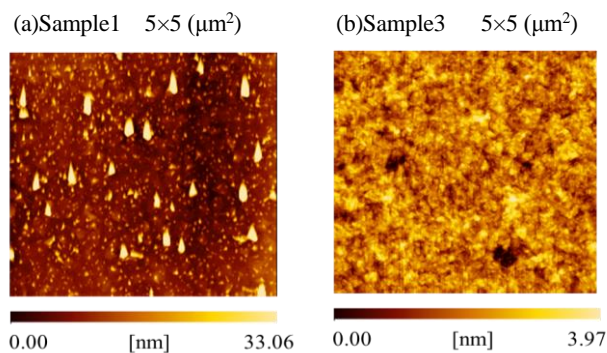


Fig.2 : (a)  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ (Sample1), (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YbFe}_2\text{O}_4$ (Sample3)の表面像を示す.

#### 5.まとめ

本研究では電子型強誘電体  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  単相膜及び  $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  積層膜の作製を行った. バッファ層として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いることで, 表面粗さ及び高低差が劇的に低減されたことが確認できた. また,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単層膜に  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  成膜時,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が酸素欠損している可能性が示された.

#### 6. 参考文献

- [1] N. Ikeda *et al.*, Nature (London) **436** (2005) 1136.
- [2] T. Nagata *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 052901.
- [3] T. Kambe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 117602.
- [4] T. Fujii *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 010305.