

パルスレーザー堆積法によって c 面サファイア基板上に作製した
エピタキシャル $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜の結晶構造評価および面内電気特性
Crystal Structure Evaluation and In-plane Electric Properties of Epitaxial $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Multilayers on c -plane
Sapphire Substrates Prepared by Pulsed Laser Deposition Method

○平岡恭也¹, 寺地勇博¹, 齋藤凌輔², 岡本卓也¹, 陳曦², 岩田展幸³

*Kyoya Hiraoka¹, Takehiro Teraji¹, Ryosuke Saito², Takuya Okamoto¹, Xi Chen², Nobuyuki Iwata³

Abstract: we prepared YbFe_2O_4 films and $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ multilayer films on surface treated c -plane sapphire substrates using pulsed laser deposition (PLD) method. From result of X-ray diffraction (XRD) 2θ - θ spectrum, the full width at half maximum of $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0009)$ peak was 1.11° and 0.951° , indicating that Fe_3O_4 buffer improved the YbFe_2O_4 thin film quality.

1. 背景・目的

RFe_2O_4 ($R=\text{Sc, In, Y, Ho-Lu}$) は電子型強誘電体として知られている^[1-2]. また, 反強磁性, フェリ磁性相の共存の報告もある^[3]. RFe_2O_4 の結晶構造を Figure 1 に示す. RFe_2O_4 は R と O が作る三角格子層 1 枚 (R 層) 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. 電子型強誘電体は一般に広く知られているイオン変位に起因する強誘電体とは異なり, 価数の異なる鉄イオン Fe^{2+} と Fe^{3+} が秩序化することで, 電気双極子モーメントを形成し(反)強誘電性を示す. W 層では Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数存在し, 平均価数は +2.5 である. 三角格子状に Fe^{2+} と Fe^{3+} が配置する際に起こる電荷フラストレーションが原因で, $[110]$ 方向に 3 倍周期の超格子構造が形成され, Fe イオンが秩序配置する. この秩序化によって, 電気分極が c 軸方向に発生する.

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, 高速かつ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る. 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^[4]. このような RFe_2O_4 の特性は, 電気秩序の融解を利用した相変化メモリ, 電界印加型磁気メモリ, 反強磁性体スピントロニクスなどへ応用可能である. この様な電子デバイス応用に向け, 本研究では, YbFe_2O_4 薄膜の作製を行った.

本研究では工業的に多数使用されている c 面サファイア ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) を基板に用い, Fe_3O_4 をバッファー層および下部電極層として用いる. $\text{Al}_2\text{O}_3[110]$, $\text{YbFe}_2\text{O}_4[110]$ との格子ミスマッチは -27.4%, $\text{Fe}_3\text{O}_4[-211]$, $\text{YbFe}_2\text{O}_4[110]$ との格子ミスマッチは 0.70%, $\text{Fe}_3\text{O}_4[-211]$, $\text{Al}_2\text{O}_3[110]$ との格子ミスマッチは 8.19% である^[5]. なお Al_2O_3 , YbFe_2O_4 は六方晶系であり, Fe_3O_4 は立方晶系である.

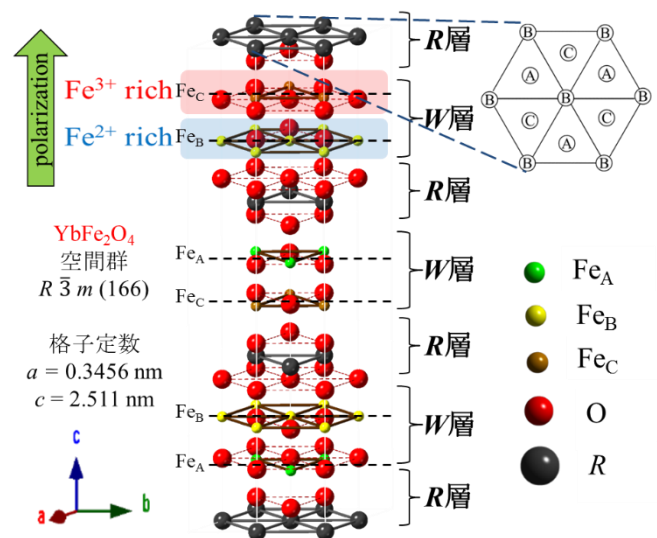


Figure 1 RFe_2O_4 の結晶構造. Fe_A , Fe_B , Fe_C はそれぞれ異なった場所に位置する Fe 原子を表す. 鉄の三角格子が 2 枚重なった層 (W 層) は価数の異なる Fe 原子 (Fe^{2+} , Fe^{3+}) が秩序配置することで微視的な電気分極を持つ.

2. 実験方法

本研究では $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上にパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition : PLD) 法を用いて YbFe_2O_4 単相膜および $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜を作製した. 基板洗浄としてアセトンで 5 分, 15 分, エタノールで 5 分間の超音波洗浄を行い, 窒素ブローを行うことで基板表面の異物を除去した. その後, 12 時間, 1050°C で大気アニールを行なった. 成膜条件を Table I に示す. YbFe_2O_4 薄膜作製時には, 成膜前に O_2 分圧 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ を保ちつつヒータ温度を 900°C まで昇温し, 成膜後に成膜時の酸素分圧を保ちながらヒータ降温を行った. $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜作製時には, Fe_3O_4 薄膜評価のために Fe_3O_4 成膜後に PLD 装置から取り出した. Fe_3O_4 薄

1 : 日大理工・院 (前)・電子 2 : 日大理工・学部・電子 3 : 日大理工・教員・電子

膜評価後、試料を再度 PLD 装置内に設置し、 YbFe_2O_4 薄膜作製と同様の手順で成膜することで $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜を作製した。

基板	YbFe_2O_4	Fe_3O_4	$\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$
ヒータ温度[°C]	850	350	850
使用レーザー		KrF(248 nm)	
レーザー周波数[Hz]	2	5	2
レーザーエネルギー密度[J/cm ²]	1.24	3.07	1.24
成膜圧力[Pa]	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-3}	9.0×10^{-5}
O ₂ 分圧[Pa]	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
成膜時間	60 min	60 min	60 min
照射面積[mm ²]	2.4	0.91	2.4
使用ターゲット	YbFe_2O_4	Fe	YbFe_2O_4

3. 結果・考察

Figure 2 に YbFe_2O_4 表面像を示す。バッファ層として Fe_3O_4 を用いることで、三方晶である YbFe_2O_4 の 3 回回転軸という構造的対称性によって特徴的に見られる、 60° および 120° のファセットな面がより明確に観測された。また平均面粗さ(R_a)において YbFe_2O_4 単相膜では 3.98 nm であるのに対して $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜では 1.20 nm であり、高低差が劇的に低減されたことがわかった。さらに、ラインプロファイルの結果より、 YbFe_2O_4 単相膜では確認できなかった $1/3$ unit のステップが $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜では広範囲で確認できたことから、 YbFe_2O_4 薄膜が層状成長していると考えている。

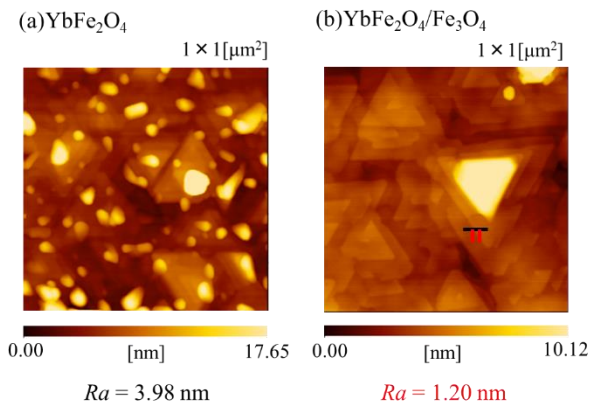


Figure 2 (a) YbFe_2O_4 単相膜表面像, (b) $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜表面像. YbFe_2O_4 単相膜に比べて $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜では 60° の内角をもつファセット面が明確に確認でき、平均面粗さ(R_a)も 3.98 nm から 1.20 nm へと大幅に改善された。

Figure 3 に $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜の XRD- 2θ - θ パターンを示す。 YbFe_2O_4 単相膜の $\text{YbFe}_2\text{O}_4(0009)$ ピークの半値幅が 1.1° であるのに対し、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜では 0.95° であったため、 Fe_3O_4 バッファ層を挿入することで、面直方向により均等な面間隔をもって積層した格子の乱れが少ない結晶成長がなされていることがわかった。

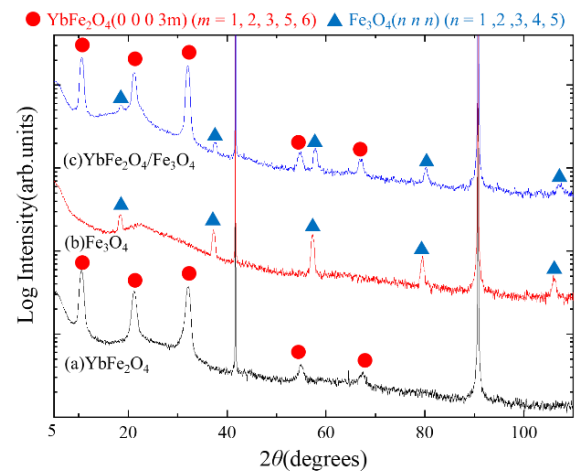


Figure 3 (a) YbFe_2O_4 単相膜, (b) Fe_3O_4 単相膜, (c) $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜の XRD(2θ - θ 測定). ●が YbFe_2O_4 , ▲が Fe_3O_4 を示す回折ピークである. Fe_3O_4 をバッファ層として用いることで高次元側の c 軸配向 YbFe_2O_4 ピークがより急峻に観測された。

4. まとめ

本研究では $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上にパルスレーザー堆積法を用いて YbFe_2O_4 単相膜および $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜を作製し、薄膜表面状態を SPM-DFM 測定、結晶構造を XRD 測定により評価した。 Fe_3O_4 バッファ層を導入することで YbFe_2O_4 薄膜表面状態が劇的に改善され、 $1/3$ unit のステップテラス構造が薄膜表面に確認できた。また YbFe_2O_4 単相膜に比べて $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 積層膜では結晶性の向上が確認できた。

5. 参考文献

- [1] T. Nagata, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 052901. [2] N. Ikeda *et al.*, Nature **436** 1136 (2005).
- [3] K. Fujiwara, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88** (2019) 044701.
- [4] T. Kambe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 117602.
- [5] T. Fujii *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 010305