

C-2

パルスレーザー堆積法による Yttria-Stabilized Zirconia(YSZ) (111)基板を用いた YbFe₂O₄ 積層膜の作製

Fabrication of YbFe₂O₄ multilayer Films

Using Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) (111) by Pulsed Laser Deposition Method

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

*Ryosuke Saito¹, Takehiro Teraji², Kyoya Hiraoka², Takuya Okamoto², Xi Chen¹, Nobuyuki Iwata³

Abstract: YbFe₂O₄ multilayer films are fabricated by pulsed laser deposition (PLD) method. YSZ (111) substrate was used to form the YbFe₂O₄ thin film, and the film growth condition of YbFe₂O₄ thin film were searched by comparing the presence or absence of Ar introduction. However, YbFe₂O₄ thin films were not grown on YSZ(111). Upon introduction of Ar, Fe₃O₄ and YbFeO₃ thin films are formed. When Ar wasn't introduced, Fe thin film is formed.

1. 背景・目的

三角格子希土類鉄複電荷酸化物 RFe₂O₄ (R=Y, Dy-Lu, Sc, In) は電子型強誘電体として知られている。電子型強誘電体は従来の強誘電体とは異なり、イオン変位ではなく極的な電荷秩序に起因する強誘電性をもつ。RFe₂O₄ の結晶構造を Figure 1 に示す。R と O が作る三角格子層 1 枚(R 層), 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。

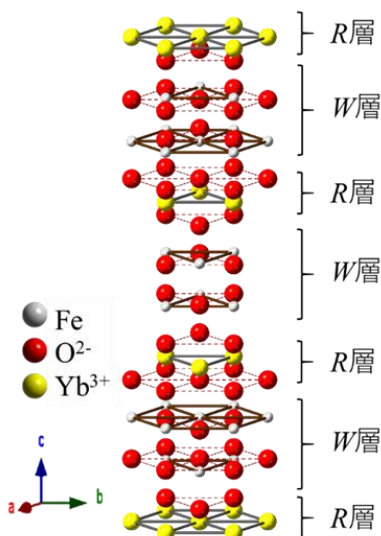


Figure 1 RFe₂O₄ の結晶構造 R と O が作る三角格子層 1 枚(R 層), Fe と O が作る三角格子層 2 枚(W 層)が c 軸方向に交互に積層した層状化合物。W 層は Fe²⁺ と Fe³⁺ の秩序構造により微視的な電気分極を持つ。

W 層において RFe₂O₄ の Fe イオンの平均価数は+2.5 であり, Fe²⁺ と Fe³⁺ が三角格子上に同数存在する。クーロン力により Fe²⁺ と Fe³⁺ が隣り合うことが安定であるた

め, 三角格子上で電荷フラストレーションが生じる。そのため, W 層内で[110]方向に Fe²⁺ と Fe³⁺ が長距離秩序を形成し, Fe 価数の違いによる微視的な電気分極を生じる。このとき, 電気分極を持つ W 層が強的に積層する場合, 強誘電性を発現するが, 反強的に積層する場合は反強誘電性を発現する[1-2]。また, RFe₂O₄ 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 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 RFe₂O₄ 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型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 RFe₂O₄ の薄膜化を目指している。

しかし RFe₂O₄ 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で, 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, 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。

一般的に, 薄膜作製を行う際, 下地となる基板と積層する薄膜間の面内格子定数のミスマッチが小さいほど格子ズレによるストレスを軽減でき, 良質な結晶性を持つ薄膜が作製可能である[4]。先行研究で用いてきた c 面サファイア(c-Al₂O₃)基板では YbFe₂O₄ との格子ミスマッチが-27.4%であった。一方, YSZ(111)基板を用いることで格子ミスマッチを-4.59%にまで軽減できることを確認した。そのため, 本研究では YSZ(111)基板を用い, Fe₃O₄ をバッファ層とする YbFe₂O₄ 積層膜の作製を試みた。

2. 目的

結晶性が高く電荷秩序構造を持つ YbFe_2O_4 の薄膜を Fe_3O_4 を成膜した YSZ(111)基板上に積層膜を作製する際の条件を探索することを目的とする。

3. 実験方法

YSZ(111)基板をアセトン5分, 15分, エタノール5分間, 超音波洗浄を行なった。その後, YSZ(111)基板を1150°C 大気中で3時間のアニール処理を行った。

成膜条件を Table I に示す。試料 1, 2 はともに YSZ(111)基板上にて, PLD 法により YbFe_2O_4 ターゲットを用いて成膜を行ったものであり, 相違点は成膜時に Ar を用いたか否かである。ヒーター温度 850°C, レーザ周波数 2Hz, レーザエネルギー密度 1.24J/cm², 成膜時間 60 min., 照射面積 2.448 mm², マスクサイズ 108 mm², 酸素分圧が 1.3×10^{-5} Pa とし, 試料 1 では Ar を用いず, 試料 2 では Ar 分圧が 1.0×10^{-2} Pa となるように Ar を導入しながら成膜を行った。

表面像の評価には走査型プローブ顕微鏡(SPM: 日立ハイテク 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

成膜条件		
試料名	試料1	試料2
ヒータ温度[°C]	850	850
レーザー周波数[Hz]	2	2
レーザーエネルギー密度[J/cm ²]	1.24	1.24
背圧[Pa]	7.0×10^{-6}	1.10×10^{-5}
O ₂ 分圧[Pa]	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
Ar分圧[Pa]	なし	1.0×10^{-2}
成膜時間	60min.	60min.
照射面積[mm ²]	2.448	2.448
ターゲット	Yb124	Yb124

4. 結果・考察

Figure 2 に試料 1 および試料 2 の 2θ - θ パターンを示す。試料 1 では YbFe_2O_4 の c 軸配向の結晶ピークが観測できず, 45°, 99°付近にそれぞれ Fe(0 1 1), Fe(0 2 2)の結晶ピークが観測された。試料 2 では 15° 付近にて YbFeO_3 (0 2 2) の結晶ピークが観測され, 18°, 37°, 57°, 79°, 105° 付近にそれぞれ Fe_3O_4 (1 1 1), Fe_3O_4 (2 2 2), Fe_3O_4 (3 3 3), Fe_3O_4 (4 4 4), Fe_3O_4 (5 5 5)の Fe_3O_4 の結晶ピークが観測された。

Ar 導入を行ったときは, YbFeO_3 薄膜および Fe_3O_4 薄膜が形成され, Ar 導入を行わなかったときは Fe 薄膜が形成されたことから, Ar を用いることは積層膜の成膜に有用であるといえる。ただし, 本研究にて YbFeO_3 薄膜が形成され, Fe イオンが揮発していたことから, YbFe_2O_4 を成膜するためには Fe イオンが揮発しないように, Ar の導入量を増加させる必要がある。

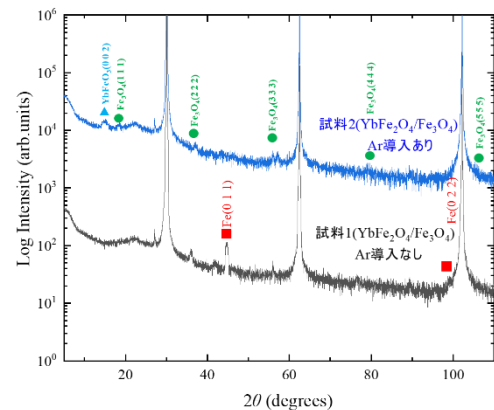


Figure 2 試料 1, 2 の 2θ - θ パターン 試料 1, 2 はともに $\text{YbFe}_2\text{O}_4/\text{YSZ}(111)$ であり, Ar 導入なしの試料 1 は 45°, 99° 付近で Fe の結晶ピークが確認された。Ar 導入ありの試料 2 は 15° 付近にて YbFeO_3 の結晶ピーク, 18°, 37°, 57°, 79°, 105° 付近に Fe_3O_4 の結晶ピークが確認された。

5. まとめ

YSZ(111)基板を用いて, Fe_3O_4 をバッファ層とした YbFe_2O_4 積層膜の作製と評価を行なった。 YbFe_2O_4 ターゲットを用いて成膜を行ったが, Ar 導入の有無に関わりなく, YbFe_2O_4 薄膜は形成されず, Ar 導入時には YbFeO_3 薄膜, Fe_3O_4 薄膜, Ar 非導入時には Fe 薄膜が形成された。

6. 参考文献

- [1] T. Nagata et al., *Appl. Phys. Lett.* **110**(5) 052901 (2017).
- [2] N. Ikeda et al., *Nature (London)* **436** 1136 (2005).
- [3] T. Kambe et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**(11) 117602(2013).
- [4] T. Fujii et al, *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, 010305(2018).