

## 研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	2024-J-056	報告者氏名	藤井 達生
------	------------	-------	-------

## 研究課題名

電子強誘電体  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の分域構造の解明と制御

&lt;代表研究者&gt; 機関名：岡山大学 職名：教授 氏名：藤井 達生

&lt;共同研究者&gt; 機関名：岡山大学 職名：教授 氏名：池田 直

機関名：東京科学大学 職名：准教授 氏名：沖本 洋一

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

希土類鉄酸化物  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  は、強誘電性と強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料として注目されている。化学量論組成の  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  では、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が 1:1 の比率で存在し、Fe が三角格子構造をとることで電荷およびスピンのフラストレーションが生じる。このフラストレーションにより、Fe の配置は 350 K 以下の温度で  $\text{Fe}^{2+}\text{rich}$  層と  $\text{Fe}^{3+}\text{rich}$  層へと三次元的に秩序化し、電荷秩序による強誘電分極が発現する。ところで  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  は空間群  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  に属しており、(001)配向した薄膜の三角格子は、本来  $\text{c}$  軸方向に 3 回対称性を持つはずであるが、実際には面内方向に 60° 回転した双晶構造をもつ 6 回対称膜が得られている。この双晶構造の存在は、双晶境界における磁化方向や分極方向の乱れを引き起こし、バルク単結晶とは異なる磁気的・誘電的特性をもたらす可能性がある。

そこで本研究では、双晶構造を持たないシングルドメイン構造の  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の実現を目指し、その第一歩として、エピタキシャル  $\text{YbFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜中に存在する双晶ドメインの分布とその境界構造の解明を行った。具体的には、YSZ(111)単結晶基板上にスパッタ法で成膜したエピタキシャル  $\text{YbFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜について、走査型電子顕微鏡(SFM)に附属する電子後方散乱回折分析(EBSD)により、薄膜の結晶方位解析を行うとともに、電子間力顕微鏡(AFM)をもじいて双晶境界の同一場所観察を行った。その結果、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜は、基板に対して YSZ  $[1\bar{1}0]/\text{YbFe}_2\text{O}_4 [10\bar{1}0]$  および YSZ  $[1\bar{1}0]/\text{YbFe}_2\text{O}_4 [01\bar{1}0]$  の二種類の面内配向ドメインからなっており、各ドメインは表面から薄膜内部に至るまで、同一の配向分布を持つ可能性が高いことが判明した。また、薄膜の結晶粒界と双晶境界はほぼ完全に一致しており、このことも、薄膜の配向方位は、結晶成長の初期段階で決まっていることを示唆している。しかし、現時点では、基板表面の微細構造と薄膜の粒界形状や配向方位に明確な相関は見られておらず、より詳細な検討が必要であると思われる。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## 口頭発表

- 1) 藤井憂羽葉, 藤永葉名, 大若亜未, 那須美沙都, 深谷亮, Le Thi My Nguyen, 于洪武, 沖本洋一, 狩野旬, 池田直, 藤井達生, "光照射による  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の電荷秩序構造の融解過程の観察", 2024 年日本化学会中国四国支部大会岡山大会, 講演番号 1A-09, 2024.11.16.
- 2) 藤永葉名, 藤井憂羽葉, 大若亜未, 那須美沙都, 狩野旬, 藤井達生, "YSZ 基板上における  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の作製条件の検討", 2024 年日本化学会中国四国支部大会岡山大会, 講演番号 1A-16, 2024.11.16.
- 3) 深谷亮, Le Thi My Nguyen, 那須美沙都, 藤井憂羽葉, 藤永葉名, 于洪武, 中尾裕則, 野澤俊介, 足立伸一, 藤原孝将, 藤井達生, 池田直, 沖本洋一, "時間分解 X 線回折による電子強誘電体  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の光誘起格子変調と電荷秩序融解ダイナミクス", 日本物理学会 2025 年春季大会, 講演番号 18aE1-7, 2025.3.18.
- 4) 矢野優太, 朴規相, 于洪武, 深田幸正, 藤原孝将, 狩野旬, 深谷亮, 藤井達生, 沖本洋一, 池田直, "電子強誘電体  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  が示す磁性と電導が相關する 300K 付近の隠れた相転移の探索", 日本物理学会第 80 回年次大会, 講演番号 16aSK102-9, 2025.9.16.
- 5) 深谷亮, Le Thi My Nguyen, 大若亜未, 王笑朴, 石川忠彦, 藤原孝将, 野澤俊介, 大坂泰斗, 貴田徳明, 久保田雄也, 富樫格, 矢橋牧名, 中村優斗, 岸田英夫, 足立伸一, 藤井達生, 池田直, 沖本洋一, "時間分解 X 線回折による電子強誘電体  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜のフェムト秒格子-電荷秩序相關ダイナミクス", 日本物理学会第 80 回年次大会, 講演番号 17aSK205-8, 2025.9.17.
- 6) 大若亜未, 中丸朝陽, 三奈木啓輔, 藤井憂羽葉, 藤永葉名, 狩野旬, 藤井達生, "YSZ 基板上に作製した  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の双晶ドメイン観察", 2025 年日本化学会中国四国支部大会香川大会, 講演番号 1A-08, 2025.11.23.

## ポスター発表

- 1) 大若亜未, 藤井憂羽葉, 藤永葉名, 那須美沙都, 深谷 亮, Nguyen Le, 中尾裕則, 野澤俊介, 足立伸一, 于洪武, 沖本洋一, 狩野旬, 池田直, 藤井達生, "YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜における光誘起電荷秩序ダイナミクスの観測", 2024 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 講演番号 019B, 2025.3.13.

## 論文発表

- 1) X.P. Wang, H.W. Yu, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Ikeda, M. Nasu, T. Fujii, Y. Okimoto, "Polarization Structure Probed by Incident Angle Dependence of Second Harmonic Generation in Electronic Ferroelectric  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ", Journal of The Physical Society of Japan, vol.94, 2025, 094802.

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

## 1. 研究目的

情報化社会の進展と共に、データセンターを行き交うデータ量は膨大なものとなり、昼夜を問わず稼働するサーバーの消費電力や処理速度は爆発的に増大している。データセンターの電力需要の約 6 割は CPU、約 2 割がメモリに消費されており、逼迫する電力需要の低減のためには、CPU のみならずメモリの高速化、省電力化が不可欠となっている。そのためには、新規かつ高性能なメモリ材料の開発が急務であり、その候補材料として、我々は室温電子強誘電体となる希土類鉄酸化物  $RFe_2O_4$  ( $R$ :3 値の希土類元素) に注目した。希土類鉄酸化物  $RFe_2O_4$  は六方晶単位格子をとり、c 軸方向に 2 枚の Fe 三角格子層と 1 枚の R 三角格子層が交互に積み重なる層状構造(図1)をもつ。

すなわち  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  は 1:1 の割合で三角格子上に分布しており、Fe イオンの電荷とスピンが共にフラストレーションを示す複雑な電子状態を持つ系としても知られている。高温で平均原子価状態にある  $Fe^{2.5+}$  は、約 500 K 以下で  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  に電荷分離し、さらに約 350 K 以下ではその配置が三次元的に秩序化するため、2 枚の三角格子は  $Fe^{2+}$  が多い層と  $Fe^{3+}$  が多い層へと分かれ。すなわち、室温の  $RFe_2O_4$  は、電子配置の秩序化のみで図中の矢印で示される自発的な電気分極を持つ電子強誘電性を示す。この電子強誘電性は、イオン変位によって分極が発生する従来型の強誘電体と比較して、電子の移動のみで分極反転が可能であることから、超高速、低エネルギーでの分極制御が可能であると予想されている。

このような背景の下、世界中の様々な研究グループが  $RFe_2O_4$  のデバイス化を見据えて、そのエピタキシャル薄膜の合成に取り組んできた。成膜に使用する単結晶基板には、主として  $\alpha$ - $Al_2O_3$ (001) や  $MgO$ (111)、Y 添加  $ZnO_2$ (YSZ)(111) が用いられており、それらの基板上には c 軸配向した  $RFe_2O_4$  がエピタキシャル成長することが報告されている。しかし、それらの基板上に成長した  $RFe_2O_4$  薄膜は、本来、c 軸周りで 3 回対称となるべき X 線回折パターンが 6 回対称となっており、面内の単位格子が 60° 回転した双晶ドメイン構造になっている。そこで我々は、まず希土類 R として  $Yb$  を選択し、これら単結晶基板の中でも  $YbFe_2O_4$  との格子ミスマッチが 4.8% と最も小さい YSZ(111) 上での成膜をこころみた。その結果、基板の前処理条件を工夫することで、双晶ドメインをほとんど含まず 3 回対称性を示すエピタキシャル  $YbFe_2O_4$  薄膜を世界で初めて実現した。くわえて、得られた薄膜が、バルク単結晶と同様の電荷秩序構造を持ち、強誘電性の証拠となる中心対称性が破れた極性構造であることを非線形光学効果の一つである第二高調波発生(SHG)の観察によって証明している。しかし得られた薄膜には、割合として減少しているものの、依然として双晶ドメインが存在しており、完全なるシングルドメイン薄膜とは言い難い。そこで本研究では、YSZ(111) 基板上に成膜した  $YbFe_2O_4$  薄膜のドメイン構造を解明し、減少しているものの、依然として双晶ドメインが存在しており、完全なるシングルドメイン薄膜とは言い難い。そこで本研究では、YSZ(111) 基板上に成膜した  $YbFe_2O_4$  薄膜のドメイン構造を解明し、単結晶基板の表面状態が薄膜のドメイン構造を及ぼす影響を明らかにすることを目標とした。

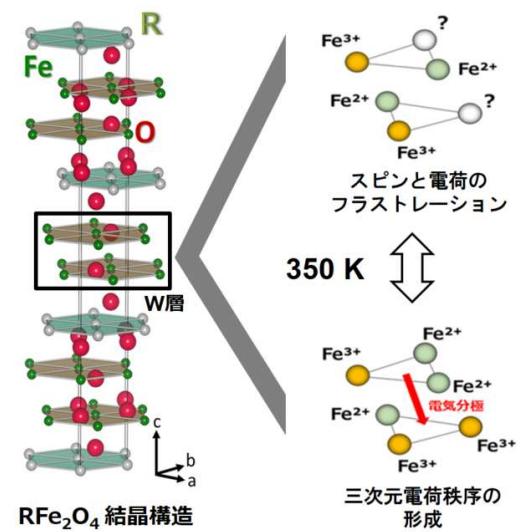


図 1.  $RFe_2O_4$  の結晶構造と電気分極

## 2. 実験方法

$\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の作製は、成膜時の酸素分圧を精密に制御する必要性から、超高真空仕様(到達真空度  $10^{-6}$  Pa)の RF マグネットロンスパッタ装置を使用し、Fe/Yb 比が 2 : 1 になるよう、Fe と  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の 2 基のターゲットを備えた二元同時反応性スパッタ法によりおこなった。図 2 に成膜に使用したスパッタ装置の概要を示す。具体的な成膜手順は以下の通りである。

スパッタ装置内にセットされた YSZ(111)基板は、成膜に先立ち、真空中で  $900^\circ\text{C}$  10 分間のアニール処理を行い、その後  $1150^\circ\text{C}$  まで昇温した。次に、Fe と  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ターゲット上にそれぞれ Ar ガスを導入し、両ターゲットのカソード出力を調整することで、Fe/Yb 比が 2 となるよう制御し、同時に、 $\text{O}_2$  ガスを微量に導入して酸素分圧が  $2 \times 10^{-6}$  Pa となるよう制御した。そしてこれらの成膜条件が安定した段階で基板シャッタを開き、約 60 分間の成膜を行った。

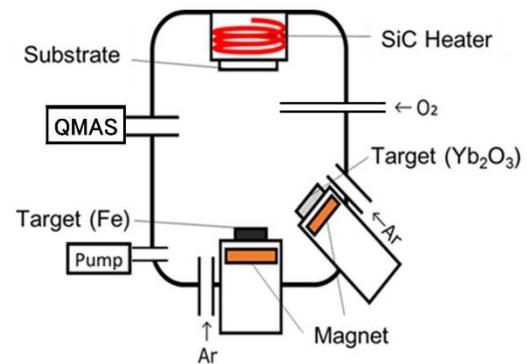


図 2. スパッタ装置の概略図

作製した薄膜試料は、蛍光 X 線分析(XRF)により Fe/Yb 比が約 2 であることを確認した後、X 線回折法(XRD)の  $\theta/2\theta$  測定および  $\phi$  スキャン測定により生成相と面内対称性の評価を行った。くわえて走査型電子顕微鏡(SEM : JEOL-IT800)に附属する電子後方散乱回折分析(EBSD)により、薄膜のグレインサイズおよび結晶方位マップを求めるとともに、基板および薄膜の表面状態を走査プローブ顕微鏡(AFM: SII-SPI3800N)にて観察した。なお、作製した薄膜の膜厚は約 50nm であった。

## 3. 結果および考察

作製した薄膜のなかから代表的な 2 つの試料を選び、通常の XRD  $\theta/2\theta$  測定および面内  $\phi$  スキャン測定を行った結果を、図 3 と図 4 にそれぞれ示す。 $\theta/2\theta$  測定結果から、いずれの試料も(001)配向した  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  が YSZ(111)基板上にエピタキシャル成長していることが確認でき、くわえて不純物相として h- $\text{YbFeO}_3$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  がわずかに存在していることも認められる。すなわち、二つの薄膜の生成相はほぼ同じであり、大きな違いはなかった。一方、面内  $\phi$  スキャン測定の結果は両者で大きく異なっており、試料(a)は面内で 6 回対称性を示したのに対し、試料(b)ではほぼ完全な 3 回対称性を示していた。そこで、薄膜のドメイン構造の観点から両者の特徴を探るため、SEM/EBSD を用いて薄膜の

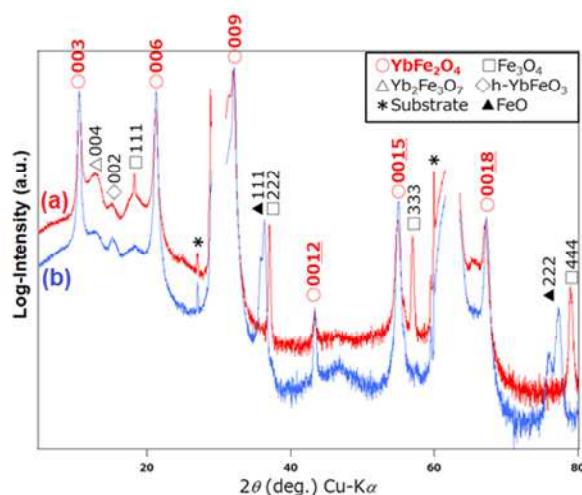


図 3. 異なる 2 つの薄膜(a) (b)の XRD パターン

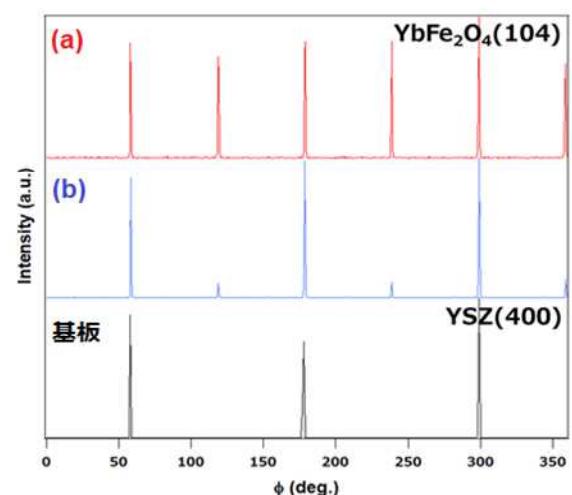
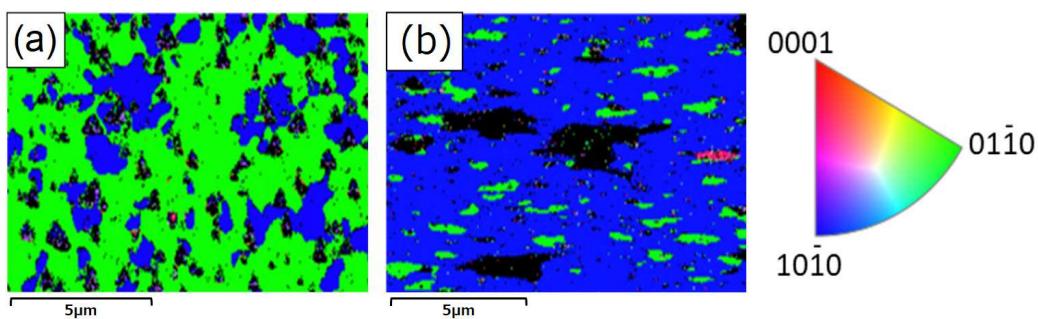


図 4. 薄膜(a) (b)の面内  $\phi$  スキャンパターン

図 5. EBSD による薄膜(a)(b)中の  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  相の面内方位マップ

表面構造観察と結晶方位解析を行ったので、その結果を図 5 に示す。EBSD による結晶相解析によると、図中の黒い領域は不純物相である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に帰属され、緑色と青色の領域が目的とする  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  に帰属された。そして  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  に帰属された緑色と青色の領域では、膜面内の結晶方位が  $60^\circ$  異なっており、YSZ 基板とは次のような方位関係を持つことが示された。

青色領域： YSZ  $[1\bar{1}0]//\text{YbFe}_2\text{O}_4 [10\bar{1}0]$ ,

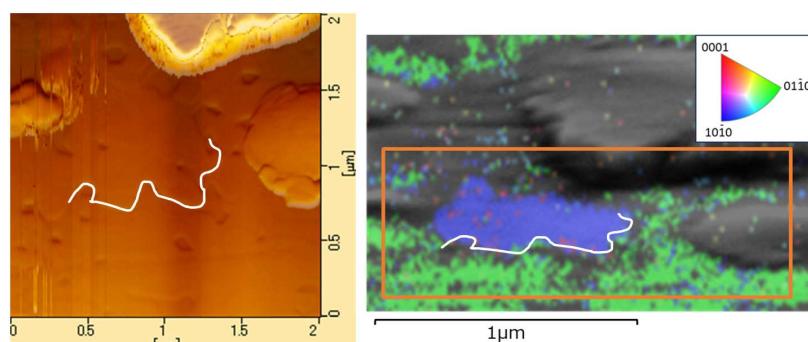
緑色領域： YSZ  $[1\bar{1}0]//\text{YbFe}_2\text{O}_4 [01\bar{1}0]$

また各領域の面積比を求めたところ、表 1 に示すとおり、XRD 測定の面内  $\phi$  スキャンから求めた三回対称度とほぼ等しい値が得られたことから、薄膜内部に至るまで表面と同じ配向分布を持つ可能性が高いと考えられる。すなわち、YSZ 基板上に成長した  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の面内配向方位は、成長初期の段階で決定されている可能性が高いことが判明した。

最後に、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の双晶ドメイン境界の構造を詳細に観察するため、AFM と EBSD による同一場所観察を行ったので、その画像を図 6 に示す。EBSD 像で四角に囲んだ領域が AFM で観察した領域に対応している。両者の画像が異なって見えるのは、AFM 像は薄膜を真上から観察しているのに対し、EBSD は斜め  $20^\circ$  の方向から観察しているためである。そのことを踏まえて、両者を比較すると、図中に白線で記した AFM 像に見られる結晶粒界と EBSD 像で見られた双晶境界は、完全に一致していることが判明した。しかしあルキシャル薄膜であるにもかかわらず結晶粒界の形は不規則であり、特定の結晶方位を反映しているとは言い難い。くわえて、詳細は省略するが、基板表面の微細構造とも相関は見られていない。よって、何が  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  の双晶構造を支配しているのか、引き続き研究を進めていく予定である。

表 1. XRD  $\phi$  スキャン及び EBSD 方位解析から求めた  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の 3 回対称度 (%)

試料	XRD	EBSD
(a)	7.68	10.0
(b)	78.8	78.3

図 6. AFM(左)と EBSD(右)による  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  薄膜の同一場所観察像