

YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相と組成の制御

Control of the crystal phase and the composition of YbFe₂O₄ epitaxial thin films

大阪公立大工¹, 嶋本 健人¹, 葉山 琢充¹, 市川 颯大¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹

Osaka Metro. Univ.¹, K. Shimamoto¹, T. Hayama¹, S. Ichikawa¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail: fujim@omu.ac.jp

【はじめに】YbFe₂O₄ は、結晶内で三角格子を構成する同数の Fe²⁺ と Fe³⁺ による電荷のフラストレーション状態に起因して、電荷・スピンの配列に秩序化が生じ、~330K 以下で電子強誘電性、~250K 程度でフェリ磁性が発現するマルチフェロイック物質である[1]。しかし、YbFe₂O₄ 相は強還元雰囲気下でのみ相形成する[2]ため、単相のバルク単結晶試料においても Fe の脱離による~10at%程度の Fe 欠損が生じる[3]。また、薄膜においては、YbFe₂O₄ エピタキシャル成長しているにもかかわらず 35at%程度の Fe 欠損が生じることを報告している[4]。本報告では、PLD 成長過程における気相状態や Fe 過剰ターゲットの利用が YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相や金属組成におよぼす影響について報告する。

【実験方法と結果】成長基板に(111)YSZ 基板を用い、基板温度 800 °C、酸素導入無し (~1.0×10⁻⁷ Torr)で PLD を用いて製膜した。その際、1 個または 6 個の Yb-Fe-O 系ターゲットを用いて、Yb:Fe=1:2 となるよう制御した。PLD 成長条件による組成変化については、レーザー条件の変化に着目し、プラズマプルームの発光スペクトルの変化を発光分光分析を用いて評価した。結晶相の同定には XRD、薄膜金属組成は EPMA を用いて評価した。まず、成長時の基板直下におけるプルーム中の原子状活性種 Fe*, Yb*, O* の発光強度比 O*/(Fe*+Yb*) を横軸に、薄膜の成長レートを縦軸にとり、酸素活性種強度 O* が 1500cps 以下の様々なレーザー条件で作製した試料の結晶相を Fig.1(a) に示す。活性種強度比 O*/(Fe*+Yb*) が約 5 以下、成長レートが 0.008[nm/shots] 以下のとき、準安定相である YbFe₂O₄ 相の優先的な成長が確認できる。しかしながら、活性種強度比や成長レートの増加に伴って、YbFe₂O₄ 相の成長が抑制され、3 価の Fe イオンのみを含む YbFeO₃ 相が成長することが明らかになった。次に、金属活性種強度比 Fe*/Yb* の増大に伴う薄膜金属組成比 Fe/Yb の変化を Fig.1(b) に示す。

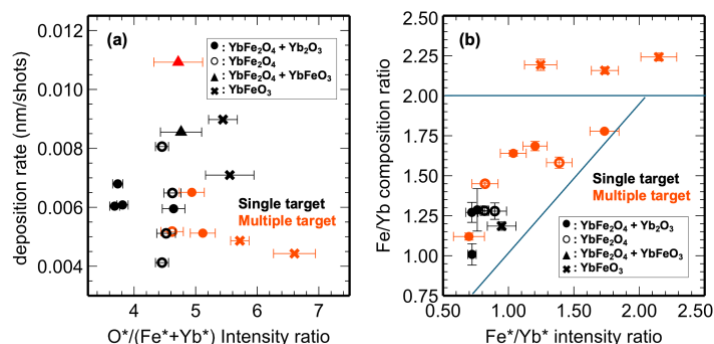


Fig. 1 The result of phase formation by changing O*/(Fe*+Yb*) intensity ratio and deposition rate (a), and Fe/Yb composition ratio of thin films by changing Fe*/Yb* intensity ratio, fabricated by both single and multiple target PLD method.

す。1 個のターゲットを用いて製膜した試料は、いずれも試料組成 Fe/Yb ~ 1.3 程度である。一方、6 個のターゲットを用いて製膜した試料では、金属活性種強度比 Fe*/Yb* の増大に伴って薄膜金属組成比 Fe/Yb が増大し、Fe/Yb ~ 1.8 程度の YbFe₂O₄ 薄膜を得た。既報のように、この組成域では、Fe の点欠陥が安定化していると考えられるが、これまでに化学量論組成の Fe/Yb ~ 2.0 近傍の試料は得られていない[4]。当日は、Yb:Fe=1:2+ α となるようなターゲットを用いて製膜した結果も併せて報告し、Fe 欠損を抑制した YbFe₂O₄ 薄膜形成手法についてより詳細に議論する。

【参考文献】[1] N. Ikeda, et al. Nature, 436, 1136 (2015), [2] N. Kimizuka et al, Handbook of the Phys. And Chem. of Rare Earth, 13, chap.90, (1990), [3] K. Fujiwara et al. Trans. Mat. Res. Soc. Japan 41, 139 (2016), [4] K. Shimamoto et al., Jpn J. Appl. Phys., 59 SPPB07 (2020).