

整理番号	H27-J-207	報告者氏名	池田直
------	-----------	-------	-----

研究課題名量子ドメインの可逆崩壊を用いる電子素子の研究

<代表研究者> 機関名： 岡山大学 職名：教授 氏名：池田直

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, In}$) では、鉄イオンの電荷及びスピンの秩序化が実現している。この秩序状態は、鉄 3d 電子間の超交換相互作用や電荷間クーロン作用という複数の相互作用の競合により現れる。 Fe^{2+} と Fe^{3+} が縞模様状に配列する電荷秩序相は常温に存在し、さらに Fe^{2+} が持つ2つのホール軌道、 x^2-y^2 と xy 軌道は、量子縮退したままであり量子揺らぎが存在している。この電荷秩序状態は、電子間の競合した相互作用の結果として現れた、ある種のバランスした状態として実現しており、0.3eV 程度のエネルギーギャップを持って安定に存在する。電導に伴う電子交換においては局所的な電荷秩序崩壊を引き起こすが、0.3eV 以下のエネルギー領域であればそうした多体効果を起源として、元の秩序状態を復元しようとする力が働く。

我々は今までの研究から、電子ホッピングにより起こる電導現象は、1V/cm 程度の電場から電流密度が急上昇し、電荷秩序状態の崩壊を起こし、特異な非線形電導や自己発熱現象が起こることを明らかにしてきた。この非線形電導は、電子秩序配列構造の異方性を反映し結晶構造に対して異方的である。

本研究は、この材料の非線形電導特性が、バンドギャップ構造に由来せず量子状態を保持した電荷秩序ドメインの異方的な非線形応答特性に起源を持つことに着目し、その電場制御などによりマイクロボルトオーダーで駆動できる極微小電流制御素子を開発することを目標としている。

このため本助成により、基礎物性を理解する研究と、デバイス開発の基礎となる高品位エピタキシャル薄膜の作成技術の開発を進行している。本報告は、この間に取り組んだ、A) この物質の電荷とスピンの基底状態を解明する基礎研究、B) 高品位な薄膜を合成する開発研究、そしてC) 放射光を用いたメスバウアー回折装置を実現し結晶内サイト選択的なメスバウアー分光測定を可能にする技術の開発、D) この材料がリチウムイオンを多量に吸収放出する現象に関する発見、について報告を述べる。

いずれの研究も進行途中段階であるが、いくつかは確定的な研究報告論文を出すことが出来た。

<研究発表> (口頭、ポスター、誌上別)

発表論文

1. Iron vacancy effect on the magnetization of YbFe_2O_4 , Fujiwara, M. Miyajima, M. Fukunaga, J. Kano, H. Kobayashi, N. Ikeda, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, vol. 41 (2016) No. 1, pp.139-142.
2. Observation of momentum-resolved charge fluctuations proximate to the charge-order phase using resonant inelastic x-ray scattering, Yoshida, K. Ishii, M. Naka, S. Ishihara, I. Jarrige, K. Ikeuchi, Y. Murakami, K. Kudo, Y. Koike, T. Nagata, Y. Fukada, N. Ikeda & J. Mizuki, *Scientific Reports*, vol. 6 (2016), 23611.
3. Structural, magnetic and optical properties of YbFe_2O_4 films deposited by spin coating, Tatsuo Fujii, Naoya Okamura, Hideki Hashimoto, Makoto Nakanishi, Jun Kano, and Naoshi Ikeda, *AIP Advances*, vol. 6 (2016) 085213.
4. Observation of Flux-Grown $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Single Crystal at the Morin Transition by ^{57}Fe Synchrotron Radiation Mössbauer Diffraction, Takaya Mitsui, Shin Nakamura, Naoshi Ikeda, Kosuke Fujiwara, Ryo Masuda, Yasuhiro Kobayashi, and Makoto Seto, *Phys. Soc. Jpn.*, vol. 85 (2016) 054705.
5. Development of Mössbauer diffractometer by using nuclear resonant scattering at SPring-8 BL11XU, Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Yasuhiro Kobayashi, Susumu Shimomura, *Hyperfine Interact.*, vol. 237(2016) pp 157.
6. T. Fujii, et al., Growth and charge ordering of epitaxial YbFe_2O_4 films on sapphire using Fe_3O_4 buffer layer, *Jpn J. Appl. Phys.* 57 (2018) 010305.
7. S. Nakamura, et al., Crystal-Site-Specific Electronic States Measured Using Mössbauer Diffraction Method, *J. Phys. Soc. Jpn.* 86, 023706 (2017).

学会発表 (口頭)

1. (invited) On the Ground State of Charge Ordering of YbFe_2O_4 , N Ikeda, K Fujiwara, T Karasudani, J Kano, T Fujii, The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications (JCFMA8), Tsukuba (Japan) 9月30日-10月2日
2. 招待講演, 電荷秩序物質 RFe_2O_4 の磁気的, 誘電的特徴, 池田直・藤原孝将・藤井達生・狩野旬・福永守日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム, 広島大学 (東広島キャンパス) 2016年9月7-9日
3. Dielectric properties and charge order of YbFe_2O_4 with controlled iron vacancy, Kosuke Fujiwara, Tomoyuki Karasudani, Mamoru Fukunaga, Hiroyuki Kobayashi, Norihiro Oshime, Jun Kano, Shinito Nakamura, Takaya Mitsui, Pierre-Eymeric Janolin, Jean-Michel Kiat, Naoshi Ikeda, 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF), Shimane Prefectural Convention Center "Kunibiki Messe" June 19-24, 2016
4. 鉄欠損を制御した YbFe_2O_4 の電荷秩序と磁気・誘電特性, 藤原孝将, 烏谷友之, 古林宏之, 福永守, 狩野旬, Sachith Dissanayake, 松田雅昌, Jaime Fernandez-Baca, 中島多朗, 加倉井和久, 三井隆也, 中村真一, 池田直, 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学 泉キャンパス, 2016年3月19-22日
5. Yb サイトへの非等量 Ca,Zr 置換による YbFe_2O_4 の原子価制御, 戸取和大, 中西真, 狩野旬, 池田直, 藤井達生, 第26回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館 2016年12月19-22日
6. Epitaxial growth of YbFe_2O_4 thin films by reactive sputtering technique, 沼田知也, 中畑大輝, 池田直, 藤井達生, 第26回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館他 2016年12月19-22日
7. スパッタ法による電子強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の作製と評価, 中畑大輝, 沼田知也, 中西真, 狩野旬, 藤井達生, 池田直, 日本セラミックス協会 2016年年会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2016年3月14-16日
8. Electronic structure of high quality 3D charge ordered YbFe_2O_4 by Fe 3p-3d resonant photoemission / inverse photoemission spectroscopy, Tetsushi Fukura, Takanori Wakita, Kensei Terashima, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Hiroyuki Okazaki, Tomoko Nagata, Hitoshi Sato, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Yuji Muraoka and Takayoshi Yokoya, International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials (IWSEFM) 2016, National Institute for Materials Science (NIMS) つくば 2016年12月20-22日
9. YbFe_2O_4 の共鳴逆光電子分光, 福良哲司, 脇田高德, 藤原孝将, 寺嶋健成, 佐藤仁, 生天目博文, 谷口雅樹, 池田直, 村岡祐治, 横谷尚睦日本物理学会 2016年秋季大会, 金沢大学 (角間キャンパス) 2016年9月13-16日
10. Momentum-resolved charge fluctuations proximate to the charge-order phase measured by resonant inelastic x-ray scattering, Ishii, M. Yoshida, M. Naka, S. Ishihara, I. Jarrige, K. Ikeuchi, Y. Murakami, K. Kudo, Y. Koike, T. Nagata, Y. Fukada, N. Ikeda, J. Mizuki, Low-Energy Electrodynamics in Solids (LEES2016), Hotel LAFORET Biwako 5月29日-6月3日
11. Development of Mössbauer diffractometer by using nuclear resonant scattering at SPring-8 BL11XU, Shin Nakamura, Takaya Mitsui, Kosuke Fujiwara, Naoshi Ikeda, Yasuhiro Kobayashi and Susumu Shimomura, Hyperfine 2016 (International Conference on HYPERFINE Interactions and their Applications) Leuven (Belgium) 7月3-8日
12. 核共鳴散乱回折装置による結晶サイト選択的メスバウアースペクトルの測定 II, 中村真一, 三井隆也, 藤原孝将, 池田直, 下村晋日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学 泉キャンパス 2016年3月19-22日
13. K. Fujiwara, T. Karasudani, W. Lee, T. Fujii, K. Todor, M. Takesada, N. Ikeda, New Phase Transition of YbFe_2O_4 due to Short Range Magnetic order, 15th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF), Ioffe Institute, St. Peterberg, May 14, 2018.
14. 三角格子複電荷鉄酸化物 RFe_2O_4 の Li^+ ドープによる構造変化, 村瀬知志, 藤原孝将, 狩野旬, 寺西貴志, 吉川祐未, 稲田康宏, 片山真祥, 池田直, 第26回日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館 2017年12月6日

目的

本研究は、三角格子希土類複電荷鉄酸化物 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ が常温に持つ電荷秩序構造の物性を理解しながら、それを応用する電子素子の基本構造を提案し、その理解によって極低消費電力で駆動する電流制御素子トランジスタを実現するための道筋を明らかにすることにある。

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, In}$) は、鉄イオンの電荷及びスピンの秩序化が実現している。この秩序状態は、鉄 3d 電子間の複数の相互作用が競合する結果により現れると理解される。この議論から明らかになる重要な事柄は2点ある。1) Fe^{2+} と Fe^{3+} が縞模様状に配列した電荷秩序相が常温に存在している。2) この電荷秩序状態において、 Fe^{2+} が持つ2つのホール軌道、 x^2-y^2 と xy 軌道は、量子縮退したままであり量子揺らぎが存在している

今までの研究から、この常温の量子秩序相について、以下のような特異な特性を解明してきた。3) 電導現象は電子ホッピングにより起こるが、 1V/cm 程度の電場から電流密度が上昇すると共に電荷秩序状態が崩壊し、特異な非線形電導と自己発熱現象が同時に起こる。4) この非線形電導は、電子秩序配列構造の異方性を反映し、非線形電導係数は結晶構造に対して異方的である。この非線形電導現象は次のような描像で説明される。5) 電導は Fe^{2+} と Fe^{3+} との電子交換が素過程になるが、同時に電荷秩序状態の部分的な破壊を伴う。6) 電荷秩序状態は、電子間の競合した相互作用の結果、エネルギー的に安定な状態でありそのギャップは 0.3eV 程度と見積もられている。つまり、7) 電導に伴う電荷秩序崩壊が起こったとしても、 0.3eV 以下のエネルギー領域であれば元の秩序状態を復元しようとする多体効果を起源とした力が存在する。

この 7) の、多体効果に伴う安定した電荷秩序状態は、結晶内において常温で電荷秩序ドメインが存在していることを説明する。透過電子顕微鏡による暗視野像観察や、X 線・中性子線回折線信号幅の解析から、このドメインサイズは 10nm 程度と見積もられている。電荷秩序ドメインは、三角格子上に構成されることと極性な電荷配置による電気分極の静電エネルギーの存在のため、結晶全体に渡る大きさにはなれない。

経過と結果

本研究は、この材料に見られる非線形電導特性が、バンドギャップ構造に由来せず量子状態を保持した電荷秩序ドメインの異方的な応答特性に起源を持つことに着目し、その電場制御などにより、マイクロボルトオーダーで駆動できる極微小電流制御素子を開発することを目標にしている。

本助成に支援されながらここまで進捗した研究の報告を述べる。現在まで次の4点に着目した研究を実施した。それらは、A) この物質の電荷とスピンの基底状態を解明する研究、B) 高品位な薄膜を合成する研究、そしてC) 放射光を用いたメスバウアー回折装置を実現し結晶内サイト選択的なメスバウアー分光測定を可能にする技術の開発である。そして本研究進行に伴い、D) YbFe_2O_4 が Li イオンを過剰に吸収・放出し二次電池として振る舞う現象を発見した。以下に、それぞれの経過と結果を報告する。

A) $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の電荷とスピンの基底状態解明の研究

この物質の電荷秩序相については、ここ 10 年ほど世界的な議論が行われていた。この物質の特異な電荷秩序相の存在は我々が世界初に報告したがそれに対する反論も多かった。問題は、研究グループごとにデータが異なり統一した結論に至らない傾向があることであった。我々は本物質が、複電荷鉄酸化物と共通に見られる鉄イオン欠損に対して安定な特性を持つことを解明し、イオン欠損を埋め戻した単結晶であれば、スピンや電荷秩序の秩序長が非常に長くなり、再現性の良いスピンと電荷の基底状態を実現することを示した。【論文:1, 発表:1-4】中性子回折と放射光回折実験から、世界中から提案されたどの電荷・スピン秩序モデルよりも信頼できる、電荷・スピンの基底状態モデルを提案することができた。

この新たに作成された高品位な単結晶を用いることで、いくつかの基礎物性研究が行われた。たとえば、電荷励起状態の確認【論文:2, 発表:10】や、鉄 3d 電子の共鳴状態での光電子-逆光電子分光実験を実施した。後者から伝導帯エネルギー位置に Fe^{2+} と Fe^{3+} 軌道が混成して存在していることを初めて確定することができた。【発表:8,9】さらに室温で、光応答において第二次高調波発生を示すことを明らかにした。また 300K には比熱に飛びがあり、ネール温度である 250K から 300K にかけてスピンの部分副格子秩序化が起こることをメスバウアー分光実験から明らかにすることが出来た。【発表:13】これらは、精密な単結晶合成を行えば常温に極性な電荷秩序が凝いなく存在することを確認するものである。

B) 高品位な薄膜合成

この物質の非線形電導応答を用いる実用デバイスを実現するため、エピタキシャル成長させた薄膜試料の作成に取り組んだ。この材料は非線形電気伝導に重畳し自己発熱効果を示す。薄膜結晶は面積/体積比が大きいいため、相対的に熱効果が減少し電荷秩序崩壊過程に起因した電導特性が顕になることが期待される。現在まで、世界各地から薄膜試料作成に成功した論文報告がされているが、バルク単結晶にみられるような常温での電荷秩序相の確認や非線形

いるためと考えている。我々は A)の知見を得たために、これを単結晶薄膜合成プロセスにフィードバックし、Rf スパッタ法により初めて、常温で電荷秩序状態を持ち、同時に非線形電導を示す単結晶薄膜作成に成功することができ、世界に先駆けて論文公表した。【論文:3,6】。右図には、透過電子線回折実験から見出した、hhl 面内に常温で存在する超格子回折線信号を示す。

試料には非線形電導が見られ、単結晶試料並みの電荷秩序状態が実現していることを確認できた。引き続きこれを用い安定して回路素子材料とするための研究を続けている。

C) 放射光メスbauer回折実験装置の開発

本研究で取り上げる物質の様に、スピン秩序や電荷秩序の研究は現代物性物理の興味深いテーマになっている。しかしそういったスピンや電荷の基底状態の決定には、回折実験による精密構造解析が主流の手法である。しかしながら本物質にみられるように電荷秩序構造の単位胞が大きく、さらに電荷秩序相の空間群の決定が困難な物質においては、精密構造解析が困難になることが多い。

われわれは A) に述べたように、高品位な単結晶育成技術の開発とスピンや電荷秩序の基底状態モデルを解明が、重要な知見と成っている。一方鉄材料の電子状態は透過分光吸収手法であるメスbauer一分光法が古くから有力な手法として用いられている。我々は鉄材料のスピンや電荷秩序の精密解析の有力な新手法として、より精密に結晶単位胞内の鉄イオンごとの内部磁場、電場勾配、そしてそのゆらぎ過程を観測する新しい方法として、放射光を用いたメスbauer回折という、新しい技術を開発しつつある。

一般にメスbauer一分光は吸収法で測定され、試料に含まれる鉄全ての平均的な内部情報を測定する手法である。一方で回折実験は、適切な散乱ベクトルを選ぶことで、結晶サイトごとの情報を選び取ることが可能である。我々は、放射光光源を用いたメスbauer光源強度が技術革新に伴い増大してきたことに着目し、放射光メスbauer一分光光源に回折計を組み合わせることで、鉄化合物の内部磁場や電場勾配を、結晶サイトごとに選択的に観測できる新しい実験技術である、放射光メスbauer回折実験が可能であることに気づき、その試験実験を開始した。我々の興味は、この技術を完成させることによって本研究で取り上げる RFe_2O_4 のスピン電荷秩序モデルを、精密構造解析を経ることなく求め、量子ゆらぎを持つ電荷秩序ドメインの精密な測定にある。

現在までに、 Fe_3O_4 単結晶を用い、222 回折線と 220 回折線を用いたメスbauer一分光を試験実施することができた。さらに Fe_3O_4 の 10 10 0 回折線は構造因子から A サイトの鉄原子だけで構成されることがわかる。10 10 0 回折線信号のメスbauer一分光結果より A サイト鉄原子が感じている内部磁場の情報だけを観測できることを初めて示した。またメスbauer回折実験では、回折線信号 X 線が結晶内を通過する際の透過メスbauerスペクトルが重畳する。この信号成分を偏光解析アナライザーで除去できることも明らかにした。

この様に回折線信号のメスbauer一分光実験が可能であることを初めて実証できたが、この技術はさらに開発を進め、 RFe_2O_4 のスピン電荷秩序の基底状態解明に繋げてゆく。この努力は言うまでもなく本研究の根底にある非線形電導現象の根底的な理解を可能にする。【論文:4,5,7 発表: 11, 12】

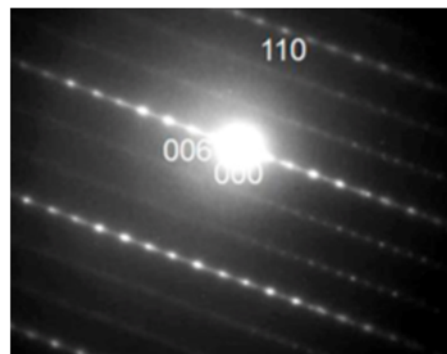
D) YbFe_2O_4 の過剰な Li イオン吸収・放出と二次電池特性

放射光光電子分光実験では、 Fe^{2+} 軌道と Fe^{3+} 軌道がモットハバード型の伝導バンドを形成することを明らかにした。このモットハバード型ギャップの制御は、非線形伝導に根源的な役割を持つ。このためこの電子相関で形成された伝導バンドの制御を可能とする幾つかの基本技術の探索を行った。そのなかで YbFe_2O_4 が、電気化学的手法を用いれば、特異的に Li イオンを吸収することを発見した。Li の導入は Fe^{2+} を化学的に増加させるものであり、この材料の電子相関効果の変調が期待され、また電気化学手法による伝導度制御技術にもつながることが期待される。

この実験の結果、 YbFe_2O_4 の Li 電荷吸収量は、450mAh/g に達し、Co 系 Li イオン電池材料を凌駕する値を持つことが明らかになった。放射光による吸収端微細構造実験から Li ドープによって Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されることも確認できた。Li ドープとともにまず全ての Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されるが、この時点では 85mAh/g の電荷が放出されるが、さらにそれを超え 450mAh/g まで Li が入り続けることがわかった。この一連の過程は、初期の Fe 還元から 3 相程度の結晶構造相変化を伴っている。これは新発見であり、現在 Li ドープに伴う結晶構造の詳細な変化を解析している。

この新結晶構造相が明らかになれば、Li 導入による Fe^{3+} バンドの系統的な変調を解明できると考えている。このことは、量子揺らぎ過程を持つ電荷秩序ドメインの存在比を電氣的に制御する基礎現象となる可能性があり、新電子デバイス提案にとって重要な意味があると考えている。

【発表: 5-7,14】



YbFe_2O_4 薄膜断面の電子線回折図形。電荷秩序による 3 倍超格子信号を確認した。

考察

我々は、量子揺らぎを持つ電荷秩序ドメインの極敏感な非線形電場応答を応用し極微小電流制御素子を開発する、という目的のために、 YbFe_2O_4 の基礎物性を理解する研究に合わせ、その成果をフィードバックしながら精密エピタキシャル薄膜の合成に取り組んだ。ここに報告したように、この材料の化学的な安定領域が解明され、極めて良質な単結晶の作成が可能になった。その成果を直ちに用い世界初の常温で極性的電荷秩序を示すエピタキシャル薄膜の作成に成功した。さらにその電子状態を観測するための放射光メスbauer一回折実験装置の試験運転に成功し、さらにこの物質の量子揺らぎ過程を本質的に担う Fe^{2+} の存在量を、電気的に制御するための基本現象を発見することができた。

この物質の量子揺らぎ現象は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の常温での秩序状態が 10nm 程度のドメインを形成することが本質的である。 Fe^{2+} は酸素 5 配位のために dx^2-y^2 と dxy のホール軌道に重ね合わせが起こり、これに強く結合した電荷の揺らぎを伴っている。電気伝導現象は、電子の Fe^{2+} から Fe^{3+} への移動であるために、この量子力学的重ね合わせの生成消滅過程となっている。本研究で明らかにしたように、電気的制御によって Fe^{2+} の存在量を制御できることは、この材料の特異な異方的非線形電導を、外部電場による量子過程制御を通じて変調する技術の基礎になると考えられる。

この現象をさらに精密に理解し、合わせて良質な単結晶薄膜を用いた回路パターンを製作できれば、本研究の目的である、量子揺らぎ過程を制御する極低消費の電子回路形成の技術基礎が固まることになる。この研究は着実に進捗しているものであり、現時点では、良質な薄膜回路形成の基礎が固まった中間的な段階と考えている。今後さらにこの開発を続け、非線形電場応答を外部電場で制御する基本構造を作成する。