

蛍光 X 線ホログラフィを用いた Bi (Fe, Mn)O₃ 薄膜の構造ゆらぎ解析

Structure Fluctuation Analysis of a Mn-doped BiFeO₃ Thin Film by a X-ray Fluorescence Holography

兵庫県立大学¹, 広島市立大学², 名古屋工業大学³ ○(M2) 瀧脇 八雲¹, 中嶋 誠二¹,
藤澤 浩訓¹, 黒川 悠太¹, 八方 直久², 木村 耕治³, 山本 裕太³, 松本 亮平³, 林 好一³

Univ of Hyogo.¹, Hiroshima City Univ.², Nagoya Inst of Tech.³, Y. Fuchiwaki¹,
S. Nakashima¹, H. Fujisawa¹, Y. Kurokawa¹, N. Happo², K. Kimura³, Y. Yamamoto³, R. Matsumoto³,
K. Hayashi³

ei18k026@steng.u-hyogo.ac.jp

1. 序論

強誘電体の一種である BiFeO₃(BFO)は、非鉛系材料で自発分極が 100 μC/cm² と大きいことから分極反転により自身の導電性を変調する ReRAM 等への応用が期待されている。また、BFO は遷移金属元素のドーピングによって導電性も変化することが良く知られている¹⁾。これは、遷移金属元素のドーピングによって BFO 結晶の局所構造が変化し、その結果、電子構造が変化していると考えられる。そのため、ドーパントが BFO の物性に及ぼす影響を明らかにするためには、ドーパントや特定の元素近傍の局所構造の観測が必要となってくる。

本研究では、Mn doped BFO に着目し、ドーパントから最大第 10 近傍までの三次元的原子配列を大気中で観測できる蛍光 X 線ホログラフィ(X-ray Fluorescence Holography :XFH)を用いて、Mn 及び Fe 周りの局所構造解析を行った。

2. 実験方法

試料は、Mn 10 at % doped BFO 薄膜(膜厚: 1 μm)を用いた。試料の作製方法は、最初に(001) が<110>方向に 4°傾斜した SrTiO₃(STO)結晶基板表面を Ti-O で終端させるために、B-HF 溶液を用いて化学エッチングを行い、大気中で 1000 °C、3 時間のアニールを行った。その後、基板上に RF マグネトロンスputaを用いて基板温度 655 °C、成膜圧力 0.5 Pa、成膜速度 1.8 nm/min の条件で Mn doped BFO を成膜した。

蛍光 X 線ホログラフィの測定は、SPRING-8 の BL13XU 及び BL39XU ビームラインにて行い、複数のエネルギーでホログラムを得ることができるインバース法を用いた。その後、解析ソフト(3D AIR IMAGE)を用いてホログラムから Fe 及び Mn 原子周りの原子像の再生を行った。

3. 実験結果

XFH 測定には、それぞれ Mn Kα(5.9 keV) 及び Fe Kβ(7.1 keV)を検出してホログラフィを得た。まず、Fe-K-edge の X 線吸収スペクトルを測定した。その結果、7.114 keV, 7.128 keV, 7.134 keV の 3 つのピークが確認できた。それらの中の 7.114 keV, 7.128 keV を用いて Fe 周りのホログラフィを得て原子像の再生を行った。Figure 1 (a), (b)にそれぞれ 7.114 keV, 7.128 keV, で得られたホログラフィから再生した Fe 周りの Bi-O 面の原子像を示す。赤丸は、Bi 原子の位置を示し、赤丸の右上には中心の Fe 原子からの距離に近い Bi 原子から番号を付けている。

これらの結果を比較すると、第一近接の Bi 原子の強度は(b)の方が(a)より約 5.6 倍強く、第二近接では(b)が(a)より約 2.4 倍強く、第三近接では、(b)の方が(a)よりも約 1.1 倍強くなっている。これは各吸収端に対応した Fe 原子近傍の局所構造が示されているものと考えられる。

当日は、Mn 周りの局所構造についても発表する。

<参考文献>

1). Y. Liu, J. Wei et al. J Mater Sci: Mater Electron (2016) 27: 3095

[謝辞]

本研究の一部は科研費(Nos. 16K06272 及び 19K04495)及び岩谷直治記財助成金の支援で行われました。また、蛍光 X 線ホログラフィ実験は JASRI/SPRING-8 課題番号 2018B1456, 2019A1296 により行われました。

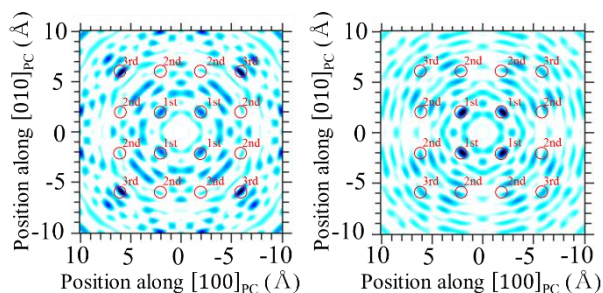


Figure 1. Atomic images around Fe atom in Mn-doped BiFeO₃ thin film measured by (a) 7.114 keV, (b) 7.128 keV X-ray.