

蛍光 X 線ホログラフィーによる V ドープ BiFeO₃ 薄膜の構造解析Structural analysis of V-doped BiFeO₃ by X-ray fluorescence holography中嶋誠二^{1,*}, 有馬知希¹, 木村耕治², 八方直久³, 藤沢浩訓¹, 林好一²¹ 兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167² 名古屋工業大学大学院物理工学科, 〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町³ 広島市立大学大学院情報科学研究科, 〒731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1Seiji NAKASHIMA^{1,*}, Kazuki ARIMA¹, Koji KIMURA²,
Naohisa HAPPO³, Hironori FUJISAWA¹, and Koichi HAYASHI²¹ Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of
Technology, Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555² Department of Electronics and Computer Sciences, Graduate School of Engineering, University of
Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201³ Department of Information Science and Technology, Hiroshima City University, 3-4-1
Ozukahigashi, Asaminami-ku, Hiroshima 731-3194

1 はじめに

ワイドギャップ半導体が注目され、これまで絶縁体として扱われていた材料が半導体として利用されつつある。我々はこれまで主に絶縁体として扱われてきた強誘電体材料を半導体として用いる、強誘電性半導体物性に注目している。時に自発分極を用いた自身のキャリア制御、結晶構造の非対称性による光起電力効果といった強誘電体の半導体物性は、スイッチングデバイス、新メカニズム太陽電池への応用が期待される。強誘電体の代表である BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ はバンドギャップが 3 eV 以上の絶縁体である。一方、近年、非鉛材料としても注目されている BiFeO₃ (BFO) はバンドギャップが 2.5-2.8 eV と比較的小さく可視光域にあることから強誘電性半導体応用に適した強誘電体材料であり分極反転による電気伝導特性のスイッチングやバルク光起電力効果が報告されている。強誘電性半導体のデバイス応用にはドーピングによるキャリア制御の実現が不可欠である。しかしながら強誘電体への不純物ドーピングは酸素空孔生成と関係があり非常に複雑であり、解明されていない。近年、野口らにより BFO への遷移金属ドーピングと酸素空孔の振る舞いに関する報告がなされ[1]注目されている。これによれば、Mn をドーピングすることで酸素空孔が Mn 近傍にトラップされ、V ドープではそれが起こらないことが示唆されている。我々はこれを実験的に観察することを目指しており、成功すれば、酸素空孔の振る舞いを初めて実験的に示したことになる。

酸素空孔の直接観察は一般的に非常に困難で、我々は他の原子の揺らぎを観察することで間接的に

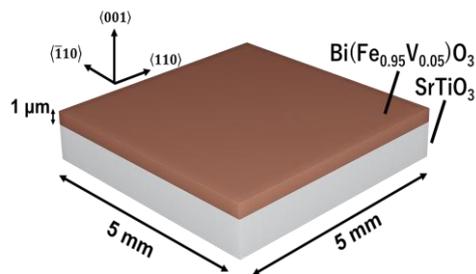
酸素空孔の影響を明らかにすること行ってきた。それに適した手法が蛍光線ホログラフィー (X-ray fluorescence holography : XFH) [2]であり、特定の元素周りの原子構造を可視化できる手法であり、我々はすでに Mn ドープ BFO 単結晶薄膜において Mn 近傍の Bi 原子が Fe 近傍のそれに比べて異なる強度分布を呈することを報告している[3]。

本研究では V ドープ BFO 薄膜において XFH 測定を行い、その原子構造を再生した。またその強度分布を詳しく調べることで Mn をドーピングした場合との比較を行った。

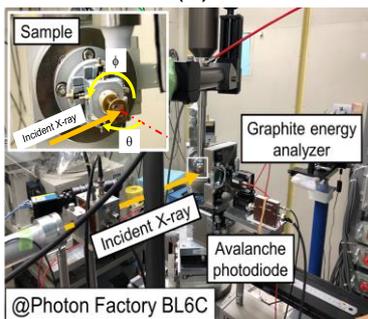
2 実験

図 1 (a)に試料の概略図を示す。膜厚 1 μm の V 5 at% ドープ BiFeO₃ (BFVO) 単結晶薄膜を SrTiO₃(001) (STO)単結晶基板上に RF マグネトロンスパッタ法により作製した。STO 基板は BFVO 薄膜を単結晶成長させるために(001)面が<110>方向に 4 度微傾斜した基板を用いている。試料の大きさは 5 mm×5 mm である。

XFH 測定は BL-6C にて実施した。測定のセッティングを図 1(b)に示す。試料をゴニオメーターにセットし、放射光 X 線を試料に照射し試料から放出される Fe K α 線を分光結晶で分光・集光後アバランシェ光検出器 (APD) にて検出した。X 線の入射角 q を 0° から 75° まで 1° ステップで変化させ、試料の面内回転角 ϕ は 0° から 360° まで 0.5° ステップで変化させた。蛍光 X 線の出射角は 45° に固定し、放射光 X 線入射角および試料面内回転角に対する FeK α 線 (6.40 keV) の強度分布を記録した。この測定を、



(a)



(b)

図 1(a) 試料の概略図および(b)XFH 測定のセッティング

入射 X 線エネルギーを 7.2 keV から 10.7 keV まで 0.5 keV ステップで変化させて行い、合計 8 枚のホログラムを得た。

3 結果および考察

入射 X 線エネルギー 9.2 keV にて得た FeK α 線ホログラムを図 2 に示す。このホログラムは BFVO 薄膜が属する点群 3m が有する対称操作である 3 および m を施し、ホログラムを拡張している。ホログラムに見られる線状の強度分布は X 線定在波線であり、良好なホログラムが得られていることがわかる。この定在波線を元に結晶方位を決定した。

入射 X 線エネルギーを 7.2 keV から 10.7 keV まで 0.5 keV ステップで変化させて測定した 8 枚のホログラムから再生した原子像を図 3 に示す。Z 軸を [111]_{pc}

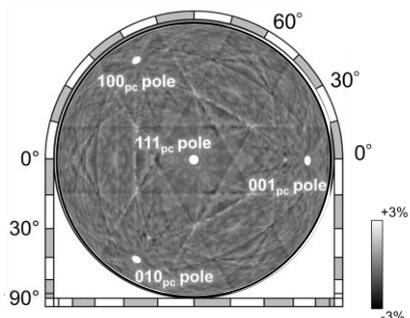
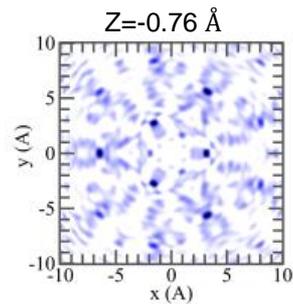
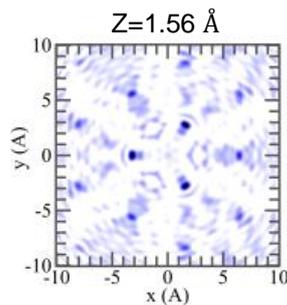


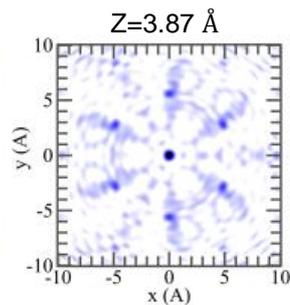
図 2 入射 X 線エネルギー 9.2 keV にて得た FeK α 線のホログラム



(a)



(b)



(c)

図 3 FeK α 線ホログラムから再生した(a) Z = -0.76 Å、(b) Z = 1.56 Å、(c) Z = 3.87 Åにおける原子像

方向とし、Z = 0 Å を Fe (もしくは V) 原子が存在する面であるとすると、Z = 0.76, 1.56, 3.87 Åの面は Bi-O面であり Bi原子が存在する。この Z = -0.76, 1.56, 3.87 Åにける原子像を図 3(a)-3(b)に示す。これによれば Bi 原子が存在すると考えられる場所に原子像が確認でき、BFVO(111)面が有する 3 回対称の構造となっている。このことから BFVO 薄膜において Bi 原子像が得られたものと判断した。

得られた Bi 原子像強度を Fe 原子からの距離に対してプロットした図を図 4 に示す。この図の縦軸は原子像最大強度にて規格化した規格化強度としている。これによれば Bi 原子像強度はおおむね Fe 原子からの距離が離れるにつれて減少していく傾向が得られた。これはエミッタである Fe 原子から離れるほど蛍光 X 線強度が弱くなることに対応している。

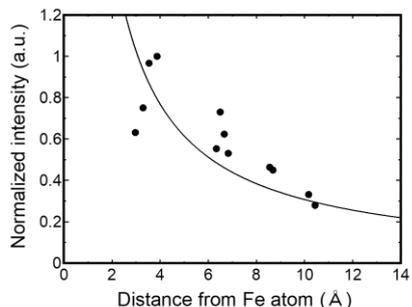


図 4 Bi 原子像強度の Fe 原子からの距離依存性

BFVO の構成元素である Bi は揮発性が高く Bi_2O_3 となり揮発することが知られており、この傾向は Bi 原子の欠損が薄膜内で均一に分布している可能性を示唆している。また、Bi 欠損は間接的に O 空孔と関連しているものと考えられるため O 空孔も均一に分布している可能性が高いと考えられる。この結果は野口らの報告[1]を実験的に支持する結果である。また Mn ドープ BFO 薄膜における Fe 近傍の原子像強度分布とは異なった傾向であり[3]、ドープする遷移元素により異なる Bi 欠損の分布を示すことを示唆する結果である。

4 まとめ

本研究では、強誘電性半導体として注目されている BiFeO_3 (BFO)への遷移金属ドープがその局所原子構造へ与える影響を明らかにするために、V ドープ BFO (BFVO) 単結晶薄膜の蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 測定を実施した。その結果、Fe 原子近傍の Bi 原子像の観察に成功し、その原子像強度の Fe 原子からの距離依存性は Mn ドープ BFO 薄膜の結果と異なる傾向が得られた。

参考文献

- [1] Y. Noguchi, H. Matsuo, Y. Kitanaka, and M. Miyayama, *Sci. Rep.* **9**, 4225 (2019).
- [2] K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu, and T. Matsushita, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 093201 (2012).
- [3] S. Nakashima, Y. Fuchiwaki, N. Happo, K. Kimura, Y. Yamamoto, R. Matsumoto, K. Hayashi, and H. Fujisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 010602 (2019).

* nakashima@eng.u-hyogo.ac.jp