

# 蛍光 X線ホログラフィーによる Sm ドープ BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の構造解析 Structural analysis of Sm-doped BiFeO<sub>3</sub> by X-ray fluorescence holography

中嶋誠二<sup>1,\*</sup>, 川上真梨花<sup>1</sup>, 岡崎海馬<sup>1</sup>, 木村耕治<sup>2</sup>, 八方直久<sup>3</sup>, 大坂 藍<sup>1</sup>, 藤沢浩訓<sup>1</sup>, 林好一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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 3-4-1

Seiji NAKASHIMA<sup>1,\*</sup>, Marika KAWAKAMI<sup>1</sup>, Kaima OKAZAKI<sup>1</sup>, Koji KIMURA<sup>2</sup>,  
Naohisa HAPPO<sup>3</sup>, Ai I. OSAKA<sup>1</sup>, Hironori FUJISAWA<sup>1</sup>, and Koichi HAYASHI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronics and Computer Sciences, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201

<sup>2</sup> Department of Physical Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya, Aichi 466-8555

<sup>3</sup> Department of Information Science and Technology, Hiroshima City University, 3-4-1 Ozukahigashi, Asaminami-ku, Hiroshima 731-3194

## 1 はじめに

近年、絶縁体の中でも外部電場により反転可能な自発分極を有する強誘電体を半導体として用いる強誘電性半導体の物性が注目されている。この強誘電性半導体物性の研究には、ABO<sub>3</sub> 型ペロブスカイト構造を有するビスマスフェライト(BiFeO<sub>3</sub>:BFO)の資する所が極めて大きい。BFO はバンドギャップ 2.5 ~ 2.8eV を有し、薄膜において[111]方向に 100  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  を超える大きな残留分極と弱強磁性を室温で呈することが 2003 年に報告され[1]、それ以来非鉛マルチフェロイック材料として盛んに研究されてきた。2009 年に Science 誌において、Ag/BFO/Ag 構造において BFO の分極反転によるショットキーダイオード特性の反転が報告されている[2]。近年 BiFeO<sub>3</sub> は光照射による高電圧発生が報告されており、圧電性とのカップリングにより光アクチュエータへの応用が期待されている。その中で、BFO への Sm ドープは圧電性の向上に大きく寄与することが報告されている。これは Sm を Bi サイトに置換することで、図 1 に示すように菱面体晶系から斜方晶系に構造相転移する組成相境界 (Morphotropic Phase Boundary : MPB) が存在し、MPB 近傍では圧電性が増大することが知られている。[3]この MPB 近傍の原子構造は結晶の対象要素の変化の影響を受けるため、原子位置の揺らぎを伴う複雑な構造となる。この複雑な構造揺らぎはドーパントにより誘起されるものであり、ドーパント近傍の原子構造を解明することは、MPB における圧電性向上のメカニズムを解明する上で重要となる。特に Sm ドープ量 14at%, 20at% では X 線回折において疑似立方晶ユニットセルに対して 4 倍および 2 倍の周期構造を示す超格子反射が得られ

ることが知られているが、特に薄膜において明らかでない。そこで本課題では圧電デバイス応用に重要な膜厚 1  $\mu\text{m}$  程度の薄膜に着目し、Sm 添加量の異なる BiFeO<sub>3</sub> (BSFO) 薄膜のドーパント近傍の局所原子構造を蛍光 X 線ホログラフィーにより明らかにすることを試みた。

## 2 実験

図 1 (a) に作製した試料の模式図を示す。(001) が [110] 方向に 4° 微傾斜した SrTiO<sub>3</sub>(001) (STO) 基板上へ Sm ドープ量が 7, 14, 20 at% の BSFO 薄膜(BSFO7, BSFO14 および BSFO20) を RF マグネトロンスパッタにより作製した。それぞれの膜厚は 1  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  および 800 nm である。

蛍光 X 線ホログラフィー測定は BL-6C において行い、図 1 (b) に示すセッティングにて実施した。Sm-La 線ホログラムを、入射 X 線を 7.5 keV ~ 11.5 keV まで 0.5 keV ステップで変化させて測定し、計 9 枚のホログラムを得た。その際、Sm-La 線を円筒型グラフィット結晶により分光・集光し SDD (Silicon drift detector) 検出器にてその強度を検出した。試料面の法線方向から検出器方向の角度は 45° とした。ホログラムは入射角  $\theta$  を 0 ~ 75° まで 1° ステップで、試料面内回転角  $\phi$  を 0 ~ 360° まで 0.25° ステップで変化させ測定した。得られたホログラムはバックグラウンドを除去後、[001]<sub>pc</sub> 軸に対して 4 回対称操作を施し S/N 比の向上を図っている。これらのホログラムを Barton 法により逆フーリエ変換することで原子像の再生を試みた。これらの処理には 3D Air Image [4] ソフトウェアを用いた。

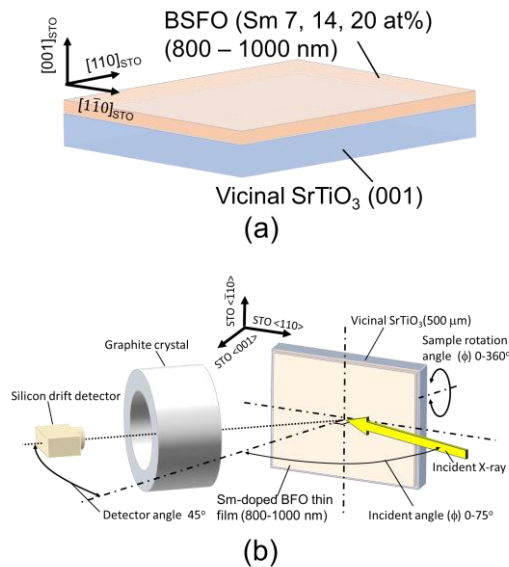


図 1: (a)試料構造および(b)測定セッティングの概略図

### 3 結果および考察

図 2 に Sm-L $\alpha$ 線ホログラムから再生した BSFO7, BSFO14 および BSFO20 の Z = 4 Å における原子像を示す。これらの図において、Z 軸は[001]<sub>pc</sub> 方向を向いており、Sm の原子位置を原点として、距離 4 Å の (001)面の断面を示している。約 4 Å 間隔で原子像が確認できる。これらの原子は Bi/Sm であると予

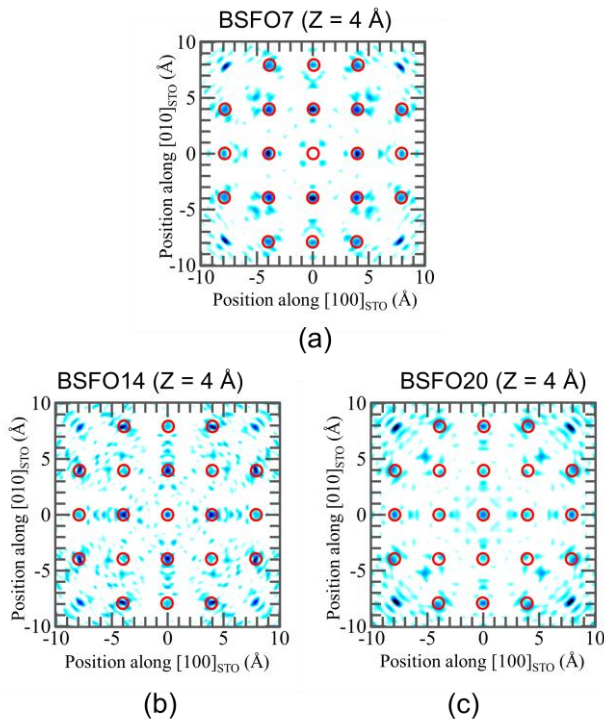


図 2 : Sm-L $\alpha$ 線ホログラムから再生した(a) BSFO7, (b) BSFO14, および(c)BSFO20 の Z = 4 Å における原子像。

測でき、Sm は A サイトに置換していることがこの結果から確認できた。Sm ドープ量が増えることで原子像強度の変化が観察され、特に BSFO14 において原子像強度が強弱を繰り返すチェッカーフラッグ型の強度分布となっていることがわかる。これは Sm ドープ量 14at% 近傍で見られる 4 倍周期構造に起因しているものと考えられる。一方で 2 倍周期構造を有している BSFO20 では、そのような特異な強度分布は確認できなかった。これは、ドメイン構造や配向に起因しているものと考えられ、今後、シミュレーションと合わせて、検討していく。また Bi-L $\alpha$ 線ホログラムから再生した原子像との比較も行い、ドーパントである Sm 近傍の構造を明らかにしていく予定である。

### 4 まとめ

本研究では圧電デバイスへの応用が期待されている BSFO 薄膜において Sm ドープ量が局所原子構造に及ぼす影響を蛍光 X 線ホログラフィーを用いてしらべた。Sm-L $\alpha$ 線ホログラムから再生した原子像は Bi/Sm と考えられる原子が確認できた。Sm ドープ量が 14at% の BSFO 薄膜において、チェッカーフラッグ型の原子像強度分布が確認できた。これは X 線回折から確認できている、疑似立方晶単位胞の 4 倍の周期構造が形成されていることに起因すると考えられる。今後は Bi-L $\alpha$ 線ホログラフィーから再生した原子像との比較を行い、ドーパントである Sm が誘起する構造変化を明らかにすることを試みる。

### 参考文献

- [1] J. Wang, *et al.*, *Science* **299**, (2003) 1719.
- [2] T. Choi *et al.*, *Science* **324**, (2009) 63.
- [3] S. Fujino, *et al.*, *APL* **92**, (2008) 202904.

### 成果

1. 川上 真梨花、中嶋 誠二、木村 耕治、八方 直久、大坂 藍、藤沢 浩訓、林 好一、”Sm ドープ BiFeO<sub>3</sub> 薄膜における Sm 原子近傍の局所構造解析”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-B3-1 (2024).
2. 岡崎 海馬、中嶋 誠二、川上 真梨花、有馬 知希、木村 耕治、八方 直久、Halubai Sekhar、麻生 亮太郎、大阪 藍、林 好一、藤沢 浩訓、”Sm ドープ量が BiFeO<sub>3</sub> の局所原子配列構造に及ぼす影響”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-P08-1 (2025).

\* [nakashima@eng.u-hyogo.ac.jp](mailto:nakashima@eng.u-hyogo.ac.jp)