

## 鉄酸フッ化ビスマス薄膜の組成に依存した物性と電子状態

Composition-dependent physical and electronic properties  
of bismuth iron oxyfluoride thin filmsお茶大理<sup>1</sup>, 東工大フロンティア研<sup>2</sup>, 日大理工<sup>3</sup>, 東北大多元研<sup>4</sup>, 北大電子研<sup>5</sup>, 都立大理<sup>6</sup>○上垣外 明子<sup>1</sup>, 佐野 瑞歩<sup>1</sup>, 重松 圭<sup>2</sup>, 出村 郷志<sup>3</sup>, 組頭 広志<sup>4</sup>,片山 司<sup>5</sup>, 廣瀬 靖<sup>6</sup>, 近松 彰<sup>1</sup>Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, MSL, Tokyo Tech.<sup>2</sup>, CST, Nihon Univ.<sup>3</sup>, IMRAM, Tohoku Univ.<sup>4</sup>,Hokkaido Univ.<sup>5</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>6</sup>○A. Kamigaito<sup>1</sup>, M. Sano<sup>1</sup>, K. Shigematsu<sup>2</sup>, S. Demura<sup>3</sup>, H. Kumigashira<sup>4</sup>,T. Katayama<sup>5</sup>, Y. Hirose<sup>6</sup>, A. Chikamatsu<sup>1</sup>

E-mail: g2340634@edu.cc.ocha.ac.jp

【はじめに】近年、バリウムドーブ鉄酸ビスマス  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  の酸素の一部をフッ素で置換した  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  酸フッ化物の多結晶体が合成され、 $x = 0.2, 0.3$  の試料が Néel 温度が 770 K 以上の G 型反強磁性体であることが報告された[1]。また第一原理計算により、 $x = 0.25$  の試料がマルチフェロイック特性を示すことが予測された[2]。これまで我々は、トポケミカルフッ化反応により  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  単結晶薄膜を作製し、残留分極値 $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の強誘電性を示すことを明らかにした[3]。本研究では、Bi と Ba の組成比を変えた  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )の単結晶薄膜を作製し、それらの強誘電性と電子状態を調べた。

【実験手法】ペロブスカイト型の鉄酸フッ化ビスマス薄膜は、まず前駆体である  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )エピタキシャル薄膜を Nb0.5%ドーブ  $\text{SrTiO}_3$  (100)基板上にパルスレーザー堆積法で作製し、これをポリフッ化ビニリデンとともに Ar 雰囲気の下 12 時間加熱しトポケミカル反応させることで作製した。薄膜の結晶構造は X 線回折測定(XRD)、強誘電性は強誘電テスター、フッ素の導入と電子状態は X 線光電子分光法(XPS)により確認した。

【結果と考察】はじめに XRD を行い、いずれの薄膜もペロブスカイト型構造をもつエピタキシャル薄膜であることを確認した。次に XPS 測定を行った。Fig 1.はフッ化した  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x = 0, 0.3$ )薄膜の F 1s XPS スペクトルである。 $x = 0.1 \sim 0.4$  ではトポケミカル反応によってフッ素が導入される一方、 $x = 0$  では導入されないことが確認された。このことは、フッ素導入に酸素欠損が重要であることを示唆している。

Fig 2.は 20 kHz、300 K で取得した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の分極-電場曲線( $P$ - $E$ )および電流-電場曲線( $I$ - $E$ )である。既に発表した  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  薄膜[3]に加え、この組成の酸フッ化物薄膜も室温で強誘電性を示した。一方、 $x = 0.1$  では特有のヒステリシスループは確認できなかった。このように、薄膜の強誘電性は組成によって異なることが明らかになった。

講演では、各組成における価電子帯 XPS スペクトルの詳細についても議論する予定である。

【参考文献】[1] O. Clemens *et al.*, Inorg. Chem. **53**, 12572 (2014). [2] S. Rahimi *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 115205 (2022). [3] 上垣外明子ら、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-A307-6 (2023).

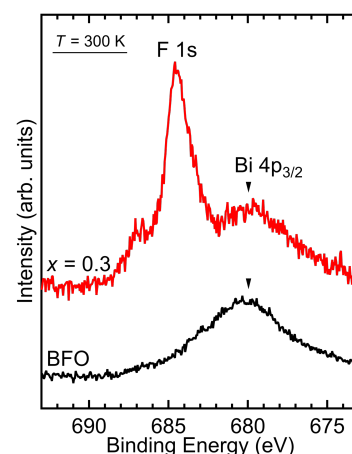


Fig 1: XPS images of the fluorinated  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x = 0, 0.3$ ) acquired at 300 K.

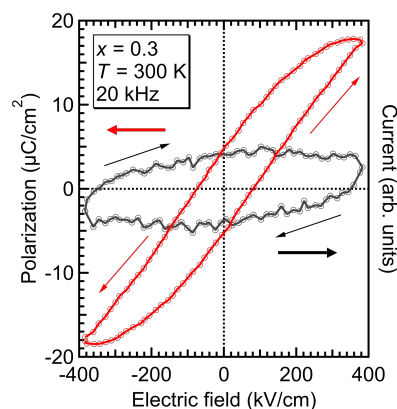


Fig 2:  $P$ - $E$  and  $I$ - $E$  curves for the  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  film acquired at 20 kHz and 300 K.