

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面 : 6.1 強誘電体薄膜

2024年9月17日(火) 9:30 ~ 11:30 会場 B3 (展示ホールB)

[17a-B3-1~8] 6.1 強誘電体薄膜

上原 雅人(産総研)

9:30 ~ 9:45

[17a-B3-1]

SmドーピングBiFeO₃薄膜におけるSm原子近傍の局所構造解析○川上 真梨花¹、中嶋 誠二¹、木村 耕治²、八方 直久³、大坂 藍¹、藤沢 浩訓¹、林 好一² (1.兵庫県大工、2.名工大工、3.広島市大情報)

◆ 奨励賞エントリー

9:45 ~ 10:00

[17a-B3-2]

渦分極を有するPbTiO₃/SrTiO₃人工超格子自立膜の作製○高橋 航平¹、近藤 真矢²、村井 俊哉³、高 磊³、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、山田 智明^{1,4} (1.名大工、2.岡山大、3.産総研、4.東工大MDX)

◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[17a-B3-3]

プロトン伝導性酸化物BaSn_{0.6}In_{0.4}O_{2.8}膜の格子歪みと電歪特性○(M1)岩崎 航平¹、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、山田 智明^{1,2} (1.名大工、2.東工大MDX)

10:15 ~ 10:30

[17a-B3-4]

ハフニウムが吸着したゲルマニウム表面と酸素分子の反応中に同時進行する酸化・還元反応

○(M1)本田 優斗¹、垣内 拓大¹、津田 泰孝²、吉越 章隆² (1.愛媛大学・院理工、2.原子力研究開発機構)

◆ 奨励賞エントリー

10:30 ~ 10:45

[17a-B3-5]

パイロクロア型酸化物 Y₂Ti₂O₇における Y サイト空間の制御○(M1C)名田 遥香¹、横手 俊哉¹、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、設楽 一希²、森分 博紀^{2,3}、山田 智明^{1,3} (1.名大工、2.JFCC、3.東工大MDX)

◆ 英語発表

10:45 ~ 11:00

[17a-B3-6]

Growth and Characterization of Epitaxial Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film on Silicon Substrate

○(P)jie Chen¹, Kei Shigematsu^{1,2,3}, Masaki Azuma^{1,2,3} (1.TokyoTech., 2.KISTEC, 3.Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices Collaborative Research Cluster, Tokyo Tech.)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[17a-B3-7]

電子線描画HSQをマスクに用いたBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ナノドットの作製 (2)

○(M1)中山 創¹、吉川 浩太¹、Lee Koomok¹、角嶋 邦之^{2,3}、星井 拓也^{2,3}、金子 智⁴、安井 学⁴、黒内 正仁⁴、重松 圭^{1,3,4}、東 正樹^{1,3,4} (1.東工大科技院、2.東工大工、3.東工大住友化学協働研究拠点、4.神奈川産技総研)

◆ 奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[17a-B3-8]

YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相と組成の制御

○嶋本 健人¹、葉山 琢充¹、市川 颯大¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大工)

Sm ドープ BiFeO₃ 薄膜における Sm 原子近傍の局所構造解析Local structure analysis around Sm atoms in Sm-doped BiFeO₃ thin films兵庫県大工¹, 名工大工², 広島市大情報³°(M1)川上 真梨花¹, 中嶋 誠二¹, 木村 耕治², 八方 直久³, 大坂 藍¹, 藤沢 浩訓¹, 林 好一²Univ. of Hyogo¹, NI Tech.², Hiroshima City Univ.³°M. Kawakami¹, S. Nakashima¹, K. Kimura², N. Happo³, A. I. Osaka¹, H. Fujisawa¹, and K. Hayashi²

E-mail: ei24y007@guh.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

ピスマスフェライト(BiFeO₃:BFO)に Sm をドープすると結晶構造が変化し、ドープ量 14 at%付近では菱面体晶と直方晶が混在し(組成相境界:MPB)、極めて高い圧電性を示す¹⁾。本研究では、特定の元素周辺の構造を可視化できる蛍光 X 線ホログラフィー(XFH: X-ray Fluorescence Holography)を用いて、MPB 組成をもつ Sm ドープ BiFeO₃ 薄膜の Sm 原子近傍の三次元的な局所構造観察を行い、結晶構造変化の解明を目指した。

2. 実験方法

基板には、(001)面が<110>方向に 4°微傾斜した SrTiO₃ を使用した。基板は BHF で前処理を行い、大気中で高温アニールを行った。RF マグネトロンスパッタ法を用い、基板温度 650°C、成膜圧力 0.5 Pa、成膜速度 1.9 nm/min で膜厚 1 μm の Sm 14 at% ドープ BFO 薄膜を成膜した。XFH 測定は KEK Photon Factory BL-6C で実施した。入射 X 線のエネルギーを 7.0 keV から 16.0 keV まで 0.5 keV ステップで変化させ、Sm Lα ホログラムを計 19 パターン記録した。

3. 実験結果および考察

記録したホログラムから Barton のアルゴリズム²⁾により再生した、BiO 面 (中心原子である Sm 原子からの距離 $z = 3.96 \text{ \AA}$) の Bi 原子像を Fig.1 に、FeO 面 ($z = 1.98 \text{ \AA}$) の Fe 原子像を Fig.2 に示す。濃い青色のスポットが、Bi もしくは Fe 原子に対応する。Sm 原子から見た Bi と Fe 原子の位置は、Bi 原子から見たものと一致しており、Sm ドープ BFO では Sm は Bi 原子を置換していることがわかる。また、Fig.1 では、 $(x, y) = (0, 4)$ などに Bi 原子が存在しており、BFO(001)面が面内で 45°回転した $\sqrt{2}$ 倍の単位胞が観察されている可能性がある。

参考文献

- 1) S. Fujino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202904 (2008).
- 2) J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(12), 1356-1359 (1988).

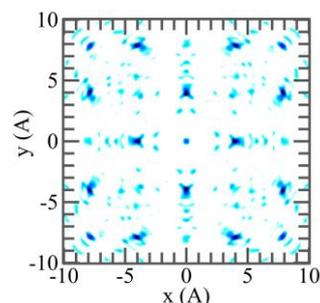


Fig. 1 Bi atomic image of BiO plane (distance from Sm atom $z = 3.96 \text{ \AA}$)

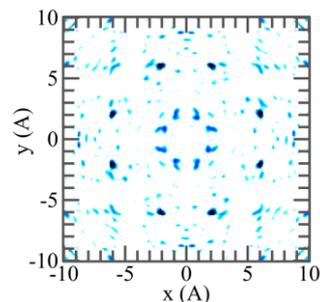


Fig. 2 Fe atomic image of FeO plane ($z = 1.98 \text{ \AA}$)

渦分極を有する PbTiO₃/SrTiO₃ 人工超格子自立膜の作製

Fabrication of freestanding PbTiO₃/SrTiO₃ artificial superlattice films with vortex polarization

名大工¹, 岡山大², 産総研³, 東工大 MDX⁴ ◯(M1)高橋 航平¹, 近藤真矢², 村井俊哉³, 高磊³,
吉野 正人¹, 長崎 正雅¹, 山田 智明^{1,4}

Nagoya Univ.¹, Okayama Univ.², AIST³, Tokyo Tech. MDX⁴, ◯(M1)Kohei Takahashi¹, Shinya Kondo²,
Shunya Murai³, Rai Kou³, Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹, Tomoaki Yamada^{1,4}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

1. 諸言

2016年にPbTiO₃(PTO)_n/SrTiO₃(STO)_n人工超格子において、各層のユニットセル数を10 < n < 18の範囲に制御したとき、PTO層に渦分極構造が形成されることが報告された。^[1]この渦分極はPTOの格子歪みによる弾性エネルギーと、界面の静電エネルギー、分極を回転させるための勾配エネルギーの絶妙なバランスによって成り立っている。そこで我々は、この人工超格子を基板から剥離して自立膜にすると、上記のエネルギーのバランスが変化し、渦分極の特性が変化する可能性があると考えた。

2. 実験方法

パルスレーザー堆積法を用いて DyScO₃(001)_{pc} 基板上に電極として SrRuO₃(SRO)を 30 nm 成膜し、その上に全体膜厚が 100nm, 各 PTO 層と STO 層のユニットセル数が 14 となるように人工超格子薄膜を成膜した。また、基板と SRO の間に水溶性犠牲層 Sr₃Al₂O₆ (SAO)を 30 nm 成膜したものを別途に作製した。水溶性犠牲層を導入した試料は純水に数日間浸水させることによって超格子をガラス板上に剥離・転写した。構造評価には反射高速電子線回折および X 線回折を用いた。

3. 結果及び考察

図 1 に SRO/DyScO₃(001)_{pc} 上に作製した人工超格子薄膜の XRD 2θ/ω パターンを示す。図から分かるように、水溶性犠牲層を導入しない場合は、分極が水平方向に向いた a₁/a₂ ドメインと、渦分極ドメインのそれぞれによる 2 種類の超格子ピークが観察された。しかし、水溶性犠牲層を導入すると渦分極に起因するピークは観測されず、これは犠牲層を導入したことにより超格子にかかる歪みが増加し、渦分極の形成に必要なエネルギーバランスが変化したことが原因と考えられる。そのため、水溶性犠牲層を溶解することで人工超格子の自立膜の作製に成功 (図 2(a)) したが、渦分極を有した超格子の自立膜を作製するために、水溶性犠牲層を用いずに SRO をエッチング液で溶解することを試みた。図 2(b)に示すように、剥離後の膜は小片に割れているが、約 100um×400um の面積を持つ自立膜を作製することができた。

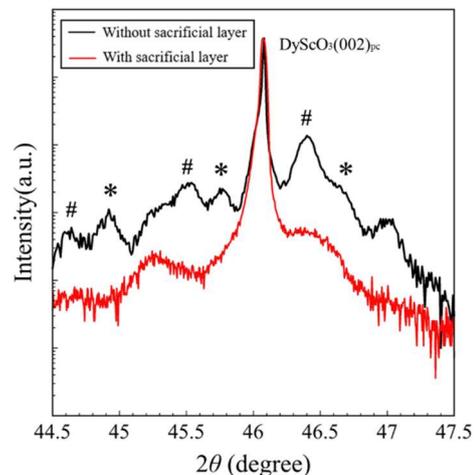


Fig.1. XRD 2θ/ω patterns for PTO/STO superlattice thin films on SRO/DSO(001)_{pc} with/without SAO sacrificial layer. * and # indicate the peaks owing to a₁/a₂ and vortex domains.

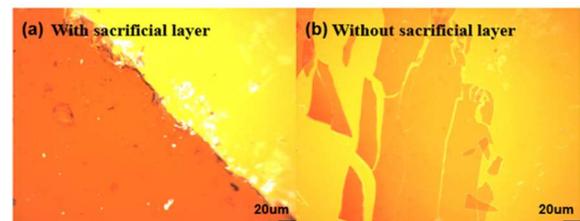


Fig.2. Optical images for the exfoliated PTO/STO superlattice thin films from SRO/DSO(001)_{pc} with/without SAO sacrificial layer.

参考文献

[1] A.K. Yadav *et al.*, Nature **530**, 198 (2016).

プロトン伝導性酸化物 $\text{BaSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ 膜の格子歪みと電歪特性

Lattice distortion of proton conducting oxide $\text{BaSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ films and their electrostrictive property

名大工¹, 東工大 MDX² ○^(M1)岩崎 航平¹, 吉野 正人¹, 長崎 正雅¹, 山田 智明^{1,2}

Nagoya Univ.¹, Tokyo Tech. MDX², ○^(M1)Kohei Iwasaki¹, Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹,
Tomoaki Yamada^{1,2}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

1. 緒言

MEMS 等に用いられる代表的な圧電材料の多くは鉛を含むため、鉛を含まない圧電材料の開発が進んでいる。近年、 In^{3+} 添加 BaZrO_3 をはじめとするいくつかのプロトン伝導性酸化物が、水蒸気が溶解することで大きな電歪効果を示すことが発見された^[1]。結晶中のプロトンの挙動と格子歪みの関係を調べるためには、結晶粒界がホッピングに与える影響や格子歪みの結晶方位依存性を調べることが不可欠である。しかし、これらを単結晶で調べた例はなく、大きな電歪効果のメカニズムの詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、粒界が少ないエピタキシャル膜を創成し、水蒸気溶解による格子歪みと電歪特性を測定することを目的とした。

2. 実験方法

$\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に下部電極として膜厚 30 nm の SrRuO_3 膜と膜厚 3.0 μm のプロトン伝導性酸化物 $\text{BaSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ (BSI) 膜をパルスレーザー堆積法で作製した。その後、水蒸気溶解処理と電子ビーム蒸着法による半径 100 μm の Pt 上部電極の作製を行った。 SrRuO_3 と BSI の構造評価には X 線回折法 (XRD) と反射高速電子線回折法 (RHEED) を、BSI の微細構造の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。上部電極内の BSI の格子定数を評価するために、コリメータで入射 X 線を絞って XRD $2\theta/\omega$ スキャンを行った。BSI の格子ひずみの電場応答については、BSI に静的な直流電場を印加しながら、XRD 測定を行った。

3. 結果及び考察

図 1 に BSI/ SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ における BSI $\{101\}$ 面および $\text{SrTiO}_3\{101\}$ 面の XRD ϕ スキャンの測定結果を示す。両者ともに 4 回対称のピークが確認されたことから、BSI は $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ 上に cube-on-cube でエピタキシャル成長したことが明らかになった。また、SEM による微構造観察から、BSI に明確な粒界がないことを確認した。図 2 に水蒸気溶解処理前後の XRD $2\theta/\omega$ スキャンの測定結果を示す。BSI 002 のピークは水蒸気溶解後に低角側にシフトし、水蒸気溶解によって格子にプロトンが取りこまれて格子定数が増加したことが示唆された。上部電極作製後に水蒸気溶解処理を行った試料と比較して、上部電極作製前に水蒸気溶解処理を行った試料の方が BSI の格子定数は大きく、プロトン濃度が高いことが示唆された。また、水蒸気溶解処理を行った試料に対して静的な電場を印加しながら $2\theta/\omega$ スキャンを行った結果、電場の方向によらず BSI の格子定数が減少し、負の電歪効果を示す可能性が示唆された。

4. 参考文献

[1] E. Makagon *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2104188 (2021).

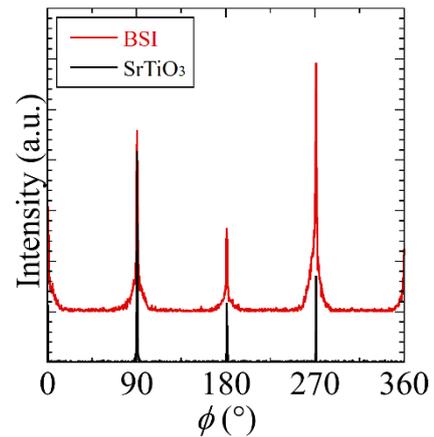


図 1 BSI/ SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ における $\{101\}$ 面の XRD ϕ スキャン。

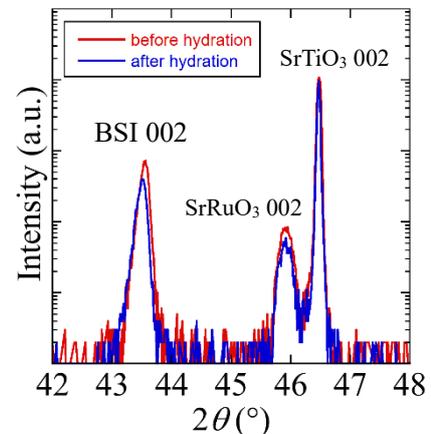


図 2 BSI/ SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ における水蒸気溶解処理前後の $2\theta/\omega$ スキャン。

ハフニウムが吸着したゲルマニウム表面と酸素分子の反応中に 同時進行する酸化・還元反応

Simultaneous progresses of oxidation and reduction during thermal oxygen molecules
exposure to hafnium adsorbed germanium (100) surface

愛媛大学・院理工¹ 原子力研究開発機構² ○(M1)本田優斗¹ 垣内拓大¹ 津田泰孝² 吉越章隆²
Ehime Univ.¹, JAEA², ○(M1) Yuto Honda¹, Takuhiro Kakiuchi¹, Yasutaka Tuda², Akitaka Yoshigoe¹

E-mail: m811016u@mails.cc.ehime-u.ac.jp

high- κ 材料を絶縁膜とした金属酸化物半導体トランジスタの開発では、ケイ素に代わる基板材料としてゲルマニウム (Ge) に注目が集まっている。しかし Ge 上に high- κ 材料である二酸化ハフニウムを製膜した場合、界面アモルファス層が部分的に結晶化を起し、デバイス性能を劣化させる [1]。本研究では Ge(100) 清浄表面上にハフニウム (Hf) を吸着させ、酸化進行中の表面界面の化学状態変化を放射光光電子分光法により観測し、酸化反応機構を考察した。

実験は SPring-8 の BL23SU で行った。試料は、超高真空槽内で Ge(100)-2×1 の清浄表面に対して電子線加熱法で発生させた Hf 蒸気を 2 ML (monolayer: 1 ML = 2.4 Å) 相当曝露して作製した。これに超高純度の酸素ガスを断続的に導入して反応させた。酸素を導入するたびに Ge 3d、Hf 4f、O 1s の内殻準位スペクトル (CLS) を測定し、Voigt 関数によるピークフィッティングで成分分離解析を行った。バックグラウンドの除去は Shirley 法で行った。

Ge 3d CLS より、Hf 曝露後には 2 つの生成物が存在することがわかった。2 つのピークは Ge バルクのピークより低結合エネルギー (BE) 側に現れたことから Hf と Ge の化合物 (HfGe) とし、CLS の深さ分解測定から界面成分と表面成分に帰属した。Fig.

は、酸化反応中における CLS の成分分離で現れた (a) 表面・界面の HfGe、Ge 酸化物、Ge 基板及び Hf 膜表面に偏析した Ge (Ge⁰)、

(b) Hf 酸化物 (Hfⁿ⁺, $n = 1, 2, 3, 4$) のピーク面積の酸素曝露量に対するプロットである。酸化過程は各成分の増減から 3 つの領域に分けられた。領域 I では、Fig. (a) の界面 HfGe の面積減少と Ge 酸化物の面積増加、Fig. (b) の Hf²⁺、Hf³⁺、Hf⁴⁺ の面積増加から、界面 HfGe の酸化が起きたと考えた。領域 II では Fig. (b) の Hf⁴⁺ の面積減少、Hf³⁺ と Hf²⁺ の面積増加から、Hf の還元が起こることがわかった。同時に Fig. (a) で Ge⁰ の面積が増減した。これは表面偏析 Ge 層の形成に由来すると考えられ、Hf 酸化物層中を拡散する Ge が Hf を還元したと考えられる。領域 III では Ge 酸化物の面積増加から、表面偏析 Ge の酸化が進行したと考えられた。

Reference [1] 鳥海 明 応用物理 **75** (12) 1457 (2006)

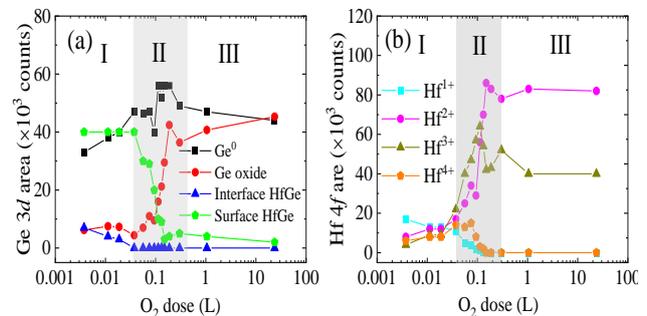


Fig. Peak-area plots as a function of oxygen dosages:

(a) Ge⁰, surface HfGe, interface HfGe and Ge oxide curves / (b) Hf¹⁺, Hf²⁺, Hf³⁺ and Hf⁴⁺ curves

パイロクロア型酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ における Y サイト空間の制御

Control of Y-site occupancy in pyrochlore-type oxide $Y_2Ti_2O_7$

名大工¹, JFCC², 東工大 MDX³ ^{○(M1C)}名田 遥香¹, 横手 俊哉¹, 吉野 正人¹,

長崎 正雅¹, 設楽 一希², 森分 博紀^{2,3}, 山田 智明^{1,3}

Nagoya Univ.¹, JFCC², Tokyo Tech. MDX³ ^{○(M1C)} Haruka Nada¹, Shunya Yokote¹,

Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹, Kazuki Shidara², Hiroki Moriwake^{2,3}, Tomoaki Yamada^{1,3}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

電気自動車などに使用される積層セラミックコンデンサ (MLCC) は温度によって静電容量が変化しないことが重要である。Bi や Pb を含む常誘電体パイロクロア酸化物のなかには、 $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$ をはじめとして誘電率が比較的に高くかつ温度安定な材料があることが知られており、その誘電特性は A サイトイオンの存在位置が広がりをもっていることに起因すると考えられている^[1]。しかし MLCC の製造や環境保全の観点からは Bi や Pb を含まない材料が望ましい。そこで本研究では、パイロクロア型酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ (YTO) の Y の一部を、イオン半径の小さな Sc や大きな La で置換することで Y サイトの空間制御を試みた。薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用い、YTO に Sc と La を共添加した $(Y_{1-x-y}Sc_xLa_y)_2Ti_2O_7$ を Pt/ Al_2O_3 (0001) 上にコンビナトリアル成膜することで、全組成領域を 1 つの薄膜上に形成した。その後、Pt 上部電極を電子ビーム蒸着法で作製した。構造評価には X 線回折法 (XRD)、電気特性評価には LCR メータを用いた。第一原理計算には VASP コードを使用し、全エネルギー計算および構造最適化計算を行なった。

図 1 に YTO/Pt/ Al_2O_3 (0001) の RHEED パターンを示す。YTO 薄膜は高い表面平滑性を有し、Pt/ Al_2O_3 (0001) 上に(111)エピタキシャル成長することが分かった。また第一原理計算から、YTO の Y の一部をイオン半径の小さな Sc で置換すると、Sc は複数の存在位置を有する可能性があることが分かった (図 2 参照)。一方で、Sc を添加することで格子定数が減少することから、Sc の濃度の増加に伴い Sc の存在位置の広がりが抑制される可能性がある。そこで、Y に比べて大きなイオン半径を有する La を Sc と共添加した構造について第一原理計算を行った。その結果、La の添加によって格子定数は増加し、Sc の存在位置の広がり目安となる周囲の酸素イオンの重心からのずれも大きくなる傾向があることが分かった。実際に $(Y_{1-x-y}Sc_xLa_y)_2Ti_2O_7$ 薄膜を作製して構造評価を行った結果、Sc と La を共添加した一部の組成でパイロクロア構造に起因する強い(111)ピークが観測され、共添加によってパイロクロア構造を維持したまま格子定数の増加が可能であることが分かった (図 3 参照)。これらの結果から、Sc と共に La を添加することで、Sc の濃度の増加に伴う存在位置の広がり抑制できる可能性があることが示された。

参考文献:

[1] A. Tagantsev *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032901 (2005).

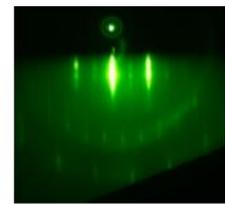


Fig.1. RHEED pattern of YTO/Pt/ Al_2O_3 (0001).

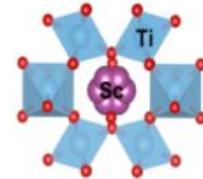


Fig.2. Stable positions of Sc substituting Y.

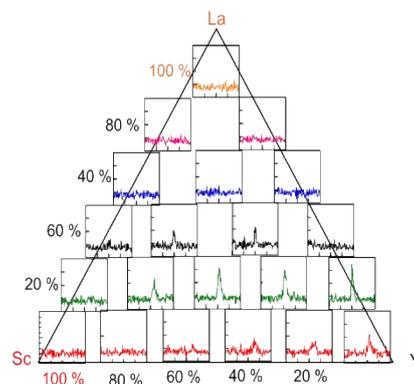


Fig.3. XRD $2\theta/\omega$ scans of $(Y_{1-x-y}Sc_xLa_y)_2Ti_2O_7$ films for 2θ in the range of 13° to 17° .

Growth and Characterization of Epitaxial Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film on Silicon Substrate

IIR, TokyoTech.¹, KISTEC², Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices

Collaborative Research Cluster, Tokyo Tech.³

◦Jie Chen¹, Kei Shigematsu^{1,2,3}, Masaki Azuma^{1,2,3}

E-mail: chen.j.bb@m.titech.ac.jp

Abstract

The Co-substituted bismuth ferrite thin films grown on perovskite substrates have demonstrated promise as a multiferroic material for nonvolatile magnetic memory devices with low power consumption [1-2]. For further device integration, it is essential to select a substrate compatible with silicon-CMOS processing. In this presentation, we will show our recent progress in growing epitaxial thin film of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BFCO) on the silicon substrate and the investigation of the crystal structure, ferroelectric and ferromagnetic domain structures, and magnetic properties of the thin film.

Experimental methods

BFCO thin films were prepared on (001)-oriented Si substrate with $\text{SrRuO}_3/\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ coated wafer (KRYSTAL Wafer, I-PEX Inc.) by using pulsed laser deposition with a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm). A pulsed laser was focused on stoichiometric target of BFCO with a fluence of 1.1 J/cm^2 and a repetition rate of 4 Hz. The substrate was kept at 660°C in an oxygen partial pressure of 15 Pa during the deposition. The crystal structure of the thin film was investigated by X-ray diffraction (XRD) measurements. Ferroelectric and ferromagnetic domains were observed by piezoresponse force microscope (PFM) and magnetic force microscope (MFM), respectively.

Results

The out-of-plane 2θ - ω XRD profile of BFCO thin film, compared with the profile of Si substrate, is shown in Figure 1 (a). The BFCO thin film exhibits $00h$ reflections of pseudocubic perovskite notation (denoted by “pc”) without any impurity phases. The reciprocal space maps (RSMs) around 203_{pc} and 113_{pc} are shown in Figure 1 (b), which is an indicative of a M_A phase of BFCO [3]. The smooth surface was obtained as shown in Figure 1 (c). The successful growth of M_A -phase BFCO thin film on the Si substrate provided us the opportunity to investigate ferroelectric and ferromagnetic domain structures of the thin film, the results of which will be presented.

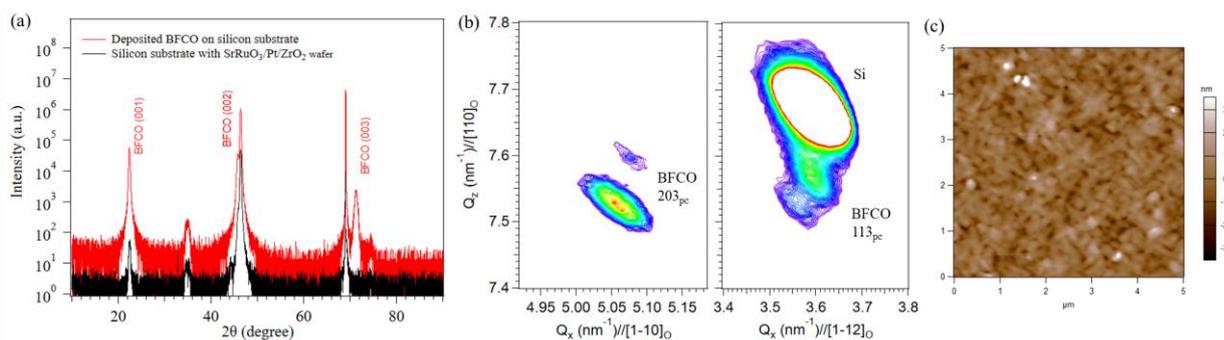


Figure 1 (a) The XRD 2θ - ω profile of the BFCO thin film and silicon substrate with $\text{SrRuO}_3/\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ wafer. (b) Reciprocal space maps of the BFCO thin film around 203_{pc} and 113_{pc} reflections of BFCO thin film [3]. (c) AFM image of BFCO thin film on Si substrate.

Reference

- [1] H. Hojo et al., *Adv. Mater.*, **30**, 1705665 (2018).
- [2] K. Shimizu et al., *Nano Lett.*, **19**, 1767 (2019).
- [3] H. M. Christen et al. *Phys. Rev. B* 83, 144107 (2011).

電子線描画 HSQ をマスクに用いた $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットの作製 (2)

Fabrication of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ nanodot array with electron-beam-lithographed HSQ mask (2)

東工大科学技術創成研究院¹, 東工大工学院², 東工大住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点³, KISTEC⁴

○(M1) 中山 創¹, 吉川 浩太¹, Lee Koomok¹, 角嶋 邦之^{2,3}, 星井 拓也^{2,3},

金子 智⁴, 安井 学⁴, 黒内 正仁⁴, 重松 圭^{1,3,4}, 東 正樹^{1,3,4}

IRR, Tokyo Tech.¹, School of Engineering, Tokyo Tech², Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices Collaborative Research Cluster, Tokyo Tech.³, KISTEC⁴

°Hajime Nakayama¹, Kota Yoshikawa¹, Koomok Lee¹, Kuniyuki Kakushima^{2,3}, Takuya Hoshii^{2,3}, Satoru Kaneko⁴, Manabu Yasui⁴, Masahito Kurouchi⁴, Kei Shigematsu^{1,3,4}, Masaki Azuma^{1,3,4}

E-mail: nakayama.h.ai@m.titech.ac.jp

【緒言】我々は次世代の低消費電力不揮発性メモリへの応用を目指し、室温で強誘電・弱強磁性を併せ持つ $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BFCO) を研究している。これまでにプローブ顕微鏡を用いた局所的な電場印加磁化反転の観測[1]や、陽極酸化アルミナのポーラス構造を利用した単一の強誘電・強磁性ドメインをもつ BFCO ナノドットの作製[2]を報告している。さらに、前回の講演では、水素シルセスキオキサン (HSQ) を用いた電子線描画プロセスを開発し、より形状が均一な、1 辺約 200 nm の BFCO ナノドットの合成を報告した[3]。本発表では、この 200 nm ナノドットでの電場印加による分極・磁気ドメインの変化の観察に加えて、BFCO ナノドットのさらなる微細化を試みた結果を報告する。

【実験方法】Nb:SrTiO₃ (100) 基板に HSQ をスピコートして、電子ビーム描画したのち、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液にて現像し、HSQ のマスクを得た。このマスク上に BFCO をパルスレーザー蒸着した後、溶液プロセスによりマスクを除去した。表面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM)・原子間力顕微鏡 (AFM)・圧電応答顕微鏡 (PFM)・磁気力顕微鏡 (MFM) を用いた。

【結果と考察】図 1 は、1 辺 200 nm の BFCO ナノドットの PFM ならびに MFM 像である。カンチレバーを介した電圧印加によって、分極反転による PFM のコントラスト変化と同時に MFM 像のコントラストも変化した。しかし、このドットは分極・磁気ドメインがともにマルチドメインであるため、磁気像の明瞭な反転は認められなかった。分極・磁気ドメインを単一化するためには、ナノドットのサイズを 100 nm 程度にする必要があるため[2]、この大きさのナノドットの電子線描画 HSQ プロセスでの作製を試みた。図 2(a) は得られた HSQ マスクの SEM 像である。暗い部分が HSQ に該当し、開孔部は一辺 150 nm 設計のところ、実際には 100–200 nm 程度であった。図 2(b,c) はこの BFCO ナノドットの AFM 形状像および高さプロファイルである。マスク孔の形状とサイズが合致したナノドットが見られ、その高さは約 30 nm と先行研究[2]に比べて増大させることに成功した。このドットの PFM・MFM 像は当日報告する。

【参考文献】 [1] K. Shimizu *et al.*, *Nano Lett.* **19**, 1033 (2019). [2] K. Ozawa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 20930 (2024). [3] 中山他、第 71 回応物春季学術講演会、23a-12H-9.

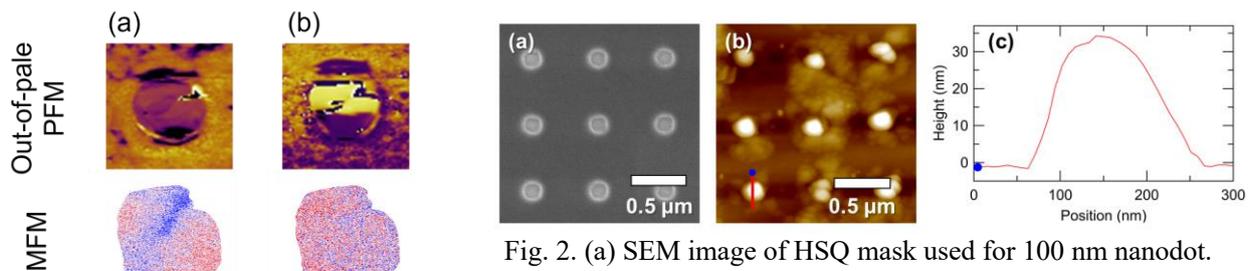


Fig. 2. (a) SEM image of HSQ mask used for 100 nm nanodot. (b) AFM topography of BFCO nanodot array, (c) Height profile of the red line.

Fig. 1. PFM and MFM images of (a) as-grown and (b) -10 V poled BFCO 200 nm nanodot.

YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相と組成の制御Control of the crystal phase and the composition of YbFe₂O₄ epitaxial thin films大阪公立大工¹, 嶋本 健人¹, 葉山 琢充¹, 市川 颯大¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹Osaka Metro. Univ.¹, K. Shimamoto¹, T. Hayama¹, S. Ichikawa¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail: fujim@omu.ac.jp

【はじめに】YbFe₂O₄は、結晶内で三角格子を構成する同数の Fe²⁺と Fe³⁺による電荷のフラストレーション状態に起因して、電荷・スピンの配列に秩序化が生じ、~330K 以下で電子強誘電性、~250K 程度でフェリ磁性が発現するマルチフェロイック物質である[1]。しかし、YbFe₂O₄相は強還元雰囲気下でのみ相形成する[2]ため、単相のバルク単結晶試料においても Fe の脱離による~10at%程度の Fe 欠損が生じる[3]。また、薄膜においては、YbFe₂O₄ エピタキシャル成長しているにも関わらず 35at%程度の Fe 欠損が生じることを報告している[4]。本報告では、PLD 成長過程における気相状態や Fe 過剰ターゲットの利用が YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相や金属組成におよぼす影響について報告する。

【実験方法と結果】成長基板に(111)YSZ 基板を用い、基板温度 800 °C、酸素導入無し (~1.0×10⁻⁷ Torr)で PLD を用いて製膜した。その際、1 個または 6 個の Yb-Fe-O 系ターゲットを用いて、Yb:Fe=1:2 となるよう制御した。PLD 成長条件による組成変化については、レーザー条件の変化に着目し、プラズマプルームの発光スペクトルの変化を発光分光分析を用いて評価した。結晶相の同定には XRD、薄膜金属組成は EPMA を用いて評価した。まず、成長時の基板直下におけるプルーム中の原子状活性種 Fe*, Yb*, O*の発光強度比 O*/(Fe*+Yb*)を横軸に、薄膜の成長レートを縦軸にとり、酸素活性種強度 O*が 1500cps 以下の様々なレーザー条件で作製した試料の結晶相を Fig.1(a)に示す。活性種強度比 O*/(Fe*+Yb*)が約 5 以下、成長レートが 0.008[nm/shots]以下のとき、準安定相である YbFe₂O₄ 相の優先的な成長が確認できる。しかしながら、活性種強度比や成長レートの増加に伴って、YbFe₂O₄相の成長が抑制され、3 価の Fe イオンのみを含む YbFeO₃ 相が成長することが明らかになった。次に、金属活性種強度比 Fe*/Yb*の増大に伴う薄膜金属組成比 Fe/Yb の変化を Fig.1(b)に示す。

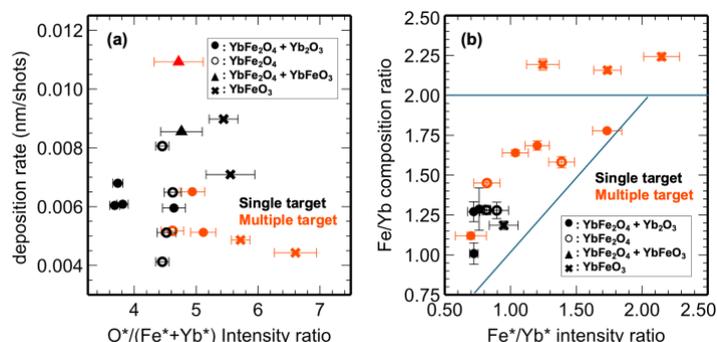


Fig. 1 The result of phase formation by changing O*/(Fe*+Yb*) intensity ratio and deposition rate (a), and Fe/Yb composition ratio of thin films by changing Fe*/Yb* intensity ratio, fabricated by both single and multiple target PLD method.

1 個のターゲットを用いて製膜した試料は、いずれも試料組成 Fe/Yb~1.3 程度である。一方、6 個のターゲットを用いて製膜した試料では、金属活性種強度比 Fe*/Yb*の増大に伴って薄膜金属組成比 Fe/Yb が増大し、Fe/Yb = ~1.8 程度の YbFe₂O₄ 薄膜を得た。既報のように、この組成域では、Fe の点欠陥が安定化していると考えられるが、これまでに化学量論組成の Fe/Yb~2.0 近傍の試料は得られていない[4]。当日は、Yb:Fe=1:2+ α となるようなターゲットを用いて製膜した結果も併せて報告し、Fe 欠損を抑制した YbFe₂O₄ 薄膜形成手法についてより詳細に議論する。

【参考文献】 [1] N. Ikeda, et al. Nature, 436, 1136 (2015), [2] N. Kimizuka et.al, Handbook of the Phys. And Chem. of Rare Earth, 13, chap.90, (1990), [3] K. Fujiwara et al. Trans. Mat. Res. Soc. Japan 41, 139 (2016), [4] K. Shimamoto et al., Jpn J. Appl. Phys., 59 SPPB07 (2020).