

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03431

研究課題名（和文）変調構造をもつ希土類鉄酸化物におけるフェイズンの実空間観察とその起源

研究課題名（英文）Origin and real-space observation of phasons in rare-earth iron oxides with modulated structures

研究代表者

浅香 透（Asaka, Toru）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：80525973

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：電荷秩序をもつ希土類鉄酸化物（ $\text{Yb}_2\text{Fe}_{307}$ ）の電子線誘起フェイズンを主に走査透過型電子顕微鏡法（STEM）を用いた実空間観察により理解し、その起因と励起機構を明らかにすることを目的として研究を行った。さらにフェイズンを介した物性制御の可能性を探求するために電子顕微鏡によるその場観察を行った。

観測されたフェイズンは電子線照射による電荷秩序の変化と相関することが示唆され、同様の電荷秩序を有する他の希土類鉄酸化物（ RFe_{204} 、Rは希土類元素）でも電子線誘起フェイズンが観測された。また、同化合物に対して、電場印加下での高分解能TEM観察を行い、同時にIV測定を行うことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質の結晶構造は通常、特定の対称性と周期で無限に連続するものであるが、中には基本周期とは異なる長周期の規則性が付け加わった構造がある。そのような構造を変調構造という。変調構造をもつ結晶では通常の結晶では現れることのないフェイズンという素励起が生じることが期待される。本研究では希土類と鉄の複合酸化物に対して電子線で誘起したフェイズンを観測し、その起因を主に電子顕微鏡を用いて調べた。その結果、電子線誘起フェイズンは個数の異なる鉄の規則的配列の変化によるものと考えられた。

研究成果の概要（英文）： This study aimed to understand the electron-beam-induced phasons in a charge-ordered rare-earth iron oxide ($\text{Yb}_2\text{Fe}_{307}$) through real-space observations mainly using scanning transmission electron microscopy (STEM) and to clarify their origin and excitation mechanism. Furthermore, in-situ observations were performed using an electron microscope to explore the possibility of controlling physical properties via phasons.

The observed phasons were suggested to be correlated with changes in charge order due to electron beam irradiation, and electron-beam-induced phasons were also observed in other rare-earth iron oxides (RFe_{204} , R is a rare-earth element) with similar charge order. In addition, in-situ high-resolution TEM observations were performed on the present compound under applied electric fields, and IV measurements were also successfully performed simultaneously.

研究分野：無機構造物性

キーワード：フェイズン 変調構造 電荷秩序 希土類鉄酸化物 透過型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

準結晶や変調構造、複合結晶などいわゆる非周期結晶はその高次元構造のために特有の自由度をもつ。例えば弾性的励起には通常のフォノン自由度の他にフェイゾン自由度が存在する。高次元空間でフェイゾンが 3 次元空間での構造や物性に影響を与える例は多数ある。たとえばフェイゾンは準結晶では準周期形成や成長に関係しているとされており、動的な電荷密度波(電荷秩序)をもつ銅酸化物高温超伝導体ではフェイゾンと電荷ゆらぎが密接に関係していることが示されてきている。

我々は静的な電荷秩序をもつ希土類鉄酸化物 $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (図 1)において電子線誘起フェイゾンと考えられる現象を観測した。走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) の高速繰り返し測定により、Yb 原子が動的に変位する様子が複数個所で観測された。本物質はおよそ 900 K の高温までインコメンシュレート変調構造をもち、それに応じた静的な横波型位置変調が存在する。観測された動的原子変位は、変調周期は一定のままに位相が変化したものであったことから、観測した現象はフェイゾンあるいはフェイゾンゆらぎであると推定した。静的電荷秩序をもつ系でのフェイゾンの動的挙動の観測はこれまで報告がなく、興味深い。しかしながらその起因や励起機構は未だ明らかにできていない。測定は室温で行われ、動的原子変位は突発的、間断的に生じることから単純な熱励起によるものである可能性は低いと考え、申請者は本系におけるフェイゾンは電子線により励起されたとの仮説を立てた。

以上の背景のもと静的電荷秩序系におけるフェイゾン励起の起因と発生機構および外場等により励起したフェイゾンの制御の可能性に着目した。

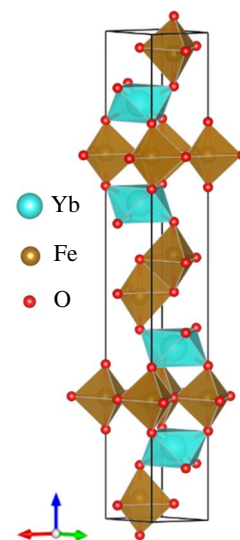


図 1 $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の結晶構造モデル。

2. 研究の目的

本研究ではインコメンシュレート変調構造を有する希土類鉄酸化物のフェイゾンを実空間観察することで理解し、その起因と励起機構を明らかにすることを目的とした。また、電子線および電場によるフェイゾン制御の可能性の探求を行った。目的を達成するため、「希土類鉄酸化物におけるフェイゾンの起源の解明」、「フェイゾンの制御」、「電場誘起フェイゾンの発生と電気特性のその場計測」の 3 つの研究課題を設定した。

ここで、フェイゾンの実空間観察は準結晶においてなされているが、電荷密度波系など電子系が変調構造と強く相関した系ではこれまでになされていない。また、本研究は相反的にフェイゾンを利用して電氣的な制御の可能性を拓こうとする挑戦的なものである。

3. 研究の方法

本研究には良質な単結晶が必要であるため、浮遊帯域溶融法により $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の単結晶を育成した。フェイゾンの発生は変調構造に本質的に関係する。 $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ における変調構造は陽イオンの不定比性と酸素欠損により影響を受けることが分かったため、単結晶の育成条件の検討を行い、良質な単結晶を得て、以下の研究を行った。

フェイゾンの起因と励起機構を明らかにするために、STEM と原子分解能電子エネルギー損失分光法によりその特徴を調べた。具体的には $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ に対して 1 フレーム当たり 0.5 秒以下で STEM の繰り返し測定 (以下、高速 STEM とよぶ) を加速電圧 (電子線のエネルギー)、電子線量および電子線滞在時間 (電流量・ドーズ量) を変化させて行った。また、フェイゾンの計測を収束電子回折を用いて行った。このとき電子線は 2 nm 以下に収束し、一点に集中させ、動的挙動を計測した。

他の系でのフェイゾン発生を検証するために、関連構造を有する YbFe_2O_4 の合成を行い、フェイゾンの発生を検証した。また、 YbFe_2O_4 の Yb サイトを他の希土類イオンで置換した EuFe_2O_4 と TmFe_2O_4 を合成し、上記方法でフェイゾンの計測を試みた。

電子線以外の外場誘起フェイゾンの発生可能性を検証するために、電場印加によるフェイゾン発生を試み、高速 STEM でその場観察を行った。具体的には走査トンネル顕微鏡 (STM) のチップを装備した電子顕微鏡特型試料ホルダーを用い、試料に電場を印加しながら高速 STEM 観察を行った。電場印加は STM チップを試料に接触させて行った。STEM 観察の間、プローブに流れる電流量を計測した。

4. 研究成果

フェイゾンの発生に関係すると考えられる格子欠陥と変調構造の関係について調査するため、 $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ の陽イオンサイトの不定比性を調査した結果、Yb は約 8% まで欠損しても結晶構造が保たれることが分かった。陽イオン組成が変化することで、Fe の価数が変化し、さらには変調

構造にも影響を与えることが分かった。また、過剰な酸素は $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系と同様、酸素イオンとして格子間にトポタクティックに収容されることが分かった。それにより結晶構造が変化するが、その詳細な構造解析は今後の課題である。また、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) についても陽イオン不定比性および酸素量不定比性の調査を行い、それぞれに明確な幅をもった組成範囲があり、本系の結晶構造の堅牢性が示唆された。不定比組成の化合物は、その変調波数ベクトルや秩序度に変化が見られた。これらの陽イオン不定比性や酸素量不定比性は Fe が混合原子価状態を持ちうることに関係しているが、同時に化学的な欠損や格子欠陥のない結晶を合成することが容易ではないことを示している。Tm Fe_2O_4 については化学量論組成に近い結晶試料を得て、単結晶 X 線回折と透過型電子顕微鏡 (TEM) 法により結晶構造解析を行った [1]。その結果、変調構造と Fe の電荷秩序が明確な相関をもち、本系の分極構造にも関係していることが分かった (図 2)。このことは長く本系について議論されてきた電荷秩序による電気分極について、結晶構造が関与していることを明らかにした点で重要である。また、TEM によりフェイズン挙動がもっとも明確に現れる希土類イオンの位置変調も電荷秩序に関係していることが明らかになり、フェイズンと電荷秩序の関係が示唆された。また、Yb $_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ についても単結晶 X 線回折による結晶構造解析を行ったところ、変調構造と電荷秩序が関係していることが分かった。以下のフェイズンの観測には定比組成の結晶、不定比組成の結晶の両方を使用した。

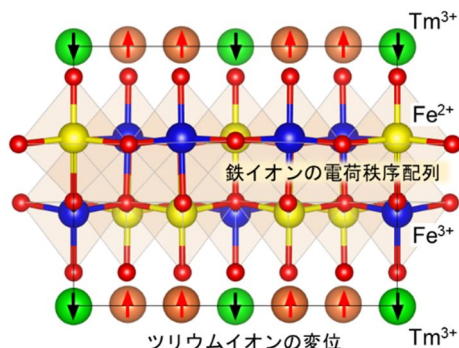


図 2 Tm Fe_2O_4 結晶において強誘電性と圧電性が現れる機構。

高速 STEM 法により定比組成の Yb $_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ を観察したところ、電子線誘起フェイズンと考えられる現象を観測した。本系のインコメンシュレート構造は、 a 軸方向への 3 倍の超構造と見なすこともできるコメンシュレート構造に整合滑りが周期的に導入されることにより生じていると考えられるが、スキャンを繰り返すと突発的に Yb 原子列が c 軸方向に微小変位する様子が観測された。この時、3 倍の超周期は保ったままであり、横波変調波の位相がずれたように見える。また、この位相ずれは c 軸方向にも相関をもつことが観測された。これは電子線が照射されていない領域の原子も変位していることを示唆している。また、結晶構造解析から得られた変調構造と電荷秩序の関係を考慮するとフェイズン発生時、電荷秩序の位相も変化していると考えられる。このことは電荷密度波 (CDW) 系における CDW スライディングとの類似性の点においても重要である。このような電子線誘起フェイズンは当初、電子線の加速電圧が 200 kV (つまり、電子線のエネルギーは 200 keV) のときに観測したが、加速電圧を 80 kV としても発生することが分かった。電子線誘起フェイズンは電子線のエネルギーがある閾値以上で発生すると推測したが、使用した電子顕微鏡は原子分解能 STEM について 200kV と 80kV でしか最適化されていないため、これを検証するに至らなかった。

電子線誘起フェイズンを収束電子回折によっても観測した。80 kV で加速した電子線を用いた収束電子回折により変調構造によるサテライト反射を観測したところ、反射位置は変化せずにディスク内部のパターンが動的に変化している様子が観察された。この時、基本構造による反射にパターンの変化はなく、変調構造のみが揺らいでいることが示唆された。収束電子回折での計測は STEM 法より高い時間分解能で行えることから、フェイズンの更なる研究に有効であることが示された。

Yb Fe_2O_4 と Eu Fe_2O_4 についても高速 STEM 法により原子分解能観察を行ったところ、フェイズン挙動を観測した。特に Yb Fe_2O_4 の定比組成の化合物では反極性構造を示唆する超格子反射が現れるが、数単位格子の局所で短時間、フェイズン発生により極性構造が現れることがあった。さらに数 10 nm の領域にわたって Yb イオンの変位による極性構造が観察されることもあり、本系において極性構造は反極性構造と近いエネルギーレベルであることが示唆された。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の構造や物性に関する文献において、いくつか異なる結果が報告されているが、わずかな組成ずれや合成条件の違いにより、構造の多様性が現れることと関係しているかもしれない。また、上記の構造解析の結果を考慮すると、イオン変位による極性構造と反極性構造の違いは電荷秩序パターンの違いということもできる。さらに、変調構造をフェイズンが凍結した状態であるとすると、極性構造と反極性構造はそれぞれ c 軸方向にみて隣の格子とフェイズンの位相が揃った状態であり、反極性構造は半周期、位相がずれた状態とみなすことができる。このことから、極性構造と反極性構造はエネルギー的に近いことが考えられる。Yb Fe_2O_4 と Eu Fe_2O_4 に対する収束電子回折実験からもフェイズン挙動が観測された。

電場印加によりフェイズンを発生させる試みでは、集束イオンビーム加工 (FIB) により、観察領域に確実に電場が印加されるように試料加工した。試料を TEM 試料メッシュに設置する側はタングステンデポジションによる電極とし、対向電極はタングステン製の STM チップとした。STM チップはピエゾ素子により微動させることができ、試料の任意の場所に電場を印加できる。このような試料配置で電場印加することで高分解能その場 TEM 観察が可能であったが、電場が大きくなると次第と観察が困難になることが分かった。一つには本系の電気抵抗率が低くなく、半導体的挙動により電流が流れることで、ジュール発熱が起き、試料の体積変化や試料ドリフト

が起きることによるものと考えられた。実際、TEM 観察と同時に行った IV 測定では低電圧時はオーミックな挙動を示した。また、電圧が高くなると過剰電流が流れる様子が観測された。この場合、試料は物理的に壊れてしまい、その後の観察、計測が不可能となった。また、IV 測定ではショットキーダイオードと類似の電流-電圧特性を示したことから、試料と電極の接合も問題になっている可能性がある。以上のようにこの試みは完全には成功しなかったが、以下の二つの改善点が明確になった。1) 試料の絶縁性を上げるため何らかの工夫をする。2) 試料と電極の接合を改良する。1) については Fe サイトを Mn で一部置換すると絶縁性が上昇するという報告があることから、これを試す価値がある。ただし Mn 置換の系でフェイゾンが発生するかは十分な検証が必要である。2) については対向電極を STM チップではなく、もう一方と同様のタンゲステンデポジションで形成することで解決する可能性が高い。しかしながら、この場合、任意の場所での電場印加はできなくなる。また、今回の実験では高分解能 TEM 観察はできたものの、高速 STEM 観察は困難であった。これについては、より高速な STEM 法の開発や、収差補正 TEM での実験などが期待される。

以上のように本研究では希土類鉄酸化物の誘起フェイゾンについて構造物性研究を行った。本研究の成果は他の電荷秩序や電荷密度波が格子と強く結合した系においても重要であり、今後の更なる研究が期待される。

【文献】

[1] S. Konishi, D. Urushihara, T. Hayakawa, K. Fukuda, T. Asaka, K. Ishii, N. Naoda, M. Okada, H. Akamatsu, H. Hojo, M. Azuma, and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **108**, 014105 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Sakai, D. Urushihara, T. Asaka, K. Fukuda, Z.J. Yang, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama	4. 巻 259
2. 論文標題 Octahedral Tilting and Modulation Structure in Perovskite-Related Compound La _{1/3} NbO ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi B	6. 最初と最後の頁 2100561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.202100561	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Konishi, D. Urushihara, T. Hayakawa, K. Fukuda, T. Asaka, K. Ishii, N. Naoda, M. Okada, H. Akamatsu, H. Hojo, M. Azuma, K. Tanaka	4. 巻 108
2. 論文標題 Confirmation of ferroelectricity, piezoelectricity, and crystal structure of the electronic dielectric $\langle \text{mml:math} \text{xmlns:mml="http://www.w3.org/1998/Math/MathML"} \rangle \langle \text{mml:mrow} \langle \text{mml:mi} \rangle \text{Tm} \langle \text{mml:mi} \rangle \langle \text{mml:msub} \langle \text{mml:mi} \rangle \text{F} \langle \text{mml:mi} \rangle \langle \text{mml:mn} \rangle 2 \langle \text{mml:mn} \rangle \langle \text{mml:msub} \langle \text{mml:msub} \langle \text{mml:mi} \rangle \text{mathvariant="normal"} \rangle 0 \langle \text{mml:mi} \rangle \langle \text{mml:mn} \rangle 4 \langle \text{mml:mn} \rangle \langle \text{mml:msub} \langle \text{mml:mrow} \rangle \langle \text{mml:math} \rangle$	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 14105
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.108.014105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Urushihara, C. Ando, M. Komabuchi, K. Fukuda, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, S. Kitou, N. Abe, T. Arima, T. Asaka	4. 巻 109
2. 論文標題 Structural phase transition and spin state in the perovskite cobalt oxides La _{1-x} Pr _x CoO ₃ (x = 0.30, 0.34)	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.109.024115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 坂部友香、漆原大典、浅香透、福田功一郎
2. 発表標題 希土類層状鉄酸化物ErFe ₂ O ₄ の不定比性と磁気物性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Skai, Daisuke Urushihara, Toru Asaka, Koichiro Fukuda, Zijian Yang, Naoto Tanibata, Hayami Takeda, Masanobu Nakayama
2. 発表標題 Investigation of modulation structure of A-site-deficient perovskite niobate La _{1/3} NbO ₃
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井勇祐、漆原大典、浅香透、福田功一郎、Zijian Yang、谷端直人、武田はやみ、中山将伸
2. 発表標題 Aサイト欠損系ペロブスカイトLa _{1/3} NbO ₃ の局所構造観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺 将伍、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 Yb ₂ Fe ₃ O ₇ の超空間群の検討と圧電性の観測
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂部 友香、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 希土類層状鉄酸化物 RFe ₂ O ₄ の不定比性と結晶構造および磁気特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Toru Asaka, Tatsuya Hayakawa, Daisuke Urushihara, Koichiro.Fukuda
2. 発表標題 Direct observation and quantitative structure analyses of modulated crystal structures in transition metal oxides
3. 学会等名 9th International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC09) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関