

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540379

研究課題名(和文) 六方晶希土類フェライト薄膜が示すマルチフェロ特性のSHG顕微鏡観察

研究課題名(英文) SHG studies of multi-ferroelectricity of hexagonal rare-earth ferrite thin films

研究代表者

上江洲 由晃 (Uesu, Yoshiaki)

早稲田大学・理工学術院・名誉教授

研究者番号：10063744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究のもとで次の3つの主要な成果をあげる事ができた。(1)PLD法でイッテルビウムフェライトのエピタキシャル薄膜を作成し、それがマルチフェロイック特性を示す事を初めて明らかにした。この結果はJ.Phys.Soc.Jpn.誌に掲載された(2012)。(2)PLD法で2価の錫を含むペロブスカイト酸化物を作成することに成功し、その強誘電特性をSHG顕微鏡、誘電率測定、TEM、ピエゾ走査顕微鏡で明らかにした。(3)非極性であるチタン酸カルシウムの強弾性ツイン境界が極性を示す事をSHG顕微鏡による3次元非破壊観察により初めて明らかにした。この結果はPhy.Rev.B誌に掲載された(2014)。

研究成果の概要(英文)：Under this research project, the following three results were attained. (1)The coexistence of ferroelectricity and magnetic order in epitaxial hexagonal YbFeO₃ thin films fabricated by the PLD method was experimentally found for the first time (published in J.Phys.Soc.Jpn. 2012) (2) Sn doped PbTiO₃ thin films were successfully synthesized using a newly developed PLD method with three different ceramic targets. It was revealed that the films is a mixed state of SnTiO₃, PbSnO₃, and PbTiO₃ and ferroelectrics with T_c of 277C. (3) The polar nature of twin boundaries (TBs) of inherently non-polar ferroelastic CaTiO₃ was examined by the confocal SHG microscope. Three-dimensional SHG images confirmed that both crystallographically prominent TB and non-prominent TB are SHG active and consequently polar. The point group symmetries of the TBs and directions of the electric polarization are determined from the anisotropy of SHG intensities (published in Phys.Rev.B 2014).

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：強誘電体 マルチフェロ物質 強弾性体 SHG顕微鏡 薄膜 希土類フェライト 錫ペロブスカイト酸化物 チタン酸カルシウム

1. 研究開始当初の背景

SHG は空間反転対称性の破れと時間反転対称性の破れを感度良く検出できる実験手段である。したがって前者に関係した強誘電性・強弾性、および後者がもたらす磁性秩序が共存するマルチフェロ物質を研究するのに最適な実験手段である。この2つの異なる対称性の破れを検出できる測定方法は他にない。マルチフェロドメインの SHG 観察は M.Fiebig のグループが Mn 酸化物を中心に精力的な研究を行ってきた (*Nature* **419**,818(2002), *ibid.* **430**,541(2004))。一方、申請者は早くから SHG が強誘電体の自発分極に非常に敏感な量であり、大きなダイナミックレンジで強誘電体の秩序変数である自発分極の変化を検出でき、また臨界指数を決定する感度の高い測定であることを指摘した (例えば *J.J.Appl.Phys.* **28**,453(1989), *J.Phys.Soc.Jpn.* **60**,2461(1991))。また Fiebig らの観察に先立って強誘電分域の 2 次元観察を SHG 顕微鏡で行った (*Appl.Phys.Lett.* **66**,2165(1995))。さらに従来不可能とされてきた強誘電体の 180° 分域構造を、SHG の干渉を用いれば観測可能であることを指摘し、疑似位相整合素子(QPM)の周期性反転分極構造 (PPD) の 2 次元観察に成功した (*J.Appl.Phys.* **81**,369(1997))。この SHG 顕微鏡を用いて水面上の極性色素分子の単分子膜の会合状態を観測した (*J.Chem.Phys.* **115**,1473(2001))。また反転分域の 3 次元観察を可能にする 4 位相干渉法を開発して、LiNbO₃ の電場のもとでのドメイン反転を観察した (*Ferroelectrics* **304**,99(2004))。最近、ドメインのより一般的な 3 次元観察を可能にするため、SHG 干渉顕微鏡を走査型に改良し、LiTaO₃-QPM 素子に書き込まれた周期 8 μm の PPD の SHG 断層写真をとることに成功した。この一連の研究で、ある強誘電結晶では試料内部のドメイン構造が明確に観察されるのに対し、他の強誘電結晶あるいは

同じ結晶でも異なる SHG テンソル成分を用いると内部からの SH 強度が非常に微弱になり、ドメイン境界のみが強調して観測されることが明らかになってきた。この原因について筆者らは、強くレーザービームを絞った場合に起こる共焦点系に特有の問題であることを突き止め、3D可視化の一般的な条件を求めた。このような SHG 干渉顕微鏡を用いた非破壊 3 次元観察は、まだ世界のどこでもなされていないユニークな研究方法である。しかしながら SHG 干渉顕微鏡をどのような極性物質に対しても適用できるようにするためには、解決しなければならないいくつかの問題が存在する。ひとつは先に述べた 3 次元観察を不可能にする条件があることである。これをわれわれは Δk 問題と名付けた。すなわち SH 波と基本波との間の波数のミスフィット Δk が正の場合には試料内部からの SH 強度が微弱になり、3 次元観察を難しくする。 Δk は試料の屈折率と基本波の波長できまるので、観察に使用する SHG テンソル成分の選択が必須条件である。Fiebig らのマルチフェロ結晶の SHG 観測は世界をリードしてきた優れた研究であるが、その空間分解能はサブミリしかない。さらにすべての観察は深さ方向の情報を積分した 2 次元で行っている。フェロイック物質のドメインの相互作用を十分議論するためには物足りず、空間分解能を向上させた 3 次元観察は必須であるというのが研究を始めた当時の背景である。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究は申請者らが開発してきた SHG 顕微鏡を薄膜のような薄い(厚さ数十~数百 nm)試料を観察できるように改良する。この顕微システムを用いて次の薄膜を PLD 法あるいはそれを拡張した方法で作成し、これら薄膜の強誘電性を明確にする。

(1) 六方晶希土類フェライ

h-YbFeO₃ 薄膜のマルチフェロ

イック特性

- (2) 2価のSnをAサイトに含むペロブスカイト酸化物薄膜の作成とその強誘電特性の確認

このほかに、

- (3) 強弾性体 CaTiO_3 バルク結晶のツイン境界が強誘電状態となっていることをSHG顕微鏡の非破壊3次元観察で明らかにする。

3. 研究の方法

薄膜作成は核混合と名付けたPLD法を用いる。 CaTiO_3 単結晶はフローティング法を用いて作成する。強誘電性はSHG顕微鏡を中心として、誘電率測定、X線回折、電顕、ピエゾプローブ顕微鏡、などを相補的に用いて評価する。今回の研究で用いたSHG顕微鏡の光学系をFig. 1に示す。

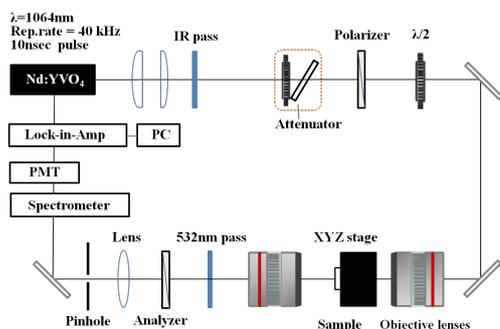


Fig.1 SHG顕微鏡の光学系

4. 研究成果

本研究のもとで次の3つの主要な成果をあげる事ができた。

- (1) YSZ(111)基板の上にPLD法で六方晶イットルビウムフェライト h-YbFeO_3 のエピタキシャル薄膜を作成し、それがマルチフェロイック特性を示す事を初めて明らかにした。この結果はJ. Phys. Soc. Jpn. 誌に掲載された(2012)。

作成した薄膜のX線回折プロファイルを図2に示す。この結果は作成した薄膜がエピタ

キシャルに成長していること、また対称性がhexagonalであることを示している。

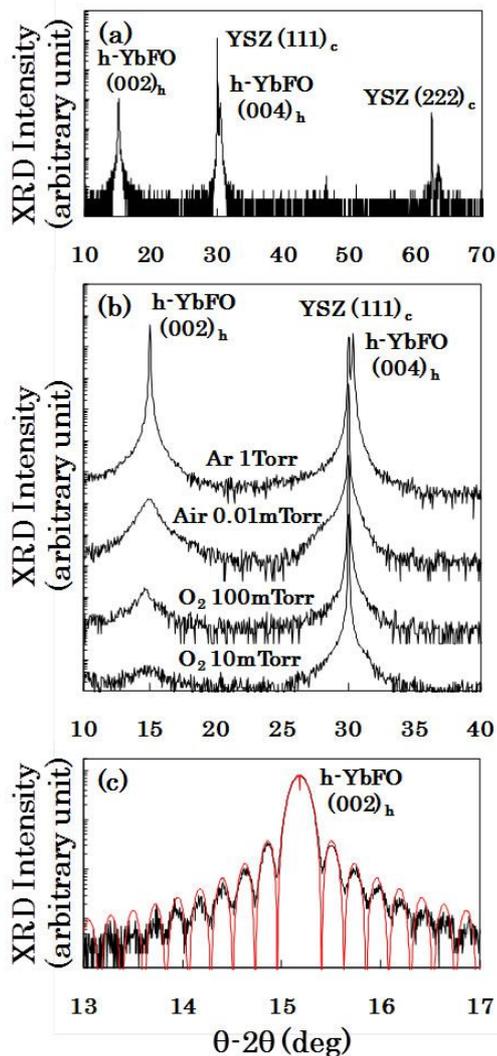


Fig. 2 h-YbFeO_3 の XRD 結果

Fig. 3 に h-YbFeO_3 の SHG 強度の温度依存性を示す。

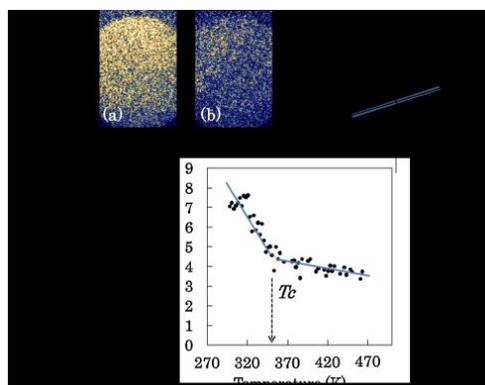


Fig. 3 h-YbFeO_3 の SHG 強度の温度依存性 この結果および誘電測定から、この薄膜が

350 K に強誘電相転移をもつことを明らかにした。

磁気特性はSQUIDを用いて測定された。Fig. 3 に示すような M-H 曲線が得られた。

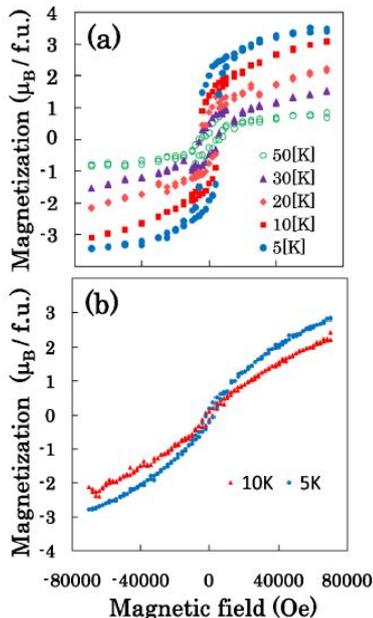


Fig. 3 h-YbFeO3 の M-H 曲線。

この結果を解析した結果、h-YbFeO3 は低温でフェリ磁性を示す事を明らかにした。すなわちこの薄膜は低温で強誘電性と磁気秩序を併せ持つマルチフェロイック物質である。

(2) PLD 法を改良した核混合成長法を用い、2 価の錫を含むペロブスカイト混合酸化物 SnTiO3/PbSnO3/PbTiO3 (SPTO) を作成することに成功し、その強誘電特性を SHG 顕微鏡、誘電率測定、TEM、ピエゾ走査顕微鏡で明らかにした。

2 価の Sn を A サイトにもつペロブスカイト酸化物 SnTiO3 は第 1 原理計算によって大きな圧電効果をもつことが予想されてきたが、実験的にそれを実現した研究は今までに存在しない。われわれは SnTiO3 を含む系を創成することを目指し、核混合と呼ぶ新しい合成法を開発して薄膜を作成した。Fig. 4 に STO(001) 基板上に成長させた SPTO 薄膜の

XRD プロファイルを示す。この結果は基板上に確かに SPTO 膜が作成されていることを示す。この薄膜の誘電率の温度依存性を Fig. 4 に、D-E 履歴曲線の温度依存性を Fig. 5 に示す。この結果と SHG の温度依存性より、SPTO 膜が 277 K に強誘電体相転移をもち、室温に置いて $P_s=35 \mu C/cm^2$ 、誘電率の実部が 1000 という大きな値をもつことを初めて明らかにした。

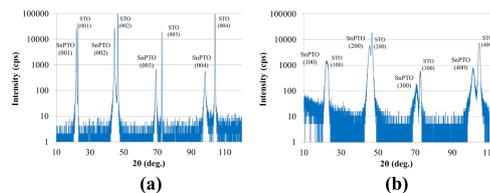


Fig. 4 SPTO 薄膜の XRD. (a) 基板に垂直方向のプロファイル、(b) 面内のプロファイル

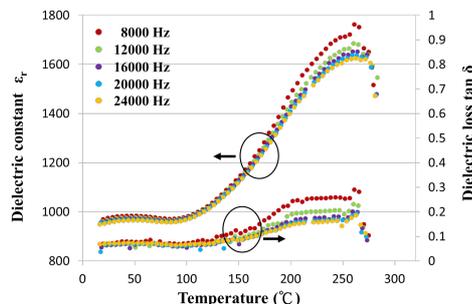


Fig. 5 SPTO 薄膜の誘電特性の温度依存性

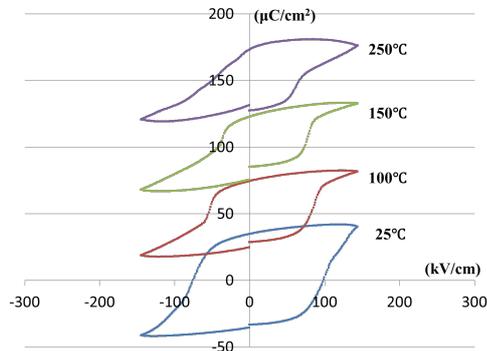


Fig. 6 SPTO 薄膜の D-E 履歴曲線

(3) 非極性であるチタン酸カルシウムの

強弾性ツイン境界が極性を示す事を SHG 顕微鏡による 3 次元非破壊観察により初めて明らかにした。この結果は *Phy. Rev. B* 誌に掲載された (2014)。

この 5 年間、フェロイック物質のドメイン境界でバルクとは異なるエキゾチックな物性や構造が発見され、ドメイン境界科学という新しい研究分野が形成されつつある。しかし日本ではまだそのような研究は全くなされていない。本研究では本質的に非極性物質である CaTiO₃(CTO) 単結晶のツイン境界が極性をもつことを SHG 顕微鏡による 3 次元観察で明らかにした。CTO は 2 1 種類のツイン境界をもつことが知られている。このうち 9 種類が結晶学的に簡単な指数で表される W 境界、1 2 種類が格子定数の大きさに依存する W' 境界である。SHG 顕微鏡は結晶内部のドメイン状態を観察できるので、境界のタイプを識別できる特徴をもつ。Fig.7 に観測結果の 1 つを示す。これにより CTO のツイン境界は W, W' とともに SHG 活性で極性をもつことを初めて明らかにした。さらに Fig.8 に示すように SHG 強度の異方性をマッピングすることにより、ツイン境界の対称性、分極の向きを決定した。

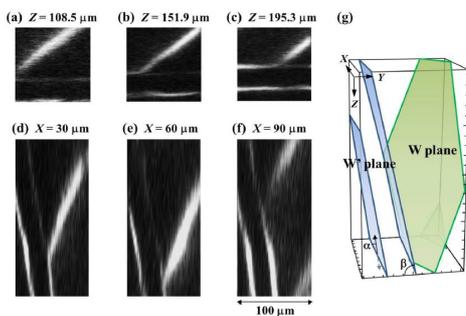


Fig. 7 CTO のツイン境界の SHG 顕微鏡像とその 3 次元構造

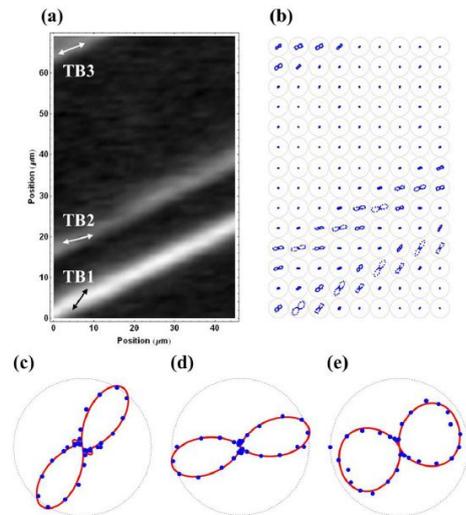


Fig.8 CTO のツイン境界の SHG 顕微鏡像とその異方性分布を極座標で表したダイアグラム

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) H. Yokota, H. Usami, R. Haumont, P. Hicher, J. Kaneshiro, E. K. H. Salje, and Y. Uesu, Direct evidence of polar nature of ferroelastic twin boundaries in CaTiO₃ obtained by second harmonic generation microscope, *Physical Review B* 89 (2014), 144109 (9pages)、査読あり。
- (2) A. Bartasyte, V. Plausinaitiene, A. Abrutis, S. Stanionyte, S. Margueron, P. Boulet, T. Kobata, Y. Uesu, and J. Gleize, Identification of LiNbO₃, LiNb₃O₈ and Li₃NbO₄ phases in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy, *Journal of Physics, Condensed Matter*, **25** (2013) 20590 (8 pages)、査読あり。
- (3) H. Iida, T. Koizumi, Y. Uesu, K. Kohn, N. Ikeda, S. Mori, R. Haumont, P.-E. Janolin, J.

- M. Kiat, M. Fukunaga, and Y. Noda, Ferroelectricity and Ferrimagnetism of Hexagonal YbFeO₃ Thin Films, Journal of Physical Society of Japan, **81** (2012), 024719(8 pages), 査読あり。
- (4) H. Yokota, J. Kaneshiro, Y. Uesu, Optical Second Harmonic Generation Microscopy as a Tool of Material Diagnosis (Invited Review paper), Physics Research International, **Vol. 2012**, Article ID 704634, 12 pages, DOI 10.1155/2012/704634 (2012), 査読あり
- (5) J. Fukatani, H. Yokota, Y. Uesu, M. Fukunaga, Y. Noda, Ferroelectricity and ferromagnetism of BaTiO₃/BaFeO₃ super-lattice thin films, Japanese Journal of Applied Physics, **51** (2012), 09LB01 (4 pages), 査読あり。
- (6) M. Suzuki, Y. Nishihara, Y. Uesu, J. Akedo, Polarization properties of bismuth strontium tantalate ceramic films deposited by aerosol deposition method, Japanese Journal of Applied Physics, **51** (2012), 09LA17 (4 pages), 査読あり。
- [学会発表](計9件)
- (1) Y. Uesu, Polar nature of twin boundaries of inherently non-polar ferroelastic CaTiO₃ evidenced by SHG microscope (招待講演) Electroceramics XIV, 2014年6月17日、ブカレスト、ルーマニア。
- (2) Y. Uesu, Sn-substituted perovskite oxide films – newly featured ferroelectrics - (招待講演), International Meeting of Ferroelectrics, 2013年9月3日、クラコフ、ポーランド
- (3) Y. Uesu, SHG microscope and its application to domain structure analyses of PZN/PT at the MPB, (招待講演), International WS on relaxors, 2013年7月5日、Ioffe Physico-Technical Institute, サンクトペテルスブルグ、ロシア
- (4) Y. Uesu, SHG microscope revisited (招待講演), 9th Korean-Japan Conference of Ferroelectricity, 2012年08月12日、蔚山、韓国
- (5) 上江洲由晃, 光第2高調波顕微鏡でドメインを観る(招待講演)、強誘電体応用会議、2012年5月24日(京都コープホテル)
- (6) 上江洲由晃, シンポジウム「分極反転が拓く光制御の未来」イントロダクトリートーク(招待講演)、応用物理学会春季講演会、2012年03月15日(早稲田大学)
- (7) 上江洲由晃, SHGを利用した分域構造解析(招待講演)、第67回日本物理学会年次大会、2012年03月25日(関西学院大学)
- (8) Y. Uesu, Ferroelectric (PbSnTi)O₃ thin films synthesized by nucleation-mixture depositions and their structural and dielectric properties, WS of fundamental physics of ferroelectricity, 2012年1月29日, Argonne National Laboratory, 米国
- (9) Y. Uesu, Ferroelectricity and ferrimagnetism of thin-film stabilized hexagonal YbFeO₃ (招待講演), 強誘電体応用国際会議 (ISAF2011) 2011年7月27日, カナダ、
- [図書](計1件)
- (1) 上江洲由晃, 「物性物理学ハンドブック」リラクサー、朝倉書店(11頁)
- [産業財産権]
- 出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)
- [その他]
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
上江洲由晃 (UESU, Yoshiaki)
早稲田大学・理工学術院・名誉教授
研究者番号: 10063744
- (2) 研究分担者 無し
- (3) 連携研究者 無し