三方位からの透過形電子顕微鏡観察と構造因子計算による BiFeO₃ エピタキシャル薄膜の結晶対称性の決定

ニューヨーク州立大学ビンハムトン ^ベ 斐 ^{インテ} 寅兌

東北大学工学研究科応用物理学科, フランス国立科学研究センター/タレス, パリ南大学 永沼 博

In-Tae BAE and Hiroshi NAGANUMA: Determination of Crystal Symmetry in Epitaxial BiFeO₃ Films using Transmission Electron Microscopy and Structural Calculation by Three Different Directions

Despite extensive studies on crystal structure of thin film BiFeO₃ (BFO) thin film, it remains debated primarily due to its structural complexity as well as stress effect from underlying substrates. We have examined comprehensive crystal structure analysis for BFO thin layer (30 nm) grown on SrTiO₃ (STO) substrate using cross-sectional transmission electron microscopy technique along three different zone axes. Nano-beam electron diffraction (NBED) patterns combined with structure factor (SF) calculations and high-resolution transmission electron microscopy images unambiguously reveal that BFO thin layer grows with rhombohedral structure that is identical to its bulk form. No evidence of monoclinic and/or tetragonal distortion is found. The rhombohedral BFO thin layer is found to grow onto STO by maintaining an epitaxial relationship in a manner that can minimize lattice mismatch at BFO/STO interface. Our current work clearly demonstrates that multiple-zone axes NBED combined with SF calculation is highly effective for precise crystal structure analysis of thin film BFO.

1. はじめに

BiFeO₃ (BFO) は強誘電性および反強磁性の秩序を兼ね備えたマルチフェロイクスの1つである.^{1),2)} BFOの強誘電性転移温度およびNéel温度は室温以上にあり, さらに電気磁気結合が室温以上で観測されてから, 多値メモリ, 低消費電力の電界駆動型不揮発性磁気メモリおよび超高感度磁気センサなどのスピントロニクスデバイスへの利用が期待されている. BFOの強誘電性に着目すると, 最初の測定は菱面体晶構造のバルクBFOで行われ, そのときの自発分極値は3.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった.³⁾ その後, (100)SrTiO₃ (STO) 基板上にエピタキシャル成長させた高品質BFO薄膜において60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高い自発分極が室温で報告された.⁴⁾ 第一原理計算によると, 正方晶BFOの自発分極値は150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 菱面体晶BFOは100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となることが報告⁵⁾されており, BFOの結晶対称性が自発分極に大きく影響することがわかる. 強誘電体トンネル接合デバイス⁶⁾などでは高い自発分極を有する正方晶構造のBFOをトンネル障壁材料として用いることが望ましい.⁷⁾ 電気磁気効果に着目すると, 結晶の対称性から菱面体晶BFOでは電気磁気効果は得られるが正方晶構造では現れない. 菱面体晶構造のBFOと強磁性層が界面を形成すると反強磁性交換結合が生じるため, BFO/強磁性二層膜ではBFOの反強磁性面の反転に伴い強磁

性層の磁化が変調もしくは反転することが報告されている.⁸⁾ 最近ではCoFe₂O₄のような結晶磁気異方性の高い ($K_1 = 3 \times 10^6 \text{ erg}/\text{cm}^3$) 材料でも室温で磁化反転が観測されており, 電界により磁化を書き換えデバイスへの応用が期待されている.⁹⁾ このようにBFOはデバイスの目的用途により結晶構造を制御する必要があることがわかる. これまでに, BFOエピタキシャル薄膜では基板との格子ミスフィットにより導入された応力, もしくは製膜条件・方法などのわずかな影響により, 単斜晶歪みを有するCube-on-Cube¹⁰⁾ および単斜晶歪みを有する菱面体晶¹¹⁾ ドメイン構造を有する単斜晶¹²⁾⁻¹⁴⁾ などさまざまな結晶構造がX線回折およびX線逆格子空間マッピングの解析により報告されてきた. BFOの構造解析にはさまざまな方法が挙げられるが, ここでは一般によく使われているX線回折および電子線回折の2つの方法を例に挙げ, 長所と短所について述べる. 通常のX線回折法を試料に加工する必要があるため簡便に利用できる点に特徴がある. しかし, エピタキシャル薄膜の場合は試料が基板と接しているため, 通常のX線回折測定では基板の回折情報が薄膜試料の回折情報に重畳して, 格子定数の近いヘテロエピタキシャル膜の構造解析を難しくすることがある. したがって, 膜厚を数nmまで極薄化したトンネル障壁の構造解析をX線回折測定で明らかにすることは困難である. 一方, 透過型電子顕微鏡は

電子を透過させる観察手法であり、試料のナノレベルの微小領域からの回折情報を得ることができる利点がある。つまり、電子を透過させる方向を積層断面とすることで数ナノメートルのトンネル障壁層であっても構造解析を行うことができる。しかし、試料を加工して数十ナノメートルまで薄片化するプロセスが加わるため、構造解析のための試料作製の準備に時間を要する。X線回折は逆空間の局所領域を高精度に測定することが容易なため、結晶構造の微妙な歪みに起因した構造の解析を行うことに適しているが、全体的な結晶構造を正確に評価するために必要な逆空間において広い領域の情報（特に面内方位）を得ることは容易ではない。X線回折（Cu-K α の場合： $\lambda = 0.1540$ nm）に比べて、200 kVの高電圧を用いた透過型電子顕微鏡（TEM）では電子ビームの波長（ $\lambda = 0.00251$ nm）が短いことから逆空間において Q （散乱ベクトル） $= 220 \text{ nm}^{-1}$ まで広い領域から情報を得ることができる。^{15), 16)} TEMは試料の観察方位を適切に決めることにより、すべての面内方位に関する逆空間での情報を得ることができる利点を有する。これまでに、TEMを用いたBFOの電子線回折測定に関するいくつか報告があるが、1つの結晶方位（ $[100]_{\text{sto}}$ ）のみ調べており、包括的にBFO薄膜の結晶対称性を議論するためには不十分であると考えられる。^{4), 17), 18)} これは、TEM観察用の試料作製に時間を要するため、これまで複数の方位で系統的に調べられてこなかったことが一因であると考えられる。以上の背景に踏まえて、本稿ではBFO薄膜の結晶対称性を詳細に調べるため、単結晶STO上にBFOをエピタキシャル成長させて3つの異なる方位から電子線回折測定を行い、構造因子計算との比較検討により包括的な構造解析を行った。¹⁹⁾

2. 実験方法

30 nm厚さのエピタキシャルBFO薄膜を（100）STO基板上に超高真空r.f.マグネトロンスパッタリング法により作製した。製膜前の到達真空度は 2×10^{-6} Pa以下であった。スパッタリングターゲットには2インチ径のBi_{0.9}Fe_{1.0}O_x焼結ターゲットを用い、不足する酸素を補うためアルゴンガスに酸素ガスを混合させたプロセスガスを用いた。BFOの結晶化のため製膜時の基板温度を550℃とした。断面観察用の試料作製には機械研磨とArイオンミリング法を用いた。Arイオンミリングのダメージを最小限にするためArイオンのエネルギーは4.0 kVから1.5 kVまで段階的に低下させながら加工を行った。断面TEM試料の観察には日本電子社製のJEM-2100Fを用いた。精度の高い結晶構造解析を行うため、STO基板を基準として3つの結晶方位からナノビーム電子回折（NBED）測定を行った。なお、電子線回折に用いた電子ビームの直径を10～20 nmとした。NBEDの精密な検出

のため従来のCCDカメラに比べ電子線ダメージに対し優れた耐性を有するGatanのOrius 833 CCDカメラを用いた。²⁰⁾

3. 実験結果

3.1 r.f.マグネトロンスパッタ法によるBiFeO₃エピタキシャル膜の作製

酸化物をスパッタリングにより作製するとき、製膜時の酸素ガス流量、投入電力、基板間距離などの製膜パラメータは膜質および組成比に影響する。ここでは、組成と表面平坦性に最も影響を与えた酸素ガス流量について述べる。²¹⁾ 図1は製膜時の酸素ガス流量に対する図1a BiとFeの組成比および図1b結晶構造を示す。酸素ガス圧を0.008～0.120 Paの間で変化させ、その後にアルゴンガスを加えて酸素ガスとアルゴンガスの全ガス圧を0.4 Paになるように調整した。アルゴンガスに対して酸素ガス流量比は0～50%の間で変化した。図1aからアルゴンガスのみで製膜したときはBiFeO₃の化学量論組成となっていることがわかる。酸素ガスを導入すると、いったん組成がずれ、酸素ガス流量を増加させると酸素ガス流量が7 cm³/min.のときBiFeO₃の化学量論組成となった。さらに酸素ガス流量を増加させると、BiとFeの組成比が大きくなっていくことがわかった。図1b

図1 (a) スパッタ製膜時の酸素ガス分圧に対するBiとFeの組成比、(b) 2 theta-XRDパターン。²⁰⁾ ((a) Bi and Fe compositional ratio and (b) 2 theta-XRD patterns as a function of oxygen gas pressure during the sputtering deposition.)

のX線回折プロファイルからアルゴンガスのみで製膜すると基板からの回折ピークしか観測されずに、ペロブスカイト相が形成していないことがわかった。酸素ガス流量比を7%以上とすると BiFeO_3 単相が形成したことがわかる。しかし、原子間力顕微鏡により表面粗さを観察したところ、酸素ガス流量比が17%のときは膜表面が粗くなっていた。²¹⁾これは、BiとFeの組成比が化学量論組成からずれたことによりX線回折では検出できない程度の異相の微粒子が表面に析出しているためと考えられる。以上に述べたように結晶構造、表面平坦性などを考慮すると、酸素ガス流量比が7%のとき平坦な表面を有する単相の BiFeO_3 膜が形成できていることがわかった。以下の構造解析実験では上記条件により作製したBFO膜を用いる。

3.2 [010] STO方位からのNBEDや構造因子計算結果

図2aは厚さが30 nmのBFO薄膜をSTO基板の[010]方位から観察した断面TEM像である。図2bはSTO基板から十分に離れたBFO薄膜の白丸の領域から得られたNBEDパターンである。BFO膜の回折スポットから精密な格子間隔を評価するために、STO基板（立方晶，空間群： $Pm\bar{3}m$ ， $a = 0.3901$ nm）からのNBEDパターンも同じ電子線照射条件により測定した（図2d）。なお、図2dの白い矢印で示した回折スポットは二重回折によるものである。²²⁾ 図2bと図2dのNBEDパターンから対称性や回折スポットの位置が類似していることがわかる。STO基板上に成長させた厚さ200 nmのBFOエピタキシャル膜を用いた構造解析では、NBEDパターンの面直方向（ $d_{\text{out-of-plane}}$ ）と面内方向（ $d_{\text{in-plane}}$ ）のスポットから格子定数の比を計算し、 $d_{\text{out-of-plane}}/d_{\text{in-plane}} = 1.016$ であることが報告されている。¹⁰⁾ さらに、この報告ではX線回折実験を行い、BFOに比べて格子定数が1.4%小さいSTOの影響によりBFOエピタキシャル膜は面内方向に圧縮されるとともに、 0.5° の単斜晶傾斜が加えられた正方晶構造のBFOであると述べている。¹⁰⁾ 最近では、格子定数がSTOに比べて小さく強い圧縮効果が期待できる LaAlO_3 （LAO）基板を用いたところ、LAO上のBFO薄膜は圧縮応力の影響から面直方向に伸びた巨大正方晶構造のBFOとなることが報告された。²³⁾ これは、BFOとLAOの間にある4.6%もの大きな面内格子ミスマッチに起因した圧縮応力によるものと考えられている。本研究のBFO試料についても $d_{\text{out-of-plane}}$ と $d_{\text{in-plane}}$ の比を測定することにより格子歪みを評価した（図1b）。図中の白い矢印で示した2つ回折斑点を用いて精密に測定してみたところ $d_{\text{out-of-plane}}/d_{\text{in-plane}} = 1.0$ となり面直と面内方位の格子歪みはほとんど存在しないことがわかった。図2dに示した歪みのないSTO基板からのNBEDパターンを基準として図2bのBFOの回折スポットを精密に校正し、これまでに報告されているすべてのBFOの結晶相：菱面体晶

図2 (a) [010]_{STO}晶帯軸のTEM明視野像, (b) BFO薄膜からのNBEDパターン, (d) STO基盤からのNBEDパターン. (b)と(d)に相当する構造因子の計算結果は(c)と(e)である.¹⁹⁾ (A cross-sectional BF TEM image of BFO layer from [010]_{STO} orientation with NBED patterns from the encircled areas of BFO layer (b) and STO substrate (d). SF calculations of the corresponding NBED patterns are shown in (c) and (e).)

（空間群： $R3c$ ， $a = 0.5678$ nm， $c = 1.3982$ nm），²⁴⁾ 単斜晶（空間群： $P2_1/m$ ， $a = 0.5615$ nm， $b = 0.7973$ nm， $c = 0.5647$ nm， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90.1^\circ$ ），²⁵⁾ 正方晶（空間群： $P4mm$ ， $a = 0.367$ nm， $c = 0.464$ nm），²⁶⁾ に対して構造因子（ F_{hkl} ）計算を行い比較検討した。なお、構造因子の計算にはkinematical近似を用いた：

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

ここで、 hkl は特定のBragg反射、 f_n は単位胞の中の (x_n, y_n, z_n) に存在する n 番目の原子の原子散乱因子である。構造因子計算に際しては上述したすべてのBFO結晶相にて、図2bと同等なNBEDパターンが現れる可能性のあるすべての晶帯軸に対して行った。その結果、図2cに示すように菱面体BFOの[241]の回折パターンが図2cと一致することが判明した。図2cに示す面直と面内方位に相当する $(20\bar{4})$ と $(2\bar{2}4)$ の面間隔の計算結

果はいずれも0.200 nmとなり、図2bの $d_{\text{out-of-plane}}/d_{\text{in-plane}} = 1.0$ とよく一致することがわかる。BFOとSTOのエピタキシャル関係を調べるために、STO基板の $[010]_{\text{STO}}$ のNBEDパターンも計算した(図2e)。その結果、BFOがSTO上に菱面体晶の結晶対称性を伴って成長する際、BFOとSTOの面直と面内方向の格子ミスフィットを最小限に抑える(<2.5%)のために、以下のようなエピタキシャル関係を保つと考えられる。

$$\begin{aligned} & [241] \text{ of BFO} // [010] \text{ of STO}; \\ & (204) \text{ of BFO} // (200) \text{ of STO} \end{aligned} \quad (1)$$

しかし、図2bと図2dのパターンではその対称性や回折スポットの距離などがきわめて類似しており、TEMの軸調整などに十分に注意をしないと回折パターンを擬立方晶などに見誤る可能性が十分にある。つまり、相同定の誤認を避けるためにはほかの方位についても検討して基板と回折パターンが明瞭に異なる方位を見つける必要がある。

3.3 $[011]_{\text{STO}}$ 方位からのNBEDや構造因子計算結果

NBEDパターンは三次元逆格子空間の二次元的な断片であることから、異なる結晶方位からのNBEDパターンを測定して $[010]_{\text{STO}}$ から得られたエピタキシャル関係の妥当性を確認する必要がある。図3aは $[011]_{\text{STO}}$ 晶帯軸から観察した断面TEM像である。図3bおよび図2dはBFOとSTOからのNBEDパターンである。先に述べたように図2bと図2dのパターンではその対称性や回折スポットの距離などがきわめて類似していたことに対して、図3bと図3dではNBEDパターンの対称性が明らかに異なるため、基板のNBEDパターンと重複して誤認することがほとんどない。図3bと図3dのNBEDパターンから精密な構造解析を行うために構造因子計算を行った結果、図3bは図3cで示したように菱面体晶のBFOの $[211]$ の回折パターンと一致することが明らかとなった。STO $[011]$ の構造因子計算結果は図3eに示している。図3bと図3dにて白い矢印で示した回折スポットは2重回折に起因する。¹⁸⁾ この計算結果から以下のエピタキシャル関係が得られた：

$$\begin{aligned} & [211] \text{ of BFO} // [011] \text{ of STO}; \\ & (102) \text{ of BFO} // (200) \text{ of STO} \end{aligned} \quad (2)$$

BFOとSTOの格子ミスフィットを面垂直と面内にてそれぞれ計算すると、2.5%と2.2%であることがわかった。この格子ミスフィットの値は上述した $[010]_{\text{STO}}$ から計算した値とほぼ同じであり、 $[011]_{\text{STO}}$ 方位からの電子線回折実験においてもBFOとSTOの界面でのミスフィットは最小限に抑えられていることがわかった。(1)と(2)のエピタキシャル関係から、 $[010]_{\text{STO}}$ と $[011]_{\text{STO}}$ と対応した $[241]_{\text{BFO}}$ と $[211]_{\text{BFO}}$ の角度は45°となっている必

図3 (a) $[011]_{\text{STO}}$ 晶帯軸のTEM明視野像、(b) BFO薄膜からのNBEDパターン、(d) STO基盤からのNBEDパターン。(b)と(d)に相当する構造因子の計算結果は(c)と(e)である。¹⁹⁾ (A cross-sectional BF TEM image of BFO layer from $[011]_{\text{STO}}$ orientation with NBED patterns from the encircled areas of BFO layer (b) and STO substrate (d). SF calculations of the corresponding NBED patterns are shown in (c) and (e).)

要がある。実際に計算すると、 $[241]_{\text{BFO}}$ と $[211]_{\text{BFO}}$ の角度は45.0°となっており、独自に計算したエピタキシャル方位には妥当性があることが証明された。

3.4 $[011]_{\text{STO}}$ 方位からの高分解能像とファストフーリエ変換 (FFT)

図4は図3aの1および2の四角の領域の高分解能TEM像とそのFFTパターンである。TEM観察のため図4aと図4bにて原子構造の違いは区別しにくい図4bのFFTパターンに比べて図4aのFFTパターンには、 $(11\bar{3})$ や $(2\bar{1}3)$ など、図3bのNBEDパターンで得られた菱面体晶に特有の回折スポットの存在が確認できる。以上の結果は、図3bで示した菱面体晶構造に特有の回折スポットはCCDカメラからの虚像や高次ラウエゾーンに起因するものではなく、BFOの構造に由来するものであることを意味している。 $[011]_{\text{STO}}$ 方位からのNBEDパターンおよび高分解能TEM像のFFTパターンの両方から菱

図4 (a) 図2aにてBFO薄膜の白い四角形1の部分からの高分解能像とそのFFTパターン, (b) 図2aにてSTO基盤の白い四角形2の部分からの高分解能像とそのFFTパターン.¹⁹⁾ ((a) HRTEM image of BFO layer denoted by rectangle 1 in Fig. 2a with corresponding FFT pattern as an inset; (b) HRTEM image of STO substrate denoted by rectangle 2 in Fig. 2a with corresponding FFT patterns as an inset.)

面体晶構造に特有のNBEDパターンが明瞭に, かつSTO基盤のNBEDパターンと重複することなく観測することができており, $[010]_{\text{STO}}$ に比べて $[011]_{\text{STO}}$ 方位のほうがBFOの菱面体構造の同定に優れていることが明らかとなった.

3.5 $[13\bar{1}]_{\text{STO}}$ 方位からのNBEDや構造因子計算結果

図5aと図5cに $[010]_{\text{STO}}$ の断面試料をTEM観察室の中で 25° 傾斜させて得られたBFOとSTOからのNBEDパターンを示す. 図5bと図5dは各々に対応した構造因子の計算結果である. 図5aは菱面体晶構造のBFOの $[441]$ 回折パターン, 図5cはSTOの $[13\bar{1}]$ 回折パターンと一致していることがわかる. $[010]_{\text{STO}}$ と $[13\bar{1}]_{\text{STO}}$ の間の角度は 25.2° である. 実際に測定すると $[241]_{\text{BFO}}$ と $[441]_{\text{BFO}}$ の角度は 25° であり計算結果と一致することがわかる. しかし, $[13\bar{1}]_{\text{STO}}$ 方位と $[010]_{\text{STO}}$ 方位の場合,

図5 $[010]_{\text{STO}}$ 晶帯軸から 25° 傾斜されてから得られた(a) BFO薄膜と(c) STO基盤からのNBEDパターン. (b)と(d)は各々に相当する構造因子の計算結果である.¹⁹⁾ (NBED patterns from BFO layer (a) and STO substrate (c) that are acquired $\sim 25^\circ$ away from $[010]_{\text{STO}}$ zone axis. The corresponding SF calculation is shown in (b) and (d).)

STO基盤とのNBEDパターンが似ているため, NBEDパターンの分離のために高精度の観察を行う必要がある. このように, 3方位で電子線回折実験を行って比較検討したところ, $[011]_{\text{STO}}$ 方位が最も明瞭に菱面体晶の構造を判別できることが明らかとなった. 1方位からの観測により擬立方晶との区別を判断する場合, $[011]_{\text{STO}}$ 方位からの断面観察が最も多くの情報を得られることがわかった.

3.6 エピタキシャル関係とその原子モデル

図6は $[010]_{\text{STO}}$ 方位[図2]と $[011]_{\text{STO}}$ 方位[図3]の構造解析を元にして得られたエピタキシャル関係を実空間での原子モデルで示した構造モデルである(BFOとSTOの界面が直線であるのは原子モデルを簡単にして視覚的に理解しやすくするためであり, 実際の界面の構造を正確に反映していない). $[010]_{\text{STO}}$ ($= [241]_{\text{BFO}}$) 方位からの原子配列である図6aから, BFOとSTOの面垂直や面内方位の格子面の間隔が類似していることが直感的に理解できる. 図6bは $[011]_{\text{STO}}$ ($= [211]_{\text{BFO}}$) 方位からの原子配列を観察しており, 同様に面垂直や面内方位の格子面の間隔が類似しているのがわかる. これらの結果は, BFO/STOの界面での格子歪みが最小限となっていることを視覚的に導くものである. 以上のことから, BFO薄膜はSTO基板上に成長する際, 界面での格子歪みを最小限に抑えて菱面体構造を保ちながらエピタキシャル関係をもって成長することがわかった.

図6 $[010]_{\text{STO}} (= [241]_{\text{BFO}})$ 晶帯軸(a)と $[011]_{\text{STO}} (= [211]_{\text{BFO}})$ 晶帯軸(b)から投影された場合, BFO/STOの界面での原子配列モデル.¹⁹⁾ (Atomistic models of BFO/STO interface when projected along $[010]_{\text{STO}} (= [241]_{\text{BFO}})$ orientation (a) and along $[011]_{\text{STO}} (= [211]_{\text{BFO}})$.)

4. おわりに

本研究では(100) STO基板上に超高真空スツパッタリングで成膜した膜厚30 nmのBFOエピタキシャル薄膜の結晶構造について, 3方位からのTEMの電子線回折および構造因子計算から包括的に調べた. 3方位から行った構造解析の結果はすべて一致しており, BFO薄膜はバルクの結晶構造と同じ菱面体晶構造を有し, 以下のエピタキシャル関係であることがわかった.

$$\begin{aligned} & [241] \text{ of BFO} // [010] \text{ of STO}; \\ & (20\bar{4}) \text{ of BFO} // (200) \text{ of STO (along } [010]_{\text{STO}}) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & [211] \text{ of BFO} // [011] \text{ of STO}; \\ & (10\bar{2}) \text{ of BFO} // (200) \text{ of STO (along } [011]_{\text{STO}}) \end{aligned} \quad (4)$$

BFOが菱面体晶構造を保ってSTO上に成長しているため, その界面では格子歪みが最小限($< 2.5\%$)に抑えられるように成長していた. また, 3方位の解析を比較したところ, $[010]_{\text{STO}}$ および $[13\bar{1}]_{\text{STO}}$ に比べて $[011]_{\text{STO}}$ 方位は菱面体晶構造に特有の回折パターンが明瞭に分離して現れていた. $[011]_{\text{STO}}$ 方位からの回折パターンと構造因子計算がBFO薄膜の構造解析やその結晶成長機構を調べるために有用であることを証明された. 現在, BFO極薄膜の構造解析, および収差補正TEM²⁷⁾によりさらに詳細なBFOの結晶構造と電子構造を調べる研究を行っている.

謝 辞

本研究の一部は, NY州立大学Binghamton校のSmall Scale Systems Integration and Packaging center (S³IP) を利用して行われた. また, 科研費基盤(B) (No.25600067), 科研費基盤(S) (No.24226001), NEDO若手の助成により行われた. (HN) 本論文の執筆および議論は若手研究者海外派遣プログラムの期間中に行われた.

文 献

- 1) G. A. Smolenskii and I. E. Chupis: *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
- 2) S. V. Kiselev, R. P. Ozerov and G. S. Zhdanov: *Sov. Phys. Dokl.* **7**, 742 (1963).
- 3) J. R. Teague, R. Gerson and W. J. James: *Sol. Stat. Comm.*, **8**, 1073 (1970).
- 4) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh: *Science* **299**, 1719 (2003).
- 5) C. Ederer and N. A. Spaldin: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 257601 (2005).
- 6) V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. E. -Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy and M. Bibes: *Nature* **460**, 81 (2009).
- 7) H. Yamada, V. Garcia, S. Fusil, S. Boyn, M. Marinova, Alexandre Gloter, S. Xavier, J. Grollier, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, M. Bibes and A. Barthélémy: *ACS Nano* **7**, 5385 (2013).
- 8) Y. -H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S. -J. Han, Q. He, N. Balke, C. -H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P. -L. Yang, A. F. -Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang and R. Ramesh: *Nature* **7**, 478 (2008).
- 9) K. Sone, H. Naganuma, M. Ito, T. Miyazaki, T. Nakajima and S. Okamura: *Sci. Rep.* **5**, 09348 (2015).
- 10) M. K. Singh, S. Ryu and H. M. Jang: *Phys. Rev. B* **72**, 132101 (2005).
- 11) J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin and D. Viehland: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5261 (2004).
- 12) G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane, J. Li, J. Wang and D. Viehland: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 182905 (2005).
- 13) G. Xu, J. Li and D. Viehland: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222901 (2006).
- 14) H. Liu, P. Yang, K. Yao and J. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **98**, 102902 (2011).
- 15) M. Ishimaru, I. -T. Bae, Y. Hirotsu, S. Matsumura and K. E. Sickafus: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 055502 (2002).
- 16) I. -T. Bae, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and K. E. Sickafus: *J. Appl. Phys.* **96**, 1451 (2004).

- 17) R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, F. Zavaliche, S. Y. Yang, R. Ramesh, Y. B. Chen, X. Q. Pan, X. Ke, M. S. Rzchowski and S. K. Streiffer: *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242904 (2006).
- 18) Y. B. Chen, M. B. Katz, X. Q. Pan, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek and C. B. Eom: *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072907 (2007).
- 19) In-Tae Bae and H. Naganuma: *Appl. Phys. Exp.* **8**, 031501 (2015).
- 20) <http://www.gatan.com/products/tem-imaging-spectroscopy/orius-cameras>
- 21) H. Naganuma, T. Ichinose, H. A. Begum, S. Sato, X. F. Han, T. Miyazaki, In-Tae Bae, M. Oogane and Y. Ando: *AIP Adv.* **4**, 087133 (2014).
- 22) D. B. Williams and C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy* (Plenum, New York, 1996), Chap. 18.
- 23) Y. H. Kim, A. Bhatnagar, E. Pippel, M. Alexe and D. Hesse: *J. Appl. Phys.* **115**, 043526 (2014).
- 24) A. Palewicz, R. Przenioslo, I. Sosnowska and A. W. Hewat: *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci.* **63**, 537 (2007).
- 25) R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel and B. Dkhil: *Phys. Rev. B* **78**, 134108 (2008).
- 26) D. Ricinchi, K. Y. Yun and M. Okuyama: *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, L97 (2006).
- 27) In-Tae Bae, H. Naganuma, T. Ichinose and K. Sato: *Phys. Rev. B*, **96**, 064115 (2016).

プロフィール

裴 寅兌 In-Tae BAE

ニューヨーク州立大学ビンハムトン

State University of New York at Binghamton

85 Murray Hill Road, Vestal, New York 13850, USA

e-mail: itbae@binghamton.edu

最終学歴：大阪大学工学研究科博士課程

専門分野：半導体薄膜結晶成長機構，透過型電子顕微鏡

現在の研究テーマ：マルチフェロイック薄膜にて結晶構造と物性の相関関係

趣味：テニス，オペラ鑑賞

永沼 博 Hiroshi NAGANUMA

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

〒980-0876 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-05

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University

6-6-05 Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579 Japan

UMP CNRS/Thales, パリ南大学

CNRS/Thales, Univ. Paris-Sud, Universite Paris-Saclay, 91767 Palaiseau, France

e-mail: naganumahiroshi1@gmail.com

最終学歴：大阪大学大学院博士課程

専門分野：マルチフェロイックス，スピントロニクス

現在の研究テーマ：二次元電子ガスのスピン電導

趣味：ホード，バイクなど