

機関番号：24506

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860069

研究課題名（和文） 高品質ビスマスフェライト系薄膜の作製と精密物性評価—圧電性・絶縁性向上に向けて—

研究課題名（英文） Preparation and characterization of high quality bismuth ferrite based thin films -for improvement of piezoelectric and insulating properties-

研究代表者

中嶋 誠二 (NAKASHIMA SEIJI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80552702

研究成果の概要（和文）：BiFeO<sub>3</sub>(BFO)薄膜の逆圧電特性の精密測定を電場印加時の結晶構造変形をその場観察することで実現した。また、高品質 BFO 薄膜の作成を目指し、新たにイオンビームスパッタによる作製を世界で初めて試み、室温でヒステリシスループの観察に成功した。さらに低酸素分圧で BFO 薄膜を作製することで、第一原理計算において優れた特性が期待されている巨大 *c/a* 比を有する BFO 相が得られることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Inverse piezoelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> (BFO) thin films have been precisely investigated by in-situ observation of crystal structural deformation under an electric field. Moreover, ion beam sputtering process has been employed for high quality BFO thin film deposition for the first time, and ferroelectric hysteresis loops have been successfully obtained at RT. Furthermore, large *c/a* ratio BFO phase which is expected excellent ferroelectric properties by the first-principle calculation has also obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	618,000	2,678,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：マルチフェロイック、強誘電性、圧電性、絶縁性、ビスマスフェライト、薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

欧州 RoHS 指令や WEEE 指令の環境保護に関する規制では、Pb を含む化合物の不使用が謳われているが、現在使われている Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)は代替物質がないことから適用を除外されている。この現状を受け、非鉛圧電体（強誘電体）材料の開発が急務である。BiFeO<sub>3</sub>(BFO)は 2003 年に薄膜において良好な強誘電性、圧電性を示すことが California 大 Ramesh 教授らにより報告され、また 2006 年には大阪大学奥山教授等によっ

て多結晶 BFO 薄膜が 80K において 152 $\mu$ C/cm<sup>2</sup> という巨大な残留分極値を示すことが明らかにされ、非鉛強誘電体材料として注目されている。しかし、PZT に比べると圧電性と絶縁性が低いことがデバイス応用に向けての最重要課題である。圧電性に関しては、例えば PZT と同様に菱面体晶系の BFO も斜方晶系の SmFeO<sub>3</sub>や正方晶系の BiCoO<sub>3</sub>との固溶体を作製し、その組成相境界において大きな圧電性を発現させる取り組みが東京工業大舟窪准教授等や Maryland 大

Takeuchi 教授等により行われている。既にこれらの固溶体薄膜の結晶構造の組成依存性や圧電性などが報告されているが、薄膜における圧電性の評価は難しく、物性の基礎データとしては必要不可欠な物質固有の真の圧電定数を得るには至っていない。また、絶縁性が低いことも強誘電性を電氣的に精密に評価する上で大きな妨げになっている。

## 2. 研究の目的

本研究では物性の精密評価に耐えうる高品質な BFO 薄膜の作製と BFO への元素置換を行い、得られた薄膜に対して格子変形に基づく真の圧電定数の精密測定を行う。さらに、強誘電性、リーク電流の膜微細構造との相関も詳しく調べる。これにより、圧電性・絶縁性の向上を試みるとともに材料・プロセス設計、デバイス応用の指針となる物性の基礎データを得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究は次のステップで行った。

(1) パルスレーザ堆積法 (PLD 法) 化学溶液法 (CSD) 法を用いて作製した BFO 薄膜の真の圧電性の評価を行うとともに、リーク電流と膜微細構造の関係を明らかにする。

(2) 新たなプロセスとしてイオンビームスパッタ法 (IBS 法) を導入し、高品質 BFO 薄膜の作製を試みる。またこれらの結果から固溶体を作製するエンドメンバを決定する。

(3) BFO をエンドメンバとする固溶体薄膜の作製を試み、その物性を明らかにする。

## 4. 研究成果

本研究の成果を上記研究方法のステップごとに詳述する。

(1) BFO 薄膜の真の圧電性の評価にはシンクロトロン放射光を用いた、電場印加下における時分割 X 線回折を 80K の低温において世界で始めて測定した。図 1 に示すように、BFO 薄膜キャパシタにニードルプローブを用いてパルス電圧を連続印加し、その電極のみに放射光 X 線を照射した。回折 X 線を印加パルスに同期して時分割積算し、その強度分布から BFO(001) 面の面間隔 ( $d_{001}$ ) を測定した。測定は高輝度光科学研究センター (JASRI/Spring-8) の BL13XU ビームラインで行った。

膜厚 350nm の多結晶 BFO 薄膜を PLD 法により Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に基板温度

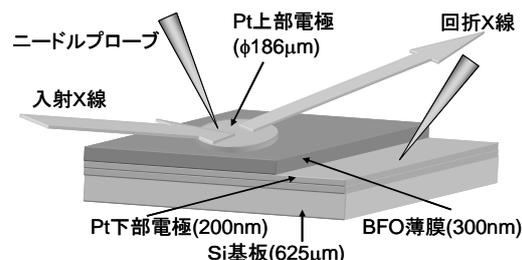


図 1 時分割 X 線回折測定の概略図

520°Cにて作製した。上部電極として Pt ドット (φ186μm) を RF スパッタにより作製した。図 2(a)に 80K にて測定した時分割グラフの横軸は時間、縦軸は 2θ 角、図中の濃淡が回折 X 線の強度を示している。単位は任意単位である。この結果から、BFO(001)面の面間隔は電圧を印加している 300nsec の間だけ広がっていることがわかり、逆圧電効果により結晶格子が変形していることが確認できる。またこの電界誘起歪の印加電圧依存性 (図 2(b)) の傾きから算出した圧電定数  $d_{33}$  は 20.2pm/V であり、80K における圧電定数を格子変位から初めて観察した。

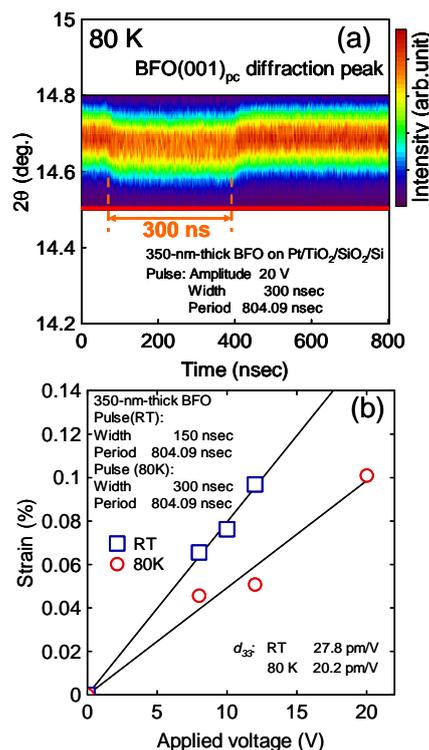


図 2 (a) 20V 電圧パルス印加時の時分割 X 線回折プロファイルおよび (b) 電界誘起歪の印加電圧依存性

リーク電流と膜微細構造の関係は電流検出方走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて測定した。その際膜微細構造の異なる PLD および CSD 法で Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に作製した多結晶 BFO 薄膜を用いた。これらの BFO

薄膜の表面原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図 3 に示す。PLD 法により作製した BFO 薄膜は平均グレインサイズ 490nm であり、比較的大きなグレインが成長しているのに対して、CSD 法で作製した BFO 薄膜は非常に小さなサイズの結晶が部分的に集まったロゼッタ構造を形成していることがわかる。

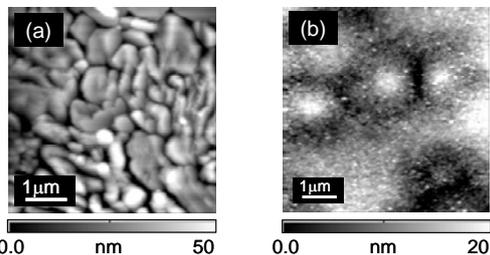


図 3. (a) PLD および (b) CSD 法で作製した多結晶 BFO 薄膜の表面 AFM 像

PLD および CSD にて作製した BFO 薄膜において、それぞれ -16V および -10V の直流電圧を下部電極側に印加しながら走査して得られた電流マッピングを図 4 に示す。これによれば、電流はグレインバウンダリで多く流れているものの、グレインの中心部でもあがれていることがわかる。これは BFO の結晶粒自体がある程度の導電性を有していることを示している。一方、CSD 法で作製した BFO 薄膜では、ロゼッタ構造の境界が電流パスになっていることがわかった。

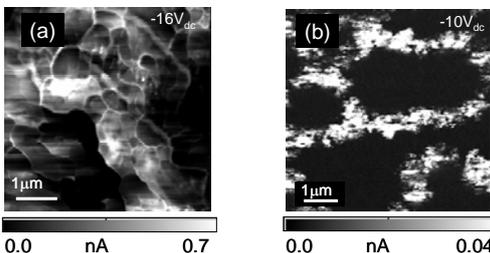


図 4. (a) PLD および (b) CSD 法で作製した多結晶 BFO 薄膜の電流マッピング

(2) (1)の結果を受けて、高品質な BFO 薄膜の作製をめざし、新たにイオンビームスパッタを用いた BFO 薄膜の作製に世界で初めて取り組んだ。イオンビームスパッタは、 $Ar^+$  イオンが高エネルギーでターゲットに入射するため、弾き出される被スパッタ粒子も高エネルギーを持つものが増える。このことから結晶膜の作製には適していると考えられる。本研究で用いたイオンビームスパッタ装置の概略図を図 5 に示す。本装置はイオンガンとターゲットを 2 基備えており、2 種類のターゲットを同時にスパッタできる構造となっているが、今回は 1 基のみ使用した。

BFO 薄膜は  $SrRuO_3/SrTiO_3(001)$  単結晶基板上に作製した。酸素分圧を 73mPa に固定し、さまざまな基板温度、Bi/Fe 組成のター

ゲットを用いて作製した薄膜の組成マッピングを図 6 に示す。基板温度 500°C、ターゲット Bi/Fe 比 0.9~1.05 で BFO 単相膜が得られることがわかった。

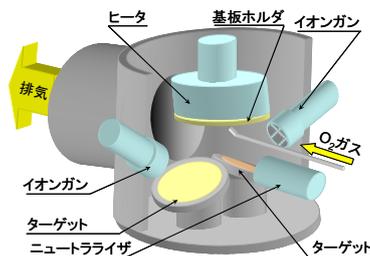


図 5. イオンビームスパッタ装置の概略図

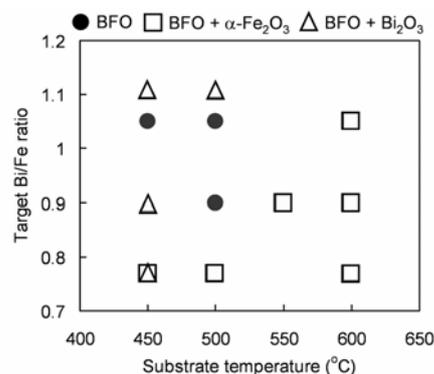


図 6. さまざまな基板温度、Bi/Fe 組成のターゲットを用いて作製した薄膜の組成マッピング

基板温度 500°C、ターゲット Bi/Fe 比 1.05 で作製した BFO 薄膜の D-E ヒステリシスループを図 7 に示す。室温においてもヒステリシスループが得られ、80K においては飽和したヒステリシス特性の観察に成功した。80K における残留分極値 ( $2P_r$ ) および抗電界 ( $2E_c$ ) はそれぞれ  $100\mu C/cm^2$  および  $1122kV/cm$  であった。

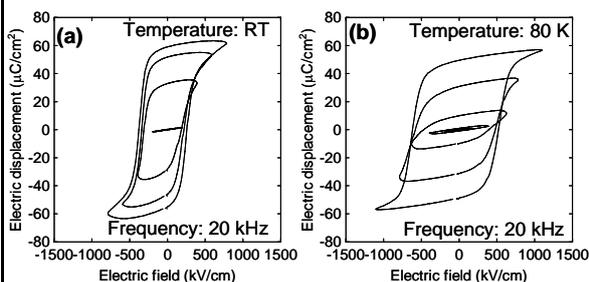


図 7. (a) 室温および (b) 80K にて測定した BFO 薄膜の D-E ヒステリシスループ

(3) 次に、酸素分圧を 44mPa に下げ、ターゲット Bi/Fe 比を 1.05 に固定し、基板温度を変化させて BFO 薄膜を作製した。得られた薄膜の X 線回折パターンを図 8 に示す。基板温度 410-460°C で巨大 c/a 比 BFO 相と考えられる回折ピークが得られており、菱面

体晶との混相膜となっている。この相は第一原理計算により  $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の大きな残留分極が示唆されている相であり、近年この相と通常の菱面体晶相との組成相境界(MPB)が Science 誌で報告され、大変注目されている相である。しかし、この相は通常、 $\text{SrTiO}_3$  よりも格子定数が小さい  $\text{LaAlO}_3$  や  $\text{YAlO}_3$  単結晶基板上で形成されることが報告されており、 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  基板上での報告例はなく、本研究で初めて明らかになった。さらに詳しく調べるために、基板温度  $410^\circ\text{C}$  で作成した

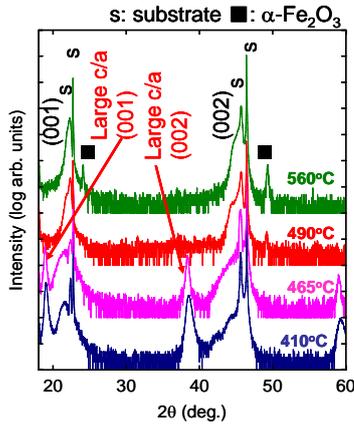


図 8. BFO 薄膜の X 線回折パターンの基板温度依存性 (酸素分圧 44mPa)

BFO 薄膜に対して、X 線回折の  $2\theta$ - $\psi$  マッピングを行った(図 9)。図 9 によれば、巨大  $c/a$  比 BFO の回折スポットは菱面体晶のそれと同じ消滅側で現れていることがわかる。また、BFO ( $h0h$ ) 回折スポットは  $\psi=45^\circ$  ではなく  $51^\circ$  付近にえられており、これは  $c$  軸が長いために(001)面と(101)面のなす角度が大きくなっているためである。

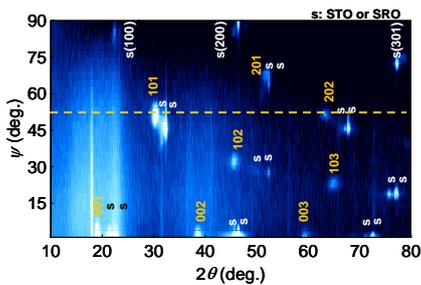


図 9. BFO 薄膜の広域  $2\theta$ - $\psi$  マッピング

さらに、格子定数を調べるために BFO(103) 回折スポット近傍の逆格子空間マッピングを測定した(図 10)。この回折点から算出した格子定数は  $a=0.381$ ,  $c=0.461$  nm ( $c/a=1.22$ ) であり、報告されている値に近い結果であった。次にこの強誘電性を調べるために、圧電応答顕微鏡により、ドメインスイッチング特性を測定した。図 11 によれば、赤線で示した領域に  $+25\text{V}$  印加することで分極の向きが反転しており、強誘電性を有していることが確認できた。

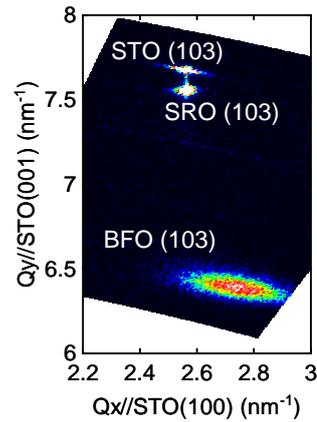


図 10. BFO(103)回折スポット近傍の逆格子空間マッピング

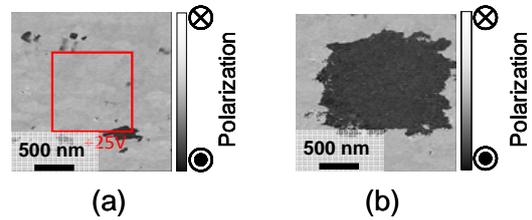


図 11. BFO 薄膜における(a)ドメイン反転前および(b)反転後の圧電応答顕微鏡位相像

さらに圧電特性を確認するために  $d_{33}$  圧電ヒステリシスループを測定した(図 12)。しかしながら、約  $20\text{pm}/\text{V}$  と小さな値であり、この理由は今現在不明である。今後さらに詳細を検討していく。

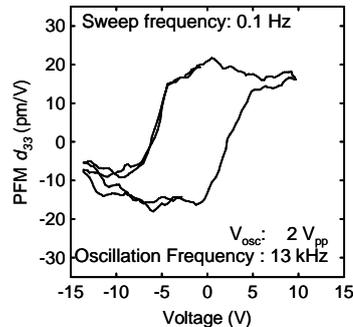


図 12. 圧電応答顕微鏡を用いて測定した巨大  $c/a$  比 BFO 薄膜の  $d_{33}$  ヒステリシスループ

## 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 3 件)

- ① S. Nakashima, H. Fujisawa, M. Shimizu, O. Sakata, T. Yamada, H. Funakubo, J. M. Park, T. Kanashima and M. Okuyama "X-ray Diffraction Study of Electric-field-

induced Strains in Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> Thin Films at Low Temperature Using Synchrotron Radiation”  
*J. Kor. Phys. Soc.* (accepted), 査読有

② S. Nakashima, Y. Tsujita, S. Kayahara, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu  
“Characterization of Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering”  
*Current Applied Physics* (2011). (in press), 査読有

③ S. Nakashima, Y. Tsujita, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama and M. Shimizu  
“Structural and Ferroelectric Properties of Large *c/a* Phase Bismuth Ferrite Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering”  
*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1292**, pp.1-6 (2011)., 査読有

[学会発表] (計 16 件)

①. 中嶋誠二, 住永寛幸, 辻田陽介, 藤沢浩訓, 朴正敏, 金島岳, 小舟正文, 奥山雅則, 清水勝  
平成 23 年(2011)春季第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 論文 No. 24a-BE-6. (予稿集掲載をもって発表とみなされた。)

②. 中嶋誠二, 辻田陽介, 藤沢浩訓, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則, 清水勝  
第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム, 講演予稿集 (2010 年 12 月 20 日-22 日, 横浜情報文化センター) G-P07

③. S. Nakashima, Y. Tsujita, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama and M. Shimizu  
Abs. of Mater. Res. Soc. 2010 Fall Meeting, (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov.29 - Dec.3, 2010) K3.4.

④. 辻田陽介, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則, 清水勝  
平成 22 年(2010)秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 (2010 年 9 月 14 日-17 日, 長崎大学), p.515, 論文 No.15p-NJ-7.

⑤. S. Nakashima, Y. Tsujita, H. Fujisawa, M. Shimizu, J. M. Park, and T. Kanashima, and M. Okuyama  
Abs. of the 17th Workshop on Oxide Electronics (Awaji Yume Butai, Japan,

Sep.19-22, 2010), B-59.

⑥. S. Nakashima, O. Sakata, J. M. Park, H. Fujisawa, T. Yamada, H. Funakubo, T. Kanashima, M. Okuyama, M. Shimizu,  
Abs. of Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08) (Himeji, Japan, Aug.3-6, 2010), O-05, p.15.

⑦. Y. Tsujita, S. Nakashima, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama and M. Shimizu  
Abs. of Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08) (Himeji, Japan, Aug.3-6, 2010), P2-119, p.117.

⑧. S. Nakashima, Y. Tsujita, S. Kayahara, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu  
Abs. of the 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-2010)(Jeju, Korea, Jun. 29 - Jul. 1, 2010), 1b-3-O2

⑨. M. Okuyama, S. Nakashima, M. Shimizu, O. Sakata, T. Kanashima and H. Funakubo,  
Abs. of 2010 Villa Conference on Complex Oxide Heterostructure, (June. 14-18, Santorini, Greece., 2010), Day-II-2:30 (INVITED)

⑩. 津田健治, 中嶋誠二, 朴正敏, 奥山雅則  
第 65 回日本物理学会年次大会予稿集 (2010 年 3 月 20 日-23 日, 岡山大学), 論文 No. 22pHS-7

⑪. 辻田陽介, 茅原智志, 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則, 清水勝  
平成 22(2010)年春季第 57 回応用物理学学会関係連合講演会講演予稿集 (2010 年 3 月 17 日-20 日, 東海大学), 論文 No. 17p-TR-5

⑫. 坂田修身, 山田智明, 安井伸太郎, 中嶋誠二, 清水勝, 舟窪浩  
第 23 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム予稿集 (2010 年 1 月 6 日-9 日, イーグレひめじ), 論文 No. 4B003.

⑬. 中嶋誠二, 藤沢浩訓, 清水勝, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則  
第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム講演予稿集 (2009 年 12 月 7 日-8 日, 横浜情

報文化センター) 論文 No. O-P17-G.

- ⑭. S. Nakashima, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu  
Abs. of Mater. Res. Soc. 2009 Fall Meeting, (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov.30 - Dec.4, 2009) F6.21
- ⑮. 中嶋 誠二、藤沢 浩訓、坂田 修身、金島 岳、舟窪 浩、奥山 雅則、清水 勝  
金沢大学先端材料・デバイス研究会, 講演番号 2, (2009年9月12日、金沢大学).
- ⑯. 中嶋誠二、藤澤浩訓、朴正敏、比企透雄、長副亮、金島岳、奥山雅則、清水勝  
平成 21(2009)年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, p.512, 論文 No. 10p-L-18. , (2009年9月8-11日、富山大学)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中嶋 誠二 (NAKASHIMA SEIJI)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80552702