

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：24506
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760290
 研究課題名（和文） ビスマスフェライトにおける新規ドメイン構造に起因する物性の解明
 研究課題名（英文） Investigation of new-domain-structure-induced functionalities in BiFeO₃ thin films.
 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）：本研究では、第一原理計算で $\sim 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の巨大分極が示唆されている、巨大正方晶歪 ($c/a=1.24$) を有する BiFeO₃ 薄膜に着目し、菱面体晶系 BFO 薄膜、およびこれらの混相薄膜の作製を試みた。SrRuO₃/SrTiO₃ 基板上でも巨大正方晶歪 BFO 相の生成を確認し、約 80° の角度をなす新規ドメイン構造の存在を確認した。また、LaAlO₃ 基板を用いて高品質巨大正方晶歪 BFO 薄膜の作製に成功し、光起電力効果も確認出来た。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on BiFeO₃ with giant c/a ratio which is attracted much attention because of its giant remanent polarization of $\sim 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ predicted by first-principles calculation. Rhombohedral BFO, giant c/a BFO and their mixed phase thin films have been prepared. The giant c/a BFO can be obtained on SrRuO₃/SrTiO₃ substrate, and 80° domain can be observed by TEM. The high quality giant c/a BFO films can be obtained on LaAlO₃ (001) substrate, and photovoltaic effect have been confirmed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

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、ドメイン構造、ビスマスフェライト、薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年、欧州 RoHS 指令や WEEE 指令に代表される環境保護に関する法規制の強化に伴い、チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃: PZT) に変わる非鉛圧電体材料の必要性が高まっている。ビスマスフェライト (BiFeO₃: BFO) は $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える大きな残留分極値が報告されており^{1), 2)}、PZT を凌ぐ低環境負荷の強誘電体材料として注目されている。³⁾⁻⁵⁾ 菱面体晶 BFO は非 180°ドメインとして 71°および 109°ドメインを有し、薄膜におけるドメイン構造の観察例は多い。^{6), 7)} 一方、近年バル

クの菱面体晶とは結晶系の異なる巨大正方晶歪 ($c/a=1.24$) を有する BFO 相が LaAlO₃ ($a=3.79 \text{ \AA}$) や (110)YAlO₃ ($a=3.69 \text{ \AA}$) といったバルク BFO の a 軸長 (3.96 \AA) に比べてかなり小さい格子定数を有する基板上で形成されることが報告されている⁸⁾。この $c/a=1.24$ という正方晶歪は代表的な正方晶の強誘電体である PbTiO₃ の 1.059 に比べても極めて大きな値であり、第一原理計算では $\sim 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の巨大分極が示唆される⁹⁾。このような大きな正方晶歪があると $a-c$ ドメインは 90° にはならず約 80° を成し、2009 年に Science 誌で報告された

巨大正方晶歪 BFO-菱面体晶 BFO 混相薄膜¹⁰⁾では、さらに菱面体晶 BFO の 71° ドメインおよび 109° との組み合わせによる新規ドメイン構造が形成されると考えられる。しかしながらこれらのドメイン構造はおろか、巨大正方晶歪 BFO 相単体の特性も実験的には殆ど解明されていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は菱面体晶 BFO 薄膜、巨大正方晶歪 BFO 薄膜およびそれらの混相薄膜を作製し、その結晶構造およびドメイン構造を詳細に調べ、ドメイン構造に起因する物性を明らかにすることである。また、巨大正方晶歪 BFO 相の生成メカニズムを解明する。

3. 研究の方法

本研究は以下に示すステップで行った。

①. 菱面体晶 BFO 薄膜のドメイン構造制御

まず基準となる菱面体晶系 BFO 薄膜の作製とそのドメイン構造を評価した。イオンビームスパッタリングプロセスを用い、SrRuO₃ (SRO) (50 nm)/ SrTiO₃ (STO) (001)基板上に 300 nm のエピタキシャル BFO 薄膜を作製した。STO 基板は $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向へ 4° 微傾斜した基板も用い、強誘電性、ドメイン構造の違いを評価した。

②. SRO/STO 基板上へ作製した菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜のドメイン構造評価

イオンビームスパッタリングを用いて SRO/STO 基板上へ菱面体晶 BFO - 巨大正方晶歪 BFO 混相膜を作製し、その微細構造およびドメイン構造を透過電子顕微鏡 (TEM) により詳細評価した。

③. LaAlO₃ 基板上へ作製した菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜のドメイン構造評価

スパッタリングを用いて LaAlO₃(LAO) (001)基板上へ膜厚 25 nm の BFO 薄膜を作製することで歪誘起により巨大正方晶歪 BFO 薄膜を作製し、その結晶構造を評価した。また膜厚を ~ 200 nm の範囲で変化させることで格子緩和により菱面体晶 BFO との混相薄膜を作製し、そのドメイン構造を観察した。

④. BFO 薄膜における光起電力効果の評価

作製した BFO 薄膜のドメイン構造が光起電力効果に与える影響を評価した。

4. 研究成果

①. 菱面体晶 BFO 薄膜のドメイン構造制御

STO(001)および $\langle 110 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 方向へ 4° 傾斜した STO(001)基板上へ基板温度 612°C にて作製した膜厚 300 nm の BFO 薄膜の表面 AFM 像を図 1(a)~1(c)示す。得られた薄膜はいずれも平坦であるが、傾斜基板を用いた場合、傾斜方向へ沿ってステップアンドテラス構造を有していることが分かる。これらのドメイン構造を評価するために面外および面内の圧電応答顕微鏡(PFM)像を観察した(図 2(a)~2(f))。STO(001)基板上ではランダムなドメイン構造を有していることがわかる。一方、 $\langle 100 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO 基板上ではストライプ構造をもつドメイン構造であり、 $\langle 110 \rangle$ 方向へ 4° 傾斜した STO 基板上では単一ドメイン BFO 薄膜が得られた。このようにスパッタリングプロセスを用いても基板の傾斜方向によりドメイン構造制御が可能であることがわかった。

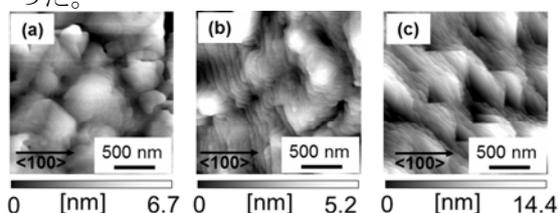


図 1 (a) STO (001), (b) $\langle 100 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO (001) および(c) $\langle 110 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO (001)基板上へ作製した BFO 薄膜の表面 AFM 像

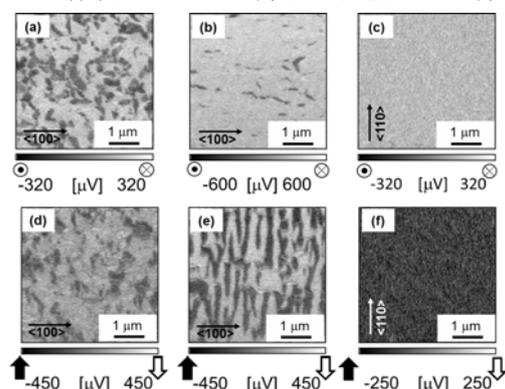


図 2 (a), (d) STO (001), (b), (e) $\langle 100 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO (001) および(c), (f) $\langle 110 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO (001)基板上へ作製した BFO 薄膜の PFM 像。(a), (b), (c)は面外、(d), (e), (f)は面内 PFM 像、

次にこれらの BFO 薄膜の室温における $D-E$ ヒステリシス特性を図 3(a)~3(c)に示す。STO(001)基板上ではリーク電流成分を含んだ丸い特性が得られているのに対し、傾斜基板上の BFO 薄膜では完全に飽和したヒステリシス特性の観察に成功した。

BFO 薄膜は室温でヒステリシス特性を示す高品質膜の作製が難しいことで知られており、さらにスパッタリングによる高品質膜の作製が困難であることが知られており、本研究で初めて成功した。単一ドメイン BFO 薄膜における残留分極値 ($2P_r$) および抗電界 ($2E_c$) はそれぞれ $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ および $340 \text{ kV}/\text{cm}$ であった。またこれらの結果はドメイン壁が導電性を有していることを示唆しており、既に報告されている AFM を用いた実験結果を支持するものである。

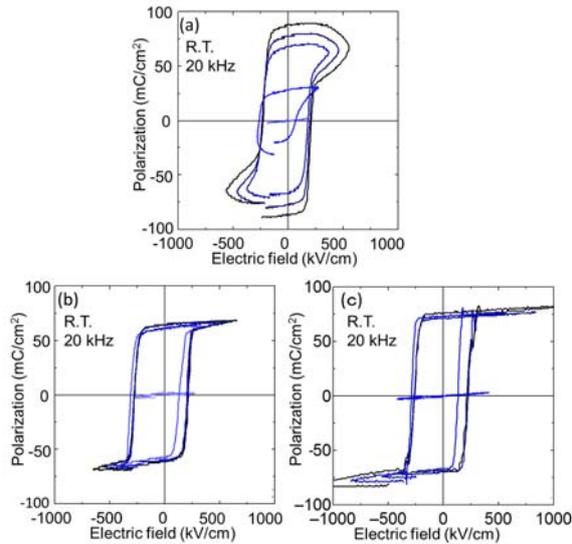


図 3 (a) STO (001), (b) $\langle 100 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO (001) および (c) $\langle 110 \rangle$ 方向に 4° 傾斜した STO (001) 基板上へ作製した BFO 薄膜の D - E ヒステリシス特性

②. SRO/STO 基板上へ作製した菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜のドメイン構造評価

我々は既に基板温度 410°C 酸素分圧 44 mPa において SRO/STO 基板上へ BFO 薄膜を作製することで菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜の作製に成功している。この混相膜の微細構造およびドメイン構造を調べるために透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察を行った。図 4(a) に低倍の STEM 像を、図 4(b) および 4(c) は図 4(a) 中の Line1 および Line2 に沿って測定した EDS ラインプロファイルを示す。これによると Line1 上では BFO そうにおいてほぼ Bi/Fe 比は一定に保たれており、若干 Bi が欠損しているものの、大きな組成ずれはみられなかった。また、Line2 上では一部 Bi 欠損の箇所があり、膜内で Fe 過剰の相が分布していることを示している。また、SRO および STO 層からの拡散はなく界面は急峻に変化していることがわかる。図 5 は膜

中央部分の高分解 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) 像である、明らかに c 軸が長い巨大正方晶歪の構造が見られ、X 線回折の結果と一致している。

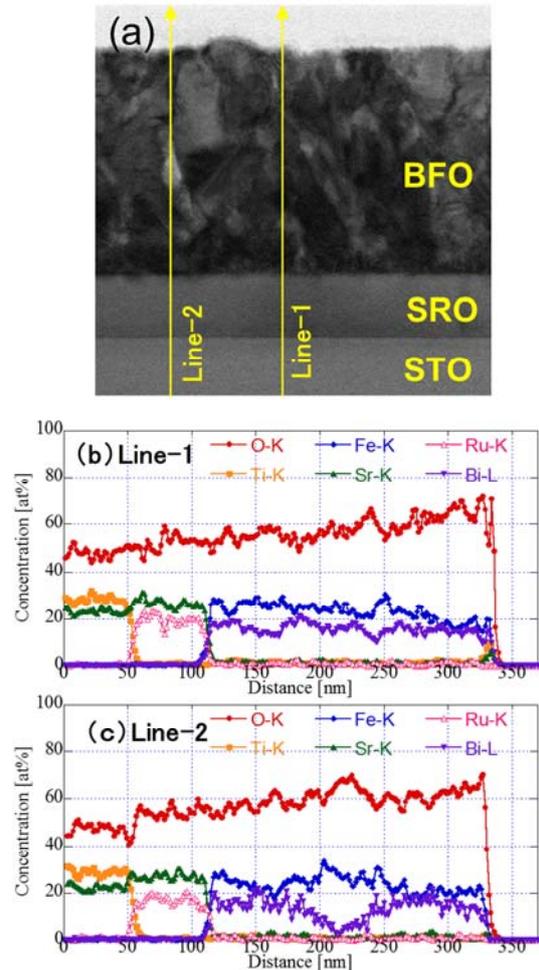


図 4 菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜の (a) 低倍の断面 STEM 像 (b) (a) の line1 における EDS ラインプロファイル、および (c) (a) の line2 における EDS ラインプロファイル

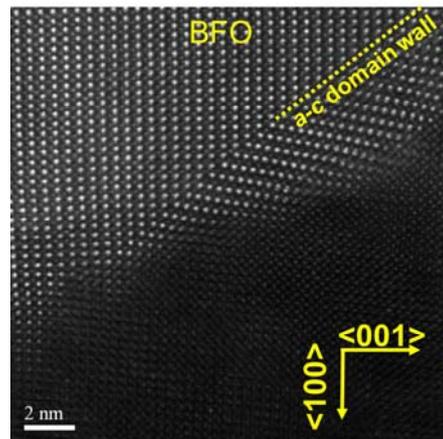


図 5 菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜の膜中央付近における高分解暗視野 HAADF-STEM 像

また、ドメイン壁が観察され、このドメインは *a-c* ドメインであるが、*c/a* 比が 1.23 と大きいため約 80° の角度をなしている。このようなドメイン構造は菱面体晶系 BFO 相では確認できない新規なドメイン構造である。

③. LaAlO₃ 基板上へ作製した菱面体晶系 BFO-巨大正方晶歪 BFO 混相膜のドメイン構造評価

前項 SRO/STO 基板上へは 410°C という極めて低温かつ 44 mPa という低酸素分圧でのみ巨大正方晶歪 BFO 相が形成され、結晶性の良好な薄膜が得られなかった。そこで、格子定数 *a* が 3.790 Å と STO の 3.905 Å と比べて小さい LAO(001) 基板上へ BFO 薄膜を作製し、歪誘起により巨大正方晶歪 BFO 薄膜の作製を試みた。成膜プロセスはスパッタリングを用い、基板温度 650°C において膜厚 5 nm ~ 300 nm の BFO 薄膜を作製した。図 6 に得られた薄膜の XRD θ -2 θ プロファイルを示す。膜厚 63 nm 以上で菱面体晶系 BFO (R-BFO) の回折ピークが観察された。これは格子緩和によるものであると考えられる。膜厚 25 nm の巨大正方晶歪 BFO (T-BFO) における T-BFO (001) ピーク近傍の拡大図を図 7 に示す。T-BFO (001) 回折ピーク近傍に BFO/LAO 界面からの散乱に起因する干渉ピークが観察され、極めて高品質な薄膜であることが確認できた。図 8 に各膜厚の BFO 薄膜の表面 AFM 像を示す。巨大正方晶歪 BFO 単相膜が得られている 38 nm 以下では LAO 基板の

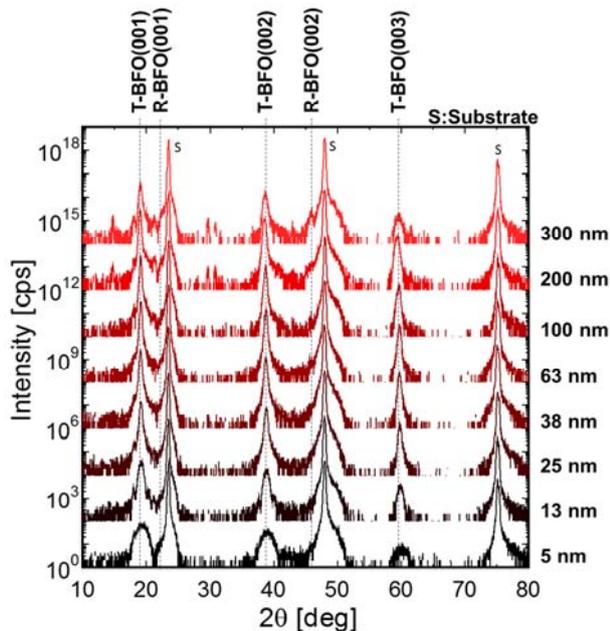


図 6 LaAlO₃ (001) 基板上へ作製した膜厚 5 ~ 300 nm の BFO 薄膜の XRD θ -2 θ パターン

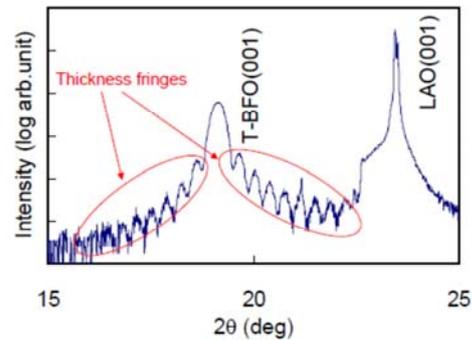


図 7 LaAlO₃ (001) 基板上へ作製した膜厚 25 nm の BFO 薄膜における T-BFO (001) 回折ピーク近傍の XRD θ -2 θ パターン

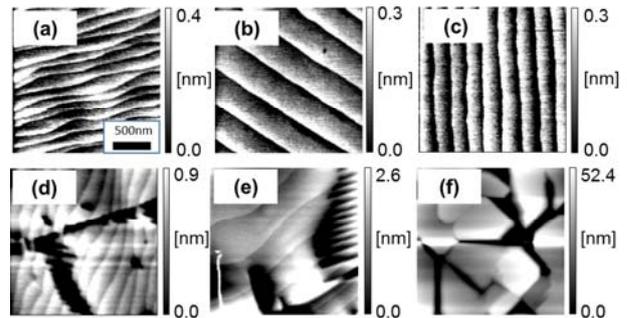


図 8 LaAlO₃ (001) 基板上へ作製した膜厚 (a) 5 nm, (b) 25 nm, (c) 38 nm, (d), 63 nm, (e) 200 nm および (f) 300 nm の BFO 薄膜の表面 AFM 像

トップアンドテラス構造を引き継いだ構造が得られていることがわかる。一方、菱面体晶 BFO 相との混相膜となっている 63 nm 以上ではストライプ状のドメイン構造に起因する表面形状が得られ、この境界は T-BFO - R-BFO が形成する新規ドメイン構造に起因するドメイン壁が確認できた。

④. BFO 薄膜における光起電力効果の評価

ドメイン構造に起因する物性として近年注目されている光起電力効果の評価した。LAO および STO 基板上へ膜厚 25 nm の BFO 薄膜を作製し、上部電極として 200 × 100 μ m の Pt 電極をフォトリソグラフィリフトオフプロセスにより 5 μ m ピッチで作製した(図 9)。LAO 上の BFO 薄膜は巨大正方晶歪 BFO 単相膜、STO 上 BFO 薄膜は菱面体晶系 BFO 単相膜であり、71° および 109° ドメイン壁を有していることを確認している。光源としては BFO のバンドギャップ (2.5 ~ 2.8 eV) の波長域を含む水銀ランプを使用した。図 10 にこれらの薄膜の光起電力特性を示す。いずれの薄膜も光を照射することで *I* - *V* 特性の傾きが大きくなり光キャリアが生成されていることがわかる。しかし LAO 上巨大正方晶歪 BFO 単相

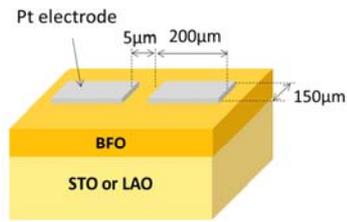


図 9 光起電力効果の観察に用いたサンプル構造

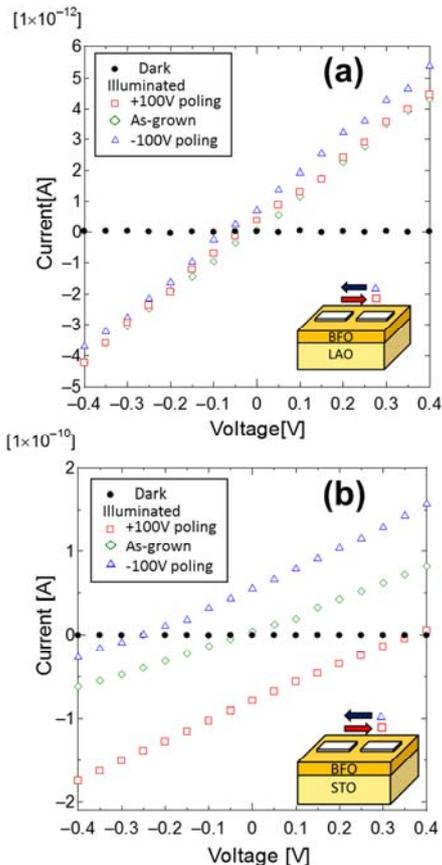


図 10 (a)LAO および (b) STO 基板上の作製した膜厚 25 nm の BFO 薄膜における光起電力特性

膜では光起電力が観察されなかった。一方、STO 上菱面体晶系 BFO 単相膜では光起電力が観察され、しかも分極の向きにより光起電力の向きも変化することが確認できた。新規ドメイン構造を有する薄膜においても同様の測定を実施したが LAO 上巨大正方晶歪 BFO 単相膜の結果と同様の結果が得られ、分極の向き、ドメイン壁の種類などによる違いを検討する必要がある。今後さらに詳細な検討を実施する予定である。

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 4 件)

- 1) S. Nakashima, H. Fujisawa, H. Suminaga, J. M. Park, H. Nishioka, M. Kobune, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu, "Preparation of BiFeO₃ Thin Films on SrRuO₃ /SrTiO₃(001) Substrate by Dual Ion Beam Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 09NB01 (2011).(査読有)
- 2) S. Nakashima, H. Fujisawa, Y. Tsujita, S. Seto, M. Kobune, and M. Shimizu, "Structural and Ferroelectric Properties of Domain-Structure- Controlled BiFeO₃ Thin Films Prepared by Dual-Ion-Beam Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** 09LB02 (2012).(査読有)
- 3) S. Nakashima, Y. Tsujita, S. Seto, H. Fujisawa, H. Nishioka, M. Kobune, M. Shimizu, J. M. Park, T. Kanashima, and M. Okuyama, "Growth of High Quality BiFeO₃ Thin Films by Dual Ion Beam Sputtering", *IEEE Proc. of ISAF-PFM2011*, 168 (2011).(査読有)
- 4) S. Nakashima, Y. Takada, T. Ito, S. Seto, H. Fujisawa, M. Kobune, and M. Shimizu, "Preparation and Characterization of High Quality Lead-free BiFeO₃ Thin Films by Sputtering Process", *IEEE Proc. of ICETET2012*, 128 (2012).(査読有)

[学会発表] (計 16 件)

- 1) S. Nakashima, H. Suminaga, Y. Tsujita, H. Fujisawa, M. Kobune, H. Nishioka, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu, *Abs. of The 20th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics / International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy & Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF-2011-PFM)*, P92, AR-383 (Joint Conference, Vancouver, Canada, July 24-27, 2011)..
- 2) S. Nakashima, Y. Tsujita, H. Fujisawa, M. Kobune, H. Nishioka, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu, *Abs. of Mater. Res. Soc. 2011 Fall Meeting*, P13.25 (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov.28 - Dec.2, 2011).
- 3) Y. Takada, S. Seto, S. Nakashima, H. Fujisawa, M. Kobune and M. Shimizu, *Abs. of 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJCFE09)*, P45 (Ulsan, Korea, Aug. 7-10, 2012).

- 4) **S. Nakashima**, Y. Takada, S. Seto, H. Fujisawa, M. Kobune, and M. Shimizu, *Abs. of International Conference on Electronic Materials (IUMRSICEM2012)*, C-3-O26-007 (Yokohama, Japan, Sep. 23-28, 2012).
- 5) **S. Nakashima**, Y. Takada, T. Ito, S. Seto, H. Fujisawa, M. Kobune, and M. Shimizu, *Abs. of 2012 5th International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology (ICETET)*, #70 (Himeji, Japan, Nov. 5-7, 2012).
- 6) **S. Nakashima**, Y. Takada, S. Seto, H. Fujisawa, M. Kobune and M. Shimizu, *Abs. of Mater. Res. Soc. 2012 Fall Meeting*, AA9.10 (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov. 25 - 30, 2012).
- 7) **中嶋誠二**, 住永寛幸, 辻田陽介, 藤沢浩訓, 小舟正文, 清水勝, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則, 論文 No. 27-M-03 第 28 回強誘電体応用会(FMA-28)予稿集 (2011 年 5 月 25 日-28 日、コープイン京都) .
- 8) 辻田陽介, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 西岡洋, 小舟正文, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則, 清水勝, 論文 No. 31a-C-2, 2011 年秋季 1(第 72 回)応用物理学学会学術講演会予稿集 (2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日、山形大学).
- 9) **中嶋誠二**, 辻田陽介, 瀬戸翔太, 藤沢浩訓, 小舟正文, 清水勝, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則、論文 No. E-14、第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム予稿集(2011 年 12 月 20 日-21 日、波止場会場).
- 10) 高田祐介, 瀬戸翔太, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 小舟正文, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則, 清水勝, 論文 No. 18P-F5-4、2012 年春季 (第 59 回) 応用物理学関係連合講演会予稿集(2012 年 3 月 15 日-18 日、早稲田大学).
- 11) **中嶋誠二**, 辻田陽介, 瀬戸翔太, 藤沢浩訓, 小舟正文, 清水勝, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則、論文 No. 26-M-02、第 29 回強誘電体応用会議(FMA-29)予稿集 (2012 年 5 月 23 日-26 日、コープイン京都) .
- 12) 瀬戸翔太, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝、論文 No. 14p-c10-4、2013 年(第 73 回)応用物理学学会学術講演会予稿集 (2012 年 9 月 11 日-14 日、愛媛大学) .
- 13) 高田祐介, 瀬戸翔太, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 小舟正文, 清水勝、論文 No. 13p-c10-9、2013 年(第 73 回)応用物理学学会学術講演会予稿集 (2012 年 9 月 11 日-14 日、愛媛大学) .
- 14) 内田智久, 高田祐介, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 小舟正文, 坂田修身, 勝矢良雄, 清水勝、論文 No. 28a-D3-5、2013 年(第 60 回)応用物理学学会春季学術講演会予稿集 (2013 年 3 月 27 日-30 日、神奈川工科大学) .
- 15) 瀬戸翔太, 高田祐介, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝、論文 No. 28p-D3-17、2013 年(第 60 回)応用物理学学会春季学術講演会予稿集 (2013 年 3 月 27 日-30 日、神奈川工科大学) .
- 16) **中嶋誠二**, 高田祐介, 瀬戸翔太, 坂田修身, 勝矢良雄, 藤沢浩訓, 小舟正文, 清水勝、論文 No. 25-T-22、第 30 回強誘電体応用会議(FMA-30)予稿集 (2013 年 5 月 22 日-25 日、コープイン京都)
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