

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04495

研究課題名(和文) 強誘電体帯電表面・界面における擬似ドーパント効果の検討とその制御

研究課題名(英文) Investigation and controlling of a quasi-dopant effect at a ferroelectric charged surface and interface

研究代表者

中嶋 誠二 (Nakashima, Seiji)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80552702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では強誘電体を半導体として用いる際に不可欠な自発分極反転によるバンド変調と、強誘電性半導体特性への影響を調べた。まずAu/MnドープBiFeO₃(BFMO)構造においてMnがバンド構造に与える影響を明らかにした。また強誘電性半導体特性としてバルク光起電力効果を詳しく調べ、バンド構造変調が開放端電圧に大きく影響することを示した。これにより-193℃において852Vという巨大な電圧発生に成功した。またグラフェン/BFMO構造において自発分極反転によるバンド変調を光電子顕微鏡により明らかにした。加えて、強誘電体/強誘電体界面である帯電DWの任意位置への導入に成功し、その導電性変調を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、半導体デバイスの高集積化が限界に達しつつある。加えて機械学習の発展により脳型コンピューティングのニーズが高まっている。本研究の成果はこれまで絶縁体として扱われてきた強誘電体を半導体として用いることで、今までにない新機能をもつデバイスの創出に寄与するものである。特に強誘電体のバルク光起電力効果は光メモリ、高効率太陽電池の創出が期待でき、自発分極による自身の導電性変調はインメモリコンピューティングを実現する導電性スイッチングメモリへの応用に期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have investigated the effect of band modulation due to spontaneous polarization switching, which is indispensable when a ferroelectric is used as a semiconductor. Firstly, the effect of Mn on the band structure in the Au/Mn-doped BiFeO₃(BFMO) structure have been clarified. In addition, the bulk photovoltaic effect has been investigated in detail as a property of the ferroelectric semiconductor, and it was shown that the band structure modulation greatly affects the open circuit voltage. As a result, a huge voltage of 852V at -193℃ have been successfully generated. Secondary, the band modulation due to spontaneous polarization switching in the graphene/BFMO structure has been clarified by a photoemission electron microscope. Thirdly, the charged DW, which is the ferroelectric/ferroelectric interface, can be artificial introduced to an arbitrary position in the BFMO film, and confirmed its conductivity modulation.

研究分野：固体電子工学

キーワード：強誘電体 半導体物性 擬似ドーパント 帯電ドメイン壁 バンド構造

1. 研究開始当初の背景

金属/強誘電体ヘテロ接合を形成した際、強誘電体表面に現れる分極電荷は金属で終端され、バンドは変調される。また、このように発生する疑似ドーパント効果は分極反転により変化する。このような帯電表面・界面における疑似ドーパント効果の研究には、ビスマスフェライト (BiFeO₃:BFO) の資する所が大きい。2009年に Science 誌において、半導体特性を示す BFO を用いて、Ag/BFO/Ag 構造を作製すると BFO の分極反転により、ダイオード特性が反転することが報告され、抵抗変化型メモリへの応用が検討されている。また、近年ではグラフェン/強誘電体接合において、自発分極によってグラフェンのキャリア密度が制御されることも報告され²⁾、分極電荷に起因するバンド構造の変調が注目されている。このような疑似ドーパント効果が発生するのは金属/強誘電体界面だけではない。強誘電体/強誘電体界面であるドメイン壁でも発生する。³⁾自発分極ベクトル (P_s) が head-to-head もしくは tail-to-tail の配置となるドメイン壁では正もしくは負に帯電し、電荷により強誘電体自身のバンドを空間的に変調する。すでに BFO 薄膜の帯電ドメイン壁における、分極電荷による導電性変化が 2015 年に Nature Nanotechnology 誌に報告されている。⁴⁾

上述のように、(半)金属/強誘電体界面、強誘電体/強誘電体界面における帯電表面・界面における疑似ドーパント効果は極めて注目されているが、分極電荷の反転によるバンドの変調が観察された例は殆どなく、電気的特性との相関は不明な点が極めて多い。特に帯電ドメイン壁や、グラフェン等に代表される 2 次元層状物質/強誘電体界面では酸素空孔や吸着原子により分極電荷がスクリーニングされるが、このスクリーン電荷の影響も不明である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、分極電荷の反転による金属/強誘電体、2次元層状物質/強誘電体および強誘電体/強誘電体界面のバンド変調を、電気的特性と各種界面の電子構造の両面から系統的に調べ、強誘電体帯電表面・界面における疑似ドーパント効果を実験的に検証しそれを制御することである。下記に詳述するように、深さ方向の電子構造は HAXPES、2次元層状物質の電子構造は軟 X 線光電子分光 (SXPE) 面内方向の空間的な電子構造変調は光電子顕微鏡 (PEEM) を用いる。これらの放射光を用いた分光法はいずれも最先端の技術であり、SPring-8、フotonファクトリーを利用しつつ解明する。

3. 研究の方法

1. Au/Mn ドープ BFO 構造のバンド構造検証と電気的特性に与える影響の解明

図 1 (a) に示すように、ドーパ量の異なる単結晶 Mn ドープ BFO (BFMO) 薄膜を SrRuO₃ (SRO) / 微傾斜 SrTiO₃ (001) 基板上にスパッタリング法により作製し、その上に Au ドット電極を膜厚 5-9 nm で形成した。またこのバンド構造が光起電力効果にあたる影響を調査した。界面の電子構造は Spring-8 BL47XU ビームラインにて HAXPES による評価を行った。8 keV 硬 X 線を用いることで深さ ~20 nm 程度まで分析が可能であり、極薄 Au 電極を介して BFMO 薄膜の電子構造を解析した。BFMO 薄膜の半導体特性として図 1 (b) に示すような資料を作製し、波長 405 nm の青紫色レーザーを照射することで、バルク光起電力効果を評価した。BFMO、SRO、Pt 薄膜はマグネトロンスパッタリング、Au 電極は真空横着により作製した。

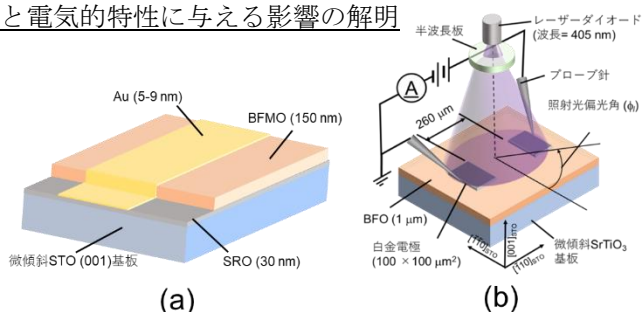


図 1. (a)HAXPES および(b)バルク光起電力効果測定用サンプルの構造

2. グラフェン/BFO 薄膜におけるグラフェンへの疑似ドーパント効果の検証とその制御

図 2 (a) に示すような Pt/グラフェン (Gr) /BFMO/SRO 構造を作製した。下部電極 SRO および Pt 上部電極より Ag 線を引き出すことにより、光電子顕微鏡 (PEEM) 観察に用いる超高真空チャンバ内での分極反転を可能にした Fig. 2 (b)。グラフェンは単原子層の半金属であり、軟 X 線を用いる PEEM においても、グラフェン越しに BFMO の電子構造がチャージアップすることなく測定可能である。

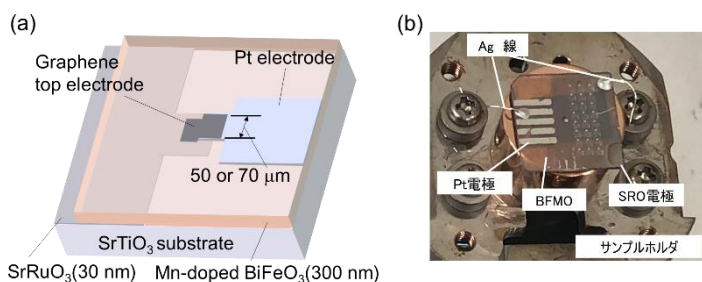


図 2. (a)PEEM 測定サンプルの概略図および(b)試料写真

3. 帯電ドメイン壁における疑似ドーパント効果の検証
 BFMO 薄膜の任意の位置への帯電ドメイン壁の導入には、パターン化 SrTiO₃ 基板を用いた (図 3)。これは、STO 基板表面に微細な傾斜パターンを形成することで積極的にステップ形成を行うものである。これにより図 3 に示す斜面の終端部に帯電ドメインが形成される。ドメイン壁の導電性は走査型プローブ顕微鏡を用いた電流マッピングにより評価した。

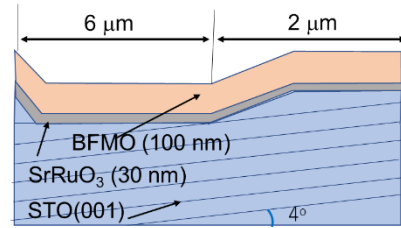


図 3. パターン化 STO 基板上に作製した BFMO/SRO 構造の模式図

4. 研究成果

1. Au/Mn ドープ BFMO 構造のバンド構造検証と電気的特性に与える影響の解明

フォトンファクトリーの BL2C の放射光を用いた軟 X 線光電子分光法、軟 X 線吸収分光法により Mn ドープ量の異なる BFMO 薄膜の価電子帯および伝導帯電子構造を詳しく調べた。その結果、図 4 に示すように Mn ドープ量を増やすことで、エネルギーバンド構造が高エネルギー側へ移動していることが分かった。また、価電子帯直上には酸素欠損が原因と考えられるエネルギー準位が、Mn ドープ量を増やすことで消滅していることが分かり、これは、Mn をドープすることで、酸素欠損が電気的特性におよぼす影響が低減されることを実験的に証明したことになる。さらにこれを詳しく調べるために、図 1(a) に示した構造の試料を作製し、SPRING-8 BL47XU の放射光を用いた HAXPES により Bi 4f 軌道の結合エネルギーの Mn ドープ量依存性を調べた (図 5)。これによれば Mn ドープ量が増えるほど Bi 4f 軌道の結合エネルギーが低結合エネルギー側に移動していることがわかりました。これは電子が持つ最大エネルギーであるフェルミ準位注が Mn をドープすることで低下することを実験的に証明した。これらの結果から BiFeO₃ へ Mn をドープすることで電子構造が変化し、導電性が変調されることを示している。

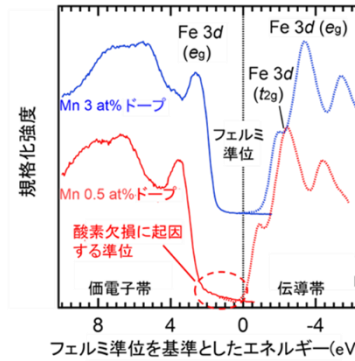


図 4. Mn ドープ量の異なる BFMO 薄膜のバンドギャップ近傍のバンド構造

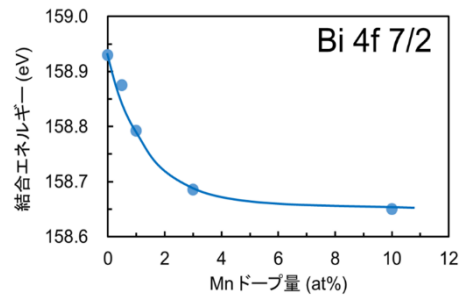


図 5. BFMO 薄膜の Bi 4f 結合エネルギーの Mn ドープ量依存性

次に図 1(b) に示した構造の試料を作製し、Pt 電極間 260 μm に青紫色レーザー光を照射しつつ電流電圧特性を調べた。その結果、図 6 (a) に示すように、バンドギャップを越える電圧が発生することを確認した。その電圧は、室温付近では Mn 1 at% ドープ BiFeO₃ において 280 V に達し、-193°C では Mn 0.5 at% 添加 BiFeO₃ 薄膜において 852 V に達した。これは従来の Si 太陽電池の発生電圧 0.5 V の約 1700 倍に相当する。また、その電圧は照射光偏光角を回転させることで 852 V ~ 847 V の範囲で連続的に変化し、発生電圧の制御が可能であることがわかった (図 6(b))。これらの結果は、BiFeO₃ のバンドギャップ 2.5~2.8 eV を遥かに超える電圧であり、バルク光起電力効果によるものであることを示している。また、発生電圧の照射光偏光角依存性は理論式と良く一致することがわかった。この巨大な開放端電圧は BFMO 薄膜のフォトコンダクタンスが大きく影響しており、微量のドーパによるバンド構造変調により絶縁性が向上したためであると考えられる。このように、非中心対称性結晶構造とドーパントによる電子構造制御により、強誘電性半導体特性の制御に成功した。

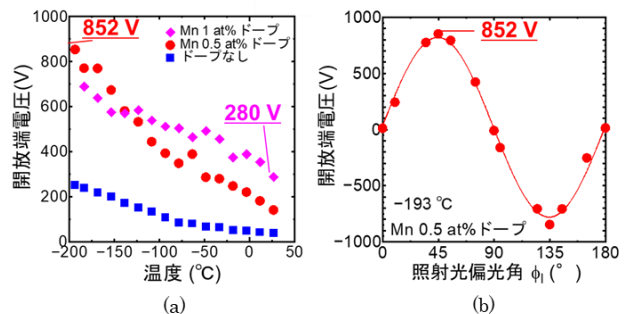


図 6. (a) Mn ドープ量の異なる BFMO 薄膜における発生電圧の温度依存性、(b) Mn 0.5 at% ドープ BFMO 薄膜の -193°C における発生電圧の照射光偏光角依存性

2. グラフェン/BFO 薄膜におけるグラフェンへの疑似ドーパント効果の検証とその制御

次に図 2(a) に示す試料を作製し、BFMO 薄膜の分極反転前後での、グラフェン/BFO 薄膜界面

の電子構造変化を SPring-8 BL17SU の PEEM を用いて観察した。このとき分極反転は超高真空中で電場パルスを印加することで行った。図 7(a) に測定視野の PEEM 2 次電子像を示す。Pt 電極およびグラフェン電極が確認でき、図 2(a) の構造が PEEM により確認できた。次に、振幅 20V のパルス電場を加え、分極反転前後での Bi 4f XPS スペクトルの変化を示す。これによれば上向き分極の場合、下向き分極に比べて Bi 4f 結合エネルギーが約 0.64 eV 低結合エネルギー側にシフトしていることが確認できた。しかしこれは分極電荷の擬似ドーパント効果としては逆の動きであり、さらなる検討が必要である。

また分極方向が異なるグラフェン/BFMO/SRO キャパシタを作製し同様の実験を実施したところ、上向き分極の場合、下向き分極に比べて Bi 4f 結合エネルギーが約 0.19 eV 高結合エネルギー側にシフトしていることも確認できており、これは擬似ドーパント効果によるバンド変調の予測と一致する結果であった。以上のような鬼群極電荷によるグラフェン/BFMO 界面のバンド変調は確認できたものの、相反する結果が二つの実験で確認されており、今後は HAXPES 等によりより精密な実験を実施する。

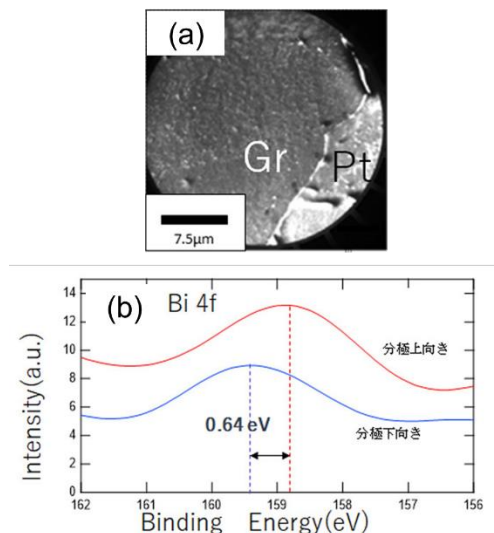


図 7. (a) XPS 測定視野の PEEM 2 次電子像と、(b) グラフェン/BFMO 領域における Bi 4f PEEM-XPS スペクトル

3. 帯電ドメイン壁における擬似ドーパント効果の検証

次に強誘電体/強誘電体界面である帯電 DW における擬似ドーパント効果を調べた。図 3 に示す試料構造を作製し、走査型プローブ顕微鏡により、そのドメイン構造と DW における導電性の変調を調べた。図 8(a) にパターン化基板上に成膜した BFMO/SRO 構造の表面 FE-SEM 像を示す。図中に示した位置に slope が形成されており、その形状に沿って BFMO/SRO が成膜されていることがわかる。また、この slope 部分の面内圧電応答顕微鏡 (PFM) 像を図 8(b) に示す。この像の白と黒のコントラストは面内方向の分極ベクトル成分を表しており、slope の下端と上端で分極の向きが変わっていることがわかる。このことから黄色の破線で示した位置に帯電 DW が形成されていることがわかる。次に slope 下端に形成されている head-head DW における導電性を、走査型プローブ顕微鏡を用いた電流マッピングにより測定した。+7V 印加しながら操作した際の電流マッピング像を図 9 に示す。正帯電した DW にそって電流が流れていることが確認できた。これは正の分極電荷が擬似的なドーパントとして作用し、導電性を変調したためであると考えられる。

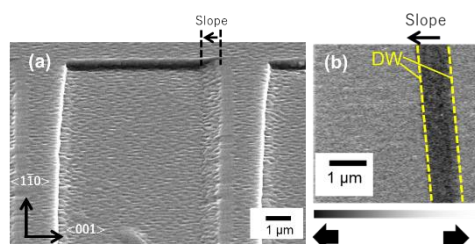


図 8. (a) パターン化基板上に作製した BFMO/SRO 構造の FE-SEM 像と、(b) slope 部近傍の面内 PFM 像。

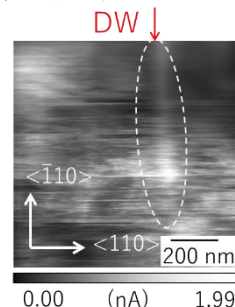


図 9. +7V の電圧を印加しながら測定した電流マッピング像

以上のことから、強誘電体自発分極は擬似ドーパントとして作用していることが確認できた。しかしながら、どの程度バンドを変調できるか等の定量的な評価は今後の課題である。これらの成果は、強誘電体自発分極を用いた強誘電性半導体デバイスの実現に寄与するものである。

【参考文献】

- 1) T. Choi *et al.*, *Science* **324**, (2009) 63.
- 2) C. Baeumer *et al.* *Nano Lett.*, **13**, (2013) 1693.
- 3) S. Y. Yang *et al.*, *Nat. Nanotech.*, **5**, (2010) 143.
- 4) A. Crassous *et al.* *Nat. Nanotech.*, **10**, (2015) 614.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Nakashima and H. Fujisawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Evidence of Fermi level tuning in multiferroic BiFeO ₃ thin films by Mn doping for high photovoltage generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPring-8 /SACLA Research Frontiers 2020	6. 最初と最後の頁 62-63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakashima Seiji, Higuchi Tohru, Yasui Akira, Kinoshita Toyohiko, Shimizu Masaru, Fujisawa Hironori	4. 巻 10
2. 論文標題 Enhancement of photovoltage by electronic structure evolution in multiferroic Mn-doped BiFeO ₃ thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 15108-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-71928-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakashima Seiji, Kimura Satoshi, Kurokawa Yuta, Fujisawa Hironori, Shimizu Masaru	4. 巻 58
2. 論文標題 Introduction of charged domain walls into BiFeO ₃ thin films using a pit-patterned SrTiO ₃ (001) substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLB02 ~ SLLB02
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab3897	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34件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 中嶋誠二
2. 発表標題 強誘電体BiFeO ₃ 薄膜へのMnドーブが局所構造および電子状態へ与える影響
3. 学会等名 原子分解能ホログラフィー・不規則系機能性材料合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋誠二, 加藤 廉, 藤沢浩訓
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜における膜厚方向のバルク光起電力効果
3. 学会等名 第38回強誘電体応用会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seiji Nakashima, Ren Kato, Hironoro Fujisawa
2. 発表標題 Bulk Photovoltaic Effects in BiFeO ₃ Planar Capacitors
3. 学会等名 2021 Joint ISAF-ISIF-PFM Virtual Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 達也, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 大河内 拓雄
2. 発表標題 強誘電体自発分極によるグラフェン/ BiFeO ₃ 界面のエネルギーバンド変調
3. 学会等名 2021年 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 廉, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜キャパシタのバルク光起電力効果に及ぼす
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 廉、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、木村 耕治、八方 直久、アン アルトニケピンロケロ、加藤 達也、山本 裕太、林 好一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィによるMnドーブBiFeO ₃ 薄膜の電場印加下における構造解析
3. 学会等名 2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中嶋 誠二、木村 怜志、岩田 侑樹、藤沢 浩訓
2. 発表標題 ビットパターンを形成したSrTiO ₃ 基板上へのBiFeO ₃ 薄膜のMOCVD成長
3. 学会等名 2020年第81回応用物理学秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中嶋 誠二、藤沢 浩訓
2. 発表標題 強誘電体薄膜におけるバルク光起電力効果
3. 学会等名 令和2年電気関係学会関西連合大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林本 竜、中嶋 誠二、藤沢 浩訓
2. 発表標題 MnドーブBiFeO ₃ 薄膜のバルク光起電力効果による高電圧発生条件の検討
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村 伶志, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓
2. 発表標題 ビットパターン上に作製したBiFeO ₃ 薄膜の帯電ドメインウォールの形成, MRMフォーラム2020, 2020, 2020, 0, 0
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中嶋 誠二
2. 発表標題 マルチフェロイックBiFeO ₃ 系薄膜の半導体物性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会関西支部材料物性談話会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 廉, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜キャパシタにおけるバルク光起電力効果
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Nakashima, R. Hayashimoto, T. Higuchi, H. Fujisawa
2. 発表標題 Bulk Photovoltaic Effect in BiFeO ₃ Thin Films for Optical Actuator Application
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Science and Technology (CCMST) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 S. Nakashima, Y. Fuchiwaki, T. Higuchi, Y. Yamamoto, R. Matsumoto, K. Kimura, N. Happo, K. Hayashi, M. Shimizu, and H. Fujisawa
2 . 発表標題 Atomic and Electronic Structures of Single Crystalline Mn-Doped BiFeO ₃ Thin Films
3 . 学会等名 Joint symposium on ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM meeting 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 S, Nakashima, Y. Fuchiwaki, T. Higuchi, Y. Yamamoto, R. Matsumoto, K. Kimura, N. Happo, K. Hayashi, M. Shimizu, and H. Fujisawa
2 . 発表標題 Influence of Mn doping into Single crystalline BiFeO ₃ Thin Films on Their Electronic and Local Atomic Structures
3 . 学会等名 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 S. Nakashima, S. Yamagata, Y. Fuchiwaki, S. Suzuki, and H. Fujisawa
2 . 発表標題 Preparation and Characterization of Graphene/Bi(Fe,Mn)O ₃ Structure on SrRuO ₃ -buffered SrTiO ₃ Substrate
3 . 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 瀧脇 八雲、中嶋 誠二、藤澤 浩訓、黒川 裕太、八方 直久、木村 耕治、山本 裕太、松本 亮平、林 好一
2 . 発表標題 蛍光X線ホログラフィを用いたBi(Fe,Mn)O ₃ 薄膜の構造ゆらぎ解析
3 . 学会等名 2019年第66回応用物理学春季学術講演会
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋誠二, 木村伶志, 黒川悠太, 清水 勝, 藤沢浩訓
2. 発表標題 SrTiO ₃ 基板上に形成したピットパターンによる BiFeO ₃ 薄膜のドメイン構造制御
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋誠二, 瀧脇八雲, 藤沢浩訓, 樋口透 八方直久, 山本裕太, 松本亮平, 木村耕治, 林好一, 保井晃, 木下豊彦
2. 発表標題 放射光を用いたMnドーブBiFeO ₃ 薄膜の電子構造および局所構造解析
3. 学会等名 東北大学 金属材料研究所 共同利用・共同研究ワークショップ「強誘電体関連物質の機能発現に関する構造科学の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋 誠二, 林本 竜, 藤沢 浩訓
2. 発表標題 MnドーブBiFeO ₃ 薄膜におけるバルク光起電力効果の理論的検討
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中嶋 誠二, 瀧脇 八雲, 八方 直久, 木村 耕治, 林 好一, 藤沢 浩訓
2. 発表標題 MnドーブBiFeO ₃ 薄膜における原子位置の安定性
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学春季学術講演会
4. 発表年 2020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
研究 分担者	藤澤 浩訓 (Hironori Fujisawa) (30285340)	兵庫県立大学・工学研究科・教授 (24506)	

	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
研究 協力者	大河内 拓雄 (Ohkochi Takuo)		
研究 協力者	保井 晃 (Yasui Akira)		

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
---------	---------