

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 26 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656075

研究課題名（和文）組成・価数制御された BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製とリーク電流機構解明研究課題名（英文）Preparation of composition- and valence-controlled BiFeO<sub>3</sub> thin films and investigation of leakage mechanism

研究代表者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA HIRONORI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30285340

研究成果の概要（和文）：デュアルイオンビームスパッタ法により，組成及び価数，ドメイン構造を制御したエピタキシャル BiFeO<sub>3</sub> 薄膜を作製し，そのリーク電流機構を調べた． $\mu\text{m}$  サイズのリークスポットの存在や，リーク電流が組成によらず Poole-Frenkel 伝導にしたがうことなどから，鉛系強誘電体に比べて大きなリーク電流の起源は，組成の不均一性と多量の電荷トラップであることが示唆され，これらの改善が絶縁性向上に必要であることを明らかにした．

研究成果の概要（英文）： We investigated leakage mechanisms in composition-, valence- and domain structure-controlled epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by dual ion beam sputtering. The leakage current was controlled by Poole-Frenkel emission independently of the composition; AFM revealed the presence of  $\mu\text{m}$ -sized local leakage spots with high conductivity. These results suggest that uniformity in composition and a large amount of charged traps can be the origin of a larger leakage than that in Pb-based ferroelectric thin films. Therefore, an improvement in composition uniformity and a decrease in charge traps will be indispensable to reduce the leakage in BiFeO<sub>3</sub> thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,600,000	0	2,600,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	210,000	3,510,000

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：ビスマスフェライト，絶縁性，リーク電流，組成制御，価数制御

## 1. 研究開始当初の背景

ビスマスフェライト(BiFeO<sub>3</sub>)は，従来広く各種実用デバイスに用いられてきた Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> を凌ぐ分極量を持つ唯一の非鉛強誘電体材料であるため，環境負荷低減を実現する次世代強誘電体材料として有望視されている．特に，不揮発性強誘電体メモリ (FeRAM) では BiFeO<sub>3</sub> の 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  を越える巨

大分極により，キャパシタを立体化せずともデバイス動作に必要な分極量を確保し，超高集積化と非鉛化を同時に達成できることから研究開発が盛んに進められている．しかしながら，BiFeO<sub>3</sub> を実用デバイスに利用するにあたっては，Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> に比べリーク電流が大きいという致命的な欠点を解決する必要がある．BiFeO<sub>3</sub> のバンドギャップが 2.8eV と

絶縁体として十分な大きさを持つことを考えると、大きなリーク電流の原因は結晶の不完全性（組成ずれや結晶性）にあると考えるのが妥当である。特に鉛系強誘電体との大きな違いは、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ を構成する単純酸化物( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ )はいずれも絶縁性であるのに対し、 $\text{BiFeO}_3$ では $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が導電性を持つことである。さらに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は絶縁性であるが、2価のFeが共存すれば $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と同様に導電性が発現する。すなわち、正規組成からのずれにより $\text{Bi}_2\text{O}_3$ あるいは2価のFeが膜中にわずかに存在することが大きなリーク電流の原因であると考えられる。したがって、 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜では正規組成の薄膜を合成することが絶縁性を向上させる正攻法であると考ええる。

一方、 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜のリーク電流を低減させる試みとして不純物元素の添加が有効であることが既に複数の研究グループから示されている。例えば、石原ら（東工大）は数%のMn添加により、森本ら（金沢大）はMnとNdの同時添加により、リーク電流を低減させることに成功している。しかし、このような価数の異なる元素による置換は薄膜中に新たな空間電荷を導入するため、本質的な改善にはならないと考える。実際、これらの元素置換により低電界領域でのリーク電流は減少するものの、逆に高電界領域では増加していることは膜中のトラップ準位が増加したことによるものと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオンビームスパッタ法を初めて $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の形成に適用し、組成と価数を精密に制御した $\text{BiFeO}_3$ 薄膜を形成することを第一の目的とする。さらにAFMを用いたナノスケールでの絶縁性評価とリーク電流の精密測定（電流-電圧特性、電流-時間特性、電流-温度特性など）を行い、リーク電流の機構を明らかにすることを第二の目的とする。

## 3. 研究の方法

組成・価数制御された $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の作製は主にデュアルイオンビームスパッタ法(DIBS)法によって行った。ターゲットとしては、単一の粉末混合もしくは焼結体ターゲットに加え、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットを同時スパッタする手法の両方を用いて行った。表1に代表的な $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の形成条件を示す。また、絶縁性向上の設計指針の妥当性を確認するために、一般的なrfマグネトロンスパッタ法による作製も併せて行った。

基板としては主に $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板を、上部・下部電極としてはそれぞれAuと $\text{SrRuO}_3$ を用いた。

表1  $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の作製条件

ターゲット	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , FeO, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 圧粉体 (φ5 inch)
基板温度	550-650 °C
圧力 ( $\text{O}_2$ 分圧)	70 mPa (36 mPa)
ビーム電圧	1000 V
ビーム電流	$I_{\text{Bi}} = 15\text{-}30 \text{ mA}$ $I_{\text{Fe}} = 30 \text{ mA}$
基板	$\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$
膜厚	300 nm

薄膜組成や構成元素の化学状態は蛍光X線分析(XRF)、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)によって分析した。結晶・微細構造はX線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM, STEM)によって評価し、ドメイン構造や圧電性は圧電応答顕微鏡(PFM)によって観察した。

電気的特性としては、電流-電圧(I-V)特性、分極ヒステリシスループを評価した。

## 4. 研究成果

デュアルイオンビームスパッタ法により組成の精密制御を行うために、主にビーム電流を制御パラメータとした。図1に $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットをそれぞれ用いて作製した $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長速度のビーム電流依存性を示す。いずれのターゲットを用いた場合にも、薄膜の成長速度はビーム電流に対して直線的に変化することから、ビーム電流により制御性良く $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の供給量を制御可能であることがわかる。

これをもとに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ターゲットを用いて $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の組成制御を行った。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ターゲットへの照射ビーム電流( $I_{\text{Fe}}$ )を30mAに固定し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ターゲットへの照射ビーム電流( $I_{\text{Bi}}$ )を15~30mAの範囲内で変化させた場合の $\text{BiFeO}_3$ 薄膜のBi/Fe比と $I_{\text{Bi}}$ の関係を図2に示す。Bi供給量を大幅に変化させているにも関わらず、Bi/Fe比は大きくは変化しない。これは成長温度が620°Cと高温のため、基板上に過剰に供給された $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が再蒸発し、 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の形成に必要なBiのみが取り込まれるためである。Bi/Fe比は正規組成の前後で直線的に変化し、 $I_{\text{Bi}}$ によって精密に組成を制御できることがわかる。

AESにより、これらの組成の異なる $\text{BiFeO}_3$ 薄膜の $\text{Fe}^{2+}$ 濃度を測定したところ、12-16%であった。ただし、これらの値はAES測定前の試料表面のArイオンエッチングによるクリーニングと電子線照射によって増減するため、定量性が不十分であり、組成との関係を明らかにするには至らなかったが、膜中の $\text{Fe}^{2+}$ の存在を示唆するものと考えている。し

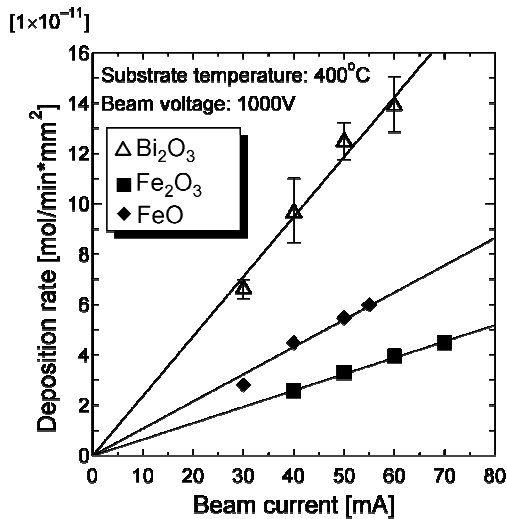


図 1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の成長速度のビーム電流依存性

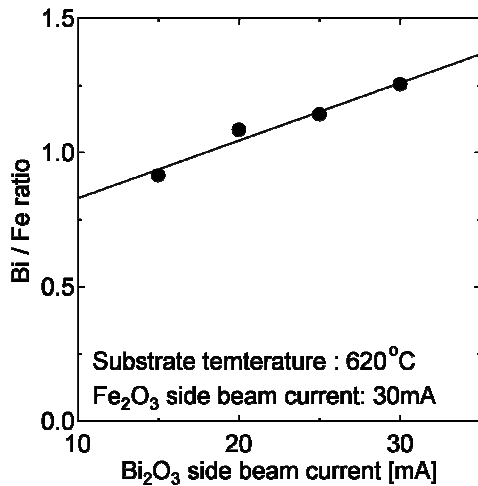


図 2  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の組成の  $I_{\text{Bi}}$  依存性

たがって、今後、XAFS による  $\text{Fe}^{2+}$  濃度の評価を予定している。

これらの組成の異なる  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の I-V 特性を図 3 に示す。リーク電流は組成に依存し、正規組成のおよそ 5% 以内に制御することで、約 2 桁程度リーク電流が低下することを見いだした。最もリーク電流の少なかった  $\text{Bi/Fe}=1.09$  の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の D-E ヒステリシスループを図 4 に示す。室温で飽和したヒステリシスが観察され、その  $2P_r$  と  $2E_c$  はそれぞれ  $125\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $492\text{kV}/\text{cm}$  であった。

一方、Fe イオンの価数が  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の電気的特性に及ぼす影響を明らかにするために、FeO 粉末をターゲットに用いた  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の作製を行った。単相の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜が得られたが、絶縁性が低く、飽和した D-E ヒステリシスループを示す薄膜を得ることはできなかった。前述の理由で AES や XPS による  $\text{Fe}^{2+}$  濃度の定量評価を行うことはできていないが、 $\text{Fe}^{2+}$  の存在がリーク電流を増大させ

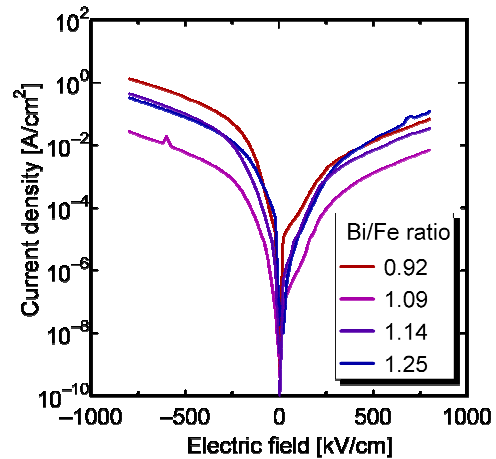


図 3 組成の異なる  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の電流-電圧特性

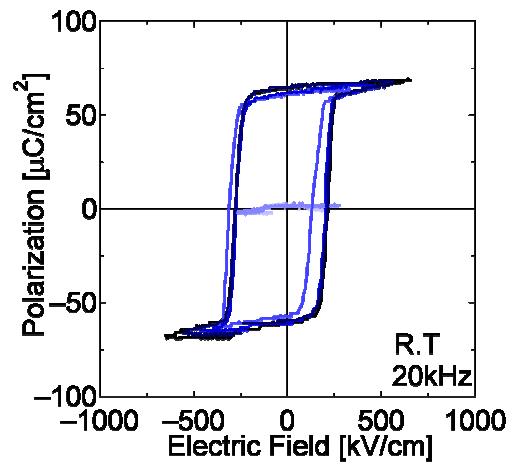


図 4  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の D-E ヒステリシスループ ( $\text{Bi/Fe}=1.09$ )

ることを示唆するものといえる。

これらの  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の組成・価数と電気的特性の関係から、良好な絶縁性を得るためには精密な組成・価数制御が必要不可欠であることを本研究において初めて明確にできたといえる。

次に  $\text{BiFeO}_3$  薄膜のドメイン構造制御を行い、さらなる絶縁性の向上を目指した。 $\text{BiFeO}_3$  は菱面体晶系に属し、先に示した薄膜では  $180^\circ$ 、 $71^\circ$ 、 $109^\circ$  の 3 種類のドメインウォールが存在し、これらは導電性を持つことが示唆されている。そこで、 $4^\circ$  傾斜した  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板を用いることにより、ドメイン構造の制御を行った。図 5 に示す PFM 像ではいずれも均一なコントラストが得られており、このことは  $\text{BiFeO}_3$  薄膜の分極が鉛直及び面内方向で完全に揃い、単一ドメインであることを示す。このような  $\text{BiFeO}_3$  薄膜は図 4 よりもさらに優れた角型性を有する D-E ヒステリシスループを示し、その  $2P_r$  と  $2E_c$  はそれぞれ  $140\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $370\text{kV}/\text{cm}$  であった(図 6)。

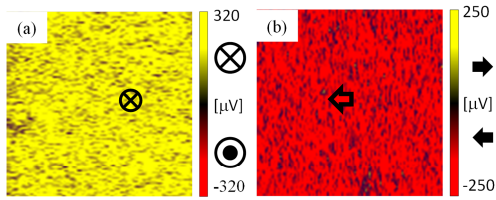


図 5 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の(a) 鉛直 PFM 及び(b) 面内 PFM 像.

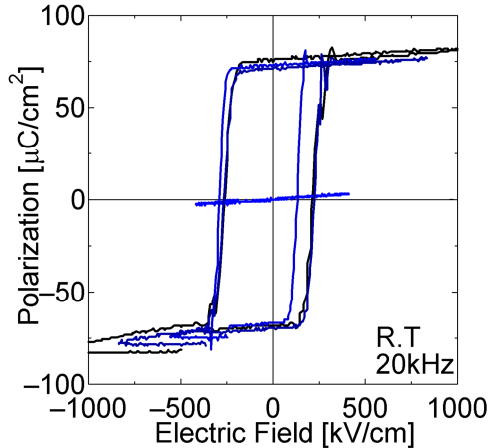


図 6 単一ドメイン構造を持つ BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の D-E ヒステリシスループ.

これらの結果より、BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の絶縁性を向上させるためには、組成とドメイン構造の制御が必要不可欠であると言える。

さらに、これらの知見に基づき、rf マグネトロンスパッタ法による BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製を行った。DIBS 法の場合と同様に、組成とドメイン構造の制御を行うことで、ほぼ同等の絶縁性・強誘電性 (2Pr : 120 μC/cm<sup>2</sup>, 252 kV/cm) を有する BiFeO<sub>3</sub> 薄膜を得ることができた。従来、プレーナ型 rf マグネトロンスパッタ法では飽和した D-E ヒステリシスを示す BiFeO<sub>3</sub> 薄膜は得られておらず、上記の設計指針が成膜法によらず有効であることを実証できたといえる。

次に、図 3 に示した組成の異なる BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のリーク電流機構について詳しく調べた。図 7 に電流検出 AFM による BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電流像を、図 8 に図 3 の I-V 特性を Poole-Frenkel (PF) プロットしたものを示す。図 7 の電流像からは BiFeO<sub>3</sub> 薄膜では μm サイズのリークスポットが存在することを示している。このような大きなリークスポットは PbTiO<sub>3</sub> や Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 薄膜では観察されず、BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のリーク電流機構がマイクロなスケールにおいて PbTiO<sub>3</sub> 薄膜と異なることを表している。また、図 8 からは薄膜の組成によらず BiFeO<sub>3</sub> 薄膜では PF 伝導が支配的であることがわかる。PF 伝導は電荷トラップからのキャリアの熱励起によるものであり、BiFeO<sub>3</sub> 膜中の電荷トラップの存在を意味す

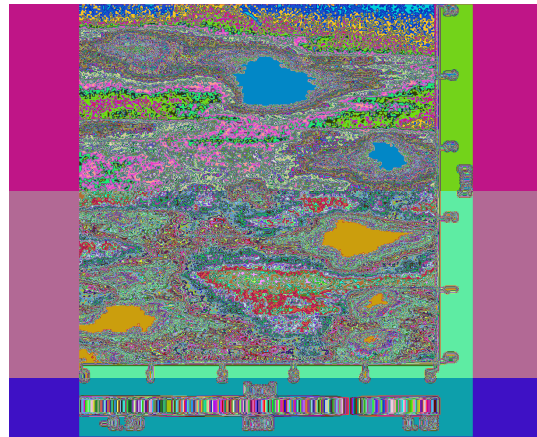


図 7 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電流像の一例. 暗い領域で大きなリーク電流が流れている. (印加バイアス: -9 V)

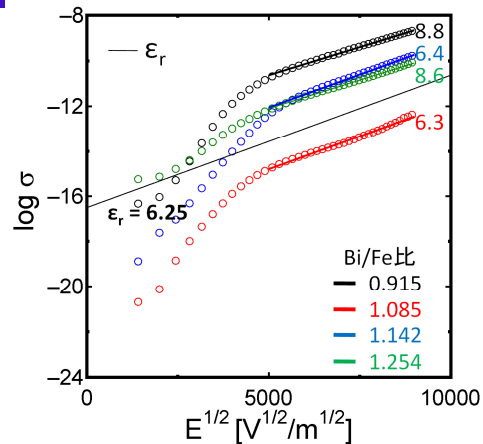


図 8 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の I-V 特性の Poole-Frenkel プロット

る。PbTiO<sub>3</sub> 薄膜ではこのような PF 伝導は見られず、電極界面でのキャリアの注入過程、もしくは薄膜内での空間電荷効果によってリーク電流が決定されていることと比較すると、BiFeO<sub>3</sub> 薄膜中の電荷トラップは PbTiO<sub>3</sub> 薄膜に比べて桁違いに多いといえる。図 7 の電流像とあわせて考えると、このような電荷トラップは膜中に均一に存在するのではなく、μm サイズの領域に局在しており、それがリークスポットとして観察されたと考えられる。さらに BiFeO<sub>3</sub> 薄膜内の電荷トラップは Fe イオンの価数揺動が起源であるため、リークスポットは組成の不均一性により生じたものと考えられる。ただし、現時点では組成の面内分布を明らかにするには至っていないため、今後、SEM-EDX や AES などによる観察を行う予定である。

したがって、これらのリーク電流解析からは、マクロなレベルでの組成・価数の制御だけではなく、それらの膜全体にわたる均一性の確保が BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の絶縁性向上に必要不可欠であるといえる。

## 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, Y. Tsujita, S. Seto, H. Fujisawa, H. Nishioka, M. Kobune, M. Shimizu, J. M. Park, T. Kanashima, and M. Okuyama, "Growth of High Quality BiFeO<sub>3</sub> Thin Films by Dual Ion Beam Sputtering", IEEE Proc. ISAF/PFM 2011 (査読有), 168-171 (2011), DOI: 10.1109/ISAF.2011.6014140.

② S. Nakashima, Y. Tsujita, 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 (査読有) **11** (2011) S244-S246, DOI: 10.1016/j.cap.2010.11.066

③ S. Nakashima, H. Fujisawa, H. Suminaga, J. M. Park, H. Nishioka, M. Kobune, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu, "Preparation of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) Substrate by Dual Ion Beam Sputtering Process", Jpn. J. Appl. Phys. (査読有) **50** (2011) 09NB01, DOI: 10.1143/JJAP.50.09NB01.

④ 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. (査読有) **1292**, mrsf10-1292-k03-04 (2011). DOI: 10.1557/opl.2011.17

[学会発表] (計 15 件)

① 中嶋誠二, 辻田陽介, 瀬戸翔太, 藤沢浩訓, 朴正敏, 金島岳, 小舟正文, 奥山雅則, 清水勝: 「デュアルイオンビームスパッタにより作製した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のドメイン構造と電気的特性」, 第 29 回強誘電体応用会議講演予稿集, 26-M-02, pp.153-154, 2012. (2012 年 5 月 23-26 日, コープイン京都)

② S. Nakashima, Y. Tsujita, H. Fujisawa, M. Kobune, H. Nishioka, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama and M. Shimizu, Low Pressure Growth and Fully Saturated Hysteresis Loops of Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Dual Ion Beam Sputtering, Mater. Res. Soc. 2011 Fall Meeting, (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov.30, 2011) P13.25.

③ S. Nakashima, H. Suminaga, Y. Tsujita, H. Fujisawa, M. Kobune, H. Nishioka, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama and M. Shimizu, STRUCTURAL AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF BiFeO<sub>3</sub> THIN FILMS PREPARED BY DUAL ION BEAM SPUTTERING PROCESS, 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 (July 25, 2011, Vancouver, Canada)

④ 中嶋誠二, 住永寛幸, 辻田陽介, 藤沢浩訓, 小舟正文, 清水正文, 清水勝, 朴正敏, 金島岳, 奥山雅則: 「デュアルイオンビームスパッタを用いた SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 基板上への BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製」, 第 28 回強誘電体応用会議講演予稿集, 27-M-03, pp.111-112, 2011. (2011 年 5 月 27 日, コープイン京都)

⑤ 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. 2010 Fall Meeting, (Boston, Massachusetts, U.S.A., Nov.29, 2010) K3.4.

⑥ S. Nakashima, Y. Tsujita, H. Fujisawa, M. Shimizu, J. M. Park, and T. Kanashima, and M. Okuyama, Characterization of Bismuth Ferrite Thin Films with Large *c/a* Axial Ratio Prepared by Ion Beam Sputtering, The 17th Workshop on Oxide Electronics (Awaji Yume Butai, Japan, Sep.21, 2010), B-59.

⑦ Y. Tsujita, S. Nakashima, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama and M. Shimizu, Ferroelectric Properties of Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Ion Beam Sputtering, Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08) (Himeji, Japan, Aug.5, 2010), P2-119, p.117.

⑧ S. Nakashima, Y. Tsujita, S. Kayahara, H. Fujisawa, J. M. Park, T. Kanashima, M. Okuyama, and M. Shimizu, Structural and Ferroelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering Process, The 7th Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7th Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-2010), 1b-3-O<sub>2</sub> (Cheju, Korea, July 1, 2010).

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA HIRONORI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 30285340

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

清水 勝 (SHIMIZU MASARU)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30154305  
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