

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820115

研究課題名(和文) 強誘電体薄膜におけるドメイン壁の選択形成とその電子物性制御の実現

研究課題名(英文) Artificial induction of domain walls in ferroelectric thin films and controlling of their electronic properties

研究代表者

中嶋 誠二 (Nakashima, Seiji)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80552702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体において分極方向が一方向に揃っている領域をドメイン、ドメイン同士の境界をドメイン壁(DW)と呼ぶ。近年、このDWでは導電性の変調や光起電力効果といった特異な物性を呈することが報告され注目されている。このようなデバイスを作製する際にはDWを強誘電体薄膜中の任意の位置に導入する技術が必要となる。本研究において我々は、菱面体晶系強誘電体であるBiFeO<sub>3</sub>薄膜の結晶成長方向が基板の有するステップ端で制限されることに着目し、基板表面に形成したパターンによりDWの形成制御が可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：A ferroelectric domain is an area in which spontaneous polarization vectors are aligned in the same direction. A boundary between the different domains is called domain wall. Recently, new functionalities of the ferroelectric domain wall such as photovoltaic properties or modulation of the electric conductivity have been attracted much attention. To realize novel devices using such new functionalities, a technique of artificial induction of the domain walls in the ferroelectric thin films is necessary. In this research, we found that patterns formed on a surface of a substrate control domain walls in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> thin films, demonstrating artificial induction of the domain walls in the ferroelectric thin films

研究分野：強誘電体薄膜物性

キーワード：強誘電体 薄膜 ドメイン壁 選択形成

1. 研究開始当初の背景

BiFeO<sub>3</sub>(BFO)は室温で残留分極値 100 μC/cm<sup>2</sup> という優れた強誘電性を示す材料である。強誘電体において分極が揃っている領域をドメインと呼ぶが、近年、その境界であるドメイン壁(DW)が電気伝導性や光起電力効果といった特異な物性を示すことが BFO 薄膜において報告され、注目を集めている。1). 2) 自発分極ベクトル **P<sub>s</sub>** が head-to-head もしくは tail-to-tail の配置となる DW は、正もしくは負に帯電することから帯電 DW と呼ばれる。我々はこの帯電 DW の物性に注目している。図 1 は帯電 71° DW の例を示しており、帯電 DW ではまた、これらは電場印加に伴う分極反転によりスイッチングする。これにより、DW 近傍のバンドが変調され、電気伝導が制御されるものと考えられ、ナノサイズのスイッチングデバイスの創出が期待される。しかし、この DW の物性は不明な点が多く、また BFO 薄膜中の任意の位置に形成する技術はない。

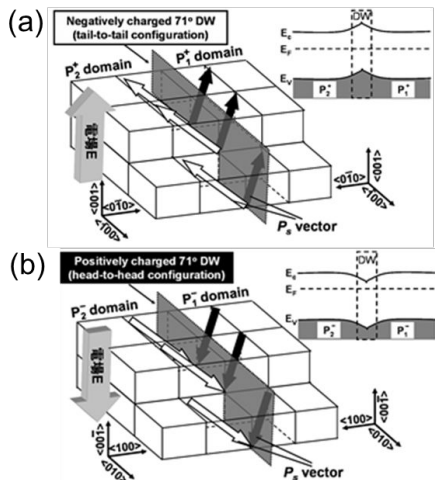


図 1 (a) 負、および(b)正に帯電したドメイン壁

2. 研究の目的

本研究では、近年注目されている BFO 薄膜のドメイン壁における電気伝導性と光起電力特性を調べるとともに、任意位置に DW を形成する技術の確立を目指した。

3. 研究の方法

本研究は以下のステップで行った。

(1) 自然形成されるドメイン壁の局所構造と電子物性の評価

結晶方位の異なる SrTiO<sub>3</sub>(STO) (113) および (103) 単結晶基板上に作製した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のドメイン構造を観察し、ドメイン構造の違いが異常光起電力効果に与える影響を調べた。図 2 に示すように膜厚 300 nm の BFO 薄膜を STO 基板上に RF マグネトロンスパッタ法によりエピタキシャル成長させ、その上に Pt 電極を作製することで Pt/BFO/Pt コプレーナキャパシタを作製した。Pt 電極間に波長 405 nm の青色半導体レーザを照射しながら電流

(1)-電圧(V)特性を測定することで光起電力特性を評価した。

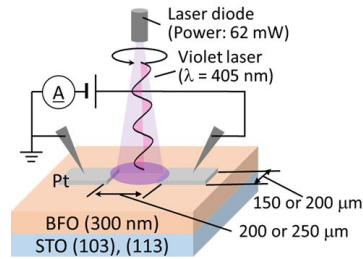


図 2 作製したコプレーナキャパシタ構造と異常光起電力効果評価の概略図

(2) 任意の位置へのドメイン壁の選択形成

我々は <110> 方向に 4° 微傾斜した STO(001) 基板(微傾斜 STO 基板)上に BFO 薄膜を作製することで単ドメイン BFO 薄膜の作製に成功している<sup>3), 4)</sup>そこで、図 3(a) に示すように 2 枚の微傾斜 STO 基板を傾斜方向が反平行になるように貼り合わせたバイクリスタル基板上への BFO 薄膜の作製を試みた。また、STO 基板表面に図 3(b) に示すような構造を作製することで、微傾斜方向が変わる構造を有したパターン化 STO 基板上に BFO 薄膜の作製を試みた。さらに作製した DW における電気伝導性の変調を調べた。

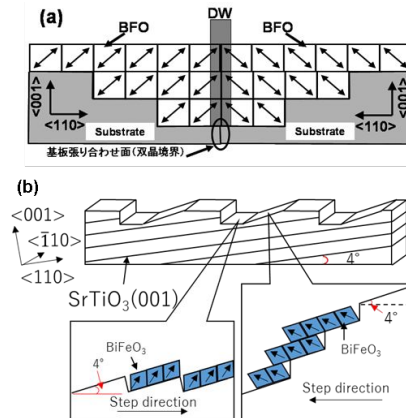


図 3 (a) STO バイクリスタル基板 および (b) パターン化 STO 基板の概略図

4. 研究成果

(1) 自然形成されるドメイン壁の局所構造と電子物性の評価

STO (103) および (113) 単結晶基板上に作製した BFO 薄膜の表面形状、面外および面内圧電応答顕微鏡像 (Vertical PFM および Lateral PFM) を図 4 に示す。得られた BFO 薄膜はステップアンドテラス構造を有した極めて平坦な表面形状が得られている。STO(103) 基板上に作製した BFO 薄膜は Vertical PFM 像は均一なコントラストであるが、Lateral PFM 像はストライプ状となっていることから、ストライプ状 71° ドメイン壁を有していることが分かる。一方、STO(113)

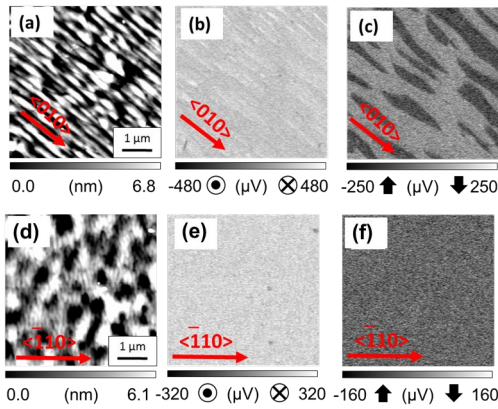


図 4 (a), (b), (c) ST0(103)および(d), (e), (f)(113)基板上に作製した BFO 薄膜の(a), (d)表面形状像、(b), (e) Vertical PFM 像、(c), (f) Lateral PFM 像

基板上的 BFO 薄膜は Vertical PFM, Lateral PFM 像ともに均一なコントラストとなっており、単ドメイン薄膜となっていることがわかった。これらの BFO 薄膜上に Pt 電極を電極間距離 250 nm で形成し、コプレーナキャパシタを作製した。その光起電力特性を図 5 に示す。ストライプドメインおよび単ドメイン BFO 薄膜において、青色半導体レーザー照射により開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) および短絡電流 ( $I_{sc}$ ) が観察された。また光照射なしに比べて明らかにコンダクタンスが増加しており、光照射による電子 - 正孔対が生成していることが分かる。 $V_{oc}$  の大きさは異なっており、ストライプドメイン BFO 薄膜で 29 V, 単ドメイン BFO 薄膜で 22 V であった。これは、DW による光起電力効果の効果であると考えられる。この結果から DW は特異な電子物性を有している可能性が極めて高いことが分かった。

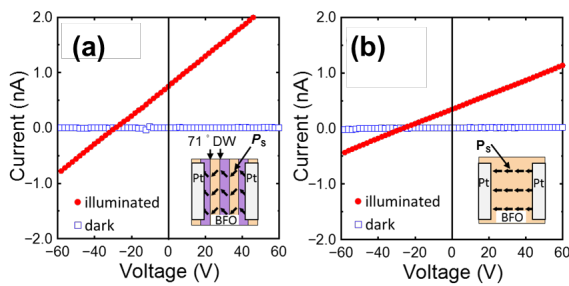


図 5 (a) ストライプドメインおよび (b) 単ドメイン BFO 薄膜における光起電力特性

## (2) 任意の位置へのドメイン壁の選択形成

帯電 DW の特性を調べるために、任意位置への  $109^\circ$  帯電 DW の導入を試みた。図 3(a) に示したバイクリスタル接合界面では、自発分極ベクトル  $P_s$  が互いに向き合い、帯電した  $109^\circ$  DW が形成される。この DW は分極反転することにより帯電する電荷の符号が反転することから、DW におけるエネルギーバンドが変調され、スイッチング動作が期待でき

る。膜厚 300 nm の BFO 薄膜の作製は基板温度  $650^\circ\text{C}$ 、スパッタ圧力 0.5 Pa、 $\text{Ar}:\text{O}_2$  流量比 7:3、RF 電力 50 W にて行った。ターゲットは  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の混合粉末を仮焼し、4 inchφ にプレスしたものをを用いた。バイクリスタル接合面の両側における BFO (223) 近傍の逆格子空間マッピングを図 6(a) および 6(b) に示す。これによれば、片方では BFO (-2-23) 面の回折ピークのみが、一方では BFO (223) 面の回折ピークのみが観察されたことから、図 6(c) に示すようにバイクリスタル境界面を境に BFO の結晶が面内方向に  $180^\circ$  回転していることがわかる。

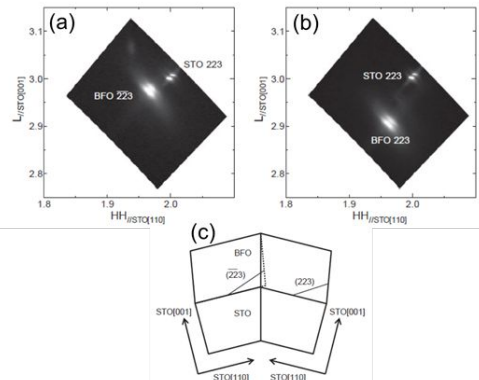


図 3. バイクリスタル接合面の(a)左側、(b)右側における BFO(223)回折点近傍の逆格子空間マッピング、またそこから導かれる (c) バイクリスタル接合面での BFO 結晶格子の配置

さらに表面形状像、面内および面外圧電応答像を図 4 に示す。これらの結果から、バイクリスタル接合面では  $P_s$  ベクトルが互いに向き合う正に帯電した  $109^\circ$  DW が形成できていることがわかる。さらにこの接合面近傍の非線形誘電率像を観察したところ、DW で非線形誘電率が変調される傾向が確認できたが、導電性の変調は確認できなかった。(図 4(d))

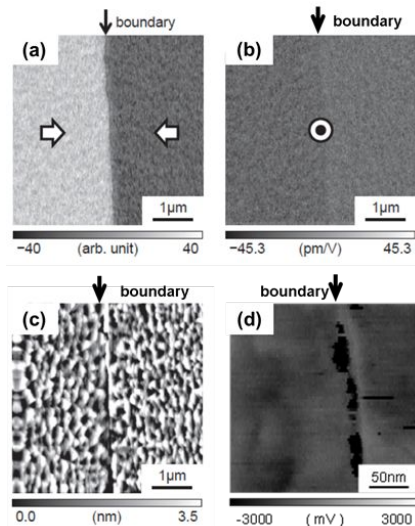


図 4. バイクリスタル接合面近傍の(a)面内および(b)面外 PFM 像と(c)表面 AFM 像および (d)非線形誘電率像

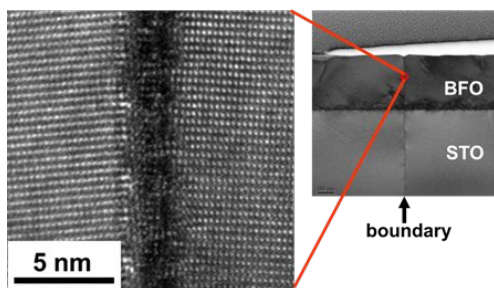


図 5. バイクリスタル接合面上における BFO 薄膜の断面 TEM 像

さらに詳しく調べるために透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) により観察した断面格子像を図 5 に示す。これによれば、バイクリスタル接合面上では理想的な DW にはなっておらず、欠陥や転移が多数存在することが明らかになり、これが導電性変調を確認できなかった原因であると考えられる。

以上のことから、STO 基板の双晶境界が BFO 薄膜の双晶境界を形成してしまう。そこで SrTiO<sub>3</sub>(STO) 傾斜基板表面の原子層ステップ端で BFO 結晶成長方向が制限されることに着目し図 3(b) に示したように STO 表面にパターンを形成することで、その表面形状を利用して DW を形成することを試みた。(001)面が <110>方向に 4° 傾斜した STO 基板にレジストを塗布し電子線 (Electron Beam : EB) リソグラフィによりラインパターンを形成した。ラインパターンに Ar イオンビームを斜入射しエッチングを行い、図 3(b) に示したようにパターン化 STO 基板を作製した。STO 基板の傾斜が変化する点では分極ベクトルが向き合う 109° ドメインウォールが形成されることが考えられる。その基板に、RF マグネトロンスパッタ法を用いて BFO 薄膜を 200 nm 製膜し、そのドメイン構造を観察した。

図 6 に SEM により観察した BFO 薄膜の断面図、鳥瞰図をそれぞれ示す。入射角 10° でイオンビームを照射したことにより 16.5° の角度でエッチングされたことがわかる。

図 7 にパターン化 STO 基板上に製膜した BFO 薄膜の表面形状像 Lateral PFM 像、Vertical PFM 像をそれぞれ示す。表面形状像から、BFO 薄膜はパターン化 STO 基板表面形状に沿って形成されていることがわかる。

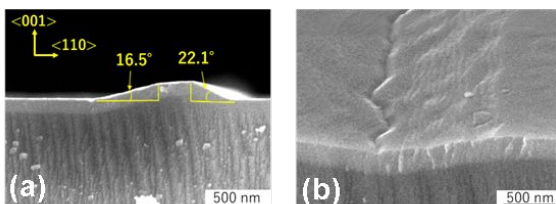


図 6. パターン化 STO 基板上に作製した BFO 薄膜の (a) 断面 SEM 像および (b) 鳥瞰図

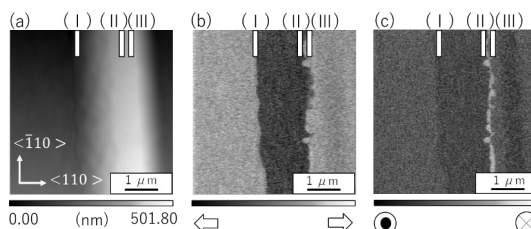


図 7. パターン化 STO 基板上に作製した BFO 薄膜の (a) 表面 AFM 像、(b) Lateral PFM 像、および (c) Vertical PFM 像

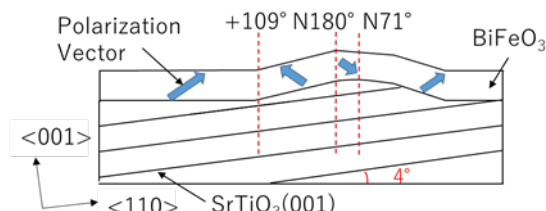


図 8. パターン化 STO 基板上に作製した BFO 薄膜のドメイン構造の概略図。図中“+”は正に帯電した DW、“N”は非帯電の DW であることを示している。

Lateral PFM 像よりステップの向きが変わる ( ) を境に分極ベクトルの面内成分が反転しているのがみられた。また Vertical PFM 像より、ライン ( ) を境に分極ベクトルの面外成分の反転はないが、ライン ( ) を境に一端反転し、ライン ( ) ですぐ戻っていることがわかる。これらの結果から得られた BFO 薄膜のドメイン構造を図 8 のようになり、STO 基板のステップ方向が反転するラインの近傍にドメインウォールが形成されていることがわかる。またこのときのライン ( ) 近傍では正に帯電した 109° ドメインウォールが人工的に形成された。

以上の結果から、STO 基板表面の形状によりドメイン壁を人工的に導入できることがわかった。この場合、STO 基板は単結晶であり双晶境界を有していないことから、理想的な DW が形成されているものと考えられるが、今後、断面 TEM 観察等により確認する。また、この DW における電気伝導性変量を確認する予定である。

#### <参考文献>

- 1) J. Seidel *et al.*, *Nat. Mater.*, **8**, 229 (2009).
- 2) S. Y. Yang *et al.*, *Nat. Nanotech.*, **5**, 143 (2010).
- 3) S. Nakashima, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 09KB03 (2013).
- 4) S. Nakashima, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LB02 (2012).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

- (1) **S. Nakashima**, K. Takayama, T. Uchida, H. Fujisawa, and M. Shimizu, “Anomalous photovoltaic effects in

- Pt/single-domain-structured BiFeO<sub>3</sub>/Pt coplanar capacitors on SrTiO<sub>3</sub> substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 10NA16 (2015). (査読有)  
DOI: 0.7567/JJAP.54.10NA1
- (2) H. Fujisawa, S. Seto, **S. Nakashima**, and M. Shimizu, “Introduction of an artificial domain wall into BiFeO<sub>3</sub> thin film using SrTiO<sub>3</sub> bicrystal substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 10NA06 (2015). (査読有)  
DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA06
- (3) **S. Nakashima**, T. Uchida, K. Takayama, H. Fujisawa, and M. Shimizu, “Influence of Polarization Direction of Light on an Anomalous Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films”, *J. Kor. Phys. Soc.*, **66**, pp. 1389-1393 (2015). (査読有)  
DOI: 10.3938/jkps.66.1389
- (4) **S. Nakashima**, T. Uchida, D. Nakayama, H. Fujisawa, M. Kobune, and M. Shimizu, “Bulk photovoltaic effect in a BiFeO<sub>3</sub> thin film on a SrTiO<sub>3</sub> substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, pp. 09PA16-1-4 (2014). (査読有)  
DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA16
- (5) H. Fujisawa, S. Seto, **S. Nakashima**, and M. Shimizu, “Thicknesses of domain walls in rhombohedral BiFeO<sub>3</sub> thin films evaluated by scanning nonlinear dielectric microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, pp. 09PA13-1-5 (2014). (査読有)  
DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA13
- [学会発表](計 24 件)
- (1) **S. Nakashima**, H. Fujisawa, K. Takayama, and M. Shimizu, “Bulk Photovoltaic Effect in Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Thin Films, 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds 2016/9/5-9, ハレ(ドイツ) (INVITED)
- (2) **S. Nakashima**, M. Shimizu, and H. Fujisawa, “Epitaxial growth of BiFeO<sub>3</sub> thin films by rf and dual ion beam sputtering”, 2016/6/5-8, International Conferences on Modern Materials and Technologies 2016, ペルージャ(イタリア) (INVITED)
- (3) 高山幸太, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝, “遷移金属元素ドーブが単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果に与える影響”, 第 33 回強誘電体応用会議, 2016/5/25-28 コープイン京都(京都府京都市)
- (4) **中嶋誠二**, 坂田修身, 舟窪 浩, 高山幸太, 藤沢浩訓, 清水荘雄, 一ノ瀬大地, 今井康彦, 清水 勝, “電場印加下のエピタキシャル BiFeO<sub>3</sub> 薄膜における格子歪のその場観察”, 第 33 回強誘電体応用会議, 2016/5/25-28, コープイン京都(京都府京都市)
- (5) 高山 幸太, **中嶋 誠二**, 藤沢 浩訓, 清水勝, “遷移金属元素をドーブした単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果( )”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/19-22, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)
- (6) **中嶋 誠二**, 高山 幸太, 藤沢 浩訓, 清水勝, “Mn および Zn をドーブした BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力特性”, 2016 年強誘電体とその操作に関する第一回研究会, 2016/1/4, 東京工業大学キャンパス・イノベーションセンター(東京都港区)
- (7) **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝, “単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果”, MRS-J 第 25 回年次大会シンポジウム, 2015/12/8-10, 横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市) (招待講演)
- (8) **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝, “BiFeO<sub>3</sub> 薄膜における新規物性の探索”, 日本セラミックス協会第 28 回 秋季シンポジウム, 2015/9/16-18, 富山大学五福キャンパス(富山県富山市) (依頼講演)
- (9) 瀬戸 翔太, **中嶋 誠二**, 藤沢 浩訓, 清水勝, “SrTiO<sub>3</sub> パイクリスタル基板上への BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製(II)”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
- (10) 高山 幸太, **中嶋 誠二**, 藤沢 浩訓, 清水勝, “遷移金属元素をドーブした単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13-16 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
- (11) **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝, “BiFeO<sub>3</sub> 薄膜研究の進展に見る強誘電体の新機能性探索”, 第 7 回電気学会光エネルギー応用技術調査専門委員会, 大阪産業大学梅田サテライトキャンパ, 2015/7/10 (大阪府大阪市) (依頼講演)
- (12) S. Seto, **S. Nakashima**, H. Fujisawa, and Masaru Shimizu, “Artificial Introduction of Domain Walls in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films”, The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2015/6/16-19 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)
- (13) **S. Nakashima**, T. Uchida, K. Takayama, H. Fujisawa and M. Shimizu, “Bulk Photovoltaic Effects in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films”, Energy Materials Nanotechnology Cancun Meeting 2015, 2015/6/8-11, カンクン(メキシコ) (INVITED)
- (14) **中嶋 誠二**, 内田 智久, 高山 幸太, 藤沢

- 浩訓、清水 勝, “単ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果”, 第 32 回強誘電体応用会議, 2015/5/20-23, コーピン京都 (京都府京都市)
- (15) 瀬戸 翔太, 坂本 広太, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, “BiFeO<sub>3</sub> 薄膜への人工的なドメインウォールの導入”, 第 32 回強誘電体応用会議, 2015/5/20-23, コーピン京都 (京都府京都市)
- (16) 重松 晃二, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, “単ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電気的特性に Mn 及び Zn ドープが及ぼす影響 ( )”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/11-14, 東海大学 (神奈川県厚木市)
- (17) 瀬戸 翔太, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, “SrTiO<sub>3</sub> パイクリスタル基板上への BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/11-14, 東海大学 (神奈川県厚木市)
- (18) 高山 幸太, 内田 智久, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, “SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した単ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015/3/11-14, 東海大学 (神奈川県厚木市)
- (19) S. Nakashima, T. Uchida, H. Fujisawa, and M. Shimizu, “Above 25 V Open Circuit Voltage Induced by a Bulk Photovoltaic Effect in a Single-domain BiFeO<sub>3</sub> Thin Film on a SrTiO<sub>3</sub> Substrate”, 2014 Materials Research Society Fall Meeting, 2014/11/30-12/5, ボストン (アメリカ)
- (20) 重松 晃二, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, “単ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電気的特性に Mn 及び Zn ドープが及ぼす影響 (II)”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014/9/17-20, 北海道大学 (北海道札幌市)
- (21) 内田 智久, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, “配向の異なる SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のバルク光起電力効果”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014/9/17-20, 北海道大学 (北海道札幌市)
- (22) T. Uchida, S. Nakashima, H. Fujisawa and M. Shimizu, “Photovoltaic Effects of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on Grown on SrTiO<sub>3</sub> Substrates with Various Orientation”, International Union of Materials Research Societies – The 15th IUMRS International Conference in Asia, 2014/8/24-30, 福岡大学 (福岡県福岡市)
- (23) K. Shigematsu, S. Nakashima, H. Fujisawa, and M. Shimizu, “Electrical Properties of Mn- and Zn-doped Single-domain BiFeO<sub>3</sub> Thin Films”, The 10th Japan-Korea Conference on

Ferroelectrics, 2014/8/17-20, 広島国際会議場 (広島県広島市)

- (24) T. Uchida, S. Nakashima, H. Fujisawa and M. Shimizu, “Influence of Domain Structure on Photovoltaic Effects in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on SrTiO<sub>3</sub> Substrates”, The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2014/8/17-20, 広島国際会議場 (広島県広島市)

## 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