

「超高品質 BiFeO₃ 薄膜形成と欠陥エンジニアリングによる特性向上」

兵庫県立大学大学院 工学研究科 中嶋 誠二

1 研究の背景と目的

ABO₃の化学式で表されるペロブスカイト構造(図1)をもつ強誘電体はBサイトイオンにd電子がないいわゆる“d⁰-ness”状態が強誘電性発現のキーとなっていることが知られている。そのためBサイトにはTi⁴⁺やZr⁴⁺を配したPbTiO₃, BaTiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃が強誘電体としてセンサ、アクチュエータ、不揮発性メモリへ応用されている。これらのうちAサイトにPbを配した鉛系強誘電体は非常に優れた特性を示すことから強誘電体材料としてはデファクトスタンダードと言ってよい。しかしながら、近年、地球環境が急速に悪化し、欧州RoHS指令やWEEE指令に代表される法規制が整備されるなど社会的にも環境保護の取り組みが加速する中、より高機能かつ低環境負荷の強誘電体材料の開発が望まれている。

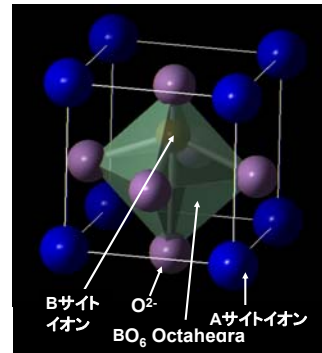


図1.ペロブスカイト構造

BiFeO₃ (BFO) は非鉛であり、Bサイトにd電子を有するFe³⁺イオンを配しているにもかかわらず鉛系強誘電体に匹敵する残留分極(P_r)100μC/cm²を有する稀有な材料であり、薄膜において盛んに研究されている¹⁾⁻⁴⁾。しかしながら、高品質な薄膜形成が難しく、室温で完全に飽和したヒステリシスループが観測できている報告例は世界でも少ない。さらにリーク電流が大きく抗電界(分極を反転するのに必要な電界)が大きいことから、デバイスに適用した際、動作電圧が高くなるという問題点がある。

そこで、本研究の目的は

- ①. これまでになく高品質なBFO薄膜を量産に適したRFスパッタリングプロセスで実現し、
- ②. 他元素ドーピングによる抗電界の低減を実現することである。

2 研究方法・研究内容

① 高品質なBFO薄膜形成の量産に適したRFスパッタリングプロセスによる実現

RFスパッタリングによる高品質BFO薄膜形成を実現するために重要な点はプラズマダメージがBFO薄膜へ与える影響を調べること、ドメイン構造を制御することの2点である。以下に具内的な研究内容を記す。

①-1. プラズマダメージがBFO薄膜へ与える影響

RFSPPTにおけるプラズマダメージとは、プラズマ中に存在する高エネルギー粒子の薄膜への入射が原因である。図2にスパッタリンググロー放電の電位分布の概略図を示す。この図からRFプラズマによる自己バイアスは殆どターゲット近傍に印加されていることがわかる。つまりAr⁺、O⁺イオンはターゲット近傍で加速され、そのエネルギーは数百eVと大きい。しかし、加速されたイオンがターゲットに弾性衝突して跳ね返されたとしてもターゲット近傍のバイアスで減速されるため、基板側まで到達することはない。しかし、ターゲットに弾性衝突した際に電子を受け取り中性化して跳ね返される反跳Arは、減速されないために基板まで到達しダメージの原因となる。本研究ではターゲット表面磁場を制御することで加速電圧を変化させた。ターゲット表面平行磁場を30mTおよび80mTとして高エネルギー粒子のエネルギーが膜質におよぼす影響を調べ、BFO薄膜成膜に最適なスパッタプロセスを見出す。

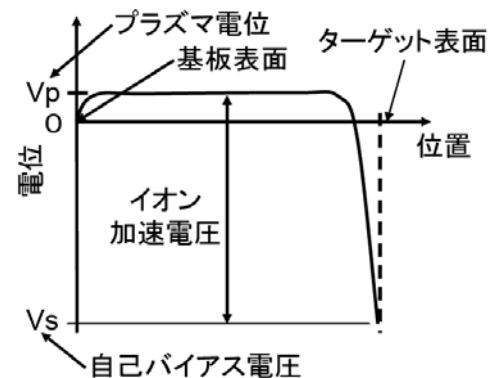


図2 スパッタグロー放電の電位分布の

①-2. BFO 薄膜のドメイン構造制御

近年、BFO 薄膜におけるリーク電流の一部はドメイン壁を流ることが報告され(図3)⁵⁾BFO薄膜のドメイン構造とリーク電流の関係が注目されている。本研究では SrTiO₃(001)単結晶基板の傾斜方向によりドメイン構造制御を試みた。まずは既に高品質薄膜作製に成功しているイオンビームスパッタリングによりその効果を検証し、それをRFスパッタリングへ適用した。作製した BFO 薄膜の膜質の評価は結晶性、膜微細構造、電気的特性により行う。結晶性は X 線回折により評価しθ-2θスキャン、逆格子空間マッピングを用いた。電気的特性は Sawyer-Tower 回路を用いた D-E ヒステリシス特性およびリーク電流特性を評価した。

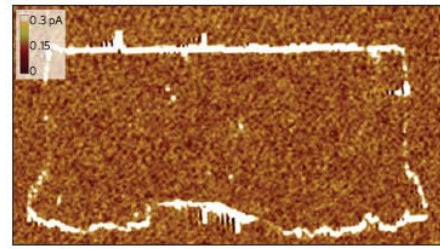


図3 BFO 薄膜表面の電流マッピング。ドメインウォールにおいて電流密度が高くなっている⁵⁾

②. 他元素ドーピングによる抗電界の低減を実現する。

②-1. 意図的な欠陥導入による分極反転の誘起とリーク電流の低減

BFO 薄膜において問題となるのはリーク電流の大きさと、抗電界の大きさである。リーク電流は Fe²⁺イオンの存在によるものであると考えられ、これを抑制するために4価の遷移金属イオンを不純物として微量ドーピングすることで低減を試みる。この方法は菱面体晶 BFO 薄膜で実績のある方法であるが⁵⁾、また、図4に第一原理計算によるイオン変位による自発分極量と全エネルギーの関係を示す。+P_rと-P_rの状態間にはポテンシャル障壁が存在し、これが大きな抗電界の原因であると考えられる⁶⁾。これを解決するために東大先端研野口准教授が提唱する欠陥誘起分極反転を導入する(欠陥エンジニアリング)。これは意図的に価数の異なる(例えば2価と4価)の遷移金属イオンを導入することで固定双極子を形成し、この双極子を核として分極反転を発生させるもので、局所的に自由エネルギーを増加させ、抗電界を低減する(図5)。本研究では4価のMnと2価のZnの微量ドーピングを行った。

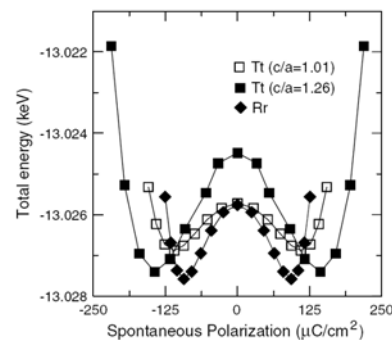


図4.イオン変位による自発分極量と全エネルギーの関係⁶⁾

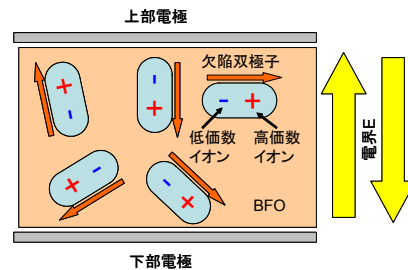


図5 欠陥導入により形成される固定双極子(この双極子を核に分極反転が起こる)

3 研究成果

①-1 プラズマダメージが BFO 薄膜へ与える影響

ターゲット表面平行磁場 30 mT および 80mT が発生可能な磁石を有限要素法により設計し、これらの磁石を用い、基板温度 610°C、RF power 60 W、スパッタ圧力 0.5 Pa にて SrRuO₃(SRO)/SrTiO₃(001) (STO) 単結晶基板上へ膜厚 300 nm の BFO 薄膜を作製した。作製した BFO 薄膜の D-E ヒステリシスループを図6(a)および(b)に示す。並行磁場 30 mT に比べて 80 mT で作製したほうが良好な D-E ヒステリシス特性を得た。このときの

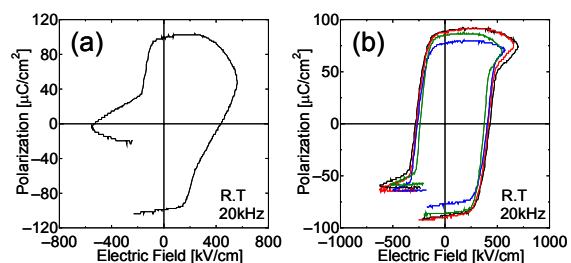


図6 ターゲット表面平行磁場 (a) 30 mT および(b)80 mT で作製した BFO 薄膜の D-E ヒステリシス特性

30 mT に比べて 80 mT で作製したほうが良好な D-E ヒステリシス特性を得た。このときの

放電電圧は 30 mT の表面磁場で 1.4 kV, 80 mT の表面磁場で 1.1 kV であったことから強磁場で作製した方がプラズマダメージの影響が小さいものと考えられる。

①-2. BFO 薄膜のドメイン構造制御

BFO 薄膜のドメイン構造の制御には図 7 に示すような、傾斜なし、 $\langle 100 \rangle$ 方向微傾斜、 $\langle 110 \rangle$ 方向に微傾斜の 3 種類の STO(001) 基板を用いた。まず、既に高品質膜作製に成功しているイオンビームスパッタリングプロセスを用いてその効果を検証した。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 8 に示す。すべての基板上で平坦な表面が得られていることが分かる。傾斜基板上的 BFO 薄膜は傾斜方向にステップアンドテラス構造を有する薄膜が作製できていることがわかる。これらの薄膜の BFO(013) 回折点近傍の逆格子空間マッピングを図 9 に示す。傾斜なし STO 基板上では BFO(103)、 $(\bar{1}03)$ 、(013)、 $(0\bar{1}3)$ の 4 つの回折点が、 $\langle 100 \rangle$ 方向に微傾斜した STO 基板上では、BFO(013)、 $(0\bar{1}3)$ の 2 つの回折点が観察されたのに対し、 $\langle 110 \rangle$ 方向に微傾斜した STO 基板上では BFO(013) 回折点のみが観察された。このことは $\langle 110 \rangle$ 方向に微傾斜した STO 薄膜上に作製した BFO 薄膜は非 180° ドメイン壁の存在しない単一ドメイン薄膜であることを示している。この BFO 薄膜の室温における $D-E$ ヒステリシス特性を図 10 に示す。室温にて完全に飽和したヒステリシス特性が得られており、このときの残留分極値 (P_r) は $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ でありバルク単結晶の値とよい一致を示した。以上により STO 基板の傾斜方向によりドメイン構造が制御可能であることが示された。

次に、これを①-1 項で述べた RF スパッタプロセスへ適用した。ターゲット表面平行磁場 80 mT、基板温度 610°C 、RF power 60 W、スパッタ圧力 0.5 Pa にて $\langle 110 \rangle$ 方向に微傾斜した STO 基板上へ膜厚 300 nm の BFO 薄膜を作製した。得られた薄膜の表面 AFM 像および室温における $D-E$ ヒステリシス特性を図 11 および図 12 にそれぞれ示す。図 8(c) 同様平坦かつ傾斜方向に沿ってステップアンドテラス構造を有する表面が得られた。また、室温における $D-E$ ヒステリシス特性は、図 10 と同様極めて良好な特性を得た。この薄膜も逆格子空間マッピング測定から単一ドメイン薄膜であることを確認している。以上のことから、RF スパッタプロセスを用いて高品質

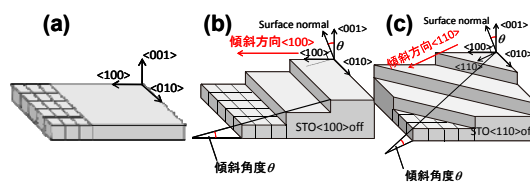


図 7 (a)無傾斜、(b) $\langle 100 \rangle$ 方向および (c) $\langle 110 \rangle$ 方向へ微傾斜した STO 基板の概略図

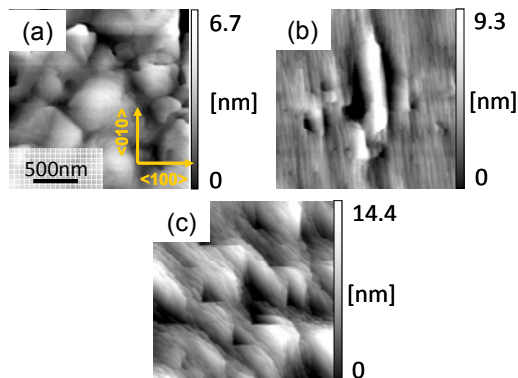


図 8 (a)無傾斜、(b) $\langle 100 \rangle$ 方向および (c) $\langle 110 \rangle$ 方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製した BFO 薄膜の表面 AFM 像

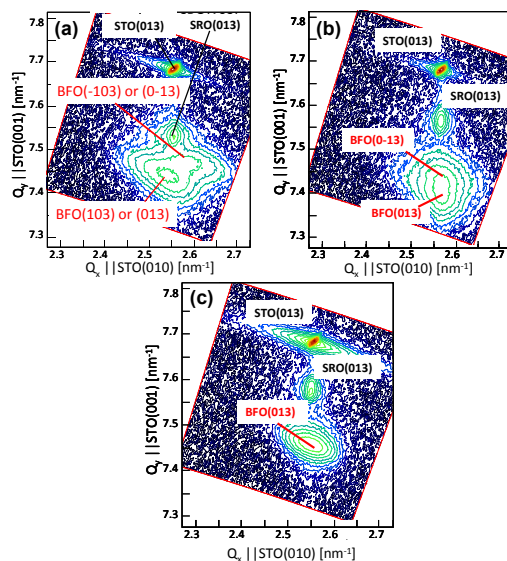


図 9 (a)無傾斜、(b) $\langle 100 \rangle$ 方向および (c) $\langle 110 \rangle$ 方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製した BFO 薄膜の表面 AFM 像

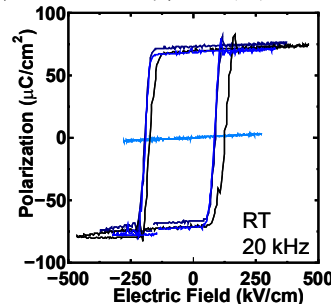


図 9 $\langle 110 \rangle$ 方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製した BFO 薄膜の $D-E$ ヒステリシス特性

質な BFO 薄膜の作製に成功した。

②-1. 意図的な欠陥導入による分極反転の誘起とリーク電流の低減

次に、前項で作製に成功した単一ドメイン BFO 薄膜へ Mn および Zn の添加を行った。添加はφ 10 mm の Mn₂O₃ および ZnO ペレットを BFO ターゲット上に各 1 個配置することで行った。

Mn ドープおよび Mn, Zn 共ドープ BFO 薄膜の室温における *D-E* ヒステリシス特性を図 12 に示す。共に飽和したヒステリシス特性を示したものの、抗電界はノンドープ BFO 薄膜に比べ増加した。これはバルク BFO の報告例とは逆の傾向である。⁶⁾原因は今のところ不明であり、ドメイン反転等の詳しい測定と電気伝導機構の解明が必要である。これに関しては、今後さらに詳しい検討を進めていく。ノンドープ、Mn ドープおよび Mn, Zn 共ドープ BFO 伯、悪のリーク電流特性を図 13 に示す。リーク電流は Mn をドープすることで約 1 桁減少している。これは、多結晶 BFO 薄膜における報告例と同じ傾向である。⁷⁾しかし、これに関してもメカニズムは完全に分かっておらず、今後さらに検討を進めていく。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究により量産に適した RF スパッタプロセスにより高品質 BFO 薄膜の作製が可能であることを示した。このことは、BFO 薄膜をデバイス応用する際に極めて有用な成果であると考えられる。多元素ドープによる抗電界低減は確認できず、バルクとは異なった結果となった。この原因に関しては今後さらに詳しく検討を進めていく予定である。

参考文献)

1) J. Wang et al., *Science*, **259**, 1719 (2003).
 2) H. Bea et al, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 217603 (2009).
 3) R. J. Zeches et al, *Science*, **326**, 977 (2009).
 4) S. K. Singh et al, *J. Appl. Phys.*, **102**, 094109(2007).
 5) D. Ricinchi et al, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, L97 (2006).
 6) H. Ishiwara, *Current Appl. Phys.*, **12**, 603 (2012).
 7) Y. Yoneda et al., *Phys. Rev. B*, **86**, 184112 (2012).

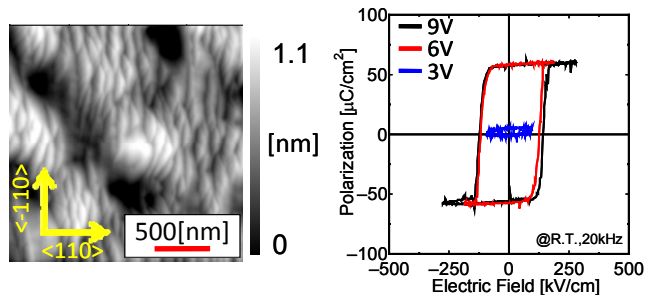


図 10 RF スパッタ法を用いて<110>方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製した BFO 薄膜の表面 AFM 像

図 11 RF スパッタ法を用いて<110>方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製した BFO 薄膜の *D-E* ヒステリシス特性

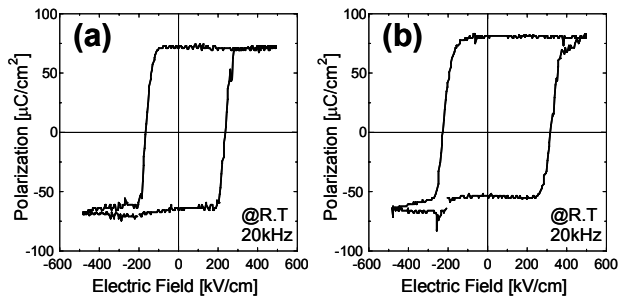


図 12 RF スパッタ法を用いて<110>方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製した(a)Mn ドープおよび(b)Mn, Zn 共ドープ BFO 薄膜の *D-E* ヒステリシス特性

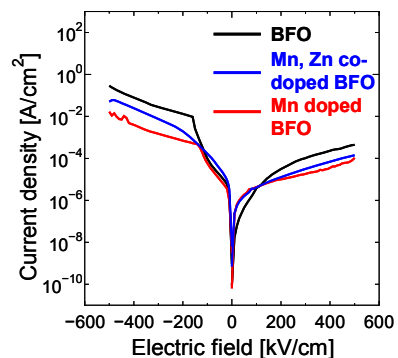


図 13 RF スパッタ法を用いて<110>方向へ微傾斜した STO 基板上へ作製したノンドープ、Mn ドープおよび Mn, Zn 共ドープ BFO 薄膜のリーク電流特性