

令和元年5月30日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02022

研究課題名(和文) 酸化物超構造における電子輸送界面の創製

研究課題名(英文) Interface engineering of functional oxide heterostructures

研究代表者

塚崎 敦 (Tsukazaki, Atsushi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50400396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、薄膜合成技術を駆使して原子レベルで制御された酸化物薄膜超構造を作製し、新たな電子輸送界面を創製することを目的に研究を推進した。ペロブスカイト構造の薄膜界面では、BaSnO₃をベースとする界面形成と電界印加によって蓄積電荷の高移動度伝導を実現した。また、空間反転対称性の破れたLiNbO₃構造の薄膜化を先駆的に実施し、新たな電子輸送界面の形成を実現した。これらの技術開発は、汎用元素を用いた酸化物界面の伝導性や誘電性を利用する素子開発に大きく寄与する成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、昨今用途の拡大している透明導電膜の候補材料としてのBaSnO₃薄膜の可能性を探究し、希少元素を含むITOの代替えとして活用の期待できることを示したことが意義深い。また、強誘電性を示すLiNbO₃型酸化物薄膜の開発は、Pbフリーの強誘電体探索に対して有用な指針を与えた。これらの観点に加えて、新たな酸化物界面制御技術の開発を進めたことは、多様な酸化物の特性を活用した新たな薄膜素子の開発を切り拓く重要な基盤技術に位置づけられる。特に、機能としての界面伝導性や誘電性の活用に対して、元素戦略的な視点からも有効な成果であり、社会的にも貢献しうる成果と言える。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we aim to develop the functional interface based on oxide heterostructures especially for superior electrical conduction. One research target is a perovskite BaSnO₃ heterostructure. Interface engineering with (Sr,Ba)SnO₃/BaSnO₃ improves electrical conduction and performance of field-effect operation at the interface. Other target is a LiNbO₃-type stannates. LiNbO₃-type ASnO₃ thin films (A = Mg, Mn, Zn) are firstly synthesized by pulsed-laser deposition or molecular-beam epitaxy technique. By applying these films to the channel in field-effect transistors (FET), electrical conduction is well controlled electrostatically. Moreover, the threshold voltage in the FET operation depends crystalline direction, demonstrating the formation of polar interface based on the LiNbO₃ structure. We expect that the interface engineering in this study corroborates a new functionality of electrical conduction combining with polarization at the interfaces.

研究分野：薄膜工学

キーワード：薄膜界面物性 酸化物 誘電性 導電性 電界効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究の開始時点で、酸化物界面は超伝導や量子ホール効果といった物性物理分野における興味深い現象を発現する舞台を提供している。近年では、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ と MgZnO/ZnO を代表例として、これら 2 つの物質系の制御性が格段に向上し、従来から研究されている Si や GaAs などの清浄な半導体界面の品質に並びつつある。したがって酸化物の特長である、強い電子相関の二次元電子系や超伝導、界面磁性などの現象も観測されており、活発に研究が進められている。一方で、多くの酸化物がバルク物性で研究されているにも関わらず、界面伝導を示す酸化物界面の新たな探索は進んでいない。その背景のもと、酸化物の多様性を拡張的に取り入れた新たな伝導性酸化物界面の開発は重要な課題として認識されている。それらは、例えば、汎用元素を用いた新たな透明導電性、強相関電子における界面伝導と磁性の相関現象、や分極効果との相関による新しい界面機能の開発などをもたらすと期待できる。広い物質探索とその物質での高品質界面形成を実現することが重要である。

2. 研究の目的

上記の背景において、本研究では、新たな酸化物薄膜の構造制御と界面形成による伝導性界面の創製を目的に研究を行う。特に、ペロブスカイト構造の BaSnO_3 をベースとする透明導電性の向上や界面量子構造の作製を行い、スズ酸化物薄膜の新たな界面伝導現象を開拓する。また、自発分極を有する LiNbO_3 構造の酸化物を薄膜化することで、全く新しい界面形成の舞台構築を目指す。これまでの LiNbO_3 型構造薄膜の合成は、 LiNbO_3 や LiTaO_3 など Li を含む薄膜研究に限定されているため、本研究では、新たな LiNbO_3 構造の薄膜合成手法の検証として 2 価元素を含む同一構造の薄膜化と界面形成による導電性の制御に取り組む。

3. 研究の方法

本研究の内容を下記のとおり 3 つに分類して、まずは実験方法を記載する。

(1) ペロブスカイト構造 BaSnO_3 薄膜の導電性向上

BaSnO_3 は Sn を B サイトとするペロブスカイト構造をもつことから、伝導帯下端が主にスズ 5s 軌道で構成される。高い伝導度を示すことが 2012 年頃から報告されてきたが、単位格子のサイズが大きいため格子整合する基板がなく、良質な薄膜を得ることが困難であった。本研究では、パルスレーザー堆積法を用いて、 BaSnO_3 を作製するとともに、A サイトの Ba を Sr で置換することで格子定数とバンドギャップの制御を目指した。界面のバンドエンジニアリングに加えて、透明導電膜利用を目指したドナー添加や、界面伝導性の検証のための電気二重層トランジスタ特性を評価した。

(2) パルスレーザー堆積法による MnSnO_3 の構造制御

ペロブスカイト構造以外にも、B サイトを Sn とする酸化物薄膜の合成に、パルスレーザー堆積法で取り組んだ。イルメナイト構造の MnTiO_3 薄膜の単結晶化に取り組み、温度と堆積速度に着目して合成実験と反強磁性評価を行った。その後、 Mn^{2+} を A サイトに有し、スズを B サイトに有する類似物質 MnSnO_3 のイルメナイト構造と LiNbO_3 構造の合成条件最適化を行った。酸素雰囲気と成長温度をパラメータに構造変化を調べることで、パルスレーザー堆積法による構造制御手法を見出した。

(3) 分子線エピタキシー法による LiNbO_3 構造薄膜の合成と界面伝導性の誘起

LiNbO_3 構造は、c 軸方位の空間反転対称性がなく、強誘電性を示すことが知られている。しかしながら、薄膜合成が研究されているのは、Li を A サイトに有する物質群に限定されている。そこで、本研究では、B サイトにスズを有する ZnSnO_3 と MgSnO_3 に着目した。パルスレーザー堆積法での薄膜化に取り組んだ後、分子線エピタキシー法を適用した薄膜化にも着手した。基板に LiNbO_3 を選択することで、結晶方位(+Z と-Z)の影響を調べた。薄膜堆積前に、 LiNbO_3 基板を大気中で熱処理して平坦な表面形状を得た。また、基板表面の成長雰囲気下での安定性を調査して、500 度以下での薄膜作製が可能であることを確認した。成長温度やフラックス比などの実験パラメータを調節して、組成の調整と結晶化の最適化を行った。構造解析には、x 線回折と断面透過電子顕微鏡を用いた。界面伝導性を誘起するために、光照射による永続的光伝導現象の観測と電界効果トランジスタの作製を行った。

4. 研究成果

上記の実験方法で分類した 3 つについて研究成果を以下に記載する。

(1) ペロブスカイト構造 BaSnO_3 薄膜の導電性向上

ペロブスカイト構造の薄膜合成には SrTiO_3 基板がよく用いられるが、 BaSnO_3 との格子不

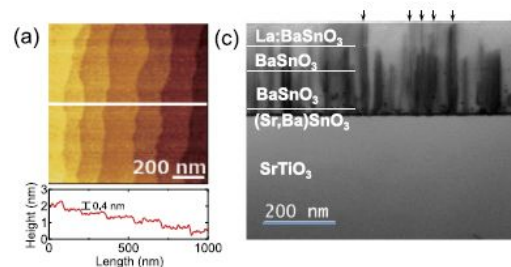


図 1. $(\text{Sr,Ba})\text{SnO}_3$ 界面バッファー層の導入による表面形状の改善, AIP Advances 6, 065305 (2016). Fig. 1 より抜粋。

整合は約 5%と非常に大きい。しかしながら、導電性を検証するためには結晶方位の揃った薄膜を作製する必要がある。本研究では、初期層に転位を多く含むバッファ層を準備し、熱処理の後、再度薄膜堆積を行う 2 段階成長を検討した。図 1 に示すとおり、2 段階成長を行うことで、上部の伝導層である La 添加 BaSnO₃ 層中の転位密度が低減されていることがわかる。このことから、SrTiO₃ 基板上 BaSnO₃ の導電性向上には、バッファ層の導入と熱処理が有効であることを見出した。

図 1 の構造評価に加えて、図 2 に移動度の温度依存性を示す。バッファ層の導入によって移動度が約 1.5 倍改善していることがわかる。挿入図に示すとおり、La2%添加では 80%以上の透過率を維持しており、透明導電膜として有望である。近年、Sn 添加 In₂O₃ の用途が拡大しており、In 置き換えを目的とする透明導電膜探索が一層重要となっている。BaSnO₃ は豊富な資源で構成される透明導電膜候補であり、移動度向上は重要な成果である。

一方で、転位の影響を低減しつつ、BaSnO₃ 薄膜の界面電導性を引き出すためには、電界効果トランジスタの作製が重要となる。特に、アモルファス材料のゲート絶縁膜と BaSnO₃ の界面品質を向上させることが、酸化量子構造の検証に有効である。本研究では、図 3 上図に示す断面構造の試料を作製し、バンドギャップの大きい (Sr,Ba)SnO₃ と BaSnO₃ の界面に電子蓄積を行って伝導性を検証した。図 3 下図に示す試料 C が、この素子構造を採用して BaSnO₃ 層を厚く堆積した試料である。室温での電界効果移動度が 80cm²V⁻¹s⁻¹ に達しており、La ドープ試料に比べて室温移動度が向上していることから、散乱の抑制された電気伝導が界面で実現されたと結論できる。この結果から、ペロブスカイト構造の BaSnO₃ においても、半導体同様のバンドエンジニアリングが可能であることを実証した。

さらに、高濃度電荷蓄積による界面散乱の遮蔽効果検証を目的に、BaSnO₃ をチャネルとする電気二重層トランジスタを作製して、低温伝導特性を評価した。図 1 で報告したとおり、転位密度を低減させるには厚い下部層を導入することが有効である。この実験では、下部層の導入に加えて、BaSnO₃ の膜厚依存性を比較した。150K でホール効果を測定して見積もった電子移動度は 3 つの試料で 200cm²V⁻¹s⁻¹ を観測した。この結果は、バルク単結晶の報告値に匹敵する。また、通常の固体ゲート絶縁膜を用いたトランジスタでは 10¹²cm⁻² 程度の電荷蓄積に留まっていることが原因で移動度の最高値も制限されていたが、電気二重層トランジスタ構造を適用することで、10¹³cm⁻² を越える電荷蓄積が可能となった。その結果、ホール効果においても高い移動度を観測でき、BaSnO₃ の転位による散乱や界面散乱を遮蔽することで、さらなる高移動度化が可能であることを示した。

(2) パルスレーザー堆積法による MnSnO₃ の構造制御

本研究では、ペロブスカイト構造 BaSnO₃ に加えて、B サイトにスズを有する LiNbO₃ 構造薄膜の作製にも取り組んだ。LiNbO₃ 構造は、c 軸方位の空間反転対称性が破れており、自発分極を有することが知られている。薄膜では、Li を含む物質の研究がなされているが、B サイトをスズとする物質は、高圧合成での合成例のみである。また、LiNbO₃ 構造の類縁構造には、対称性の異なるイルメナイト構造がある (図 4)。われわれは、パルスレーザー堆積法の酸素雰囲気制御をすることで、この 2 つの結晶構造が変化することを見出した。酸素雰囲気の低い最適条件では、MnSnO₃ のイルメナイト構造単結晶薄膜が得られる。対称性の議論から、(0003) 回折ピークの存在がイルメナイト構造であることを確定させ、LiNbO₃ 構造と判別可能であることを示している (図 5)。酸素雰囲気を増加させることで、結晶構造の対称性とバンドギャップが大きく変化することを観測した。この結果から、酸素雰囲気によって成長初期の対称性の安定構造が変化することが示唆される。今後、LiNbO₃ 構造薄膜の界面形成を行う際の重要な知見であり、さらなる成長機構の検討が興味深い。

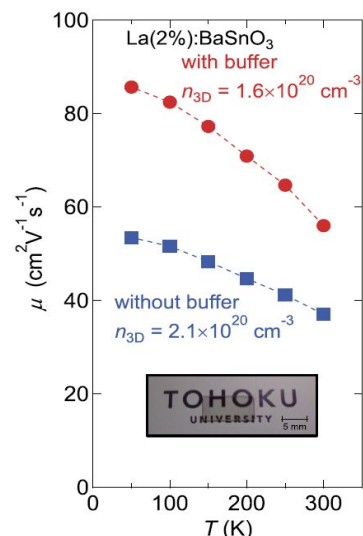


図 2. 界面バッファ層の導入による移動度の向上
AIP Advances **6**, 065305 (2016).
Fig. 3 より抜粋。

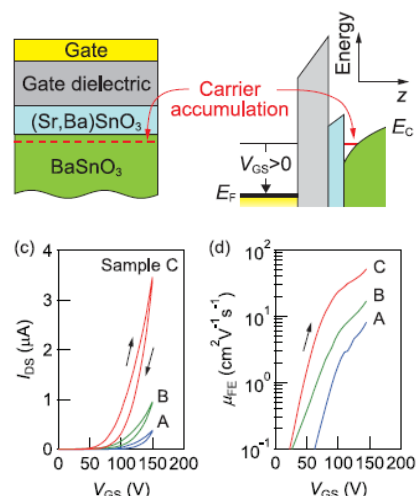


図 3. 界面量子井戸構造とトランジスタ特性の改善
AIP Advances **6**, 085014 (2016).

(3) 分子線エピタキシー法による LiNbO₃ 構造薄膜の合成と界面伝導性の誘起

LiNbO₃ 構造に由来する界面の分極効果を用いて界面伝導性を誘起するためには、スズの 5s 軌道が有効であると想起した。本研究では、ZnSnO₃ と MgSnO₃ に着目して、薄膜化に取り組むとともに、界面伝導性の誘起のために、光照射と電界効果トランジスタを作製した。パルスレーザー堆積法を用いた薄膜化の検証実験では、アモルファスの薄膜しか得られず、合成に適していないと判断した。分子線エピタキシー法に手法を変更し、基板に LiNbO₃ 基板を用いて再度、最適化実験を行ったところ、組成比の調整と堆積温度の調節することで単相薄膜を得た。ZnSnO₃ の最適化に成功した後、バルク研究でも合成例の報告も無い MgSnO₃ の薄膜化に取り組んで成功した。パルスレーザー堆積法と分子線エピタキシー法の初期成長機構の違いが薄膜化の成否に大きく影響していると考えられる。特に、パルスレーザー堆積法ではプリカーサー中の酸化物クラスターの存在が知られているが、今回の実験ではそのプリカーサーが薄膜化を阻害した可能性がある。

LiNbO₃ 基板の採用については、基板の熱処理と堆積温度に注意を要する。基板は大気中で熱処理することで平坦なステップ&テラス構造を得ることができる。一方、真空雰囲気下では Li の再蒸発が報告されており、加熱温度との調整が必要である。本研究では、堆積温度を 500 度に抑制することで、界面の Li 拡散を抑えつつ、単相の薄膜合成が可能である条件を見出した。

作製した ZnSnO₃ 薄膜を用いて電界効果型トランジスタを作製して輸送特性を評価した。図 6 に、+Z と -Z 方位の LiNbO₃ 基板上に堆積した ZnSnO₃ のトランジスタ特性を示す。LiNbO₃ 基板の分極方位は(a)に示す方向に揃っている。(b)に示す結果では、どちらの試料においても、正の電圧を印加することで高い伝導度を誘起できていることから、電子蓄積型のトランジスタ動作であることがわかる。一方、立ち上がり電圧に注目すると大きな違いが観測された。-Z 方位ではほぼ電圧ゼロで立ち上がっているのに対し、+Z 方位では約-2MV/cm シフトしている。違う表現では、+Z 方位の試料は、ノーマリーオン状態であり、ゲート電圧を印加せずとも電子蓄積が誘起されて伝導性を示す。この結果は再現良く得られることから、基板の方位に由来する自発分極の界面効果と考えられる。結晶と分極の方位の揃った LiNbO₃ 基板上の ZnSnO₃ は、その方位を踏襲して成長し、トランジスタの界面においても分極効果を発現していると考えるのが妥当である。したがって、LiNbO₃ 構造の ZnSnO₃ では、本研究の狙いである、分極効果と界面伝導性が両立しており、新たな制御機能を利用できる可能性を示している。今後、界面品質の向上や超格子などの拡張的な研究発展によって、酸化物界面の新たな機能のプラットフォームになると期待できる。

本研究のまとめ

酸化物薄膜の新たな導電性界面の形成と物性開拓に取り組んだ。特に、従来研究例の少ない B サイトに Sn を含有する ASnO₃ (A = Ba, Mg, Zn, Mn 等) の薄膜化に注力した。ペロブスカイト型 BaSnO₃ 薄膜のエピタキシャル界面形成と界面伝導性の向上化技術の開発に先駆的に取り組

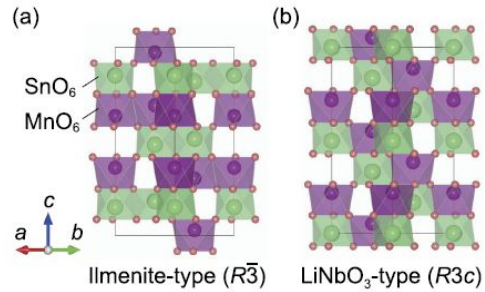


図 4. イルメナイト構造(a)と LiNbO₃ 構造(b) AIP Advances 9, 035210 (2019). Fig. 1 から抜粋。

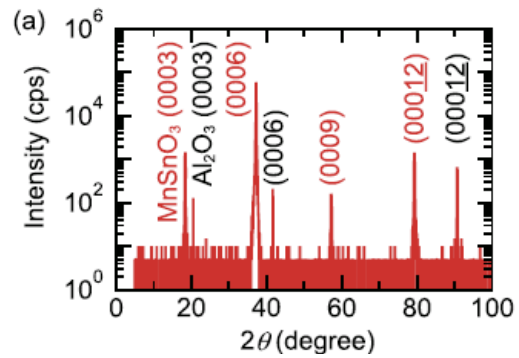


図 5. イルメナイト構造 MnSnO₃ 薄膜の x 線回折 AIP Advances 9, 035210 (2019). Fig. 2 から抜粋

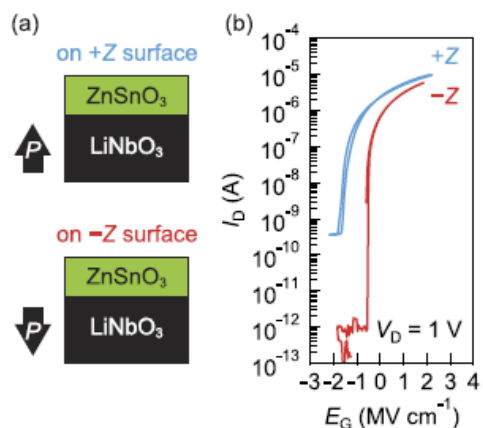


図 6. 結晶方位に由来するトランジスタの立ち上がり電圧制御 AIP Advances 8, 055327 (2018). Fig.4 から抜粋

み、透明導電膜や透明トランジスタとして利用可能な高いポテンシャルを示すことに成功した。また、高圧合成で研究されてきた LiNbO_3 型 ZnSnO_3 と MgSnO_3 の薄膜化に分子線エピタキシー法を用いて成功し、 LiNbO_3 基板との界面特性を評価した。作製した電界効果型トランジスタでは、伝導性を担う Sn 軌道の特性と、空間反転対称性の破れに由来する自発分極の特性の両方が関わるトランジスタ特性として、立ち上がり電圧が結晶方位によって大きくシフトするという新たな性能を観測することに成功した。今回の研究で確立できた薄膜の基盤技術を用いることで、今後、薄膜界面における誘電性と導電性の共存や新たな機能性の開拓に向けて研究が展開することが期待できる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

K. Miura, K. Fujiwara, A. Tsukazaki,

Growth control of corundum-derivative MnSnO_3 thin films by pulsed-laser deposition, AIP Advances、査読有、**9**, 035210, pp.1-4 (2019).

K. Fujiwara, H. Minato, J. Shiogai, A. Kumamoto, N. Shibata, A. Tsukazaki, Thin-film stabilization of LiNbO_3 -type ZnSnO_3 and MgSnO_3 by molecular-beam epitaxy, APL Materials、査読有、**7**, 022505, pp.1-6 (2019).

H. Minato, K. Fujiwara, A. Tsukazaki, High-mobility field-effect transistor based on crystalline ZnSnO_3 thin films, AIP Advances、査読有、**8**, 055327, pp.1-6 (2018).

T. Harada, K. Fujiwara, A. Tsukazaki, Highly conductive PdCoO_2 ultrathin films for transparent electrodes, APL Materials、査読有、**6**, 046107, pp.1-6 (2018).

K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, A. Tsukazaki, Enhanced electron mobility at the two-dimensional metallic structure of BaSnO_3 electric-double-layer transistor at low temperatures, Applied Physics Letters、査読有、**110**, 203503, pp.1-4 (2017).

K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, A. Tsukazaki, High field-effect mobility at the $(\text{Sr,Ba})\text{SnO}_3/\text{BaSnO}_3$ interface, AIP Advances、査読有、**6**, 085014, pp.1-6 (2016).

J. Shiogai, K. Nishihara, K. Sato, A. Tsukazaki, Improvement of electron mobility in $\text{La}:\text{BaSnO}_3$ thin films by insertion of an atomically flat insulating $(\text{Sr,Ba})\text{SnO}_3$ buffer layer, AIP Advances、査読有、**6**, 065305, pp.1-9 (2016).

[学会発表](計 28 件)

A. Tsukazaki and K. Fujiwara (招待講演)(国際会議)

Interface engineering of Sn-based oxide semiconductors
CSW2019, 2019年5月20日、奈良

A. Tsukazaki,

Emergent phenomena at the thin film heterointerface (招待講演)(国際会議)
Summit of Materials Science (SMS2018),
2018年10月29日、Sendai, Japan

K. Fujiwara, H. Minato, A. Tsukazaki (国際会議)

Field-effect transistor based on crystalline ZnSnO_3 grown by molecular beam epitaxy
7th international symposium on transparent conductive materials
2018年10月18日、Cret, Greece

T. Harada, K. Sugawara, T. Miyakawa, T. Nakamura, H. Oinuma, T. Takahashi, T. Sato, K. Fujiwara, A. Tsukazaki (国際会議)

Nonlinear Hall effect originated from the surface of PdCoO_2 ultrathin films
25th International Workshop on Oxide Electronics
2018年10月1日、Les Diablerets, Switzerland

藤原宏平、塚崎敦 (招待講演)

薄膜合成と界面制御による酸化物トランジスタの機能向上
日本セラミックス協会秋季シンポジウム
2018年9月6日、愛知県名古屋市

T. Harada, A. Tsukazaki, (招待講演)(国際会議)

Microfabrication process using $\text{LaAlO}_x/\text{BaO}_x$ water-soluble sacrificial bilayers,
SPIE Photonics west,
2018年1月31日、LA, USA

K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, A. Tsukazaki (招待講演)

Electron mobility enhancement in electrostatically gated BaSnO_3 films
第27回日本MRS年次大会

2017年12月7日、横浜

塚崎敦（招待講演）

薄膜・界面物性研究の展望

金研共同利用・共同研究ワークショップ 「物性物理分野における協働展開」

2017年11月24日、仙台

藤原宏平、西原和貴、塩貝純一、塚崎敦（招待講演）

スズ系複酸化物のエピタキシャル成長と電子機能開拓

第64回応用物理学会春季学術講演会

2017年3月15日、横浜

塚崎敦（招待講演）

In フリー透明導電膜の伝導度向上と安定性向上に向けた新技術開発

低炭素社会実現のための基盤材料創製事業に係る研究プログラム成果報告会

2016年12月8日、仙台

K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, A. Tsukazaki（国際学会）

BaSnO₃ thin-film transistors with high field-effect mobility

Summit of Materials Science (SMS 2016)

2016年5月19日、仙台

塚崎 敦（招待講演）

分子線エピタキシー法を用いた酸化物系ヘテロ構造の作製と物性

第63回応用物理学会春季学術講演会

2016年3月19日、東京

K. Fujiwara, A. Tsukazaki

High field-effect mobility at the (Sr,Ba)SnO₃ interface

Mini-workshop on oxides and related materials

2016年2月24日、仙台

K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, A. Tsukazaki,（国際会議）

Field-effect transistor based on atomically flat perovskite BaSnO₃ films

RIKEN Topical meeting on Oxide Interfaces 2015

2015年11月5日、和光

西原 和貴、塩貝 純一、塚崎 敦

原子層平坦(Sr,Ba)SnO₃ バッファ層導入による La:BaSnO₃ 薄膜の移動度の向上

第76回応用物理学会秋季学術講演会

2015年9月13日、名古屋

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mu.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：柴田直哉

ローマ字氏名：(SHIBATA, naoya)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。