

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02423

研究課題名（和文）薄膜安定化した極性酸化物半導体におけるマルチレベル強誘電メモリ機能の実証

研究課題名（英文）Thin-film stabilization of polar oxide semiconductors and the development of multi-level ferroelectric memory devices

研究代表者

藤原 宏平（Fujiwara, Kohei）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50525855

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：強誘電メモリ素子の新規候補材料として、高い電気伝導性と強誘電性が単一の物質で発現可能なLiNbO₃型酸化物半導体ZnSnO₃に着目し、素子動作原理となる強誘電分極反転（電界印加により酸化物層の電気分極の方向が変わる）の観測に向けた研究に取り組んだ。X線光電子分光によりZnSnO₃およびMgSnO₃薄膜中の金属イオンの価数を明らかにした。分極反転評価に用いる積層構造のボトム電極に適用可能な新規コランダム型導電性酸化物(Cr,Ru)2O₃を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合成が困難なためこれまで物性がほとんど明らかにされていないZnSnO₃を用いた研究を実施したことで、関連物質の薄膜化研究およびエレクトロニクスへの応用を目指した素子化研究が加速するものと期待される。真空成膜プロセスの高い非平衡性を利用した新物質(Cr,Ru)2O₃の開発および異常原子価Ru³⁺の発見は、酸化物物質の合成に新たなアプローチを提示するものであり、その学術的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：A LiNbO₃-type oxide semiconductor, ZnSnO₃, holds potential as a new channel material for ferroelectric memory devices because both high-mobility conduction and ferroelectricity can occur in the single ZnSnO₃ layer. In this project, fundamental investigations towards the experimental verification of the ferroelectric polarization reversal have been performed. Using X-ray photoemission electron spectroscopy, the valence states of metal cations were identified for ZnSnO₃ and MgSnO₃ films. By vacuum deposition technique, a new corundum-type conductive oxide, (Cr, Ru)2O₃, which is applicable to a bottom electrode layer of a capacitor structure for the polarization reversal experiment, has been synthesized.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：酸化物エレクトロニクス 酸化物半導体 強誘電体

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

LiNbO₃ 構造はコランダム格子において二種類の陽イオンの規則配列により得られる構造の一つであり、極性すなわち自発分極を有する。代表的化合物である LiNbO₃ および LiTaO₃ は優れた強誘電特性を示すことから、表面弾性波素子や波長変換素子として応用されている。化学式が共通であるペロブスカイト型 ABO₃ が、高温超伝導、強磁性、金属絶縁体転移を含む様々な物性を示すことに比べると「LiNbO₃ 型酸化物 = 強誘電体」の印象が強いが、高圧手法を用いた近年の研究から、透明酸化物半導体候補物質 ZnSnO₃ やマルチフェロイック候補物質 MnSnO₃ などが相次いで報告されたことで、見方に変化が生じ始めている [総説: 稲熊ら, 高圧力の科学と技術, 24, 212 (2014) and refs. therein]。これら LiNbO₃ 型半導体・磁性体の魅力は、電気・磁気特性が構造由来の自発分極(多くは室温で大きな分極値をもつ強誘電体であると予測されている)と共存する点にあり、従来の酸化物材料とは異なる機能物性の創出が期待できる。しかしながら、これまでに報告された試料は粉末あるいは焼結体であったため、光学特性や電気特性の評価は進んでいなかった。

このような状況の中、代表者らは、非平衡性の強い真空成膜プロセスを用いて、高圧相 LiNbO₃ 型酸化物を薄膜として安定化することに取り組み、LiNbO₃ および LiTaO₃ 基板上への分子線エピタキシー成長により、ZnSnO₃ の *c* 軸配向薄膜を合成できることを見出した [K. Fujiwara *et al.*, *APL Mater.* 7, 022505 (2019)]。これまで評価が困難であった、光学バンドギャップ測定、光キャリア注入および電界効果トランジスタ (FET) を用いた電気伝導評価を実施し、ZnSnO₃ が高移動度伝導を示す透明 *n* 型酸化物半導体であることを明らかにした。さらに、この薄膜安定化手法の応用により、バルクでも報告のない新物質 MgSnO₃ を発見した。ZnSnO₃ FET において得られた電界効果移動度 45 cm²/Vs は [H. Minato *et al.*, *AIP Adv.* 8, 055327 (2018)], 酸化物半導体としてはトップクラスに位置し、透明導電膜や透明トランジスタ用チャネルとしての応用が十分に期待できることが示された。

2. 研究の目的

上記の結果は、極性構造由来の自発分極(強誘電性)と高移動度伝導が単一の物質で生じる可能性を示している。この性質は、強誘電メモリ素子に活用することができる。従来型強誘電メモリ素子では、強誘電ゲート層と半導体チャネル層を積層することで、電気伝導の電氣的制御を実現している。強誘電体は通常絶縁体であるが、電気伝導を示すことができれば、強誘電層の分極反転によりその電気伝導を制御できる可能性がある。実際、異なる分極状態(上向き、下向き)をもつ LiNbO₃ 基板上に成長させた ZnSnO₃ 薄膜の FET において、ゲート電圧閾値(ドレイン電流が増加し始めるゲート電圧)が基板の分極状態により大きく変化することを観測した [H. Minato *et al.*, *AIP Adv.* 8, 055327 (2018)]。これは、基板表面の分極の影響を受けた ZnSnO₃ 薄膜内部の分極状態により、FET 動作を担う ZnSnO₃ 薄膜表面のバンドベンディング(電荷蓄積と関連)に違いが生じたものと考えられる。さらに、強誘電分極反転に必要な電界に差がある複数の層を積層することができれば、多段の分極反転状態に基づく、多値(マルチレベル)のメモリ動作も実現できるかもしれない。本研究では、この新型強誘電メモリの創製に向けて、ZnSnO₃ 薄膜と関連物質の物性評価、および、分極反転の評価に用いるキャパシタ構造のボトム電極用物質の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) X線光電子分光による金属イオン価数の評価

分子線エピタキシー法により LiNbO₃(0001)基板上に ZnSnO₃ および MgSnO₃ 薄膜を作製する。東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センターの X 線光電子分光装置を用い、Zn 2*p*, Mg 2*p*, Sn 3*d* 内殻光電子スペクトルを測定する。C 1*s* ピーク(284.8 eV)をリファレンスとしてエネルギーを較正し、各金属イオンの価数を推定する。金属イオンの価数を明らかにすることは、高移動度伝導発現メカニズムの基礎的理解につながる。

(2) キャパシタ構造のボトム電極用物質の開発

強誘電分極反転の検証に用いる薄膜積層キャパシタ構造のボトム電極層には、その上部に成長する ZnSnO₃ 層の結晶性を維持することのできる物質を用いる必要がある。しかしながら、格子整合が可能な LiNbO₃ 型 ABO₃ 酸化物およびそのプロトタイプである二元系コランダム型 C₂O₃ 酸化物の多くは絶縁体であり(例: Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃)、金属伝導を示す物質は LiOsO₃, V₂O₃ など、わずかししか知られていない。酸化物電極材料として用いられているルチル型 RuO₂, IrO₂ やペロブスカイト型 SrRuO₃, SrIrO₃ では、Ru 4*d* 軌道および Ir 5*d* 軌道がフェルミ準位近傍の電子状態を担うことで、優れた電気伝導特性を示す。そこで、コランダム型酸化物への Ru 置換による金属化を試みる。母物質に反強磁性絶縁体 Cr₂O₃ を選択し、未報告の(Cr_{1-x}Ru_x)₂O₃ 薄膜をパルスレーザー堆積法により合成する。原料となる焼結体ターゲットは、東北大学金属材料研究所新素材

共同研究開発センターのスパークプラズマ焼結装置を用いて、 Cr_2O_3 と RuO_2 の混合粉末を加圧下で焼結することで作製する。

4. 研究成果

(1) X線光電子分光による金属イオン価数の推定

ZnSnO_3 薄膜の Zn 2*p* 内殻光電子スペクトル、 MgSnO_3 薄膜の Mg 2*p* 内殻光電子スペクトルから、それぞれ Zn^{2+} 、 Mg^{2+} と決定された。Sn の価数は、 Sn^{2+} と Sn^{4+} のピークエネルギーが近いことから判別は容易ではないが、両薄膜の Sn 3*d* 内殻光電子スペクトルのピークエネルギーは Sn^{4+} の標準値に近かった。これらの結果と系全体での電荷中性条件に基づき、 Sn^{4+} が妥当と結論した。このことは、バンド絶縁体である ZnSnO_3 および MgSnO_3 の Sn 5*s* 伝導帯（非占有状態）へのキャリア注入による高移動度伝導発現を支持するものであり、本研究が目指す強誘電メモリチャネルへの応用に向けた重要な知見となった。

(2) キャパシタ構造のボトム電極用物質の開発

Cr_2O_3 と RuO_2 の混相ターゲットを用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に成膜したところ（基板温度 500–800 °C）、薄膜の Ru 置換量 $x = \text{Ru}/(\text{Cr} + \text{Ru})$ が仕込み組成に対し大きく減少することが分かった。また、その減少は高い基板温度で顕著であった。これは、高温・酸素雰囲気下での揮発性 RuO_4 [W. E. Bell and M. Tagami, *J. Phys. Chem.* **67**, 2432 (1963)] の再蒸発によるものと考えられる。そこで、仕込み組成を様々に変えたターゲット（Cr:Ru = 1.0:1.0, 1.0:1.7, and 1.0:2.0）を用いるとともに、成膜時の基板温度を変調することで、様々な x を持つ薄膜を作製した。これらの薄膜を X 線回折および透過型電子顕微鏡により構造評価した結果、 $x \sim 0.52$ の高い Ru 置換量までコランダム構造の特徴を維持していたことから、コランダム型($\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x$) $_2\text{O}_3$ 混晶の薄膜を作製できたと結論付けた。

図 1(a)に電気抵抗率 ρ の温度 T 依存性を示す。低 x では、 ρ の温度係数が負かつ指数関数的な増加を示すが、 $x \sim 0.40$ で T 依存性がほぼ消失し、それ以上の高 Ru 置換量では、温度係数が正に変化した。超伝導量子干渉磁束計を用いた磁化測定から求めた反強磁性転移温度（ネール点 T_N ）と合わせて、 ρ を x および T に対して等高線プロットした結果を図 1(b)に示す。これは、本物質系の電子相図に相当している。破線は、おおよその相境界に対応しているおり、 $x \sim 0.40$ で常磁性絶縁体（ T_N 以上）・反強磁性絶縁体（ T_N 以下）から金属への相転移が起こることを示している。 Cr_2O_3 への不純物置換の研究はいくつか報告されているが [L. Farrell *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 125202 (2015), T. C. Kaspar *et al.*, *Phys. Rev. B* **94**, 155409 (2016), E. Arca *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **5**, 12610 (2017)]、金属伝導の発現は本研究が初めてである。

金属伝導の発現メカニズムを明らかにするには、多角的なキャラクター化が必要となる。特に、透過型電子顕微鏡観察では RuO_2 の析出は認められなかったものの、微小な導電性ドメインのパーコレーション伝導による金属化は否定しきれない。そこで、電気伝導の空間的均一性に関する知見を得るべく、ゼーベック効果を測定した（北海道大学電子科学研究所にて実施）。 ρ とゼーベック係数の x 依存性を合わせて解析することで [Q. Yang *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1901260 (2019)]、パーコレーション伝導による金属化の可能性は低いことが示された。この結果に基づくと、Ru 置換に伴い系の電子状態が徐々に変化することで金属化していると考えられる。放射光 X 線光電子分光・X 線吸収分光（高エネルギー加速器研究機構にて実施）により電子状態解析を行った結果、金属伝導が観測された高 x 試料において、フェルミ準位上に Ru 4*d* 由来の電子状態が形成されていることが明らかとなった。さらに、X 線吸収スペクトルを解析したところ、酸化物中では稀な Ru^{3+} 状態（通常 $\text{Ru}^{4+} \sim \text{Ru}^{7+}$ が安定）が安定化されていることを見出した。この特異な価数は、積層キャパシタ構造のボトム電極としての特性には直接関係しないものの、酸化物固体化学の観点からは興味深く、今後、関連物質の合成を進める上で重要な知見である。熱力学的に安定なコランダム型 Cr_2O_3 の結晶格子全体としての電荷中性条件に加え、非平衡性の強い真空成膜プロセスが寄与することにより、 Ru^{3+} 状態が安定化されているものと考えられる。

これらの成果は、 ZnSnO_3 の強誘電分極反転の検証に向けた足がかりとなるだけでなく、コランダム型および LiNbO_3 型酸化物の新物質設計にも役立つものであり、目標とする LiNbO_3 型極性酸化物半導体を用いた強誘電メモリの実現に向けて前進することができた。

上記成果に加え、本プロジェクトで導入した X 線回折装置を用い、 LiNbO_3 型酸化物およびコランダム型酸化物に類似する構造をもつイルメナイト型酸化物の薄膜の構造評価を行い、一連の酸化物群の薄膜成長に関する理解を深めた。

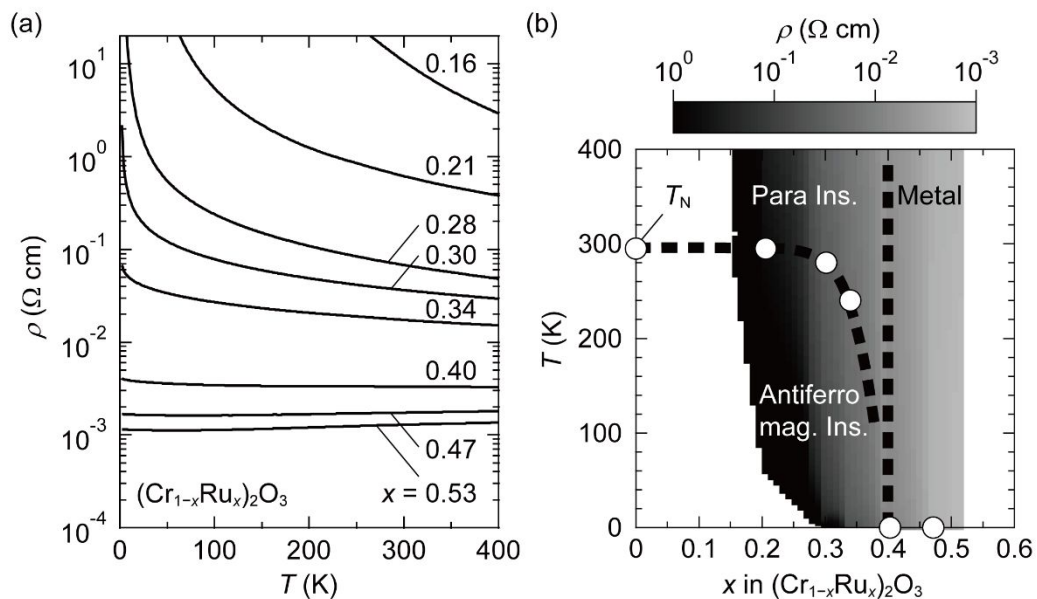


図 1. (a) $(\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_3$ 薄膜における電気抵抗率 ρ の温度 T 依存性。 (b) $(\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{O}_3$ 薄膜の電子相図。図中の白丸は、磁化測定から求めたネール温度 T_N である。破線は、およその相境界を表している。 $x \sim 0.40$ で、絶縁体から金属へと転移する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 K. Fujiwara, M. Kitamura, D. Shiga, Y. Niwa, K. Horiba, T. Nojima, H. Ohta, H. Kumigashira, and A. Tsukazaki	4. 巻 32
2. 論文標題 Insulator-to-Metal Transition of Cr2O3 Thin Films via Isovalent Ru3+ Substitution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5272-5279
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.0c01497	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 -

1. 著者名 K. Miura, K. Fujiwara, K. Nakayama, R. Ishikawa, N. Shibata, and A. Tsukazaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Stabilization of a honeycomb lattice of IrO6 octahedra by formation of ilmenite-type superlattices in MnTiO3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 55-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s43246-020-00059-1	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 M. Negishi, K. Fujiwarai, and A. Tsukazaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Formation of ilmenite-type single-crystalline MgTiO3 thin films by pulsed-laser deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125125-125125
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0078021	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 6件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤原 宏平
2. 発表標題 新奇デバイス機能の実現に向けた金属酸化物の薄膜化研究
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 宏平
2. 発表標題 ポリマー/酸化物界面における電気伝導制御とトランジスタ機能
3. 学会等名 令和3年電気学会全国大会シンポジウムS8「無機薄膜のフレキシブルコーティングおよび異種材料接合技術」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 宏平、北村 未歩、志賀 大亮、丹羽 尉博、堀場 弘司、野島 勉、太田 裕道、組頭 広志、塚崎 敦
2. 発表標題 Ru置換Cr2O3薄膜における絶縁体金属転移とRu3+状態
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 宏平、三浦 径、仲山 啓、石川 亮、柴田 直哉、塚崎 敦
2. 発表標題 イルメナイト型酸化物超格子におけるIrO6八ニカム格子の安定化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 宏平
2. 発表標題 極性構造・異常原子価・八ニカム格子に着目した酸化物薄膜研究
3. 学会等名 酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原 宏平
2. 発表標題 高移動度スズ系酸化物の薄膜合成と界面伝導評価
3. 学会等名 日本放射光学会第11回若手研究会「放射光を用いたナノ分光技術とスピントロニクスとの協奏」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原 宏平
2. 発表標題 New aspects of Sn-based transparent conducting oxides: high-mobility interface and its potential coupling with spontaneous polarization
3. 学会等名 KIST-KINKEN symposium 2019, Korea Institute of Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原 宏平
2. 発表標題 Thin-film growth and interface engineering of high-mobility Sn oxides
3. 学会等名 Dept. Phys. Seminar, University of Seoul (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 藤原 宏平	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 高分子絶縁材料の絶縁破壊・劣化メカニズムとその対策技術(分担執筆)	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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