

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560026

研究課題名(和文) 酸化亜鉛・マンガン酸化物ヘテロ積層膜の作成および新規 p - n 接合概念の提案と検証

研究課題名(英文) Fabrication of Zinc-oxide/Manganite Heterostructures and Novel p-n Junctions

研究代表者

遠藤 民生 (ENDO, Tamio)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・特任教授(継続雇用)

研究者番号：80115691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：新規なヘテロp-n接合薄膜を得るために、Mn系酸化物p型半導体のLa(Ba)MnO₃などをn型半導体ZnO上に積層した。ステップ・テラスを持つ平坦な結晶性の良い積層膜が成長できた。配向性は格子マッチングと極性クーロンエネルギーの計算で説明できた。接合は整流特性とユニークな温度依存性を示した。電流誘起によって20万の巨大な整流比が得られた。スイッチングやヒステリシス特性も表した。強磁性金属(FM)粒子相によるパーコレーションパスに基づくメカニズムを提案した。大きな光電流増幅効果を得、原因は相的な応答と考える。

研究成果の概要(英文)：Novel hetero p-n junctions of p-La(Ba)MnO₃/n-ZnO were fabricated. They have step-terrace morphology and excellent crystallinity. Their orientations can be interpreted by calculations of lattice matching and site Coulomb energy. The junction shows I-V rectification and unique temperature dependence, and 200000 rectification factor after running-current. It also shows switching and hysteresis I-V behaviors. These are interpreted by percolation model due to ferromagnetic grains in LMO. It shows large photo-induced current amplification, interpreted by phase change.

研究分野：総合理工

キーワード：マンガン系酸化物 酸化亜鉛 ヘテロp-n接合 電圧電流整流 スwitching ヒステリシス 光電流増幅

1. 研究開始当初の背景

<機能調和酸化物エレクトロニクス>という新しいデバイス概念が、酸化物高温超伝導体の開発プロセスで生み出された。この探索過程で強磁性・巨大磁気抵抗**マンガン酸化物**が発見された。また従来から透明導電膜として期待されている**酸化亜鉛**の薄膜作成技術が高度に改善され、現在ではそれを優れた2次元性を示すワイドギャップ半導体として利用できることが提案されている。本研究はこれらの要素酸化物を用いて、原子レベルで機能が調和した新しい複合酸化物材料を創製することが目的である。申請者は従来**LAMOと高温超伝導YBCO(YBa₂Cu₃O_x)の積層膜作成**に取り組み、成果を得た。**LBMOが極めてユニークな電気的・磁氣的性質の温度依存性を示す**ことを明らかにしている。更に**LSMO/ZnO積層膜**に取り組み、**LSMOが多様な配向性を示し**、それが作成条件に強く依存することを見出した。以上の経緯からユニークなp-n接合の研究開発を着想した。その実現のためにはまず複合化(積層)に適したそれぞれの要素酸化物の薄膜成長技術を高度に確立することが重要であり、同時に機能調和デバイスの新規概念を生み出す努力も並行して行うことが重要である。**今やヘテロ構造界面は世界の一線で強く注目されているが、申請者は早くからこの研究に取り組み、成果を極めて多くの国際会議で発表して来た、さらに国際会議をアレンジして、その重要性を、論文ばかりではなく、直接アピールして来た。**

2. 研究の目的

本研究のゴールは、**酸化亜鉛とマンガン酸化物の積層膜(ZnO/LAMO)**を作成し、それが**特殊なヘテロ構造p-n接合**特性を表わすように最適化することである。主に**2つの目的**に分けられる。機能調和型酸化物エレクトロニクスを発展させるために、**[1]革新的な積層膜作成技術を開発すること**、および**[2]新しい物理学に基づく半導体p-n接合概念を提案し、実際に作成して実験的に検証すること**、である。目的[1]は3つに分けられる。**[1-1]**優れた結晶性とn型半導体的性質を示すZnO単層膜の作成、および**[1-2]**ユニークな物性を現すp型LAMO単層膜の作成。**[1-3]**優れた結晶性と界面を有した**ZnO/LAMO積層膜**の作成。目的[2]は、LAMOのユニークな物性をベースとして、電気・光変調の他に、**巨大な温度・磁場変調効果を持った新機能p-n接合特性を実現**することである。

3. 研究の方法

薄膜は温度や酸素分圧を変えて、イオンビームスパッタ法で作成した。積層膜は2つのターゲットを回転してその場作成した。薄膜の構造評価はAFMと面直・面内XRDで行った。

電気特性(I-V)の測定は温度を変えて行い、照射下でも行った。

4. 研究成果

イオンビームスパッタ法で、酸素分子もしくは酸素プラズマを種々の酸素分圧 P_o で供給し、各種基板上に六方晶系のZnO下層薄膜を堆積し、その上に種々の堆積条件(基板温度や酸素分圧)で立方晶系のLSMO及びLBMO上層薄膜を成長した。薄膜の表面モルフォロジーはAFMで調べ、結晶性はXRDで調べた。XRDの ω -2測定によって薄膜の面直配向を、In-plane測定によって面内配向を調べた。

LSMO/ZnOの多くの積層膜では表面平滑で高品質の結晶性が得られた。結晶配向性はパラエティーに富むが、堆積条件によって完全に制御でき、単相配向膜の成長に成功した。ZnO下層膜はMgOとサファイア基板上では面直(001)配向し、LAOとSTO基板上では(110)配向する。(001)ZnO上のLSMOは(001),(110)および(111)の3相が成長し、低基板温度では(001)、高基板温度では(110)相が優先単相成長する。酸素分圧を小さくすると(111)単相が得られる。成長中に酸素プラズマを供給すると、この配向相割合の温度依存性は良く似ているが、そのパターンが若干低温側にシフトし、低温成長が促進される。(110)ZnO上では(001)LSMOの配向成長が強く現れる。(110)LSMOは結晶基本軸がZnOのそれと平行に成長するA-mode、(001)LSMOは平行にならないB-modeで成長し、共に3つの等価ドメイン配置(60度3回対称)を取る。(111)LSMOは両方の基本軸が平行面内にならないD-mode成長し、3角対称なのでシングルドメインで成長する。

積層膜の面内配向の実験結果を界面での格子マッチ計算によって説明を試みた。格子マッチングによる歪みエネルギーと格子点の極性によるクーロンエネルギーを考慮した界面エネルギーの面で検討した。下層膜ZnO上に上層膜LSMOが堆積するとき、上層膜格子がわずかに伸縮することで下層膜と最小公倍数マッチングが起こり、上層膜がエピタキシャル成長する。この伸縮量の一単位格子あたりの面積を歪み面積 S_d と定義し、薄膜成長時の界面歪みエネルギーに相当すると考えた。歪みエネルギーが小さいほど結晶は成長しやすい。格子定数は熱膨張を考慮し、 S_d の T_s 依存性を求めた。上層格子を縮めて、それが初めて最大許容範囲に入る格子点の場合を $n=1$ 、格子数を増やしていき次に最大許容範囲に入るものを $n=2$ とした。 $n=1$ ではLSMO(111)相の面内配向の実験結果は歪みエネルギーで説明できるが、(001)相と(110)相は説明できない。 $n=2$ に範囲を広げて計算を行ったが(001)相と(110)相は説明できない。そこで上層膜と下層膜のイオン間の中で、最近接イオンだけを考慮して極性クーロンエネルギーを計算した。上記の $n=1$ の場合、

(001)相の実験結果を説明できたが(110)相と(111)相は説明できない。n=2に範囲を広げた結果、(110)相と(111)相の実験結果を説明できた。

次にLBMO/ZnOヘテロ接合の作成を試みた。基板温度が600の条件では、ZnO下層膜はMgOとサファイア基板上では面直(001)配向単相膜が成長し、LAOとSTO基板上では(110)主配向の(110)と(001)の混相膜が成長する。格子マッチが原因と考えられる。(001)単相及び(110)(001)混相ZnO下層膜上のLBMOは全て(110)単相膜が成長する。(110)LBMOは(110)(001)ZnOのどちらにも格子マッチし易いと考えられる。各基板上のZnOはステップ・テラス成長し、その上のLBMOも明瞭なステップ・テラス成長をした。STO基板上では最大のテラス幅を示し、ZnOは100nm、LBMOは60nmであった。LBMOはLSMOと少し異なる配向をするが、格子マッチの違いに依ると推測できる。

LBMO(p型)/ZnO(n型)ヘテロ接合は優れた整流(I-V)特性を示し、整流比はSTO基板上で最大値(210)を示した。界面の平滑性が整流特性には重要な要素である。サファイア基板上のLBMO/ZnOの整流特性が温度によって大きく変調できることに成功した。整流比や接合抵抗の温度依存性は100K辺りで極大を示し、基本的にLBMOの巨大磁気抵抗効果を反映したp-n接合が得られた。光を照射すると、接合特性の順方向電流は増大し、通常の振る舞いとは逆の奇妙な光照射効果を表した。LBMOの交換二重結合モデルに基づくキャリア移動度の増大によるものと思われる。LBMO/ZnOヘテロ接合は、ある程度大きな電流を流すとI-V特性が大きく変化し、試料電流誘起によって、2万から20万程度の巨大な整流比が得られた。また初め観察されなかったスイッチングやヒステリシス特性を表した。このメカニズムは、LBMOの強磁性金属(FM)粒子相によるパーコレーションパスに基づくものであると提案する。電流を流すことでジュール熱が発生し、その熱によってかすかに接触していたFM粒子が切断され、高抵抗状態になりスイッチングすると思われる。更に、極めて大きな光電流増幅効果を得た。光照射電流値は、ダーク状態の電流値に比べて3倍となった。電子的というより、相的な光誘起効果だと思われる。

LBMO/ZnOの磁氣的性質を調べた。磁化は高温(室温)側で少し大きく、中温度で小さくなり、低温側では大きな明瞭な増大(常磁性-強磁性転移)を示した。この室温付近の磁化がFM粒子の存在を暗示している。

磁場印加による電気特性の変化は現在実験中である。FETタイプの接合を作成することは出来なかった。

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] <全て査読有り> (計48件)

- 1) T. Mori, **T. Endo**, et al “Evolution of I-V Characteristics and Photo Effects of Heterojunction LBMO/ZnO Prepared by IBS” Solid St. Phenomena 230, 2015, 19.
- 2) Akira Okada, Kenichi Uehara, **Tamio Endo** et al “Double-layer fabrication of cubic-manganites/hexagonal-ZnO on various substrates by ion beam sputtering, and variable electrical property” Jap. J. Appl. Phys. 53, 2014, 05FB10 (1-9).
- 3) Katsuhiko Inaba, Kenichi Uehara, S.L Reddy, **Tamio Endo**, et al “High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films” Advances in Materials Physics and Chemistry, 2013, 72-89.
- 4) Kenichi Uehara, S. Lakshmi Reddy, Reji Philip, **Tamio Endo**, et.al. “Hetero-epitaxial Growth of Cubic La(Sr)MnO₃ (LSMO) on Hexagonal ZnO, In-plane Orientations of La(Sr)MnO₃ (001), (110) and (111) Phases” Jap. J. Appl. Phys. 51(11), 2012, 11PG07(1-6).

[学会発表] (計63件)

- 1) Int. Conf. Oxide Mater. Electr. Engineer. (2014, 5/26-30, Lviv, Ukraine) [Key Lecture] “Diverse I-V Characteristics of Heterojunction LBMO/ZnO Prepared by IBS” T. Mori, M. Yokura, H. Nishikawa, N. Iwata, **T. Endo** et al.
- 2) Int. Conf. Energy Mater. Nanotech. (2014, 11/22-25, Orlando, USA) [Keynote] “Nonlinear Optical Absorption Properties of LBMO/ZnO/LAO Thin Films” P. Sreekanth, H. Nishikawa, J. Thomas, **T. Endo** et al.
- 3) Int. Conf. Energy Mater. Nanotech. (2014, 11/22-25, Orlando, USA) [Keynote] “p-n Characteristics and Switchings of LBMO/ZnO Hetero-junctions” T. Mori, Y. Nakamura, S. Kaneko, M. Belogolovskii, **T. Endo** et al.
- 4) ICAMA-14, (2014/3/26-28, Alphonsona, India) [Plenary] “Manifold Current-Voltage Behaviors of LBMO/ZnO Hetero-junctions” **Tamio Endo**,
- 5) OMEE-14, (2014/5/26-30, Lviv, Ukraine) [Keynote] “Diverse I-V characteristics of heterojunction LBMO/ZnO prepared by IBS” **Tamio Endo**, Toshiki Mori, Hiroaki Nishikawa, Nobuyuki Iwata, Kazuhiro Endo et al.
- 6) ICMAGMA-14, (2014/9/15-17, Pondicherry, India) [Keynote] “Curious Magnetism and I-V Characteristics of p-n Junction, Switching and Hysteresis of

- LBMO/ZnO Heterostructures” **Tamio Endo**, Satoru Kaneko, Tetsuo Tsuchiya, Hiroaki Nishikawa, Yoshinobu Nakamura et al.
- 7) EMN-14, (2014/11/22-25, Orlando, USA) [Keynote] “p-n Characteristics and Switchings of LBMO/ZnO Hetero-junctions” **Tamio Endo**, et al
- 8) IUMRS-ICAM-13, (2013/9/25, Qingdao, China) [Plenary] “Strongly Electron Correlated La(Ba)MnO₃ Thin Films – Exotic Electric and Magnetic Properties” **Tamio Endo**, Akira Okada, Hong Zhu, Josep Nogues, Jose Colino, Kazuhiro Endo, et al.
- 9) JSAP-MRS-13F Joint Symposia, (2013/9/16-20, Doshisya U, (Kyoto)) “Lattice Matching Calculations for In-plane Orientations of Cubic-LSMO on Hexagonal-(0001)ZnO; Interface Distortion Energy and Coulombic Energy” Toshiki Mori, **Tamio Endo**, et al.
- 10) JSAP-MRS-13F Joint Symposia, (2013/9/16-20, Doshisya U, (Kyoto)) “Double-layer Fabrication of Cubic-Manganites/Hexagonal-ZnO on Various Substrates by Ion Beam Sputtering” Akira Okada, Kenichi Uehara, **Tamio Endo**, et al.
- 11) PCGMR-NCKU Symposium, (2013/12/11-13, Tainan, Taiwan) [Keynote] “Double Layer Fabrication of La(Ba, Sr)MnO₃, and Junction/Switching Characteristics and Optical Modulation” **Tamio Endo**, Akira Okada, Hiroaki Nishikawa, Nobuyuki Iwata, Satoru Kaneko, et al.

〔図書〕(計9件)

- 1) J. P. Chu, **T. Endo** “Highly-Doped ZnO and Related Transparent Conductive Oxides” Thin Solid Films, Special Issue, Editor, Elsevier (in press)2015
- 2) **T. Endo**, H. Nishikawa, N. Iwata “Correlated Functional Oxides-Nanocomposites and Heterostructures” Editor, Springer (in press) 2015
- 3) P. Mele, **T. Endo** “Oxide Thin Films, Multilayers, and Nanocomposites” Editor, Springer (DOI10.1007/978-3-319-14478-8) 2015, 316 (1-316).
- 4) **T. Endo**, H. Nishikawa, N. Iwata “Synthesis and Magnetic Properties of Oxide Nanocomposites and Heterostructures” JSAP-MRS Joint Symposia 2014, Jpn. J. Appl. Phys. 53, Special Issue Editor 2014, 200 (1-200).
- 5)Yayoi Takamura, Gun-Hwan Lee, Nobuyuki Iwata, Hiroaki Nishikawa,

Tamio Endo

- “Synthesis and Magnetic Properties of Nanocomposites and Heterostructures” Cambridge Journals Online, MRS Online Proceedings Library, Editor 2014, 40 (1-40).
- 6) Hiroaki Nishikawa, Nobuyuki Iwata, **Tamio Endo**, ”Nanocomposites, Nanostructures and Heterostructures of Correlated Oxide Systems” Japan Society of Applied Physics, Japanese Journal of Applied Physics, Special Issue 51, Editor 2012, 200 (1-200).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

遠藤民生 (ENDO Tamio)

三重大学・大学院工学研究科・特任教授(継続雇用)

研究者番号 : 80115691