

平成21年 5月 29日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19740197

研究課題名（和文） 遷移金属酸化物をベース層に持つトンネルトランジスタの開発

研究課題名（英文） Tunneling transistors with transition-metal oxide base layers

研究代表者

須崎 友文（SUSAKI TOMOFUMI）

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：20332265

研究成果の概要：遷移金属酸化物を用いたトンネルトランジスタの実現を目指し、チタン、バナジウム、マンガン酸化物などの酸化物薄膜をレーザーアブレーション法により精密に作製した。分極積層の効果を利用した界面における局所的なホールドープに成功し、広く研究されているバンド絶縁体に加え、モット絶縁体への局所的ドープが可能であることを示した。さらにショットキー接合における負性抵抗実現、ダイオードの極性の温度による反転などの特異な現象を見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：酸化物エレクトロニクス、二次元系、結晶成長、強相関電子系、低次元系

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 遷移金属酸化物では、狭いエネルギーバンド幅を持つ 3d 電子状態がフェルミ準位近傍に存在し、高温超伝導、巨大磁気抵抗をはじめとする特異な現象の舞台となってきた。このような酸化物において二次元性の持つ意義はきわめて大きく、実際、高温超伝導発現には銅酸化物平面の存在が不可欠であり、マンガン酸化物においては積層構造化が超巨大磁気抵抗実現に大きく寄与してきた。一方、低次元電子系の研究は、シリコンやガリウム砒素を素材とした精密構造作製技術

の確立とともに、工業的にはトランジスタなどのエレクトロニクス素子の開発、基礎物理としては量子ホール効果の発見に代表されるように、この 50 年間飛躍的な進歩をとげてきた。申請者は、遷移金属酸化物を素材としたダイオード構造の特性に取り組む中で、トンネルトランジスタ構造が低次元酸化物、とりわけマンガン酸化物の電子状態理解に重要な役割を果たしうることに着目し、本課題の着想を得た。特に、これまで詳細な情報が得られていない非占有状態の電子状態観察に焦点を絞り、その外場への応答に重点を

置いた。強相関電子系の非占有状態は未知の部分が多く、この分野において新しいフロンティアを形成する可能性は十分あると考えたのである。

(2) 遷移金属酸化物をトンネルデバイスに応用するという試みは、特に強磁性金属状態を示すマンガン酸化物である  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  を素材として進められている。トンネル絶縁層を挟んで、両側の電極（マンガン酸化物）のスピンの向きがそろっている場合は、マンガン酸化物の majority-spin 状態密度は金属的であり、バイアス印加下でトンネル電流が流れる。一方、スピンの向きが逆の場合は、マンガン酸化物の minority-spin 状態密度はフェルミ準位でギャップを持つため、ある程度のバイアスを加えてもトンネル電流は流れない。したがって、外部磁場によってスピン平行-反平行状態をスイッチさせることでトンネル電流のスイッチングが可能である (J. Z. Sun et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 3266 (1996))。しかしながら、この磁場スイッチングは、バルクの強磁性転移温度よりもはるかに低い温度において消滅することから、絶縁層との界面近傍においてはマンガン酸化物の物性はバルクとは大きく違っていることが示唆されていた。

(3) 申請者らは、大量のホールをドーピング、ほぼ金属化したマンガン酸化物と、微量の電子をドーピングしたチタン酸化物を用いてダイオード構造を作製し、この接合が整流性を示し、さらに電流電圧特性および接合の電気容量が磁場により大きく変調することを見出してきた (Nakagawa et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 082504 (2005))。遷移金属酸化物においては、電子状態はドーピング量に対して非線形に変化するため、バンドベンディングやキャリアの空乏化が起こった場合、界面付近の電子状態はバルクとは大きく異なるはずであり、バイアスに対する応答を含めて興味深いテーマとなりうる。しかしながら、このようなダイオード構造においては、界面状態の変化を定性的にとらえることが可能であるものの、界面層のみの特性を抽出するのは困難である。申請者は、低次元化したマンガン酸化物の電子状態を詳細に理解し、さらに磁場により特性を制御することを目指して、マンガン酸化物をベース層に持つトンネルトランジスタの着想を得た。

## 2. 研究の目的

(1) 金属層をベースに持つトンネルトランジスタは、酸化アルミニウムの障壁層とショットキー障壁を利用して作製され、トランジスタ特性が確認されている (J. P. Spratt, R. F. Schwarz, and W. M. Kane, Phys. Rev. Lett.

**6**, 341 (1961))。ここでは、エミッタの占有状態のすべてが始状態となりうるが、エミッタ材料のフェルミ準位から離れるにつれて障壁を通り抜けるトンネル確率は指数関数的に減少し、その結果ベース層の非占有状態側の狭いエネルギー領域に電子が注入されることになる。さらに、ベース層に注入された電子は、ショットキー障壁を乗り越えた場合のみコレクタ電流として検知される。なお、金属ベース層に注入された電子が平衡状態に戻る前にショットキー障壁まで到達する必要があり (ホットエレクトロン)、ベース層の厚みはキャリアの平均自由行程程度以下であることが要求される。(ベース層に注入された電子が平衡状態に戻ってしまえば、トンネル接合とショットキー接合の単なる直列回路となる)

本課題では、このようなトンネルトランジスタにおいて、金属ベース層の素材として強相関金属、特にマンガン酸化物を用いる。マンガン酸化物の電子状態は通常の金属と異なり、3d 電子に由来する複雑な電子状態を持つ。さらに、マンガン酸化物超格子の面内輸送特性の結果から、薄膜化によってマンガン酸化物の強磁性状態は不安定化し、フェルミ準位近傍の電子状態が磁場により大きく変調を受けることがわかっている。本課題で用いるトンネルトランジスタ構造では、マンガン酸化物の非占有状態が特性に反映されることになるが、フェルミ準位から 1 eV 程度離れた非占有状態が、マンガン酸化物の磁性に大きく依存することは X 線吸収によりすでに報告されている (Mannella et al., Phys. Rev. B **71**, 125117 (2005))。したがって、マンガン酸化物の非占有電子状態はフェルミ準位近傍の電子状態よりも劇的な外場応答を見せる可能性は大きく、その特性を探索していくことが本課題の目標である。

(2) 遷移金属酸化物を用いてトランジスタ構造を作製する研究は、現在は電界効果トランジスタ (FET) など、面内伝導を利用したデバイスの開発が主流であり、本研究のような面直の伝導機構を用いた試みはほとんど行われていない。FET 構造におけるキャリア注入は、化学的な置換をほどこさず、クリーンな格子を保ったままキャリアを連続的に注入できるという観点からほかに例のない人工構造試料である。本課題で扱うトンネルトランジスタは、外場に対して敏感であると予想されながら、詳細な研究が行われてこなかった非占有状態に着目した点が特色となっている。

本構造を用いると、エミッター-ベース間の電圧を変えながらトンネル電流を測定することで、ベース層 (マンガン酸化物) の非占有状態のスペクトロスコピーを行うことができ

る。特に、薄膜化に伴って予想される磁場感受性の向上が、非占有電子状態にはどのように現われるかが大きな焦点となる。遷移金属酸化物のフェルミ準位近傍の電子状態は、現代の固体物理学において重要なテーマの一つであり、実際、さまざまな電子分光を用いて詳細な観察が進んでいるが、(1) 非占有状態の観察は占有状態の観察に比べて精度が落ち、(2) 多くの電子分光の手法は磁場下においては利用できない。したがって、本課題のトンネルトランジスタは、非占有状態の磁場依存性についての情報を得られる貴重な手段である。その結果は、非占有電子状態の磁場依存性という未開拓の領域を切り開くものであり、強相関電子系研究に大きなインパクトを与えると予想される。

さらに、遷移金属酸化物ベースの非占有状態の磁場感受性は、低磁場により動作するトランジスタの開発に直結する。特に、もっとも高い磁場感受性を示すエネルギーを特定し、そのエネルギー領域を利用するためにエミッター-ベース間の障壁の厚み、さらにベース-コレクタ間の Schottky 障壁の高さを最適化するという手法は、酸化物のエレクトロニクス応用において重要な概念となると考えられる。

### 3. 研究の方法

#### (1) ベース-コレクタ接合の作成

パルスレーザー堆積法を用い、マンガン酸化物を用いたベース-コレクタ接合を作製する。基板としては市販の Nb ドープをほどこした SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板 (Nb:SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板) を用いる。

##### (1-1) Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板アニール条件の最適化

酸素雰囲気下で Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板をアニールし、炭素などの不純物を除去することは広く行われているが、極端な条件でのアニールは、Nb の不活性化を引き起こす可能性も指摘されている。設計通りのトンネルデバイスを作製するためには、再現性よくベース-コレクタ Schottky 接合を作製する必要がある。申請者は、さまざまな条件で清浄化を行った Nb:SrTiO<sub>3</sub> 基板上に Au を蒸着することで Schottky 接合を作製し、清浄化の最適条件を探す予備実験をすでに開始している。接合の電流電圧特性はアニール時の酸素分圧に大きく依存し、界面状態がアニールの条件に大きく依存する様子が現われている。申請者は、この結果を参考にして、La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> 接合のための基板アニール条件の最適化を行う。(エピタキシャル/非エピタキシャルという大きな差があるため、Au/Nb:SrTiO<sub>3</sub> 接合での最適化の条件がそのままでは La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> 接合に適用できない。)

#### (1-2) 終端面制御による Schottky 障壁高さの制御

磁場に敏感に応答するトンネルトランジスタを作製するためには、ベース-コレクタ Schottky 障壁の高さが、マンガン酸化物の非占有状態において最も磁場敏感な状態に対応している必要がある。そのような最適化を行うためには、Schottky 障壁の高さを連続的に変えることが最も強力な手段となる。La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub>(100) 界面は、SrTiO<sub>3</sub> 側が (SrO)、(TiO<sub>2</sub>) という中性の原子層の並びであるのに対し、La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 側は (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>O)<sup>+0.7</sup>、(MnO<sub>2</sub>)<sup>-0.7</sup> という帯電した原子層の並びとなっている。したがって、基板界面を SrO 終端から TiO<sub>2</sub> 終端まで連続的に変化させることで、界面電荷を連続的に変化させることができる。この効果を利用して、Schottky 障壁高さをどのように制御できるかというデータを揃えておく。

#### (2) エミッター-ベース接合の作製と評価

##### (2-1) AlO<sub>x</sub> 障壁層の作製

まず、トランジスタ特性ではなく、エミッター-ベース接合を再現性良く作製することを優先させて、ノンドープ SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板上に十分厚い (~500 Å) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜を堆積させ、薄膜上の一部に、堆積速度を低く保って Al を堆積させて AlO<sub>x</sub> バリア層を形成し、さらに堆積速度を上げて Al 金属電極を作製する。

この構造作製の際、もっとも重要な過程が AlO<sub>x</sub> バリア層の作製である。低い堆積速度は La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜から Al が酸素を奪う効果を最小限にするために必須となるが、Al 蒸着において堆積速度を低く保つことは難しい。原料に電子ビームが照射する形の一般的な電子ビーム蒸着法は、アルミニウムと電子ビームのマッチングが良好とは言えないため、精密な蒸着には向かない。

また、Al 金属電極作製に広く使われているポット型のタングステンを用いた抵抗加熱蒸着は、溶けた Al がポット上に広がることで全体の抵抗が下がり、急激な昇温と蒸着が起こるため、高い堆積速度を必要とする電極作製には向いているが、堆積速度を低く抑えることは困難である。本計画では、電子ビームがうつばに照射され、うつば全体が均等に加熱されるような電子ビーム蒸着器を用いて、AlO<sub>x</sub> 層を精密に作製することを予定している。

##### (2-2) エミッター-ベーストンネル接合の評価

La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> の非占有状態については、X 線吸収 (Mannella et al., Phys. Rev. B **71**, 125117 (2005)) に加えて、トンネル接合の解析や逆光電子分光 (Bowen et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 137203 (2005)) の結果が知られており、エミッター-ベース間での電流電圧特性が、

すでに報告されている  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の非占有状態と対応しているかどうかを調べ、金属-障壁層-マンガン酸化物構造が形成されているかどうかを確認する。

### (3) トランジスタ作製

実際の試料の構造は、基板の全面に堆積させた  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜の一部に  $\text{Al}/\text{AlO}_x$  層を蒸着し、その層のごく近い領域に  $\text{Au}$  を蒸着して  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜へのオーミック接合とする。このように、エミッター-ベース接合、ベースへのオーミック接合を電子ビーム金属蒸着により行うことは、この試料構造の特徴であり、マスク使用により  $100\ \mu\text{m}$  の精度でのパターンニングが可能である。なお、この部分が酸化物であり、作製のためにレーザーアブレーション法が必要であるとすると、真空槽を一定の酸素分圧に保つ必要があり、マスクによるパターン形成の精度は著しく悪くなる。リソグラフなどの大掛かりな微細加工技術を用いずに、トランジスタ構造の研究を進められるということは、本課題の試料構造の大きな強みである。

### (4) ベース層厚みの最適化

レーザーアブレーション法による薄膜作製時に、基板上においてマスクを往復させることで  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の厚み傾斜膜を作製する。このマンガン酸化物膜上に多数のエミッター、およびオーミック接合を電子ビーム蒸着によりマスクを介して堆積させ、それぞれの3端子特性をプローブステーションを用いて測定し、良好なトランジスタ特性が得られるベース層厚みを特定する。エミッター-ベース間電位を系統的に変えていくことでベース層の非占有状態のスペクトロスコピーを行う。このようなスペクトロスコピーは、エミッターのフェルミ準位の電子だけをトンネルするような条件下でのみ可能である。(トンネル透過確率は、大きすぎても小さすぎてもスペクトロスコピーにはならない) バイアスの絶対値が大きくなっていくと、障壁の形状は矩形からずれていき、障壁面積が小さくなることから、高バイアス領域で動作させるためには厚い障壁層が、低バイアス領域で動作させるためには薄い障壁層が必要となる。本課題では、複数の(3、4種類)の障壁厚みに対してトランジスタ特性を測定し、広いエネルギー領域にわたって狭い空間領域に閉じ込められたマンガン酸化物の非占有状態の情報を得る。この実験を磁場下で行うことで、磁場感性が最大となるようなエミッター-ベース間障壁の厚みを決めることができる。このようにして、ベース層の非占有電子状態において、もっとも磁場敏感なエネルギーを明らかにした上で、最終的に基板表面の終端面を変化させること

でベース-コレクタ間 Schottky 障壁の高さを調整し、この磁場敏感な電子をコレクタでとらえられるようにする。

## 4. 研究成果

(1) 酸化物を用いたトランジスタの候補として最も注目を集めている  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  系は、さまざまな界面現象はこの系に限定されたものであり、他の酸化物への広い応用は難しいと常に批判されてきた。特に、 $\text{SrTiO}_3$  では酸素欠損により容易に電子が導入されるため、キャリアの起源が常に問題となっていた。我々は、発表論文①において、 $\text{LaAlO}_3/\text{LaVO}_3$  を用いて界面へのキャリアドープを試みた。その結果、 $\text{SrTiO}_3$  を用いない系においても、分極積層構造を利用することで界面にキャリアがドープされること、またこのような方式でドープされるキャリアの符号は、電子もホールも可能であることをはじめて示した。

(2) トンネルトランジスタを含め、縦型の電子デバイスを作る上で基本となる導電性基板の代表的なものは  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  である。一方、酸化物のデバイスにおいて、エピタキシャルに成長する電極としてもっとも基本的なものは  $\text{SrRuO}_3$  である。我々は、発表論文②において、この両者を組み合わせた  $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  ショットキー接合を作製し、電流電圧特性、電気容量電圧特性を調べ、さらに電子顕微鏡による観察を行った。特に、 $\text{SrRuO}_3$  側に不純物としてマンガンを導入することで、酸化物接合としてはきわめて珍しい負性抵抗の発現を見出し、この起源をマンガン酸化物の占有状態、非占有状態の形状から議論した。

(3) レーザーアブレーション法により縦型構造の酸化物デバイスを作製する際の問題点は、酸化物材料によって必要とされる条件が大きく異なるため、積層化が困難であることである。例えば、一般に酸化雰囲気及要求されるマンガン酸化物と、還元雰囲気及要求されるチタン酸化物の積層化は困難と考えられてきた。このような考え方は、レーザーアブレーション法において重要なパラメータが酸素分圧と基板温度の二つであるという従来からの常識に基づいていた。我々は、薄膜原料ターゲットに照射されるレーザーのフォーカスの度合い、レーザーのプロファイルに注目し、マンガン酸化物薄膜の物性がレーザー光の条件を変えることでどのように変化するかを調べた。その結果、マンガン酸化物の組成が劇的に変化することが明らかになり、これまで薄膜作製が不可能と言われていた酸素分圧、基板温度においても、

レーザーの光学的工夫により、所望の薄膜を作製できることを明らかにした。(発表論文③)

(4) 分極積層構造を利用することで、二種類のバンド絶縁体の界面に金属相が実現することは、2004年にOhtomo, Hwangにより報告され、その後世界中において類似の構造により界面金属相が確認されてきた。バンド絶縁体においては、キャリアドーピングにより物性が半導体、金属へと段階的に変化するだけであるが、遷移金属酸化物の一部において実現している「モット絶縁体」においては、キャリアドーピングにより物性の変化が非線形に生じ、高温超電導相など、ドーピング前の物性からは予測できないような物性する生じる可能性がある。我々は、発表論文④においてモット絶縁体  $\text{LaVO}_3$  に着目し、分極積層の効果を用いて界面への局所キャリアドーピングが可能かどうかを検証した。面内の伝導度を観察することで、確かに界面キャリアドーピングが実現することが分かった。

(5) n型ドーピングをほどこした  $\text{SrTiO}_3$  は酸化物質ショットキー接合、p-n接合の素材として広く使われているため、接合界面近傍の電子状態解明は、縦型構造を持つダイオード、トランジスタの開発のためにきわめて重要なテーマである。我々は、 $\text{Au/Nb:SrTiO}_3$  接合のダイオード極性が温度下降にともなって反転することに着目し、 $\text{SrTiO}_3$  の誘電率の温度・電場依存性を考慮したモデルを用いて金属-n型  $\text{SrTiO}_3$  ショットキー接合のバンドベンディングの様子を決定し、さらに接合の電流電圧特性を熱励起トンネルモデルにより計算した。その結果、極性反転には(1) Schottky障壁の幅の減少、(2) 熱励起の大きさの変化のいずれかが寄与していることが分かった。さらに数値シミュレーションを行うことで、(1) この二つの効果が独立に極性反転に寄与しうること、(2) 障壁幅の変化の効果がより重要であることを明らかにした。(発表論文⑤)

## 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] (計5件)

① T. Higuchi, Y. Hotta, T. Susaki, A. Fujimori, and H. Y. Hwang, Modulation doping of a Mott quantum well by a proximate polar discontinuity, Phys. Rev. B, 79, 075415, 1-6, 2009, 査読有

② Yasuyuki Hikita, Lena Fitting Kourkoutis, Tomofumi Susaki, David A. Muller, Hidenori Takag

i, and Harold Y. Hwang, Negative differential resistance induced by Mn substitution at  $\text{SrRuO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$  Schottky interfaces, Phys. Rev. B, 77, 205330, 1-6, 2008, 査読有

③ Jong Hyun Song, Tomofumi Susaki, and Harold Y. Hwang, Enhanced Thermodynamic Stability of Epitaxial Oxide Thin Films, ADVANCED MATERIALS, 20, 2258-2532, 2008, 査読有

④ Y. Hotta, T. Susaki, and H. Y. Hwang, Polar Discontinuity Doping of the  $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$  Interface, Phys. Rev. Lett, 99, 236805, 1-4, 2007, 査読有

⑤ T. Susaki, Y. Kozuka, Y. Tateyama, and H. Y. Hwang, Temperature-dependent polarity reversal in  $\text{Au/Nb:SrTiO}_3$ , Phys. Rev. B, 76, 155110, 1-4, 2007, 査読有

[学会発表] (計1件)

① Tomofumi Susaki, Polarity Reversal in Titanate Schottky Junctions, villa conference on complex oxide heterostructures, 2008年11月5日、アメリカ(オーランド)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

須崎 友文 (SUSAKI TOMOFUMI)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・  
准教授  
研究者番号：20332265

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし