

令和元年6月11日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06284

研究課題名(和文) 強誘電体表面誘起電荷と焦電性を融合した 電子伝導制御型自立駆動電子素子の創出

研究課題名(英文) Study on electrical property control of pi-conjugated material by pyroelectricity and surface screening charge of polar material for environmental sensor applications

研究代表者

長田 貴弘 (NAGATA, Takahiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：10421439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、多機能強誘電体結晶(LiNbO₃、以下LN)を基板とし、光/熱によりに変化する分極・表面電荷(焦電/光起電力効果と表面に誘起されるスクリーン電荷の効果を指す)が、基板上の電子系材料の電気特性に及ぼす影響を解明・制御することを目的とした。LN基板にグラフェンを転写した試料の抵抗率の温度依存性を確認した。基板表面処理、電極構造の見直しにより、室温から400 Kまでの温度変化に対して二桁の抵抗率変化を実現している。LiNbO₃の電界によりグラフェン内部にも電界の勾配が形成され、その影響は層数が少なくなるにつれ大きくなり、センサーとして利用するには1～2層の分子層が適当であることが解った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究の特徴はLN表面のスクリーン電荷を制御し、電子材料/強誘電体界面を用いたマイクロ・ナノエレクトロニクス素子の実現を目指す点にある。共有結合やイオン結合の強い結合で構成される無機材料のみで構成されるヘテロ接合素子では分極の影響のみの議論で問題ないが静電気力で形成される電子材料/強誘電体界面においては、スクリーン電荷の影響を無視することはできない。これを制御することは電子材料/強誘電体界面の新たな機能を実現し、熱(焦電性)、光(光電効果)などの自然エネルギーをもちいた用いた環境センサーへ展開が可能となる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the effect of the pyroelectricity of LiNbO₃ on the LiNbO₃/graphene interface for the sensor application. With decreasing temperature, the resistivity increases by 2 to 3 digit and nonlinear current-voltage properties were confirmed at the single- and two-layer graphene, which is consistent with the tendency of the negative pyroelectric coefficient (-0.008 μC/Kcm²) of LiNbO₃. Kelvin force microscope suggested that the electrical properties of the single-layer graphene was affected by the screen charge generated by the polarization of LiNbO₃. For the three-layer graphene, the career scattering owing to the surface roughness increased the resistivity at the low temperature. The polarization and pyroelectricity of LiNbO₃ has a potential for the electrical property control of graphene.

研究分野：無機材料物性

キーワード：焦電性 強誘電体 ハイブリッド構造

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

1. 研究開始当初の背景

強誘電体二オブ酸リチウム (LiNbO_3 , 以下 LN)は圧電/焦電/電気光学材料として古くから応用されているが、近年、熱/光(焦電/光起電力効果)によって極性表面に誘起される大きな電荷およびその変化を利用する動きが新たに出てきている。一方グラフェンは、優れた電気特性を持ち、次世代半導体材料、さらには次世代太陽電池として大いに期待されている材料であり、原子スケール厚のため半金属であるにもかかわらず、外部電界により電気伝導が大きく変化する。さらに、グラフェンの電界効果素子への応用で問題となるのが導電性の制御である。単層グラフェンは、高導電性を有するがバンドギャップ形成されないため電界効果素子を作製した場合、無ゲート電界では電流が流れる normally on 型の特性を示す。これは消費電力の観点では短所となる。しかし、二層グラフェンで電圧を印加した状態ではグラフェン中にバンドギャップが形成されることが報告されており、電圧印加状態であれば電流が流れない normally off 型が実現できることが示された。LN とグラフェン(電子材料)の電気的特徴から、LN の表面上に π 電子材料が乗ると、静電気力でヘテロ構造を形成した界面では、分極電荷とスクリーン電荷の差による電界を受け、電気特性の変調が期待できる。

2. 研究の目的

1) 多機能強誘電体結晶 (LiNbO_3 等) を基板とし、光/熱によりに変化する分極・表面電荷(焦電/光起電力効果と表面に誘起されるスクリーン電荷の効果を指す)が、基板上の π 電子系材料の伝導性に及ぼす影響を解明・制御することを目的とする。

2) LN は、表面の効果が大きいいため、界面の電荷評価に制限がある。このためケーススタディとして LN と類似の分極構造を持つ酸化物材料が π 電子系材料に及ぼす影響についても検討した。

3. 研究の方法

1) グラフェン/LN界面制御に関する基礎検討

LN 基板にグラフェンを転写した試料の抵抗の温度依存性、光照射依存性の検討を行った。LN 単結晶基板の表面欠陥層除去を酸素雰囲気中、 900°C の熱処理で実施した。基板上に化学気相成長法(CVD)法によって作成したグラフェン 1~3 層を転写した試料上に、金属マスクを用いた真空蒸着法で Cr/Au 上部電極を形成し、電気特性の評価を実施した。電気特性の評価は、真空中 ($<10^{-3}$ Pa) で、電流-電圧測定(I-V)を実施した。試料温度は 10 から 670 K まで変化させた。また表面ポテンシャルの評価としてケルビンフォース顕微鏡(KFM)を用いて Cr/Au 電極とグラフェン間の表面電位の観察を行った。

2) π 電子材料/極性酸化物界面の電子状態変化の検討

極性酸化物として酸化亜鉛(ZnO)、 π 電子材料としてペンタセンを用いた。 ZnO 単結晶基板の Zn 極性(0001)および O 極性(000-1)面上に、有機分子線蒸着法によりペンタセン薄膜を、膜厚を変えて製膜した。作製した試料は原子間力顕微鏡、X 線反射率測定により表面形態や膜厚を評価した。また、KFM によりペンタセンの表面形態と対応する表面電位を、光電子分光法(XPS)で界面のバンドアライメントを評価した。

4. 研究成果

1) グラフェン/LN 界面において、環境によってグラフェンの導電率が変化し、その傾向が分極方向と焦電性に関連していることを確認した。現状では、この現象は、理論的に予想される分極方向の変化に関しては、+ 極性面では説明できるが-極性面では効果が小さく、分極方向から期待される効果とは異なり、+ 極性と同じ高抵抗化が確認された。これは、-極性面では、表面電荷のスクリーニング効果がホーになるため、実際の効果が大気中の水分などによって相殺されるためと考えられる。さらに、+ 極性面上に多層グラフェンを転写した試料で電気特性を詳細に検討した。温度依存性のサイクル測定では真空中で、室温から 670 K までの温度範囲での抵抗率測定を実施した。大気中から真空中に試料を導入した直後の測定では、グラフェンの積層数に関係無く 420 K 近傍に変化率のピークが確認された。サイクル数の増加により、積層数が多くなるほど抵抗率の変化が減少する傾向を示すが 2 層までは再現性を示す結果であった。抵抗率についても積層数で規格化した場合に 3 層以上の積層数から劇的に抵抗率が減少することから、表面電荷を用いた伝導性制御

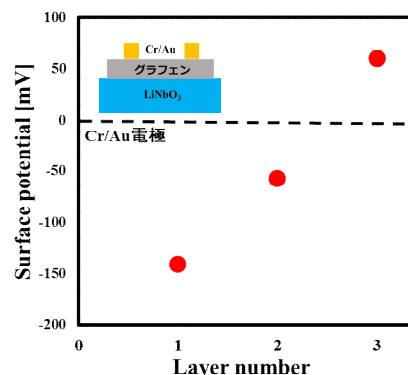


図1 LiNbO_3 上のグラフェンの層数に対する表面ポテンシャル変化

では1～2層の分子層が適当であることが明らかとなった。

I-V 測定の結果から低温領域では、単層および三層では2桁から3桁ほどの抵抗率の上昇が確認された。LNは負の焦電係数($-0.008 \mu\text{C}/\text{Kcm}^2$)を有し、低温になるほど分極の効果が大きくなる傾向と一致する。さらに室温付近でI-V特性は線形であったのに対し、低温領域では非線形性を示した。しかし二層では、低温領域でも抵抗率はほとんど上昇せずI-V特性も線形を保つ結果となった。図1に示す、KFMによる表面電位の観察により単層及び二層は電極より表面ポテンシャルが小さく、三層は電極より大きい状態であること、二層及び三層は表面電位に大きなばらつきがあることが判明した。以上のことからLNの電界によりグラフェン内部にも電界の勾配が形成され、その影響は層数が少なくなるにつれ大きくなると考えられる。

LNの焦電性によってグラフェンの伝導性の制御が可能である事を示し、単層グラフェンでその効果が最も大きく、表面ポテンシャルが層数によって反転することを確認した。これは、吸着物の選択性や、温度に対して感受性を制御出来ることを示し、センサーへ応用可能な機能である。

2) 分子層でのペンタセン/原子層ステップ ZnO 界面形成を実現した。KFMによる表面ポテンシャルの比較から、極性を問わずペンタセンの1層目よりも2層目の方がより電位が高く、ペンタセン分子内の電荷は基板から影響を受けていることが示唆された。Zn極性上では成長初期層(1～2ML)において、より大きな表面電位の増加が確認された。それ以降の層数ではいずれの極性においてもペンタセンのバルクの電位に近づいていくという挙動を示した。図2に、XPSによって得られたバンドアライメントを示す。ZnO表面は、両極性面ともに吸着物質による電荷中和があるが、ペンタセンが受ける影響は極性面によって異なることが確認された。Zn極性面では、O極性面に比べて急峻なバンド曲がり確認され、KFMの結果と対応するポテンシャル上昇を示した。これらはLNでも同様の効果があると考えられ、極性が、極性材料/ π 電子系材料界面の電子状態に影響し、極性を変えることで変調可能であることが解った。

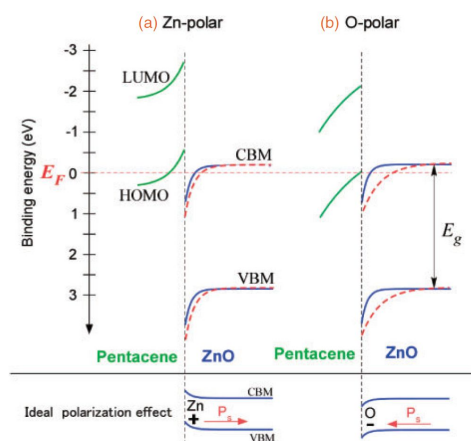


図2 XPS測定で得られたペンタセン/ZnO界面のバンドアライメント。(a)Zn極性面、(b)O極性面を示す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Takahiro Nagata, Tatsuru Nakamura, Ryoma Hayakawa, Takeshi Yoshimura, Seungjun Oh, Nobuya Hiroshiba, Toyohiro Chikyow, Norifumi Fujimura and Yutaka Wakayama, "Photoelectron spectroscopic study on monolayer pentacene thin film/ polar ZnO single crystal hybrid interface" Applied Physics Express, Vol.10, Number 2, 025702-1-4 (2017), DOI:10.7567/APEX.10.025702

Tatsuru Nakamura, Takahiro Nagata, Ryoma Hayakawa, Takeshi Yoshimura, Seungjun Oh, Nobuya Hiroshiba, Toyohiro Chikyow, Norifumi Fujimura and Yutaka Wakayama, "Crystallographic Polarity Effect of ZnO on Thin Film Growth of Pentacene" Japanese Journal of Applied Physics 56, 04CJ03-1-6 (2017), DOI:10.7567/JJAP.56.04CJ03

[学会発表](計6件)

安原 雄大、知京 豊裕、小椋 厚志、長田 貴弘、Effect of pyroelectricity of LiNbO_3 on electrical property of graphene、IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 2019

安原 雄大、知京 豊裕、小椋 厚志、長田 貴弘、 LiNbO_3 の極性と焦電効果がグラフェンの電気特性に及ぼす影響、第66回応用物理学学会春季学術講演会 2019

安原 雄大、知京 豊裕、小椋 厚志、長田 貴弘、 LiNbO_3 の焦電効果によるグラフェンの電気特性制御の検討、界面デバイステクノロジー研究会、2019

安原 雄大、長田 貴弘、小椋 厚志、知京 豊裕、 LiNbO_3 の焦電効果によるグラフェンの電気特性制御の検討、第79回秋季応用物理学学会学術講演会、2018

Takahiro Nagata, Tatsuru Nakamura, Ryoma Hayakawa, Takeshi Yoshimura, Seungjun Oh, Nobuya Hiroshiba, Toyohiro Chikyow, Norifumi Fujimura and Yutaka Wakayama, Crystallographic Polarity Effect of ZnO on Electronic State of Pentacene/ZnO Hetero Structure. International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2016, 2016

Tatsuru Nakamura, Takahiro Nagata, Ryoma Hayakawa, Takeshi Yoshimura, Seungjun Oh, Nobuya Hiroshiba, Toyohiro Chikyow, Norifumi Fujimura and Yutaka Wakayama, Crystallographic Polarity Effect of ZnO on Thin Film Growth of Pentacene, International Conference on Solid State

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.nims.go.jp/research/group/nano-electronics-device-materials/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：中村 立

ローマ字氏名：Nakamura Tatsuru

(2)研究協力者

研究協力者氏名：安原 雄大

ローマ字氏名：Yasuhara Yudai

※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。