

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760448

研究課題名（和文）格子欠陥制御による透明高移動度発光デバイスの創成

研究課題名（英文）Fabrication of transparent high mobility light emitting devices by controlling lattice defects

研究代表者

大西 剛 (OHNISHI TSUYOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：80345230

研究成果の概要（和文）：半導体エレクトロニクスにおける Si に対応する、酸化物エレクトロニクスのキー材料：SrTiO<sub>3</sub> に対し、透明でかつ電気を通し、発光するデバイスを作製することを目的として研究を行った。SrTiO<sub>3</sub> 単結晶上に AlO<sub>x</sub> 薄膜を形成して各種測定を行った結果、透明で電気を通す SrTiO<sub>3</sub>、電気を通し発光する SrTiO<sub>3</sub>、透明で発光する SrTiO<sub>3</sub> のそれぞれの作製に成功し、透明で電気を通し発光する SrTiO<sub>3</sub> を作製するための設計指針を得た。

研究成果の概要（英文）：I have investigated to develop transparent, electrically conductive, and light emitting devices composed of SrTiO<sub>3</sub>, which is a key material in oxide electronics, just like Si in semiconducting electronics. Formation of AlO<sub>x</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> single crystals and analyses of these samples resulted in constructions of transparent conductive, conductive light emitting, and transparent light emitting SrTiO<sub>3</sub>. Formation design of transparent, conductive, and light emitting SrTiO<sub>3</sub> was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

申請時当初、SrTiO<sub>3</sub>の機能性に注目した論文が Nature や Science 等の著名雑誌で数多く報告されていたが、その内容は輸送特性と発光特性に大別された。輸送特性に関する報告のさきがけは Ohtomo らが Nature 427 (2004) 423 で報告した、絶縁体ペロブスカイ

ト同士の LaAlO<sub>3</sub> 薄膜と TiO<sub>2</sub> 終端 SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板の界面における 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> を越える高移動度電子ガスの形成である。その発現機構として、SrTiO<sub>3</sub> 中のどちらにも電荷中性な SrO<sup>0</sup> 層と TiO<sub>2</sub><sup>0</sup> 層の交互積層における TiO<sub>2</sub><sup>0</sup> 層終端面と、共に帯電した LaAlO<sub>3</sub> の構成原子層：AlO<sub>2</sub><sup>-1</sup> 層と LaO<sup>+1</sup>

層のうち  $\text{LaO}^{+1}$  層との界面に生じる双極子不整合によって電子キャリアが誘起されるとの提案であった。後に複数グループによる追試の結果、*Ohtomo* らの試料には  $\text{SrTiO}_3$  基板中に酸素欠損起因の電子キャリアも存在することが明らかになったが (*Huijben et. al.*, *Nature Mat.* **5** (2006) 556 等)、その後酸素欠損の無視できる同界面においても誘起キャリアが観測され (*Thiel et. al.*, *Science* **313** (2006) 1942 等)、*Ohtomo* らの先見的概念の提案は当時高く評価された。同様に高移動度な  $\text{SrTiO}_3$  は、単に Ar イオンビームで単結晶表面をミリングすることでも得られていた (*Reagor et. al.*, *Nature Mat.* **4** (2005) 593)。

一方の発光特性は、こちらも Ar イオンミリングした  $\text{SrTiO}_3$  単結晶表面の紫外光/電子線励起による室温青色発光 (*Kan et. al.*, *Nature Mat.* **4** (2005) 816) であり、酸化物イオンの選択的スパッタにより酸素欠損が導入され、それにより生じた電子キャリアが発光に関与するとの報告であった。この様に、 $\text{SrTiO}_3$  中の電子キャリアが多く物性において重要な役割をしていることがわかる。

酸化物薄膜の作製プロセスに関わる基礎技術として、申請者は単結晶基板表面の平坦化 (自著 *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2531 等) から終端原子面・原子構造制御 (自著 *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 824 等) まで、そして単純酸化物・複酸化物を含めた多様な機能・結晶構造をもつ酸化物薄膜の原子層制御エピタキシー (共著 *Adv. Mater.* **19** (2007) 1711 等) と、それらのナノ構造化や物性制御に関する研究 (自著 *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 536) を進めてきたが、特に  $\text{SrTiO}_3$  はベルヌイ法による単結晶育成から着色制御、ドナードーピングによるキャリア密度制御、薄膜の構造と物性の制御 (共著 *Nature* **441** (2006) 195 等) に至るまで、最も力を入れてきた研究対象である。 $\text{SrTiO}_3$  の  $\text{Sr}^{2+}$  サイトに  $\text{La}^{3+}$ 、又は  $\text{Ti}^{4+}$  サイトに  $\text{Nb}^{5+}$  を置換ドーピングするとドーピング量と同量の電子キャリアが誘起でき金属的な輸送特性を示す。室温での移動度はキャリア密度によらず  $6\sim 8\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と比較的高いうえ、温度を下げるとさらに単調上昇するが、その最高値はキャリア密度に顕著に依存する。高移動度を達成するためにはキャリア密度の制御が重要であることが分かる。 $\text{La}$  や  $\text{Nb}$  等の不純物ドナーを用いず、格子欠陥を導入することでも電子キャリア密度が制御できる。酸素空孔 ( $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ ) の導入により空孔 1 つあたり 2 つの電子キャリアが誘起できることはよく知られているが、申請者は Sr 空孔 ( $\text{V}_{\text{Sr}^{2+}}$ ) の導入によって電子キャリアが減少することを Sr/Ti 比を制御した Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3$  の薄膜形成に関する研究で実証している。すなわち、異種元素を付加す

ることなく空孔欠陥種とその密度によって電子キャリア密度が制御できる。一方で、一連の酸化物電界効果トランジスタに関する研究 (共著 *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 425 等) で作製した、 $\text{SrTiO}_3$  基板上の非晶質  $\text{CaHfO}_3$  薄膜試料のうち、導電性の界面をもつ試料が紫外レーザー励起で青色発光することを見出した (共著 *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 232106)。 $\text{CaHfO}_3$  は導電性を持たず発光もしないため、 $\text{SrTiO}_3$  基板がこれらの機能を担っていると考えられる。

## 2. 研究の目的

申請者は  $\text{SrTiO}_3$  の発光現象も電子キャリア密度と強い相関があると考えた。すなわち、移動度制御と同様に発光現象をコントロールする上でもキャリア密度が重要で、特に  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$  以上の高密度キャリアが発光に必要であると推測した。

そこで、本研究では酸素欠損によるキャリア誘起でこれを実証すると共に、 $\text{SrTiO}_3$  のバンド構造に照らし合わせて、電子キャリア密度の上昇で非発光の間接遷移型から発光する直接遷移型へ変化する様子を考察し、高移動度と発光の両立の可能性を調べた。

## 3. 研究の方法

格子欠陥、特に酸素空孔導入により  $\text{SrTiO}_3$  単結晶の電子キャリア密度を制御し、透明・高移動度・青色発光デバイスの創成を目指した。キャリア密度を幅広く変化させるために、単なる熱力学的還元手法はとらず、パルスレーザー堆積 (PLD) 法によって金属酸化物原料を蒸発・気化し極度に酸素欠損した励起状態にして  $\text{SrTiO}_3$  基板の上に堆積し、表面近傍を局所的に強還元した。PLD 法による薄膜堆積条件 (アブレーション条件、酸素分圧、基板温度) を変化させて、得られる 2 次元還元層中の酸素空孔 (すなわち電子キャリア) 密度の深さ方向プロファイルを変調し輸送特性を調べた。

PLD 法による複酸化物 (例えば  $\text{ABO}_3$ ) の薄膜堆積ではカチオン比 A/B がアブレーション条件に強く依存することを報告した (自著 *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 241919)。これは「PLD 法ではターゲットの組成が薄膜に転写される」という既存概念を打ち破るものである。この考えを発展させると金属酸化物 (例えば AO) の薄膜堆積では一般にターゲットとして金属 (A) ではなく化学量論組成の酸化物 (AO) が用いられるため、堆積されるカチオン ( $\text{A}^{+2}$ ) に対する酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) の比  $\text{A}^{+2}/\text{O}^{2-}$  もアブレーション条件で制御できる可能性がある。すなわち、酸素供給のない超高真空では堆積薄膜の酸素欠損量を制御できる。この時、プラズマ励起状態にある蒸発種中のカチオンの酸化傾向が基

板材料と同じか高いと、酸素の不足分を基板から引き抜くことになる。バルクと同じ格子定数をもつ SrTiO<sub>3</sub> 薄膜が得られる条件で、唯一基板温度を室温として非晶質の SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を SrTiO<sub>3</sub> 基板上に堆積したところ、界面は金属化しシートキャリア密度で 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> もの電子キャリアが生じた。Po<sub>2</sub> = 10<sup>-6</sup> Torr の酸素雰囲気中で堆積しているにもかかわらず薄膜の酸化は不十分で、不足分の酸素を基板から引き抜いたものと考えられた。尚、非晶質の SrTiO<sub>3-δ</sub> 薄膜は高濃度に酸素が欠損しても絶縁体であることを確認している。そこで、酸素欠損や結晶化に関わらず絶縁体であり、A/B 比のようなカチオン比の逸脱を考える必要のない単純酸化物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元剤として用い、アブレーション条件によって SrTiO<sub>3</sub> 基板界面の電子キャリア密度をコントロールした。次に、導入される酸素空孔の深さ方向の密度プロファイルを制御した。室温では酸素空孔の拡散長は非常に短いため、還元で導入される酸素空孔は薄膜との界面付近に高密度に局在するが、薄膜堆積中に基板温度を上げることでより深くまで拡散できるはずである。一連の試料に対し、輸送特性と He-Cd レーザー励起 PL 特性の評価を行い、2次元の情報として得られるシートキャリア密度(cm<sup>-2</sup>)に加え、深さ方向のプロファイルを加味した3次元のキャリア密度(cm<sup>-3</sup>)を引き出し、移動度・発光強度との相関を明らかにした。尚、発光に関する予備データとして SrTiO<sub>3</sub> 基板上へ CaHfO<sub>3</sub> 薄膜を堆積する際のアブレーション条件で発光強度が顕著に変化することを見出した(共著 Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 232106)。

#### 4. 研究成果

PLD法により超高真空中(<10<sup>-9</sup> Torr)、室温で単結晶 SrTiO<sub>3</sub> 基板上に酸素欠損した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の非晶質薄膜を堆積することでその界面が金属化し(図1)、アブレーション条件に

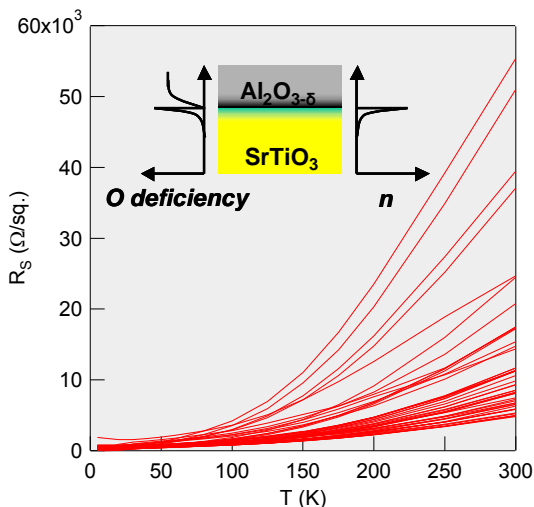


図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面の抵抗率の温度変化

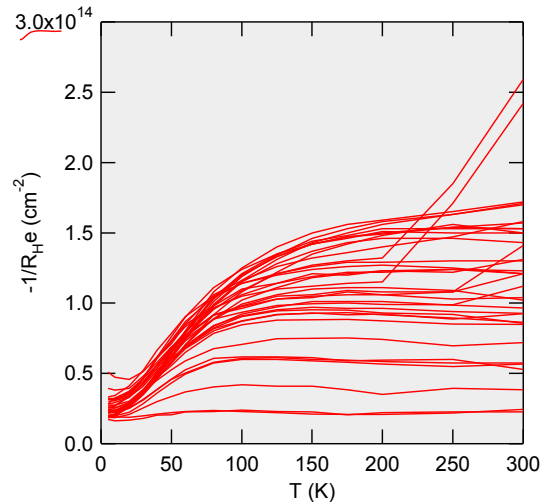


図2 Al<sub>2</sub>O<sub>3-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面のシートキャリア密度の温度変化

よってはシートキャリア密度が 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> 以上にもなることがわかった(図2)。液体ヘリウム温度付近における SrTiO<sub>3</sub> 中の電子キャリア移動度は体積キャリア密度に強く依存し、10<sup>17</sup>~10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> で極大値 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> オーダーに達するが、特に高キャリア密度側では顕著に減少し 10<sup>2</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> まで落ち込む(図3)。単結晶における電子移動度のキャリア密度依存性とシート抵抗値を用いた2層導伝

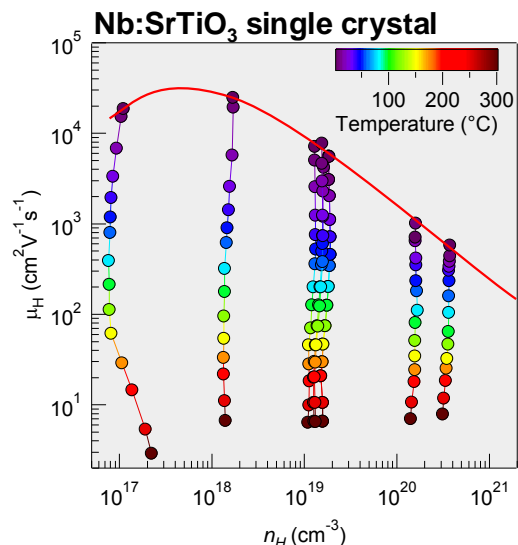


図3 Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 単結晶におけるキャリア密度と移動度の関係

モデル(高キャリア密度層+低キャリア密度層による電子伝導、図4)を導入すると、上記で得られた導電性界面における深さ方向の電子キャリア密度プロファイルを計算できる。これによると局所還元法で得られた金属伝導層は 0.4 nm 程度の厚さで、10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup> 程度の高密度な電子キャリアを持つ層とアブレーション条件によって変化する数 10~数 100 nm 程度の比較的厚い、10<sup>18</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> の電子キャリアを持つ導電層の複合でほぼフィッティングできることがわかった(図

図5 Al<sub>2</sub>O<sub>3-δ</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面の輸送特性の2層導伝モデルによるフィッティング解析

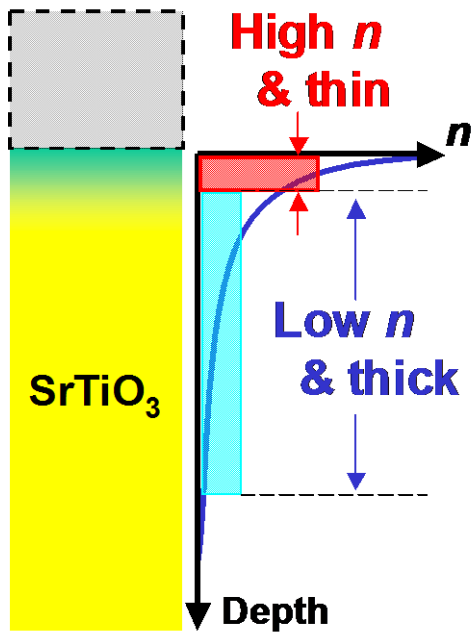
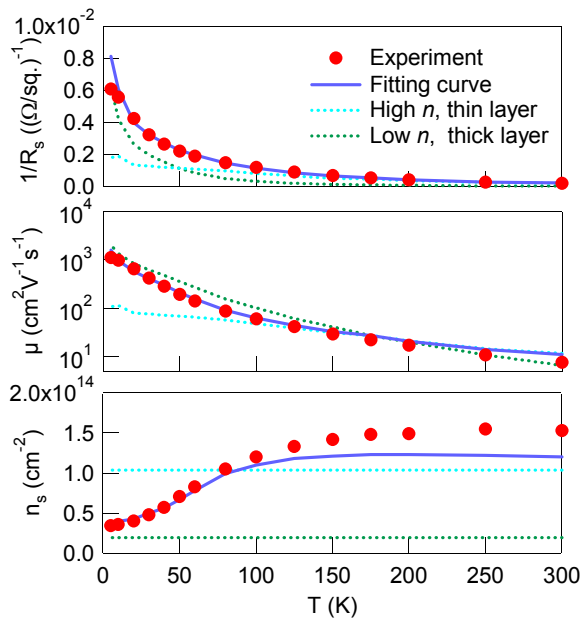


図4 2層伝導モデルの概略図



5)。

一方で、La/Nb ドープにより様々な電子キャリア密度を持つバルク単結晶、及び薄膜のSrTiO<sub>3</sub>のHe-Cdレーザー励起による発光挙動について調査したところ、キャリア密度が高くかつHe-Cdレーザーの侵入長(～100nm)までは試料が厚いほど発光強度が上昇することがわかった。さらに、La/Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板の可視領域での吸収係数はキャリア密度が高いほど大きくなることもわかった。よって、透明で且つ高い電子移動度をもち、発光するデバイスを作製するには、キャリア密度の異なる2層のドナードープSrTiO<sub>3</sub>の積層で得られ、低温での高い電子移動度は10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>程度の低キャリア密度で透明性を保てる範囲で可能な限り分厚い層が担い、発光層は10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>オーダーとキャリア密

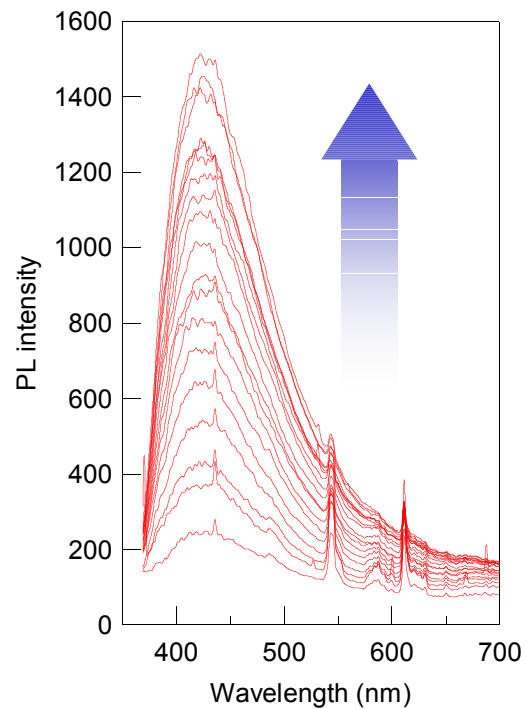


図6 5 at% La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の PL 膜厚が厚いほど発光強度は増大する

度が高く、透明性を保つと同時に He-Cd レーザーの侵入深さとなる 100 nm 程度の層とすればよいという指針が得られた。具体例として、0.5 mm 厚の Nb:0.01 at%ドープ SrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上に 100 nm 厚の Nb:10 at%ドープ SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を形成することで目標を達成することがわかった。

#### 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] (計 7 件)

- ① T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, "Stoichiometry issues in pulsed laser deposition", Proc. Mater. Sci. Tech. Conf. Exhibition, 査読有 1, 280-285 (2008).
- ② T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, M. Lippmaa, "Defects and transport in complex oxide thin films", J. Appl. Phys., 査読有、103, 103703-1 - 103703-3 (2008).

[学会発表] (計 25 件)

- ① 大西剛, 「SrTiO<sub>3</sub>の表面・界面電子伝導：2層伝導モデル」、第56回応用物理学関連連合講演会、2009年4月1日、筑波大学
- ② T. Ohnishi, "Stoichiometry issues in pulsed laser deposition", Mater. Sci. Tech. Conf. Exhibition, 2008/10/7, David L. Lawrence Convention Center, Pittsburgh, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大西 剛 (OHNISHI TSUYOSHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナ  
ノエレクトロニクス研究拠点・MANA 研究者  
研究者番号：80345230

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし