

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26600087

研究課題名(和文) 金属酸化物からのトンネル電子による、結晶性酸化物ヘテロ接合の形成

研究課題名(英文) Tunneling electron deposition of crystal metal oxides

研究代表者

渡部 行男 (Watanabe, Yukio)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：40274550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物の微小化・集積化は、通常、異種の膜の成長と微細加工によるが、酸素の高反応性や拡散で、欠陥の生成や結晶性の低下が起こり、本来の機能が発現し難い。この主因は、膜形成時の気相・液相の原子の高活性と、微細加工時の損傷である。

この解決のため、金属酸化物“結晶”のナノスケール接近時の“トンネル電子”を用いて、安定な微小ヘテロ接合(異種の膜の積層)を形成する原理を提出した。さらに、強誘電体の分極を用い、制御性・選択性を向上した。このように作製した微小ヘテロ接合の結晶性、光物性、電気特性の基本特性を解明し、金属酸化物ナノ構造の製造法の新しい原理を開拓した。

研究成果の概要(英文)：To form integrated nano-structures of metal oxide materials, we propose a new method, which uses tunneling electron.

研究分野：solid state physics

キーワード：表面 ナノ構造 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

従来、微小なヘテロ構造の形成過程は、1) 薄膜の積層と 2) 微細加工 からなり、微小になる程困難になる。本研究の方法では、これを同時に行い、微小化による困難化を回避する。

上記 1)の薄膜形成とその結晶性と配向制御は、堆積物と格子定数が整合する単結晶基板を加熱し、原子状の蒸着物を堆積し、“基板の個々の原子”と“個々の蒸着原子”の化学結合を用いる(図1)。

この加熱のため界面で原子拡散が起こる。特に、金属酸化物で著しく、シリコン等の非酸化物への堆積では反応層ができ、酸素欠損も起こる。また、結晶性と結晶配向の制御には、基板材料が制限される。

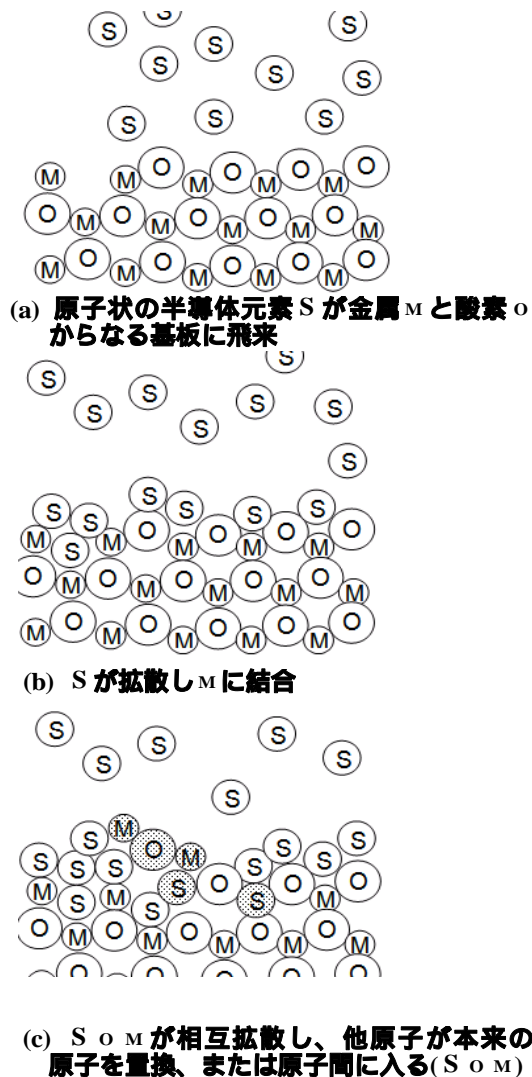


図 1 従来の金属酸化物(M,O)への半導体(S)の積層工程

特に、金属酸化物は、絶縁性・強誘電性・磁性等多機能なため、微細化と集積化が期待される。しかし、高結晶性が要るために微細加工が困難で、特に、酸素の高反応性や拡散が障害になっている。

2. 研究の目的

本研究では、この高反応性を逆利用し、結晶を組んだ金属酸化物を”ナノスケールで接近”(以下ナノ接近と呼ぶ)させれば、元の結晶構造を保った接合が安定に形成できることを実証する。

このため、ナノ接近でナノヘテロ構造を形成し、形成過程と基本特性を解明する。

これにより、ナノ接近によるヘテロ構造形成が、今後の超微細構造の工業的な製造法として可能性を持つことを示す。特に、結晶性ナノ物質の集積化や炭素系材料との接合に有用と考える。

3. 研究の方法

〔ナノ接近による結合〕 共有結合可能な原子同士がナノ接近すれば、電子が互いの原子に浸み出して結合し分子ができる。

さらに、ナノスケールの金属同士は、ナノ接近で共有結合する。(高柳ら：金(Nature,1998)、内橋ら：Si (PRB,1997))

申請者は、従来法で接合を形成する物同士なら、この現象は、ナノサイズや原子に制限されず、巨視的にも起こると考える。現実では、巨視的ガラスに巨視的シリコンを押し付けても結合しない。また、ナノスケールでも、金属酸化物等の無機化合物では報告がない。

この原因は、表面が原子スケールで平坦でないために表面原子の殆どがナノ接近できず、且つ、不活性なためで、これを克服すれば実現できると思える。

本研究は、蒸着で安定な接合を形成できる固体同士は、清浄な本来の原子配列の表面にし、ナノ接近すれば、元の組成と結晶構造を保ったまま、室温で化学結合し接合を形成すること考えられる(図2)

特に、結晶性金属酸化物は多機能だが、ヘテロ構造の形成に問題がある。ナノ接近による形成で、この問題を解決し、結晶解析を中心に基本物性を解明する。尚、平坦領域の割合を容易に増やすため、1ミクロン以下の材料(探針先端)を用いる。

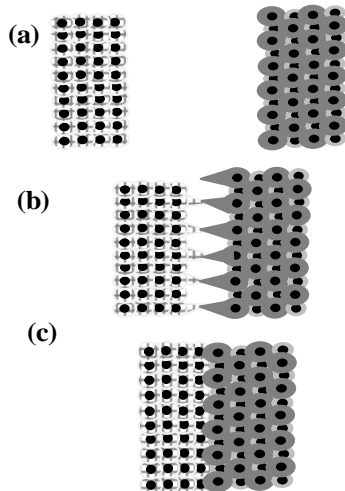


図 2 本研究が提案発明したナノ接近による金属酸化物ヘテロ構造形成。(a)の独立な状態が接近し(b)すれば、トンネル電子がでて結合する(c)

これらの実験で、従来の物質の積層法やヘテロ構造の形成法と全く異なる原理を提出する。

本研究では、金属酸化物とシリコン等によるヘテロ構造が、双方の格子定数に制限されずに、高結晶性を保ったまま、拡散反応相を形成せず、任意の配向で形成できると考える。このため、本研究は、従来の堆積法とナノスケールの微細加工の問題を解決する新しい実用技術の基礎になる可能性がある。特に、近年、強誘電体等でも進展が著しい高結晶性ナノ粒子や炭素材料を、集積素子に組み込むことに利用できる。

本研究では、室温で、既に結晶を形成した固体同士を、浸み出し電子で接着する(図 2)。既に結晶を形成しているため、室温でも結晶性の接合が形成でき、このため、従来の酸素の反応や欠損の問題を解決できる。堆積物を予め目的の形大きさにすれば、微細加工での損傷の問題が回避できる。

#### 4. 研究成果

(1) 様々な酸化物上に、工業上重要な物質をナノ接近で堆積することに成功した(図 3)。これらは、通常の持ち運びや振動でも安定で、空気中でも安定に少なくとも 1 ヶ月以上安定であった。

(2) この試料のうち、サファイア上の Si ナノ構造をラマン分光すると、結晶 Si に対応するピークが検出できた(図 4)。ただし、偏光ラマンによる 3 次元的マップ測定を行った。期待したコントラストがとれないため続行

中である。

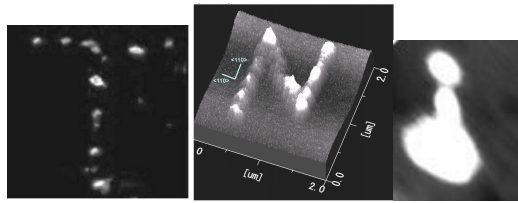


図 3 Si/BaTiO<sub>3</sub> Si/サファイア diamond/BaTiO<sub>3</sub>

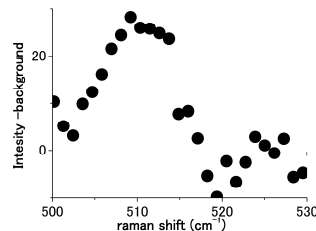


図 4 サファイア R 面上の Si 堆積物のラマン分光。Si の結晶性を示す。

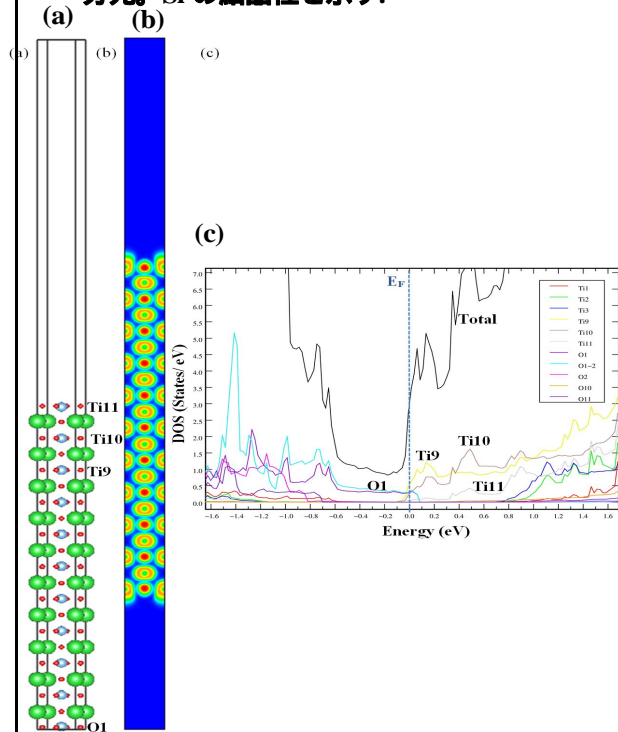


図 5 BaTiO<sub>3</sub> の表面を解析のための真空中のナノ BaTiO<sub>3</sub> モデル(a)と対電子分布(ELF)(b)、各層毎の電子状態(PDOS)(c)

(3) 本研究では、酸化物の表面状態が重要である。これについて、検討した結果を国際会議(招待講演 3 件)と論文発表した。

強誘電体では、その電場の影響も重要である。この電場を見積もるための誘電率について検討し論文発表した。

(4) このような表面とナノ接近の理解には原子レベルの理論解析が必要であるので、従来より検討してきた第一原理計算を世界のトップレベルにも受け入れられる水準にする

ようにした。

このため、第一原理計算の信頼性の解析を  
として、多種の相関関数を用いて  $\text{BaTiO}_3$  と  
 $\text{SrTiO}_3$  の第一原理計算法を行い、最も精密な  
結果を得るための方法を探した。

特に、ナノ構造形成過程や界面での応力の  
解析とそれに適する計算法を見出した。この  
結果を、第一原理計算を主とする国際会議で  
2件発表し、論文投稿した。このうち2件は  
掲載、1報は掲載可。

これに基づいて、 $\text{BaTiO}_3$  の表面状態を従来  
にない大きなモデル(supercell)で計算した  
(図5)。まず、申請者が20年前に理論的に予  
言し(Watanabe, PRB57,789(1998))、さらにその  
理論を改良し実証した、表面電子層ホール層  
がこの計算で確認できた(Watanabe ら, PRL  
86,332(2001))。尚、この論文では、後ほど発  
見された分域境界の電気伝導と  
 $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  等の強誘電体絶縁体界面の電  
気伝導も予言した。

従来、申請者らは、1998 の自己の理論から  
して、分極によるナノ接近や酸エッチングの  
差は、小さいと考えていたが、この第一原理  
計算もこれを支持した。さらに、 $\text{BaTiO}_3$  の表  
面の酸素原子が表面に突き出していること  
が分かり、これが酸化物表面がナノ接近で結  
合しやすい原因と考えた。

さらに、これを確かめるため、酸エッチン  
グを検討したが、同様であった。

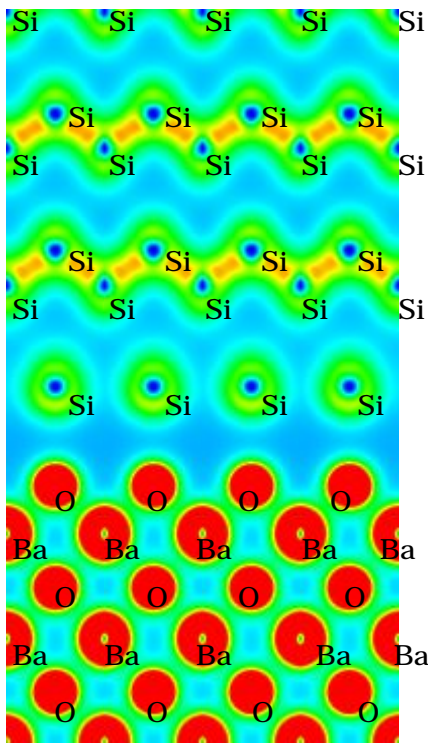


図6  $\text{BaTiO}_3$  (最表面  $\text{TiO}_2$ ) Si のナノ接  
近時の電子分布：最表面 O と Si の最視多  
端の距離 3.5Å (未発表)

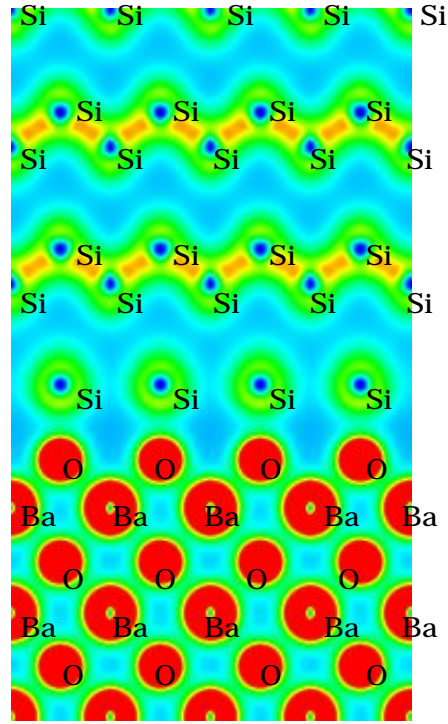


図7  $\text{BaTiO}_3$  (最表面  $\text{TiO}_2$ ) Si のナノ接  
近時の電子分布：最表面 O と Si の最視多  
端の距離 2Å (未発表)

これらにより、 $\text{BaTiO}_3$  の第一原理計算を文献  
と同等以上の精度で行え、且つ、これまでに  
得た酸化物表面が十分使えると考えた。こ  
により、ナノ構造形成過程の第一原理計算を  
行った(未発表)。

図6,7 に示すよう、ナノ接近最表面以外  
の原子配列が殆ど変わらないが、最表面の原  
子の電子が延びて(トンネルして)、結合状  
態が生じることが分かった。

[その他：研究の遅延と研究期間の延長申請]  
事業期間(H26-H28)で申請したが、キャン  
パス移転前整備、移転、移転後整備の時期にび  
ったり重なった(福岡市東区から西区へ移転)。  
研究室人員が少なく、手作りで組み上げた装  
置が多いため移転の手間がかかり、移転業者  
による故障の復旧に時間がかかり、新キャン  
パスの部屋面積が1/3で、装置の配置に問題  
が生じたため、棒大な時間を消費した。また、  
本課題に用いるUHV-AFMに問題があり、通  
常のAFMも移転直後使用不能になった。こ  
のため、H27H28は殆ど研究が進まなかったた  
め、H29年度まで研究期間の延長を申請した。

## 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 6 件)

1. Y. Watanabe, BaTiO<sub>3</sub> Polar Surface in Ultrahigh Vacuum Calculated by Local Density Functional Theory with aLarge Supercell Ferroelectrics (掲載可). (査読有)

2. Y. Watanabe, Calculation of strained BaTiO<sub>3</sub> with different exchange correlation functionals examined with criterion by Ginzburg-Landau theory, uncovering expressions by crystallographic parameters, Journal of Chemical Physics 148, 194702 (2018).

<https://doi.org/10.1063/1.5022319> (査読有)

3. Y. Watanabe, SrTiO<sub>3</sub> under strain and AFD revisited with multiple exchange-correlation functionals suggesting ferroelectric-paraelectric inhomogeneity, Ferro2018 Extended abstract 40-41 (2018). (査読無)

4. Y. Watanabe, Efficacy of energy functionals for ab initio calculations of strained BaTiO<sub>3</sub> examined by GL theory, Ferro2018 Extended abstract 134-135 (2018). (査読無)

5. Y. Watanabe, Proper Permittivity for Depolarization Field in Perfectly Insulating Ferroelectric and Examination of Background Permittivity, *Ferroelectrics*, 461, 38-43, (2014.05).

<https://doi.org/10.1080/00150193.2014.889540>

(査読有)

6. Y. Watanabe, Y. Urakami, D. Matsumoto, S. Kaku, S.-W. Cheong, G. A. Thomas and S. Miyauchi, Novel Electrical Conduction of Insulators under Examination of Defects and Injection and Relationship to Theories of Ferroelectric Domains, MRS Proc. Vol 1674, (2014) mrs14-1674-j02-06, (MRS Online Proceedings Library ([www.journals.cambridge.org/opl](http://www.journals.cambridge.org/opl)))

DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2014.686>

(査読有)

〔学会発表〕(計 6 件(招待講演 4 件))

1. Y. Watanabe, D. Matsumoto, Y. Urakami and M. Okano, Polarization-Discontinuity Conductions at Domain Boundaries, Interfaces & Surfaces Unification and Implications for Domain, Size Effects & Hyper-ferroelectricity, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (2018.5, 日本) (招待講演).

2. Y. Watanabe, Efficacy of energy functionals for ab initio calculations of strained BaTiO<sub>3</sub> examined by GL theory, Fundamental Physics of Ferroelectrics (2018, USA).

3. Y. Watanabe, SrTiO<sub>3</sub> under strain and AFD revisited with multiple exchange-correlation functionals suggesting ferroelectric-paraelectric inhomogeneity, Fundamental Physics of Ferroelectrics (2018, USA)

4. Y. Watanabe, H. Nakahara, D. Matsumoto, S.W. Cheong, Polarization Induced Conduction and Screening, New Jersey Institute of Technology (2017.9, USA) (特別講演)

5. Y. Watanabe, H. Nakahara, S. Kaku, D. Matsumoto, S.W. Cheong, Natural domains of BaTiO<sub>3</sub> in ultra-high vacuum, air & acid: properties & invariant domain-size proving intrinsic screening & a Review of polarization induced conduction. The 14th International Meeting on Ferroelectricity (IMF2017), (2017.9, USA) (招待講演)

6. Y. Watanabe, Y. Urakami, D. Matsumoto, S. Kaku, S.-W. Cheong, G. A. Thomas and S. Miyauchi, Novel Electrical Conduction of Insulators under Examination of Defects and Injection and Relationship to Theories of Ferroelectric Domains, MRS (2014,4 USA) (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 金属化合物を含むヘテロ接合を有する構造

発明者: 渡部行男、加来滋

権利者: 渡部行男

種類: 特許

番号: 2014-25971

出願年月日: 2014 年 12 月 25 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 金属化合物を含むヘテロ接合を有する構造

発明者: 渡部行男、加来滋

権利者: 渡部行男

種類: 特許

番号: 5920740

出願年月日: 2014 年 12 月 25 日

取得年月日: 2016 年 4 月 21 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.kyushu-u.ac.jp/e/departments/phys/labo/quantum.html#quantum-a>

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K002204/index.html>

## 6．研究組織

### (1) 研究代表者

渡部 行男 (WATANABE, Yukio)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：40274550

### (2) 連携研究者

加来 滋 (KAKU, Shigeru)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80583137