

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630138

研究課題名(和文) 酸化物表面誘起電荷を用いた 電子伝導制御型独立動作電子素子の基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study of polarity and screening charge effects of ferroelectric materials on pi conjugated materials for autonomous operational sensor application

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・MANA研究者

研究者番号：10421439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、結晶構造、イオン性によって電気双極子(分極構造)を持つ強誘電体材料で光や電場、熱によって表面に生じるの電荷(表面電荷)が、強誘電体材料上の電子伝導を示す炭素系材料の電気特性に及ぼす影響を検討するとともに、表面電荷を限られた領域に蓄積する制御技術の開発を行った。研究期間では、炭素系材料の導電性を分極と熱の効果で制御することに成功し、電荷蓄積の基礎技術を確立した。これにより、環境エネルギーで動作するセンサー素子応用へ可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric materials exhibit spontaneous polarization and surface screening charge without the application of an electric field due to a lack of inversion symmetry and ionic bonds. In this research, we demonstrated the resistivity control of pi conjugated materials on a ferroelectric material: LiNbO₃ (LN) by the spontaneous polarization and pyroelectricity, which can be applied to sensor applications. We also demonstrated the screening charge localization by using a Schottky contact with LN, suggesting that the LN surface harvests electric energy from the environment. By combining these results, we found the possibility of a new sensor device that can be operated autonomously without external electrical source.

研究分野：酸化物電子材料

キーワード：強誘電体 表面電荷 ナノ界面 焦電性 電子伝導

1. 研究開始当初の背景

強誘電体ニオブ酸リチウム(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とその変化を利用する動きが新たに出てきている。一般的に、強誘電体の結晶表面には、自発分極による極性電荷が露出している。特に LN 単結晶は欠陥密度が低く、 BaTiO_3 などのように結晶内表面近傍で分極が欠陥によって補償されることもなく、LN 本来の大きな自発分極に対応した電荷が露出する[1,2]。しかし、空気中等では吸着分子によるスクリーン電荷によって中性化されている。この中性化状態は、光・熱によりバランスが崩れ表面電界が形成される。一方、グラフェンは、優れた電気輸送特性から電子素子応用の研究が盛んになされており、近年、電子状態が接する酸化物の表面電荷により変化する可能性が報告されている。また多層化や電圧印可によってバンドギャップが形成するなどの報告例もある。本研究では焦電によるグラフェンに代表される 共役電子系材料の電気特性制御と、酸化物材料において新たな研究分野である極性ドメインを有する酸化物の表面誘起電荷に関する研究を複合させ、グラフェン/LN 構造で表面電荷が電子伝導に及ぼす影響を検討する。これに表面電荷の蓄積技術の制御法を開発することで、表面電荷による電位を動作電圧とすることで独立動作型センサー素子の開発に展開する。本研究で重要なのは LN の焦電性である。焦電性は強誘電体材料で結晶の温度を変えたときに自発分極の温度依存性に応じて電荷が結晶表面に現れる現象であり、熱電材料が半導体 p-n 接合を必要とするのに対して焦電性は結晶そのものが持つ特性に由来するため材料のみで電荷を蓄積することが可能である。さらに室温~60 程度の温度領域で数百 mV 程度の電位が回収できれば太陽光照射熱で動作可能な電源不用な素子を実現できる。以上のグラフェン/LN 構造と表面電荷の蓄積技術組み合わせることで将来は LN 基板上に環境エネルギーで動作する独立型センサー素子の実現を目指す

2. 研究の目的

酸化物強誘電体は熱/光(焦電/光起電力効果)によって極性表面に電荷を誘起する特徴を有する。エネルギーハーベスターとして期待されているバルク圧電材料と比較してこの電荷は微量で不安定であるが制御することができれば太陽光・熱などの環境エネルギーによって動作する独立動作型の電子素子の実現が期待できる。そこで、本研究期間では、欠陥が少なく表面誘起電荷の効果が大きく観察される酸化物強誘電体 LN を基材として用いて表面電荷制御の実現と応用への可能性を実証することを目的とした。表面電荷によるセンサー機能は外場により多機能を実

現可能な極薄膜 共役電子系材料(本研究では最初にグラフェンを用いる)と組み合わせることで実現を目指した。電荷蓄積の制御は、金属/LN 界面での電荷障壁をショットキー障壁の観点から検討した。

3. 研究の方法

(1) 表面電荷が 電子導電性に及ぼす影響の検討。

図 1 に、試料の概略図を示す。基板は、分極処理された LN(001)基板を用いた。基板の表面処理は、酸素雰囲気での熱処理を実施した。熱処理は、アルコール洗浄、UV オゾン処理の後に石英ボートにイットリア安定化ジルコニア(YSZ)基板をサセプターとして設置し、その上に LN 基板を設置、100 ml/min の酸素流量の雰囲気のもとで 7 時間の熱処理を 600 ~ 1050 の温度範囲で実施した。熱処理後の基板上にステンシルマスクを設置し、DC スパッタ法を用いて Ru 電極を形成した。グラフェン層は、Cu 基板上に CVD 法で作製した単層グラフェンを LN 基板に転写した。非極性の材料の参照試料として、C 面サファイア基板上のグラフェン試料を作製した。各基板上のグラフェン層については、ラマン分光でグラフェンに由来する G バンドと G' バンドを確認している。

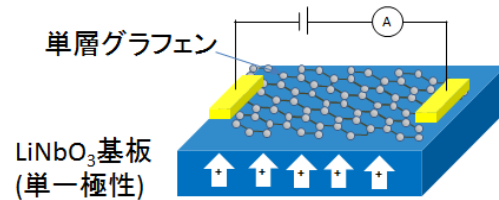


図 1 グラフェン/LN ヘテロ接合試料構造の概略図。矢印は分極方向を示す。

評価は原子間力顕微鏡(AFM)による、表面形状観察。電流-電圧特性は、ソースメジャメントユニットを用いて、高真空層(真空度 $<10^{-5}$ Pa)に設置し、試料温度を室温~400 の範囲で変化させ実施した。結合状態変化、フェルミ準位を基準としたバンドオフセットの変化を光電子分光法(XPS)により評価した。XPS の X 線源は AlK ($h\nu = 1486.6$ eV)を用いた。また、光電子の非弾性平均自由行程(inelastic mean free paths (IMFP:))の Tanuma-Powell-Penn-2M [3]手法による計算から LN では、価電子帯近傍のエネルギーで表面からおおよそ 8 nm (≈ 2.7 nm の 3 倍)の検出深さで有ることが解り、グラフェン/LN の電荷構造を評価するのに適していると考えた。LN 基板の高い絶縁性のため生じるチャージアップは、中和銃によって低減し、同電位に設置された Au 膜の Au4f 及びフェルミ準位を基準としてピーク位置を補正した。全角度分解能は 700meV となるよう条件を設定した。

(2) 表面電荷蓄積制御のための界面構造理解。

図 2 に、試料概略図を示す。LN 基板の上に、EB リソグラフィ法を用いて直径 2 μm の LN 基板まで貫通している穴構造を持つ金属層を形成した。図 2(a) に示す様に金属に囲まれた穴構造中に電荷が蓄積される構造となることを想定した。図 2(b) は、顕微鏡像を示しており、直径 2 μm の穴が周期定期に配列していることを確認した。金属薄膜は、電子線加熱蒸着法で堆積しており、今回は仕事関数の大きい金属である Au と仕事関数が小さい金属である Cr, Al を用いた。表面電荷の評価はアルゴンガス雰囲気下でのケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)を用いて行った。表面電位の温度依存性評価を本研究費により導入した温度可変ステージを用いた KFM で行った。金属/LN 界面のバンドオフセットは、金属層の厚みを 5nm として金属/LN 界面を XPS で評価した。

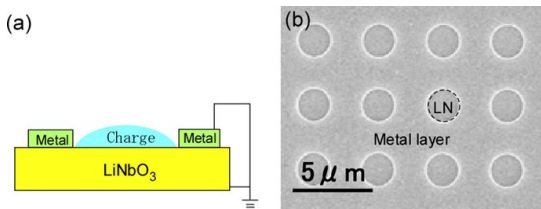


図 2 表面電荷蓄積の試料構造の概略図. (a) 電荷蓄積の概略図 (b) 試料表面の顕微鏡像.

4. 研究成果

(1) 表面電荷が 電子導電性に及ぼす影響の検討。

本研究期間では、表面欠陥による電荷中和効果の低減のために基板の表面処理についての検討を最初に行った。これにより研究期間以前の試料では、価電子帯近傍にホールキャリアが多く存在し、抵抗変化が + 極性基板で 1 桁程度であったのに対して、高温熱処理後の LN 基板ではフェルミ準位の位置がバンドギャップ中央方向へ移動し、極性に対応した位置を示す試料を得ることができた。このときのグラフェン層の抵抗率は無極性の Al_2O_3 基板に比較して - 極性では 1 桁、+ 極性では 4 桁の高抵抗化が確認された。これまで得られていた結果に比べて抵抗変化が 4 倍に拡大したことを確認した。この大きく変化した + 極性面の試料について温度変化に対する電流値の変化を図 3 に示す。温度上昇とともに電流値が増加し抵抗値が減少していることが確認される。- 極性においても同様の傾向が確認された。さらに、XPS の測定では、グラフェンに由来する $\text{C}1\text{s}$ は + 極性では高結合エネルギー側 (電子の密度が上昇する方向)、- 極性では低結合エネルギー側 (電子の密度が減少する方向) にシフトしており、分極に対する表面電荷の振る舞いと一致する結果を示した。

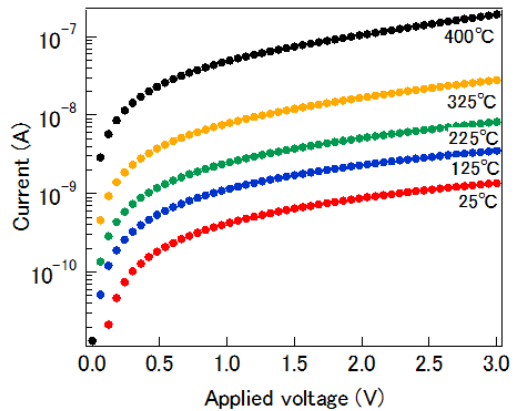


図 3 LN + 極性試料の電流-電圧特性の温度依存性.

さらに、LN の焦系数は $-0.004 \mu\text{C}/^\circ\text{Ccm}^2$ [4] で負の係数を特徴とする材料である。これは温度の上昇とともに自発分極が減少する傾向である。つまりは、温度上昇とともに自発分極の効果が減少し隣接する材料への電界の影響が減少することを示している。これは、グラフェンにおいては 電子の束縛する力が弱くなりグラフェンの導電率が上昇すると考えられ、実験結果とも一致する。

以上から、LN の分極構造は、グラフェンの電子状態に強く作用し、焦電効果を用いることで、その導電性を制御できることを示す結果を得た。光電子分光によるグラフェン/LN 界面の電子構造、バンドオフセット構造の解析は、現在進行中であるが、他の 電子系材料と分極材料の組合せである、ペンタセン/酸化亜鉛のヘテロ構造では、電子の局在化と空乏化を確認しており、分極構造によって電子が制御可能であることを示す結果であった。

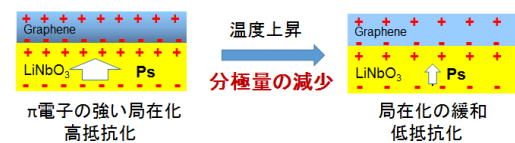


図 4 焦電性による分極変化の概略図.

(2) 表面電荷蓄積制御のための界面構造理解。

Al を金属層に用いた場合では、電荷蓄積が穴部に確認されなかったが Cr を用いた場合は穴部に電荷蓄積が確認された。両者の仕事関数を考慮すると Al が 4.28eV に対して Cr が 4.5eV でありその差は僅かである。また LN の電子親和力を考慮すると Al, Cr の両方が LN に対してショットキー障壁が形成され、Al でも電荷蓄積の可能性が考えられるが実験結果は異なった。そこで金属/LN 界面のバンドオフセットを解析した。図 5 に XPS の結果を基に描いたバンドオフセットを示す。

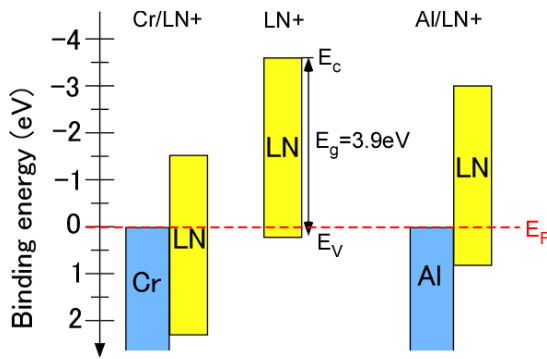


図5 XPS測定より得られた金属/LN(+極性)構造のバンドアライメント. 結合エネルギー=0 eVをフェルミ準位(E_F)とした相対値.

LN基板に対してCrのフェルミ準位は、バンドギャップ中心に位置するのに対して、Alのフェルミ準位はLN価電子帯側に近い位置していることが確認された。またAlの結合スペクトルからAlは、LNとの界面近傍に酸化層(Al_2O_3)を形成していることが確認された。不均一な Al_2O_3 はn型半導体の電導を示しやすい材料である[5]。以上のことからAl/LN界面では、電荷の移動が生じやすくなり、電荷蓄積領域からAl側に電荷が移動すると考えられる。

以上の結果から、金属/LN界面でのショットキー界面の形成が重要であると考え、Al界面酸化による界面特性の劣化の影響を除去するため、絶縁膜を挿入することで電荷蓄積の効率向上を試みた。図6にAl/ SiO_2 /LN構造のAFM像とKFM像を示す。LNの表面ポテンシャルとして120 meV程度の電荷が確認された。これは、およそ $6 \times 10^{-7} C/cm^2$ の電荷量であり、報告されているLNの表面電荷と同程度の値であった[1]。この表面電荷は、温度の上昇とともにLNの焦電特性によって減少が確認された。また金属仕事関数と誘電体層を組み替えることで蓄積される電荷の制御の可能性を示唆する結果も得ており、これらの結果は、LNの表面電荷を意図した場所に蓄積する制御性を実現した結果である。

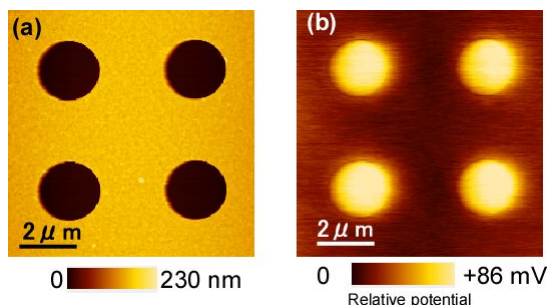


図6 Al/ SiO_2 /LN(+極性)構造の(a)AFM像と(b)KFM像.

以上の(1)と(2)の検討結果より、本研究期間では、LNの表面電荷により、電子材料の電気特性の制御が可能であることと、表面電荷を限られた領域に蓄積することが可能で

あることを示した。今後は、これら機能の向上の可能性を検討するとともにLN基板上に環境エネルギーで動作する独立型センサー素子の実現を目指す。

<引用文献>

- [1] G. Rosenman, D. Shur, Ya. E. Krasik and A. Dunaevsky, *J. Appl. Phys.* 88, 6109 (2000).
- [2] Yang Sun, and Robert J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* 109, 104302 (2011).
- [3] S. Tanuma, *J. Surf. Sci. Soc. Japan.* 27, 657 (2006).
- [4] A. Savage, *J. Appl. Phys.* 37, 3071 (1966).
- [5] S. R. Pollack and C. E. Morris, *J. Appl. Phys.* 35, 1503 (1964).

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1件)

長田貴弘、知京豊裕、北村健二、
Screening Charge Localization at
 $LiNbO_3$ Surface with Schottky Junction,
Applied Physics Letters, 査読有、108
巻、2016、171604 (4頁)
DOI: 10.1063/1.4947578

〔学会発表〕(計1件)

長田貴弘、若山裕、北村健二、知京豊裕、
Crystallographic polarity effect of
oxide on conjugated system, 2015
年8月27-28日、DIPC-MANA Workshop (サン
セバスチャン, スペイン)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：強誘電体キャパシタおよび電子デバイス

発明者：長田貴弘、北村健二

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願2014-183184

出願年月日：平成26年9月9日

国内外の別：国内

名称：強誘電体キャパシタおよび電子デバイス

発明者：長田貴弘、北村健二

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願2014-183094

出願年月日：平成26年9月9日

国内外の別：国内

[その他]

http://samurai.nims.go.jp/NAGATA_Takahiro-j.html

6. 研究組織

(1) 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ゥクス研究拠点・MANA
研究者
研究者番号：10421439