

称号及び氏名 博士（工学） 山田 裕明

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論文名 Study on Effect of Spontaneous Polarizations on Electrical Properties of
Ferroelectric/Polar Semiconductor Heterostructures
(強誘電体/極性半導体ヘテロ構造の電気的特性に自発分極が及ぼす効果に
関する研究)

論文審査委員 主査 藤村 紀文
副査 内藤 裕義
副査 秋田 成司

論文要旨

物質の表面・界面はバルクでは現れない新規な物性を発現することから多くの研究題材を提供している。近年、特に SrTiO₃ を中心とした酸化物薄膜界面に関する研究が盛んに推進されており、絶縁体ヘテロ界面における2次元電子ガスの形成や電界誘起超伝導転移、低次元系における熱電係数の向上などの報告がなされている。電子物性に大きな影響を及ぼすキャリア密度を連続的かつ可逆的に制御できる電界効果はこのような研究において極めて有用である。例えば、イオン液体を用いた電気2重層型電界効果素子(EDLT)は10¹⁵ cm⁻²に達する高密度のキャリア誘起が可能であることから、超伝導体の転移温度制御や Mott 絶縁体の伝導性の臨界性などに関する研究で利用されている。強誘電体は外部電界によって反転することが可能な自発分極を有し、その大きさは1~100 μC/cm²と巨大である。したがって、強誘電体を電界効果素子に用いた場合、誘起できる表面電荷量は EDLT と同等であり、固体であることから分極の制御や素子作製の容易性の点で大きな優位性を有している。強誘電体の電界効果を利用したデバイスとしては強誘電体ゲート電界効果半導体素子(FeFET)が提案されており、高速かつ低消費電力で動作が可能な不揮発性メモリとして様々な研究がなされている。しかしながら強誘電体/半導体ヘテロ構造では、その自発分極の電荷補償のために減分極電界が生じ、メモリ保持特性が劣化するという問題が顕在化している。

その解決方法として、自発分極を有する半導体(極性半導体)である ZnO と強誘電体を接合させ、それぞれの分極間の相互作用を利用する方法が提案されており、六方晶系酸化物強誘電体 RMnO₃(R: Y,

Yb)と ZnO のヘテロ接合構造からなる FeFET が提案され、すでに素子の動作も確認されている。強誘電体/極性半導体界面ではそれぞれの分極によるキャリア誘起および空乏化が生じるため、大きなキャリア変調効果が期待できる。また高密度のキャリア誘起により、その界面では2次元的伝導が生じる可能性もあるが、キャリア-キャリア散乱や強い電界効果下でのキャリア散乱など通常の絶縁体ゲートとは異なる伝導が発現する可能性もある。

本研究では強誘電体/極性半導体ヘテロ接合構造の電気的特性に着目し、強誘電体および極性半導体の自発分極がヘテロ界面におけるキャリア誘起や電子伝導に与える影響について調べた。また、その際重要となる界面における電子準位のバンドアライメントを調べ、分極間相互作用による界面の電荷整合メカニズムを考察した。

本論文は全6章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、強誘電体/極性半導体ヘテロ構造の電気伝導について議論した。レーザーアブレーション製膜法を用いてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)基板上に ZnO および YbMnO₃ を製膜し、ZnO/YSZ 構造および YbMnO₃/ZnO/YSZ 構造を作製した。80~300 K の温度領域でホール効果測定を行い、YbMnO₃が ZnO の電子輸送特性に及ぼす影響について調べた。その結果、YbMnO₃の積層により、キャリア密度、ホール移動度がともに減少していることがわかった。この原因を調べるために電子散乱メカニズムの解析を行った。その結果、ZnO 薄膜では結晶粒界散乱が支配的であったのに対し、YbMnO₃/ZnO 構造ではイオン化不純物散乱などの点電荷によるクーロン散乱が支配的になることを明らかにした。また、キャリア密度の減少は、強誘電体の分極ドメインにより空乏化された領域がチャンネルに部分的に生じていることを示している。このような部分的な空乏領域が存在することによってチャンネル伝導が阻害され、移動度が減少したと結論付けた。

第3章では、電界印加により分極の方向を制御することで強誘電分極とチャンネルの電子輸送特性の関係について詳細に調べた。極性半導体に ZnO、強誘電体に有機強誘電体であるフッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体(P(VDF-TeFE))を用い、強誘電体/極性半導体ヘテロ構造を作製した。P(VDF-TeFE)は低温で製膜が可能であるため相互拡散のない良好な界面形成が期待できる。作製した FeFET は静電容量(C)-電圧(V)特性において強誘電性に起因するヒステリシス挙動を示すとともに半導体層の空乏化による静電容量の低下が確認できた。またドレイン電流-ゲート電圧特性においても10⁵を超える ON/OFF 比が得られた。ゲートに電圧を印加し、強誘電体薄膜を分極処理した後、ホール効果測定を行った。その結果、強誘電分極を下向きに分極処理、すなわち電子蓄積状態を形成することで移動度が増加した。一方で分極処理電圧と移動度の関係において、キャリア密度の変化では説明できない移動度の変化が存在することを見出し、強誘電体の分極ドメインにより移動度が減少することを明らかにした。また、P(VDF-TeFE)を正電圧あるいは負電圧で分極処理した後、電子輸送特性の温度依存性を測定した。その結果、下向きに分極処理することにより200 K 以下において顕著に移動度が増加することがわかった。また電子散乱メカニズムの解析から移動度の増加はイオン化不純物散乱の

低減に起因していることが明らかになった。以上の結果から強誘電分極によるキャリア誘起は、チャネル中でクーロンポテンシャルを遮蔽し、移動度の増加をもたらすことを示した。

第4章では、ZnO の自発分極がヘテロ構造の電気的特性に及ぼす影響について議論した。上向きおよび下向きの自発分極を有する O 極性および Zn 極性 ZnO 基板に、有機強誘電体フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体(P(VDF-TrFE))を製膜し、それぞれの電気的特性を調べた。C-V測定の結果、どちらの試料においても P(VDF-TrFE)の強誘電性によるヒステリシス挙動が確認でき、さらに負電圧側の特性に明確な違いが得られた。これは強誘電体の分極によって O 極性試料は十分に厚い空乏層を形成する一方で、Zn 極性試料はほとんど空乏化していないことを示している。この原因について考察するために X 線光電子分光測定を行い、ヘテロ界面のバンドアライメントを調べた。その結果、P(VDF-TrFE)/ZnO 界面は2.7~2.9 eV の価電子帯オフセットがあるバンド接合を有するが、ZnO の自発分極はそのオフセットの大きさに大きな影響を及ぼしていないことが明らかになった。また熱電子放出測定から、その界面には P(VDF-TrFE) ($8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) および ZnO の分極電荷量 ($5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) を超える多量の欠陥が存在することを明らかにした。P(VDF-TrFE)の価電子帯が ZnO の伝導帯近傍に存在するため、このヘテロ界面では欠陥からの電荷放出によって界面の電荷整合を生じた可能性が示唆される。したがって O 極性試料と Zn 極性試料の電気的特性の違いは界面のキャリア密度の違いによるものであり、これは ZnO の自発分極が界面の電荷整合に影響を生じるためであると結論付けた。

第5章では、組成による格子定数の変調が可能な強誘電体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT)に着目し、格子整合した強誘電体/極性半導体ヘテロ接合界面の形成について検討した。BCT は (111)[110]BCT || (0001)[1 $\bar{1}$ 00]ZnO のエピタキシャル関係において格子整合するが、ZnO 上に製膜した BCT は(001)配向のみを示した。ZnO 表面の原子配列を変化させる方法として($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°再構成表面の利用を検討した結果、(111)成長した BCT 薄膜を得ることに成功した。得られた BCT 薄膜は格子不整合率の高い(111)[110]BCT || (0001)[11 $\bar{2}$ 0]ZnO のエピタキシャル関係を有する領域を含むものの、格子整合したエピタキシャル関係で成長していることが明らかになった。

第6章では、本研究で得られた研究成果を総括した。強誘電体の分極はキャリア誘起のみならず電子輸送にも影響を生じ、その電界効果により移動度を増加させること、また極性半導体の自発分極も同じく電気的特性に影響を及ぼすと結論付けた。

審査結果の要旨

本論文は空間反転対称性の破れによって生じる自発分極が半導体の電気伝導に及ぼす効果、特に強誘電体/極性半導体ヘテロ構造における分極の相互作用に着目し、それぞれの分極の方向や電荷量と界面に誘起されるキャリアの状態を詳細に解析し、電荷整合メカニズムについて検討するとともに、巨大分極界面におけるキャリア伝導機構に関して研究したものであり、以下に示す成果を得ている。

(1) 極性半導体 ZnO および六方晶系酸化物強誘電体 YbMnO₃ をパルスレーザー堆積法を用いて製膜し、YbMnO₃/ZnO 界面の電子輸送特性の詳細な評価を行った。半導体の電子散乱理論を用いた解析を行った結果、強誘電体 YbMnO₃ の積層により ZnO 薄膜で支配的であった結晶粒界散乱の影響が低減される一方で、イオン化不純物散乱の影響が増大することを見出した。

(2) 有機強誘電体フッ化ビニリデン - 四フッ化エチレン共重合体(P(VDF-TeFE))を用いることで界面の相互熱拡散のない強誘電体/極性半導体構造を作製し、10⁵を超える高い ON/OFF 比を有するトランジスタ特性を得た。P(VDF-TeFE) の分極を上向きから下向きに分極反転させることで ZnO の電子移動度を増大させることが可能となり、100 cm²V⁻¹s⁻¹ を超える高い Hall 移動度が得られることを明らかにした。これは強誘電分極によるキャリア誘起により粒界中のトラップ電荷やイオン化不純物が形成したクーロンポテンシャルによる散乱の影響が低減されるためであることを示した。

(3) 分極方向の異なる O 極性および Zn 極性 ZnO 単結晶基板上にフッ化ビニリデン - 三フッ化エチレン共重合体を製膜することで界面の分極方向関係が異なるヘテロ構造試料を作製した。その誘電特性と、X 線光電子分光測定を用いて評価した界面の電子状態から、極性半導体の自発分極がヘテロ界面の電気的特性に及ぼす効果を議論した。その結果、ZnO の分極方向により ZnO に形成される空乏層幅の違いを生じることが明らかとなった。これは界面のキャリア密度の違いによるものであり、ZnO の自発分極により生じた界面の電荷整合に起因していることを示唆している。

(4) 組成による格子定数の変調が可能な強誘電体 Ba_{1-x}Ca_xTiO₃(BCT)を用いて、格子整合した強誘電体/極性半導体ヘテロ接合界面の形成について検討した。BCT は(111)配向成長することで ZnO と格子整合するが、ZnO 上に製膜した BCT 薄膜は(001)配向のみを示した。ZnO の最表面の原子配列を変化させる方法として($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°再構成表面に着目し、ZnO に格子整合したエピタキシャル関係を有する(111)BCT 薄膜の成長に成功した。

以上の諸成果は、強誘電体/極性半導体ヘテロ界面における電気的特性から巨大分極界面におけるキャリア誘起効果や電子伝導機構を明らかにするものであり、近年注目を集める自発分極による界面変調効果を利用した不揮発性メモリ素子、光学素子などに関して広く重要な知見を提供するものであるとともに、本分野の学術的・産業的な発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。