

ペロブスカイト酸化物ヘテロ界面における界面ダイポールを用いたバンドオフセット制御

矢嶋起彬^{1,2}, 疋田育之², 箕原誠人^{1,2,3}, Christopher BELL², 組頭広志⁴, 尾嶋正治^{5,6},
Julia A. MUNDY⁷, Lena FITTING KOURKOUTIS⁷, David. A. MULLER^{7,8}, Harold HWANG²

¹東大新領域, ²Stanford Univ. & SLAC National Accelerator Laboratory, ³JST, ⁴KEK Photon Factory, ⁵東大院工, ⁶東大放射光機構,
⁷Cornell Univ., ⁸Cornell Kavili Institute

Controlling Band Alignments by Engineering Interface Dipoles at Perovskite Oxide Heterointerfaces

Takeaki YAJIMA^{1,2}, Yasuyuki HIKITA², Makoto MINOHARA^{1,2,3}, Christopher BELL², Hiroshi KUMIGASHIRA⁴,
Masaharu OSHIMA^{5,6}, Julia A. MUNDY⁷, Lena FITTING KOURKOUTIS⁷, David. A. MULLER^{7,8}, Harold HWANG²

¹Dept. of Advanced Materials Science, Univ. of Tokyo, ²Stanford Univ. & SLAC National Accelerator Laboratory, ³JST,
⁴Photon Factory, KEK, ⁵Dept. of Applied Chemistry, Univ. of Tokyo, ⁶SRRO, Univ. of Tokyo, ⁷Cornell Univ.,
⁸Kavili Institute at Cornell

1. はじめに

材料としての酸化物の歴史は石器時代まで遡り、人類に最も馴染み深い材料と言える。今日生活の至るところで機能性酸化物が応用される様は、この物質の秘める多様な可能性を象徴している。この酸化物の豊かな物性を追及する上で、酸化物単体でなく「ヘテロ構造」という異なる酸化物から構成される界面に着目した研究が最近活発に行われている。ヘテロ構造の概念は、シリコンを中心とした半導体デバイスにおいて設計、作製技術の両面から大きな発展を遂げ、今なお発展し続けている。酸化物の中でも特に注目を集めるペロブスカイト型酸化物 ABO_3 (Fig. 1a) は、酸化物イオンが形成する八面体骨格の空隙に、大小二種類の金属イオン (A と B) が配置されており、その格子定数は酸素イオン骨格によって約 4 Å に固定される。同じペロ

ブスカイト型構造であれば異なる物質間で格子定数のばらつきが小さいという特長は、高品質なヘテロ構造の作製を可能にし、新しい電子デバイス機能及び電子状態を探究する理想的な舞台であると言える。

酸化物ヘテロ構造の新規性を象徴する例として、 $\{001\}$ $LaAlO_3/SrTiO_3$ ヘテロ構造が挙げられる [1]。 $LaAlO_3$, $SrTiO_3$ 両物質ともにワイドギャップ絶縁体であるにも関わらず、このヘテロ構造は界面に平行な方向に金属的伝導を示す。実際 Fig. 1b に示すように原子レベルで界面構造を見ると、 $LaAlO_3$ と $SrTiO_3$ が接する界面には、単位胞 (uc) を取り直すことで、金属的な $La_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 層が存在することがわかる。ここで重要な点は、 $LaAlO_3/SrTiO_3$ のようにコヒーレントな界面を原子レベルで見たとき、「二物質間の界面」の定義が自明ではなくなるということである。例えば、このヘテロ構造を作製する際 TiO_2 終端の $SrTiO_3(100)$ 基板上に LaO 面から $LaAlO_3$ が成長するため、界面は Fig. 1b の M 位置、つまり TiO_2 層と LaO 層の間と定義できる。一方 Fig. 1b の括弧 () で示すように反転対称性を有するように単位格子を定義すれば、界面は N 位置つまり LaO 層上に定義され、界面に $La_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 層が形成されることが明確となる。界面位置の定義が物理現象の解釈に影響することからも分かるように、 $LaAlO_3/SrTiO_3$ ヘテロ構造の理解には界面におけるイオン配列を考慮することが不可欠である。このようにペロブスカイト型酸化物ヘテロ構造は、構成物質の積み重ねとして捉えるよりも、複数のイオンが規則正しく配列した構造として捉えた方が便利な場合が多く、化合物という単位で界面を捉えるのとは異なる角度から電子デバイスの機能及び電子相の物理を探索することができる。

本研究では、そのような電子デバイスのための機能要素として、ペロブスカイト型酸化物ヘテロ構造を利用した界

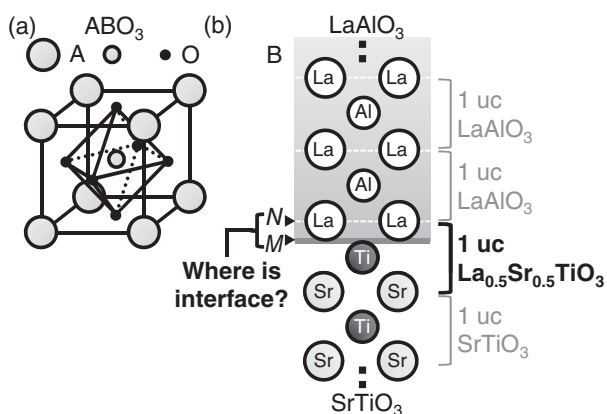


Figure 1 Schematic illustrations of (a) a perovskite structure (ABO_3), and (b) the alignment of A- and B-site cations at the $\{001\}$ $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterointerface. On the left of (b), two ways of defining the heterointerfaces are shown by M and N. On the right of (b), centrosymmetric unit cells are indicated by brackets, showing the existence of 1 uc of $La_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ at the heterointerface.

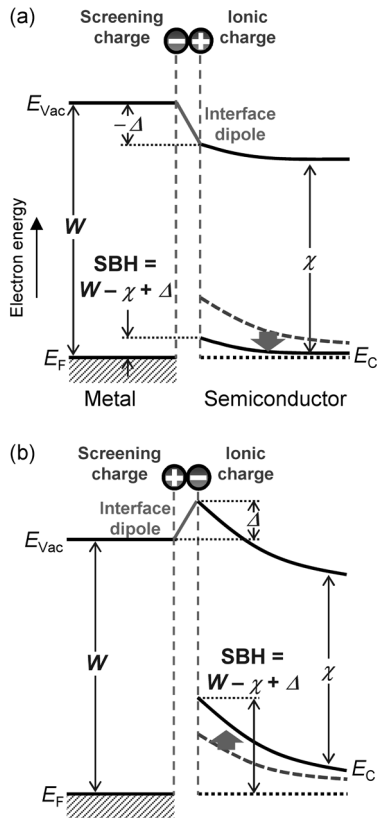


Figure 2 Schematic illustrations of two Schottky junction band diagrams with (a) positive and (b) negative ionic charge layer insertion. In (a), the interface dipole between the positive ionic charge and the induced negative screening charge decrease the SBH, and vice versa in (b). In both cases the relationship of $SBH = W - \chi + \Delta$ is applied. E_C , E_{Vac} , and E_F denote the conduction band edges in Nb:SrTiO₃, the vacuum level, and the Fermi level of the system, respectively.

面ダイポールに着目した。界面ダイポールは、電子デバイスにおける「電子的潤滑油」のような存在であり、界面における電子エネルギー準位の相対位置（バンドオフセット）を任意に変化させることができる。電子デバイスの機能の多くは、界面のバンドオフセットによって決定されることから、「電子的潤滑油」はデバイス設計上極めて有用である [2-4]。Fig. 2 に示したのは金属/半導体界面に形成されるショットキー接合であり、接合の機能を支配するショットキー障壁高さ（SBH）は、金属の仕事関数（ W ）と半導体の電子親和力（ χ ）の差（ $SBH = W - \chi$ ）で与えられる。この接合界面に Fig. 2 のような一組の正負の電荷層を挿入すると、正負の電荷層の向きに応じて電位差（ $-\Delta/e$, e は素電荷）が形成され、 $SBH = W - \chi + \Delta$ という値に変化する。つまり、界面ダイポールを用いることで本来物質によって一意に与えられるバンドオフセットを任意の値に制御できる。

本研究では、ペロブスカイト型酸化物ショットキー接合を対象とし、界面のイオン配列の緻密な制御によって界面ダイポールを導入することで SBH を任意の値に制御することを目的とした。酸化物ヘテロ界面における界面ダイポールの設計指針を確立することで、ショットキー接合に留まらず、酸化物界面や表面を利用した電池、触媒等の電子デバイスへの応用も期待している。

2. 界面ダイポールの設計

シリコンと単純金属とのショットキー接合においては、「ピン止め効果」として知られる効果のため、SBH が金属の仕事関数に殆ど依存しない。これは半導体表面の電子状態 [5,6] または構造欠陥 [7,8] が作り出す電荷と金属の遮蔽電荷との間に界面ダイポールが形成され、金属の仕事関数の違いを打ち消すためである [9]。一般的に共有結合性が強い半導体における界面ダイポールは人工的に制御することが難しく、エレクトロニクスの進展に立ちはだかってきた。一方、酸化物のようにイオン結合性が強い半導体は電子状態に起因するピン止め効果が小さいことが知られており [10]、界面ダイポールを利用したバンドオフセット制御に適していると考えられる。さらに格子不整合が小さいペロブスカイト構造のエピタキシャル界面を用いることで、構造欠陥の影響を抑制することができる。界面ダイポールの作製には、界面に正負の電荷層を挿入する必要があるが、ここではさらに単純化して、正負いずれか一方のイオン電荷層を界面に挿入し、金属内の自由電子による遮蔽電荷をその対向電荷層とする方法で、界面ダイポールを人工的に作成した (Fig. 2)。

代表的な N 型酸化物半導体である Nb:SrTiO₃ (Nb = 0.01 wt%) 上に、比較的作製が容易で良好な金属特性を示す SrRuO₃ を、パルスレーザー堆積 (PLD) 法によって堆積してショットキー接合を作製した。PLD 法は、高エネルギー・パルスレーザーで材料物質をプラズマ化するため、高融点・多元系材料の組成を維持したまま基板上に転

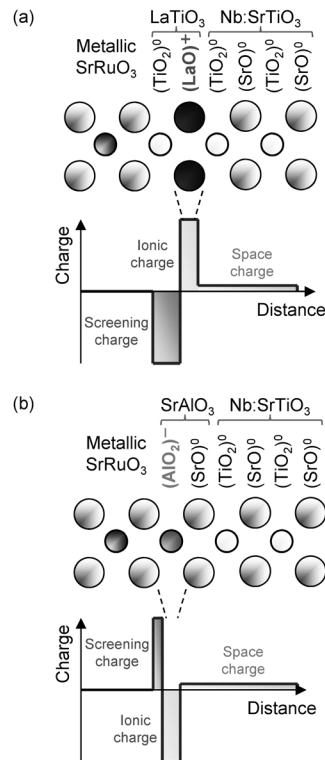


Figure 3 Schematic illustrations of cation alignments at SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ heterointerfaces with (a) (LaO)⁺ and (b) (AlO₂)⁻ layer insertion. Charge density was also plotted for each heterointerface as a function of the positions in the out-of-plane direction.

写製膜することが可能である。SrRuO₃の製膜に先立って、TiO₂ 終端 Nb:SrTiO₃ 基板上に LaTiO₃ あるいは SrAlO_x を 0 ~ 2 原子層堆積することで、界面に (LaO)⁺ (Fig. 3a) または (AlO₂)⁻ (Fig. 3b) のイオン電荷層を挿入した。(LaO)⁺ 層の場合、金属側に負の遮蔽電荷が誘起され、形成される界面ダイポールは SBH を減少させると考えられる (Fig. 2a)。(AlO₂)⁻ 層の場合、金属側には正の遮蔽電荷が誘起され、形成される界面ダイポールは SBH を増加させることが予測される (Fig. 2b)。SBH の測定は、電流電圧測定 (*I-V*)、キャパシタンス電圧測定 (*C-V*)、内部光電子分光法 (IPE)、軟 X 線光電子分光法 (SX-PES) の 4 種類の手法によって行い、得られた結果から界面ダイポールの大きさを評価した。

Fig. 4a は *I-V* 特性の片対数プロットであり、1 つを除く全ての接合の正バイアス領域で、電流が電圧に対して指数関数的に増加する理想的なダイオード特性 [11] が得られた。片対数プロットの直線領域の傾きから得られる理想化定数は 1 ~ 1.2 である。挿入層のない SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ 接合 (青の曲線) に対し、(LaO)⁺ 電荷層の挿入量を増加させるに従って、*I-V* 曲線は低電圧側へ移動した。これは、SBH の減少を示している。一方 (AlO₂)⁻ 電荷層を挿入した場合、曲線は高電圧側へ移動し、SBH の増加が観測された。*C-V* 特性においても 1/*C*² が印加電圧 *V* に対して線形に変化する理想的なショットキー - モット特性が得られ (Fig. 4b)、電圧切片から見積もられる内蔵電位 (~ SBH - 0.07 eV, 参考文献 [12,13] から得られる有効質量を用い

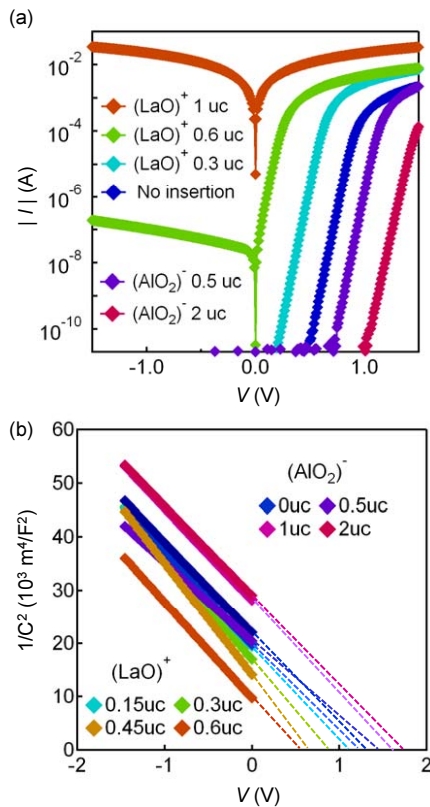


Figure 4 (a) Log|*I*-*V* plots and (b) 1/*C*²-*V* plots for SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ Schottky junctions with (LaO)⁺ and (AlO₂)⁻ insertion. The amount of inserted charge was varied in the range 0 ~ 1 uc for (LaO)⁺ and 0 ~ 2 uc for (AlO₂)⁻.

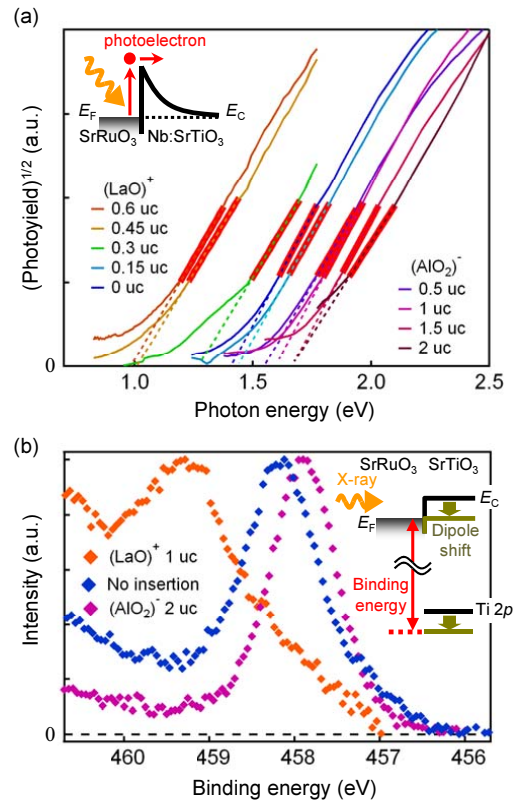


Figure 5 (a) IPE and (b) PES spectra for SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ Schottky junctions with (LaO)⁺ and (AlO₂)⁻ insertion. Red lines in (a) show the region over which the linear extrapolation was carried out. Insets show the schematic illustrations for each measurement.

て計算) は同様の変化を示した。

SBH が界面ダイポールによって変化する様子は、電気測定以外にも IPE 及び PES といった光学測定を利用することによって、より直接的に評価することができる。IPE 測定においては、ショットキー接合に入射する単色光が金属層内の電子を励起し、その励起エネルギーが SBH を超えると光電流が流れる (Fig. 5a, 挿入図)。光子当たりの光電流として定義される光収率 (Photoyield) の平方根が、光子エネルギーに対して立ち上がる閾値から、SBH を見積もることができる [14]。Fig. 5a に示すように IPE スペクトルは、(LaO)⁺ 電荷層または、(AlO₂)⁻ 電荷層の挿入によって、それぞれ低エネルギー側及び高エネルギー側へ平行移動した。

PES による SBH 測定では、試料に照射された X 線によって放出される光電子の運動エネルギーから、フェルミ準位に対する電子の束縛エネルギーが得られる。界面ダイポールによって、金属に対する半導体の静電ポテンシャルが変化すると、伝導帯下端と内殻準位が金属のフェルミ準位に対して同量ずつ変化する (Fig. 5b, 挿入図)。従って、内殻準位の束縛エネルギーから伝導帯下端のエネルギー変化を求めることができる。加えて、放射光を利用することにより検出深さを考慮した適切な入射エネルギーの選択が可能である。ここでは 800 eV の放射光 (BL-2C) を利用して界面極近傍 1 nm 未満に測定領域を限定し、半導体内

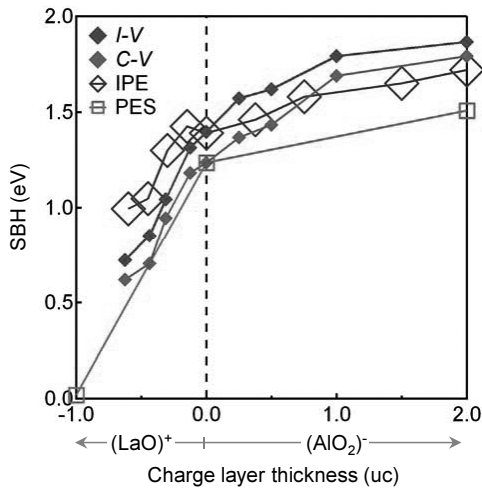


Figure 6 SBH values obtained from *I-V*, *C-V*, IPE, and PES measurements plotted as a function of the $(\text{LaO})^+$ and $(\text{AlO}_2)^-$ interlayer thickness. The PES results were plotted with respect to $\text{SBH} = 1.23 \text{ eV}$ at no insertion, which was estimated from the *C-V* measurements.

部のバンドの曲がりやに影響されことなく SBH の値そのものを実験的に決定した。Fig. 5b の青のスペクトルは界面挿入層のない $\text{SrRuO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ 接合における $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 内殻準位を表しており、 $(\text{LaO})^+$ 電荷層の挿入による高束縛エネルギー側へのシフト(橙のスペクトル)は SBH の減少を、 $(\text{AlO}_2)^-$ 電荷層の挿入による低束縛エネルギー側へのシフト(紫のスペクトル)は SBH の増加を示している。

以上 4 種類の SBH 測定の結果 (Fig. 6) にみられるように、界面挿入層のない $\text{SrRuO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ 接合の SBH が約 1.2 eV であるのに対し、 $(\text{LaO})^+$ 電荷層の挿入によって SBH はほぼ消滅し、逆に $(\text{AlO}_2)^-$ 電荷層の挿入によって SBH は 1.7 eV まで増加した。この傾向は Fig. 2 に描いた界面ダイポールの効果と一致しており、界面ダイポールの設計 (Fig. 3) 通りに SBH の変調を実現できたことを意味している。さらに、1.7 eV という制御範囲は、 SrTiO_3 のバンドギャップ (3.2 eV) の半分以上に相当し、シリコンや有機半導体等の他の材料における一般的な界面ダイポールよりも大きい。このように、ペロブスカイト酸化物ヘテロ界面のイオン結合性及び格子整合の効果が、ダイポールエンジニアリングにとって強みとして働いていることも確認できた。

3. 結論

本研究は、酸化物ヘテロ界面を利用した電子デバイス設計のための要素技術として、界面ダイポールによるバンドオフセット制御技術の確立を目的とした。ペロブスカイト構造におけるイオンの置換を利用して界面にイオン電荷層を導入し、金属の遮蔽電荷との間に任意の大きさの界面ダイポールを作製した。実験では $\text{SrRuO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ ショットキー接合の界面に LaTiO_3 もしくは SrAlO_x の挿入層を最大 2 uc 挿入し、それぞれ $(\text{LaO})^+$ または $(\text{AlO}_2)^-$ のイオン電荷層を導入した。*I-V*, *C-V*, IPE, PES の 4 種類の測定から SBH を多角的に評価した結果、設計通りの界面ダイポ

ールによって SBH を 1.7 eV の範囲で任意に制御することに成功した [15]。

界面ダイポールは、電子デバイスを設計する際の一つのパラメータであり、ペロブスカイト酸化物が示すその大きさは、酸化物エレクトロニクスの研究、開発に有効に利用できる。イオン電荷層という単位で界面ダイポールを設計した本結果は、ヘテロ構造を構成物質の積み重ねとしてではなくイオン配列として捉えることで、構成物質の仕事関数や電子親和力に捕らわれずヘテロ構造の静電ポテンシャルを任意の形状に設計し、極めて恣意的な電子デバイス設計が可能であることを示している。

最後に、試料の微細加工でご助力頂いた東京大学物性研究所 リップマー・ミック准教授に感謝の意を表す。

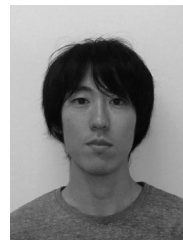
引用文献

- [1] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [2] J. M. Shannon, *Solid-State Electron.* **19**, 537 (1976).
- [3] Y. Hikita, M. Nishikawa, T. Yajima, and H. Y. Hwang, *Phys. Rev. B* **79**, 073101 (2009).
- [4] T. Yajima, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, *Nature Mater.* **10**, 198 (2011).
- [5] V. Heine, *Phys. Rev. A* **138**, 1689 (1965).
- [6] 中山隆史, 白石賢二, *表面科学* **28**, 28 (2007).
- [7] T. J. Drummond, *Phys. Rev. B* **59**, 8182 (1999).
- [8] H. Hasegawa and H. Ohno, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 1130 (1986).
- [9] A. M. Cowley and S. M. Sze, *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [10] S. Kurtin, T. C. McGill, and C. A. Mead, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1433 (1969).
- [11] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices, 3rd ed.* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2007).
- [12] M. Takizawa, K. Maekawa, H. Wadati, T. Yoshida, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **79**, 113103 (2009).
- [13] A. F. Santander-Syro et al., *Nature* **469**, 189 (2011).
- [14] R. H. Fowler, *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931).
- [15] T. Yajima et al., to be submitted.

(原稿受付日: 2011 年 12 月 7 日)

著者紹介

矢嶋 赳彬 Takeaki YAJIMA



東京大学大学院新領域創成科学研究科・
日本学術振興会特別研究員 DC / SLAC
National Accelerator Laboratory
〒 277-8561
千葉県柏市柏の葉 5-1-5 基盤棟 602
TEL&FAX: 04-7136-3775
e-mail: kk097008@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

略歴: 2007 年東京大学工学部物理工学科卒業, 2009 年東京大学新領域創成科学研究科修士課程修了。

最近の研究: 酸化物界面ダイポールを用いた電子デバイスの作製。

趣味: 登山, 水泳, コーヒー。