

# 論文内容の要旨

## 論文題目 Physical Properties of Transition Metal Oxide Interfaces (遷移金属酸化物界面の物性)

氏名 足田 育之

### 1. はじめに

固体-固体ヘテロ界面のバンドダイアグラムは、電子デバイスの機能を決定付ける重要な要素である。近年、ペロブスカイト型遷移金属酸化物 (Transition Metal Oxide、TMO) の多様な物性を活かす目的で TMO ヘテロ界面の作製やデバイス動作が試みられている。しかし、ヘテロ界面の形成機構やエネルギーバンドオフセットの多角的な評価など、界面のバンドダイアグラムを基礎学理的な視点から研究した例は少ない。従来型半導体 (Si、GaAs など) と比べ、TMO は電荷・スピン・格子間での相互作用が強いことから、一電子近似に基づくバンドダイアグラムの適用範囲は定かではない。本研究では、TMO 特有の物性が界面バンドダイアグラムに与える影響を研究し、従来の描像を TMO 界面特有の効果を含めて理解し、発展させることを目的とした。研究対象は、TMO から構成された単結晶 Schottky 界面である。Schottky 界面は、単純な界面でありながら、一般的なヘテロ界面を理解する上で重要な 3 要素を含んでいる。それらは、(1)エネルギー障壁 (Schottky 界面の場合は Schottky 障壁、SBH)、(2)半導体内の空乏層形成に関わるバンドベンディング、(3)界面の形成機構を左右する界面準位である。

### 2. 内部光電効果測定装置の設計と開発

TMO 界面の研究を行うには、設計したヘテロ界面の作製及び界面電子状態の測定が必要となる。界面の作製にパルスレーザ堆積法を用いた。測定には、SBH を単純な原理のもと測定できる内部光電効果 (Internal Photoemission、IPE) 法を行うため、測定装置の設計・導入を行った。図 1 にその測定装置の概要を示す。IPE 法では、単色光を Schottky 界面に照射し、金属側で励起された電子が半導体へ拡散することによる電流を計測し、光電流の波長依存性から SBH を導出する。電気的な手法と異なり印加電圧が不要なため、SBH を平衡状態で測定することができる利点がある。本システムは、光源から出射された光を回折格子で単色化し、超伝導磁石つき液体

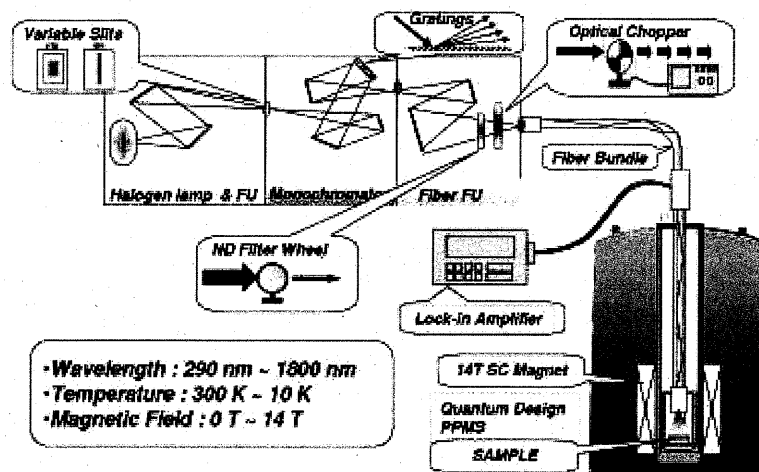


図1 内部光電効果測定システムの概要

ヘリウム冷凍機内に設置された試料まで光ファイバで導く。IPE法の導入により、電氣的測定(I-V、C-V)と併せて3種のSBH測定方法が実現された。

### 3. 誘電率の電場依存性がもたらす界面バンドベンディングへの影響

TMOの代表的な半導体として、NbドーパしたSrTiO<sub>3</sub> (Nb:SrTiO<sub>3</sub>)が挙げられる。SrTiO<sub>3</sub>はその誘電率が電場に強く依存することが従来型半導体との大きな違いである。界面バンドベンディングは半導体の誘電率の関数でもあるので、Nb:SrTiO<sub>3</sub>を用いた界面では、バンドベンディングの形自体が変化している可能性がある。そこで、界面電場を半導体ドーパ量によって変化させ、SBHとC-V特性から誘電率の電場依存性のバンドベンディングに対する効果を検証した。金属側には、代表的なTMO金属であるSrRuO<sub>3</sub>を作製し、SrTiO<sub>3</sub>のNb濃度は0.01 wt%と0.5 wt%を用いた。図2にIPEとC-Vの結果を示す。IPE法から得られたSBH: 1.47±0.01 eV (Nb = 0.01 wt%)と1.31±0.01 eV (Nb = 0.5 wt%)は、C-Vから得られたSBHとよい一致を示した。ただし、Nb = 0.5 wt%の場合、1/C<sup>2</sup>-Vの関係が一次関数ではなく、二次関数的な振る舞いを示す。これは、界面電場による誘電率の減少によってもたらされた効果である。

以上より、IPE法がSBHを研究する上で電氣的測定と独立な手法として有効に活用できること、誘電率が電場依存性を示す半導体を利用した界面では、バンドベンディングがドーパントイオンの電荷によって生じる電場によって大幅に変化することが明らかとなった<sup>1</sup>。

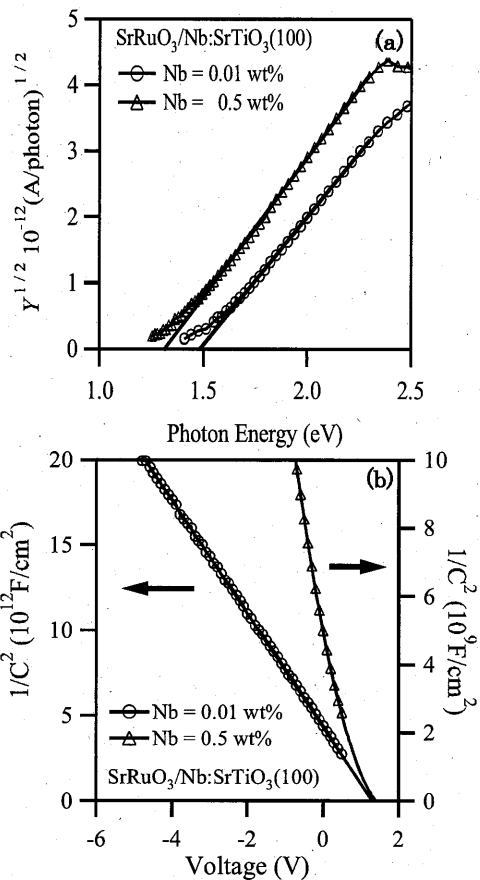


図2 SrRuO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub>の(a) IPE スペクトルと(b) C-V測定結果。

### 4. 金属強磁性秩序のもたらすエネルギー障壁への影響

TMO の特徴として、多種にわたる磁気秩序の存在が挙げられる。特に Mn を含む TMO は、強磁性秩序によって抵抗率が数桁変化することから、応用上も大きな注目を集めている。

ここでは、巨大磁気抵抗を示す物質  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{LSMO}_{0.3}$ ) 及び、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3.8}$  ( $\text{LSMO}_{3.8}$ ) と  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  間の Schottky 界面を取り上げ、界面における磁気秩序の影響を追及した。図 3 (a) から明らかなように、 $\text{LSMO}_{3.8}$  は  $\text{LSMO}_3$  よりも  $T_C$  が低く、抵抗率も一桁大きい。これは、酸素欠損の導入により、実効的に Mn 価数が下がっていることに対応すると推測できる。 $\text{LSMO}_{3.8}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  接合は、低温においてその I-V、C-V 特性が磁場によって変化する一方、 $\text{LSMO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  では変化しない<sup>2</sup>。そこで、IPE 法を用い SBH を低温・磁場下で求めた結果を図 3 (b) に示す。 $\text{LSMO}_{3.8}$  が磁場によって SBH が 5-10 meV/T で系統的に減少するのに対し、 $\text{LSMO}_3$  では、ほとんど SBH に変化が見られなかった。この結果は、報告された I-V、C-V の磁場依存性とも一致している。単純なバルク強磁性の性質だけでは、本現象を十分に説明できない。SBH の磁場依存性の起源としては、(1) 界面付近の強磁性と反強磁性秩序の競合に伴う

$\text{Mn-e}_g$  軌道の安定性の磁場による変化と、(2) 界面分極不連続性に起因する界面電荷移動によって生じた局所的な絶縁体層の磁場による金属-絶縁体転移の可能性、が強く示唆される。

誘電率の電場依存性を考慮する必要のある C-V 特性や、電気輸送特性が低温において定かでない I-V 特性と異なり、平衡状態で単純な原理のもと SBH を測定できる IPE 法の有効性が発揮された。本結果は、磁場による界面障壁の変化を IPE 法で確認した初めての例でもあり、TMO 界面における磁気秩序の障壁に対する効果は、界面に局所的な効果が重要であることが明らかとなった。

### 5. 不純物導入による界面準位形成への影響

通常の Schottky 界面における界面準位は、半導体側の表面準位の形成が支配的であり、金属側の効果は小さい。しかし、TMO 金属は遮蔽長が長く、不純物の導入によりその伝導性が失われることがしばしば起こる。このような乱れの導入された系が半導体との界面電子状態に与える影響は、従来の Schottky 界面の知識からは想像し難い。

本研究では、Mn を 5% 導入した  $\text{SrRuO}_3$  ( $\text{Mn}:\text{SrRuO}_3$ ) を用い、 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  ( $\text{Nb} = 0.5 \text{ wt } \%$ ) との界面の I-V 特性を低温にて測定した。低温における  $\text{SrTiO}_3$  の誘電率の電場依存性が強まることから、高濃度にドーブされた  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  は、界面におけるバンドベンディングが非常に急峻となり I-V 特性はトンネル機構が支配的となる。図 4 に (a)  $\text{Mn}:\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  の I-V 特性及び、(b)  $dI/dV/(V/I)$  の結果を示す。60 K 以下では、I-V 特性では負性抵抗が、 $dI/dV/(V/I)$  には谷が現れ、低温で共に増加している。同様の負性抵抗が  $\text{SrRuO}_3/[\text{Mn}:\text{SrRuO}_3]_{\text{IML}}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  の場合 (IML = 原

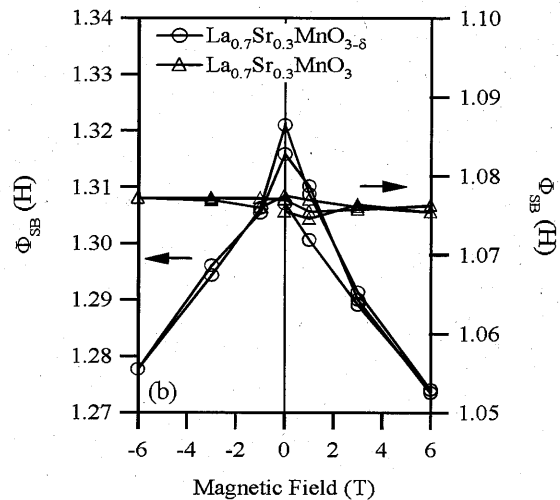
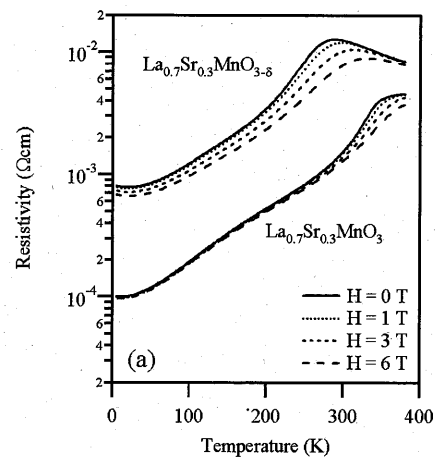


図 3 (a)  $\text{LSMO}_{3.8}/\text{SrTiO}_3(001)$  の電気抵抗率の温度依存性と、(b)  $\text{LSMO}_{3.8}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  の SBH の磁場依存性。

子層)に確認されたが、Mnを含まないSrRuO<sub>3</sub>の場合は確認されなかったことから、本現象が界面におけるMn導入による効果であることがわかる。負性抵抗の起源については、次のように推測される(図5)。SrRuO<sub>3</sub>はフェルミ準位付近のバンドが4dのt<sub>2g</sub>から構成されている。一方、SrMnO<sub>3</sub>は絶縁体であり、価電子帯はMn-3dのt<sub>2g</sub>とO-2pが重なった状態密度を示す。4dの結晶場分裂は、3dのそれと比較すると大きいので、MnがRuを置換した場合、Mn-3dのe<sub>g</sub>軌道に由来する非占有バンドが存在することとなる。Mn:SrRuO<sub>3</sub>とSrRuO<sub>3</sub>の格子定数が一致することから、SrRuO<sub>3</sub>の構造は維持されていると考えられ、導入されたMn-3dのe<sub>g</sub>バンドは局在していると考えられる。よって、正バイアス側での負性抵抗は、Nb:SrTiO<sub>3</sub>から局在したMn-3dのe<sub>g</sub>バンドへの共鳴トンネル電流であることが強く示唆される。

従来型Schottky界面では無視できた金属電子状態の界面準位への影響が、TMO界面では無視できないことが、負性抵抗を示すI-V特性から明らかとなった。背景には、TMO金属の狭いバンド幅と界面における化学結合がイオン結合性を含んでいることが従来型との違いとして挙げられる。また、SrTiO<sub>3</sub>の誘電率の電場依存性を積極的に活かし、単純なSchottky界面を用いて電子状態をプローブできることを実証した。

## 6. まとめ

TMO金属に磁気秩序などの物性の自由度を持たせることで界面障壁の高さや構造を変化させることが実験的に明らかとなった。頻繁に使用されるTMO半導体Nb:SrTiO<sub>3</sub>では、誘電率が電場によって変化する効果が界面のバンドベンディングを大きく変化させ、電気特性を左右することがわかった。TMOの多くが敏感に外場応答するため、界面構造の評価も多角的に行うことの重要性が示された。本研究は、TMO-Schottky界面の研究を通じて、TMOヘテロ界面一般の界面電子状態を理解するための第一歩を踏み出せたと信じている。

1. Y. Hikita *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 143507 (2007).
2. N. Nakagawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082504 (2005).

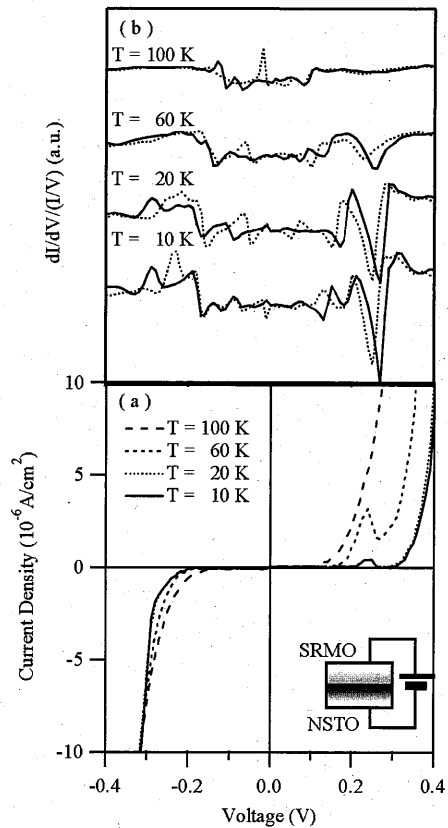


図4 Mn:SrRuO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub>の(a) I-V特性と(b) dI/dV(I/V)の温度依存性

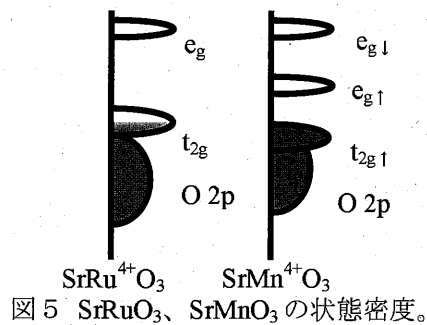


図5 SrRuO<sub>3</sub>、SrMnO<sub>3</sub>の状態密度。