

# 論文審査の結果の要旨

氏名 疋田 育之

本論文は、次世代デバイス材料として期待される遷移金属酸化物 (TMO) デバイス界面の電子構造が、従来型半導体界面の理論やこれまでに蓄積されたバルクの電子構造の理解を踏まえた上で、どのように記述されるか、実験的に研究した論文である。論文は全 8 章からなる。

第 1 章では、研究の背景と動機が述べられている。電子デバイスの機能発現は界面の電子構造に起因しており、界面を理解することがデバイス設計に向けて必須である。将来の電子デバイス材料として期待されている TMO の物理的、化学的性質は、従来型半導体には無い新たな物理概念を要することが明らかになりつつある。これら TMO からなる界面がどのように記述されるかを研究することは、酸化物デバイス実現に向けて極めて重要な意味を持つ。その構造の単純さと接合界面の重要な概念を網羅していることから、本論文では TMO からなる金属-半導体 Schottky 界面の基本的な物性を取り上げる。

第 2 章には、TMO 金属-半導体 Schottky 界面に対する具体的アプローチと接合界面を理解する上で必須である 3 つの概念 (半導体バンドベンディング、界面バンドオフセット、界面準位) が述べられている。初めに、TMO 接合に最も頻繁に使用される TMO 半導体  $\text{SrTiO}_3$  の界面バンドベンディングの記述方法を調べ (第 5 章)、次に TMO の特徴である磁気秩序が界面バンドオフセットに与える影響を Mn 酸化物金属と Nb: $\text{SrTiO}_3$  の接合を用いて研究し (第 6 章)、最後に TMO 金属が不純物置換によって電子状態が劇的に変化する性質が界面でどのように反映されるかを追及する (第 7 章)。

第 3 章では、以後の章で必要となる Schottky 接合に関する重要な関係を説明している。特に Schottky 接合の電気特性が Schottky 障壁 (SBH) によって決まることから、SBH の測定を電気特性以外の手法も含めて多角的に行うことの重要性が強調されている。

第 4 章では、SBH の多角的評価のため電気測定に加え内部光電効果 (IPE) 法という手法を導入した経緯と装置の設計及び特徴が説明されている。本研究では、IPE 法を低温、強磁場の環境でも測定できるよう数多くの技術的な工夫を施している。また、IPE 法は電気特性と異なり、接合を平衡状態に維持したまま SBH の測定が可能である有効な手法である。

第 5 章では、遷移金属酸化物の代表的な半導体である  $\text{SrTiO}_3$  の示す誘電率の電場依存性 (量子常誘電性) が半導体のバンドベンディングに与える影響について調べるため、代表的な TMO 金属  $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  接合の SBH を IPE 法、I-V 法、C-V 法を用いて多角的に評価した。従来型の C-V 法では Nb: $\text{SrTiO}_3$  を含む接合の SBH を正確に評価できない場合があることが、IPE 法の測定結果との比較から明らかとなった。誘電率の電場依存性の効果を取り込むことで C-V 法から求めた SBH が IPE 法と一致したことから、従来型半導体のバンドベンディングの概念は、量子常誘電性による補正は必要であるが、

概ね成立していると結論付けられる。酸化物 Schottky 接合の SBH を IPE 法によって測定したのは世界で初めてである。

第 6 章では、印加磁場によって接合の電流が流れやすくなるという性質を示す Mn 酸化物金属 ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ ) と Nb:SrTiO<sub>3</sub> の接合を取り上げ、接合の電気特性の磁場依存性が、SBH の変化にあることを IPE 測定により明らかとした。磁場中での IPE 法の測定は半導体、酸化物を含め今回が初めてとなる。磁場による SBH の変化は、Zeeman 分裂から予想される効果とは逆方向であり、TMO に特徴的な電子相関効果が背景にある。バルク Mn 酸化物に特徴的な二重交換相互作用から予想される効果で本現象が説明できないことから、界面における化学結合と Mn 酸化物内の磁気秩序が強く結びついていることが強く示唆される。SBH の磁場による減少に加え、磁場依存性を示すトラップ準位が本接合界面付近に存在していることから、界面化学結合が電気特性を理解する上で重要であることが示された。従来型半導体と比較し TMO 界面では、バンド障壁が磁場によって変化すること、そして界面に局所的な化学結合が界面電子状態に従来型半導体以上に強く関係していることが明らかとなった。

第 7 章では、通常の Schottky 接合の界面準位は、半導体のダングリングボンドによって形成されるが、遷移金属酸化物金属と半導体の場合は両者の化学結合の類似性や電子の遮蔽長が長いため、金属に起因した界面準位形成の可能性がある。金属内不純物の界面準位形成への寄与を調べるため、Mn を 5% 導入した酸化物金属 SrRuO<sub>3</sub> と Nb:SrTiO<sub>3</sub> の Schottky 接合を作製し、低温におけるトンネル電流測定を行った。正バイアス側における負性抵抗より、Mn に由来する界面準位が共鳴準位の形成を確認し、I-V 特性の温度依存性から界面における SBH の空間的な不均一性を著しく増加させることが明らかとなった。本結果は、金属側界面付近の電子状態の僅かな変化が界面の電子状態を大きく変化させるという、従来型半導体界面では見られない現象を実験的に示すことを実験的に確認した。

第 8 章では、TMO 界面物理の構築の視点から、5 章、6 章、7 章の結果をまとめ直し、全体像が提示されている。

本論文は、遷移金属酸化物の多彩な物性を電子デバイスに応用するために欠かすことのできない接合界面電子状態に注目したユニークな研究である。遷移金属酸化物界面の特徴をモデルケースごとに実験的に掴み、従来型半導体理論に加えて必要とされる新しい概念の提案を行った。同時に遷移金属酸化物デバイス作製に資する評価技術の確立し、デバイスの設計指針を提唱している。これらは応用物性学、電子工学に寄与するところ大である。よって、本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。