

研究終了報告書

「ウルツ鉱型極性材料による強誘電トンネル接合素子の創製と物性解明」

研究期間:2020年12月～2024年3月

研究者:清水 荘雄

1. 研究のねらい

本研究では新規強誘電体材料であるウルツ鉱型強誘電体材料について、強誘電体トンネル接合素子応用を目指した材料開発と、特に界面に着目した強誘電体物性の解明を目的として研究を行っている。特に、ウルツ鉱型強誘電体材料の持つ、本研究ではウルツ鉱型極性物質のもつ 1)抗電界が大きい、2) 巨大な自発分極、3)六方晶構造という異方性の結晶構造を生かした強誘電体デバイスの創製を狙いとして研究を行った。さらに、新規強誘電体材料としてのウルツ鉱型材料における強誘電物性の解明や、新物質探索についても研究課題の一環として研究を行った。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では、実際の研究として実際の研究内容としては、(1) 強誘電性 $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ のエピタキシャル成長、(2) エピタキシャル $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 強誘電薄膜を用いた分極特性の解明、(3) $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 強誘電薄膜を用いた強誘電体トンネル接合の検証、(4) 新規窒化物強誘電体の創製の4つの項目について研究を行ってきた。以下にそれぞれの項目についての研究成果の概要について示す。

(1)強誘電性 $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ のエピタキシャル成長については、基板として導電性を持つ(111)面方位を持つ $\text{Nb0.5wt\%ドープSrTiO}_3$ を選択し、種々の組成を持つ $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 薄膜の成長を行った。その結果として、Sc濃度0-40%の組成を持つ $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長に成功し、また、Sc濃度によって面内のバリエーションが変化することを明らかにした。また、エピタキシャル薄膜を用いることによって蛍光X線ホログラフィーによって局所構造を明らかにした。(2) エピタキシャル $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 強誘電薄膜を用いた分極特性の解明については、分極反転のモデル化を行った。(3) $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 強誘電薄膜を用いた強誘電体トンネル接合の検証については、極薄膜の $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ 膜について検証を行った。(4) 新規複合窒化物強誘電体の創製については、これまで置換元素が必須であると考えられてきたウルツ鉱型材料における強誘電性について、無置換の AlN における室温強誘電性を実証した。(2)では研究課題(1)および(4)について詳述する。

(2)詳細

研究テーマ(1)「強誘電性 $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ のエピタキシャル成長」

ウルツ鉱型強誘電体材料のエピタキシャル成長については、導電性をもつ単結晶基板である Nb:SrTiO₃ に着目した。試料作製には Nb を 0.5wt% 添加した Nb:SrTiO₃(111) 単結晶(以下、Nb:STO)を用い、アルゴン/窒素雰囲気中での反応性スパッタリングにより、(Al, Sc)N を堆積させた。

Fig. 1(a)に Nb:STO 上に製膜した (Al,Sc)N における面方位関係を調べるために、XRD によって ϕ スキャン測定を行った結果を示す。(Al,Sc)N については 101 反射、Nb:STO については 200 反射について測定した結果である。Sc の量が 30% であった場合、(Al,Sc)N の 101 反射は 6 回対称性を示している。この時ピークは STO の 200 反射から 30° ずれた角度に出現しており、Fig. 1(b)に示したような方位関係になっていることを示唆している。Sc 量を減少させていくと、18% の試料においては ϕ スキャンが 12 回対称のような図形になっており、Fig. 1(b)と(c)の方位関係の割合が同程度存在している。さらに Sc が添加されていない試料においては Fig. 1 (c)のような方位関係が優勢となっていることが分かった。

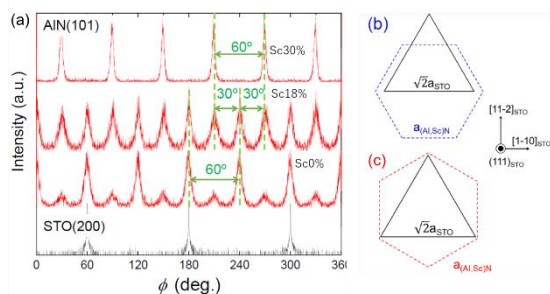


Figure 1 (a) XRD ϕ -scan measured for (Al, Sc)N films on Nb:STO substrates. (b) and (c) Possible in-plane relation between (Al, Sc)N film and Nb:STO substrate.

またエピタキシャル薄膜を用いることによって、置換 Sc の原子位置の局所構造の解明に取り組んだ。ウルツ鉱型材料では、置換元素の濃度によって分極反転が容易になることが知られているため、この局所構造解明はウルツ鉱型強誘電体の特性制御のために重要であると考えられる。局所構造の観察には、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を用いた。XFH では元素選択的に局所構造を決定することができるが、方位依存性を調査するため、エピタキシャル薄膜が必要である。Fig. 2(a)、(b)に XFH によって測定された ScK α 線の XFH 像および再生像を示す。この再生像から、Fig. 2(c)に示すように Sc 原子が Al の原子位置と同一の場所に置換されるのではなく、N 四面体の底面方向へシフトした位置に置換されていることが分かった。このような局所構造は分極反転に有利に働くと考えられ、ウルツ鉱型強誘電体における元素置換効果の理解を促進するものといえる。

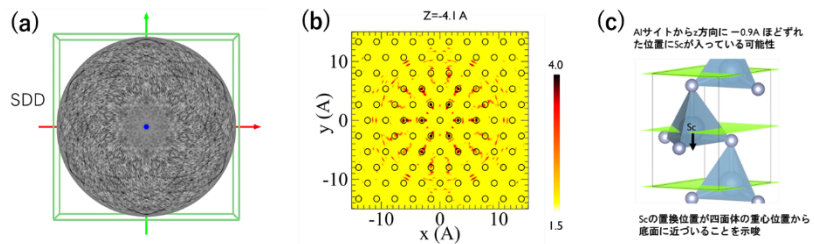


Figure 2 (a) X-ray fluorescence hologram measured for the $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ on $\text{NbN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ substrate and (b)reconstructed atomic image by the hologram. The image indicates the shift of the induced Sc atom from original Al position.

研究テーマ(4)「強誘電性 $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ のエピタキシャル成長」

ウルツ鉱型物質の強誘電性は最初に実証された物質は(Al,Sc)N であるが、その後いくつかの物質において強誘電性が報告されている。一方で、単純な化合物での強誘電性の報告はほとんどなく、カチオンを添加した物質であった。そこで、本研究では、このような置換元素が本質的に必要かどうかについて検討を行うため、450℃で成膜した AlN での強誘電性について検討を行った。Figure 3 には 450℃製膜した AlN における P - E 特性の測定結果を示している。室温では飽和が不十分であり局所的な分極反転に伴っているのに対して、285℃で測定した場合には角型のヒステリシスループが観測されており強誘電性を示すことが分かった。さらに成膜温度を低下させた場合においては、絶縁破壊電界が増大することによって、室温においても分極反転を確認することに成功した。Fig. 3 (b)には PUND 法によって分極反転の測定を行った場合の電圧波形と電流波形を示す。第 1 パルスおよび第 3 パルスを印加した場合に電流波形において分極反転に起因する電流が観測されており、強誘電性を確認することができる。また、この測定から見積もった残留分極の値は $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、第一原理計算によって報告されている値とよい一致を示した。抗電界の Sc 濃度依存性について、Fig. 3 (d)に示している。図から抗電界は Sc 濃度に対してほぼ線形に減少していることが示された。このことから、Sc の添加によって抗電界の低減は可能であるものの、置換することによる特異的な効果は無いことが示唆される。すなわち、Sc 濃度の領域が分極反転核となっているとしても、その他の欠陥などによっても分極反転が起こりうること、またさらには反転ドメ

インの成長・移動も抗電界を決定する重要な要素であることが示唆された。

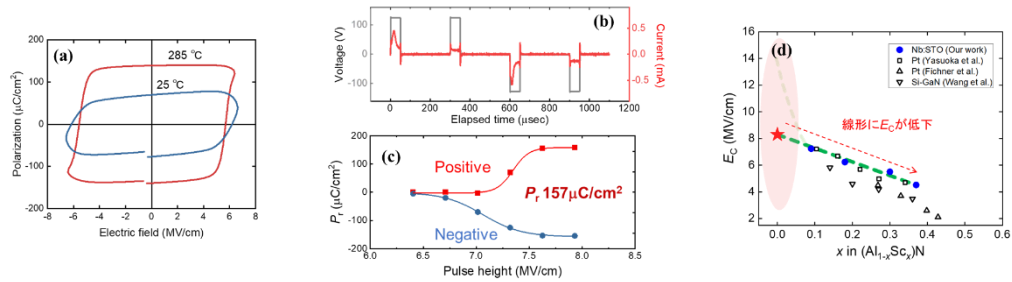


Fig. 3 (a) P - E hysteresis curve measured for the 450 °C deposited AlN film at 25 and 285 °C. (b) PUND response measured for the 250 °C deposited AlN film. (c) Pulse height dependence inverted polarization. (d) Sc concentration dependence of coercive field.

3. 今後の展開

本研究では、ウルツ鉱型材料の強誘電性に着目し、その物性発現や解明に取り組んだ。その結果として極薄膜での強誘電性の発現や、分極反転に伴う抵抗スイッチングの実証をすることができた。今後、これらを集積化することによって実際のメモリデバイス動作について研究していく必要がある。さらに、ウルツ鉱型材料の強誘電性がどの程度の膜厚まで保持できるかという点は、応用上重要であるとともに、強誘電体のサイズ効果を考える上でも興味深い課題であり、研究の必要がある。微細化・集積化・極薄膜化といった課題については今後 5 年以内に取り組んでいきたいと考えている。不揮発性メモリは、現在のデータ社会においてインメモリコンピューティングや AI への応用が期待されるデバイスである。特に強誘電体を利用した不揮発性メモリは、電圧操作・高速動作という点で理想的な不揮発性メモリであるため、本研究をもとにした不揮発性メモリが実現できれば、あらゆるモノが自律的にデータ収集し、駆動するようなスマート社会に大きく貢献できると考えられる。

また、本研究では AlN における強誘電性の実証にも成功している。AlN はバンドギャップが約 6 eV と大きいうえに、現在広く応用されている GaN 等の窒化物半導体との整合性も高い。AlN の分極反転を用いた展開としては、一つには非線形光学効果を用いた波長変換デバイスが挙げられる。現在利用されている波長変換素子としては、LiNbO₃や石英結晶が挙げられるが、前者はバンドギャップが狭く、後者は非線形光学効果が小さい。AlN の分極反転によって疑似位相整合を実現することができれば、比較的高い非線形光学効果を利用して深紫外の波長を持つ光へと波長変換が行えるようになる。また、既存の GaN 等の発光デバイスと同時に集積化することができれば、光コンピューティング等への応用もありうると考えている。

4. 自己評価

本研究では、ウルツ鉱型強誘電体という新規材料を対象として、トンネル接合素子としての可能性を探る研究を行った。結果として、3 nm 程度の膜厚を持つ Al_{0.7}Sc_{0.3}N 膜においても強誘電性の実証を行うことができた。また 5.1 nm の膜厚を持つ Al_{0.7}Sc_{0.3}N においては、強誘電性に加えて、抵抗変化の実証を行うことに成功した。このことはウルツ鉱型強誘電体材料が極薄膜まで強誘電性

を保持することが可能であり、強誘電体トンネル接合素子として有望な材料であることを示すことができたといえ、本研究の目標を達成することができたと考えている。

また、ウルツ鉱型強誘電体における分極反転ダイナミクスの解明や、置換元素の局所構造の解析を行ったことは、本材料系の基礎特性の解明にも大きく貢献できたと考えている。これらの情報は、本研究をデバイス化する上において、どのような材料を用いればよいかを検討する上で重要な情報なりうる。特に、強誘電スイッチングの高速動作のためには、これらの成果をもとにさらなる材料開発が必要である。不揮発性メモリは、今後のデータ社会におけるキーデバイスであると考えられるが、強誘電性を利用した不揮発性メモリは、低消費電力・高速動作が可能であるという点において理想的な不揮発性メモリであり、その波及効果は大きい。

また、AlN において強誘電性を実証したことも大きく評価できる点であると考えている。無置換の AlN は広いバンドギャップを持つため、損傷閾値の高い、これまで不可能であった深紫外発光デバイスへの応用が可能である。これが可能になれば、医療応用や光コンピューティング等への応用も視野に入りうる。このような重要な成果を得ることができた点は評価に値すると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数： 10 件

1. “Tunable Ferroelectric Properties in Wurtzite (Al_{0.8}Sc_{0.2})N via Crystal Anisotropy” Shinnosuke Yasuoka, Ryoichi Mizutani, Reika Ota, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Masato Uehara, Hiroshi Yamada, Morito Akiyama, Hiroshi Funakubo, *ACS. Appl. Electron. Mater.*, **4**, 5165-5170 (2022).

ウルツ鉱型強誘電体材料において、その強誘電特性を歪・結晶異方性によって制御できることを示した論文である。強誘電体材料は強く歪と自発分極が結合した材料であるため、講師の異方性が強誘電体特性を支配しうる。本論文では、結晶格子に対して基板の熱膨張率を変化させることで歪を変化させ、強誘電体特性である自発分極と抗電界を制御できることを明らかにした。

2. “In-plane lattice orientation in aluminum scandium nitride epitaxial films deposited on Nb-doped SrTiO₃ (111) substrates via reactive magnetron sputtering” Kota Hasegawa, Takao Shimizu, and Naoki Ohashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**, 242-247 (2023).

Al_{1-x}Sc_xN 膜を導電性基板である Nb ドープ SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長をさせた結果について報告した論文。Sc 濃度 0-49%と広い Sc 濃度の範囲において、基板と面内方位に関係性のあるエピタキシャル成長が可能であることを示した。すべての組成範囲でエピタキシャル成長が可能であるにも変わらず、膜中に 2 つの異なる面方位が存在することを明らかにし、それらの分率が Sc 濃度に対して変化することを報告した。

3. “Full polarization reversal at room temperature in unsubstituted AlN” Kota Hasegawa, Takao Shimizu, Takeo Ohsawa, Isao Sakaguchi and Naoki Ohashi, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 192903 (2023).

Al_{1-x}Sc_xN 膜を導電性基板である Nb ドープ SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長をさせた結果について報告した論文。Sc 濃度 0-49%と広い Sc 濃度の範囲において、基板と面内方位に

関係性のあるエピタキシャル成長が可能であることを示した。すべての組成範囲でエピタキシャル成長が可能であるにも変わらず、膜中に 2 つの異なる面方位が存在することを明らかにし、それらの分率が Sc 濃度に対して変化することを報告した。

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 清水 莊雄, 舟窪 浩, 大橋 直樹, “新規非ペロブスカイト型強誘電体の開発”, 第 39 回強誘電体会議, 京都市 2022 年 5 月 (招待講演).
2. Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, and Naoki Ohashi, “Materials Aspects of New Ferroelectrics with Simple Crystal Structure”, 242nd ECS Meeting, Atlanta, US, 2022 年 10 月 (招待講演).
3. Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, and Naoki Ohashi, “Paving the road toward applications with simple compound ferroelectrics”, AMF-AMEC 2023, US. 2023 年 11 月 (招待講演).
4. 舟窪 浩, 安岡 慎之介, 清水 莊雄, “ウルツ鉱構造窒化物の強誘電性 —強誘電体の脱ペロブスカイト構造酸化物—”, Fine ceramics report **39** 92-95 (2021).
5. 舟窪 浩, 安岡 慎之介, 水谷 涼一, 清水 莊雄, “ウルツ鉱構造窒化物の強誘電性”, セラミックス **56** 443-446 (2021). (招待講演)