

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656380

研究課題名(和文) 巨大残留分極を用いたカーボン系材料の表面キャリア制御

研究課題名(英文) Control of surface carrier of carbon materials by giant remnant polarization

研究代表者

川江 健 (Kawae, Takeshi)

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：30401897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドはワイドギャップ半導体としての優れた性能に加えて高濃度不純物添加により超伝導が発現する事が知られている。当該分野の将来の発展と現状の打破を目指し、強誘電体(Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃(BPFM)の巨大分極を利用した表面キャリア制御を提案する。

ダイヤモンド・BPFM間において良好な界面構造を確認した。また、BPFMの良好な強誘電性を示した。一方、現在までにソース・ドレインを形成したMFISダイヤモンドFET構造の動作特性に関して、BPFMの自発分極に対するダイヤモンドチャンネル層のキャリア変調は達成されていないが、ダイヤモンドチャンネルの欠陥抑制により改善され得るものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：It is known to the diamond that superconductivity develops by highly-concentrated impurities addition in addition to the superior performance as the wide gap semiconductor. Aiming at the future development of the field concerned and the present defeat, I suggest surface carrier control using a huge polarization of ferroelectric (Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃(BPFM).

I confirmed good interface structure without the interdiffusion between diamond, and BPFM. In addition, I showed good ferroelectricity of BPFM. On the other hand, about movement properties of the MFIS diamond FET structure that formed a source drain, enough abnormality of the drain electric current of the class of diamond channels for the spontaneous polarization of BPFM is not accomplished to date, but think that this can be improved by the defect restraint of the diamond channel.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ダイヤモンド グラフェン 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

魅力的な特性・機能を有する種々のカーボン系材料の中でも、ダイヤモンドはワイドギャップ半導体としての優れた性能に加えて高濃度不純物添加により超伝導が発現する事が知られており、次世代電子デバイスの創製・開発に向けて極めて有力な電子材料と言える。

しかしながら、ダイヤモンド超伝導体は化学ドーピングを用いた手法では約 12K 程度の転移温度がほぼ限界である。現状では、その類まれな物性を最大限に活かす段階に至っていない。

2. 研究の目的

当該分野の将来の発展と現状の打破を目指し、代表者グループは本研究課題において非鉛強誘電体 BiFeO_3 (BFO) の巨大残留分極を利用したカーボン系材料の表面キャリア制御による問題解決を提案した。

具体的には以下の事項を目的とした研究に取り組む。

(1) カーボン系材料上への BFO 薄膜堆積と FET 構造プロセスの確立

ダイヤモンド上に BFO 薄膜を堆積し、強誘電体ゲート FET 構造の作製プロセスを確立させる。

(2) 巨大残留分極を用いたカーボン系材料の表面キャリア制御に関する検証

強誘電体ゲート FET 構造における BFO の巨大残留分極 ($100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 超) を利用したダイヤモンドの表面キャリア制御を検討する。特にダイヤモンド超伝導体の転移温度向上、効率的なキャリアドーピングを実現させる。

3. 研究の方法

(1) カーボン系材料上への BiFeO_3 薄膜堆積と FET 構造プロセスの確立

ダイヤモンド上に良好な強誘電性を有する BFO 薄膜の堆積を行う。さらに、BFO を強誘電体ゲートとした FET 構造の作製プロセスを確立させる。

(2) 巨大残留分極を用いたカーボン系材料の表面キャリア制御に関する検証

強誘電体ゲート FET 構造における BFO の巨大残留分極を利用し、ダイヤモンドのキャリア制御を試みる。特にダイヤモンドには高濃度ボロン添加ダイヤモンド超伝導体を用い、その超伝導性の変化に着目した調査を行う。

ダイヤモンド層として、ダイヤモンド基板上にマイクロ波プラズマ CVD 法で $1\mu\text{m}$ 厚のボロン添加ダイヤモンドをホモエピ成長し、酸素プラズマエッチングによりチャンネル構造を形成した (チャンネル長 $100\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $50\mu\text{m}$)。ホモエピダイヤモンド層上に 200nm 厚の非鉛強誘電体 BFO を化学溶液堆積法で堆積した。なお、BFO はリーク電流の

抑制を目的に Pr と Mn を同時置換した、 $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$ (BPFM) を用いた。その後、ソース・ドレイン・ゲート構造を Au 電極の蒸着で形成し、MFS 型 FET 構造とした。

作製された試料の結晶構造について XRD 測定および HR-TEM 観察、表面形状・ラフネスについて AFM を用いて行った。また、試料の電気特性の評価は、強誘電体特性評価システム FCE および 4 端子計測を用いて行った。

4. 研究成果

4.1 BPFM/ダイヤモンド積層構造の形成と評価

XRD 測定より、ランダム配向の BPFM 薄膜がダイヤモンド上で結晶化している事が確認された (図 1)。また、HR-TEM 観察からダイヤモンド・BPFM 間において相互拡散等の無い良好な界面構造を確認した (図 2)。この結果は、単結晶ダイヤモンド基板上に PLD 堆積された BPFM 薄膜と同様の結果であり、結晶構造に対して幾何学的な整合性の無い BFO とダイヤモンド間において成膜方法とは無関係に結晶性の劣化や干渉層の形成を回避可能である事が示唆される。

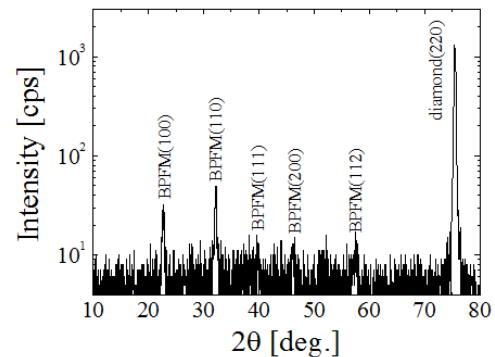


図 1 BPFM/ダイヤモンド積層構造の XRD パターン

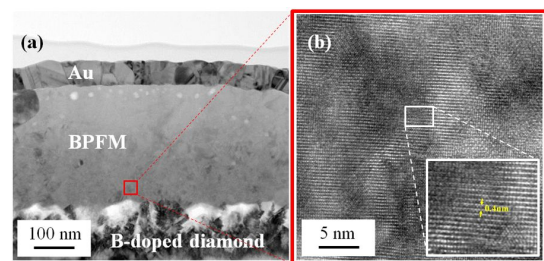


図 2 BPFM/ダイヤモンド積層構造の HR-TEM 観察像 (a) 広域観察像、(b) 界面近傍の高解像能観察像

BPFM/B-doped diamond 積層構造の分極-印可電界 (P - E) 特性を図 3(a) に示す。作製された試料は明瞭な強誘電性ヒステリシスループを示しており、リーク電流に由来するカーブの歪みも見られない。また、最大印可電界 $1000\text{kV}/\text{cm}$ において自発分極値 $2P_r$ が $120\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える良好な強誘電性を示した (図 3(b))。この結果は、前述した BPFM の結晶性および界面特性に関する結果を支持

するものであり、低誘電率・常誘電性の相互拡散に伴う干渉層や異相が形成されていない事によると考えられる。

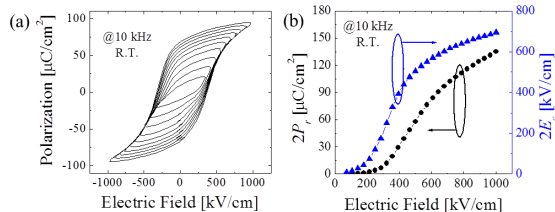


図3 BPFM/ダイヤモンド積層構造の(a)P-E特性、(b) $2P_r$ 、 $2E_c$ の印可電界依存性

一方、ゲート電界印加によるダイヤモンドチャンネル層のキャリア制御について、観測されたBPFMゲートの強誘電特性(抗電界など)に基づいてDCおよびパルス電圧印加後の抵抗率評価を行ったが、明瞭な電界効果は観測されなかった。原因として、TEMおよびゲート絶縁特性においては特性劣化は全く見られていないが、ダイヤモンドチャンネルとの界面における欠陥生成による影響は無視出来ない。そこで、ダイヤモンドチャンネル層へのダメージ軽減を目的としたバッファ層を導入したMFIS構造による検証を試みた。

4.2 Au/BPFM/STO/ダイヤモンド MFIS 構造の形成と評価

MFIS構造の絶縁膜としてダイヤモンド・BPFM間にパルスレーザー堆積(PLD)法でSrTiO₃(STO)層を導入したメモリセル構造を形成し、基礎的なメモリ動作特性の評価・検証を行った。

STO絶縁層を導入したMFIS積層構造を形成した試料のXRDパターンを図4に示す。STOの有無に対してBPFMの結晶性に变化は無く、STO導入によるBPFMの劣化等の影響は見られなかった。図5に当該構造のP-E特性を示す。試料は明瞭な強誘電性ヒステリシスループを示し、最大印可電界1000kV/cm時において $2P_r$ 値120 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られた。また、STO導入に伴う抗電界の顕著な増加は確認されなかった。以上の結果は積層構造形成プロセスに伴うSTOの層間での元素拡散がほぼ無く、さらに当該構造内でSTOが高い誘電率を維持している事を示唆する。

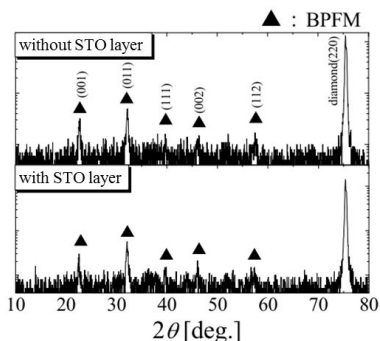


図4 Au/BPFM/STO/ダイヤモンド MFIS 構造のXRDパターン

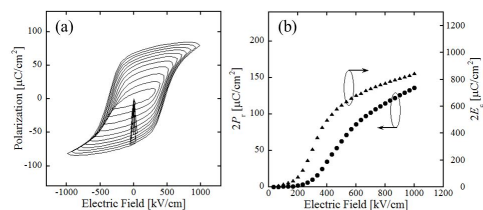


図5 Au/BPFM/STO/ダイヤモンド MFIS 構造の(a)P-E特性、(b) $2P_r$ 、 $2E_c$ の印可電界依存性

MFISゲート部のBPFMにおいてもMFIS構造と同様に良好な強誘電性は観測されているものの、自発分極に対するダイヤモンドチャンネルのドレイン電流の十分な変調は達成されなかった。これはホモエピ成長したボロン添加ダイヤモンド層中の欠陥による影響が大きく、BPFMの自発分極による電界効果がスクリーニングされており、バッファ層の効果が十分に現れていない事が懸念される。

今後は、ボロン添加ダイヤモンドチャンネル層の成長条件の改善による欠陥生成の抑制やチャンネル層を水素終端ダイヤモンド表面伝導層に変更する事などによるダイヤモンドチャンネルそのものおよび界面部に対する一層の特性改善が求められる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

1. T. Kawae, M. Kawasaki, T. Nakajima, N. Tokuda, S. Okamura, A. Morimoto, and Y. Takano
Fabrication of (Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃ thin films on poly-crystalline diamond substrate by chemical solution deposition and their properties
Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 09LA08 (査読有)
doi:10.1143/JJAP.51.09LA08

〔学会発表〕(計8件)

1. 木下昂洋、川江 健、永沼 博、前北和晃、永田俊郎、飯山宏一、森本章治
AlN基板上に堆積したBiFeO₃薄膜の特性評価
2014年Bi系マルチフェロイクス研究会(2014年1月6日、東北大)
2. T. Kawae, Y. Nomura, K. Nomura, and A. Morimoto
High temperature operations of Pb-free BiFeO₃ film capacitor
International Conference on Advanced Materials, Energy and Environments (ICMEE '13), Yokohama, Japan (Invited Talk) 2013年8月8日
3. T. Kawae, N. Tokuda, Y. Takano, and A.

Morimoto

Fabrication of BiFeO₃/p-diamond hetero structure for power device applications
Collaborative Conference on Materials Research 2013 (CCMR2013), Jeju, Korea
(Invited Talk) 2013 年 6 月 24 日

4. K. Kinoshita, H. Kawasaki, T. Kawae, N. Tokuda, Y. Takano, S. Okamura, and A. Morimoto
Fatigue Characteristics of BFO/STO/B-doped Diamond Layered Structures
International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), Kanazawa, Japan 2013 年 6 月 18 日
5. T. Kawae, N. Tokuda, Y. Takano, and A. Morimoto
Fabrication of BiFeO₃/B-doped diamond layered structure and its high temperature operation
Annual World Congress of Advanced Materials-2013 (WCAM-2013), Suzhou, China (Invited Talk) 2013 年 6 月 5 日
6. 川江 健、川崎寛樹、中嶋宇史、徳田規夫、岡村総一郎、森本章治、高野義彦
化学溶液法による多結晶ダイヤモンド上への(Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃ 薄膜の作製と評価
第 29 回強誘電体応用会議 (2013 年 5 月 24 日、コープイン京都)
7. 木下昂洋、川崎寛樹、野村幸寛、野村圭介、立居卓志、川江 健、森本章治
BiFeO₃/B 添加ダイヤモンド積層構造における欠陥準位評価
第 60 回 応用物理学関係連合講演会 (2013 年 3 月 27 日、神奈川工科大学)
8. 川崎寛樹、木下昂洋、野村幸寛、川江 健、中嶋宇史、徳田規夫、高野義彦、岡村総一郎、森本章治
BiFeO₃/SrTiO₃/B 添加ダイヤモンド積層構造の疲労特性評価
第 73 回 応用物理学学会学術講演会 (2012 年 9 月 11 日、愛媛大学)

6. 研究組織

(1)研究代表者

川江 健 (Kawae Takeshi)
金沢大学・電子情報学系・准教授
研究者番号：30401897

(2)研究分担者

森本章治 (Morimoto Akiharu)
金沢大学・電子情報学系・教授
研究者番号：60143880

徳田規夫 (Tokuda Norio)
金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：80462860

高野義彦 (Takano Yoshihiko)
物質材料研究機構・環境・エネルギー材料
部門・グループリーダー
研究者番号：10354341