

# テラヘルツ放射を用いた非晶質酸化物ヘテロ構造に 誘起される界面分極の定量計測

京都大学 大学院エネルギー科学研究科 川山 巖

Quantitative Measurement of Interfacial Polarization Induced in Amorphous Oxide  
Heterostructures using Terahertz Radiation

Iwao Kawayama

Graduate School of Energy Science, Kyoto University

Si 基板上に、 $\text{SiO}_2$  および酸素イオン面密度の異なる 2 種類の High- $k$  材料を積層し、それらが Si 表面ポテンシャルに与える影響を、レーザーテラヘルツ放射顕微鏡・分光法 (LTEM/LTES) を用いて検証した。その結果、1 層目の High- $k$ / $\text{SiO}_2$  ヘテロ接合で形成される分極は、High- $k$  材料と  $\text{SiO}_2$  層との酸素面密度差によりその大きさ・方向が決まるというモデルで説明できたが、2 層目の  $\text{SiO}_2$ /High- $k$  接合の分極は、上記モデルでは説明できないことが分かった。

We verified the effect of the potential of the Si surface by changing the stacking order of two types of High- $k$  materials with different oxygen ion surface densities stacked on a Si substrate using laser terahertz emission microscopy and spectroscopy (LTEM/LTES). As a result, it was found that the polarization formed at the first High- $k$ / $\text{SiO}_2$  heterojunction can be explained by a model in which the magnitude and direction of the polarization generated at the interface are determined by the difference in oxygen surface density between the High- $k$  material and the  $\text{SiO}_2$  layer, but that the second  $\text{SiO}_2$ /High- $k$  junction cannot be explained by the above model.

## 1. はじめに

一般に固体のヘテロ界面においては、バンドの不整合、界面準位への電荷トラップ、キャリア移動度の差による電荷分布の変化など様々な要因により分極が形成される。これらの界面分極は、多くの半導体電子デバイスにおいてその性能を決定づける重要な因子となっている。一方、酸化物材料—いわゆる強相関電子材料—が次世代電子材料として脚光を浴び、現在も多くの材料・デバイス研究が行われているが、現状ではその応用範囲は限定的である。この理由は、Sに代表される半導体材料と比較し界面の構造・組成制御が難しく、電子デバイスの動作を決定づける界面のバンド構造や電荷分布の精密な制御・評価技術が確立されていないことが一因である。特に、多層構造におけるイオンの拡散や界面におけるバンド構造変化による局所分極構造の制御は、不揮発性メモリや全固体イオン電池など酸化物デバイスの実用化に向けて大きな課題となっている。

酸化物薄膜の実用上の課題として、非晶質酸化物で構成される高誘電体 (High- $k$ ) 材料と  $\text{SiO}_2$  界面において生じる界面双極子の発現メカニズムが活発に議論されている<sup>[1-3]</sup>。図 1

に示すような、誘起される双極子の分極方向や大きさを、High- $k$ 材料とSiO<sub>2</sub>の間の酸素面密度差によって説明するモデルが有力視されている<sup>[1]</sup>。このモデルでは、SiO<sub>2</sub>層とHigh- $k$ 材料の界面において、酸素イオンが面密度の高い層から低い層に拡散することによってマイナスの電荷をもつ酸素イオンとプラスの電荷をもつ酸素空孔との間に双極子を形成する。つまり、SiO<sub>2</sub>よりも酸素面密度が大きい小さいかによって、分極の方向が異なる。我々は、これまでに人工格子の技術を応用して2種類のHigh- $k$ 膜とSiO<sub>2</sub>を組み合わせ独自に考案した三色超構造(Tricolor superstructure : TCS)を作製することでこのSi界面における双極子の大きさと向きを制御することに成功している<sup>[4]</sup>。しかし、これまでの実験では上記モデルと完全には一致しない結果も得られている。この原因として、異なる試料間で比較していたため、特性のばらつきが影響している可能性がある。そこで本研究では、コンビナトリアル法を用いて同一のSiO<sub>2</sub>/Si基板上に異なる階層構造を持つ非晶質酸化膜層を作製することにより、試料間のばらつきを極力排除し、それぞれの構造が界面分極にどのような影響を与えるか明らかにすることを目的とした。界面分極の計測手法としては、申請者が長年開発してきたレーザー-THz放射顕微鏡/分光法(Laser THz emission microscopy/spectroscopy : 以下LTEM/LTESと略称)を用いた。本手法を用いることにより、非晶質酸化膜を多層化した際の局所的な界面分極の大きさおよび方向の分布をマッピングすることが可能となり、より正確にTCSの効果を検証することが可能となる。

## 2. 実験方法

### 2.1 レーザーテラヘルツ放射顕微鏡/分光(LTEM/LTES)

我々はこれまで、超短パルスレーザーにより励起した試料から放射されるテラヘルツ(THz)波の波形を計測・イメージングするLTEM/LTESを開発し、様々な材料やデバイスの表面・界面における分極やキャリアのダイナミクスを計測してきた<sup>[5-8]</sup>。Fig.2はLTEM/LTESシステムの概略図である。パルス幅が約100fs程度の超短パルスレーザーを試料表面に照射する。この時に流れるパルス電流および高速な分極変化を放射源とするTHz波の電界 $E_{THz}$ は、 $E_{THz} \propto \partial J / \partial t + \partial^2 P / \partial t^2$ (式(1))と近似することが出来る( $J$ :電流,  $P$ :分極)。つまり、放射されるパルスTHz波は瞬間的な光電流を反映しているため、サブピコ秒オーダーのダイナミックな電荷の挙動の時空間計測が可能である。

今回、励起光源としてTiサファイアフ

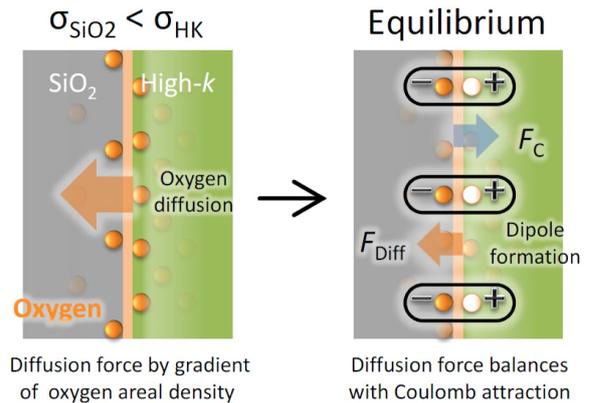


図1 酸素拡散による界面分極メカニズム

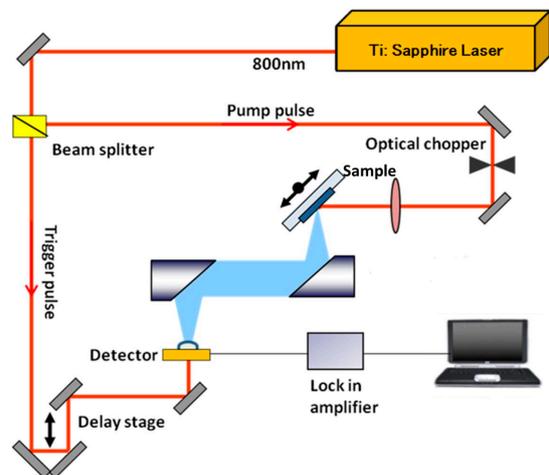


Fig.2 Schematic diagram of LTEM/LTES.

フェムト秒レーザー(波長 400nm、パルス幅約 100fs 繰り返し周波数 80MHz)を用い、THz 波検出にはスパイラル型の低温成長 GaAs 光伝道アンテナを用いた。Si 基板表面にレーザーを入射させた場合は、Fig.3 に示すように、光励起されたキャリアが界面のバンド曲がりに起因する電場によって駆動される光電流が主な THz 波の放射源となるため、THz 波の波形を計測することでバンドの曲がりの大きさと方向非接触で評価可能である。また、この手法ではレーザー照射部分の局所的な分極を評価できるため、レーザーをスキャンすることにより、試料表面の分極の大きさ・方向のベクトルマッピングが可能である。

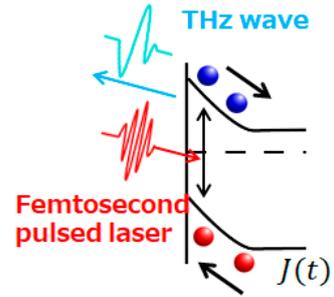


Fig.3 Conceptual illustration of the principle of THz wave generation from the surface of a semiconductor.

## 2.2 三色超構造(TCS)の構造および作製法

Fig.4 は、2 種類の非晶質な High-k 膜を用いて作製した TCS 構造である SiO<sub>2</sub>/High-k<sub>2</sub>/High-k<sub>1</sub>/SiO<sub>2</sub>/p 型(p-) Si (100) 基板の製造プロセスの模式図である。まず、フッ酸エッチングにより Si 表面の自然酸化膜を除去し H 終端した p-Si (100) 基板の上に、パルスレーザー堆積法(PLD)により、超高真空条件下(<10<sup>-6</sup>Pa)、室温で SiO<sub>2</sub> および 2 種類の High-k 層を直接堆積させた。その後、大気中で 600℃、1 時間アニールを行った。この構造では、1 つ基板上に酸化膜の積層数の異なる構造を作成することができるため、試料間の膜厚等のばらつきをほぼ無視できる。

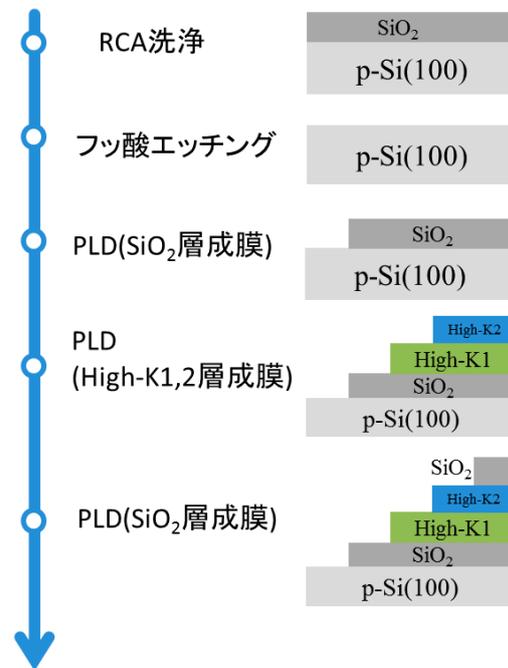


Fig.4 Diagram of the TCS fabrication process.

Fig.5 は本研究で使用した 2 種類の TCS 試料である。試料 1 は SiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si (100) 基板の順序で積層されており、試料 2 は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si (100) 基板の順番になっている。SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜厚はそれぞれ 2 nm である。薄膜を積層する際にマスクを少しずつずらして積層することにより、一つの基板上に①~④の 4 つのテラス部分が存在する試料を作製した。このテラス部分から放射される THz 波の波形を

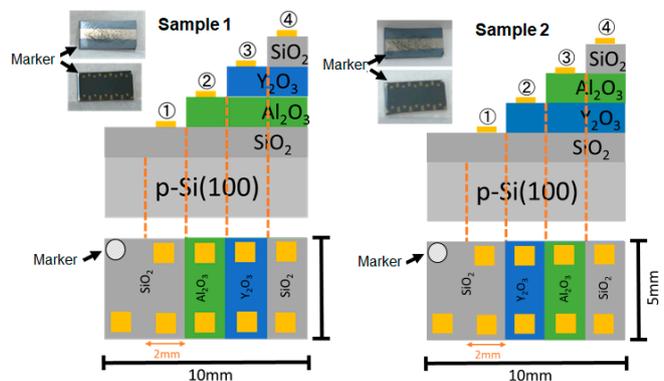


Fig.5 Schematic diagram of the two types of TCS used in the experiment

計測することにより、それぞれの High-k 膜が Si 表面における分極に与える影響を、検証した。

### 3. 結果と考察

Fig.6 は試料 1 を LTEM/LTES を用いて測定した際に、下のマッピング図の×印の場所で得られた THz 放射波形および波形と、波形のグラフの点線の位置(約 11ps)にあるピーク振幅をマッピングした結果である。ピークはすべて下向き(マイナス)になっており、またその振幅は領域①～④で明瞭な変化がみられる。また、それぞれの領域でのピーク振幅の大きさは④>③≒①>②の順番になっている。この下向きの大きなピークを持つ波形は、p-Si 基板表面(SiO<sub>2</sub>/p-Si 基板界面)で Si のバンドが上向きに曲がっていることを示している。

今回作製した試料を構成する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> の酸素面密度をそれぞれ  $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $\sigma_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  および  $\sigma_{\text{SiO}_2}$  とすると、 $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} > \sigma_{\text{SiO}_2} > \sigma_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  である。この場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/

SiO<sub>2</sub> 界面で酸素イオンは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層から SiO<sub>2</sub> 層へと拡散する。そのため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層には正の電荷を帯びた酸素欠陥が生じ、SiO<sub>2</sub> 層に負の電荷をもつ酸素イオンが移動するので、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から SiO<sub>2</sub> の方向に電気双極子が形成される。この電気双極子によって形成される分極電場は Si 表面のバンドを上向きに押し上げる働きをする。実際、Fig.6 において、SiO<sub>2</sub>/p-Si の構造を持つ①領域から放射された THz 放射波形(赤線)と比較して、その上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を積層し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si 構造の②領域から放射された THz 放射波形(緑線)は、振幅の大きさが増加しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を積層した効果によりバンドが大きく上向きに曲げられたためであると解釈できる。しかしながら、次に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を積層すると THz 放射の振幅は大きく減少している。酸素面密度の差によるイオン拡散モデルでは、イオン結晶どうしの接合界面では酸素イオンだけでなく陽イオンも拡散するためマクロな分極はないとされているが、本実験では THz 放射振幅の大幅な減少が見られた。

次に、最表面に SiO<sub>2</sub> を積層した SiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si 構造を持つ④の領域から発生する THz 放射波形(ピンク線)を見ると、③領域の時よりも若干振幅が減少している。酸素面密度による拡散モデルでは、SiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造で  $\sigma_{\text{SiO}_2} > \sigma_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  であるので、酸素イオンは SiO<sub>2</sub> 層から Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層へ拡散し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層から SiO<sub>2</sub> 層の向きに双極子が形成される。この分極は Si 表面付近のバンドを押し上げる効果があるはずなので、THz 放射の振幅の

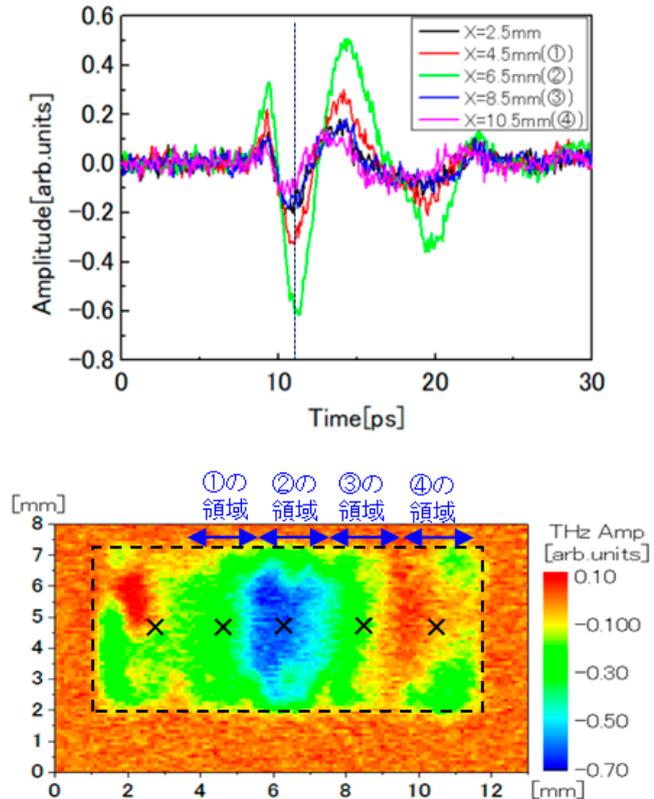


Fig.6 THz radiation waveforms and amplitude mapping diagram for Sample 1.

大きさは負の方向に増加するはずであるが、本実験では減少している。しかし、マッピング図から④の領域は測定した中心部分と周辺部分で、振幅の分布が見られ、周辺部分では負の方向に大きさが増加していることがわかる。試料の均一性に問題があると考えている。

次に、試料1から High- $k$  材料層の順番を入れ替え、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$  の構造を持つ試料2からの THz 放射波形とピーク強度のマッピングを行った結果を Fig.7 に示す。①の領域から放射される THz 波(赤線)と②領域から放射される THz 波(緑線)を比較すると、 $\text{SiO}_2$  層の上に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を積層することにより THz 波の振幅の大きさが減少していることがわかる。試料2では、試料1とは反対の分極方向を持つため、この結果は酸素面密度から予想される結果と矛盾しない。また、②と③の領域から放射される THz 波はほぼ同じ振幅であり、これも High- $k$  材料どうしでは分極が形成されないとする先行研究の結果と矛盾しない。しかしながら、④領域から発生する THz 波(ピンク線)も②および③領域から発生する THz 波と強度がほとんど変わらず、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  界面においても分極が形成されないという結果になった。試料1の場合と同様に、最後に積層した High- $k$  膜の界面はモデルからの予測から乖離した結果となった。この原因は不明であるが、試料の均一性など見直す必要があると考えている。

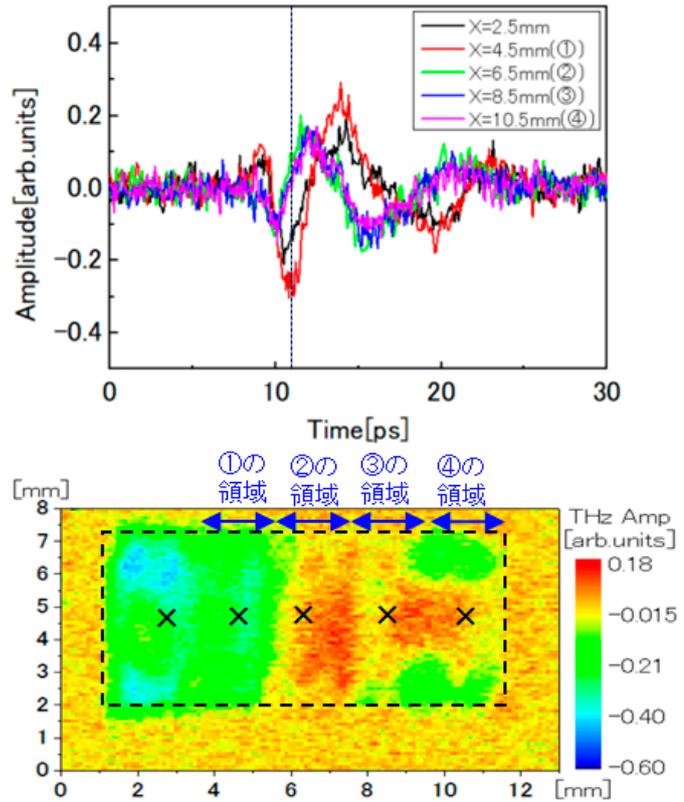


Fig.7 THz radiation waveforms and amplitude mapping diagram for Sample 2.

#### 4. 結論

本研究では、構造の異なる試料1と試料2のいずれの場合も、基板表面と近い1層目の High- $k$ / $\text{SiO}_2$  界面のバンド曲がりにあたえる影響は、酸素面密度モデルから予想される結果と一致すること LTEM/LTES 計測により明らかになった。しかしながら、最表面の  $\text{SiO}_2$ /High- $k$  接に関しては、試料1および試料2の両者において、酸素面密度から予想される結果と異なっていた。LTEM/LTES は原理的に Si 界面のバンド曲がりの効果を正確に反映していると我々は考えている。したがって、非晶質層を3層以上積層すると、おそらく酸素以外の元素の相互拡散の影響になどより、酸素面密度の違いによる分極が生成されるというモデルが適用できなくなっている可能性が高いと考えている。これが本質的な問題であるか、成膜手法の問題であるかは今の段階では結論を出すことはできない。今後、透過型電子顕微鏡などによるミクロな構造や元素分布の計測が必要である。

## 5. 謝辞

本研究は令和4年度の日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

## 6. 参考文献

- [1] K. Kita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 132902 (2009).
- [2] L. Lin *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 094502 (2011).
- [3] K. Shimura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04EB03 (2016).
- [4] Y. Hotta *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 012103 (2018).
- [5] F. Murakami *et al.*, APL Mater. **11**, 031102 (2023).
- [6] A. Mannan *et al.*, Adv. Opt. Mater. **9**, 2100258 (2021).
- [7] F. R. G. Bagsican *et al.*, Nano Lett. **20**, 3098 (2020).
- [8] Y. Sakai *et al.*, APL Photonics **2**, 041304 (2017).