

ウルツ鉱型強誘電体の分極反転機構モデルの構築に関する研究

長谷川, 浩太

<https://hdl.handle.net/2324/7182505>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 長谷川 浩太

Name

論 文 名 : ウルツ鉱型強誘電体の分極反転機構モデルの構築に関する研究

Title

区 分 : 甲

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

エレクトロニクスの発展において、新材料の果たす役割は大きい。特に、近年のマイクロエレクトロニクス、モバイルエレクトロニクスの発展において、圧電体や誘電体などの材料が果たした役割は大きく、MEMS 型の素子や強誘電体メモリー等のエレクトロニクス素子の高度化に寄与してきている。さらなる、エレクトロニクスの発展には、残された技術課題を解決するための新たな材料の開発・応用が求められる。そうした中、近年、ウルツ鉱型窒化アルミニウム(AIN)中の Al の一部を Sc で置換した $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{N}$ の薄膜結晶で自発分極が反転すること、すなわち、強誘電体としての特性を発現させられることが、実験的に見出された。これまで、強誘電性を示さないと考えられてきたウルツ鉱型結晶での強誘電性の実証は、物質科学において、大きな発見であり、これを契機に、新たな材料探索や素子応用に向けた研究開発が活発化している。これまでにエレクトロニクスに应用されてきた強誘電体物質の多くは、ペロブスカイト型構造やその類似の構造を持つ変位型強誘電体である。ペロブスカイト型強誘電体では配位多面体の内部に位置するカチオンがその自発分極方向にわずかに変位することによって分極反転が起こる。一方、ウルツ鉱型物質では、カチオンが、四面体四配位の配位多面体から離脱し、別の四面体四配位の配位多面体を構成することで分極反転が起こる。それによって、高い抗電界(E_c)や残留分極(P_r)、温度安定性といった従来の強誘電体にはない特徴を有している。そのため、ペロブスカイト型強誘電体で課題となっている温度安定性、欠陥由来による特性劣化、微細化による特性消失などの問題を克服する材料として期待されている。 $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{N}$ の強誘電性は、Sc 濃度 x に依存し、 $x=0$ となる無添加の AIN での強誘電性は報告されていない。Sc による置換が分極反転機構の中で果たす役割など、基礎的知見は明らかになっておらず、ウルツ鉱型強誘電体の素子応用に向けた開発指針を得るためには、強誘電性発現機構の解明は不可欠であり、さらに、欠陥や不純物の影響に関する知見の蓄積も重要である。そこで本研究では、 $(\text{Al,Sc})\text{N}$ の分極反転機構モデルの構築を第一の目的とした。さらに酸素不純物の効果に焦点を当て、物性への影響を詳細に検討した。

第 1 章では、本研究の背景と目的を示した。特に、これまでに報じられてきた研究・開発の結果を総括し、エレクトロニクスの発展に向けた新材料開発の必要性、その中でウルツ鉱型強誘電体がエレクトロニクス材料として注目されるに至る技術背景、また、ウルツ鉱型強誘電体の固体科学的な視点での特異性について述べた後、そうした背景を受けて行うべき研究・開発課題を議論し、本研究の目的を定義した。

第 2 章では、 $\text{SrTiO}_3(111)$ ウエファ上に $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{N}$ 薄膜($0 \leq x < 0.5$)を成長し、結晶構造と物性評価を行った結果を示す。成長条件によって $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{N}$ 結晶の配向性が変化することを見出すなどの成長条件の検討を進める過程で、これまでに実証されていなかった無添加の AIN で強誘電性が発現することを実証した。すなわち、ウルツ鉱型 $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{N}$ において添加物の有無は強誘電性の発現において必須では無く、 $x=0$ と、 $x>0$ での分極反転機構は、本質的に同じである可能性を示した。

第 3 章では、 $(\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x)\text{N}$ 強誘電体の分極反転における動的挙動の評価を行った結果を示す。第 2 章で実施した物性評価に比べて低い電界強度での強誘電性評価を行うことで、分極反転の進行速度を低下させ、その時間

分解測定を可能にする計測手段を提案した。すなわち、試料に比較的低いパルス電界を印加(Write 動作)して部分的な分極反転を誘起した後に、比較的高いパルス電界を印加して未反転だった領域が分極反転する際の反転電流を読み取る(Read 動作)を組み合わせることで、時間分解測定を実現した。この手法の導入により、第 2 章で、10 kHz での一般的な分極-電界ヒステリシス曲線の測定で見積もった E_c よりも遙かに低い電界で分極反転が完了する過程を観測した。さらに、短時間の低電圧パルスを印加し、顕著な分極反転が観測されていない状態でも、分極反転の前駆現象が既に起こっており、分極反転は、これまでに報告された E_c よりも、遙かに低い電圧で誘起できることを示した。

第 4 章では、 $(Al_{1-x}Sc_x)N$ 強誘電体の分極反転における原子スケールでの微視的挙動について、第一原理電子状態計算によって検討した結果を示す。ウルツ鉱型 AlN が、六方晶窒化ホウ素に類似した非極性相を経由して分極反転するモデルでは、遷移状態で AlN の引張強度をはるかに超える内部応力が発生することが明らかになった。また、分極方向に垂直な双晶境界(分極ドメイン壁)を有するモデルでは、ドメイン壁の移動のためのエネルギー障壁が非常に大きくなることが示された。一方、分極方向に平行な分極ドメイン壁を有する構造では、それらに比べてやや小さなエネルギー障壁を越えることで、ドメイン壁の移動(ドメインの成長)が可能であることが示唆された。

第 5 章では、動的な物性評価と第一原理計算の結果をもとに、現象論的な分極反転モデルの構築を行った結果を示す。一定の核形成確率下での二次元のドメイン成長を想定し、ドメイン成長を律速段階とする Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI)モデルの理論的な枠組みを活用して解析を行った。さらに、初期核形成密度や粒界の影響を模倣するためにモンテカルロシミュレーションによる分極反転過程のモデリングを行った。高電界下での $(Al,Sc)N$ の分極反転挙動は、分極方向に平行なドメイン壁の移動による二次元成長を仮定した KAI モデルと良い一致を示した。一方、低電界下での分極反転挙動は、KAI モデルから大きく逸脱していることが明らかとなった。粒界を取り入れたモンテカルロシミュレーションの結果、KAI モデルからの逸脱の理由は、試料中の $(Al,Sc)N$ の結晶子サイズが微少であることに由来する可能性が示唆された。また、Sc 添加の効果は、分極反転ドメインの核生成に対して大きく寄与している可能性が示唆された。

第 6 章では、蛍光 X 線分析、二次イオン質量分析、および光電子分光分析を駆使し、 $(Al,Sc)N$ に含まれる不純物酸素と強誘電性の関係を検討した結果を示す。まず、不純物酸素が取り込まれる際の結晶成長環境に依存して、そうした酸素の化学状態が異なることを明らかにした。さらに、その不純物酸素の化学状態が、強誘電性の発現、特に分極反転ドメインの生成・成長過程に対して、顕著な変化を与えることが示された。

第 7 章では、本研究で得られた結果を総括し、総合的な考察を行うと共に、ウルツ鉱型強誘電体の学理解明や素子応用などの展開における本研究の果たした役割を明確化すると共に、ウルツ鉱型強誘電体のさらなる深い理解や素子応用の展開に向けて、さらに検討すべき事項の指摘を行った。