

# 強誘電体チタン酸バリウムの電気分極に誘起されたバンド傾斜構造の観測

押目典宏

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター  
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

狩野 旬

岡山大学大学院自然科学研究科 〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

## 要旨

放射光を利用した角度分解硬 X 線光電子分光により、強誘電体薄膜のバンド傾斜構造を観察することに成功した。バンド傾斜構造は強誘電体の半導体物性として半世紀近く前から予想され、強誘電体トンネル接合デバイスのメカニズムとして説明されているが、測定手法が未確立であり実験的に検証されていなかった。硬 X 線領域の放射光と静電対物レンズを装備した光電子分光装置を用いて、強誘電体エピタキシャル薄膜の分極ドメイン一つの電子のエネルギー準位を深さ分解計測したところ、バンド傾斜構造が確認された。電場を印加して分極の向きを反転させると、このバンド傾斜構造もスイッチすることがわかった。

## 1. はじめに

本研究で著者らは、一般に絶縁体として扱われる強誘電体に傾斜したバンド構造という半導体の特徴を見出した。一見真新しい概念のように思える強誘電体の傾斜したバンド構造は、実はずいぶん前から予想されていたのだが<sup>1,2)</sup>、低キャリア濃度物質である強誘電体の電子構造を実験的に調べることも自体が難しく、サイズが  $\mu\text{m}$  オーダーをきることもある分極ドメインひとつの電子構造観察など到底なされなかった。そうした実験が、放射光を用いた光電子分光手法や強誘電体薄膜合成の飛躍的な技術向上のおかげでようやく可能となった。本稿では、角度分解硬 X 光電子分光 (AR-HAXPES: angle-resolved hard x-ray photoemission spectroscopy) を用いて観察した強誘電体薄膜の傾斜したバンド構造について紹介する<sup>3)</sup>。

### 1.1 電気分極とバンド構造

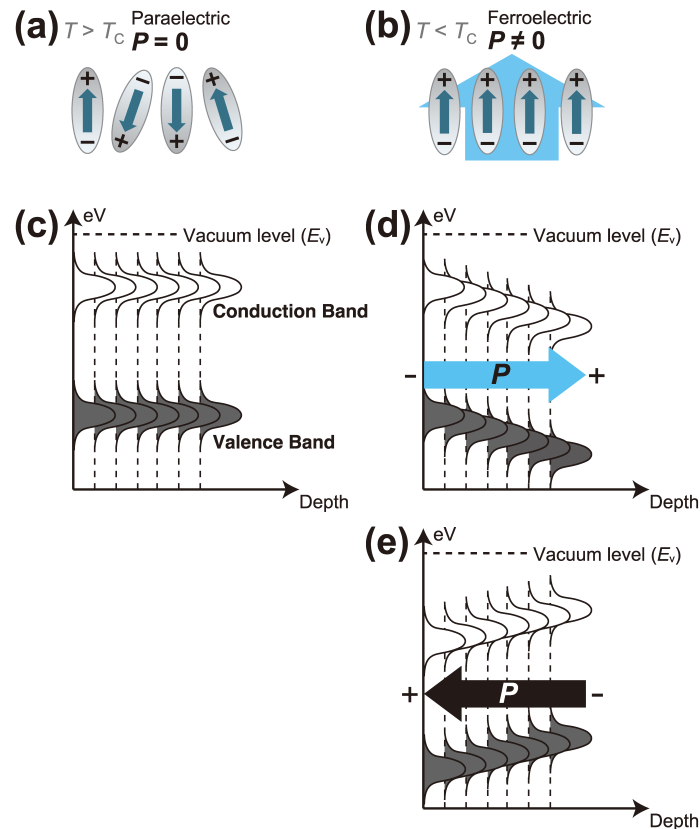
傾斜したバンド構造は、半導体物性であるバンド構造と、強誘電体の特徴である電気分極とが組み合わさって生じる物性として理解される。強誘電体は Curie 温度  $T_C$  以下で空間反転対称性の破れと共に電気分極を自発的に生じる。誘電体を微小な電気双極子の集まりと捉えると、電気分極は誘電体内部の電気双極子モーメントの足し合わせで表現される。常誘電相 ( $T > T_C$ )、強誘電相 ( $T < T_C$ ) における強誘電体結晶中の電気双極子モーメント (微視的分極) の模式図をそれぞれ **Figs. 1a, 1b** に示す<sup>\*1</sup>。常誘電相

( $T > T_C$ ) で微視的分極はランダムに配向し、巨視的分極  $P$  はゼロである (**Fig. 1a**)。温度  $T$  を下げていくと  $T = T_C$  で構造相転移が起きるとともに、微視的分極は双極子相互作用のため長距離秩序を発達させる。この相転移により強誘電相 ( $T < T_C$ ) では巨視的分極  $P$  が発生する (**Fig. 1b**)。

強誘電体には有機分子性のものや水素結合型など様々な種類があるが、ここでは強誘電体の代表的な物質群であるペロブスカイト型酸化物強誘電体に話題を絞る。 $ABO_3$  ペロブスカイト型酸化物強誘電体の場合、金属イオン (多くは  $d^0$  電子配置をもつ  $B$  サイトの遷移金属イオン) と  $O$  イオンの相対変位が電気分極の起源として理解されている。

常誘電相と強誘電相とでは、強誘電体の電子バンド構造はどう変わるか。常誘電相における伝導帯-価電子帯の電子状態密度の概略図を **Fig. 1c** に示す。この図は、強誘電体結晶表面を基準とした試料内部のある深さ位置における価電子のエネルギー準位を表している。試料内部に電場がないと仮定すると、エネルギー準位は一定であり深さに依存しない。一方、強誘電相では電気分極がつくる電場が結晶内部の電子バンドのエネルギーを変化させる (**Fig. 1d**)。分極配向が深さ軸と平行の場合を考える。結晶内部では電荷の中性が保たれ、結晶表面 (と反対側の表面) に正 (負) の束縛電荷がそれぞれ染み出しているとすれば、結晶内部の静電ポテンシャルは線形に傾斜していることになる。強誘電体結晶中の電子はこのポテンシャルを感じるため、電子のエネルギー準位は分極配向軸方向の深さ位置に従ってシフトするはずである。このような強誘電体で生じると予想される電子のエネルギー準位の振る舞いを「バンド傾斜」と呼ぶことにする。

\*1 ペロブスカイト型酸化物強誘電体は変位型として説明されることが多いが、ここでは秩序-無秩序型を模式している。



**Fig. 1** Schematic picture of an electric dipole moment in Ferroelectrics: at (a)  $T > T_c$ , and (b)  $T < T_c$ . Schematic electronic band structure with horizontal axis along polarization orientation: for (c)  $P = 0$ , (d)  $P \neq 0$ , and (e)  $P$  in the opposite direction to the case of (d).

さらに外から電場を印加し、電気分極を反転させてみる。すると分極が作る電場も向きを $180^\circ$ 変えるので、バンド傾斜の勾配もスイッチするはずである (Fig. 1e)。片側のバンド傾斜 (Fig. 1d) のみであれば、例えば GaAs や Si の *pn* 接合など極性のある半導体で実現できる。しかしながら、バンド傾斜のスイッチング (Figs. 1d, 1e 両方) が可能なのは極性を外場で反転できる強誘電体だけである。したがって強誘電体は、結晶性物質としては稀有な両極性半導体と定義できる。

この両極性のバンド傾斜の描像が、強誘電体トンネル接合 (FTJ) における電子伝導の整流メカニズムとして採用されている<sup>4)</sup>。FTJ は、強誘電体薄膜を金属で挟み込んだ金属 (M)-強誘電体 (FE)-M 接合構造をもち、分極反転によりバンド傾斜の勾配の向きを切り替えると、M-FE-M 接合部でトンネル電気抵抗 (TER) 効果が得られる<sup>5)</sup>。さらに積層構造を M-FE-高濃度ドーパ半導体 (hS) へと改良することで、磁気抵抗素子に匹敵する $10^4$  倍もの巨大な TER 効果が達成されている<sup>6,7)</sup>。強誘電体ランダムアクセスメモリ (FeRAM) は、外部電場によって制御される電気分極の向きをブール代数の 1 と 0 にそれぞれ割り当てた不揮発性ランダムアクセスメモリであるが、FTJ を用いた FeRAM は 1, 0 の読出しを TER 効果の検出で行

なうので原理的に非破壊読出しであり、その動作速度は破壊読出しである従来方式よりもはるかに速い\*2。さらに FTJ の抵抗動作が電氣的に制御可能なことから、人工神経ネットワークの記憶機能素子として利用する研究が進められている<sup>10)</sup>。このように FTJ は先進的電子デバイスで利用されるヘテロ構造の一候補として有望視されており、その性能はバンドエンジニアリングを進めていくことでさらなる向上が見込まれる<sup>9)</sup>。

前述のとおり強誘電体のバンド傾斜構造は稀有な物性であり、これを動作原理とした電子デバイスの実用化も期待されているが、それにも関わらず、これまで実験的に検証されていなかった。著者らは Fig. 1 で図示したような、深さ方向に分解能をもたせて原子軌道のエネルギー準位を実験的に観察する、バンド傾斜構造の実証実験を試みた。

\*2 従来型では束縛電荷の情報が読み込み動作によって破壊されるため、読み込みのたびに再書き込み動作を行なうか、トランジスタとキャパシタを2倍用意して情報を保持するか、つまり速さと集積度がパーターとなっている<sup>8)</sup>。なお、FTJ型 FeRAM の書き込み速度は最新の報告で 6 ns であり<sup>9)</sup>、従来型 FeRAM の 10 ns 程度と比べ高速化が進んでいる。

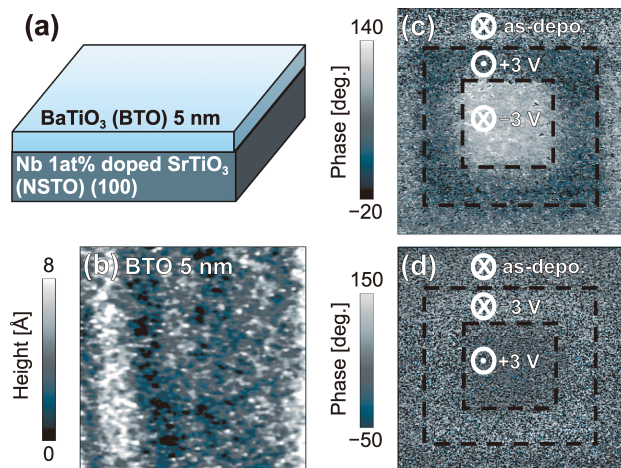
## 2. 実験方法：AR-HAXPES

バンド傾斜構造実証のために、単一の分極ドメイン構造をもつ強誘電体エピタキシャル薄膜を用意し、広角対物レンズを装備したAR-HAXPES装置による深さ分解光電子分光を試みた。

### 2.1 エピタキシャル薄膜と分極配向

本研究で用いる強誘電体試料に求められる条件は、(1) 強誘電体の表面から反対側までの原子軌道のエネルギー準位が得られること、(2) 一様な電気分極が深さ分解方向に配向していること、である。後述のAR-HAXPESの実験条件が絡んでくるが、つまるところ強誘電体試料は、(イ) 数nm-数10nmオーダーの厚さをもつ薄膜形状であること、(ロ) 電気分極が薄膜面直方向を向き、100 $\mu\text{m}$ 程度以上のサイズをもつドメインを形成すること、が求められている。加えて、成膜用基板として不純物半導体や金属を用いることでチャージアップを防ぐ工夫も重要となる。

我々はFig. 2aに示すように、代表的な酸化物強誘電体であるBaTiO<sub>3</sub> (BTO) をn型酸化物半導体Nb1.0at%:SrTiO<sub>3</sub> (NSTO) 単結晶(100)面上にパルスレーザー堆積法を用いて成膜し用いた。BTO, NSTOともにペロブスカイト型構造をもち、かつa軸の格子ミスマッチが2%程度と小さいため、成膜条件を整えたBTOはNSTO上にエピタキシャル成長する。一般的に結晶のサイズが小さいほど長距離秩序は失われるので電気分極は小さくなるが\*3、わずかな格子ミスマッチが生じるように強誘電体を



**Fig. 2** (a) Schematic picture of BTO film on NSTO (100) substrate. (b) Topographic image of the BTO epitaxial film. Piezoresponse phase images of BTO epitaxial film: (c) +3 V ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  area) and -3 V ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  area); (d) reverse bias voltage for (c) writing treatments with a measured area of  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . Light and dark regions represents negative and positive polarization directions, respectively.

\*3 BTOの強誘電性は結晶サイズ20 nm程度で消失する。

成膜すると面内方向に生じた歪が強誘電体の異方性をエンハンスし、厚さ数nmの極薄膜でさえ電気分極を保持できる場合がある。今回成膜したBTO/NSTOも例外ではなく、薄膜のa-b面内に生じた圧縮歪が、厚さ5, 15 nmのBTO薄膜の電気分極を安定化させた。同時に平均粗さがわずか0.2 nmの非常に平滑な表面をもつBTO薄膜が得られていることが原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscopy) 像からわかる (Fig. 2b)。さらにAFMを用いてBTO表面に分極反転電圧を書き込み、圧電応答を位相コントラストで表した圧電応答顕微鏡 (PFM: piezoresponse force microscopy) 像をFigs. 2c, 2dに示す。Fig. 2cでは $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の領域に+3 V, その中心の $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の領域に-3 V, Fig. 2dではFig. 2cと逆符号の電圧を同じ面積に書き込んだ。成膜直後 (as-depo.), 電圧印加時それぞれの圧電応答の位相コントラストから、このBTO薄膜の電気分極は基板方向へ選択的に配向していることがわかる。なお、バルク体のBTOは90°ドメインを持つが、SrTiO<sub>3</sub> (STO) (100)上のBTO薄膜は正方晶性が増強され、薄膜面直方向の180°ドメインしか持たないことが知られている<sup>11)</sup>。つまり、このBTO薄膜の電気分極は面内方向成分を持たず、NSTO基板方向へ単一配向していると言える。PFM観察は $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ の領域で行ったが、as-depo.領域の位相の平坦さから、ドメインサイズは十分に大きく、AR-HAXPESで単一ドメイン領域を観察できると判断した。

### 2.2 AR-HAXPES 装置

試料内部の正確な原子のエネルギー準位を計測したい場合、硬X線光電子分光法は最も適した手法のひとつである。X線を物質に入射すると外部光電効果が生じ、物質の化学状態、結合状態に応じた運動エネルギーをもつ光電子が飛び出してくる。光電子の運動エネルギー $E_k$ は、物質内電子の結合エネルギー $E_b$ と仕事関数 $\phi$ 、入射光エネルギー $h\nu$ を用いて $E_k = h\nu - E_b - \phi$ の関係で表される。電子分光器で光電子信号強度のエネルギー分布 (光電子スペクトル) を計測すれば $E_k$ がわかり、加えて $\phi$ を計測すれば $E_b$ もわかる。 $E_b$ はフェルミ準位を基準とした原子のエネルギー準位に他ならない。

光電子脱出深さは、光電子の非弾性平均自由行程 (IMFP: inelastic mean free path) と放出角度で決まるので、光電子スペクトルを放出角度ごとに計測すれば、試料深さ方向に原子のエネルギー準位がどのように変動するかがわかる。一般的に角度分解光電子分光は、試料と電子分光器との角度を幾何学的に変える手法がとられるが、電気分極の配向軸が薄膜垂直方向でありその形成領域を調べるとい本研究の性質上、実験における幾何学的変化は最小限に抑えたい。そこで、高輝度かつ $\mu\text{m}$ サイズ集光可能な放射光と、放出光電子を広角度で補足できる静電対物レンズを備えた光電子分光装置を用いることを考えた。

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 BL47XU ビームラインに設置の AR-HAXPES 装置<sup>12)</sup>を用いて実験を行った。厚さ数 nm-数10 nm 程度の BTO 薄膜を試料として用いる場合、イオン化断面積と光電子脱出深さから推定される適切な入射光エネルギーは 8 keV 程度である。本研究ではアンジュレーターから順番に Si(111)二結晶分光器と Si チャンネルカット結晶444反射を使用することで  $h\nu = 7.94$  keV の入射光エネルギーと 38 meV のエネルギー幅が得られた。X 線ビームは、サンプル表面の  $30 \times 40 \mu\text{m}^2$ 、または K-B 集光ミラーを用いて  $1 \times 5 \mu\text{m}^2$  (分極反転を伴う実験のみ) の領域に集光させた。このように集光、単色化がなされた X 線ビームを薄膜試料に照射し、放出光電子を検出する。

BL47XU の AR-HAXPES 装置は、X 線照射により放出された光電子を広角対物レンズで捕捉、収斂し、半球型電子分光器 (R-4000, VG-Scienta Co.) へ取り込む仕組みをもっている (Fig. 3 を参照)。広角対物レンズからの光電子信号を電子分光器にて 2 次元検出することで、角度分解された光電子スペクトルを取得することができる。大きさ  $\lambda$  の IMFP をもつ光電子が平坦な試料表面から  $\theta_{\text{EA}}$  の放出角度で運動する場合、IMFP の深さ方向成分は  $\lambda \sin \theta_{\text{EA}}$  である<sup>\*4</sup>。浅い放出角度の光電子は試料表面付近

からのみ脱出でき、放出角度を高角にすればするほど深部領域からの光電子強度が高くなる。角度分解能  $1.32^\circ$  をもつ対物レンズの受容角は  $\pm 32^\circ$  と広く、固定光学システムでのワンショット測定であっても薄膜試料の表から裏まで精密なエネルギー準位観察が可能である<sup>\*5</sup>。対物レンズがない場合、つまり従来の AR-HAXPES 装置では入射ビーム-試料間の角度を機械的に調整しながら 10 数回程度の計測が必要となり、 $\mu\text{m}$  スケールでの正確なビームの位置決めや高精度の角度分解は困難であろう。

### 2.3 AR-HAXPES スペクトル

まず、電気分極をもたない (非強誘電性) 物質について AR-HAXPES の予備実験を行った。BTO と同様の手法で NSTO(100)上に成長させた常誘電体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ALO) 薄膜の O-1s 軌道の AR-HAXPES スペクトルを Fig. 3 の挿入図に示す。ここでは ALO/NSTO について、放出角度が  $5^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $65^\circ$  のときの O-1s 軌道のスペクトルを示す。光電子脱出深さは  $5^\circ$  が最も浅く、 $35^\circ$ ,  $65^\circ$  と高角に向かうにつれ深部領域からの光電子信号が強くなる。各スペクトルはそれぞれ 2 つのピークを持ち、その強度比は放出角度に応じて順番に変わっていく。これらピークについて次のようにフィットを行った：(1) バックグラウン

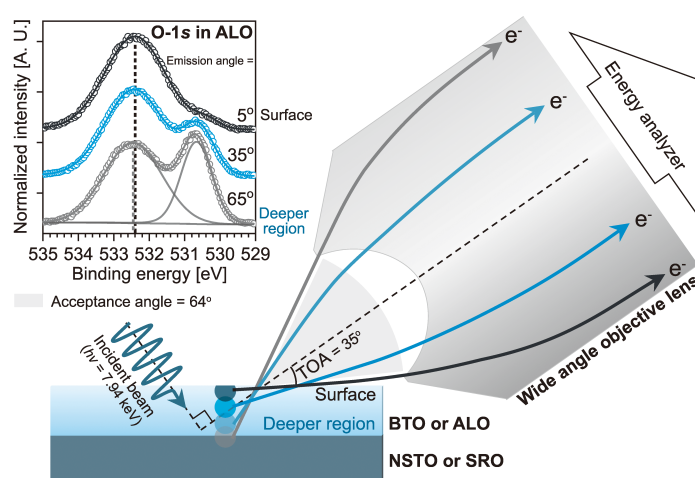


Fig. 3 Schematic picture of an AR-HAXPES apparatus with wide-angle objective lens for thin-film sample. The AR-HAXPES apparatus is fixed at  $90^\circ$  to the incident beam. The objective lens has a  $64^\circ$  acceptance angle. Take-off angle (TOA) which defined as the angle between the objective lens and sample's surface, was determined to be  $35^\circ$ . The emission angle of photoelectrons increases with increasing escape depth from the sample. The inset shows AR-HAXPES spectra of O-1s in ALO. The probing depth of photoemission increases with the emission angle being higher.

\*4 一般的な角度分解光電子分光の研究とは異なり本稿では、放出角度  $\theta_{\text{EA}}$  は薄膜表面を基準としている。

\*5 放出角度を考慮した IMFP は前述のとおり  $\lambda \sin \theta_{\text{EA}}$  で決まり、IMFP の長さ  $\lambda$  は光電子の  $E_k$  と物質の密度に依存する。TPP-2M 式<sup>13)</sup>を用い、物質を BTO、入射 X 線のエネルギーを  $h\nu = 7.94$  keV としたときの Ti- $2p_{3/2}$ 、O-1s、Ba- $3d_{5/2}$  の IMFP は 9-10 nm の範囲に収まる。検出される光電子信号の強度は、IMFP を  $\lambda$ 、有効な検出深さを  $d_p$  として  $\exp(-d_p/\lambda)$  で表される。信号強度は  $d_p \sim \lambda$  で 37% 程度、 $d_p \sim 2\lambda$  で 14% 程度、 $d_p \sim 3\lambda$  で 5% を切る。BL47XU では有効な検出深さは経験的に  $d_p \sim 2\lambda$  程度と推定される。 $d_p \sim 2\lambda$ ,  $\lambda = 9$  nm,  $\theta_{\text{EA}} = 65^\circ$  のとき  $\lambda \sin \theta_{\text{EA}} \sim 16$  nm 程度であり、5, 15 nm 薄膜ともに表面から基板との界面まで光電子スペクトルを計測することができる。厳密には放出角度が高角側のスペクトルには低角側の光電子信号も畳み込まれているため、実験で観察されるエネルギー準位のシフトは実際のそれよりわずかに抑制される。検出深さを考慮すると、この抑制の影響は比較的厚い 15 nm 試料で顕著と推測される。

ドを Shirley 法で差し引く (2) Voigt 関数を用いてピークをフィットする (3) 半値全幅の中心を原子軌道のエネルギーとして決定する。上記手法を適用すると、ALO/NSTO の 2 つの O-1s ピークはそれぞれ 532.5, 530.6 eV の結合エネルギーをもつことがわかった。つまり放出角度が低角側 (表面側) ではほとんど 532.5 eV のピークのみが見え, 高角側 (試料深部) ほど 530.6 eV のピーク強度が相対的に高くなった。532.5 eV と 530.6 eV のピークはそれぞれ ALO と NSTO であり, AR-HAXPES スペクトルからそれぞれ同定することができた。このように AR-HAXPES を用いると, 試料表面から深部領域まで数 nm にわたりその電子状態を深さごとに分解して観察することが可能である。なお, ALO, NSTO 共に O-1s 準位の結合エネルギーは放出角度によらずほぼ一定であり, NSTO 上の ALO が圧電応答を示さないことと併せて, ALO/NSTO について電気分極効果はないものと判断した。

### 3. バンド傾斜構造

#### 3.1 強誘電体の AR-HAXPES スペクトル

固体のもつ電子の占有準位は大きく分けて価電子帯, 内殻準位の 2 種類があるが, 本研究では, 以下の理由から両方のデータを取得し議論をすすめる。価電子帯の観察は以下の理由から不可欠といえる: BTO の電気分極形成メカニズムが Ti-O 共有結合と関連していること<sup>14)</sup>, FTJ の機能が価電子帯を想定していること。一方で, 内殻準位は高強度かつピーク幅が狭いという特徴がエネルギー準位を精確に計測するのに向いている。BTO を構成する各元素について光イオン化断面積の大きい原子軌道は, Ti-2 $p_{3/2}$ , O-1s, Ba-3 $d_{5/2}$  であり, 実際に光電子強度が高い。本研究では価電子帯に加え, BTO を構成する各元素について光イオン化断面積の大きい原子軌道から Ti-2 $p_{3/2}$ , O-1s, Ba-3 $d_{5/2}$  を選び, AR-HAXPES による観察対象とした。

厚さ 5 nm の BTO における Ti-2 $p_{3/2}$  の AR-HAXPES スペクトルを Fig. 4a に示す。放出角度が高い方向, つまり光電子脱出深さが増すと, Ti-2 $p_{3/2}$  ピークはより高結合エネルギー側へとシフトした。価電子帯の結合エネルギーは, 定性的には Ti-2 $p_{3/2}$  のそれと同様の角度依存性を示す (Fig. 4b)。BTO の価電子帯は 3 つの電子状態で構成されており, それらは 1 つの非共有結合性軌道 (状態 A: 混成のない O-2 $p$ ) と, 2 つの共有結合状態 (状態 B, C: ともに O-2 $p$ -Ti-3 $d$  混成) である<sup>15)</sup>。こうした強誘電体の内殻準位および価電子帯における系統的なエネルギー準位のシフトは, ワンショット型 AR-HAXPES を用いることで初めて観察された\*6。

#### 3.2 分極とエネルギーシフトの相関

試料深さに対するエネルギー準位の変動を定量的に議論するために, 2.3 節で述べたフィットを放出角度 5°-65° の各スペクトルに適用し, 放出角度ごとの結合エネルギーを

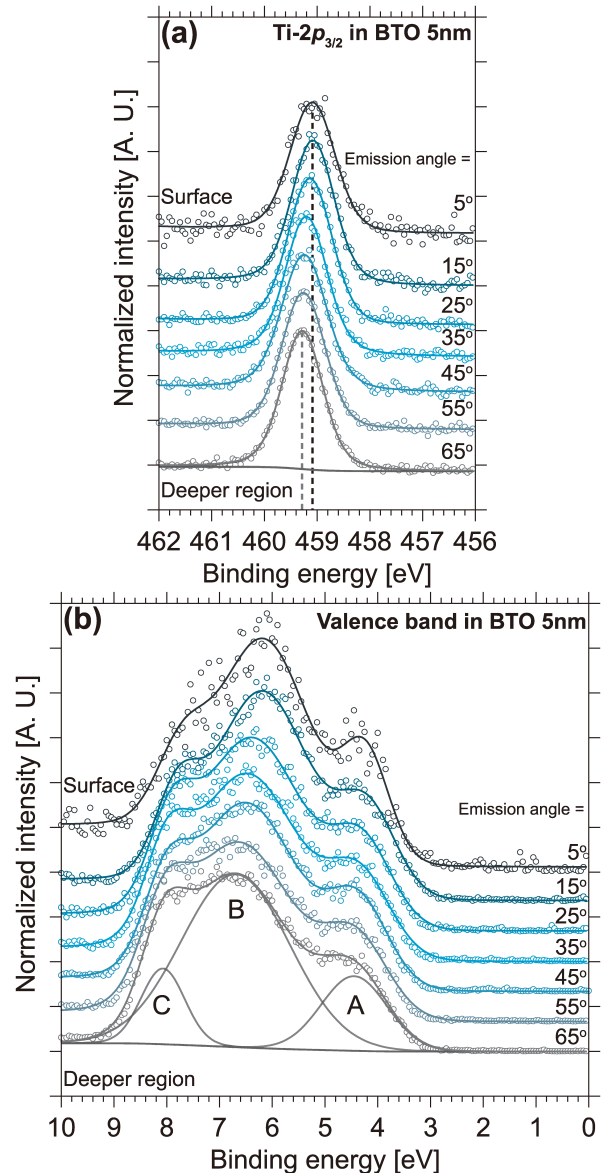


Fig. 4 AR-HAXPES spectra of 5 nm-thick BTO observed at each emission angle: (a) Ti-2 $p_{3/2}$  and (b) valence band.

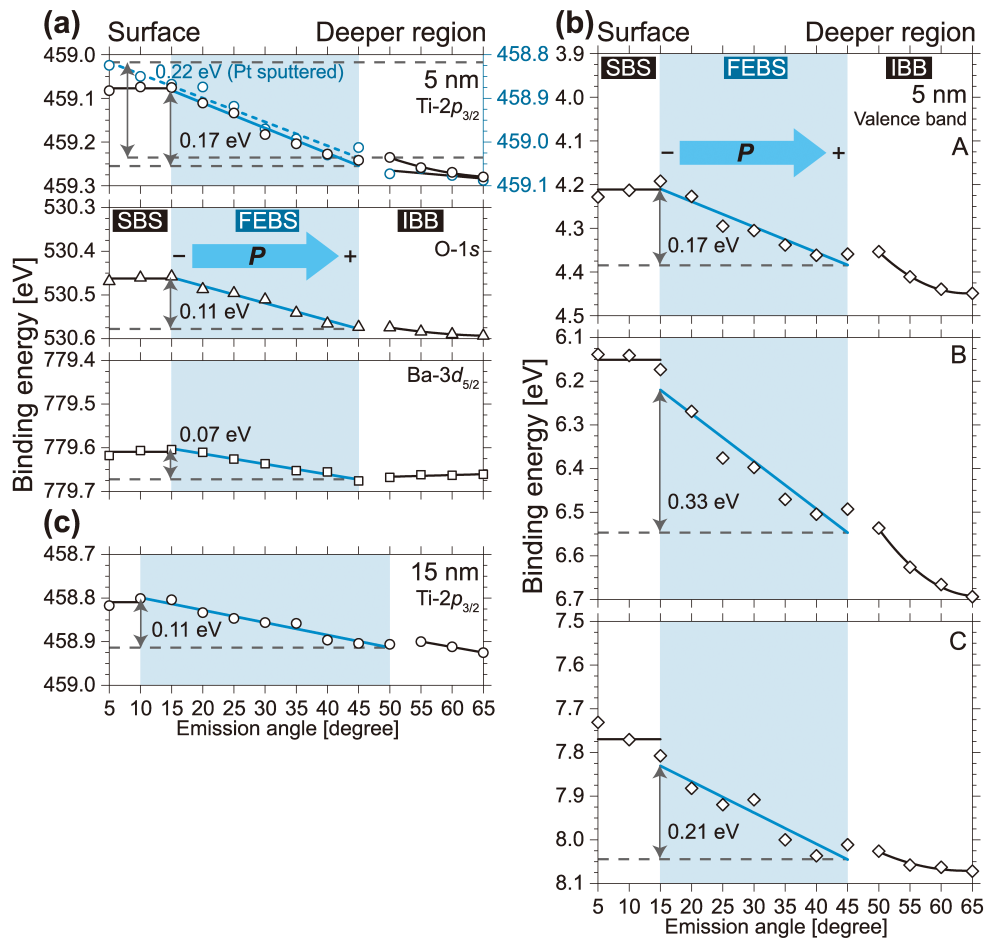
\*6 本研究の実験データでは, 外因性の帯電現象 (チャージアップ) は確認されなかった。チャージアップは低キャリア濃度物質においてしばしば起こる。試料表面に生じた空間電荷の電場によって光電子のエネルギー分布が広がり, 光電子検出深さの減少 (ここでは放出角度が低角の方) とともにピーク幅の増加したスペクトルプロファイルが現れる。ピーク幅の広がりは Voigt 関数の Gaussian 幅の増加で確認されるが, しかしながら本研究で Gaussian 幅は放出角度に対してほとんど一定であり, 光電子の運動エネルギーの分布は確認されなかった。したがって本研究では試料のチャージアップは生じていないと結論づけた。なお, 光子のフラックス密度は  $2.3 \times 10^{16}$  photons/(cm<sup>2</sup> s)<sup>12)</sup> と十分に低く, 表面光起電力の影響を回避できる。

調べた。BTOの内殻電子 (Fig. 5a: Ti-2 $p_{3/2}$ , O-1s, Ba-3 $d_{5/2}$ ), 価電子帯 (Fig. 5b: Fig. 4bに示した状態 A, B, C) のエネルギー準位の光電子放出角度依存性が示すように, 厚さ 5 nm の BTO については (Pt で被覆した場合を除き), すべての原子軌道で 15° と 45° の放出角度にて屈曲点が見られ, 15°-45° の範囲では試料深さが増すにつれてエネルギー準位が高結合エネルギー側へシフトした。このエネルギー準位の振る舞いは NSTO 基板方向に分極配向した場合に予想されるバンド傾斜の挙動 (Fig. 1d) を示しており, また, PFM 像で確認された BTO の分極向き (Figs. 2c, 2d) と矛盾しない。

分極配向に対応したこのエネルギー準位のシフトが, 電気分極によって誘起されたバンド傾斜構造 (FEBS: ferroelectric band skewing) だと仮定しておく。この仮定を検証するために, FEBS におけるエネルギー準位のシフト量と試料膜厚との関係について調べた。厚さ 5, 15 nm の BTO の FEBS 領域について, Ti-2 $p_{3/2}$  準位はそれぞれ 0.17 および 0.11 eV のシフト量を示した (Figs. 5a, 5c を参照)。BTO 薄膜の残留分極  $P_r$  の値は, 膜厚 5, 15 nm に

対しそれぞれ 12, 26  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  と報告されている<sup>16)</sup>。FEBS でのシフト量 (分極配向軸方向の静電ポテンシャル変化に相当) を  $V$  [eV], 電気分極をなす束縛電荷を  $q$  [C], 束縛電荷対の距離を  $r$  [m] とすると,  $V/(q/r) = \text{const.}$  が成り立つ。分極  $P_r$  [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ] と入射 X 線フットプリント  $30 \times 40 \mu\text{m}^2$  との積を  $q$ , 膜厚を  $r$  として計算した  $V/(q/r)$  は, 5 nm 厚の場合 5.9 であるのに対し, 15 nm 厚の場合 5.3 とよく一致している。よって, 試料内部 (ここでは光電子放出角度 15°-45°) でのエネルギー準位のこの振る舞いは FEBS であると結論づけられる。

試料表面 (放出角度 5°-15° に対応) では, エネルギー準位のシフトは抑制された。この挙動は, エピタキシャル歪によって維持されている薄膜の電気分極が, 表面緩和によって減少したことを意味している。表面での電気分極減少は平坦に近いバンド傾斜 (SBS: surface band skewing) として現れる。上部電極で BTO を被覆すると, 表面の分極が十分に遮蔽されるので電気分極由来のバンド傾斜が回復する。厚さ 5 nm 程度の Pt をスパッタリングした BTO では, 表面 (5°-15°) で SBS が消失し, 代わりに FEBS



**Fig. 5** Depth dependence of binding energies: of (a) Ti-2 $p_{3/2}$ , O-1s, Ba-3 $d_{5/2}$  levels, and (b) valence band in 5 nm-thick BTO; (c) Ti-2 $p_{3/2}$  level in 15 nm-thick one. Plots represent the peak energy of AR-HAXPES spectra at each emission angle. Solid and dashed lines were obtained by a linear function fit. Thin arrows show the energy shift in FEBS; Thick arrows represent the inherent direction of electric polarization.

様の傾斜が観察された (Fig. 5a の破線フィットを参照のこと)。BTO 薄膜と NSTO 基板との界面は、放出角度 $45^\circ$ と $50^\circ$ との間の変曲点から決定した。放出角度 $45^\circ$ – $65^\circ$ に対応する BTO の深部領域では、エネルギー準位は曲線的な変動を示した。これは格子ミスマッチが引き起こす、界面の強い歪に起因するバンド曲がり (IBB: interfacial band bending) と推測される。価電子帯についても、FEBS, SBS, IBB のエネルギー準位の振る舞いは、定性的には内殻準位と同様であった。

### 3.3 FEBS と Born 有効電荷の関係

AR-HAXPES で観察された深さ分解エネルギー準位のうち、強誘電性の、つまり自発的電気分極により生じたバンド傾斜構造が FEBS である。その概観は、1.1 節で仮定した占有単位のバンド傾斜構造と一致するが、以下に詳述するように、エネルギー準位のシフト量は原子軌道によって異なっている。Ti- $2p_{3/2}$ 、O- $1s$ 、および Ba- $3d_{5/2}$  のエネルギー準位のシフト量は、それぞれ 0.17, 0.11, 0.07 eV であった (Fig. 5a を参照のこと)。このように FEBS から見積もった各イオンの内殻準位のシフト量は大きい順に Ti, O, Ba であるが、この大小関係は各原子の Born 有効電荷と相関する。Born の有効電荷  $Z_j^*$  は、イオン変位  $\Delta u_j$  ( $j = \text{Ba, Ti, O}$ ) によって生じる分極の変化  $\Delta P$  を用いて  $\Delta P = (1/\Omega) \sum_j Z_j^* e \Delta u_j$  と表される ( $\Omega$  は体積,  $e$  は電気素量である)。各イオンの Born 有効電荷  $Z_j^*$  と形式電荷との比率は、それぞれ  $Z_{\text{Ba}}^*/(+4) = 1.81$ ,  $Z_{\text{O}}^*/(-2) = 1.67$ ,  $Z_{\text{Ti}}^*/(+2) = 1.39$  であり、大小関係が内殻準位のシフト量のそれと対応することがわかる。比率  $Z_j^*/Z_j$  が 1 から乖離するに従い巨視的な分極での電子分極の寄与が大きくなるので、BTO では Ti イオンと O イオンが大きな電子分極をもつことがわかる<sup>\*7</sup>。この事実を格子振動の観点から考察する。BTO のソフトフォノンモードは、Ti イオンと O 八面体の振動であり、Slater モードと呼ばれる<sup>18)</sup>。Slater モードのソフト化は Ti イオンと O 八面体の自発変位による構造相転移とともに電気分極を形成させる。その一方で Ba イオンの変位は Slater モードに寄与しない。このことは、Ti とその周りに 6 配位する O とが共有結合を形成すること、この  $\text{TiO}_6$  に対して Ba がイオン性をもつことに対応する<sup>14)</sup>。このように FEBS における内殻準位のエネルギーシフトの大小は各原子の結合性を反映しているといえる。上記考察の何よりの裏付けが価電子帯の振る舞いである。O- $2p$ -Ti- $3d$  混成による電子状態 B および C は、非共有結合性の O- $2p$  軌道である状態 A と比べてはるかに大きなエネルギーシフトを示した (Fig. 5b)。以上の実験結果と考察から、ソフトフォノンモードを構成する

原子に由来するエネルギー準位は大きなシフトを示し、共有結合状態でそれは顕著であると結論付けられる。この研究結果から得られる知見は、これまでイオン変位や共有結合性といった構造物性から評価されてきた電気分極のその起源が、バンド傾斜構造から電子論的に理解できることを提案する。

## 4. 分極反転によるバンド傾斜変化

ここまで単一分極配向試料のバンド傾斜構造について紹介してきたが、FEBS が電気分極反転にตอบสนองして変化するのか? という点が FTJ をはじめとするデバイス研究上の関心ごとだろう。これを確かめるためには、電場を印加し分極を反転させて AR-HAXPES スペクトルを取得すればよい。電場印加下の実験に用いた試料はパルスレーザー堆積法により積層成膜した BTO / SrRuO<sub>3</sub> (SRO) / (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>-(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>, (LSAT) (100) である

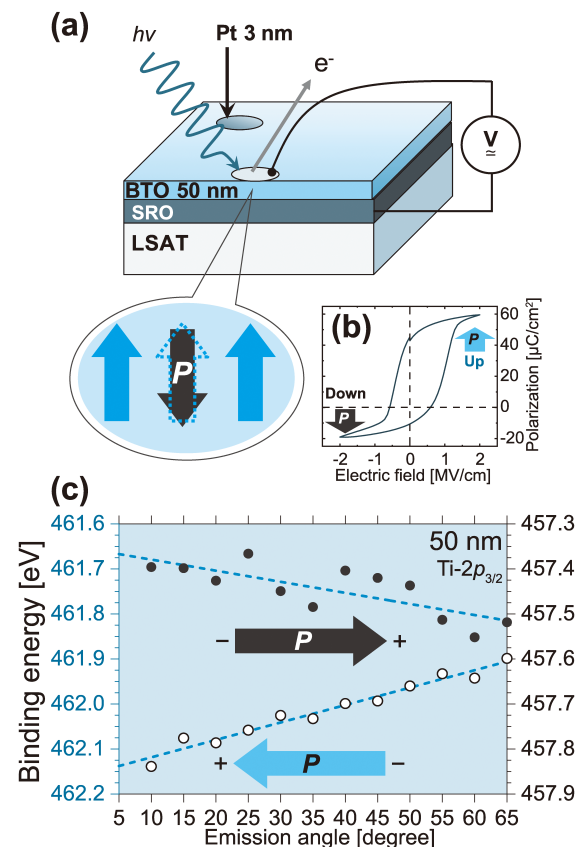


Fig. 6 (a) Schematic picture of under electric-field applied Pt/BTO/SRO/LSAT (100). Hard x-ray beam with a size of  $1 \times 5 \mu\text{m}^2$  excites BTO's electrons; Photoemission coming from BTO layer goes through Pt top-electrode and enters into the objective lens of the AR-HAXPES apparatus. (b)  $P$ - $E$  hysteresis loop of the 50 nm-thick BTO. (c) Depth dependence of binding energies of Ti- $2p_{3/2}$  levels in 50 nm-thick BTO. Blue and black arrows represent polarization directions, which are inherent and switched, respectively.

\*7 単一分極ドメインをもつ BTO 薄膜の電気分極  $P$  は、配向分極がないと仮定できるので、イオン分極  $P_{\text{ion}}$ 、電子分極  $P_{\text{el}}$  を用いて  $P = P_{\text{ion}} + P_{\text{el}}$  と表される。 $P = P_{\text{ion}}$  のとき  $Z_j^*$  は形式電荷  $Z_j$  に等しくなり  $Z_j^*/Z_j = 1$  である。

(Fig. 6a)。強誘電体試料は同様に BTO としながらも、下地は以下の留意点に基づいて選び直した：(1) 電場印加による漏れ電流を防ぐため BTO 膜を 50 nm 厚としたこと、(2) 膜厚の大きな BTO 膜に十分な圧縮歪を与えるために単結晶基板として NSTO ( $a = 3.91 \text{ \AA}$ ) よりも格子定数の小さい LSAT ( $a_p = 3.87 \text{ \AA}$ <sup>\*8</sup>) を採用したこと、(3) 下部電極層として SRO を用意したこと。加えて、BTO 上には直径 200  $\mu\text{m}$  の Pt パッドを電子ビーム蒸着し上部電極層として用いた。BTO からの光電子脱出を妨げないように、Pt 膜厚は 3 nm 程度とした。BTO 50 nm 試料は 500 kHz の交流電場に対して明確な  $P$ - $E$  履歴曲線を示した (Fig. 6b)。SRO/LSAT 上にエピタキシャル成長させた BTO の分極は、NSTO 上のそれとは逆に薄膜表面方向に選択配向した<sup>\*9</sup>。

AR-HAXPES では、BTO 50 nm 試料の分極反転はファンクションジェネレータ (WF1947, NF Corp.) を Pt 上部電極と SRO 下部電極へと接続し、6 V<sub>pp</sub> (peak-to-peak), 500 kHz, 3 サイクルの交流電圧、 $-2 \text{ V}$  の直流電圧を同時に印加することで分極反転、反転状態 (分極が基板方向に配向) の保持を行なった。AR-HAXPES スペクトルを計測する間は直流電圧を印加したままとしたが、これは面内歪の強い強誘電体薄膜の分極反転状態の保持時間が光電子信号の積算時間よりもはるかに短いためである。なお、 $-2 \text{ V}$  は BTO 50 nm 試料の抗電場におおよそ相当する。電場印加 AR-HAXPES 中はその場で反転電流をモニターすることで分極反転を確認した。一方で選択配向 (分極が薄膜表面方向に配向) 状態を観察する場合、上部電極-下部電極間は短絡させた。

AR-HAXPES スペクトルから決定した、BTO 50 nm Ti-2p 軌道におけるエネルギー準位の放出角度依存性を Fig. 6c に示すが、見てのとおり、FEBS は分極スイッチングに対応してその勾配を変化させた。この実験結果は、第一原理計算による分極配向とバンド傾斜構造との定性的傾向を矛盾なく再現するものである<sup>20</sup>。

最後に分極スイッチングにより変化する FEBS について、定量的な考察を試みる。留意すべきは、50 nm 厚 BTO におけるエネルギー準位のシフトが 5 および 15 nm 厚 BTO のそれと比べて大きいことである。基板の格子定数に着目すると、LSAT の格子定数  $a_p = 3.87 \text{ \AA}$  は NSTO の格子定数  $a = 3.91 \text{ \AA}$  より 1% 小さい。これにより BTO は、基板が NSTO のときよりもさらに強い  $ab$  面内圧縮歪を生じ、BTO の正方形性がエンハンスされ電気分極が大きくなる。Fig. 6b の  $P$ - $E$  履歴曲線から概算した BTO 50 nm 試料の残留分極は  $P_r \sim 43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であり、これはバルクのそれよりも大きな値である。残留分極  $P_r$  がバルク体と

**Table 1** Energy shift for FEBS, remanent polarization  $P_r$ , effective screening length  $\lambda_{\text{eff}}$ , and depolarizing field  $\mathcal{E}_d$ .

	$\Delta V$ [eV]	$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	$\lambda_{\text{eff}}$ [ $\text{\AA}$ ]	$\mathcal{E}_d$ [V/cm]
5 nm BTO/NSTO	0.17	12 <sup>†</sup>	0.13	$-6.8 \times 10^5$
15 nm BTO/NSTO	0.11	26 <sup>†</sup>	0.04	$-1.47 \times 10^5$
Pt/50 nm BTO/SRO/LSAT	0.24	43	0.05	$-0.96 \times 10^5$
Pt/50 nm BTO/SRO/LSAT	0.15	-11	0.12	$0.60 \times 10^5$

The values of remanent polarization were referred from <sup>†</sup>Ref.<sup>16</sup> for the thickness of 5 and 15 nm and estimated by the  $P$ - $E$  hysteresis loop seen in Fig. 6b.

同等かそれより大きい場合、反電場  $\mathcal{E}_d$  は  $P_r$  に比例するはずである<sup>21</sup>。

金属 (M)-強誘電体 (FE) 界面での遮蔽を理解することは、分極安定性の解釈と FTJ デバイスの開発に重要な役割をもつ。ここで、FEBS でのシフト量と分極の大きさから、有効遮蔽距離と反電場を見積もってみる。電気分極を誘起する束縛電荷は、最表面から強誘電体内部に若干染み込んでいる。有効遮蔽距離  $\lambda_{\text{eff}}$  はその染み込みの距離のことであり、主に強誘電体の誘電率によって決まる。この距離  $\lambda_{\text{eff}}$  が短いほど電気分極  $P$  に対して生じる反電場が小さくなり、結果的に強誘電体内部のポテンシャル変化  $\Delta V$  は小さくなる。この関係は、 $\Delta V = \lambda_{\text{eff}} P / \epsilon_0$  で表される (ここで  $\epsilon_0$  は真空の誘電率である)。FEBS でのシフト量を  $\Delta V$ 、本研究もしくは文献<sup>16</sup>) による  $P_r$  を  $P$  とすると、Table 1 に示すようにおよそ  $\lambda_{\text{eff}} \sim 0.1 \text{ \AA}$  程度と推定される。この値は SRO/BTO/SRO 積層構造を仮定した第一原理計算による値  $\lambda_{\text{eff}} = 0.23 \text{ \AA}$ <sup>21</sup>) とさほど乖離しない。反電場  $\mathcal{E}_d$  はというと、薄膜厚さ  $d$  の減少に反比例して増加するので、 $\mathcal{E}_d = -2\Delta V/d$  で表される。こちらも実験値をもとに計算した結果を Table 1 に載せるが、BTO 薄膜の反電場はだいたい  $\mathcal{E}_d \sim 10^5 \text{ V/cm}$  のオーダーということがわかる。反電場についても、同様の構造を仮定した第一原理計算と矛盾しない<sup>22</sup>)。特に 50 nm 厚の試料は  $\mathcal{E}_d$  が小さい傾向にあり、真空と半導体に挟まれた強誘電体よりも両側を金属挟まれた強誘電体の方が表面の Fermi 遮蔽が効くことによると考えられる。有効遮蔽距離や反電場を実験値から推定することは困難であったが、バンド傾斜構造を観察することで容易になる。今回実行した計算は  $\Delta V$  をそのまま FEBS と仮定した少々強引なものであったが、今後は電極の仕事関数差による内蔵電場を考慮したり AR-HAXPES スペクトルのデコンボリューション処理を導入することにより、一連の物理量をより精密に評価できるようになるだろう。

## 謝辞

本研究は、下記各氏の多大なるご協力を賜わり、遂行できました。池永英司 (名古屋大学)、日隈聡士 (産業技術

\*8 LSAT の格子定数は  $a = 7.74 \text{ \AA}$  だが、一般に擬立方晶パラメータ  $a_p = a/2 = 3.87 \text{ \AA}$  が用いられる。

\*9 分極配向は薄膜-基板界面に形成される内蔵電場によって決まると言われている<sup>19</sup>)。



総合研究所), 保井晃 (JASRI), 大沢仁志 (JASRI) 各氏は AR-HAXPES の共同実験者としてバンド傾斜構造の観測にお力添えいただきました。安井伸太郎(東京工業大学), 瀧寄容丞(防衛大学校), 安原颯(東京工業大学), 伊藤満(東京工業大学(現:産業技術総合研究所))各氏は強誘電体薄膜試料を作製いただき, また強誘電性について議論していただきました。池田直(岡山大学), 藤井達生(岡山大学), 横谷尚陸(岡山大学), Pierre-Eymeric Janolin(CentraleSupélec), Jean-Michel Kiat(CentraleSupélec)各氏は, AR-HAXPES の実験結果について有益な助言をくださいました。ここに感謝申し上げます。また, 本研究を遂行するにあたり著者の一部は, JSPS 頭脳循環を加速する戦略的国際研究ネットワーク推進プログラム(R2705), JST さきがけ(JPMJPR13C4), JSPS 科研費補助金(特別研究員奨励費 JP18J14276) の援助を受けています。放射光 AR-HAXPES 実験は, SPring-8 大学院生提案型課題(2016B1673, No. 2017B1679, No. 2018A1655) のもとで行われました。

### 参考文献

- 1) P. Wurfel and I. Batra: Phys. Rev. B **8**, 5126 (1973).
- 2) M. E. Lines and A. M. Glass: Principles and applications of ferroelectrics and related materials (Oxford University Press, 1977).
- 3) N. Oshime, J. Kano, E. Ikenaga, S. Yasui, Y. Hamasaki, S. Yasuhara, S. Hinokuma, N. Ikeda, P.-E. Janolin, J.-M. Kiat, M. Itoh, T. Yokoya, T. Fujii, A. Yasui and H. Osawa: Sci. Rep. **10**, 10702 (2020).
- 4) E. Y. Tsymlal and A. Gruverman: Nat. Mater. **12**, 602 (2013).
- 5) V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthelemy and M. Bibes: Nature **460**, 81 (2009).
- 6) Z. Wen, C. Li, D. Wu, A. Li and N. Ming: Nat. Mater. **12**, 617 (2013).
- 7) Z. Xi, J. Ruan, C. Li, C. Zheng, Z. Wen, J. Dai, A. Li and D. Wu: Nat. Comm. **8**, 15217 (2017).
- 8) J. F. Scott: Ferroelectric memories, Vol. 3 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000).
- 9) Z. Wen and D. Wu: Adv. Mater. **32**, 1904123 (2020).
- 10) A. Chanthbouala, V. Garcia, R. O. Cherifi, K. Bouzouane, S. Fusil, X. Moya, S. Xavier, H. Yamada, C. Deranlot, N. D. Mathur, M. Bibes, A. Barthélémy and J. Grollier: Nat. Mater. **11**, 860 (2012).
- 11) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan *et al.*: Science **306**, 1005 (2004).
- 12) E. Ikenaga, M. Kobata, H. Matsuda, T. Sugiyama, H. Daimon and K. Kobayashi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **190**, 180 (2013).
- 13) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
- 14) R. E. Cohen and H. Krakauer: Phys. Rev. B **42**, 6416 (1990).
- 15) P. Pertosa and F. M. Michel-Calendini: Phys. Rev. B **17**, 2011 (1978).
- 16) Y. S. Kim, D. H. Kim, J. D. Kim, Y. J. Chang, T. W. Noh, J. H. Kong, K. Char, Y. D. Park, S. D. Bu, J.-G. Yoon and J.-S. Chung: Appl. Phys. Lett. **86**, 102907 (2005).
- 17) P. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze: Phys. Rev. B **58**, 6224 (1998).
- 18) J. D. Axe: Phys. Rev. **157**, 429 (1967).
- 19) C. Lichtensteiger, S. Fernandez-Pena, C. Weymann, P. Zubko and J.-M. Triscone: Nano Lett. **14**, 4205 (2014).
- 20) X. Liu, J. D. Burton and E. Y. Tsymlal: Phys. Rev. Lett. **116**, 197602 (2016).
- 21) P. Ghosez and J. Junquera: Handbook of theoretical and computational nanotechnology. v. 9/eds (American Scientific Publishers, 2006).
- 22) J. Junquera and P. Ghosez: Nature **422**, 506 (2003).

### 著者紹介



#### 押目典宏

量子科学技術研究開発機構 博士研究員

E-mail: oshime@qst.go.jp

専門: 誘電体の電子構造, 構造物性

#### 【略歴】

2018年9月岡山大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。

2018年4月日本学術振興会特別研究員, 2020年4月より現職。



#### 狩野 旬

岡山大学 准教授

E-mail: kano-j@cc.okayama-u.ac.jp

専門: 固体物理学, 無機化学

#### 【略歴】

2004年3月北海道大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。

2004年4月筑波大学 数理物質科学研究科物性・分子工学専攻 助手(2006年4月から助教), 2010年4月岡山大学理学部物理学学科 講師, 2013年10月JST さきがけ研究員兼任, 2017年4月CentraleSupélec, Paris-Saclay University 研究員兼任, 2014年4月より現職。

---

# Direct observation of skewed band structure induced by spontaneous polarization on ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>

**Norihiro OSHIME** Synchrotron Radiation Research Center, Kansai Photon Science Institute, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

**Jun KANO** Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

---

**Abstract** A skewed electronic-band-structure has been empirically described in ferroelectric materials to explain the function of recently developed ferroelectric tunneling junction (FTJ) devices. This report exhibits experimental evidence for the ferroelectric band skewing structure of BaTiO<sub>3</sub> epitaxial films, which was observed in the depth profiles of energy-level atomic orbitals using angle-resolved hard x-ray photoemission spectroscopy. The magnitude of energy shifts for each atomic orbital was large for the atoms that compose electric polarization and small for those that do not. We also found the ferroelectric band skewing structure can switch by polarization reversal. These findings could lead to a simple understanding of the origin of electric polarization in ferroelectrics, also allow the development of novel FTJ devices using ferroelectric band skewing.