

研究終了報告書

「準2次元金属の層配列制御による界面機能の創出」

研究期間:2020年12月~2024年3月

研究者:原田 尚之

1. 研究のねらい

現代社会を支える通信、制御、センシング技術は半導体デバイスにより成り立っている。ダイオードやトランジスタなどの半導体デバイスの機能の中核は、「金属と半導体」あるいは「半導体と半導体」が作る界面にある。例えば、ダイオードでは界面のポテンシャル障壁を利用して電流を整流し、トランジスタでは界面のキャリア量をゲート電極の電圧で制御する。半導体デバイスの開発では、界面の特性をいかに制御するのが最も重要である。

界面の特性を決める重要な因子の1つに界面分極がある。例えば、AlGaIn/GaNの半導体積層構造では、極性半導体であるAlGaInとGaNの自発分極によって、界面に高移動度の2次元電気伝導層を形成する。この2次元伝導層は高移動度トランジスタ(HEMT)の要であり、通信デバイスに用いられている。「金属と半導体の界面」について考えると、これまで金属電極は電子の供給源といういわば脇役的な役割を担い、金属の持つ結晶構造の特徴や物性を利用することは殆ど無かった。本提案では特徴的な結晶構造を持つ金属の物性をデバイスにおいて積極的に利用することを試みた。まず、層状金属の表面・界面近傍のイオン層配列を支配する因子を明らかにし、結晶成長や剥離転写技術を駆使して層配列の自在な制御を狙った。さらに、表面・界面付近のイオン層配列が生み出す分極や特異な物性を利用した半導体デバイスの開発を行った。

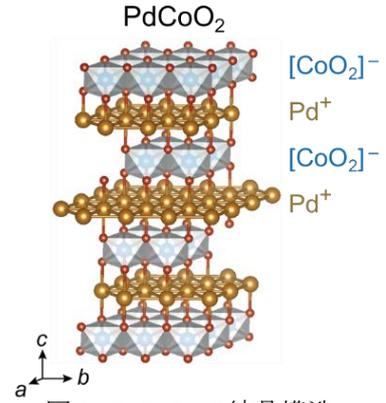


図1. PdCoO₂の結晶構造

本提案ではイオン性の2次元電気伝導層を持つ金属性デラフォサイトに注目する。その代表であるPdCoO₂の結晶構造を図1に示す。PdCoO₂は申請者らが初めて薄膜化に成功した物質で [T. Harada *et al* APL Mater. **6**, 046107 (2018)], 平面的に広がったPd⁺層と[CoO₂]⁻層の2種類のイオン層が交互に積層された結晶構造を持つ。2次元的に広がったPd⁺層が電気伝導を担い、AgやCuに迫る非常に高い電気伝導度を示す(図2)。単体のPdやPt(図2青)と比べても高い電気伝導度

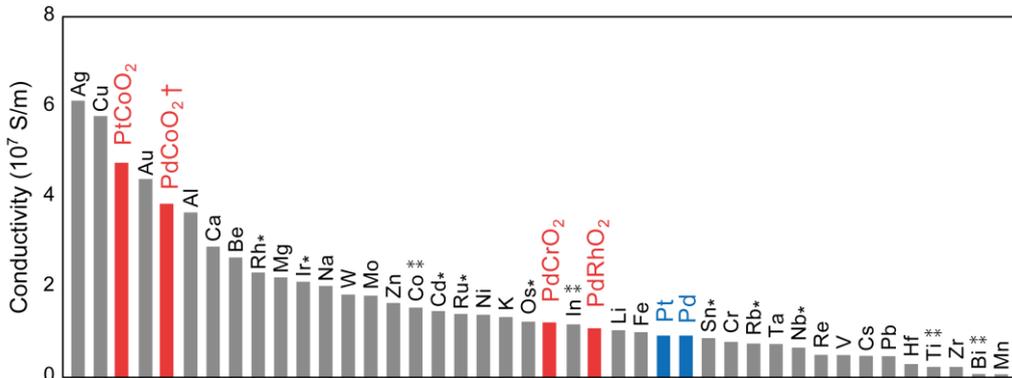


図2. 金属性デラフォサイトのc面内の電気伝導度(赤)と単体金属の電気伝導度の比較。無印は300Kの報告値。†印のPdCoO₂は295Kの報告値。*印は273Kの報告値。**印は273K、293Kの報告値から外挿して求めた300Kの値。

[T. Harada, JSAP Rev. **2022**, 220303 (2022)]

を示す点も興味深く、様々なメカニズムが考えられているが未解明な点が多い。c軸に沿って見ると、Pd⁺層と[CoO₂]⁻層は正のイオン電荷と負のイオン電荷の交互配列を構成している。

この交互配列が電子状態に重要な影響を示すのは、配列の端、つまり表面または界面である。本課題では、PdCoO₂とその類縁物質群であるデラフォサイト型層状金属 ABO₂ のイオン層の配列に由来する表面・界面物性の解明に取り組んだ。特に、デバイス機能を決める界面の物性を利用して、情報化・電動化が進む次世代社会に有用なデバイスの開発を試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

本課題では、準2次元的な層状酸化物の層配列を利用して、半導体などの機能性物質との界面において、界面近傍の層配列に由来する電子・磁気機能を開拓した。特に、高い電気伝導性を有する金属性デラフォサイトに着目し、層状構造が途切れる端に現れる電子状態を明らかにした。さらに、薄膜エピタキシーを利用したヘテロ構造の開発、産業応用に向けた大面積薄膜の作製を行った。

(2) 詳細

本課題で着目した金属性デラフォサイト PdCoO₂ は、Pd⁺と[CoO₂]⁻が交互に積層された構造を持つ。Pd⁺と[CoO₂]⁻の交互積層が途切れる表面や、異物質との界面において、終端面に依存した物性が現れる。

下記では、本課題の研究成果を、金属性デラフォサイト表面の物性、ヘテロ構造、応用に向けた展開に分けて報告する。

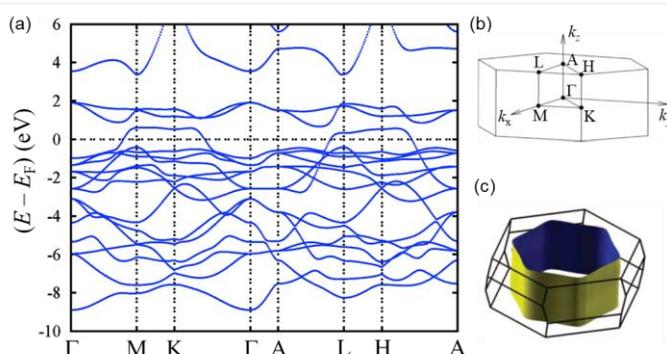


図3. (a) 密度汎関数法で計算されたPdCoO₂のバンド構造。(b) PdCoO₂の第一ブリルアンゾーン。(c) PdCoO₂のフェルミ面。[Ref. V. Eyert *et al.*, Chem. Mater. **20**, 2370 (2008)]

[1] 金属性デラフォサイト表面の物性

金属性デラフォサイトの表面では、Pd⁺および[CoO₂]⁻の交互積層が途切れるため、表面に分極があらわれる。こうした、イオン性層状結晶の表面の静電的な安定性については、Taskerらによって分類されている [P. W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4977 (1979)]。その分類によると、金属性デラフォサイトのc面は、Type-3の電氣的極性表面に属している。Type-3の表面は静電的に不安定であるため、何らかの方法で電荷を補償して安定化しようとする。

特に、Pd⁺で終端した表面では、分極を打ち消すように電荷の再配分が起こり、Pdの電荷がおおよそ0.5価になることがバルク単結晶の先行研究で報告されている。これにより、表面Pd層の伝導バンドは高結合エネルギー側にシフトする。図3に示すバンド構造において、M-K点付

近の平坦なバンドがフェルミ準位近傍にシフトする。フェルミ準位上の状態密度が大きくなるため、Stoner条件を満たし、表面Pd層が強磁性状態に変化する。これまでに、筆者らはこの強磁性状態による異常ホール効果をPdCoO₂の極薄膜において観測した [T. Harada *et al*, Phys. Rev. Res. 2, 013282 (2020)]。

本課題では、表面磁性の詳細を明らかにするために、フランスCNRSのスピンロニクスグループと国際共同研究を行った。サファイヤ基板上に作製したPdCoO₂薄膜のc面内の方向に磁場を印加しながら周波数 ω の交流電流を印加して磁気抵抗を測定した。磁気抵抗の ω 成分と 2ω 成分の磁場印可角度依存性から、PdCoO₂薄膜のPd終端表面では、ラシュバスピ軌道相互作用の大きさが $0.75 \pm 0.3 \text{ eV \AA}$ であることを明らかにした [J. H. Lee, T. Harada, M. Bibes *et al*, Nano Lett. 21, 8687 (2021)]。この値は、酸化物の極性界面として研究されてきたLaAlO₃/SrTiO₃の値よりも一桁大きく、酸化物スピントロニクス研究への展開が期待される。さらに大きなラシュバスピ軌道相互作用が予想される、PtCoO₂についても現在薄膜作製を試みている。

図4は、様々な半導体の伝導帯、価電子帯の位置とPdCoO₂の終端面に依存した仕事関数の比較を示す。特に、PdCoO₂の[CoO₂]⁻終端面は、7.8 eVの巨大な仕事関数を持つことが、走査型トンネル顕微鏡で報告されている[Ref. C. M. Yim *et al*, Sci. Adv. 7, eabd7361 (2021)]。金属の仕事関数は、半導体デバイスの特性を決める重要なパラメータである。図4に様々な半導体とPdCoO₂の仕事関数を比較した。7.8 eVの仕事関数は、単体電極の仕事関数(4~5.7 eV)よりもかなり大きく、従来系では不可能なデバイス特性が得られると考えられる。

[2] ヘテロ構造の開発

PdCoO₂はPd⁺層/[CoO₂]⁻層の交互積層構造により、終端面に依存した仕事関数を示す。特に、PdCoO₂の[CoO₂]⁻終端面は、7.8 eVの巨大な仕事関数を持つことが、走査型トンネル顕微鏡で報告されている[Ref. C. M. Yim *et al*, Sci. Adv. 7, eabd7361 (2021)]。金属の仕事関数は、半導体デバイスの特性を決める重要なパラメータである。図4に様々な半導体とPdCoO₂の仕事関数を比較した。7.8 eVの仕事関数は、単体電極の仕事関数(4~5.7 eV)よりもかなり大きく、従来系では不可能なデバイス特性が得られると考えられる。

図4. 様々な半導体の伝導帯、価電子帯の位置とPdCoO₂の終端面に依存した仕事関数の比較。 ϕ_m^{Pd} : Pd終端面の仕事関数。 $\phi_m^{\text{CoO}_2}$: CoO₂終端面の仕事関数。 [T. Harada and Y. Okada, APL Materials 10 070902 (2022)]

[3] 応用に向けた展開

デラフォサイト型酸化物の応用研究を進めるために、大面積化に適したスパッタリング法でPdCoO₂薄膜の作製を試みた。スパッタリングに用いるターゲットは、田中貴金属工業と共同で

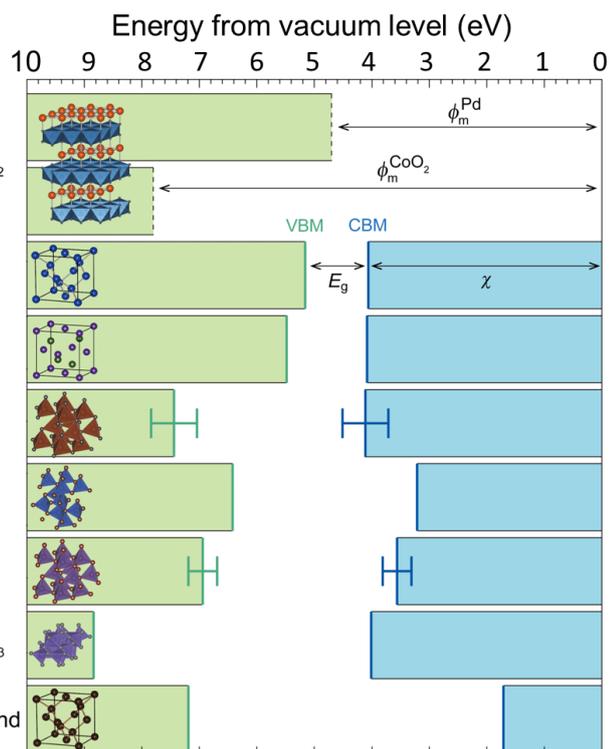


図4. 様々な半導体の伝導帯、価電子帯の位置とPdCoO₂の終端面に依存した仕事関数の比較。 ϕ_m^{Pd} : Pd終端面の仕事関数。 $\phi_m^{\text{CoO}_2}$: CoO₂終端面の仕事関数。 [T. Harada and Y. Okada, APL Materials 10 070902 (2022)]

開発した。

図 5(a)に、 $\phi 2$ インチの PdCoO_2 スパッタターゲットの写真を示す。この写真のターゲットは、 PdCoO_2 粉末を焼結して作製したものである。図 5(b)にスパッタ中のプラズマの様子を示す。Pd の還元を防ぐために、高酸素分圧での薄膜作製が必要である。そこで、ガス圧 20 Pa (酸素:Ar = 2:1) で薄膜を作製した。

ガス圧が高いため、プラズマがターゲット付近にとどまっている様子が見て取れる。十分な薄膜堆積速度を確保するために、ターゲット-基板間距離を可能な限り近づけた状態で薄膜を堆積した。

スパッタリング法で c 面 Al_2O_3 基板上に作製した PdCoO_2 薄膜の X 線回折パターンを

図 6 に示す。c 軸配向した PdCoO_2 薄膜であることを示す (000) ピークのみが観測された。また、各回折ピークの周りにフリンジが観測され、結晶品質の高い薄膜であることを確認した [国際出願 PCT/JP2023/12315 T. Harada *et al.*, J. Appl. Phys. **133**, 085302 (2023)]。

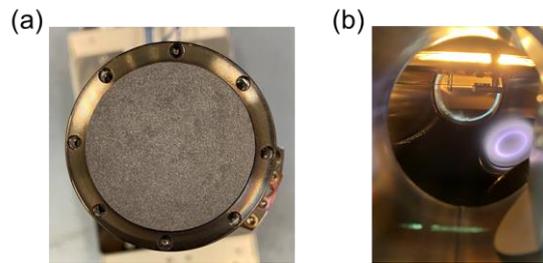


図 5. (a) PdCoO_2 スパッタリングターゲットの写真. (b) スパッタリング中のプラズマの様子.

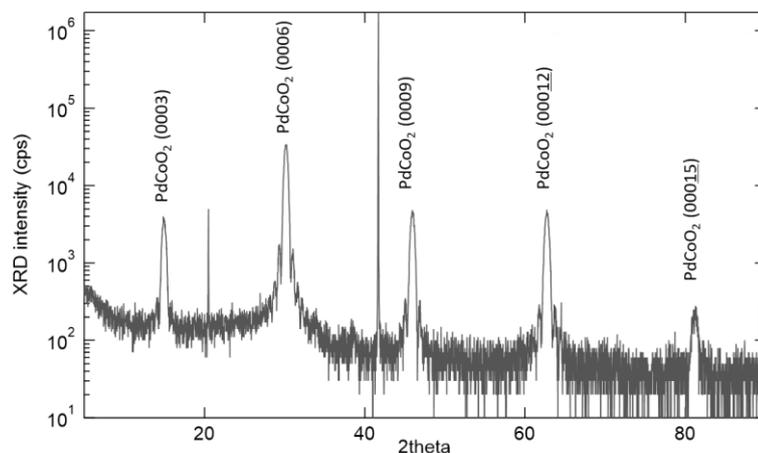


図 6. スパッタリング法で c 面 Al_2O_3 基板上に作製した PdCoO_2 薄膜の X 線回折パターン. [T. Harada *et al.*, J. Appl. Phys. **133**, 085302 (2023)]

3. 今後の展開

本課題により、金属性デラフォサイト薄膜の大面積成膜法とヘテロ構造を作製することができた。金属性デラフォサイトのイオン層の配列構造に由来する大きな仕事関数をパワーデバイスなどに利用すれば、従来の金属電極では難しい特性を実現できるかもしれない。

本課題の対象である半導体デバイスへの応用以外にも、海外のグループからは触媒 [F. Podjaski *et al.*, Nat. Catalysis **3**, 55 (2020)] やテラヘルツ発振源 [P. Yordanov *et al.* Adv. Mater. **35**, 2305622 (2023)] など金属性デラフォサイトの様々な用途が報告されている。今後も、この特徴的な層配列構造に由来する機能が見つかるものと期待される。

4. 自己評価

課題提案書に記載していた内容を見ると、うまくいった項目もあれば、ほとんど手つかずになってしまった項目もある。企業との連携もあり、産業化に向けた応用研究については想定していた以上の進展があった。一方で、界面の層配列を反転させるという配列の制御の部分には十分な時間をかけられなかった。また、論文や特許など、成果発表が後回しになってしまっているので発表を急ぎたい。今後も、企業と連携しながら、社会実装を目標に金属性デラフォサイト薄膜の用途探索を進める予定である。

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:8件

1. T. Harada , “Thin-film growth and application prospects of metallic delafossites”, <i>Materials Today Advances</i> , 11, 100146 (2021).
金属性デラフォサイト薄膜に関するレビュー論文。前半では面内の 180° 回転ドメインの存在など薄膜作製における課題について議論した。後半は半導体デバイス、透明電極、触媒などへの応用展望について述べた。
2. T. Harada , and Y. Okada, “Metallic delafossite thin films for unique device applications”, <i>APL Materials</i> , 10, 070902 (2022).
金属性デラフォサイト薄膜のデバイス応用に関するパースペクティブ論文。擬2次元的な高い電気伝導性を利用した導電体としての応用、高い仕事関数を利用した半導体デバイスの電極としての応用、終端面に依存して現れる表面状態などについて議論した。
3. T. Harada , T. Nagai, M. Oishi, and Y. Masahiro, “Sputter-grown c-axis-oriented PdCoO ₂ thin films”, <i>Journal of Applied Physics</i> , 133, 085302 (2023).
金属性デラフォサイト薄膜の応用には、大面積化に適した薄膜作製法の確立が必要である。そこで、スパッタリング法でc軸配向した PdCoO ₂ 薄膜を作製する方法を開発した。PdCoO ₂ の粉末を焼結したターゲットを用いて高品質な PdCoO ₂ 薄膜の作製に成功した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:4 件(特許公開前のものも含む)

1	発 明 者	原田尚之、政広泰
	発 明 の 名 称	パラジウムコバルト酸化物薄膜、デラフォサイト型酸化物薄膜、デラフォサイト型酸化物薄膜を有するショットキー電極、パラジウムコバルト酸化物薄膜の製造方法及びデラフォサイト型酸化物薄膜の製造方法
	出 願 人	国立研究開発法人物質・材料研究機構、田中貴金属工業株式会社
	出 願 日	2023 年 3 月 27 日
	出 願 番 号	PCT/JP2023/12315
	概 要	パラジウムコバルト酸化物薄膜をスパッタリング法で作製する方法と薄膜そのものについての国際 PCT 出願。

(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)

学会発表

[1] Delafossite electrodes for harsh-environment semiconductor devices (Invited)

T. Harada

The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC12), 2021 年 7 月 7 日, Yokohama, Japan I

[2] Polar interfaces of a high-conductivity layered oxide PdCoO₂ and wide-bandgap semiconductors (Invited)

T. Harada

9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, 2022 年 9 月 7 日, Nagoya, Japan

[3] Application prospects of metallic delafossite thin films (Invited)

T. Harada

4th International Workshop on Nanoelectronics, 2023 年 12 月 5 日, Ringberg, Germany

受賞

2023 年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

「層状酸化物の表面分極を利用したヘテロ構造デバイスの研究」