

整理番号	2020-J-001	報告者氏名	原田 尚之
------	------------	-------	-------

研究課題名  
層状酸化物電極/ワイドギャップ半導体界面の分極制御

<代表研究者> 機関名：東北大学金属材料研究所 職名：助教 氏名：原田 尚之

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

**【研究内容】**

本研究では、イオン性層状金属 PdCoO<sub>2</sub> とワイドギャップ半導体界面の分極を利用したデバイス開発に取り組んだ。PdCoO<sub>2</sub> は、高い耐熱性と化学的な安定性を有する。特に、PdCoO<sub>2</sub> 電極をワイドギャップ半導体と組み合わせることで、従来のデバイスが動作不可能な過酷な環境で動作する半導体デバイスの実現をめざす。また、PdCoO<sub>2</sub> の極性表面を利用するために、界面分極の方向を結晶成長技術や薄膜剥離技術を利用して制御できるか検証した。

デラフォサイト型層状金属 PdCoO<sub>2</sub> は Pd 層と CoO<sub>2</sub> 層が交互に積層された構造を持つ。終端面が Pd 層か CoO<sub>2</sub> 層かによって、表面の物性は大きく異なる。表面に加え、半導体との界面においても、界面近傍の層配列によって電気分極が生じる。この電気分極を利用して、従来系を超える特性を目標として薄膜デバイス作製に取り組んだ。並行して、PdCoO<sub>2</sub> の極性表面に現れる、スピン依存した電子状態を詳細に調べた。表面に現れる特異な磁気状態や PdCoO<sub>2</sub> の高い電気伝導度をデバイスに応用可能か検討した。

**【成果】**

PdCoO<sub>2</sub> 表面に生じる電気分極を利用し、過酷な環境で動作できる半導体デバイスの開発に取り組んだ。特に、大面積化に適したスパッタリング法による PdCoO<sub>2</sub> 薄膜作製とデバイス作製に取り組んだ。ターゲットと基板の距離を可能な限り短くした専用のスパッタ装置を開発し、c 軸配向した高品質な PdCoO<sub>2</sub> 薄膜作製に成功した。

PdCoO<sub>2</sub> は Pd 層と CoO<sub>2</sub> 層が交互に積層された構造を持つ。表面の物性は、終端面 (Pd 層または CoO<sub>2</sub> 層) に強く依存する。物性制御を目的として、初期層挿入により終端面の制御を試みた。また、作製した薄膜を剥離して、半導体基板上に転写する手法の開発を行った。現状では、薄膜の剥離に成功したものの、薄膜を壊さずに転写する方法に課題が残っており終端面の制御には至っていない。

PdCoO<sub>2</sub> を Pd 層で終端した表面では、強磁性とラシュバスピン-軌道相互作用が共存した状態になっていることが示唆された。今後、ヘテロ構造やデバイス用途の探索を行う。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

T. Harada 「Delafossite electrodes for harsh-environment semiconductor devices」 (招待講演)  
STAC-12、7月6-8日、2021年

【誌上発表】

(1) T. Harada

「Thin-film growth and application prospects of metallic delafossites」 Materials Today  
Advances 11, 100146 (2021)

(2) T. Harada, P. Bredol, H. Inoue, S. Ito, J. Mannhart, A. Tsukazaki,

「Determination of the phase coherence length of PdCoO<sub>2</sub> nanostructures by conductance  
fluctuation analysis」, Physical Review B 103, 045123 (2021)

(3) J. H. Lee, T. Harada, F. Trier, L. Marcano, F. Goden, S. Valencia, A. Tsukazaki, M. Bibes

「Nonreciprocal transport in a Rashba ferromagnet, delafossite PdCoO<sub>2</sub>」  
Nano Letters 21, 8687 (2021)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【背景・研究の目的】

電気自動車の普及やIoT化が進み、半導体デバイスの用途が拡大している。常温での動作が前提だったこれまでの用途とは異なり、今後は高温や腐食性雰囲気など過酷な環境での動作が求められると思われる。過酷な環境での安定動作を実現するためには、バンドギャップが大きく、高温での動作に適しているワイドギャップ半導体に、化学的に安定な金属電極を積層することでデバイスを構築する必要がある。

本研究では、新しい電極材料として、デラフォサイト型層状金属に着目した。デラフォサイト型層状金属は、図1に示すような層状の結晶構造を持つ。デラフォサイト型層状金属はPdCoO<sub>2</sub>、PdCrO<sub>2</sub>、PdRhO<sub>2</sub>、PtCoO<sub>2</sub>の4種が知られているが、本研究では特にPdCoO<sub>2</sub>に着目する。この物質は、1970年代にDuPont社のShannonらによってはじめて報告された。銀、銅などの単体金属に匹敵する高い電気伝導性と（図2）、pH=0の強酸やpH=14の強アルカリにも溶けない優れた化学耐性を持つ。

PdCoO<sub>2</sub>はPd<sup>+</sup>、[CoO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>のイオン電荷を有した層が交互に積層した結晶構造を持つ（図1）。PdCoO<sub>2</sub>のc面は極性表面であり、最表面がPd層で終端されているか、CoO<sub>2</sub>層で終端されているかによって、表面の物性が大きくことなることが明らかになってきた。特に、CoO<sub>2</sub>層で終端されたPdCoO<sub>2</sub>は7.8 eVという、おそらく既知の金属で最も大きな仕事関数を持つ（図3）。この大きな仕事関数を半導体デバイスに利用すれば、従来系では達成できない特性を実現できると思われる。

本研究では、デラフォサイト型層状金属の薄膜化を行い、種々の半導体とヘテロ構造を作製することで、多様な環境下で動作可能な半導体デバイスの構築を目指した。また、大面積の薄膜作製が可能なスパッタリングにより、PdCoO<sub>2</sub>薄膜を作製する方法を確立した。デラフォサイト型層状金属の持つ表面分極を利用し、従来の金属/半導体接合では達成できなかった特性の達成を目標とした。

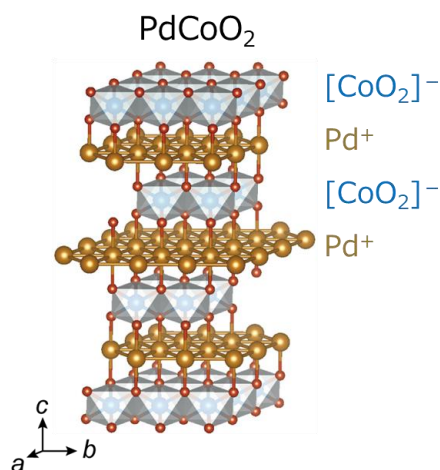


図1 PdCoO<sub>2</sub>の結晶構造。Pd<sup>+</sup>層と[CoO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>層が交互に積層されている。

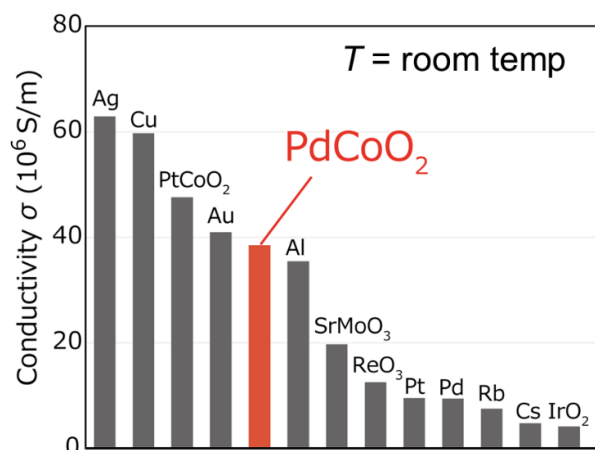


図2 PdCoO<sub>2</sub>と様々な金属の室温電気伝導度の比較。

### 【経過】

これまでに我々は、パルスレーザー堆積法を用いてPdCoO<sub>2</sub>薄膜の作製に成功した。パルスレーザー堆積法は、酸化物の高品質界面を作製することができるが、大面積で均質な薄膜を作製するのが難しいというデメリットがある。デラフォサイト型層状金属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PdCoO<sub>2</sub>薄膜の作製を試みた。

基板として、サファイヤ基板に加え、5 eV 近い大きなバンドギャップを持つ半導体として盛んに研究されているβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(-201)面を用いた。作製した薄膜は、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法によりPdとCoの組成比を評価した。また、X線回折による結晶構造の評価と、電気伝

$$\phi_m^{\text{Pd}} = 4.7 \text{ eV}$$

$$\phi_m^{\text{CoO}_2} = 7.8 \text{ eV}$$

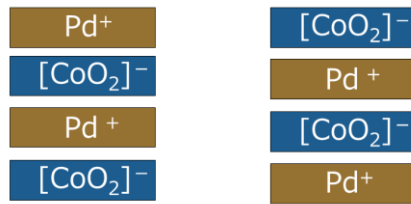


図3 PdCoO<sub>2</sub>の仕事関数。表面がPd層で終端されている場合は4.7 eV、CoO<sub>2</sub>層で終端されている場合は7.8 eV。

導特性の評価を行った。試料の表面形状は原子間力顕微鏡で観察した。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に作製した薄膜は、クリーンルーム設備を利用し、フォトリソグラフィやアルゴンイオンミリングにより微細加工しデバイスを作製した。また、サファイヤ上にパルスレーザー堆積法で作製した薄膜に対し、電子線リソグラフィで微細構造を作製した。低温・磁場中において、電気伝導特性を評価した。

デバイスの特性は、プローブステーションを利用して探針でデバイスにコンタクトを取ることで評価した。特に電流-電圧特性と電気容量の評価を行った。これらの特性から、界面のショットキー障壁高さの評価を行った。電子線リソグラフィで作製した微細構造は、物理特性評価装置を利用し、低温・磁場中での電気伝導特性を評価した。

### 【結果】

スパッタリング法によるPdCoO<sub>2</sub>薄膜の作製について。本研究では、PdOとCoOを原料として、共スパッタリング法により、PdCoO<sub>2</sub>薄膜の作製に取り組んだ。PdCoO<sub>2</sub>は貴金属であるPdを含むために、高真空中では還元されやすい。したがって、結晶性の高い薄膜を作製するために温度を高温にするには、スパッタチャンバー中に、高い分圧で酸素ガスを入れる必要がある。

しかしながら、高酸素分圧下では、ターゲットから飛来する原料の原子が酸素分子と衝突するために、薄膜の堆積速度が非常に小さくなるという問題がある。そこで、ターゲットと基板を可能な限り近づけた特殊仕様のスパッタチャンバーを作製して実験を行った。

これまでに、X線回折によりPdCoO<sub>2</sub>薄膜の成長を確認することができた。スパッタリングで作製したPdCoO<sub>2</sub>薄膜はX線回折で(00*l*)方向のピークのみ観測されたことから、*c*軸配向している。また、非対称面に対して $\phi$ スキャンを行うと、薄膜中には180度回転した双晶ドメインが存在することが分かった。これまでに、スパッタリング法で*c*軸配向したPdCoO<sub>2</sub>薄膜を作製した報告は無く、新しい成果である。

X線回折パターンを詳しく帰属すると、PdCoO<sub>2</sub>以外にの異相のピークが存在することが分かった。未反応のPdOとCoO<sub>x</sub>が薄膜中に残っているようである(図4)。スパッタリング中のスパッタガン出力などの薄膜作製条件を最適化することにより、これらの異相を抑制することが今後の課題である。また、PdCoO<sub>2</sub>を $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に作製しており、大面積でのデバイス作製に取り組んでいる。

また、酸で溶解することができる基板上にデラフォサイト型層状金属薄膜を作製し、基板のみを溶解して薄膜を剥離することに成功した。この薄膜を半導体基板に転写できれば、終端面を制御して半導体と積層することができる。現状では、剥離した薄膜が破れてしまうことが問題である。今後、剥離した薄膜の形状を保持するために、高分子材料など様々な保持材をテストする予定である。

これらの実験と平行して、筆者が進めてきたデラフォサイト型金属薄膜の研究成果について、レビュー論文を国際誌に発表した。今後の展望として、可能性のある応用分野についても記載した。デラフォサイト型金属は非常に特徴のある物性と、応用に適した化学的な安定性を兼ね備えている。今後、応用研究が進むことに期待している。

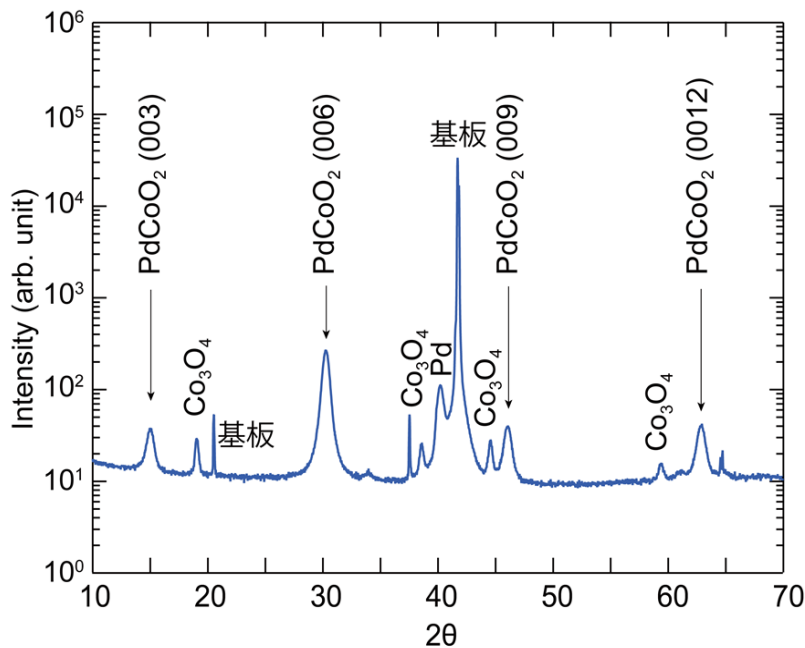


図4 コスパッタリング法でサファイヤ基板上に作製したPdCoO<sub>2</sub>薄膜のX線回折パターン。c軸配向したPdCoO<sub>2</sub>薄膜のピークに加え、Pd、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピークが見られる。現在、これらの異相の抑制に取り組んでいる。

また、派生研究として、共同研究により様々な研究展開があったので報告する。PdCoO<sub>2</sub>は高電子移動度の2次元電子系を持つため、ナノスケールの微細なデバイスにおいて、電子の波動性等に由来する様々なメゾスコピック輸送特性を示す。ドイツのマックスプランク固体研究所のJochen Mannhart教授のグループと共同で、PdCoO<sub>2</sub>を微細化した。電子線リソグラフィにより、PdCoO<sub>2</sub>の細線を作製した。PdCoO<sub>2</sub>細線中の電子の波動関数が干渉することで、電気伝導度が印加磁場に依存して変動する伝導度ゆらぎを観測した。今後、薄膜の高品質化により、波動関数の干渉を利用した様々なメゾスコピック素子への展開が期待される。

また、フランス国立科学研究センターのManuel Bibes博士と共同で、PdCoO<sub>2</sub>薄膜の表面磁性について詳細に調べた。PdCoO<sub>2</sub>のab面方向に磁場を印加しながら、電気伝導特性を測定した。得られたデータを詳しく解析することにより、PdCoO<sub>2</sub>表面では、強磁性とRashbaスピン-軌道相互作用が共存した、Rashba強磁性という状態が発現していることが示唆された。スピントロニクス等、様々な展開につながる結果と考えている。

#### 【考察】

本研究では、大面積化に適したスパッタリング法により、PdCoO<sub>2</sub>薄膜を作製することに成功した。現状では、薄膜中に未反応のPdOとCoO<sub>x</sub>が残留している。これらの異相の除去が今後の課題である。この異相の存在と対応して、面内の電気抵抗率は、パルスレーザー堆積法で作製した異相の無い薄膜に比べて1桁以上高い。異相が存在することで、PdCoO<sub>2</sub>薄膜中のPd層が乱されることにより、電気抵抗が上がっているようである。今後は、異相を低減するために、薄膜作製条件の最適化を進めるとともに、ターゲット原料を再検討する。異相や電気抵抗率の低減など、今後の課題は残るが、デラフォサイト型薄膜の表面・界面分極を利用したデバイスの開発において、重要な進展だと位置づけている。また、PdCoO<sub>2</sub>表面近傍のイオン性の層配列構造に由来して、スピン依存した特異な電子状態が発現していることが分かった。ヘテロ構造やデバイスにおいて、このスピン依存した電子状態を利用できるか研究を続ける予定である。