

第2節 酸化物界面構造の機能と制御

大澤 健男 物質・材料研究機構

1. 研究の背景

結晶中の電子が、格子や他の電子と強く相互作用することで、強磁性や強誘電性、高温超伝導などの多彩な物性が発現する。従来の半導体物質とは異なり、金属酸化物は、新しい機能の宝庫であり、ますます開発研究が加速する魅力的な材料群である^{1,2)}。その中で半導体物性に注目すると、新しい酸化物やそれらの界面を先進化した半導体テクノロジーに導入することで、機能豊かな半導体電子デバイスに発展させることができる³⁾。このような背景のもと、金属酸化物ヘテロ接合が示す新奇な界面電子物性へ関心が注がれている。

酸化物の界面構造を利用した機能開発は、金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) のSiO₂/Si界面を発端にして始まった。酸化物は、制御された誘電率をもつ絶縁体としてデバイスを電氣的に分離するためのものであった。しかし最近では、導電性酸化物の誕生やドーピングによる金属-絶縁体転移を誘起し、酸化物半導体デバイスの機能高度化に活用する研究が根付いている^{4,6)}。これらと並行して、高温超伝導体の発見や強相関エレクトロニクス⁵⁾の誕生を機に、薄膜物性研究が活発化した。酸化物結晶を原子レベルで積み重ねることができれば、欠陥や不純物が極めて少ない高純度・高結晶性薄膜を作製することができる。さらに、異なる物性を有する異物質同士を接合することによって、これまでにない新しい機能を創出することが期待できる。原子レベルでの酸化物作製技術が進歩し、急峻な界面を有する薄膜や異種材料を接合したヘテロ構造を作製することが可能になったことにより、酸化物薄膜の界面やヘテロ構造が新しい物性や機能特性の発現の場として注目されている⁷⁾。特に、ペロブスカイト構造を有する金属酸化物薄膜の界面やヘテロ構造が示す機能特性の探求は、将来の高度情報化社会を支える基盤となる重要な研究課題であった。

2. 界面で起こっている現象

酸化物は、クラーク数(地球上の地表付近に存在する元素の割合)1位の酸素を元素としており、多種の金属元素を組み合わせた多種の金属酸化物が存在することから、既存の半導体(SiやGaAs等)にはない多彩な物性を示す。そのため、多様な物性を組み合わせることによって、これまでにない新奇な機能を創出すべく、酸化物薄膜は基礎・応用にわたり幅広い研究が展開されている。

金属酸化物が示す磁性や強誘電性、高温超伝導などの多様な物性を組み合わせたヘテロ構造を作製して新奇電子機能を探る研究が行われている^{1,3,7)}。近年では、様々な酸化物ヘテロ構造において、2次元電子ガス(2DEG)の形成⁸⁾、原子スケールでのデルタドーピングの実現⁹⁾、金属(La_{1.55}Sr_{0.45}CuO₄)-絶縁体(La₂CuO₄)界面における超伝導等が報告されている¹⁰⁾。これらの研究のうち、端的な例として最も多く挙げられるのが、絶縁体同士のヘテロ界面における電気伝導性の発現である。これはSrTiO₃(STO)とLaAlO₃(LAO)の界面において見出され⁸⁾、そのメカニズム解明に向けた精力的な研究がなされている。2004年に発見されたLAO/STO界面機能、特に、高電子移動度や超伝導と強磁性の共存など新奇機能性を有することが契機となって世界的に研究が盛り上がった。ここで得た知見をもとに、新たな物質系へと展開され、(La_{0.3}Sr_{0.7})(Al_{0.65}Ta_{0.35})O₃(LSAT/STO)¹¹⁾やスピネル型 γ -Al₂O₃(γ -Al₂O₃/STO)¹²⁾においても、高移動度と低温量子伝導が報告されている。これらは全てSTOの格子定数と格子整合してエピタキシャル成長している。

典型的なLAO/STO界面における金属伝導はn型電子伝導である。LAO/STO界面におけるLaO/TiO₂界面が電子伝導を担っている。一方、p型の正孔伝導も報告されている。STO/LAO/STO接合を作製し、上部のSTO/LAO界面、とりわけSrO/Al₂O₃界面が正孔伝導、2次元ホールガス(2DHG)を形成することを報告し

た¹³⁾。上述の通り、下部界面は2DEGであることから、単一の酸化物ヘテロ接合で、2DEGと2DHGが共存することを示唆していることが興味深い。さらに、分子線エピタキシー法(MBE法)で堆積したFe/STO(大気取り出し後には自然酸化した FeO_y/STO に変化)において、Fe膜厚が0.2 nm以下の極薄領域において2DHGの形成および高い移動度 $24,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2 K)を報告した¹⁴⁾。

上述の通り、STOと格子整合するレイヤーをエピタキシャル成長させることによって構造制御したヘテロ接合を中心に電子物性研究が進展した。これらの界面構造は、原子分解能を有する(走査型)透過電子顕微鏡像(STEM像)において理想的な界面が示されることが多い。しかし、ヘテロ界面がどのように形作られるのか、すなわち、薄膜の初期成長過程の理解は反射高速電子線回折(RHEED)を用いたその場観測に限られていた。原子層4単位格子(u.c.)成長で絶縁体界面が伝導界面に変化する起源を探るうえで¹⁵⁾、原子レベル空間分解能で観察することが、微視的な電子状態と巨視的な電気伝導特性の相関を明らかにすることができる。そのような理解は、さらなる高品質薄膜や酸化物ナノ構造を作製するうえでも必須の知見となることは確実である。

3. 界面形成と計測方法

多くの金属酸化物は、化合物半導体がそうであるように、結晶の単位格子が互いに近い大きさであるためエピタキシャル成長が可能である。MBE法やパルスレーザー堆積法(PLD法)を用いた原子層レベルの成長制御法が確立されており、図1に示すような人工ヘテロ薄膜を作製することができる。まさに、天然に安定な層状構造を模倣したかのように、原子層単位で組成や積層周期を組み換えた構造と捉えることができる。新たに導入された界面で再構成された電子状態が巨視的な物性として現れることが実証されてきている。

特異な界面伝導の核心に迫るためには、まず界面構造を知ることが重要である。LAO/STO界面に対して、さまざまな評価手法が適用されてきた。STEM観察は原子分解能を有する直接観察手法であり、金属原子1つ1つの位置と原子価を明瞭に示してくれる。表面X線回折の手法は金属原子の変位や界面拡散に関する情報を与えてくれる。光電子分光法は埋もれた界面の電子状態やバンドプロファイルを明らかにしてくれる。このような先端ナノ計測技術の優位性を活用し、様々な角度から研究が進められてきた。

化合物薄膜を合成する場合、薄膜組成を求める化合物の化学量論比を制御することが必要である。薄膜ではバルク合成とは異なり、多くの場合で非平衡合成が行われるために、バルク酸化物よりもはるかに広い固溶領域が得られる場合もある。組成ずれによって薄膜組成が固溶領域外になると、不純物相や異相の表面析出が生じ、阻害要因となる。

基板温度や酸素圧といった熱力学変数に対しても様々な制限がかけられることがある。酸化物の薄膜化における問題点は、このように薄膜特性を支配する組成や結晶構造に大きく影響する変数を、極めて小さな領

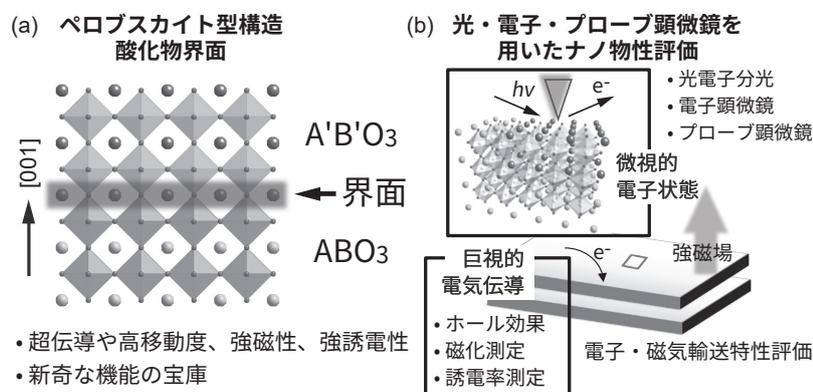


図1 (a) ペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面と(b) 光・電子・プローブ顕微鏡を用いて、酸化物界面の微視的電子状態と巨視的電気伝導の相関を明らかにする研究手法。

域内に制御しなければならない点にある。これらの問題をいかに克服して、設計通りの薄膜成長を行うかがキーポイントとなる。

他方、このように原子レベル成長した薄膜の精密計測が必要であることは無論である。ヘテロ界面がどのように形作られるのか、すなわち、薄膜の初期成長過程の理解が起源を探るうえで重要となる。そして、特に原子レベル空間分解能で観察することにより、微視的な電子状態と巨視的な電気伝導特性の相関をも明らかにすることが望まれる。

具体的に、原子スケール空間分解能、かつ高エネルギー分解能で物性評価する優れた手法として走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) が挙げられる¹⁶⁾。STMは静的な電子密度の空間分布をイメージングする測定手法であり、銅酸化物超伝導の深遠なメカニズム解明に向けて、STMと走査型トンネルスペクトロスコピー (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) の手法が非常に有効であることがすでに実証済みである。極低温環境下ではSTSにより、高いエネルギー分解能 (1 meV 以下) で電子状態密度の空間分布をマッピングすることが可能となり、銅酸化物超伝導の起源を解明するための強力な測定手法となっている。バルク体表面に関する研究は豊富であるが、薄膜表面を測定する研究例は数少ない。LAO/STOをはじめとするペロブスカイト酸化物ヘテロ構造に適用すれば、非常に有意義な研究展開が期待できる。筆者らはSTMとPLD装置が連結した極低温STM-PLD複合装置を新たに開発した^{17,18)}。本装置では薄膜作製後に試料を大気曝露する必要がないため、スパッタ/アニールが不要であり、清浄表面を原子スケール分解能で調べることが可能となる。研究対象となる物質群のバラエティーが飛躍的に拡大することに加えて、薄膜清浄表面や酸化物ナノ構造について、実空間観察とその電子状態の空間分布を議論できるようになった。

4. 酸化物界面構造の原子レベル制御

本節では、筆者が取り組んだ酸化物エピタキシャル成長とプローブ顕微鏡を活用したLAO/STO界面の初期成長観察、および電子・磁気輸送特性の広範に及ぶ酸化物界面研究を紹介する¹⁹⁾。

薄膜成長を原子レベルで制御することが鍵となる点は、真に原子レベルで平坦な基板表面を準備し、その上に真に原子レベルで秩序だった薄膜構造を作製することである。これにより、これまで見えなかった物性が発現することが期待できる。はじめに、多くの研究で採用されている従来の基板表面作製プロセスによって準備したSTO (001) 基板の表面像を示す。フッ酸緩衝液でエッチング処理した後、1000°Cの高温加熱を行うと、広いテラスと直線的なステップが観察される [図2 (a)]。これが広く認知されている原子レベルで平坦な“ステップ”表面である。この微小領域を詳細に観察すると、図2 (b) で示している通り、原子が整然と並ぶような表面から程遠いと言える。つまり、実際には原子レベルで見ると決して平らではないことがわか

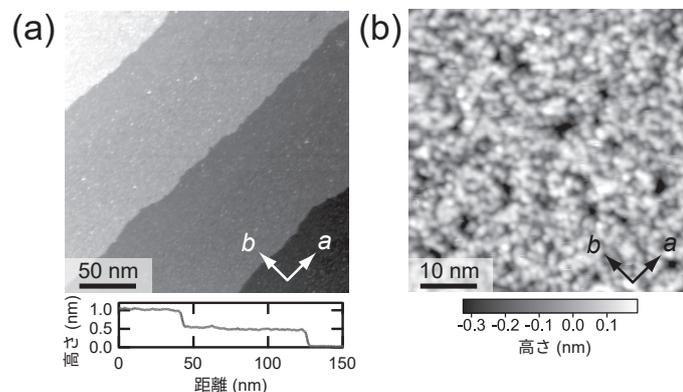


図2 一般によく知られているSTO基板表面のSTM表面形状像。
(a) $250 \times 250 \text{ nm}^2$, (b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$

る。つまり、このSTO基板表面を利用して、STMを用いた原子レベルでの形状観察は困難である。

そこで、表面作製プロセスを再検討した。最適プロセスを探ったところ、図3(a)に示すSTM像観察に成功した。基板表面は、メッシュ状の周期構造を示す秩序配置を有していることがわかる。そのRHEED像[図3(e)]や低速電子線回折像(LEED像)[図3(f)]は極めてクリアな回折パターンを示している。この表面自体はすでに知られている再構成であり、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ 構造と呼ばれるものである。原子配置についての詳細は論文に譲るが、STM測定と第一原理計算の両面から、STOバルク結晶としての TiO_2 (ABO_3 構造の BO_2)終端面上に形成される余剰 TiO_x 層で説明できることがわかっている[図3(b), (c), (d)]²⁰⁾。この基板を“原子レベル制御”エピタキシャル成長基板(以降、STO原子制御基板)とし、薄膜作製に使用した。

次に、このSTO原子制御基板を用いたヘテロ界面構造の制御と電子機能を示す。真に原子レベル制御されたLAO/STOヘテロ構造を計測し、そこから創出される電子物性を見出すことを目的とした。この界面は、絶縁体同士のヘテロ構造でありながら、界面付近に 10^{14} cm^{-2} の電子が蓄積し、 $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に及ぶ高移動度が報告されて非常に注目されている。その起源を探るうえで、成長初期過程を明らかにしておくことは有用である。

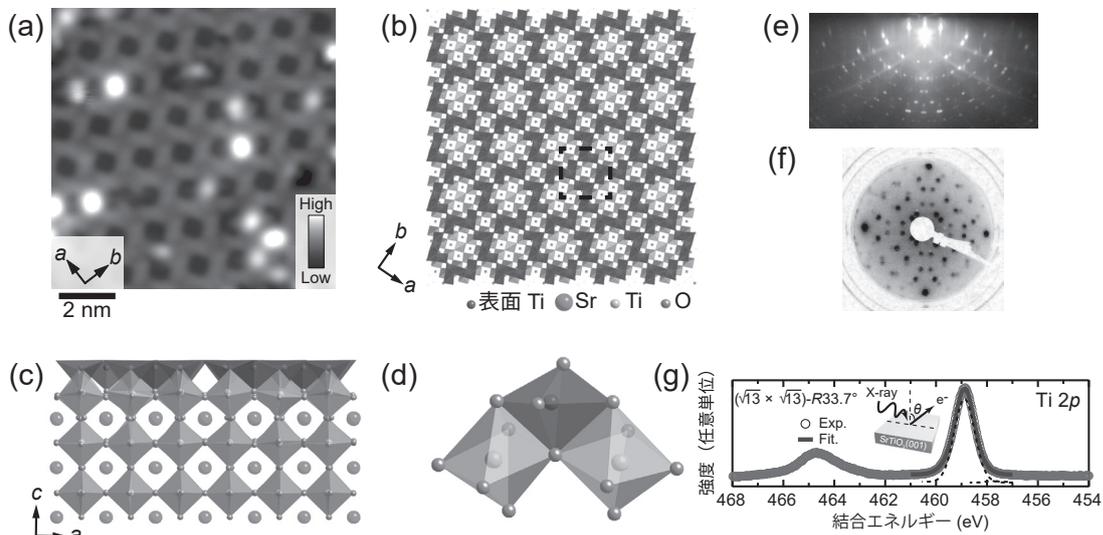


図3 (a) 原子レベル秩序を有するSTO ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) 再構成表面のSTM像 ($10 \times 10 \text{ nm}^2$)。その(b)表面および(c, d)断面構造の概念図。(e) RHEED像、(f) LEED像、および(g) Ti 2p XPSスペクトル。

LAO薄膜成長条件を最適化して、高品質エピタキシャル薄膜を得た[図4(a)]。その後、STO原子制御基板上に0.2層のLAO薄膜を堆積した後に観察したSTM像を図4(b)に示す。中心の明るいアイランドがLAOに由来するものであり、その周辺はSTO表面である。驚くべきことに、LAO上においても基板と同様の $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ 構造が明瞭に観測されている。これを明らかにするために、STEM断面観察を行った。図4(c)に、STEM測定における暗視野像(HAADF像)を示す。最表面には高輝度で可視化されるLAO1層成長が観察された。シミュレーション像および断面プロファイルを含めて詳細に観察すると、そのLAO層上に薄い輝度で1層付加されていることが確認された。また、図4(b)の領域でSTS測定を行うと、LAO上においても、STO基板表面上と同一の電子状態であることがわかった。これらの結果を複合的に検討した結果、LAO初期成長時にSTO ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) 基板の余剰 TiO_x 層がLAO層の最表面に浮かび上がり、 TiO_2 表面原子シートを形成することが明らかとなった[図4(e)]。

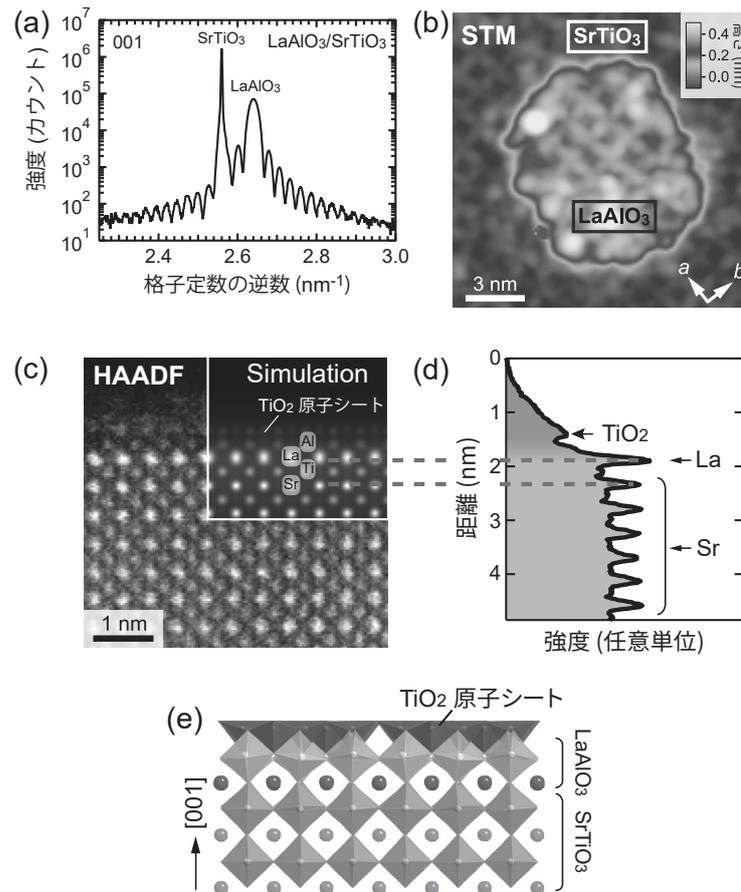


図4 (a) STO基板上に作製したLAO薄膜のX線回折. (b) STO ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) 基板に成長したLAO薄膜のSTM像 ($15 \times 15 \text{ nm}^2$). (c) 断面STEM像および (d) その断面プロファイル. (e) LAO/STO構造に形成したTiO₂表面原子シート概念図.

5. 原子レベル制御した界面電子機能の創出

最後に、TiO₂表面原子シートを有するLAO/STO界面の電子機能を示す。従来のLAO/STO界面では、LAO4層膜厚以上において、電気伝導性が発現することが広く報告されてきた¹⁵⁾。筆者らは原子シートを含むLAO/STO (LAO2層) を作製すると [図5 (a)], 4層堆積時と同等の電気伝導性が付与されることがわかった [図5 (b)]。既報では、2層試料は絶縁体であるので、TiO₂表面原子シートが電気伝導に強い影響を与えている。次に、電気抵抗率の温度依存性を測定すると、作製した全ての試料 (2層, 3層, 5層) が金属伝導を示した。しかも、2層および3層膜においては、同じ酸素分圧で作製した文献値²¹⁾と比べても低抵抗であった。この低抵抗の詳細を調査するためにホール効果測定を行った。図5 (d) に、キャリア濃度 (上段) およびホール移動度 (下段) の温度依存性を示す。室温のキャリア濃度は $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と高く、温度低下で単調減少した。それに伴い、ホール移動度が増加し、2 Kで $3.5 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高移動度を得た。この低温での高移動度は界面での顕著な磁気輸送特性を与えた。界面に6テスラ (T) の垂直磁場 [図5 (e)] と水平磁場 [図5 (f)] を印加したときの磁気抵抗変化を示す。どちらの図も、磁気抵抗 [$R_{xx}(H)$] をゼロ磁場抵抗 [$R_{xx}(0)$] で差し引いたものである。垂直磁場 [図5 (e)] では、正の磁気抵抗 (MR) が観察された。観測されたMR比は $(R_{xx}(H) - R_{xx}(0)) / R_{xx}(0)$ と定義され、そのMR比は6 T, 1.7 Kにおいて150%を示した。このMR比は、報告されている値 (約30–80%) よりもかなり大きい²²⁾。一方、水平磁場 [図5 (f)] では、温度低下によって正の磁気抵抗から負の磁気抵抗に遷移した。その負のMR比は−80%に達して、報告値 (約−15%) よりも大きい²³⁾。この大きなMR比は、導電性界面の近傍で電子ドーパされたTi³⁺電荷に帰属される磁気モーメントが磁場により整列し、その磁気秩序が表面原子シートによって強化されていることを示唆している。

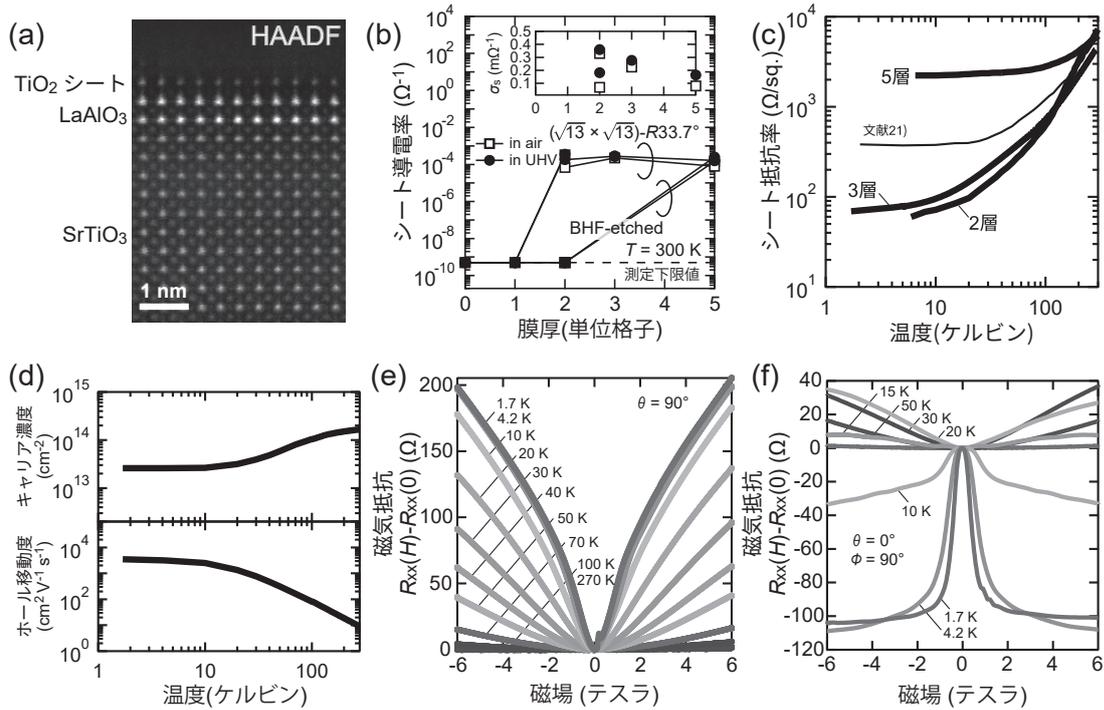


図5 (a) STO原子制御基板に成長したLAO薄膜(2層)のHAADF像。最表面にTiO₂表面原子シートを確認できる。(b)本研究で得られたシート電気伝導率の膜厚依存性。(c)シート抵抗率の温度依存性。(d)シートキャリア濃度(上段)とホール移動度(下段)の温度依存性。(e)垂直磁場および(f)水平磁場印加時の磁気抵抗の温度依存性。

6. まとめ

金属酸化物の高品質エピタキシャル成長とその界面に関する知見を得るために多大な努力が払われてきた。それは主に、従来の材料では観測されなかった前例のない特性を発見するためである。これまでの半導体にはない金属酸化物の魅力的な機能性を理解し、創出することで多くの進歩が達成されてきた。より高品質な酸化物構造創出への最大のアプローチは、薄膜の成長プロセス、幾何学的・電子的構造、および特性を原子レベルで観察し、制御することである。原子レベルで秩序化されたSTO表面を利用することによって、原子論的成長プロセス、局所的状態密度、界面構造の理解を深化させることができた。その結果、LAO/STO界面の擬2次元電子輸送特性を見出すことに成功した。TiO₂表面原子シートによって、界面に高いキャリア濃度を蓄積することができ、Ti *d*軌道に起因する磁気輸送特性の向上に大きく寄与した。真の原子レベルから観る酸化物薄膜研究が、新しい電子物性やデバイス特性向上に繋がる多くの知見を与え、より優れた高品質材料を創出することが期待される。

参考文献

- 1) S.B. Ogale, Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics, Springer (2005).
- 2) S.B. Ogale, Functional Metal Oxides, Wiley (2013).
- 3) 鯉沼秀臣, 酸化物エレクトロニクス, 培風館(2001).
- 4) 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森 淳, 白鳥紀一 共著, 電気伝導性酸化物, 裳華房(2004).
- 5) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会 編, 透明導電膜の技術, オーム社(2014).
- 6) 高橋文夫, 吉川明彦 編, ワイドギャップ半導体光・電子デバイス, 森北出版(2006).
- 7) H.Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nat. Mater. 11, 103 (2012).

- 8) A. Ohtomo and H.Y. Hwang, *Nature* 427, 423-426 (2004).
- 9) Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B.G. Kim, Y. Hikita and H.Y. Hwang, *Nature* 462, 487 (2009).
- 10) A. Gozar, G. Logvenov, L.F. Kourkoutis, A.T. Bollinger, L.A. Giannuzzi, D.A. Muller and I. Bozovic, *Nature* 455, 782 (2008).
- 11) Zhen Huang et al. *Nano Letters* 16, 2307-2313 (2016).
- 12) Y.Z. Chen et al. *Nat. Commun.* 4, 1371 (2013).
- 13) H. Lee et al. *Nat. Mater.* 17, 231-236 (2018).
- 14) L.D. Anh et al. *Adv. Mater.* 32, 1906003 (2020).
- 15) S. Thiel et al. *Science* 313, 1942-1945 (2006).
- 16) 重川秀実, 吉村雅満, 河津璋 編, 走査プローブ顕微鏡, 共立出版 (2009).
- 17) K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume and T. Hitosugi, *Rev. Sci. Instrum.* 82, 083702 (2011).
- 18) 大澤健男, 岩谷克也, 清水亮太, 一杉太郎, *表面科学* 33, 357-362 (2012).
- 19) T. Ohsawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 40, 010806 (2022).
- 20) N. Erdman et al. *Nature* 419, 55 (2002).
- 21) A. Brinkman et al. *Nat. Mater.* 6, 493 (2007).
- 22) M.B. Shalom et al. *Phys. Rev. B* 80, 140403 (2009).
- 23) X. Wang et al. *Phys. Rev. B* 84, 075312 (2011).