

機能コアを活用した新機能薄膜の創成

太田裕道* 寺崎一郎** 齊藤圭司***

1. はじめに

現在、様々な電子機器が小型・薄型化され、薄膜デバイスの需要が益々高まっている。薄膜とは、原子層オーダーから数百 nm の厚さの膜状の物質を指し、通常は基板と呼ばれる薄膜とは別の物質の上に物理的または化学的に堆積・成長されたものである。ある決まった原子配列を持つ単結晶基板上に、その結晶と同じまたは類似の原子配列を保ったまま成長された薄膜はエピタキシャル薄膜と呼ばれる。エピタキシャル薄膜では、基板と薄膜の結晶格子サイズが異なる場合、薄膜結晶に引っ張りや圧縮応力を加えることが可能になり、結晶構造を変形させることが可能である。これにより、電子構造が変化するため、薄膜結晶はバルク結晶とは異なる物性を示すことが多い。そのため、エピタキシャル薄膜は薄膜デバイス用途だけでなく、基礎物性を調べるためにも極めて重要である。

本研究では、バルクとは全く異なる熱輸送特性や電子輸送特性を示す原子層人工超格子や二次元電子ガスなどの原子スケールの特殊な相界面を「機能コア」⁽¹⁾と位置づけ、パルスレーザー堆積法に基づく超精密な薄膜・デバイス作製技術を駆使して機能コアを導入したモデル材料を作製し、相界面における熱輸送特性や電子輸送特性における巨大機能の発現とその制御を目指している。本稿では、当研究グループが発表した機能コアを活用した新機能薄膜の創成の例を4つ紹介する。

2. 電気化学酸化還元による絶縁体/金属の可逆的切替え⁽²⁾

化学式 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) で表されるコバルト酸ストロンチウムは、酸素量 x により電氣的・磁氣的性質が大きく変化することが知られている。具体的には、 x が 2.5 の場合は電氣的に絶縁体で磁石につかない反強磁性体だが、 x が 3 の場合は金属のように電気を流し、磁石につく強磁性体になる(図1)。2013年、オークリッジ国立研究所のジン・ヒョンジン博士(現・釜山大学校)と太田らの研究グループは、比較的低温である 200°C 程度でも SrCoO_x 薄膜の酸素量 x を制御できることを発見した⁽³⁾。その後、太田らは、 SrCoO_x の酸

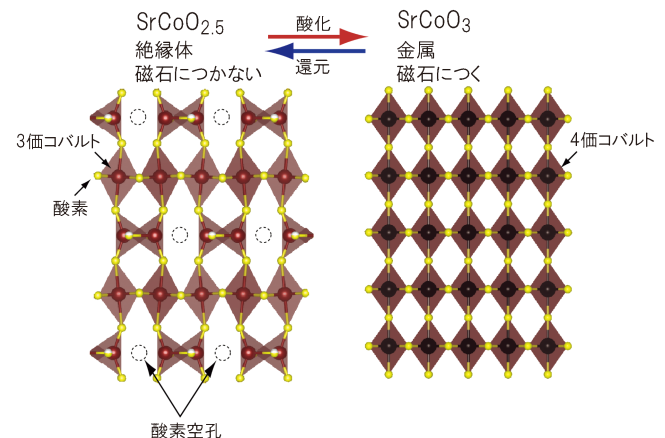


図1 SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) の結晶構造。(オンラインカラー)

* 北海道大学電子科学研究所；教授(〒001-0020 札幌市北区北20条西10丁目)

** 名古屋大学理学研究科；教授

*** 慶應義塾大学理工学部；教授

Fabrication of Novel Functional Thin Films utilizing Functional Cores; Hiromichi Ohta*, Ichiro Terasaki** and Keiji Saito***

(*Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo. **Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya.

***Keio University, Yokohama)

Keywords: functional thin films, pulsed laser deposition, SrCoO_x , $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$, thermoelectrics, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2022年5月24日受理[doi:10.2320/materia.61.661]

化・還元反応を利用した電流と磁性で情報記憶する素子を提案・試作することに成功した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。この SrCoO_x 薄膜を使用した情報記憶素子を、磁石につかない絶縁体から磁石につく金属に切り替えるためには数秒程度かかる。化学反応式では、酸素量 x が 2.5 の SrCoO_x の酸化・還元反応は、 $\text{SrCoO}_{2.5} + 0.5\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCoO}_3 + \text{電子}$ と表され、時間に関する情報は含まれていない。しかし、実際の情報記憶素子の大きさは原子のスケールよりもはるかに大きいため、時間に関する情報が必要不可欠である。そのため、巨視的なスケールで酸化・還元反応を可視化する必要があった。

材料科学分野において、一般に巨視的スケールの可視化には、透過型電子顕微鏡観察が用いられる。しかし、 SrCoO_x は電子線照射に対する耐性が低く、観察中に容易に酸素量 x が変化してしまうため、真空や電子線を用いる透過型電子顕微鏡観察を適用できないという問題がある。この問題に対し、本研究では、熱電特性と導電性原子間力顕微鏡観察を組み合わせた新しい可視化手法を開発した。まず、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の面積の $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜を電気化学的に酸化し、酸化度合が異なる 6 種類の薄膜試料を作製した。次に、これらの薄膜試料の熱電特性(電気抵抗率・熱電能)を計測した。得られた熱電特性を解析することにより、酸化反応が層状に起こるのか、それとも柱状に起こるのかを明らかにできると考えた。最後に、熱電特性の計測・解析から得られた知見を、サイズを含めて分析するために、導電性原子間力顕微鏡観察を行った。

図 2 に電気抵抗率と熱電能の計測結果をまとめて示す。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 層と SrCoO_3 層が層状に重なった「層状成長モデル」

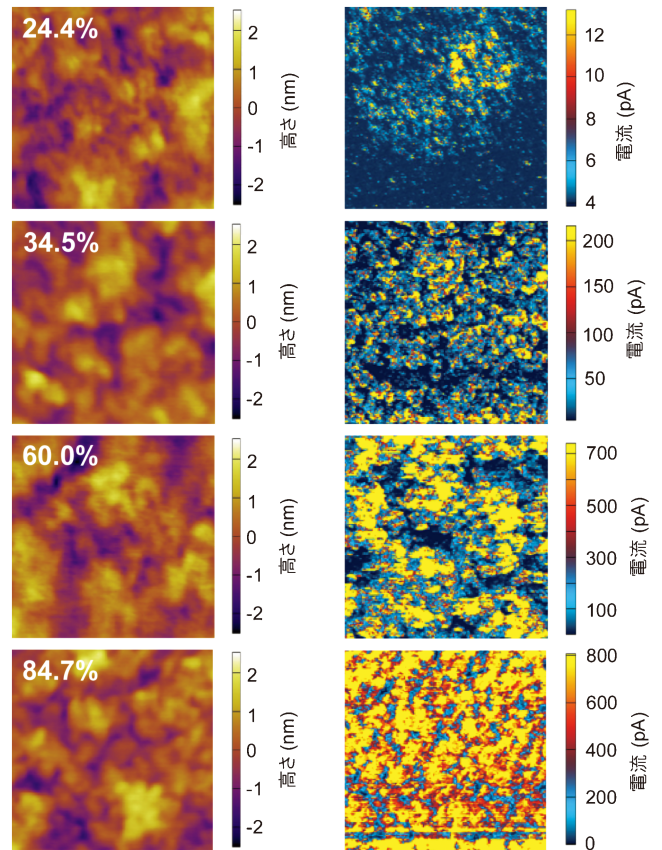


図 3 酸化度合の異なる SrCoO_x 薄膜の導電性 AFM 観察結果。走査範囲は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 。形状像(左側)には大きな変化は見られないが、電流像(右側)には直径 $100\ \text{nm}$ ほどの大きさの電気が流れる領域が酸化度合の増加につれて増えていく様子が見られる。(オンラインカラー)

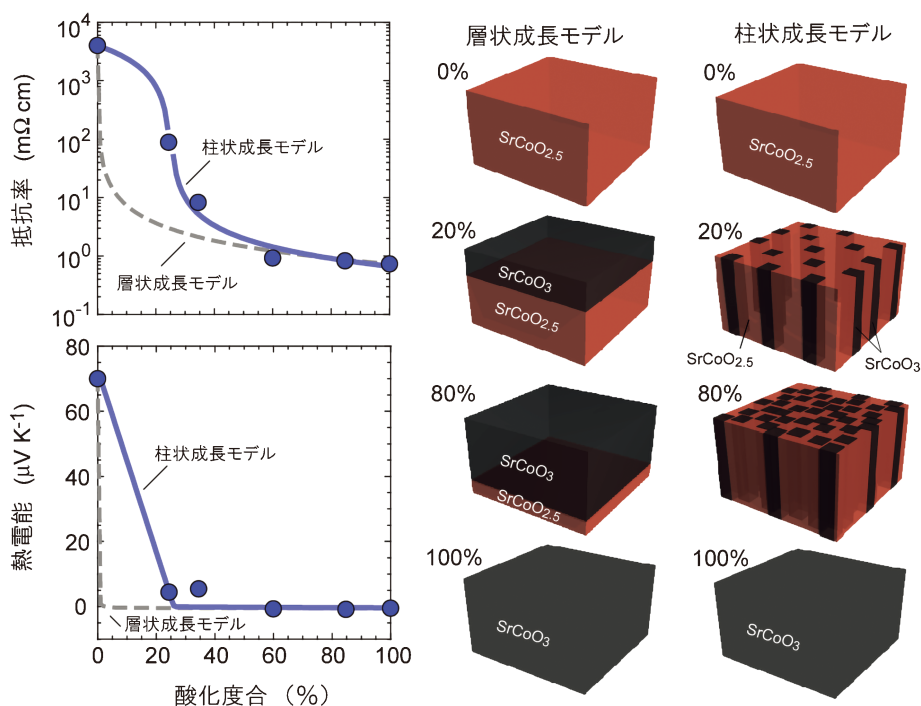


図 2 酸化度合の異なる SrCoO_x 薄膜の熱電特性。電気抵抗率と熱電能の計測結果を、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 層と SrCoO_3 層が層状に重なった層状成長モデルを仮定して解析することはできないが(点線)、柱状成長モデルを仮定すると実験データをほぼ完全に再現することができる(実線)。つまり、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜の電気化学酸化反応は柱状に起こることが分かった。(オンラインカラー)

を仮定した場合、点線のようになるため実測値を再現することはできないが、「柱状成長モデル」を仮定すると実験データをほぼ完全に再現することができた。つまり、SrCoO_{2.5}薄膜の電気化学酸化反応は柱状に起こることが分かった。次に、大きさに関する情報を直接取得するために、導電性原子間力顕微鏡観察を行った(図3)。形状像には大きな変化は見られないが、電流像には直径100 nmほどの大きさの電気が流れる領域が酸化度合の増加につれて増えていく様子が見られた。以上により、コバルト酸ストロンチウム薄膜の電気化学酸化反応を巨視的なスケールで可視化することに成功した。これは、新しい情報記憶素子の開発を加速させる研究成果と言える。

3. 酸化物高温超伝導を電気スイッチひとつで絶縁体↔超伝導体切り替え⁽⁶⁾

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (0 ≤ δ ≤ 1) (以下、YBCO)の超伝導転移温度T_cは、酸素欠損量δに強く依存することが知られている。δ = 0の場合、T_cは約92 Kであり、T_c以下では電気抵抗がゼロになる。一方、δ ≤ 0.6の場合、YBCOは超伝導転移を示さなくなり、δ = 1に近づくにつれて絶縁体になる。したがって、酸素欠損量δを変化させることにより超伝導体-絶縁体を切り替える新しいデバイスの実現につながる。これまでに様々な酸素欠損量δを調節する方法が提案されてきたが、すべて応用上の問題があった。例えば、δの電気化学的変調はデバイス应用到最も適しているが、液体を使用した場合⁽⁷⁾、液漏れの問題を回避するために、デバイスを密閉しなければならないという問題があった。

本研究では、イオン液体や電解液の代わりに、固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を基板として、その上にYBCO薄膜を作製し、空气中、300°Cに加熱して、その両端に電圧を印加することで、電気化学的にYBCO薄膜中の酸素欠損量δを変化させた(図4)。

絶縁体を超伝導体にする場合には-10ボルトを印加、超伝導体を絶縁体にする場合には+10ボルトを印加した。保持時間を調節することにより酸素欠損量δを制御した。その結果、酸素欠損量δは、0.069から0.87まで変化させるこ

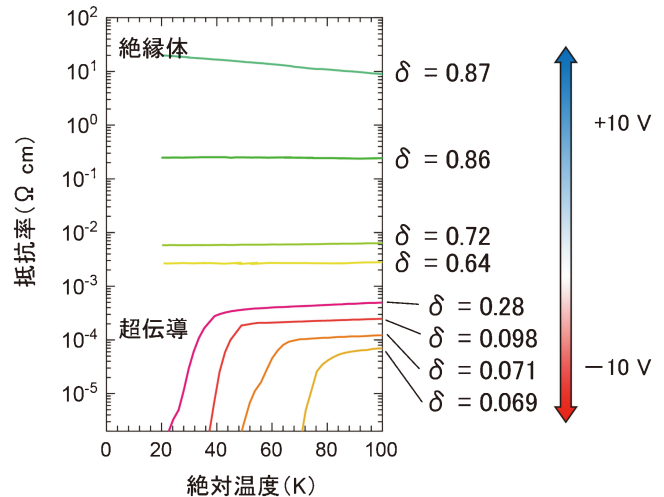


図5 電気スイッチ一つで酸素欠損量δを変化させたYBCO薄膜の抵抗率の温度変化。絶縁体から超伝導体まで切り替えられていることが分かる。(オンラインカラー)

とができた。δが0.28→0.098→0.071→0.069と減少するにしたがって超伝導転移温度T_cが上昇することが分かる(図5)。一方、δが0.64, 0.72, 0.86, 0.87では超伝導転移が起こらず、δ = 0.87になると温度低下に伴って電気抵抗が増加する絶縁体の挙動を示すようになった。なお、この絶縁体↔高温超伝導体切り替えは繰り返し行うことが可能であり、電気スイッチ一つで、液体を一切用いることなく、絶縁体から高温超伝導体に繰り返し切り替えることを利用した新しいデバイスへの応用が期待される。

4. 高温でも安定な酸化物で廃熱を電気に変換⁽⁸⁾

熱電変換は、工場や自動車から排出される廃熱を再資源化する技術として注目されている。熱電材料として、PbTeなどの金属カルコゲン化合物が知られているが、熱的・化学的安定性や、毒性があるという問題があり、大規模な実用化に至っていない。金属カルコゲン化合物と比較して、多くの金属酸化物は高温・空气中においても安定であることから、日本では25年ほど前から熱電材料として期待され、研究されてき

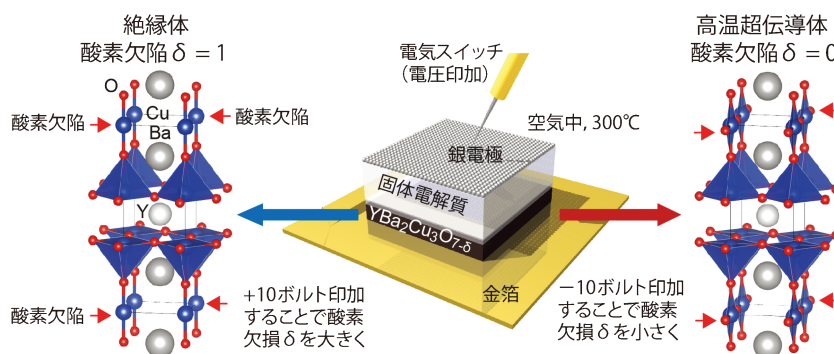


図4 酸化物高温超伝導を電気スイッチひとつで絶縁体↔超伝導体切り替え。空气中、300°Cで、デバイスに-10ボルトを印加すると酸素欠損δが減少して高温超伝導体に、逆に+10ボルトを印加するとδが増加して絶縁体になる。(オンラインカラー)

た．熱電材料の変換性能は，性能指数 $ZT = (\text{熱電能})^2 \times (\text{導電率}) \times (\text{絶対温度}) \div (\text{熱伝導率})$ で表され，金属カルコゲン化合物の代表である p 型 PbTe の室温における ZT は約 0.1 である．金属酸化物の中でも，1997 年に寺崎⁽⁹⁾ によって見出された， Na^+ イオンを層間に含む Na_xCoO_2 は，熱電能が大きく，導電率も高いことから，実用的な熱電材料として期待されたが，熱伝導率が高いため，室温の ZT は 0.03 程度にとどまっていた．

本研究では， Na_xCoO_2 の熱伝導率を下げるために，Na イオンを他のイオンにイオン交換して低熱伝導率化する戦略を立てた． Na_xCoO_2 の結晶構造は，Na イオン層と CoO_2 層が交互に積層した層状構造である．熱電変換性能は層に沿った方向のほうが層に垂直方向よりも高いことが知られている． Na_xCoO_2 の層に沿った方向の熱伝導は，主として CoO_2 層の原子の振動が伝播することで起こる．Na イオンを他の原子量が重い金属イオンに置換することで， CoO_2 層の振動はすぐに減衰するため，低熱伝導率化できるという仮説を立てた．

本研究では，まず $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜を作製し，次いでイオン交換法によって $\text{Na}_{0.75}$ を重さが異なる $\text{Ca}_{1/3}$ ， $\text{Sr}_{1/3}$ ， $\text{Ba}_{1/3}$ に置換した $A_x\text{CoO}_2$ 薄膜を作製した．作製した薄膜の構造解

析の結果，最初に作製した $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 薄膜の Na イオンが， $\text{Ca}_{1/3}$ ， $\text{Sr}_{1/3}$ ， $\text{Ba}_{1/3}$ に置換できたことが分かった．その後，室温における導電率，熱電能および熱伝導率を計測した．

図 6 に，室温において計測した A 置換 $A_x\text{CoO}_2$ 薄膜の層に平行な方向の熱電特性をまとめて示す．導電率と熱電能は A イオンの置換によってわずかに影響を受けているように見えるが， $[(\text{熱電能})^2 \times (\text{導電率})]$ で表される出力因子は A に依らずほぼ一定である．電流が流れるのは CoO_2 層であることから， A イオンの置換は電気的な特性には影響しないと言える．これに対し，熱伝導率は A 原子量の増加に伴って単調に減少する傾向を示した．Ba はアルカリ金属とアルカリ土類金属の中から選ぶことができる最も重い元素である．この低熱伝導率化だけが熱電変換性能指数の変化にそのままに反映され，Ba 置換した $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$ では酸化物の室温の熱電変換性能指数としては最大の 0.11 に達することが分かった．

今後，さらに組成を最適化するなど，熱電変換性能を増強することで，安定で実用的な熱電変換材料が実現できると期待している．

5. 単結晶なのに多結晶よりも熱を通さない酸化物超格子⁽¹⁰⁾

熱伝導率が低い低熱伝導セラミックは，耐熱材料などの熱バリアコーティング剤として重要な材料である．電気絶縁体であるセラミックの熱伝導は，原子の振動の伝播で起こるため，結晶の界面で大きく減衰します．一般に，結晶の方向が揃っていない多結晶には多くの界面が含まれているため，多結晶は単結晶よりも低い熱伝導率を示す．セラミックをさらに低熱伝導率化するためには，複数のセラミックスを数 nm の周期で積層する「超格子」構造が有用だが，超精密な薄膜作製手法によって数 nm ずつ交互に積層する必要があり，大面積化に不向きで，時間がかかるため，実用的ではないという問題があった．

本研究では，結晶固有の「自然超格子」と呼ばれる数 nm 周期で二種類の成分が積み重なった構造を有するセラミック，

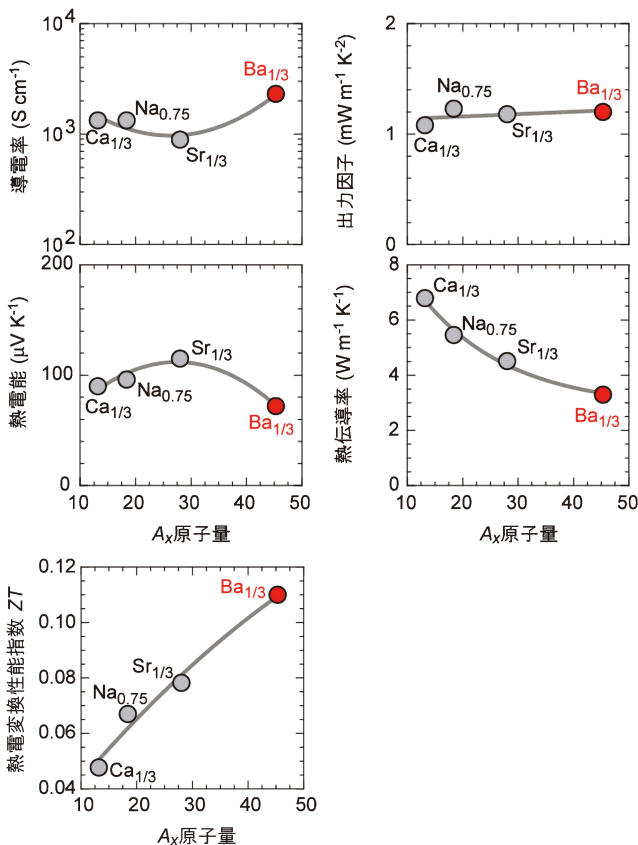


図 6 A_x を置換した $A_x\text{CoO}_2$ 薄膜の層に平行な方向の熱電特性(室温)． $[(\text{熱電能})^2 \times (\text{導電率})]$ で表される出力因子は A_x に依らずほぼ一定なのに対し，熱伝導率は A_x 原子量の増加に伴って単調に減少する傾向を示した．その結果， $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$ が酸化物の室温の熱電変換性能指数としては最大の 0.11 に達することが分かった．(オンラインカラー)

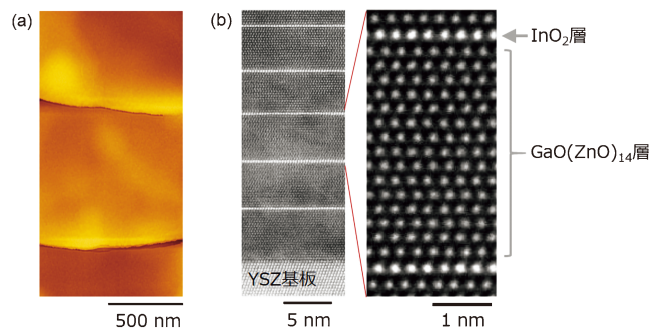


図 7 作製した $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=14$) 単結晶薄膜の (a) 原子間力顕微鏡像と (b) 走査型透過電子顕微鏡像．薄膜の表面は原子的に平坦．電子顕微鏡像で，相対的に明るく見えるのが InO_2 層，暗く見えるのが $\text{GaO}(\text{ZnO})_m$ 層．(オンラインカラー)

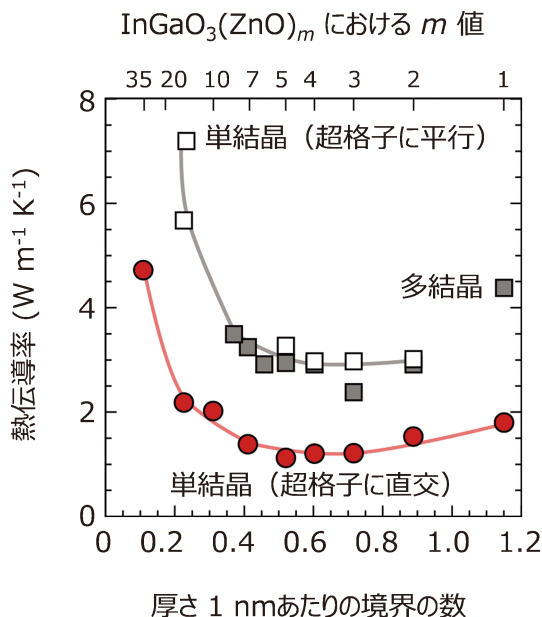


図8 InGaO₃(ZnO)_m単結晶薄膜の熱伝導率(室温). 超格子に直交方向の熱伝導率は, 超格子に平行方向・多結晶と比較して低いことが分かる. 多結晶は超格子に平行方向とほぼ同じ熱伝導率を示す. (オンラインカラー)

InGaO₃(ZnO)_m(*m*は自然数)に着目した. 反応性固相エピタキシャル成長法⁽¹¹⁾と呼ばれる手法によって様々な*m*値のInGaO₃(ZnO)_m単結晶薄膜を作製し(図7), 超格子に直交方向, 平行方向の熱伝導率の比較をするとともに, 結晶の方向が揃っていない多結晶の熱伝導率との比較も行った.

図8に, 作製したInGaO₃(ZnO)_m単結晶薄膜の熱伝導率(室温)を, 厚さ1 nmあたりの境界の数に対してプロットした. 超格子に直交方向の熱伝導率は, 厚さ1 nmあたり0.5から0.6枚の境界があるときに熱伝導率は極小(約1 W m⁻¹ K⁻¹)になることが分かる. 超格子に平行方向と多結晶はほぼ同様の振る舞いだが, 極小値は約3 W m⁻¹ K⁻¹であった. 単結晶であるにもかかわらず, 超格子に直交方向の熱伝導率は多結晶の1/3しかなく, 低熱伝導率であることが分かった. InO₂層とGaO(ZnO)_m層の境界で熱伝導が減衰するためである.

今回の発見は, 単結晶内の異なる成分間の層状の境界が熱伝導を著しく低減することを示唆しており, 耐熱材料などの熱バリアコーティング剤としての低熱伝導材料を設計するための大きな指針を与えると期待される.

6. まとめと今後の展望

本稿では, 当研究グループが発表した機能コアを活用した

新機能薄膜の創成の例を4つ紹介した. パルスレーザー堆積法により作製した薄膜を, 電気化学酸化還元によって全く異なる性質を示す薄膜に可逆的に切り替えることや, 反応性固相エピタキシャル成長法により自然超格子のような構造を作製し, さらにイオン交換を行うことで大きな熱電変換性能指数を示す薄膜を実現することに成功した. 大きな熱電変換性能指数を示したBa_{1/3}CoO₂については, さらに組成を最適化するなど, 熱電変換性能を増強することで, 安定で実用的な熱電変換材料が実現できると期待している. 薄膜を使って基礎物性が明らかになったので, 今後は熱電材料として使えるサイズのバルク結晶を如何にして実現できるかが課題となるであろう.

文 献

- (1) K. Matsunaga, M. Yoshiya, N. Shibata, H. Ohta and T. Mizoguchi: J. Ceram. Soc. Jpn., in press.
- (2) Q. Yang, H. J. Cho, H. Jeon and H. Ohta: Adv. Mater. Interfaces, **6**(2019), 1901260.
- (3) H. Jeon, W-S. Choi, M. D. Biegalski, C. M. Folkman, I-C. Tung, D. D. Fong, J. W. Freeland, D. Shin, H. Ohta, M. F. Chisholm and H-N. Lee: Nature Mater., **12**(2013), 1057.
- (4) T. Katase, Y. Suzuki and H. Ohta: Adv. Electron. Mater., **2**(2016), 1600044.
- (5) T. Katase, Y. Suzuki and H. Ohta: J. Appl. Phys., **122**(2017), 135303.
- (6) X. Zhang, G. Kim, Q. Yang, J. Wei, B. Feng, Y. Ikuhara and H. Ohta: ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**(2021), 54204–54209.
- (7) M. Perez-Muñoz, *et al.*: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **114**(2017), 215–220.
- (8) Y. Takashima, Y. Zhang, J. Wei, B. Feng, Y. Ikuhara, H. J. Cho and H. Ohta: J. Mater. Chem. A, **9**(2021), 274–280.
- (9) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Phys. Rev. B, **56**(1997), R12685(R).
- (10) H. J. Cho, Y. Wu, Y. Zhang, B. Feng, M. Mikami, W. Shin, Y. Ikuhara, Y-M. Sheu, K. Saito and H. Ohta: Adv. Mater. Interfaces, **8**(2021), 2001932.
- (11) H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara and H. Hosono: Adv. Funct. Mater., **13**(2003), 139–144.



太田裕道

★★
2001年 東京工業大学大学院物質科学創造専攻博士課程修了

略歴 三洋電機ソフトエナジー技術開発研究所, HOYA R&D センター, ERATO 細野透明電子活性プロジェクトグループリーダー, 名古屋大学大学院 准教授を経て, 2012年9月より北海道大学 電子科学研究所 教授
専門分野: 機能性酸化物の薄膜作製, 物性計測, デバイス作製

©酸化物熱電変換, 透明酸化物半導体, 酸化物酸化還元デバイスの研究.
パルスレーザー堆積法やその応用技術による機能性酸化物の薄膜合成を得意とする.

★★