電気伝導性遷移金属酸化物の新物性創製と制御

超構造薄膜化学研究部門[*]、東北大学原子分子材料科学高等研究機構[**]
福村知昭[*]、平賀広貴[**]、山崎高志[*]、劉富才[*]、上野和紀[**]、塚崎敦[*]、牧野哲征[**]、
川崎雅司[*,**]

【概要】

酸化物半導体は透明エレクトロニクスの基盤材料として注目されている。本研究では遷移金属を含む酸化物半導体にスポットを当て、パルスレーザー堆積法によるエピタキシャル薄膜成長と新しい物性の探索を行った。その結果、デラフォサイト型銅酸化物 Cu*TM*O_2（*TM*：遷移金属）において紫外領域の励起子の存在を見出した。くわえて、強磁性半導体 EuO において異常ホール効果を初めて観測した。

【背景】

今まで応用に重要であった遷移金属酸化物材料は主にフェライトやチタン酸化物など磁性もしくは誘電性絶縁体がほとんどであった。しかし、銅酸化物で高温超電導が発見されて以降、電気伝導性を持つ遷移金属酸化物に関心が集まり、今日では非常に活発な研究が行われている[1]。なかでもペロブスカイト型遷移金属酸化物は強相関系としての性質から、高温超電導や超巨大磁気抵抗など多様な磁性・金属相が協同的に発現するという大変興味深い性質を示す。その一方で、酸化亜鉛や二酸化チタンといった二元酸化物は薄膜技術の進歩とともに、従来のセラミックスの性質に加えてワイドギャップ半導体の性質が見出されており、透明エレクトロニクスや短波長光応用に期待が持たれている。本研究では、電気伝導性を有する遷移金属酸化物、なかでも半導体に近い性質を有する物質、にスポットを当て、高品質エピタキシャル薄膜作製、非平衡相の創製と新物性の探索、および物性の制御を行なうことを目的とする。特に、最近になってエピタキシャル成長が可能であることがわかったデラフォサイト型銅酸化物 Cu*TM*O_2（*TM*：3*d* 遷移金属）の薄膜成長とその電子・磁気・光物性を明らかにして、酸化物エレクトロニクスに資する新物質系として機能開拓することを目的とする。そして、非平衡成長によるキャリアドーピングによる新物性の探索を行う。このキャリアドーピングについては、化学ドーピングや高濃度キャリアドーピングが可能な電界効果を用いて、Cu*TM*O_2 のみならず、強磁性半導体 EuO 等をターゲットにして、新物性・電子相の創出をねらう。

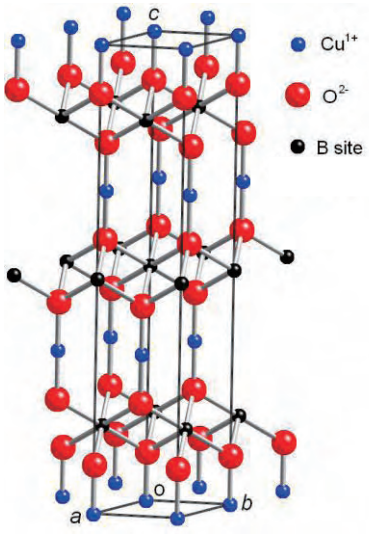

図 1　デラフォサイト型 Cu*B*O_2 の結晶構造。

【本論】

1. デラフォサイト型 Cu*TM*O_2 薄膜(*TM* = Sc, Cr, Mn, Fe, Co)のエピタキシャル成長と物性

デラフォサイト型酸化物 $CuAlO_2$（図 1）において透明酸化物では珍しい *p* 型伝導が 1997 年に東工大のグループから報告された[2]。それ以来、$CuAlO_2$ 等の物質では透明導電体薄膜としての研究がさかんに行われている。そして最近では、デラフォサイト構造がスピンフラストレーションを有す

る結晶構造であることから、B サイトが Al の代わりに遷移金属からなる $CuFeO_2$ などでマルチフェロイック特性も含めた磁性の研究もさかんである[3]。前者の透明導電体の研究では薄膜材料の研究が中心であるが、後者の磁性を含む物性研究ではバルク結晶が用いられてきた。

我々の Cu*TM*O_2 に関する研究は当初の実験の失敗が発端である。スピネル酸化物 $CuMn_2O_4$ の薄膜成長をエピタキシャル成長用基板として選んだスピネル構造 $MgAl_2O_4$ 単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で試みたところ、$CuMn_2O_4$ 相がほとんど現れなかった。その代わりに別のエピタキシャル相の存在を示す大きな強度の X 線回折ピークが観測され、同定を試みた結果、単斜晶構造の $CuMnO_2$ であった。この物質の薄膜化に関する研究はそれまでなく、デラフォサイト型 Cu*TM*O_2 の薄膜材料の研究がスタートした。($CuMnO_2$ の場合、Mn^{3+} イオンの Jahn-Teller 効果により、デラフォサイト構造が変形したクレドネライト構造をとる。) なお、デラフォサイト型酸化物のエピタキシャル薄膜成長は一般にサファイア単結晶基板が用いられるが、$CuMnO_2$ はサファイア基板よりも $MgAl_2O_4$ 基板上に良質な結晶ができる (図 2)。したがって、当初のこの基板の使用も $CuMnO_2$ 薄膜のエピタキシャル成長の偶然の成功に貢献した一因であった。

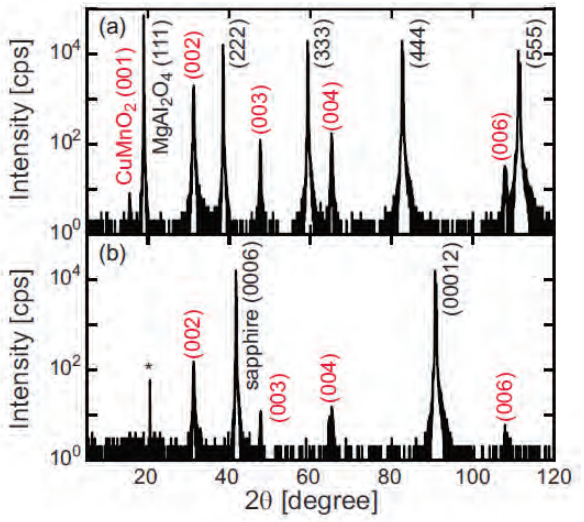

図 2 (a) $MgAl_2O_4$ (111)基板および(b)サファイア(0001)基板上の $CuMnO_2$ (001)薄膜の X 線回折パターン。

$CuMnO_2$ に引き続き、$CuScO_2$、$CuCrO_2$、$CuFeO_2$、および $CuCoO_2$ についてもエピタキシャル成長を試みた。この物質は Cu イオンが 1 価とやや還元状態にあるため、物質によってはエピタキシャル成長が可能な薄膜作製条件の範囲が狭いものもあったが、薄膜成長温度および薄膜成長時の酸素分圧を細かくふること (図 3) でエピタキシャル成長に成功した[4-7] (図 4)。なお、パルスレーザー堆積法で用いた Cu*TM*O_2 の焼結体ターゲットの一部は、金属ガラス総合研究センタ

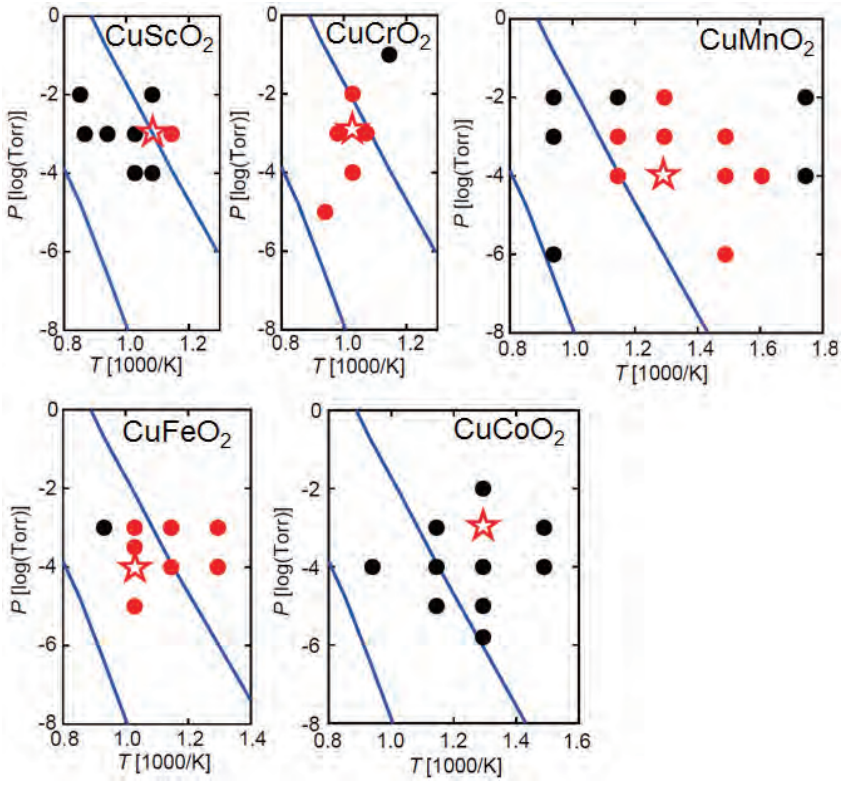

図 3 Cu*TM*O_2 薄膜の試みた作製条件。赤丸はエピタキシャル成長が可能な条件を示し、星印は最適条件を示す。

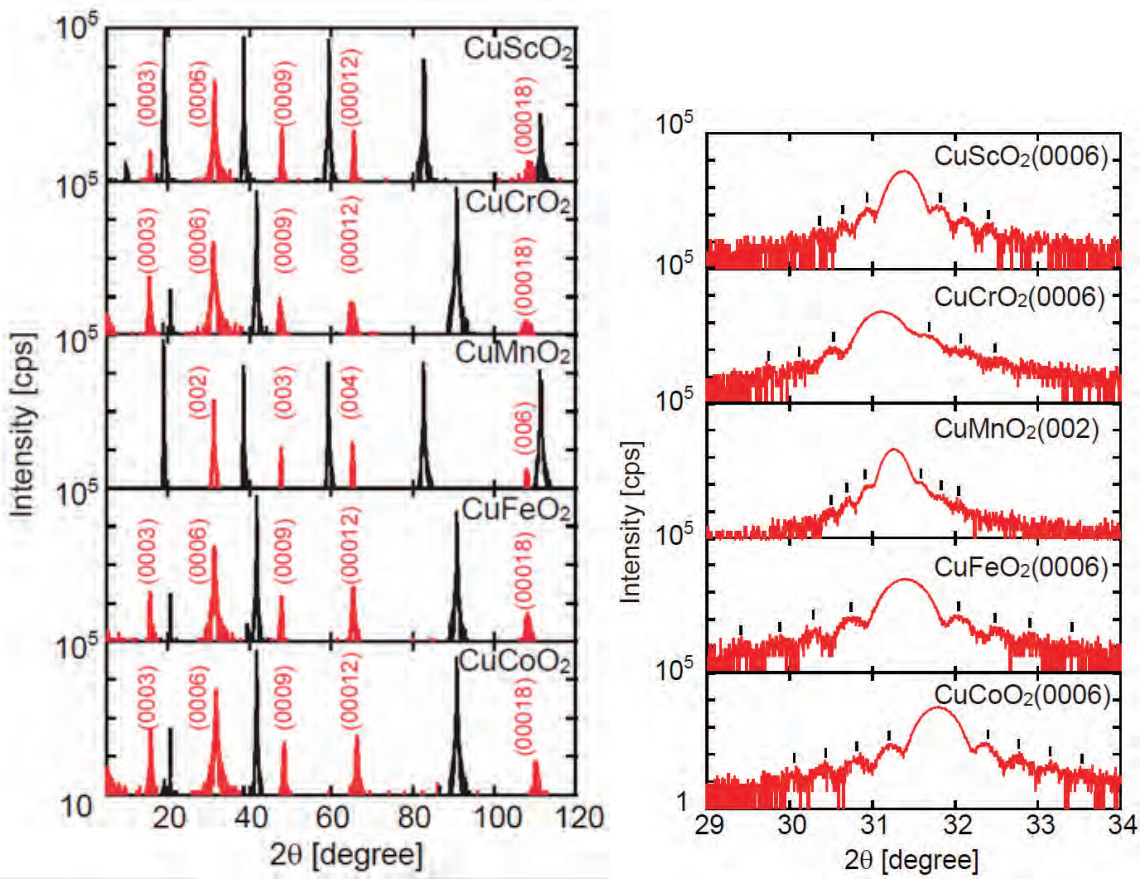

図 3　Cu*TM*O_2 薄膜の X 線回折パターン。$CuScO_2$ と $CuMnO_2$ は $MgAl_2O_4$ (111)基板、残りはサファイア(0001)基板を用いた。

一の共同利用装置の高圧ホットプレス法で作製されたものを用いた。ハンドプレス法で作製したターゲットは焼結密度が低く、レーザーでアブレーションされると掘り込みが深くなり、薄膜の膜むらやパーティクルの発生の原因となる。一方、高圧ホットプレス法で作製したターゲットは焼結密度が高く、膜質の向上に寄与する(図5)。

図 5　$CuMnO_2$。数値は焼結密度を表す。

図 6 に $CuMnO_2$ 薄膜の磁化曲線を示す。20 K 以下では最大で 0.04 μ_B/Mn の残留磁化を持つ磁気ヒステリシスが観測された[4]。これは、反強磁性的なスピン秩序を持つキャント磁性を示すと考えられる。Cu*TM*O_2 はバルク結晶ではスピンフラストレーションを示す磁性体として知られているが、今回の薄膜試料では磁化プラトー等の磁化特性は観測されなかった。印加磁場が *ab* 面内と *ab* 面直の二通りの磁化曲線を測定したが、定性的な違いは見られなかった。結晶構造は層状的であるが、磁化の秩序は 3 次元的であると考えられる。

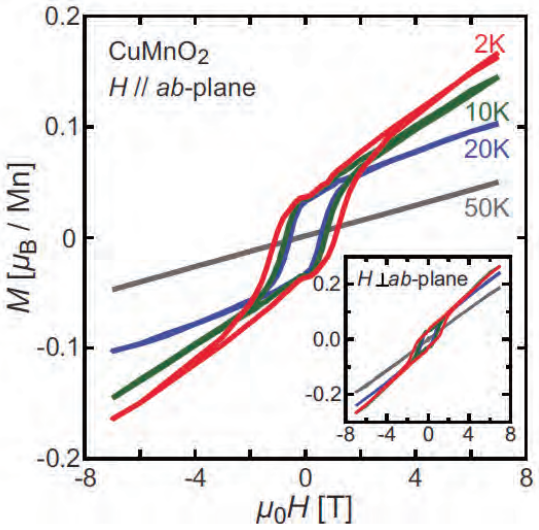

図 6 $CuMnO_2$ (001)薄膜の各温度における磁化曲線。

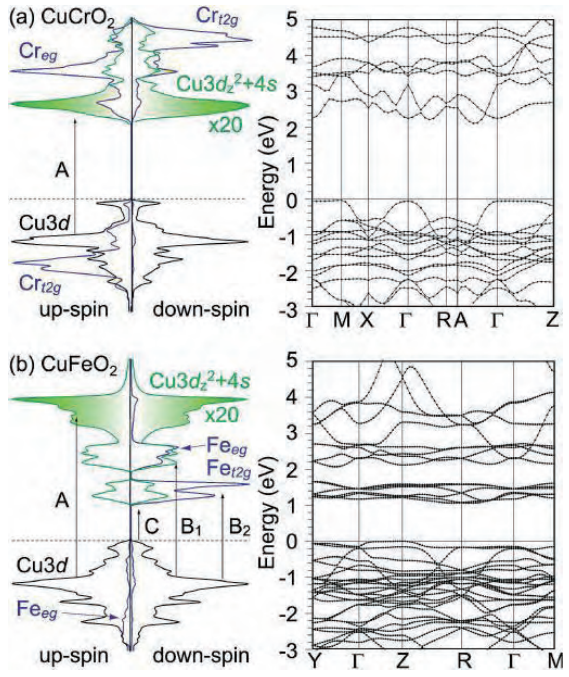

図 8 第一原理計算(GGA+*U*)から求めた $CuCrO_2$ と $CuFeO_2$ の状態密度。

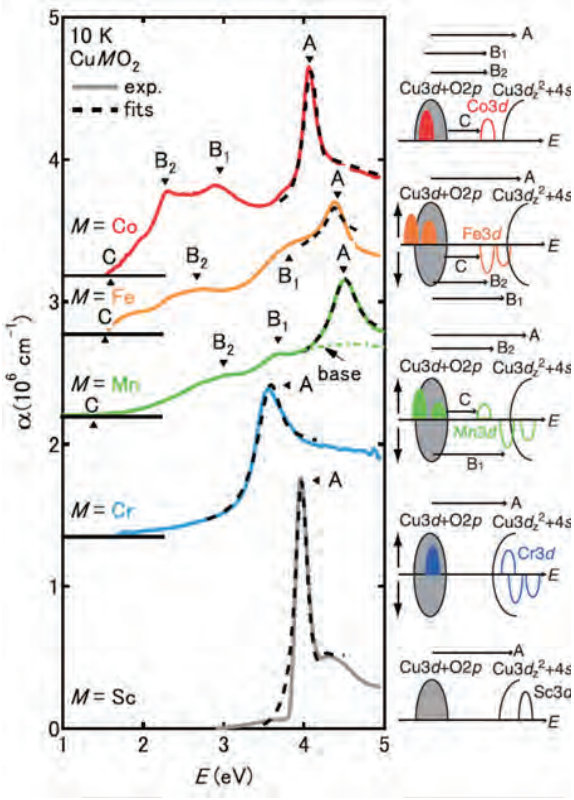

図 7 Cu*TM*O_2(001)薄膜の光吸収スペクトル。右図はエネルギーバンドの概略図である。

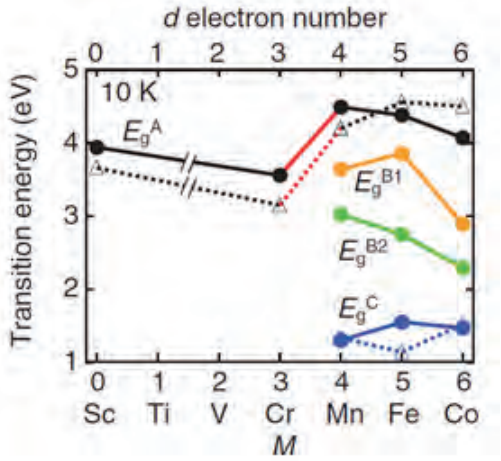

図 9 図 7 における Cu*TM*O_2 薄膜の吸収ピークの *TM* 依存性。

また、光吸収特性は B サイトの元素の種類に応じて顕著に変化した。図 7 に Cu*TM*O_2 薄膜(*TM* = Sc, Cr, Mn, Fe, Co)の吸収スペクトルを示す。$CuScO_2$ では紫外領域に非常に急峻なエキシトンの吸収が観測され、他の物質でも紫外領域に強い吸収ピークが観測された。$CuMnO_2$、$CuFeO_2$、および $CuCoO_2$ ではその強い吸収ピークがより高エネルギー側にシフトして、そのピーク以外にバンド内吸収に起因する特徴的な吸収ピークが低エネルギー側において見られた[7]。これは、ギャップ内の 3*d* 軌道に由来するものである。図 8 の状態

密度の第一原理計算から見積もられた図 7 右のエネルギーバンドの概略図に示しているように、$CuMnO_2$、$CuFeO_2$、および $CuCoO_2$ では、ギャップ内の *TM* 由来の 3*d* 軌道の存在が伝導帯を高エネルギー側にシフトさせ、より高エネルギー側の紫外領域の強い吸収を引き起こしていると考えられる。図 7 の $CuTMO_2$ の吸収ピークの *TM* 依存性をまとめたのが図 9 である。*d* 電子数が増えてギャップ内に 3*d* 準位が形成されると、エネルギーギャップの値も大きくなることがわかる。修正されたエリオットモデルから求めたエキシトン結合エネルギーは 0.3-0.5 eV の値を持ち、ワイドギャップ酸化物半導体 ZnO（~60 meV）よりもかなり大きい値であった[5]。

2. 強磁性酸化物半導体 EuO のエピタキシャル成長と磁性

EuO は *n* 型でキュリー温度が 70 - 200 K と電子濃度で大きく変わる強磁性半導体である。この物質は古くから知られているが[8]、良質なエピタキシャル薄膜が作製されるようになったのはごく最近であり、MBE 法で作製された薄膜であった[9]。EuO を用いて酸化物ヘテロ構造へと展開するには、酸化物薄膜全般の作製に秀でたパルスレーザー堆積法が望ましい。そこで、EuO のエピタキシャル薄膜作製に取り組んだ[10]。

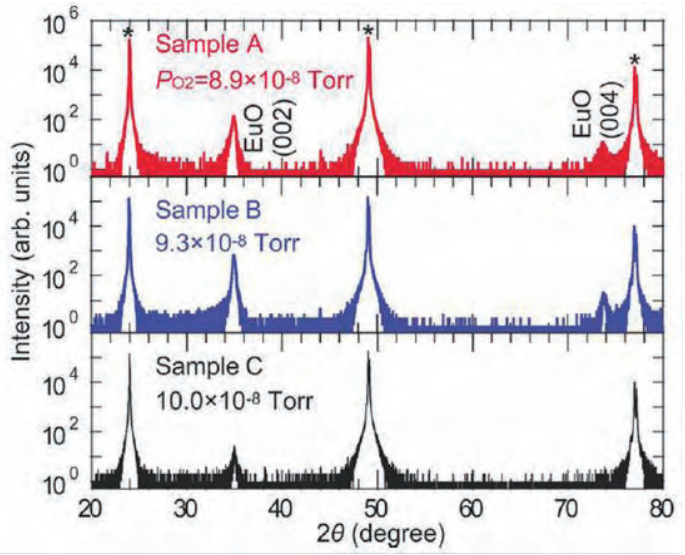

図 10　$YAlO_3$ (110) 基板上に異なる酸素分圧で成長した EuO (001)エピタキシャル薄膜の X 線回折パターン。

EuO_x 焼結体ターゲットを用いた場合、2 価の Eu を得ることが難しく、主に Eu_2O_3 相を持つ薄膜が得られたため、Eu 金属ターゲットを用いた。その結果、EuO 薄膜を得ることができた。アルゴン希釈酸素ガスを用いることで、製膜中の酸素供給量を精密に制御した結果、EuO 中の酸素欠損量を調製することが可能になった。薄膜の結晶性は MBE 法で作製された薄膜と同等であった（図 10）。なお、EuO 薄膜は大気中では容易に酸化されてしまうため、酸化防止膜として AlO_x キャップ層（約 30 nm 厚）を EuO 薄膜上に堆積した。パルスレーザーの強度を精密に調整することで、ドロップレットフリーの非常に平坦な薄膜を得ることができた（図 11）。

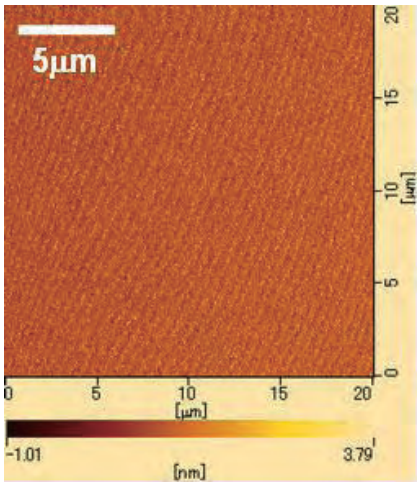

図 11　EuO 薄膜（約 60 nm 厚）の原子間力顕微鏡像。

図 12 に磁化測定の結果を示す。もっとも電子濃度の高い試料の飽和磁化は 6.8 μ_B/Eu と Eu^{2+} の持ち得る最大値 7 μ_B/Eu に近い値を得た。その大きな磁化のため、薄膜は大きな形状磁気異方性を示す。電子濃度の低下に伴い、キュリー温度と飽和磁化が減少した。以上の結果は、これまで報告されてきた EuO の

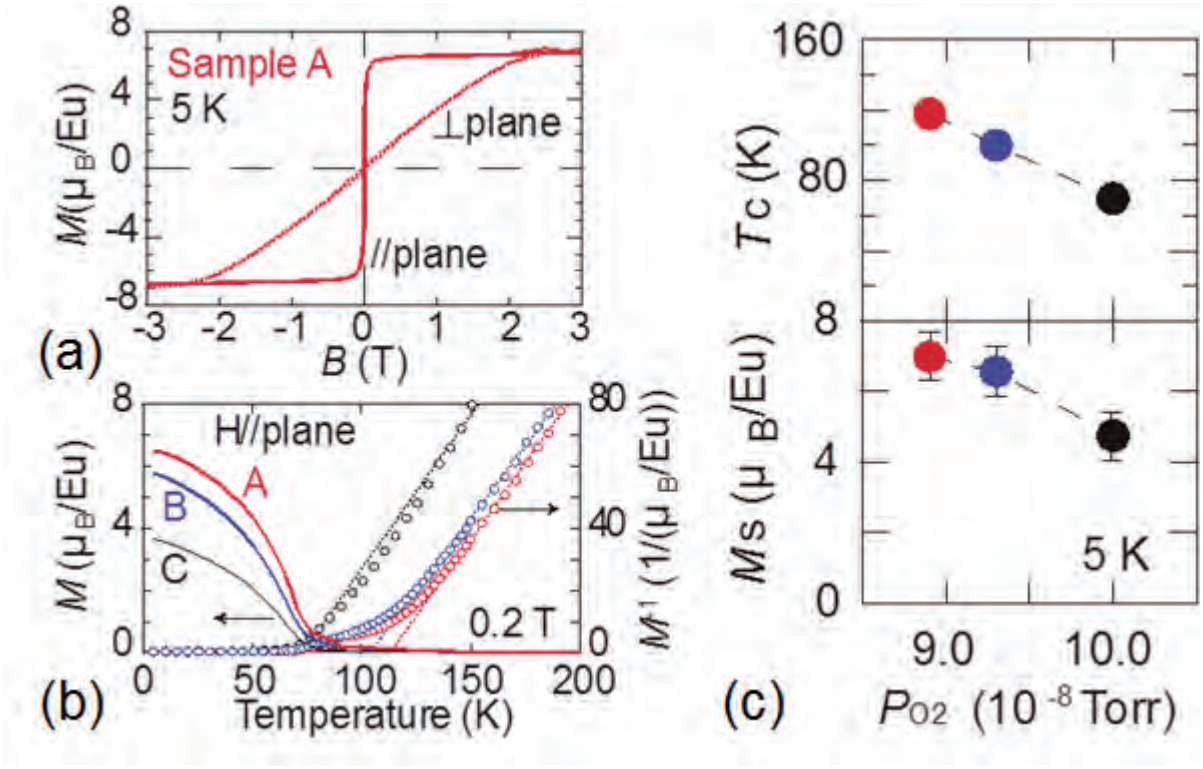

図 12　(a) サンプル A の面内および面直磁場における磁化曲線。(b) 各サンプルの磁化の温度依存性。(c) キュリー温度および飽和磁化の酸素分圧依存性。サンプルは図 10 と同一である。

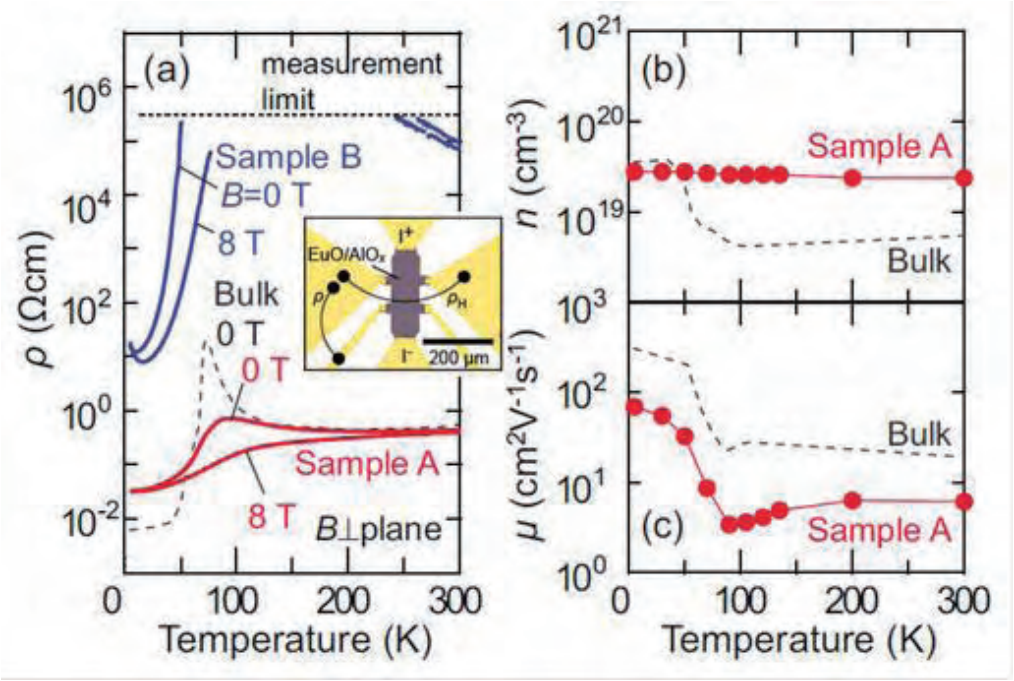

図 13　(a) 0 T および 8 T のおける抵抗率の温度依存性。挿入図はホールバーの写真である。(b) キャリア濃度の温度依存性。(c)移動度の温度依存性。サンプルは図 10 と同一である。

性質とコンシステントである。

電気測定においては、ホール効果を精密に測定するためにホールバー構造の試料を作製

した。図 13 に電気特性を示す。電子濃度がもっとも高い試料は金属的な伝導を示し、キュリー温度以下で大きな移動度の増加が見られた。中間の電子濃度の試料は高温側が測定限界以上の抵抗値であったが、キュリー温度以下で 4 桁以上も抵抗率が減少する絶縁体－金属転移が見られた。

一般に、強磁性体のホール効果は印加磁場に比例する正常ホール項と試料の磁化に比例する異常ホール項の和で与えられる。EuO の異常ホール効果は小さく観測不能とされていたが、今回のホールバー構造の試料の使用により磁気抵抗の成分を除去することが可能になり、初めて観測に成功した。図 14 にその結果を示す。図 14(a)は測定したホール抵抗率（図 14(a)挿入図）から磁場に線形な成分を差し引いた異常ホール抵抗率の磁場依存性である。図からわかるように、磁化の磁場依存性と一致している。その一方で、磁化が飽和する前の弱い磁場領域で異常ホール抵抗率の極大ピークが観測された。図 14(b)の磁気抵抗の結果と比べると、磁気抵抗がヒステリシスを持つ領域付近でそのような挙動が見られることから、この異常ホール抵抗率の極大は磁壁の散乱もしくはスピン分布の空間的な不均一性によるものと考えられる。

得られた EuO の異常ホール効果の大きさは、決して小さいものでないことが今回判明した。図 14(c)は様々な強磁性体における異常ホール伝導率（σ_{AH}）と縦伝導率（σ_{xx}）の関係を示す。同じ物質系の場合、試料の伝導率に応じて異常ホール伝導率の大きさが変わる、$\sigma_{AH} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$ というスケーリング則が知られている[11-13]。EuO はたとえば、室温強磁性酸化物半導体 Co ドープ TiO_2 や超巨大磁気抵抗酸化物 $(La,Sr)MnO_3$ より 1 桁以上大きい異常ホール伝導率を示すことがわかった。ほかの Eu 化合物の結果と比べると、Eu 化合物群が同様のスケーリング則に従うように見える。この大きな異常ホール伝導率はおそらく Eu イオンの大きなスピン軌道相互作用に起因すると考えられる。

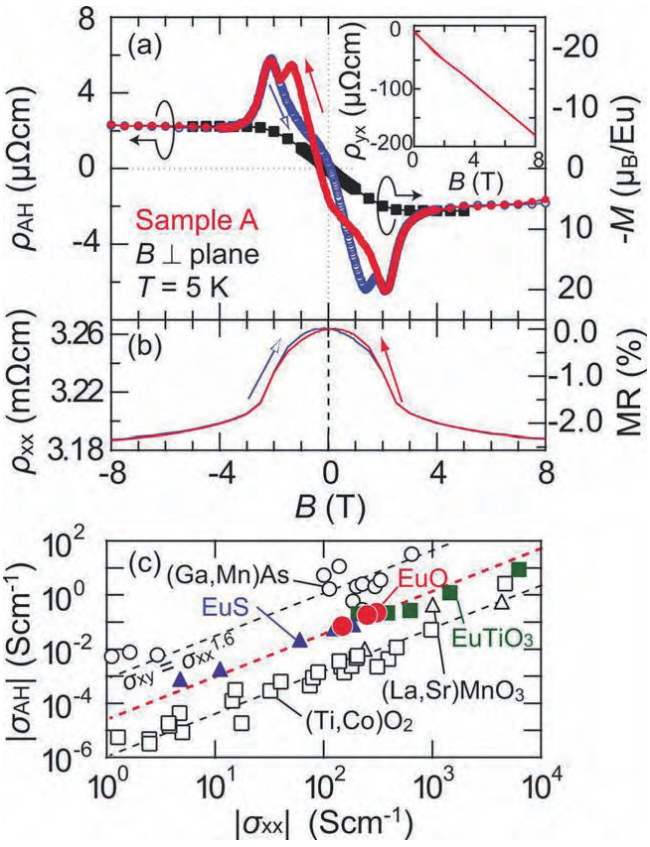

図 14　EuO 薄膜の(a) 異常ホール抵抗率および磁化と(b) 抵抗率の磁場依存性。磁化の符号は反転されている。挿入図はホール抵抗率の磁場依存性である。(c) 磁性半導体や遷移金属酸化物の異常ホール伝導率と縦伝導率の関係。

3. 電気二重層トランジスタによる高電界効果

本研究の目的には物性の制御が含まれている。この制御は主に、電界効果によるキャリア蓄積（空乏）で電子・磁気相の制御をねらったものである。化学ドーピングでもキャリア量を制御することは可能であるが、$CuTMO_2$ では今のところ化学ドーピングによるキャリアドープはそれほど有効でないことがわかっている。最近、高電界（~50 MV/cm）を容

易に印加できる手法として、電気二重層トランジスタという液体電解質を用いた新しいタイプのトランジスタが注目されており、すでに絶縁体―超伝導転移といった興味深い電界効果が報告されている[14]。本研究においても、Cu*TM*O_2 や EuO を用いた電気二重層トランジスタの開発を目指していたが、まだ報告できる段階には至っていない。

本研究と並行して、室温強磁性を示す Co ドープ TiO_2 [15]を用いた電気二重層トランジスタの開発に取り組んだ。この物質は酸素欠損量を調節して電子濃度を増減させることにより、常磁性絶縁相から室温強磁性金属相まで変化する。常磁性絶縁相の薄膜を作製して電気二重層トランジスタを作製した結果、電界効果により室温で強磁性を誘起することに成功した[16]。すなわち、この物質の室温強磁性が電子キャリアによって媒介されるものであることが明らかになった。これは、強磁性半導体を用いた半導体スピントロニクスデバイスの室温動作にもつながる結果であり、今後の展開に期待が持てる。

【結び】

透明導電体で知られているデラフォサイト型銅酸化物では遷移金属を有する Cu*TM*O_2 においても磁性や紫外領域の励起子物性といった興味深い性質を示すことが明らかになった。また、古くから知られている強磁性半導体 EuO において初めて異常ホール効果を観測することができた。以上の成果は、それぞれの薄膜のエピタキシャル成長とその高品質化を務めた結果、新たに見出すことができたといえる。新たな磁性半導体とみなせる Cu*TM*O_2 では化学ドーピングや電界ドーピングでキャリア量を制御したときにどのように物性が変化するかが興味深いところである。

【謝辞】

本助成で購入した主な装置は、分光光度計、エッチング装置、およびレーザー用アッテネーターである。それぞれ、Cu*TM*O_2 試料の光学測定、薄膜試料表面のエッチング、EuO 薄膜作製におけるレーザー強度の精密制御に活用した。本研究で用いた焼結体ターゲットの一部は、金属ガラス総合研究センターの共同利用設備により作製されたものである。

【参考文献】

[1] J. Heber, “Enter the oxides” Nature **459**, 28 (2009).

[2] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono “P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$” Nature **389**, 939 (1997).

[3] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, “Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet $CuFeO_2$” Phys. Rev. B **73**, 220401(R) (2006).

[4] H. Hiraga, T. Fukumura, A. Ohtomo, T. Makino, A. Ohkubo, H. Kimura, and M. Kawasaki, “Optical and magnetic properties of $CuMnO_2$ epitaxial thin films with a delafossite-derivative structure” Appl. Phys. Lett. **95**, 032109 (2009).

[5] H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, “Excitonic characteristics in direct wide-band-gap $CuScO_2$ epitaxial thin films” Appl. Phys. Lett. **95**, 211908 (2009).

[6] F. Liu, T. Makino, H. Hiraga, T. Fukumura, Y. Kong, and M. Kawasaki, “Ultrafast dynamics of excitons in delafossite $CuScO_2$ thin films” Appl. Phys. Lett. **96**, 211904 (2010).

[7] H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, H. Weng, and M. Kawasaki, “Electronic structure of the delafossite-type Cu*M*O_2 (*M* = Sc, Cr, Mn, Fe, and Co): Optical absorption measurements and first-principles calculations” Phys. Rev. B **84**, 041411(R) (2011).

[8] A. Mauger and C. Godart, “The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides” Phys. Rep. **141**, 51 (1986).

[9] A. Schmehl, V. Vaithyanathan, A. Herrnberger, S. Thiel, C. Richter, M. Liberati, T. Heeg, M. Röckerath, L. F. Kourkoutis, S. Mühlbauer, P. Böni, D. A. Muller, Y. Barash, J. Schubert, Y. Idzerda, J. Mannhart and D. G. Schlom, “Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN” Nature Mater. **6**, 882 (2007).

[10] T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, “Observation of anomalous Hall effect in EuO epitaxial thin films grown by a pulse laser deposition” Appl. Phys. Lett. **98**, 082116 (2011).

[11] H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor” Nature Mater. **3**, 221 (2004).

[12] K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano, and M. Kawasaki, “Anomalous Hall effect in anatase $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ at low temperature regime” Appl. Phys. Lett. **90**, 072103 (2007).

[13] T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, T. Yamasaki, and M. Kawasaki, “A scaling relation of anomalous Hall effect in ferromagnetic semiconductors and metals” Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L642 (2007).

[14] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, “Electric-field-induced superconductivity in an insulator” Nature Mater. **7**, 855 (2008).

[15] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, “Room temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide” Science **291**, 854 (2001).

[16] Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, and M. Kawasaki, “Electrically-induced ferromagnetism at room temperature in cobalt-doped titanium dioxide” Science **332**, 1065 (2011).

【発表論文】

H. Hiraga, T. Fukumura, A. Ohtomo, T. Makino, A. Ohkubo, H. Kimura, and M. Kawasaki, “Optical and magnetic properties of $CuMnO_2$ epitaxial thin films with a delafossite-derivative structure” Appl. Phys. Lett. **95**, 032109-1-3 (2009).

H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, “Excitonic characteristics in direct wide-band-gap $CuScO_2$ epitaxial thin films” Appl. Phys. Lett. **95**, 211908-1-3 (2009).

F. Liu, T. Makino, H. Hiraga, T. Fukumura, Y. Kong, and M. Kawasaki, “Ultrafast dynamics of excitons in delafossite $CuScO_2$ thin films” Appl. Phys. Lett. **96**, 211904-1-3 (2010).

H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, H. Weng, and M. Kawasaki, “Electronic structure of the delafossite-type $CuMO_2$ (M = Sc, Cr, Mn, Fe, and Co): Optical absorption measurements and first-principles calculations” Phys. Rev. B **84**, 041411(R)-1-4 (2011).

T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, “Observation of anomalous Hall effect in EuO epitaxial thin films grown by a pulse laser deposition” Appl. Phys. Lett. **98**, 082116-1-3 (2011).

Creation and control of novel functionalities in electrically conducting transition metal oxides

Superstructured Thin Film Chemistry[*], WPI-AIMR[**]
T. Fukumura,[*] H. Hiraga,[**] T. Yamasaki,[*] F. Liu,[*] K. Ueno,[**] A. Tsukazaki,[*] T. Makino,[**]
M. Kawasaki[*,**]

Oxide semiconductors are promising materials for oxide electronics. In this study, we focused on oxide semiconductors that include transition metal elements. Those epitaxial thin films were successfully grown by using pulsed laser deposition, and their various properties were explored. We observed strong excitonic absorption peaks at ultraviolet region in delafossite type Cu*TM*O_2 (*TM*: transition metal). Also, we observed a large anomalous Hall effect in ferromagnetic EuO.