

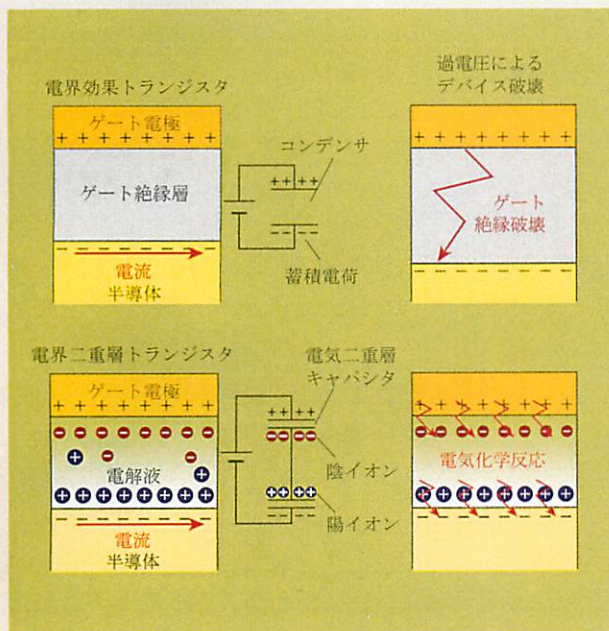
固体物理 10

SOLID STATE PHYSICS
Vol.46 2011

KOTBA 2 46 (10) 499-560 (2011)

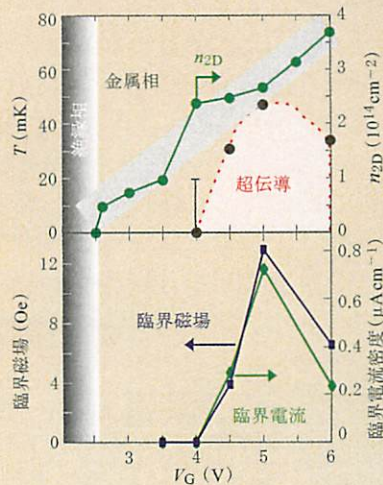
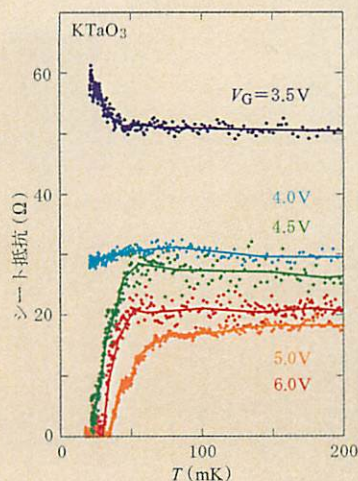
No. 548

- 第一原理計算手法による強相関電子系の電子状態の解明(その2)
- 酸化物単結晶の電場誘起超伝導
- メゾスコピック系における電流雑音とゆらぎの定理
- 異常高原子価鉄ペロフスカイトにおける巨大な負の熱膨張
- 第24回アモルファス・ナノ結晶半導体国際会議報告



左) 金属-絶縁膜-半導体型電界効果トランジスタ(FET)と電気二重層トランジスタの模式図, 等価回路, デバイス破壊の様子.

右) KTaO₃の超伝導特性. さまざまなゲート電圧でのシート抵抗の温度依存性(上), ゲート電圧によるシートキャリア濃度と超伝導臨界パラメータの変化(下).



上野和紀 (東京大学大学院総合文化研究科)

[本号に掲載のトピックス欄“酸化物単結晶の電場誘起超伝導”をご覧ください.]

酸化物単結晶の電場誘起超伝導

東京大学大学院総合文化研究科 上野和紀

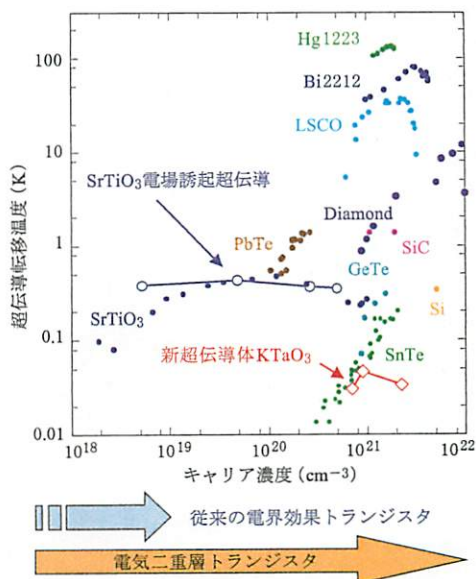
§1 はじめに

100年前に水銀で超伝導現象が発見されて以来、新しい超伝導物質の発見とともに超伝導研究は進展してきた。超伝導の発見当初は極低温技術の進展とともに多くの金属元素で超伝導が発見され、その後は金属元素を混ぜ合わせ合金化することで Nb_3Sn を始めとする実用材料が開発された。しかし、合金化の手法ではいわゆる「BCSの壁」と呼ばれた30 Kを超える超伝導物質が長い間発見されなかった。その状況を変えた銅酸化物高温超伝導体の発見は、「化学ドーピング」という新しい物質開発の手法によってもたらされた。化学ドーピングでは絶縁体に微量の不純物を混ぜて電気を流す伝導キャリア(ホール, 電子)を誘起し、金属状態を作り出す。この手法によって超伝導探索の対象となる物質が大きく広がり、第1図に示すように多くの超伝導物質が発見されてきた。

絶縁体に伝導キャリアを誘起するもう一つの手法が電場誘起キャリアドーピングである。化学ドーピングでは絶縁性母物質の構成元素のひとつを不純物元素で置換することで伝導キャリアが生成する。したがって、母物質に対して不純物元素が均一に固溶する濃度限界(固溶限)が十分に大きくなければ超伝導を示す金属状態は誘起できない。また、不純物元素の置換とともに結晶構造の変化や欠陥の生成なども同時に起きる。電場誘起キャリアドーピングは電気的な手法であるため、こうした副作用を伴わず、また母物質の化学的性質にかかわらず伝導キャリアを誘起できる。そのため、化学ドーピングに変わる新しい物質開発手法として期待できる。

電場誘起キャリアドーピングは半導体上に絶縁

層、ゲート電極を積層した電界効果トランジスタ(FET)の構造を作り(第2図(a)), 電圧を印加することで伝導キャリアを半導体上に誘起する。この手法では電圧という外場によって伝導キャリア濃度を制御できるため、FETによって超伝導物性を制御しようという研究がSi半導体トランジスタが開発された1960年から行われてきた¹⁾。その後、銅酸化物高温超伝導体の発見を契機にしてデバイス応用と基礎研究の両面から広く研究された。その結果、エピタキシャル薄膜作成技術を駆使したデバイス作製により超伝導転移温度 T_c の



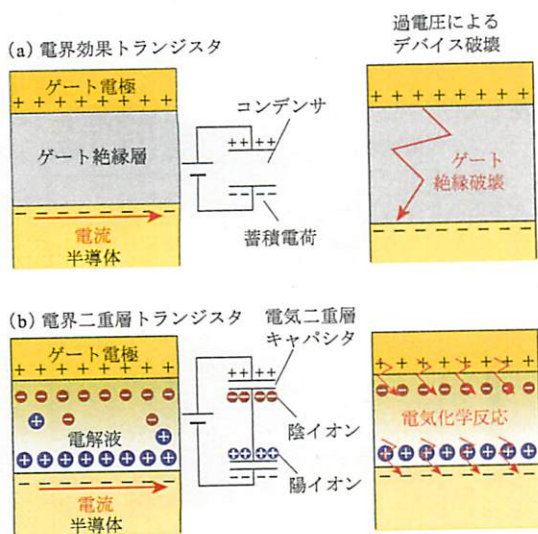
第1図
化学ドーピングによるさまざまな超伝導体と電場誘起超伝導の超伝導相図。

図下部の矢印は従来の電界効果トランジスタと電気二重層トランジスタで誘起できるキャリア濃度の範囲を示す。われわれはこの電気二重層トランジスタを用いて酸化物単結晶に伝導キャリアを電場誘起、超伝導を引き起こした。

制御やジョセフソン接合の特性制御、絶縁体-超伝導転移の制御など多くの報告がなされた²⁻⁴⁾。また、Bi金属を超薄膜化することで合金系超伝導体でも電場誘起による絶縁体-金属転移が報告されている⁵⁾。さて、超伝導は電子濃度が非常に大きく、電子間のクーロン反発がほとんどスクリーニングされる状況で起きる現象である。そのため、多くの超伝導体は、結晶一格子あたり1個程度の電子をもつ金属元素や金属間化合物であり、銅酸化物高温超伝導体では格子あたり0.1個程度の伝導キャリアを必要とする。一方、第1図下部に青い矢印で示したように従来のFETで制御できる伝導キャリア濃度は極めて小さい。そのため、電場誘起キャリアドーピングを化学ドーピングのような新物質開発の手法として用いた例は今

までなかった。

筆者が電場誘起による新超伝導体開発の研究を開始したのは大学院博士課程に在籍していた2001年にさかのぼる。当時はいくつかの研究グループで酸化物トランジスタの研究が行われ始めた時期であり、現在注目を浴びているInGaZnOなどの透明酸化物半導体を用いたトランジスタの研究はまだ始まっていなかった。そこで、第一の目標として酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ(FET)の開発を目指した先駆的な研究を行った。この研究で大きな問題になったのは酸化物半導体への電極作製の技術と欠陥の少ない界面形成の技術である。前者は仕事関数の浅いアルミニウムの電極を用い、デバイス作製を不活性ガス中で行うことで解決した。後者については、半導体単結晶表面にアモルファス Al_2O_3 絶縁層を室温でゆっくり作製することで解決した。その結果、酸化物半導体 SrTiO_3 , KTaO_3 で初めて室温での典型的なn型FET動作を報告した^{6,7)}。同時に、このような通常の絶縁層を用いたFETでは超伝導に必要な高濃度の伝導キャリア誘起は全く不可能であると結論し、一旦電場誘起超伝導の研究は中断した。この研究を再開するきっかけになったのがポスドク研究員として研究をしている際に出会った「電気二重層トランジスタ」という新しいトランジスタデバイスである^{8,9)}。筆者が酸化物FETの経験で培ったデバイス作成技術を電気二重層トランジスタの開発に生かすことで SrTiO_3 , KTaO_3 半導体単結晶で次々にトランジスタ動作するデバイス作成に成功した。こうしたデバイスを用いることで、 SrTiO_3 では化学ドーピングをしない絶縁性母物質への電場誘起キャリアドーピングによる超伝導を始めて報告した¹⁰⁾。さらに化学ドーピングでは超伝導にならないとされてきた KTaO_3 を母物質として、電場誘起キャリアドーピングによって新たに超伝導を発見した¹¹⁾。本稿ではまず電場誘起キャリアドーピングの手法について紹介した後に SrTiO_3 の電場誘起超伝導について解説し、最後に KTaO_3 での超伝導の発見について詳述したい。なお、電気二重層トランジスタの開発についてはすでに固体物理誌上で岩佐らによる解説が行われているので、参照されたい¹²⁾。



第2図

(a) 金属-絶縁膜-半導体型電界効果トランジスタ(FET)と(b)電気二重層トランジスタの模式図、等価回路、デバイス破壊の様子。それぞれゲート電極、半導体でゲート絶縁層、もしくは電解液を挟み込んだ構造を持つ。FETではゲート電圧によってコンデンサに充電された蓄積電荷が伝導キャリアとして振る舞い、半導体に電流が流れる。過電圧の印加によりゲート絶縁層が絶縁破壊を起こし、ゲートにリーク電流が流れる。電気二重層トランジスタでは界面に移動したイオンと蓄積電荷によって電気二重層キャパシタが生成、蓄積した電荷は半導体中で伝導キャリアとして振る舞う。過電圧を印加した場合、界面の電気化学反応によってリーク電流(ファラデー電流)が流れ、デバイス破壊する。

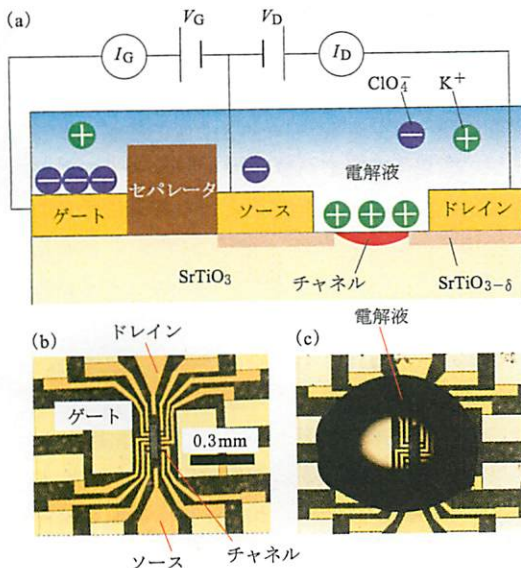
§2 電場誘起キャリアドーピング

FETはゲート端子に印加した電圧によってソース・ドレイン両端子間の抵抗を制御する電子素子である。第2図(a)に示すように半導体とゲート電極で絶縁層を挟み込んだ構造をもち、全体として等価回路に示したコンデンサの構造を形成している。ゲート電極と半導体の間にゲート電圧を印加することでこのコンデンサに静電的に電荷が蓄積する。半導体表面では蓄積した電荷は電気を流す伝導キャリアとして振る舞うため、ゲート電圧によって半導体の伝導性が制御される。半導体シリコンと熱酸化シリコン絶縁層を用いたMOSFETは集積回路の中核素子として広く使われ、現在の情報化社会を支えている。

電気二重層トランジスタの原理は、1970年にSiで最初に考案された¹³⁾。今世紀になって液体中でのイオンセンサへの応用を目指し、カーボンナチューブ、ダイヤモンドなどで研究され、さらに、動作電圧の低い有機トランジスタを目指した研究も行われるようになってきている^{14~18)}。酸化半導体への応用は東北大岩佐グループ(当時)の下谷らにより、酸化亜鉛で初めて報告された⁹⁾。筆者は出身研究室の一学年上の先輩でもある下谷氏に電気二重層トランジスタの技術を学びながら共同研究を進め、酸化半導体できわめて高濃度の伝導キャリア制御を可能にした。電気二重層トランジスタは第2図(b)に示すように、従来のFETのゲート絶縁層の代わりに液体にイオンが溶け込んだ電解液を用いた構造をもつ。ゲート電極に正の電圧を印加すると静電力によって電解液中の陽イオンは半導体の表面へ、陰イオンはゲート電極表面へひきつけられ、半導体(電極)-電解液界面に溶媒和したイオン1個分程度、数nmの厚さの電気二重層を自己生成する。電解液はイオン伝導性であり、電極と半導体は電子伝導性なため、電解液と半導体(ゲート電極)の間では電子の授受は起きず、電流は流れない。したがって、電解液-半導体界面に形成された電気二重層はキャパシタとして働き、電解液側にイオンが、半導体側には逆の符号を持つ電荷が蓄積する。また、ゲートに過電圧を加えた場合、FETではゲート絶縁膜の一

部が絶縁破壊することでデバイス破壊が起きる。一方、電気二重層トランジスタでは第2図(b)の右図に示すように半導体界面で還元、ゲート電極界面で酸化反応が起き、デバイス破壊が起きる。電気二重層トランジスタではデバイスの破壊電圧が電気化学反応の閾値電圧という界面の化学的性質で決まっているため、安定な電解液・半導体の組み合わせではきわめて高い絶縁耐圧と蓄積電荷量を示す。たとえばゲートとして白金や金などの貴金属を、半導体として酸化物半導体を用い、電解液として水を含まない有機電解液を使用した場合に電気二重層に充電される電荷量は 10^{14} cm⁻²程度である。また、§4で詳述するようにイオン液体を電解液として用いることで、蓄積電荷量は 10^{15} cm⁻²近い値に達する。これらの値は一般的なゲート絶縁層を用いたFETの10倍から100倍である。この巨大な電荷が半導体内を流れる伝導キャリアとなるため、電気二重層トランジスタはわずか数Vのゲート電圧で非常に大きな伝導キャリア濃度制御が可能である。

実際にSrTiO₃単結晶上に作成した電気二重層トランジスタの写真と模式図を第3図に示す。絶縁性のSrTiO₃基板が半導体層であり、写真中央の長方形の部分がキャリア誘起の行われるチャンネルである。チャンネルに接続するソース・ドレイン・電極プローブ等は従来型FETで低温動作の実績のあるSrTiO_{3-x}をSrTiO₃単結晶表面のイオンミリングにより作製した¹⁹⁾。また、この電極へのコンタクト用電極をAu/Ti多層膜によって作成し、チャンネルの四端子抵抗測定とホール測定を可能にした。チャンネルから離れた四角い電極部分はゲート電極であり、ゲート電極とチャンネルの間の焦げ茶色の部分が電解液を通さないセパレータ(ハードベイクしたフォトレジスト)層である。フォトリソグラフィによってこのような構造を作成し、最後にゲート電極とチャンネルを覆うように電解液を一滴滴下することでデバイスが完成する。電気二重層はゲート電極、チャンネルと電解液の界面に自己生成するため、模式図に示すようにチャンネル直上に電気二重層が生成、デバイスが動作する。なお、SrTiO₃では電解液としてポリエチレンオキッドに過塩素酸カリウムを電解質

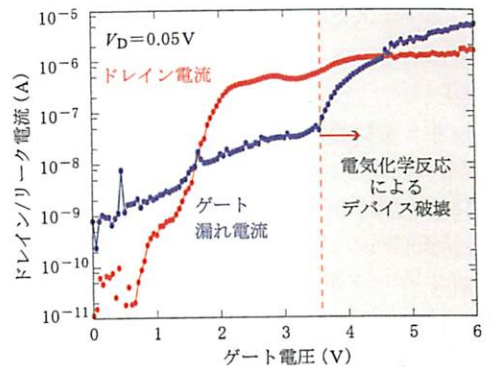


第3図

- (a) SrTiO₃ 上に作製した電気二重層トランジスタの模式図と配線。チャンネル部分に電子が蓄積され、超伝導になる。
 (b) 実際のデバイスの写真(電解液塗布前)。黄色い部分が電極、中央の四角い領域がチャンネル、焦げ茶色の部分がセパレータ。
 (c) 電解液塗布後の写真。中央に水滴のように見えるのが電解液。透明なためチャンネルが透けて見える。

として 0.3 mol/l の濃度に溶かしたものをを用い、KTaO₃ ではイオン液体を電解液として用いた。また、電解液に含まれる水分や不純物によってデバイス動作が阻害されるため、電解液はあらかじめグローブボックス中で加熱することで十分に脱水し、さらに測定直前に高真空中で数時間程度乾燥後に真空中、もしくは乾燥ヘリウム中で測定を行った。

第4図に320 KでのSrTiO₃電気二重層トランジスタのデバイス特性を示す。ソース・ドレイン電極間に電圧を印加し、ゲート電圧を印加しない状態ではチャンネル表面に伝導キャリアがないため、チャンネルには全く電気が流れない。ゲート電圧を増加し、0.7 V程度の閾値電圧を超えると同時にチャンネルに伝導キャリアが蓄積し、急激にドレイン電流が立ち上がる。SrTiO₃を半導体とし、固体のゲート絶縁層を用いたデバイスでは同程度のゲート電圧で2桁以上大きいドレイン電流が得られており、電気二重層が高濃度の伝導キャリア



第4図

SrTiO₃ 上に作製した電気二重層トランジスタの320 Kでのデバイス特性。

を誘起していることが確認された^{6,10}。またゲート・ソース間のリーク電流はゲート電圧の増加とともにゆっくり増加していき、3.5 V程度の破壊電圧を超えると同時に鋭く立ち上がる。われわれのデバイスで0.1-10 μA、ゲート電極の面積あたりで0.1 mA/cm²を超える大きなリーク電流が流れる領域ではSrTiO₃では電気化学的な不可逆な還元反応がおき、ゲート電圧を0 Vに戻してもチャンネルが導電性を帯びてしまう²⁰。また、ゲート電極表面には電解液が反応して生成したと思われるポリマー状の物質が付着するとともに、デバイス特性が不可逆に変化した。このように、ゲート電圧が電解液-ゲート電極-半導体系の電気化学窓を越えないようにすることがデバイスの安定動作には不可欠である。

§3 SrTiO₃ の電場誘起超伝導

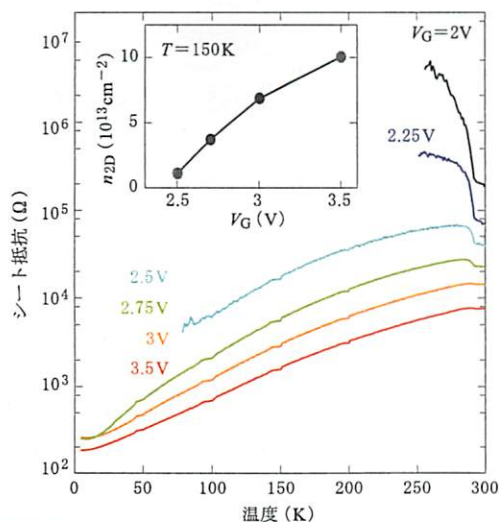
SrTiO₃は3.2 eVのバンドギャップを持つ透明半導体である。NbやLaなどの化学ドーピングによりわずかに10¹⁷ cm⁻³(結晶一格子あたり10⁻⁵個)程度のキャリア濃度で金属伝導を示し、10¹⁸-10²⁰ cm⁻³程度のキャリア濃度領域ではT_c~0.4 Kの超伝導を示す。また、銅酸化物高温超伝導体の類似構造であるペロブスカイト構造を持つため、酸化物薄膜作成用の基板として広く使われてきた。そのため、15 mm角程度の大きな単結晶基板の入手が容易であり、原子一層のスケールで平坦、かつTi-O原子面で終端した表面の作成技術

が確立している²¹⁾。筆者らはこの再現性のよい単結晶表面を用いて電気二重層トランジスタの開発に取り組み、前節で述べたように再現性よく動作するデバイスを開発した。本節ではこのデバイスを用いた電場誘起超伝導について述べる。

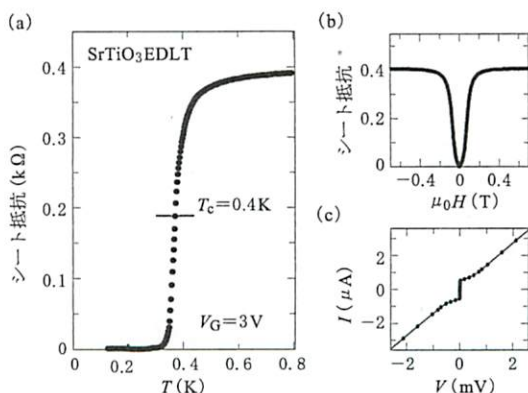
ゲート電圧を印加した状態で室温 300 K から 2 K まで試料温度を変化させた際のシート抵抗を第 5 図に示す。2.5 V 未満のゲート電圧では室温では電気伝導するものの、温度の下降とともに大きく抵抗は増加し、絶縁体的な温度依存性を示す。一方、2.5 V 以上では温度降下とともに抵抗が 2 桁程度減少し、2 K まで良好な金属的伝導を示した。SrTiO₃ を用いた従来型の FET で報告されてきた最低のデバイス動作温度はゲート電圧 200 V 程度で 7 K であり²²⁾、電気二重層トランジスタを用いて初めて液体ヘリウムの沸点を下回る極低温まで金属伝導が実現した。また、150 K でホール測定によって得られた 2 次元キャリア濃度 n_{2D} のゲート電圧依存性を第 5 図の挿入図に示す。 n_{2D} はホール係数 R_H から $n_{2D} = -1/e R_H$ と算出し、 R_H はチャネルを横切る電圧プローブ間のホール起電力 V_y をドレイン電流で割ったホール抵抗 R_{xy} の磁場依存性から $R_{xy} = R_H B$ の式によ

って得たものである。 n_{2D} はスレッシュホールド電圧からはほぼゲート電圧に比例して増加し、ゲート電圧 3.5 V で 10^{14} cm^{-2} が得られた。電場誘起したキャリアが 10 nm 程度の厚さに均一に分布したと仮定すると、この値は 3 次元のキャリア濃度にして 10^{20} cm^{-3} に対応する。これは化学ドーピングであれば SrTiO₃ で超伝導が起きるのに十分なキャリア濃度である。

そこで、電場誘起のみによる初めての超伝導を目指し、さらに希釈冷凍機を用いて最低 20 mK での超伝導測定を試みた。電気二重層トランジスタは電解液がイオン導電性を保つ室温付近でのみゲート電圧を変化させることができるため、この測定では室温でゲート電圧を印加し、1 K まで降温後にゲート電圧を 0 V とし、さらに 20 mK まで温度降下した。第 6 図(a)に示すように 1 K 以下ではしばらく一定だった抵抗値が 0.4 K 付近で鋭く降下し、ゼロ抵抗状態を示した。また、第 6 図(b), (c)に示すように、このゼロ抵抗の状態は 0.1 T 程度の微弱な磁場を試料面に垂直に印加することで 1 K 付近の抵抗値に回復し、測定電流を増加することでも同様に抵抗値は回復した。磁場や電流によってゼロ抵抗状態が破壊されるのは超伝導の特徴であり、このゼロ抵抗状態は超伝導によるものだと考えられる。電場誘起超伝導はチ



第 5 図 SrTiO₃ 電気二重層トランジスタのシート抵抗の温度依存性。挿入図：150 K での 2 次元キャリア濃度のゲート電圧依存性



第 6 図 SrTiO₃ 電気二重層トランジスタによる電場誘起超伝導。(a) シート抵抗の温度依存性。 $T_c = 0.4 \text{ K}$ に超伝導転移に伴う鋭い抵抗の落ちが観察される。(b) 0.02 K でのシート抵抗の磁場依存性 (c) 0.02 K での電流電圧 (I - V) 特性

チャンネル表面の非常に薄い領域が超伝導になるため、マイスナー効果や比熱測定、NMRなど一般的な超伝導評価手法を適用するのが難しい。そのため、筆者らはゼロ磁場・低電流での抵抗測定と抵抗の磁場依存性、電流値依存性の3点セットで超伝導か否かの判断を行っている。

裏話になるが、このゼロ抵抗状態は希釈冷凍機測定の3回目のチャレンジでようやく得られたものである。1回目の測定では四端子抵抗測定用に10本近く入れていた端子が2本を残してすべて断線し、二端子測定で T_c 付近での微小な抵抗減少が得られた。2回目の測定では四端子測定はできたもののゼロ抵抗状態が得られず、 T_c 付近で常伝導状態から10%程度の抵抗減少しか得られなかった。3回目の測定では配線からの電磁ノイズがゼロ抵抗にならない原因だと考え、グラウンドの取り直し、ノイズカットフィルターの作製など配線からのノイズ除去に務めた。最終的に、四端子測定で差電圧端子が装置のノイズスケールの範囲内で0Vを示した際は、電界効果超伝導の研究をして本当に良かったと思った。共同研究者として希釈冷凍機の前で議論していただいた東北大学極低温科学センターの青木、木村、中村、野島各先生に感謝したい。

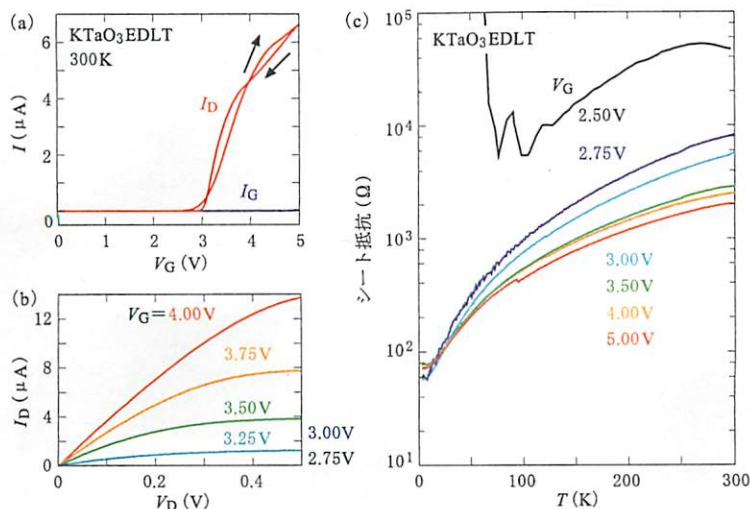
§4 KTaO₃での超伝導の発見

4.1 KTaO₃を用いた 電気二重層トランジスタ

SrTiO₃での電場誘起超伝導により、電場誘起による伝導キャリアが化学ドーピングの場合と同様に振る舞い、十分に大きなキャリア濃度の領域では超伝導を示すことがわかった。次なる研究テーマを電場誘起キャリアドーピングによるオリジナルな超伝導物質の開発におき、対象物質をKTaO₃とした。KTaO₃はSrTiO₃と同じペロブスカイト構造を持ち、AサイトカチオンがSr²⁺からK⁺、BサイトカチオンがTi⁴⁺からTa⁵⁺と、価数が1ずつずれた組成を持つ。どちらもバンド絶縁体であり、キャリアドーピングによりBサイトのd軌道が伝導帯となってn型伝導を示す半導体となる。また、ともに低温で強誘電体に近い

状態をしめす量子常誘電体であり、電子物性、誘電性ともに非常に類似した物質である²³⁾。一方、化学的な性質は異なり、Tiが2+, 3+, 4+など多くの価数で安定な酸化物を作るのに対し、Taは5+でのみ安定な酸化物を作る。そのため、KTaO₃は非常に還元されにくく、酸素欠陥やCa, Baなどの不純物置換を行った場合の最大のキャリア濃度は $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度である²⁴⁾。また、キャリア濃度 $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料で超伝導探索が試みられており、10 mKまでの超伝導にならないことが報告されている²⁵⁾。筆者らはKTaO₃に十分に高濃度のキャリアを誘起することで超伝導を示すと考え、電気二重層トランジスタによる電場誘起キャリアドーピングを試みた。

高濃度のキャリア誘起を達成するため、KTaO₃では電解液としてイオン液体を採用した。イオン液体は室温熔融塩とも呼ばれ、融点が室温以下の塩(陽イオンと陰イオンのみから成る物質)である。一般的な電解液の中では溶質分子の周囲に溶媒分子が結びつき、溶媒和した状態でイオンを形成するのに対し、イオン液体は溶媒分子なしに陽イオンと陰イオンが解離した電解液として振る舞うため、溶質分子単体がイオンとして振る舞う。したがって、イオン液体の界面に形成される電気二重層の厚さは通常の場合より薄くなり、静電容量にして20倍もの大きい値を持つ²⁶⁾。電気二重層トランジスタによって蓄積されるキャリア濃度は電気二重層の容量に比例するため、イオン液体によって蓄積キャリア濃度は大きく向上する。実際、共同研究者である岩佐グループH. T. Yuanらは酸化亜鉛を半導体としイオン液体を電解液とした電気二重層トランジスタにおいて、 $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ という非常に大きな伝導キャリア濃度を報告している^{12,26)}。われわれの研究ではこの研究と同じカチオンを構成分子に持つN-N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate (DEME-BF₄, DEME⁺がカチオン、BF₄⁻がアニオン)を電解液として使用した。このイオン液体は粘性などの物性がわれわれのデバイスに適しており、また電気化学窓として6Vと大きな値を持つため高濃度のキャリア誘起に有利である²⁷⁾。



第7図
 KTaO₃電気二重層トランジスタのデバイス特性。
 (a), (b) 室温でのデバイス特性
 (c) 一定のゲート電圧のもとで冷却した際のチャンネルのシート抵抗の温度依存性

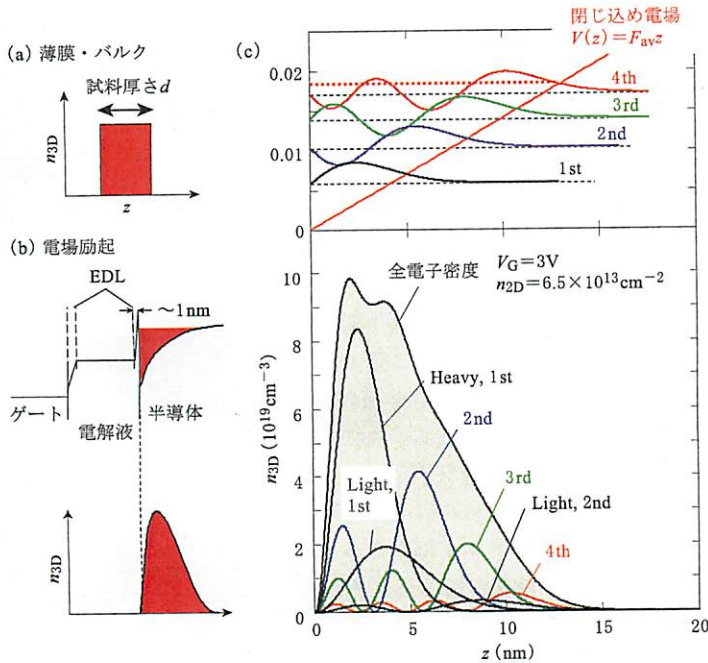
KTaO₃(001)基板上にイオン液体を用いて作製したデバイスの室温での特性を第7図(a), (b)に示す。ゲート電圧を正に印加するとともにドレイン電流が急激に立ち上がる典型的なn型FET動作を示した。また、ゲート電極として白金を使うことでゲート電圧6Vまで安定なデバイス動作が得られた。さらに大きな電圧を印加した場合、KTaO₃はSrTiO₃のような電気化学的な還元反応を起こすことはなかった。しかし、ゲート電圧8V程度で大きなリーク電流が流れるとともにゲートの白金電極が溶出し、デバイス破壊した。KTaO₃のTa⁵⁺が化学的にきわめて還元されにくいことを反映してKTaO₃/DEME-BF₄系の界面が電気化学的に安定であり、このような高ゲート電圧まで安定なデバイス動作が得られたと考えられる。次に、ゲート電圧を印加した状態でのKTaO₃のシート抵抗の温度依存性を第7図(c)に示す。ゲート電圧2.5V以下では冷却とともに抵抗の上昇する絶縁体的な挙動だが、2.75V以上で2Kまで電気伝導を保つ金属的挙動が得られた。従来型のFETではKTaO₃で金属的な伝導は得られておらず¹¹⁾、KTaO₃への電場誘起キャリアドーピングで初めて絶縁体-金属転移が得られた。さらに、100Kでホール測定によってキャリア濃度を評価したところ、デバイス依存はあるものの最大で $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とSrTiO₃の値を大きく上回る2次元キャリア濃度が得られた。イオン

液体を用いたことで電気二重層のキャパシタンスが上昇したことに加え、KTaO₃の電気化学的安定性によって大きなゲート電圧の印加が可能だったことから、このような大きなキャリア濃度が得られたと考えられる。

4.2 伝導キャリアの分布深さ

ここで一旦デバイス特性から話を移し、FETにおける伝導キャリアの分布深さについて議論したい。超伝導状態の電子物性はキャリア濃度やフェルミ面の状態密度など常伝導状態の電子物性に大きく影響される。そのため、化学ドーピングでは第1図に示したような体積あたりのキャリア濃度に対する T_c 依存性が広く研究されている。こうした研究では不純物元素の置換量や、ホール測定から得られる電子(ホール)濃度の実測値が用いられてきた。一般に半導体ではホール係数 R_H と試料の厚さ d からキャリア濃度 n_{3D} は $n_{3D} = 1/R_H d$ によってあらわされる。

電場誘起超伝導と同様にキャリア濃度を求めようとすると、試料の厚さ d をなんらかの方法で決める必要がある。数原子層の薄膜試料であれば第8図(a)に示すように薄膜全体に均一にキャリアが分布していると仮定し、キャリア濃度を求めることができる。一方、SrTiO₃やKTaO₃などバルク単結晶表面に電場によってキャリアを閉じ込めている場合、第8図(b)に示すようにキャリア



第 8 図

- (a) 薄膜，バルクでの電子濃度の厚さ分布．一定の厚さ d の中で均一に分布．
 (b) 電気二重層トランジスタのバンドプロファイルとキャリア濃度プロファイル．キャリアは半導体中である分布を持っている．
 (c) (上) 半導体表面に電場によって閉じ込められた量子井戸の中のエネルギーサブバンドと各サブバンドの波動関数の模式図，(下) 波動関数から計算された各サブバンドあたりのキャリア濃度と全キャリア濃度の深さ依存性． SrTiO_3 は電子の有効質量に異方性があり，サブバンドは重い電子のバンド (Heavy と表記) と軽い電子のバンド (Light と表記) の二種類ができる．

は一定の厚さをもたず，分布深さをなんらかの方法で求める必要がある．

半導体中の 2 次元電子ガスはゲート電場によって半導体表面に押し付けられ，閉じ込められた状態になっている．表面に水平な方向を x, y ，垂直な方向を z とし， z 方向の閉じ込めのポテンシャルを $V(z)$ と置くと，電子の波動関数 ψ は式 (1) に示す Schrödinger 方程式であらわされる．なお， m_x, m_y, m_z はそれぞれ x, y, z 方向の電子の有効質量である．

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_x} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{2m_y} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{\hbar^2}{2m_z} \frac{d^2}{dz^2}\right) \psi(x, y, z) + V(z) = E\psi(x, y, z) \quad (1)$$

したがって，式 (2)，(3) にあらわされるように電子は x, y 方向には自由に動き， z 方向には局在した状態を作る．また， z 方向の波動関数やエネルギーは 1 次元量子井戸の Schrödinger 方程式 (4) から得られる．

$$\psi(x, y, z) = \exp(ik_x x + ik_y y) \zeta(z) \quad (2)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + E_z \quad (3)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_z} \frac{d^2 \zeta(z)}{dz^2} + V(z) = E_z \zeta(z) \quad (4)$$

本研究では具体的に閉じ込めポテンシャルとして半導体内部に一定の閉じ込め電場 F_{av} が印加された状態を仮定し，第 7 図 (c) 上部パネルに示した $V(z) = F_{av} z$ のような三角型閉じ込めポテンシャルを用いて式 (4) を解くことで，離散的なエネルギー準位と z 方向の波動関数を算出した^{28,29)}．

2 次元キャリア濃度を n_{2D} ，半導体の誘電率を ϵ ，とした場合，閉じ込め電場の強さ F は電磁気学のガウスの法則により界面で $en_{2D}/\epsilon_0 \epsilon$ ，十分深い結晶内部で 0 となる．そこで，閉じ込め電場としては平均を取って $F_{av} = 0.5 en_{2D}/\epsilon_0 \epsilon$ ，とし，第 8 図 (c) の上部パネルに示したように閉じ込めポテンシャルを $V(z) = F_{av} z$ とした．なお， SrTiO_3 や KTaO_3 の誘電率は電場の増加とともに大きく減少するため，閉じ込め電場が印加された状態での誘電率を使用した．

このような線形のポテンシャルでは式 (4) を解析的に解くことができ， ζ は Airy 関数 $Ai(z)$ によってあらわされる．具体的には，波動関数の特徴深さ z_0 と i 番目の波動関数 ζ_i ，エネルギー準位 E_i は以下のようにあらわされる．

$$\zeta_i(z) = Ai \left[\frac{z - E_i}{z_0 e F_{av} z_0} \right], \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

$$z_0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_z e F_{av}} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

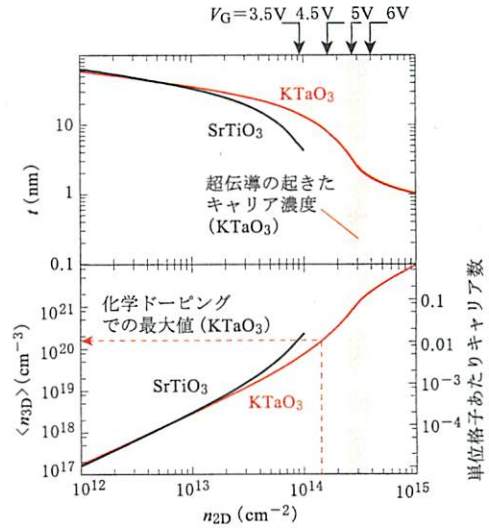
$$E_i \sim e F_{av} z_0 \left[\frac{3\pi}{2} \left(i - \frac{1}{4} \right) \right]^{2/3} \quad (7)$$

3次元キャリア濃度を求めるには、 z 方向の波動関数として $\zeta_i(z)$ を持つ電子の密度 D_i が必要である。2次元電子の状態密度はバンドの縮重度 g を用いて $g\{m^*/(2\pi\hbar^2)\}$ とあらわされ、 D_i はフェルミエネルギー E_F を用いて式(8)のように表わされる。

$$D_i = g \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} (E_F - E_i) \quad (8)$$

そこで、フェルミ面より下の全電子濃度を合計して n_{2D} になるように D_i と E_F を求めた。一電子あたり電子密度の z 依存性は $|\zeta_i(z)|^2$ と表わされるから、 i 番目のエネルギー準位に属する電子密度は $D_i |\zeta_i(z)|^2$ と表わされ、それらを合計することで全電子濃度の深さ依存性を算出した。

SrTiO₃の誘電率、有効質量などと $V_G = 3$ Vの n_{2D} を用いて得られた各サブバンドの電子濃度の深さ依存性と全電子濃度の深さ依存性を第7図(c)下部パネルに示す。複数のサブバンドに電子が分布し、キャリアの分布深さは約10 nmである。複数のサブバンドが占有されていることから常伝導状態の電子は深さ方向の運動量を持つことができ、3次元的な性質をもつことがわかる。なお、SrTiO₃、KTaO₃の実験で得られたキャリア濃度の範囲では、全て同様に3次元的な電子状態が得られた。第9図に2次元キャリア濃度 n_{2D} に対するキャリアの平均深さ l および平均キャリア濃度 $\langle n_{3D} \rangle$ を示す。SrTiO₃とKTaO₃誘電率、有効質量を用いて求めた結果をそれぞれプロットした。 n_{2D} の上昇とともにキャリアの閉じ込め電場が強くなり、その結果 $\langle n_{3D} \rangle$ は n_{2D} より大きく増大する。KTaO₃は電気化学的に安定なため、ゲート電圧を上昇するとともにホール測定で得られる n_{2D} は単調に増加し、 $V_G = 6$ Vで n_{2D} は最大 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に到達する。それに伴って l は2 nmまで減少し、 $\langle n_{3D} \rangle$ は最大で $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ に達した。このキャリア濃度はKTaO₃への化学ドーピングの最大キャリア濃度 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ の10倍以上であり、一格子あたり約0.2個の電子密



第9図

電子の平均厚さ l および平均キャリア濃度 $\langle n_{3D} \rangle$ の2次元キャリア濃度 n_{2D} 依存性。

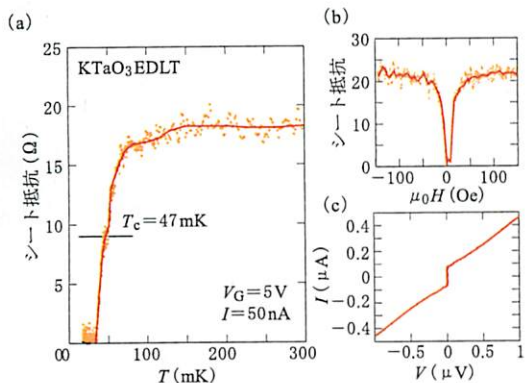
KTaO₃一格子あたりに直したキャリア濃度を右軸に示す。また、上軸に超伝導を評価したKTaO₃試料での n_{2D} に対応するゲート電圧の値を示す。

度に相当する。したがって、KTaO₃のように化学ドーピングが難しく、電気化学的に安定な界面が作れる系であれば、電場誘起キャリアドーピングによって化学ドーピングを大きく上回るキャリア濃度を実現可能である。

なお、本研究では計算を容易にするために一定の電場によってキャリアが閉じ込められた三角型ポテンシャルの近似を用い、また電場やキャリアドーピングによってバンド構造や有効質量が変化しないと仮定した。今後、より複雑な手法を用い、バンド構造の変化を含めた電子状態計算を行うことができればより正確な電子状態の評価も可能ではないかと期待している。

4.3 KTaO₃の超伝導

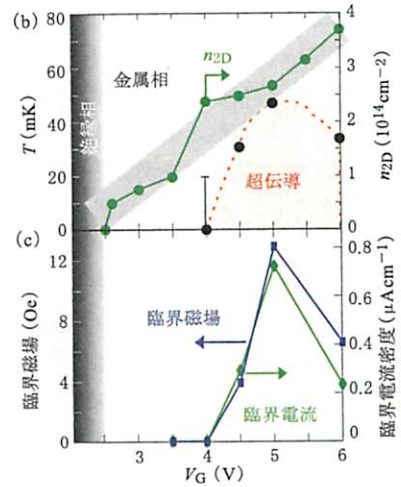
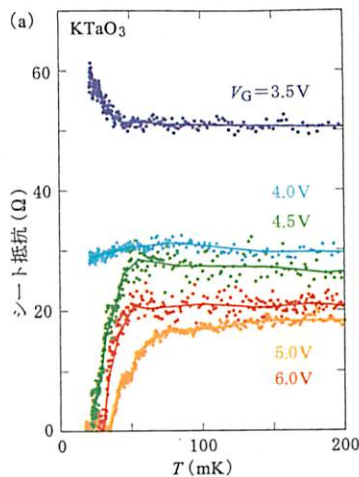
高いキャリア濃度が得られた試料について、超伝導評価のためSrTiO₃同様に希釈冷凍機を用いた20 mKまでの輸送特性評価をおこなった。第10図(a)にゲート電圧5 Vでのシート抵抗の温度依存性を示す。300 mK以下で平坦だったシート抵抗が100 mK以下で急激に減少し、30 mK以下でゼロ抵抗を示した。転移の中間点で定義した



第10図 KTaO₃の超伝導特性。
 (a) シート抵抗の温度依存性
 (b) シート抵抗の磁場依存性
 (c) 超伝導電流電圧特性

T_c は 47 mK である。従来の報告では 10 mK まで超伝導が報告されておらず、KTaO₃ で初めて超伝導転移が観測された。第10図(b), (c)に示すように 13 Oe 程度のきわめて微弱な磁場の印加や電流値の増加によって超伝導は破壊され、このゼロ抵抗状態が超伝導によるものであることを支持している。なお、 T_c や常伝導状態の物性から第一種超伝導体と仮定して臨界磁場を求めると 2 Oe 程度であり、測定された臨界磁場よりずっと小さいため KTaO₃ は第二種超伝導体であると考えられる。また、臨界磁場から得られたコヒーレンス長は 500 nm 程度であり、2次元電子ガスの閉じ込め深さより大きいため超伝導は2次的になっていると考えられる。

さて、ゲート電圧を変化させるだけでキャリア濃度を可逆的に、自由に变化できるのが電場誘起キャリアドーピングの特長である。そこで、室温でさまざまなゲート電圧を印加し、極低温に冷却することで超伝導特性のキャリア濃度依存性を評価した。第11図(a)にさまざまなゲート電圧でのシート抵抗の温度依存性を示す。ゲート電圧が低く、キャリア濃度が低い領域ではシート抵抗は 20 mK まで落ちを示さず、常伝導状態を保つ。一方、ゲート電圧 4.5 V 以上ではすべてのゲート電圧で超伝導転移を示し、20 mK でゼロ抵抗状態を示した。さらに転移温度、超伝導臨界磁場、臨界電流をゲート電圧の関数として第11図(b)に



第11図 KTaO₃の超伝導特性。
 (a) さまざまなゲート電圧でのシート抵抗の温度依存性
 (b), (c) ゲート電圧によるシートキャリア濃度と超伝導境界パラメータの変化。

示す。転移温度はゲート電圧 5 V で最大をもつベル型の挙動を示し、臨界磁場、臨界電流も同様のゲート電圧依存性を示した。また、超伝導の起きる最小のゲート電圧 4.5 V でキャリア濃度は $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、化学ドーピングでの最大キャリア濃度 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を上回る。したがって、この KTaO₃ での電場誘起超伝導は化学ドーピングで到達できないキャリア濃度でのみ観測されたといえる。電場誘起によるキャリアドーピングは不純物散乱がない、界面に強電場が印加されているなど化学ドーピングと異なる物理的な特長

を持つため、 KTaO_3 の超伝導が電場誘起独自のものなのか、あるいは化学ドーピングでも得られるものなのかは興味深い今後の研究課題である。

さて、 SrTiO_3 と KTaO_3 を比較すると、最初に第1図で示したようにどちらもベル型の T_c のキャリア濃度依存性を持つが、 KTaO_3 はより多くのキャリア濃度でより小さい T_c を持つ。どちらも誘電性、バンド構造などの物性は類似しており、超伝導の起きる機構も類似していると考えられる。 KTaO_3 はTaの5d電子が伝導体のバンドを作っているために SrTiO_3 より伝導電子のバンドの広がりが大きく、有効質量が小さい。また、TaはTiより重いため、大きなスピン軌道相互作用をもつ。こうした特徴はフェルミ面の状態密度を小さくする方向に働くため、 KTaO_3 が SrTiO_3 より超伝導になりにくいことと定性的には一致するといえる。

§5 まとめ

新しいキャリアドーピングの手法である電場誘起キャリアドーピングについて解説し、この手法によって始めて実現した電場誘起超伝導と新しい超伝導物質の発見について述べた。また、電場誘起キャリアドーピングでの物性評価に不可欠となるキャリア分布深さの見積もりについて、われわれの用いた手法を解説した。

KTaO_3 の電場誘起超伝導は銅酸化物高温超伝導体とはほぼ同程度のキャリア濃度領域で起きており、ダイヤモンドやSiCなどの半導体材料も超伝導を示す領域にある。また、共同研究者である岩佐らは層状窒化物 ZrNCl に電場誘起キャリアドーピングすることで15 Kの電場誘起超伝導を報告しており、また銅酸化物系では電気二重層トランジスタを用いた絶縁体超伝導転移の電場制御の報告が最近なされた^{30,31)}。母物質の化学的性質によって化学ドーピングが難しいものの、キャリア誘起によって超伝導となる候補物質は数多く存在する。また、 KTaO_3 は化学的に安定で化学ドーピングが難しい系だからこそ、電気二重層トランジスタによる高濃度のキャリアドーピングが可能になったと言える。電場誘起キャリアドーピ

ングの研究を新しい物質系へ広げ、従来は不可能だった高濃度のキャリア誘起を行うことで新しい高温超伝導体を発見できると期待している。また、不純物欠陥・格子ひずみのないキャリアドーピング手法という特徴を生かすことで、すでに掘り尽くされたと考えられてきた銅酸化物高温超伝導体の鉱脈にも超伝導新材料開発の手を伸ばすことができると期待している。

謝辞

本研究は、東北大学WPI材料機構(金属材料研究所)の川崎雅司教授、東北大学金属材料研究所の岩佐義宏教授によるJST CREST研究「酸化物・有機分子の界面科学とデバイス学理の構築」の一環であり、川崎グループの酸化物エレクトロニクスの技術と岩佐グループの持つ電気二重層トランジスタの知見を生かした共同研究として行われました。また、科研費基盤研究S、科研費若手研究A、科研費挑戦的萌芽研究、科研費スタートアップ研究、日本板硝子材料工学助成会研究助成、旭硝子財団研究助成などの支援のもとに行われたものです。本研究は大友明、下谷秀和、H. T. Yuan各先生と共同で行われたものであり、筆者は川崎グループの一員として参加しました。また、特に極低温測定については文中で述べたように東北大学極低温科学センターの青木晴善、木村憲彰、野島勉、中村慎太郎各先生との共同研究として行われたものです。また、デバイス開発については川崎グループの塚崎敦先生、また超伝導特性については東北大学金属材料研究所の高橋三郎、前川禎通両先生に有用な議論をしていただきました。ここに感謝します。また、文中で述べたように私の博士課程の研究テーマである酸化物半導体FETの開発が本研究の源流にあたります。大学院での恩師である高木英典教授、博士課程での研究を直接ご指導いただいた産業技術総合研究所の井上公博士に感謝します。(所属はすべて当時)

【参考文献】

- 1) R. E. Glover, III and M. D. Sherrill: Phys. Rev. Lett. 5 (1960) 248.
- 2) J. Mannhart, J. G. Bednorz, K. A. Müller, and D. G. Schlom: Z. Phys. B 83 (1991) 307.

- 3) J. Mannhart, J. Strobel, J. G. Bednorz, and Ch. Geber: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 630.
- 4) C. H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza, and J.-M. Triscone: Science 284 (1999) 1152.
- 5) K. A. Parendo, K. H. Sarwa B. Tan, A. Bhattacharya, M. Eblen-Zayas, N. E. Staley, and A. M. Goldman: Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 197004.
- 6) K. Ueno, I. H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Takagi: Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1755.
- 7) K. Ueno, I. H. Inoue, T. Yamada, H. Akoh, Y. Tokura, and H. Takagi: Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3726.
- 8) H. Shimotani, G. Diguët, and Y. Iwasa: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 0220104.
- 9) H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and Y. Iwasa: Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 082106.
- 10) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki: Nature Mater. 7 (2008) 855.
- 11) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki: Nature Nanotech. 6 (2011) 408.
- 12) 岩佐義宏, 叶 劍挺, 袁 洪涛, 笠原祐一, 下谷秀和: 固体物理 45 (2010) 13.
- 13) P. Bergveld: IEEE Trans. Biomed. Eng. 17 (1970) 70.
- 14) M. Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönberger, and L. Forró: Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1091.
- 15) H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, and H. Umezawa: Phys. Stat. Sol. (a) 185 (2001) 79.
- 16) M. J. Panzer, C. R. Newman, and C. D. Frisbie: Appl. Phys. Lett. 86 (2006) 103503.
- 17) J. Takeya, K. Yamada, K. Hara, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, S. Ikehata, and Y. Aoyagi: Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 112102.
- 18) H. Shimotani, H. Asanuma, J. Takeya, and Y. Iwasa: Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 203501.
- 19) T. Sato, K. Shibuya, T. Ohnishi, K. Nishio, and M. Lippmaa: Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L515.
- 20) K. Ueno, H. Shimotani, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 96 (2010), 252107.
- 21) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma: Science 266 (1994) 1540.
- 22) H. Nakamura, H. Takagi, I. H. Inoue, Y. Takahashi, T. Hasegawa, and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 133504.
- 23) S. H. Wemple: Phys. Rev. 137 (1965) A1575.
- 24) A. Sakai, T. Kanno, S. Yotsuhashi, H. Adachi, and Y. Tokura: Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 092002.
- 25) J. R. Thompson, L. A. Boatner, and J. O. Thomson: J. Low Temp. Phys. 47 (1982) 467.
- 26) H. T. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and Y. Iwasa: Adv. Funct. Mater. 19 (2004) 1046.
- 27) T. Sato, G. Masuda, and K. Takagi: Electrochim. Acta. 49 (2004) 3603-3611.
- 28) T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern: Rev. Mod. Phys. 54 (1982) 437.
- 29) J. H. デイヴィス, 樺沢字紀(訳): 「低次元半導体の物理」, (シュプリンガーフェアラーク東京, 2004).
- 30) A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, and I. Božović: Nature 472 (2011) 458.
- 31) J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa: Nature Mater. 9 (2010) 125.

アグネ技術センター発行

金属ナノ組織解析法

宝野和博・弘津禎彦 編 A5判並製・405頁 定価 5,250円(本体 5,000円)

金属系材料のナノ組織を電子顕微鏡, アトムプローブ, X線回折の手法を用いて相補的に解析するための手引き書。各手法を理解し, 問題解決にあたり的確に選択できるよう解説。

序章 ナノ組織とは/ 金属ナノ組織の作製法と特性/ ナノ組織解析法とは(宝野和博)

第1章 電子顕微鏡法

最先端電子顕微鏡の基礎知識と現状(田中恒夫)/ 電子回折の基礎(I)-運動学的理論-(弘津禎彦)/ 電子回折の基礎(II)-動力学的理論-(松村 晶)/ 回折コントラスト法(中村吉男)/ 高分解能電子顕微鏡法(I)(田中恒夫)/ 高分解能電子顕微鏡法(II)(弘津禎彦)/ 電子線動径分布解析法(弘津禎彦)/ 収束ビーム回折法(松村 晶)/ 暗視野走査透過電子顕微鏡法(田中恒夫)/ エネルギー分散型X線分光法(松村 晶)/ ALCHEMI-HARECX法(松村 晶)/ 電子エネルギーフィルター法(進藤大輔)/ 走査ローレンツ電子顕微鏡法(中村吉男)/ 電子線ホログラフィー(進藤大輔)

第2章 アトムプローブ分析法 アトムプローブ分析法(宝野和博)

第3章 X線解析法

放射光X線回折・分光技術/ 元素選択性構造解析(松原英一郎)/ X線・中性子小角散乱(大沼正人)/ X線吸収微細構造(XAFS)法/ X線反射法(桜井健次)/ 蛍光X線ホログラフィー法(高橋幸生)