

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21686002

研究課題名（和文） 電界誘起による酸化物単結晶材料での新規超伝導の発現

研究課題名（英文） Development of a new superconductor on oxide single crystals by an electrostatic carrier doping

研究代表者 上野 和紀 (UENO KAZUNORI)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：10396509

研究成果の概要（和文）：

酸化物半導体 KTaO_3 は不純物元素の固溶限が小さく、化学的なキャリアドーピングが難しい材料である。我々は KTaO_3 単結晶に電気二重層トランジスタを作成し、高濃度のキャリアドーピングと超伝導の発現を試みた。イオン液体を用いたデバイス構造の開発により化学的手法の10倍を超える高濃度のキャリアを誘起した。その結果、低温まで金属伝導を示すとともに極低温 45 mK 以下でゼロ抵抗状態となる超伝導を発現した。これは電界誘起による初めての新規超伝導の発見である。

研究成果の概要（英文）：

KTaO_3 is an oxide semiconductor that has low solid solubility to impurity atoms. Therefore, charge carrier density in KTaO_3 has been limited below $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ by chemical doping. We developed an electric double layer transistor on (100) surface of KTaO_3 single crystal by employing a new device configuration and an ionic liquid, and we induced one order of magnitude higher charge carrier density than that by chemical doping. KTaO_3 showed metallic conduction at low temperature and zero resistance state below 45 mK. This indicates superconductivity in KTaO_3 , which is the first example of a new superconductor developed by the electric field-effect method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
2010年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	19,000,000	5,700,000	24,700,000

研究分野：酸化物エレクトロニクス

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：超伝導、電界効果トランジスタ、酸化物エレクトロニクス、イオン液体

1. 研究開始当初の背景

電界効果トランジスタ(FET)は半導体デバイ

スの基本素子の一つであり、シリコンの集積回路で広く使われている。FETのデバイス構造を使えば電気的な手法(電界効果)で電気伝

導を担う電子の濃度(キャリア濃度)を変化させることができるため、電気的に相転移を制御することが可能である。たとえば GaAs 半導体に微量の Mn を加えた材料系では、常磁性から強磁性への電圧制御の相転移が実現している。

同様に電界効果を用いて絶縁体を超伝導にしようという試みは Si MOSFET が開発された 1960 年にさかのぼる。特に銅酸化物高温超伝導体の発見以降は超伝導デバイスへの応用を目指して盛んに研究が行われ、ジョセフソン弱結合を用いた大きな超伝導転移温度の変調や強誘電体トランジスタを用いた金属的伝導から絶縁体的伝導へのスイッチングなど様々な報告がされた。しかし、超伝導は多数の電子が相互作用することで起きる現象であり、従来の電界効果トランジスタでは絶縁体に超伝導を起こすほどのキャリア濃度を蓄積することができなかった。最近、有機半導体で開発された電気二重層トランジスタは FET の絶縁層としてイオン伝導性の電解液を用いた、非常に高い絶縁耐圧と高いキャリア蓄積量をあわせもつデバイスである。我々はこの新しいデバイスを酸化物半導体 SrTiO₃ に応用することで、不純物ドーピングを行うことなしに電界効果のみによる初めての電場誘起超伝導を報告してきた。

2. 研究の目的

本研究は電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピングにより新しい超伝導材料を開発する、もしくはすでに知られている超伝導材料の転移温度 T_c の向上を目的とする。我々がすでに報告している SrTiO₃ は化学ドーピングにより格子あたり 0.001 個程度の低キャリア濃度で超伝導になることが知られている材料である。一方、銅酸化物高温超伝導体など多くの超伝導体では超伝導を引き起こすために格子あたり 0.1 個程度のキャリア誘起が必要である。そこで、本研究の第一目標は SrTiO₃ を上回る高濃度のキャリア誘起を行うことである。その上で、従来は超伝導にならないと考えられてきた母物質において新たに超伝導を作り出すことを最終的な目標におく。

3. 研究の方法

図 1 に電気二重層トランジスタの構造の模式図を示す。電解液は溶媒にイオンが溶け込んだ物質であり、イオン伝導性を持つ。一方、半導体や金属は電子によって電気伝導する。こうした伝導性の異なる物質の界面(この場合固液界面)は電解液側にイオン、半導体側に電子が配列した電気二重層を形成する。電

気二重層はイオン 1 つ分、数オングストロームの厚さを持ち、また数ボルトの電圧を印加して界面で電気化学反応を起こさない限り絶縁破壊を起こさない。そのため、この界面には 100MV/cm 以上という一般的な固体絶縁膜の 10 倍を優に超える電場を印加することができ、従来の電界効果トランジスタを超える高濃度の伝導キャリアを蓄積できる。

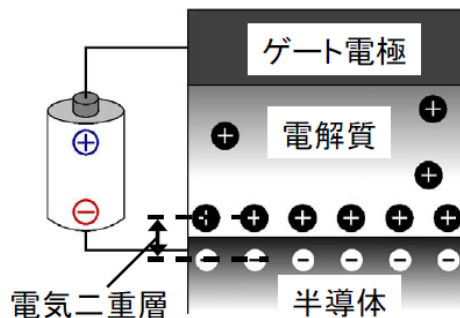


図 1 電気二重層トランジスタの模式図

実際に作成したデバイスの構造を図 2 に示す。従来の研究ではデバイス全体を電解液に浸すため、チャンネル以外の配線等で電気化学反応がおき、漏れ電流が生じる問題があった。この問題を解決し、高ゲート電圧の印加を可能にするため、キャリアの蓄積のおきるチャンネルとゲート電極を同一の基板上に作成するプレーナ構造を採用した。ゲートとチャンネルは基板上ではフォトリソを硬化させたセパレータによって分離されており、電解液によってつながれている。

このデバイスではチャンネルの電気特性を測定するため、熱蒸着法によってチタン・金積層薄膜をコンタクト電極として作成し、四端子抵抗とホール抵抗を測定できるようにチャンネルに配置した。また、ゲートはスパッタ法により作成した白金薄膜を用いた。電解液

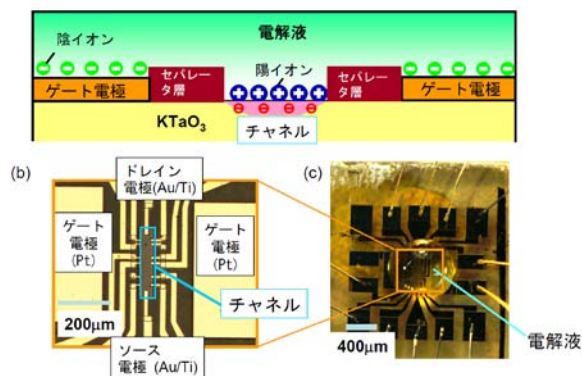


図 2 (a) 構造の概念図。(b) 作成した素子のチャンネル付近の拡大図。(c) 素子の全体。

はポリエチレンオキシドに $KClO_4$ を溶かしたポリマー電解質、およびイオン液体 $DEME-BF_4$ を用いた。

室温から 0.4 K までのデバイス特性、およびホール係数などの輸送特性は Agilent 社の半導体パラメータアナライザ 4155C を用いて評価した。温度変化、および磁場印加は本研究資金で購入した Oxford Instruments 製の 8T 超伝導マグネット、ヘリウムデュワー、Heliox 冷凍機を組み合わせで行った。必要な場合は Quantum Design 社 PPMS を併用した。また、1K 以下での輸送特性、超伝導特性の評価は Oxford Instruments 製のトップローディング式希釈冷凍機を用い、ロックインアンプを用いた交流法で行った。

4. 研究成果

$KTaO_3$ は $SrTiO_3$ と同じペロブスカイト構造をもつ酸化物半導体である。 $SrTiO_3$ 同様に量子常誘電体であり、不純物ドーピングによって低温で高移動度の縮退半導体となる。一方、不純物元素の固溶限が小さいためにキャリア濃度は 10^{20} cm^{-3} 程度が最大であり、また 0.01 K まで超伝導にならないことが知られている。したがって、 $KTaO_3$ は電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピングによって新しい超伝導体を開発するという本研究の目的にはうってつけの物質であるといえる。

そこで、 $KTaO_3$ 単結晶の (001) 表面をチャネルとした電気二重層トランジスタを作成した。トランジスタは電解液としてポリマー電解液、イオン液体どちらを用いた場合も室温で典型的な n 型 FET 動作を示した。さらにゲート電圧を印加した状態で冷却したところ、ポリマー電解液を用いたデバイスは冷却とともに抵抗が上昇する絶縁体的な振る舞いを示し、270 K 以下で測定限界以上の抵抗と

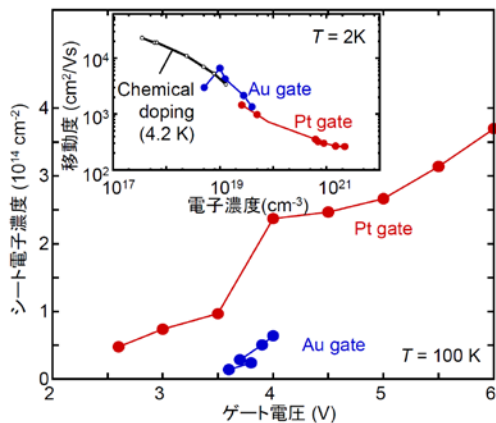


図 3 ゲート電圧に対するキャリア濃度の依存性。ゲート金属として金と白金を用いたものをプロット。挿入図：キャリア濃度に対する移動度の依存性

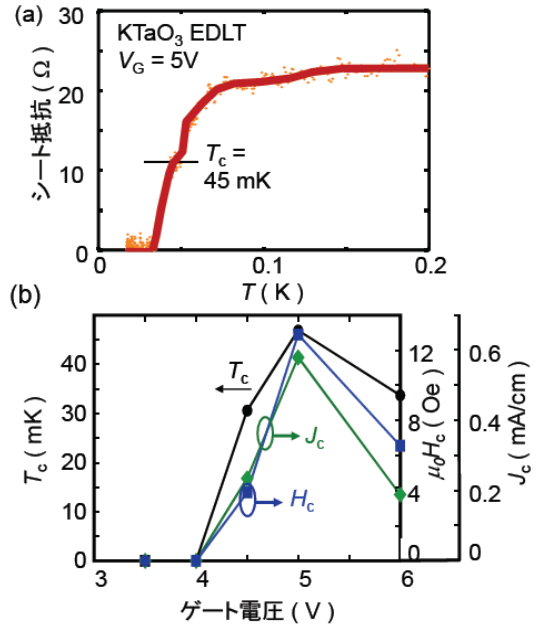


図 4 (a) 極低温での抵抗の温度依存性。 $T_c=45\text{mK}$ で超伝導転移。(b) ゲート電圧に対する超伝導物性の依存性

なった。一方、イオン液体を用いたものは冷却とともに抵抗は降下し、2 K まで抵抗が減少する金属的な振る舞いを示した。図 3 にホール係数から求めた面積あたりキャリア濃度をゲート電圧の関数として示した。ゲート電圧に対してほぼ一定の割合でキャリア濃度は上昇し、ゲート電圧 6 V で $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とわけて高い値を示した。この値は体積あたりキャリア濃度に換算して化学ドーピングで到達可能な値の 10 倍以上であり、 $KTaO_3$ 一格子あたり 0.1 個以上の電子量に相当する。また、2 K での電子移動度は最大 $8,000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ である。この値は酸化物半導体の二次元電子ガスとしては酸化亜鉛を除き最高であり、本手法によって高品質な表面を保ちながら二次元伝導が起きていることを示している。

このように高濃度のキャリアを誘起できた状態で、希釈冷凍機を用いて輸送特性の評価を行った。図 4 (a) に抵抗の温度依存性を示す。ゲート電圧 5 V のデータを見ると、45 mK 付近で抵抗は鋭くゼロに向かって低下し、超伝導転移を示した。装置の最低温である 20 mK で磁場や測定電流を増加させたところ、わずかな上昇によってゼロ抵抗の状態は抑制され、もとの金属状態の抵抗への戻りがおきた。これは磁場や電流による超伝導状態の破壊に対応しており、ゼロ抵抗が超伝導によるものであることを示している。さらにゲート電圧を変化させ、抵抗の温度依存性を評価した。ゲート電圧が 4.0 V 以下

の領域では冷凍機の温度下限である 20 mK まで抵抗の低下は起きず、超伝導は起きなかった。一方、ゲート電圧 4.5 V 以上では 6 V までのすべての電圧で最低温でゼロ抵抗となり、超伝導が確認された。超伝導が起きたゲート電圧 4.5 V でのキャリア濃度は体積キャリア濃度に換算して化学ドーピングでの最大値 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えており、本系の超伝導は化学ドーピングで到達不可能なキャリア濃度で起きていると考えられる。また、転移温度、臨界磁場、臨界電流はそれぞれゲート電圧 5 V で最大値をもち、ゲート電圧に対しベル形状の、依存性を示した。これは超伝導クーバー対の結合エネルギーがゲート電圧に依存して変化していることを示している。また、ゲート電圧を掃引するだけで超伝導の相図を得ることができるといふ電界効果キャリアドーピングの有用性を証明している。

以上のように電界効果キャリアドーピングという新しい手法により超伝導にならないと考えられてきた酸化物 KTaO_3 に超伝導を見出した。電界効果により蓄積した電荷量は格子あたり 0.1 個以上であり、多くの物質が超伝導を示すのに十分な量です。今後、さらに他の材料へ本手法を拡大し、新規超伝導体の開発や二次元超伝導の物性研究など多様な領域に研究を広げていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 18 件)

- M. Nakano, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, K. Ueno, S. Akasaka, H. Yuji, K. Nakahara, T. Fukumura, M. Kawasaki, “Electric field control of two-dimensional electrons in polymer-gated oxide semiconductor heterostructures”, *Advanced Materials*, 査読有, 22 巻, 2010 年, pp. 876-879
- S. Chakraverty, A. Ohtomo, M. Okude, K. Ueno, M. Kawasaki, “Epitaxial Structure of (001) and (111)-Oriented Perovskite Ferrate Films Grown by Pulsed-Laser Deposition”, *Crystal Growth and Design*, 査読有, 10 巻, 2010 年, pp. 1725-1729
- M. Nakano, A. Tsukazaki, K. Ueno, R. Y. Gunji, A. Ohtomo, T. Fukumura, M. Kawasaki, “Spatial distribution of two-dimensional electron gas in a $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ heterostructure probed with a conducting polymer Schottky contact”, *Applied Physics Letters*, 査読有, 96 巻, 2010 年, pp. 52116-1-3
- T. Yamasaki, T. Fukumura, Y. Yamada, M. Nakano, K. Ueno, T. Makino, M. Kawasaki, “Co-doped TiO_2 films grown on glass: Room-temperature ferromagnetism accompanied with anomalous Hall effect and magneto-optical effect”, *Applied Physics Letters*, 査読有, 94 巻, 2009 年, pp. 102515-1-3
- S. Asanuma, P. H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, M. Kawasaki, Y. Iwasa, “Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated NdNiO_3 thin films”, *Applied Physics Letters*, 査読有, 97 巻, 2010 年, pp. 142110-1-3
- K. Ueno, H. Shimotani, Y. Iwasa, M. Kawasaki, “Electrostatic charge accumulation versus electrochemical doping in SrTiO_3 electric double layer transistors”, *Applied Physics Letters*, 査読有, 96 巻, 2010 年, pp. 252107-1-3
- T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, M. Kawasaki, “Observation of anomalous Hall effect in EuO epitaxial thin films grown by a pulse laser deposition”, *Applied Physics Letters*, 査読有, 98 巻, 2011 年, pp. 082116-1-3
- K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, T. Nojima, Y. Iwasa, M. Kawasaki, “Emergence of superconductivity on a SrTiO_3 surface by electric-field charge accumulation”, *Proc. SPIE*, 査読無, 7940 巻, 2011 年, 26 ページ
- 福村知昭、山崎高志、山田良則、上野和紀、川崎雅司, “酸化物半導体スピントロニクス”, *表面科学*, 128 巻, 2011 年, pp. 134
- 塚崎敦、中野匡規、大友明、上野和紀、赤坂俊輔、湯地洋行、中原健、福村知昭、川崎雅司, “酸化亜鉛系分極不整合界面の 2 次元伝導と導電性高分子を用いた伝導性制御”, *マテリアル*, 査読無, 49 巻, 2010 年, pp. 312-313
- 上野和紀、下谷秀和、岩佐義宏、川崎雅司, “電気二重層トランジスタを用いた電界効果超電導”, *セラミックス*, 査読無, 45 巻, 2010 年, pp. 918-922
- K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki, “Discovery of superconductivity in KTaO_3 by electrostatic carrier doping”, *Nature Nanotechnology*, 査読有, 6 巻, 2011 年, pp. 408-412
- Y. Kozuka, A. Tsukazaki, D. Maryenko, J. Falson, S. Akasaka, K. Nakahara, S. Nakamura, A. Awaji, K. Ueno, M. Kawasaki, “Insulating phase of a two-dimensional electron gas in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ ”, *Applied Physics Letters*, 査読有, 96 巻, 2010 年, pp. 52116-1-3

- heterostructures below $\nu = (1/3)$ ", Physical Review B, 査読有, 84 巻, 2011 年, pp. 33304-1-4
14. Y. Yamada, T. Fukumura, K. Ueno, M. Kawasaki, "Control of ferromagnetism at room temperature in $(\text{Ti,Co})\text{O}_{2-\delta}$ via chemical doping of electron carriers", Applied Physics Letters, 査読有, 99 巻, 2011 年, pp. 242502-1-3
 15. Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, M. Kawasaki, "Electrically-induced ferromagnetism at room temperature in cobalt-doped titanium dioxide", Science, 査読有, 332 巻, 2011 年, pp. 1065-1067
 16. Y. Matsubara, T. Makino, H. Hiraga, C. Chen, S. Tsukimoto, K. Ueno, Y. Kozuka, Y. Ikuhara, M. Kawasaki, "High Crystallinity CuScO_2 Delafossite Films Exhibiting Ultraviolet Photoluminescence Grown by Vapor Liquid Solid Tri-phase Epitaxy", Applied Physics Express, 査読有, 5 巻, 2012 年, pp.11201-1-3
 17. 川崎雅司、塚崎敦、上野和紀、"酸化物界面に閉じ込めた二次元電子の超伝導と量子ホール効果", 日本物理学会誌, 査読無, 66 巻, 2011 年, pp. 180-186
 18. 上野和紀, "酸化物単結晶の電場誘起超伝導", 固体物理, 査読無, 46 巻, 2011 年, pp. 507-518

[学会発表] (計 11 件)

1. 上野和紀, "酸化物半導体の電界誘起超伝導"(招待), 日本物理学会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本
2. 上野和紀, " KTaO_3 をチャンネルとした電気二重層トランジスタ", 応用物理学会, 2009 年 9 月 5 日, 富山
3. K. Ueno, "Electric field charge accumulation and induced superconductivity in an insulator"(招待), IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG2009), 2009 年 5 月 4 日, Sacramento, U.S.A.
4. K. Ueno, "Field-effect modulation of superconductivity in non-doped SrTiO_3 single crystal with double gate configuration", MRS Spring Meeting, 2009 年 4 月 15 日, San Francisco, U.S.A.
5. K. Ueno, "Low temperature operation of a field-effect transistor of SrTiO_3 with an robust atomic-layer-deposition gate dielectric", 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), 2010 年 9 月 20 日, 淡路島

6. K. Ueno, "Emergence of new phases on oxide surfaces by electric-field charge accumulation" (招待), SPIE Photonics West 2011, 2011 年 1 月 25 日, San Francisco, U. S. A.
7. 上野和紀, "酸化物絶縁体表面での電場誘起超伝導" (招待), 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 25 日, 厚木
8. K. Ueno, "Development of a New Superconductor by Electric Field Effect"(招待), BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T, 2011 年 10 月 26 日, Dalian, China
9. K. Ueno, "Two dimensionality on electric field induced superconductor"(招待), International Workshop for Young Researchers on Topological Quantum Phenomena in Condensed Matter with Broken Symmetries, 2011 年 11 月 5 日, 琵琶湖
10. K. Ueno, "Two-dimensional superconductivity at an electrolyte/insulator interface"(招待), ICAM Workshop "New frontiers in the physics of two dimensional electron systems, 2011 年 11 月 24 日, Buenos Aires, Argentina
11. 上野和紀, "電場誘起による電解液/酸化物界面を用いた新規超伝導体の開発"(招待), 物性研短期研究会「エネルギー変換の物性科学」, 2011 年 11 月 16 日, 柏

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 和紀 (UENO KAZUNORI)

東京大学・総合文化研究科・准教授

研究者番号 : 10396509