

機関番号：12608

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20685013

研究課題名（和文） 透明酸化物の微細構造における量子物性の開拓

研究課題名（英文） A study of quantized properties in transparent oxide microstructures

研究代表者

大友 明 (OHTOMO AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10344722

研究成果の概要（和文）：

環境にやさしい透明酸化物半導体を用いてクリーンな二次元電子系を作りだし、電界効果超伝導スイッチングや分数量子ホール効果の観測に成功した。これらは量子化された複合粒子どうしの静電的な相互作用に基づく現象であり、革新的コンピュータの基盤となり得るものである。本研究で用いた材料は、従来の半導体に比べて電子間の相互作用が強い。本研究の延長にさらにエキゾチックな物性が発現することが期待される。

研究成果の概要（英文）：

Using environmentally benign transparent oxide semiconductors, we have created clean two-dimensional electron systems and succeeded in observing field-effect induced superconductivity and the fractional quantum Hall effect. These phenomena are originated from Coulomb interaction between quantized complex particles and thereby can potentially be applied for a basic element of completely new computer architectures. The materials used in this study exhibits exceptionally strong Coulomb interaction, compared with conventional semiconductors, presenting promising opportunities to find oxide semiconductors more exotic than ever in condensed matter physics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電子・磁気デバイス、量子エレクトロニクス、二次元電子ガス、量子ホール効果、超伝導、電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

近年、酸化物半導体は高品質な単結晶薄膜の作製や精密な不純物ドーピングが可能になり、新しい電子材料として期待されている。本研究で用いたSrTiO₃とZnOは典型的な酸化

物半導体である。前者はLaAlO₃との接合界面で特異な量子伝導が次々に見出されているエキゾチック材料であり、後者は透明トランジスタや紫外発光ダイオードへの応用研究が進んでいる実用材料である。我々は

LaAlO₃/SrTiO₃ や ZnO/MgZnO 界面で単結晶 Si に匹敵する水準の高い移動度の二次元電子を実現してきた。後者においては、これまでに整数量子ホール効果が観測されるまでに至っている。量子伝導は極めてクリーンな材料でのみ観測可能な現象であり、界面構造を原子レベルで制御する手法や結晶中の不純物・欠陥を極限まで低減する技術の開発によって実現されたものである。

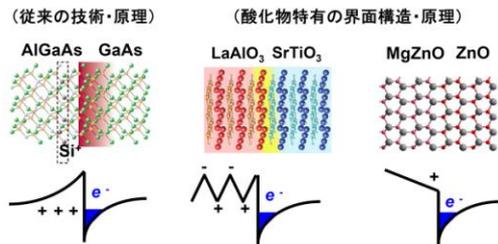


図 1. 二次元電子面の形成メカニズム。

これらの界面に二次元電子が形成される原理を図 1 に示す。元来イオン性が強いでは酸化物においては、原子スケールで構築された分極不連続により界面に空間電荷が形成される。この界面電荷を補償するように電子が界面に蓄積される。これは半導体変調ドーピング構造の単なるアナロジーではなく、イオン結合性の強い酸化物だからこそ実現可能な原理である。電子移動度は結晶純度に極めて敏感であり、結晶成長技術の地道な改良によってのみ向上しうる。図 2 に ZnO 薄膜の電子移動度の推移を示す。

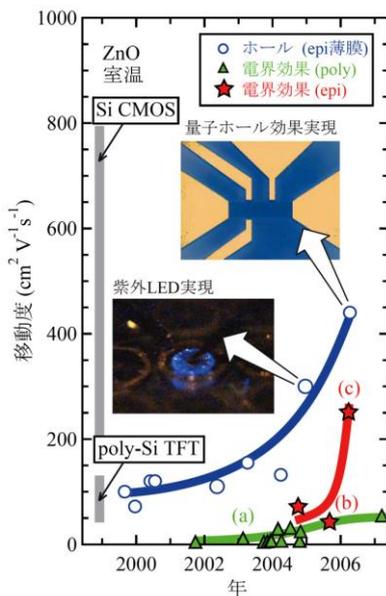


図 2. 移動度の推移とデバイス開発の例。

2. 研究の目的

本研究では、前述の酸化物半導体を対象に

界面品質をさらに高める結晶成長技術の改良を行い、その電気・磁気特性の電界効果制御ならびに量子効果デバイスの動作実証を目的とした。具体的には、以下に挙げる項目を実施した。

(1) 量子ホール効果や超伝導を示す酸化物の二次元電子面に、微細加工したゲート電極で作製し空乏領域を制御する手法を確立する。

(2) これらの二次元電子系の電気伝導特性を明らかにし、既存の半導体や金属に対する共通点や新奇性を明確にする。

(3) 透明酸化物半導体特有のデバイス機能原理を探索する。

上記に加えて、これらの研究を通じて酸化物低次元構造研究の材料基盤を構築することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 「SrTiO₃ の超伝導制御」: SrTiO₃(100) 単結晶を用いて電気二重層トランジスタの構造を作製し、希釈冷凍機を用いてゲート電圧印加時の電気抵抗を測定した。

(2) 「ZnO/MgZnO 界面の高品質化」: ZnO(0001) 単結晶基板表面処理方法を再検討した。分子線エピタキシ (MBE) 法によるヘテロ構造作製条件の最適化を行った (研究成果は割愛)。

(3) 「ZnO/MgZnO ヘテロ界面の二次元電子ガスの電界効果制御と分数量子ホール効果の観測」: 導電性高分子薄膜をショットキー電極とする簡便なゲート微細構造作製プロセスの検討を行った。また、原子層堆積 (ALD) 法を用いて金属-酸化物-半導体 (MOS) ゲート微細構造を作製し、希釈冷凍機を用いてトランジスタ特性や磁気抵抗を測定した。

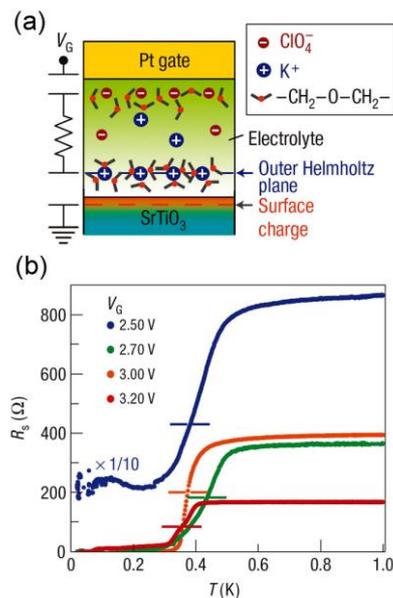


図 3. (a) 電気二重層を用いたトランジスタの動作原理. (b) 電界誘起超伝導特性.

(4) 「その他」: 本項(1)~(3)の他, 前項(1)~(3)の項目に該当する研究を行った(研究方法と研究成果については割愛)。

図3に(1)に係る実験データを示す。電解質中に試料とPtゲート電極を浸漬し, +2.5 V以上のゲート電圧を印加すると室温付近で絶縁体から金属になり, 極低温下では超伝導状態に転移した。+3.5 V以上では, 電気化学反応が起こり始めたが, それを超えない電圧値では可逆的な転移が観測されたことから, 超伝導転移は純粹に電界効果によって誘起されたものと結論される。

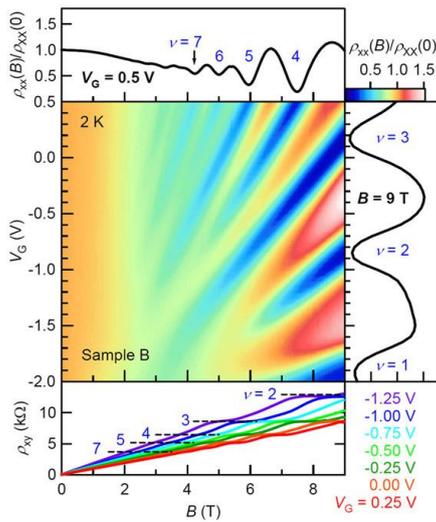


図4. 電界効果による整数量子ホール効果の制御。

一方, (3)に係る研究の初期段階では, 二次元電子密度を電界効果で制御する手法の開発に注力した。導電性高分子を用いてショットキーゲート電極を簡便に作製するプロセスを見出し, 低温で量子ホール効果の明瞭な電界効果変調を確認した(図4)。

さらにZnO/MgZnO界面の作製条件とゲート電極構造を最適化することで, 極めて高純度かつ平坦な界面を実現し, 電子移動度を従来の酸化物系での世界最高値に比べて約10倍高めることに成功した。その結果, 分数量子ホール効果を酸化物界面において観測することに成功した。量子ホール効果には起源の異なる整数量子ホール効果と分数量子ホール効果の2種類が知られている。分数量子ホール効果は, 極めて「クリーン」な界面でしか観測されず, そのような材料系はこれまでGaAsやグラフェンなど僅かな例しかなかった。

本研究で用いた素子の断面構造および光学顕微鏡写真を図5(a)と5(b)に示す。MBEによるエピタキシャル成長で積層構造を作製し, フォトリソグラフィにより計測用の電極

端子とトップゲート構造を作製した。縦抵抗とホール抵抗の温度依存性からZnO/MgZnO界面に形成される二次元電子ガスは金属的な伝導を示すことが分かり, 正のゲート電圧印加により電子濃度を増加させると0.06 Kで移動度は最高18万 cm^2/Vs に達した。これは電子が散乱を受ける頻度に換算すると, GaAs/AlGaAs界面の100万 cm^2/Vs に匹敵する水準である。

低温・強磁場下での電気伝導特性を測定したところ, 分数量子ホール効果を観測した。分数量子ホール効果では, 電子と磁束の複合粒子同士の相互作用と長距離的なエネルギー秩序が重要な役割を果たしている。図5(c)の結果は, 試料の縦抵抗(赤線)とホール抵抗(黒線)を示しており, 後者が量子輸送定数の分数に相当していることが分かる。一般的に, 酸化物材料の電子有効質量は化合物半導体(GaAsなど)に比べて重いため, 電子間相互作用が強く発現する。今回の酸化物系界面における分数量子ホール効果の観測は, 今後さまざまな酸化物材料系で新量子現象を探求する上でとても重要な発見と言える。

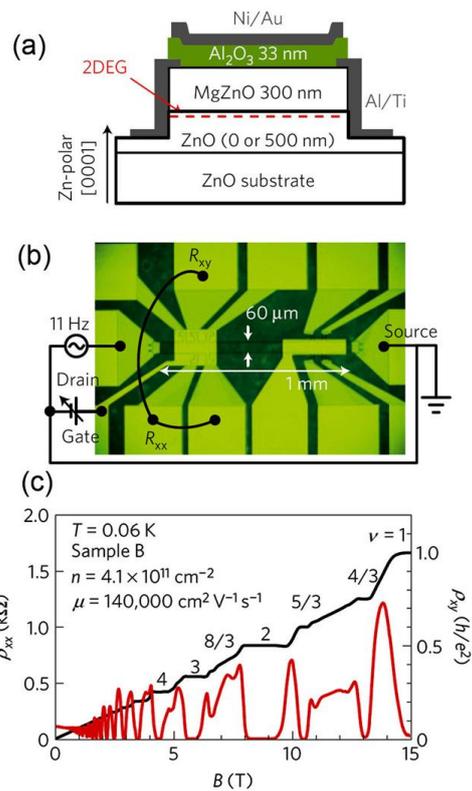


図5. (a) ZnOヘテロ構造と二次元電子ガス。(b) 素子の写真と測定回路図。(c) 分数量子ホール効果を示す磁気抵抗データ。

4. 研究成果

酸化物界面においても成長条件を精密に

制御することで超高移動度二次元電子ガスの形成が可能であることを示した。また、化学的なドーピングに依らない方法で、絶縁体を超伝導状態に制御する手法を確立した。

本研究の対象となった材料は先端コンピューティングからクリーンエネルギーの製造に至る幅広い応用の可能性を秘めており、量子ホール効果を利用する実用システムは非二進演算や量子論理を使用する革新的コンピュータアーキテクチャの基盤となり得るものである。今後は、太陽エネルギー、半導体照明、ディスプレイ技術などのクリーンエネルギーデバイスの創製を目的とした非真空環境における高品質酸化物薄膜の製造技術開発に取り組む。

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 27 件)

- ① A. Tsukazaki, A. Ohtomo (7 番目) 計 8 名, “Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide”, *Nat. Mater.*, **9**, 889-893 (2010) 査読有.
- ② Z. Wang, A. Ohtomo (5 番目) 計 8 名, “Dimensionality-driven insulator-metal transition in A-site excess non-stoichiometric perovskites”, *Nat. Commun.*, **1**, 106-1-7 (2010) 査読有.
- ③ H. Yuan, A. Ohtomo (4 番目) 計 6 名, “Hydrogenation-induced surface polarity recognition and proton memory behavior at protic-ionic-liquid/oxide electric-double-layer interfaces”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6672-6678 (2010) 査読有.
- ④ M. Nakano, A. Ohtomo (3 番目) 計 9 名, “Electric field control of two-dimensional electrons in polymer-gated oxide semiconductor heterostructures”, *Adv. Mater.*, **22**, 876-879 (2010) 査読有.
- ⑤ K. Nakahara, A. Ohtomo (15 番目) 計 16 名, “Nitrogen doped $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 013501-1-3 (2010) 査読有.
- ⑥ S. Chakraverty, A. Ohtomo (2 番目) 計 5 名, “Epitaxial Structure of (001) and (111)-Oriented Perovskite Ferrate Films Grown by Pulsed-Laser

Deposition”, *Cryst. Growth Des.*, **33**, 157-160 (2010) 査読有.

- ⑦ K. Ueno, A. Ohtomo (4 番目) 計 9 名, “Electric-field-induced superconductivity in an insulator”, *Nat. Mater.*, **7**, 855-858 (2008) 査読有.

[学会発表] (計 106 件)

- ① 大友 明, 酸化物界面の二次元伝導 (招待), 第 4 回稲盛フロンティア研究講演会 -ナノエレクトロニクス・デバイスの新潮-, 2010.6.11, 福岡.
- ② 大友 明, 塚崎敦, 川崎雅司, ZnO ヘテロ接合の表面・界面制御と量子伝導 (招待), 第 29 回表面科学学術講演会, 2009/10/27-29, 東京.
- ③ A. Ohtomo, High-mobility electron transport at polar oxide heterointerfaces (invited), 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2008), 2008.8.3-8, Vancouver, Canada.
- ④ 大友 明, 透明酸化物エレクトロニクスの実現に向けて (招待), 社団法人 未踏科学技術協会 特別講演会 材料イノベーションシリーズ 第 6 回「伝導性透明酸化物」 -世界をリードする透明導電膜の国内 2 大研究拠点から-, 2008.7.29, 東京.
- ⑤ A. Ohtomo, High-mobility electron gas at polar oxide heterointerfaces (invited), Sir Martin Wood Prize Winner Lecture 2007 at University of Cambridge, 2008.6.20, Cambridge, UK.

[図書] (計 2 件)

- ① A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Springer-Verlag, Frontiers in Materials Research (Advances in Materials Research) (edited by Y. Fujikawa, K. Nakajima and T. Sakurai), 2008, 77-86.

[産業財産権]

○出願状況 (計 8 件)

- ① 名称: ZnO 系半導体素子
発明者: 中原 健, 川崎雅司, 大友 明, 塚崎 敦
権利者: ローム(株), 東北大学
種類: 特許

番号：特開 2009-130133

出願年月日：2009. 6. 11

国内外の別：国内

②

名称：チタン酸ストロンチウム薄膜の製造方法

発明者：川崎雅司，大友 明，奥出正樹，木太拓志

権利者：東北大学，トヨタ自動車

種類：特許

番号：特開 2009-256768

出願年月日：2009. 11. 5

国内外の別：国内

○取得状況（計 1 件）

①

名称：ZnO系半導体素子

発明者：中原 健，湯地洋行，川崎雅司，大友 明，塚崎 敦，福村知昭，中野匡規

権利者：ローム㈱，東北大学

種類：特許

番号：特許 4362635

取得年月日：2009. 8. 28

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.apc.titech.ac.jp/~aohtomo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大友 明 (OHTOMO AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：1 0 3 4 4 7 2 2