

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21224009

研究課題名(和文)電気化学的界面の超強電界を用いた電子物性制御

研究課題名(英文)Control of Electronic Properties of Materials Using Ultrahigh Electric Field at Electrochemical Interfaces

研究代表者

岩佐 義宏 (Iwasa, Yoshihiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20184864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 171,600,000円、(間接経費) 51,480,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学的界面に発生する強電界を用いたトランジスタ(電気二重層トランジスタ)について、従来のバルクおよび薄膜材料を用いた方法に加え電子ビーム装置によるナノデバイス作製技術を完成させることによって、半導体、絶縁体、金属、トポロジカル絶縁体、モット絶縁体といった多様な物質に展開した。その結果、超伝導、強磁性、モット転移といったさまざまな電子相の電界制御に成功した。それら電界によって誘起された電子相の多くは化学ドーピングでは実現できないものである。さらには、強電界によるスピン制御や固液界面の柔軟性を生かしたデバイスの実現など、広範な物質科学研究へと展開できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have developed electric double layer transistor (EDLT) devices, which allows us a high density carrier accumulation exceeding the limit of all solid field effect transistors, taking the advantage of the ultrahigh electric field generated at the electrochemical interfaces. We applied this technique to a wide range of materials including bulk crystals, thin films, and nanodevices fabricated by an exfoliation method combined with electron beam lithography. We succeeded in electrical phase control of superconductivity, ferromagnetism, and Mott-Hubbard transitions in various materials, among which we were able to encounter novel phenomena which are impossible in conventional all solid field effect transistors. We also found novel functions of EDLTs, such as electrical control of spin polarization and flexible devices, all of which indicates that EDLT is an extremely powerful technique to further broaden materials science.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：低温物性 超伝導材料・素子 表面・界面物性 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

物質の電子状態を制御する有効な手法として、電界効果トランジスタ (FET) による電界効果ドーピングが 1960 年台からすでに注目されていたが、従来型の FET では大電荷密度を実現できないため、例えば絶縁体を超伝導に転換するなどの際立った現象は、FET では不可能と考えられてきた。

研究代表者である岩佐のグループでは、電気化学的界面には通常の FET では実現できないような超高電界が発生していることに注目し、それを FET として利用する電気二重層トランジスタ (EDLT) によって、電界誘起絶縁体-金属転移、電界誘起超伝導が実現できることを示してきた。有機半導体、カーボンナノチューブなどに対して、EDLT の基本技術を開拓した後、EDLT を酸化半導体に展開し、ZnO の電界誘起絶縁体-金属転移、SrTiO₃ の電界誘起超伝導の実現に成功した。後者は化学的ドーピングの助けなく純粋な電界効果によって、絶縁体を超伝導体にスイッチさせた世界初の例である。

2. 研究の目的

以上の成果をもとに、本研究が目的とするのは、電気化学的界面に発生する超強電界を用いたトランジスタ (電気二重層トランジスタ) を作製することによって、多様な物質の電子状態を電界によって制御する技術確立するとともに、化学的ドーピングでは実現できない物質の状態を電界によって形成することにより、電気化学、電子工学、物性物理学にまたがる新たな物質科学分野を構築することである。

3. 研究の方法

本研究は以下の 3 つのテーマからなる。

(1) 電子伝導体探索

EDLT をさまざまな物質に適用するとともに、電子ビーム描画装置によるナノデバイス作製技術を完成する。超伝導をはじめとする電界誘起相転移現象を示す物質を探索する。

(2) イオン伝導体探索

EDLT において本質的な役割を担うイオン伝導体、特にデバイス特性との相関を明らかにする。

(3) 物性解明

EDLT における超強電界、高密度二次元電子系の物性解明と新機能探索。

4. 研究成果

本科費基盤研究 S の支援によって、EDLT の研究は開始前の段階とは比較にならない劇的な大発展を遂げた。新しい電界誘起超伝導が 3 件発見された。EDLT を用いた電界による電子相制御は、超伝導のみにとどまらず、金属の電気伝導、モット転移、強磁性、トポロジカル電子相と、多様な電子物性の制御に拡張されることが示された。さらには、強電界によるスピン制御など、スピントロニクス

分野へも展開できるだけでなく、その他電子機能を制御した機能デバイスとしても動作することが明らかとなった。発表論文は、Nature 誌 1 報、Science 誌 2 報を含む計 56 報である。これらの成果を受け、世界各国で EDLT を用いた研究が開始されることとなった。以上を総括し、EDLT による超強電界を用いた電界効果物性の研究は広範な物性研究へと展開していくとともに、大きなインパクトと波及効果をもたらしており、本研究の目的は十分に達成されたと結論される。

以下では、研究項目ごとに研究成果を説明する。

(1) 電子伝導体の探索

ZrNCl の電界誘起超伝導

電子ビーム描画装置を用いて ZrNCl ナノフレークを用いた EDLT を作製し、ゲート電圧を正に印加することにより $T_c = 15$ K の電界超伝導が実現した。(Nature Materials (2010)) この成果により、電界誘起超伝導をさまざまな物質で実現できることが確実になった。図 1 に、本グループから報告した電界誘起超伝導をまとめて示す。研究機関中に、本研究のもとになった SrTiO₃ を除く 3 つの電界誘起超伝導を報告した。

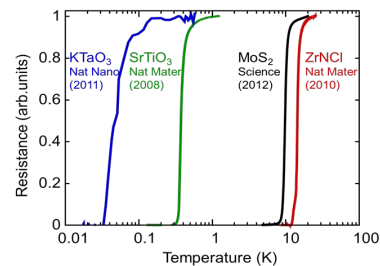


図 1 本グループで実現された電界誘起超伝導

KTaO₃ の超伝導の発見

KTaO₃ において、化学的キャリアドーピングでは実現不可能であった高濃度キャリア蓄積に成功し、電界誘起超伝導 ($T_c = 50$ mK) を発見した。本成果は、電界効果による新超伝導体発見の最初の例である。(Nature Nanotech. (2011))

MoS₂ の電界誘起超伝導

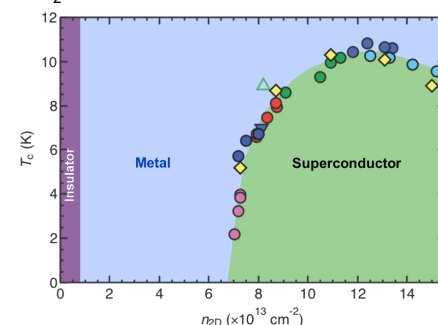


図 2 MoS₂ の電界効果によって決定された超伝導電子相図

層状物質 MoS_2 における電界誘起超伝導を発見し、その詳細な電子相図(図2)の作成に成功した。(Science (2012)) 得られた $T_c \sim 10$ K はバルクの値を超え、遷移金属ダイカルコゲナイド MX_2 のなかでも最高である。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における n 型金属相の発見
 p 型の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の EDLT において、初めて金属的な n 型の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を実現した(図3)。(Phys. Rev. B (2011))

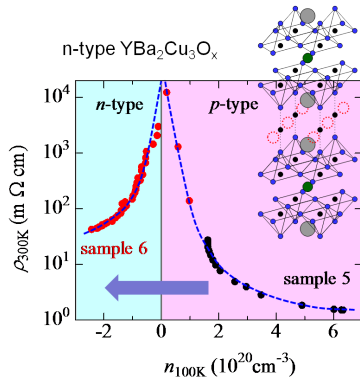


図3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜の電気抵抗のキャリア数依存性。

電界誘起超伝導の磁氣的検出

以上の電界誘起超伝導は、すべて電気抵抗測定によるものであったが、図4のように、電気二重層キャパシタセルの磁化測定という手法によって、磁氣的に電界誘起超伝導を観測する新手法を提案した。(J. Phys. Soc. Jpn. (2011))

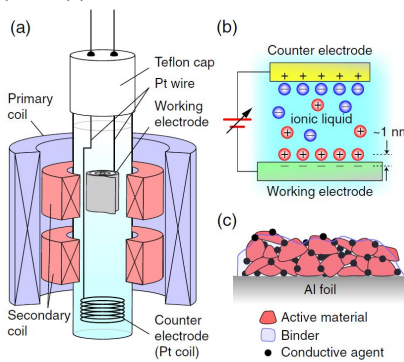


図4 電界誘起超伝導の磁気プローブのための概念図

典型金属における電気伝導の電界制御

金薄膜の EDLT において、従来デバイスを遙かにしのぐ最大 5% の電気抵抗の電界制御に成功した。EDLT が金属の電界効果にも有効であることを示した最初の例である。(Appl. Phys. Exp. (2011))

モット転移の電界制御

遷移金属酸化物 VO_2 において、金属-モット絶縁体転移の電界制御に成功し、数 10 nm スケールにわたって物質の電子状態が電界によって変化することを明らかにした(図5)。従来とは動作原理が概念的に異なる、モットランジスタを実現することできた。(Nature (2012))

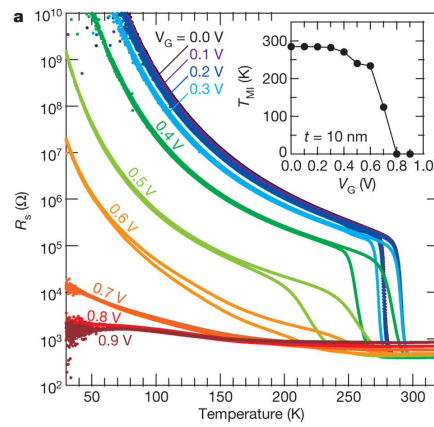


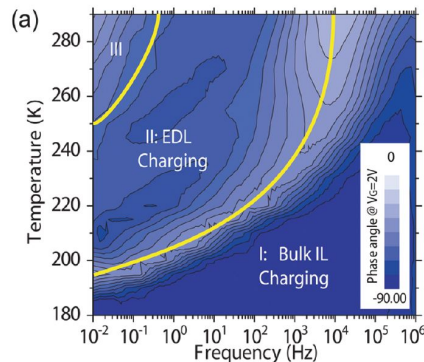
図5 VO_2 薄膜によるゲート誘起モット絶縁体 - 金属転移

(2) イオン伝導体探索

イオン液体を用いた ZnO -EDLT の動的特性の解明

EDLT の誘電応答を系統的に調べることで、電荷蓄積機構が周波数、温度に対して非常に敏感であることを明らかにした(図6)。この成果を受け、本グループは電圧印加を 200 ~ 250 K で行うようになった。(JACS (2010))

図6 イオン液体の誘電応答。位相のカラー



プロットを、温度 周波数平面で示したもの

イオン液体の正逆光電子分光と EDLT 特性の相関の発見

20 種類以上のイオン液体の仕事関数などの基本パラメータを決定するとともに、EDLT のしきい電圧がイオン液体の仕事関数と線形関係にあることを明らかにした。

(3) 物性解明

電界誘起強磁性

Mn をドーブした GaAs は強磁性半導体で、その T_c はキャリア濃度に強く相関することが知られている。 GaMnAs の T_c を EDLT を用いて大きく変調することに成功した。(Appl. Phys. Lett. (2010))

Co をドーブした TiO_2 は、室温以上に強磁性転移温度を有する室温強磁性体であるが、その機構についてはいまだに議論が続いている。本研究では、EDLT によって電圧誘起で強磁性が発現することを明らかにし、その機構

が伝導キャリア由来であることを示した。(Science(2011))

グラフェンにおける高濃度キャリア蓄積単層、2層、3層グラフェンに対しEDLTを作成し、伝導度キャリア密度の系統的な測定により、高濃度キャリア蓄積状態のグラフェンの伝導現象を解明した(図7)。2層、3層では、フェルミレベルが第2サブバンドに達した際、伝導度がバンド間散乱を強く受け、大きな異常を示すことを明らかにした。(PNAS (2011))

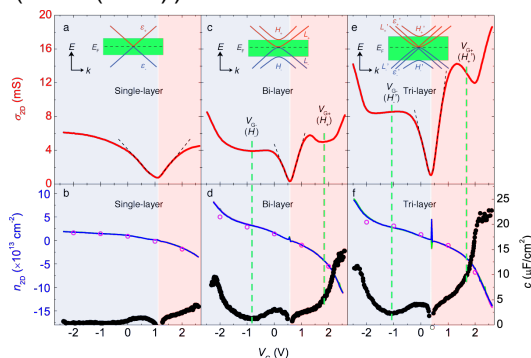


図7 単層、2層、3層グラフェンのEDLT特性：伝導度(上)、キャリア数(下青線)、キャパシタンス(下黒点)

電界によるスピン制御

層状物質 WSe₂-EDLT における磁気伝導度の測定と第一原理計算から、電界と平行な電子スピンのゼーマン分極が発生し、それが外部電圧によって制御可能であることを明らかにした。

また、3層グラフェンにおいてスピン軌道相互作用が電界変調できることを示した。(Nano Letters (2012))

強磁性を示すトポロジカル絶縁体

マンガンをドーパしたトポロジカル絶縁体 Bi₂Te₃ において、電界により表面 Dirac 状態にアクセスすることで、表面状態で強磁性状態が安定化することを示した。強磁性転移温度は、図7に示すように、キャリア数とともに減少する。これは従来の磁性半導体とは全く逆の傾向で、トポロジカル絶縁体の Dirac 電子に媒介された強磁性としてのみ説明が可能である。(Nature Physics (2012))

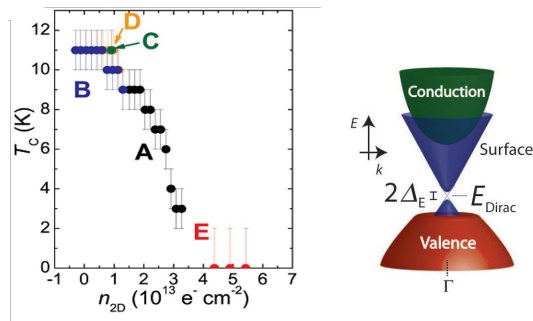


図7 磁性トポロジカル絶縁体 (Mnドーパ Bi₂Te₃) の強磁性転移温度のキャリア数依存性。右は、強磁性によって表面の Dirac 点にエネルギーギャップが開いた状態

(4) 機能デバイスとしての EDLT

両極性動作

有機単結晶を用いた EDLT の両極性動作に初めて成功した。その結果、EDLT の OFF 状態のゲート電圧は、バンドギャップと相関することが明らかになった。(Advanced Materials (2012))

一方、層状カルコゲナイド MoS₂ では、EDLT によってはじめて MoS₂ の正孔伝導および両極性トランジスタ動作が観測された。(図8)。EDLT の高濃度キャリア蓄積の特徴が生かされた成果で、MoS₂ での p-n 接合や光デバイスへの基礎となる成果である。(Nano Letters (2012))

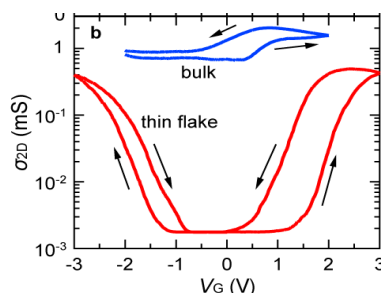


図8 MoS₂ バルクと剥片結晶を用いた EDLT の電圧特性

フレキシブルトランジスタ

MoS₂ を用いた EDLT をイオンゲルおよびフレキシブル基板を用いて作製することにより、フレキシブル・ストレッチャブルなトランジスタの作製に成功した(図9)。(Nano Letters (2012))

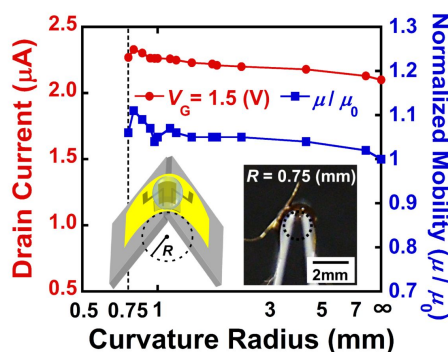


図9 MoS₂ をチャンネル物質としたフレキシブルトランジスタの曲げ特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計56件)

- J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, Y. Iwasa, Superconducting Doped in a Gate Tuned Band Insulator, 査読有、Science、Vol.338、2012、pp.1193-1196、DOI:10.1126/science.1228006
J. G. Checkelsky, J. T. Ye, Y. Onose, Y. Iwasa, Y. Tokura, Dirac-fermion-mediated

ferromagnetism in a topological insulator, 査読有、Nature Physics, Vol.10, 2012, pp.729–733, DOI:10.1038/NPHYS2388

Y. Yomogida, J. Pu, H. Shimotani, S. Ono, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, Ambipolar Organic Single-Crystal Transistors Based on Ion Gels, 査読有、Advanced Materials, Vol.24, 2012, pp.4392–4397, DOI:10.1002/adma.201200655

J. Pu, Y. Yomogida, K. K. Liu, L. J. Li, Y. Iwasa, T. Takenobu, Highly Flexible MoS₂ Thin-Film Transistors with Ion Gel Dielectrics, 査読有、Nano Letters, Vol.12, 2012, pp.4013–4017, DOI:10.1021/nl301335q

M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Tokura, Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation, 査読有、Nature, Vol.487, 2012, pp. 459–462, DOI:10.1038/nature11296

Z. Y. Chen, H. T. Yuan, Y. F. Zhang, K. Nomura, T. Gao, H. Shimotani, Z. F. Liu, Y. Iwasa, Tunable Spin-Orbit Interaction in Trilayer Graphene Exemplified in Electric-Double-Layer Transistors, 査読有、Nano Letters, Vol.12, 2012, pp.2212–2216, DOI:10.1021/nl204012c

Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Matsuhashi, Y. Iwasa, Nano Letters, Ambipolar MoS₂ thin flake transistors, 査読有、Nano Letters, Vol.12, 2012, pp.1136–1140, DOI:10.1021/nl2021575

H. Nakayama, J. T. Ye, T. Ohtani, Y. Fujikawa, K. Ando, Y. Iwasa, E. Saitoh, Electroresistance Effect in Gold Thin Film Induced by Ionic-Liquid-Gated Electric Double Layer, 査読有、Applied Physics Express, Vol.5, 2012, pp.023002/1-3, DOI:10.1143/APEX.5.023002

J. T. Ye, M. F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H. T. Yuan, H. Shimotani, A. F. Morpurgo, Y. Iwasa, Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density, 査読有、Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol.108, 2011, pp.13002–13006,

DOI:10.1073/pnas.1018388108

T. Nojima, H. Tada, S. Nakamura, N. Kobayashi, H. Shimotani, Y. Iwasa, Hole reduction and electron accumulation in YBa₂Cu₃O_y thin films using an electrochemical technique: Evidence for an *n*-type metallic state, 査読有、Physical Review B, Vol.84, 2011, pp.020502/1–4, DOI:10.1103/PhysRevB.84.020502

K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki, Discovery of superconductivity in KTaO₃ by electrostatic carrier doping, 査読有、Nature Nanotechnology, Vol.6, 2011, pp.408–412, DOI:10.1038/nnano.2011.78

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, 査読有、Science, Vol.332, p.1065-1067 DOI:10.1126/science.1202152

Y. Kasahara, T. Nishijima, T. Sato, Y. Takeuchi, J. T. Ye, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, Electric-Field-Induced Superconductivity Detected by Magnetization Measurements of an Electric-Double-Layer Capacitor, 査読有、Journal of the Physical Society of Japan, Vol.80, 2011, pp.023708/1-4, DOI:10.1143/JPSJ.80.023708

H. T. Yuan, H. Shimotani, J. T. Ye, S. Yoon, H. Aliah, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Electrostatic and Electrochemical Nature of Liquid-Gated Electric-Double-Layer Transistors Based on Oxide Semiconductors, 査読有、Journal of the American Chemical Society, Vol.132, 2010, pp.18402–18407, DOI:10.1021/ja108912x

J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film, 査読有、Nature Materials, Vol.9, 2010, pp.125–128, DOI:10.1038/nmat2587

M. Endo, D. Chiba, H. Shimotani, F. Matsukura, Y. Iwasa, H. Ohno, Electric double layer transistor with a (Ga,Mn)As channel, 査読有、Applied Physics Letters, Vol.96, pp.022515/1-3,

DOI:10.1063/1.3277146

[学会発表](計203件)

Y. Kasahara, Materials science and phase control using electric double layer transistors, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2012), 2012年11月1日, Ha Long City, Vietnam

岩佐義宏, 電気二重層による超強電界物性, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18-21 日, 横浜国立大学, 神奈川

Y. Iwasa, Liquid-gated interface superconductivity, Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S 2012), 2012 年 7 月 29 日-8 月 3 日, Omni Shoreham Hotel, Washington DC, USA

T. Nojima, H. Tada, S. Nakamura, N. Kobayashi, H. Shimotani, Y. Iwasa, A wide-range carrier control from hole to electron doped region in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films by an electrochemical technique, International Conference on Novel Superconductivity at Taiwan, 2011 年 8 月 4-9 日, Tainan, Taiwan

Y. Iwasa, New functions in field effect transistors of organic and inorganic semiconductors, MaNEP Winter School 2011, 2011 年 1 月 9-14 日, Saas Fee, Switzerland

Y. Iwasa, Electric Field Induced Superconductivity with Electric Double Layer Transistors, ICTP Workshop on Principles and Design of Strongly Correlated Electronic Systems, 2010 年 8 月 2-13 日, Trieste, Italy

Y. Iwasa, Electric Double Layer Transistor with Ionic Liquids, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010), 2010 年 7 月 4-9 日, 京都国際会館, 京都市左京区, 京都

Y. Iwasa, Electric-field-induced superconductivity at electric double layer, 9th International Conference on Material and Mechanism of Superconductivity (M2S-IX), 2009 年 9 月 7-12 日, 京王プラザホテル, 新宿区, 東京

Y. Iwasa, Electric field induced superconductivity at solid/liquid interfaces, Gordon Research Conference Superconductivity, 2009 年 6 月 7-12 日, HKUST, Hong Kong, China

[図書](計6件)

岩佐義宏, 前野悦輝, ライデンの河畔荘、固体物理、46 巻、2011、pp.493-494

前野悦輝, 岩佐義宏, 鹿野田一司, “Door meten tot weten” -超伝導発見100周年-, 日本物理学会誌、66 巻、2011、pp.553-556

竹延大志, 岩佐義宏, 有機デバイスの半導体物理と界面機能、固体物理、2010、45巻、p.133

下谷秀和, 岩佐義宏, 叶 劍挺, 袁洪涛, 笠原裕一, 電界効果により転移温度15 Kの超伝導を誘起、工業材料、58巻、2010、pp.62-65

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、45巻、2010、pp.918-922

下谷秀和, 岩佐義宏, 電圧をかけるだけで材料が超伝導に、セラミックス、45巻、2010、p.53

[その他]

ホームページ等

<http://iwasa.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩佐 義宏 (IWASA, Yoshihiro)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：20184864

(2) 研究分担者

野島 勉 (NOJIMA, Tsutomu)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：80222199

(3) 連携研究者

竹延 大志 (TAKENOBU, Taishi)
早稲田大学・先端理工学研究科・教授
研究者番号：70343035

下谷 秀和 (SHIMOTANI, Hidekazu)
東北大学・理学研究科・准教授
研究者番号：60418613

笠原 裕一 (KASAHARA, Yuichi)
東京大学・工学系研究科・助教
研究者番号：10511941

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

竹谷 純一 (TAKEYA, Jun)
東京大学・新領域創成科学研究科・教授
研究者番号：20371289