

## 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 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340091

研究課題名（和文） 酸化物ヘテロ界面におけるラシュバ効果の解明

研究課題名（英文） Study of the Rashba effect at oxide heterointerfaces

研究代表者

ファン Y. ハロルド (HWANG HAROLD Y.)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任研究員

研究者番号：30361611

研究成果の概要（和文）：

原子レベルで制御された遷移金属酸化物ヘテロ構造は、新たな電子物性を開拓する舞台として注目されている。本研究では、高移動度電子が数 nm に閉じ込められた二次元電子ガスを遷移金属酸化物界面にて実現した。2つの絶縁体からなる  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  ヘテロ界面に生じる二次元電子ガスを、外部電圧や  $\text{LaAlO}_3$  表面の電荷量を制御することで変調することに成功した。伝導性  $\text{SrTiO}_3$  を絶縁性  $\text{SrTiO}_3$  の間に挟んだデルタドープ構造では、二次元量子振動に加え、低温にて二次元超伝導相を観測した。

研究成果の概要（英文）：

Atomic scale controlled transition metal oxide heterostructures are becoming a platform for exploring novel electronic ground states. Here, we focus on high-mobility electron gas systems confined on the atomic scale using transition metal oxides. We succeeded in controlling the conductivity of the metallic interface between two insulators  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  by external voltage or adsorption of polar molecules. In the case of an ultrathin n-type  $\text{SrTiO}_3$  confined between insulating  $\text{SrTiO}_3$ , we observed two-dimensional quantum oscillations and two-dimensional superconductivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：強相関系、酸化物ヘテロ界面

## 1. 研究開始当初の背景

メゾスコピック系物理学は、微細加工を施した金属薄膜や、変調ドープ型トランジスタ

などのよく定義された構造が低温で示す特徴的な輸送特性を研究することで発展してきた。このような系では、電子散乱を抑制する必要があるため、対象物質も高純度に精製

可能な半導体や元素金属に限られていた。しかし、最近の薄膜作製技術の進歩により、多元素から構成される遷移金属酸化物もバルク単結晶に匹敵する品質の薄膜や人工構造が作製できるようになってきた。遷移金属酸化物は、高温超伝導、巨大磁気抵抗、強誘電体などに見られるような電子同士の強い相互作用に起因した基底状態が数多く存在する点で従来の半導体や元素金属と異なる。このような強い電子間相互作用を示す系のメゾスコピックな輸送特性の研究は未だ限られている。

これまでに我々は、原子スケールで制御された遷移金属酸化物ヘテロ界面に二次元電子ガスを作製することに成功してきた。これら二次元電子ガスは極低温で超伝導転移することや、原子間力顕微鏡 (AFM) 短針に電圧を印加することで、伝導性をナノメートル領域で制御できることが報告されてきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、以上の背景を踏まえ以下の2つを目的とした。

(1) AFM 短針による局所的な伝導性の変調技術を確立することで、よく定義されたデバイス構造を作製し、強相関電子系がメゾスコピックなスケールで示す輸送特性の詳細な振舞いを明らかにする。従来のメゾスコピック系が空間的に広がった sp-電子の輸送特性を対象としていたのに対し、より局在化した d 電子の輸送特性を評価するためには、遷移金属酸化物は理想的な系である。

(2) 異なる物質同士から構成されるヘテロ界面では、空間反転対称性が破れている。このような環境に置かれた電子はラシュバ型スピン軌道相互作用を強く受けることが化合物半導体ヘテロ界面の研究から明らかとされている。遷移金属酸化物ヘテロ界面においてラシュバ型スピン軌道相互作用の影響をヘテロ界面とデルタドープ構造 (数 nm のドープした半導体層をドープしていない絶縁体層の間に挟んだ構造) を比較することで明らかとする。

## 3. 研究の方法

酸化物メゾスコピック系の確立に向け、本研究では2つの酸化物界面に着目する。

### (1) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100)ヘテロ界面

2つの絶縁体からなるこの界面には、二次元電子ガスが生じる。この二次元電子ガスの輸送特性を調べる上で電子ガスのキャリア密

度を自在に制御できることが不可欠となる。そこで、SrTiO<sub>3</sub>側にゲート電極を設けて電圧を印加することで、界面に存在するキャリア密度の変調を試みた。また LaAlO<sub>3</sub>表面に AFM 短針に電圧を印加する手法と、極性分子を LaAlO<sub>3</sub>表面に吸着させることによる界面のキャリア密度変調を行った。

### (2) デルタドープ SrTiO<sub>3</sub>構造

LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ界面の場合、系の空間反転対称性が破れる。同じ二次元電子系でも、数 nm の薄い伝導性 SrTiO<sub>3</sub>を絶縁性 SrTiO<sub>3</sub>層で挟んだデルタドープ構造では、空間反転対称性が保たれる。同じ伝導層を異なるポテンシャルに閉じ込めた構造を比較することで、伝導層が潜在的に示すスピン軌道相互作用と、ラシュバ型スピン軌道相互作用を正確に評価することが可能となる。そこで、初めに十分な電子移動度を示す伝導性 SrTiO<sub>3</sub>薄膜の作製を行った。そして、デルタドープ構造を作製し、伝導性及び超伝導特性の評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ界面のキャリア密度変調効果

絶縁体同士からなる構成される LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100) 界面における金属的伝導・超伝導は、その伝導電子の存在する領域が界面数 nm に制限されることが知られているが、キャリアの起源や閉じ込め効果のメカニズムは未だ明らかにされていない。この伝導層の性質を詳しく調べるため、SrTiO<sub>3</sub>側から電圧を印加した際の伝導性の変化から、界面伝導層のキャリア密度とキャリア移動度の変化を評価した[図 1(a)]。正電圧の印加によってキャリア密度はわずかな増加傾向を示したものの、移動度はその5倍以上の変化を示した。これは、一般的な電界効果トランジスタの伝導性の変調とは本質的に異なる可能性を示唆している。さらに、同じ構造を希釈冷凍機温度まで冷却して超伝導特性を評価すると、印加電圧によって正負両電圧において超伝導-絶縁体転移を引き起こすことを見出した。負電圧印加時のみ相転移が誘起されるとした過去の報告と対照的である。以上の結果を解釈するため、界面から SrTiO<sub>3</sub>側に存在する電子密度分布を、異なる印加電圧に対して計算した結果、負の電圧を印加した場合、電子は界面の狭い領域に閉じ込められるため、界面散乱の影響がより支配的になり、移動度が減少することが明らかとなった[図 1(b)]。このような振舞を引き起こす原因は、SrTiO<sub>3</sub>の誘電率が強い界面電場によって局所

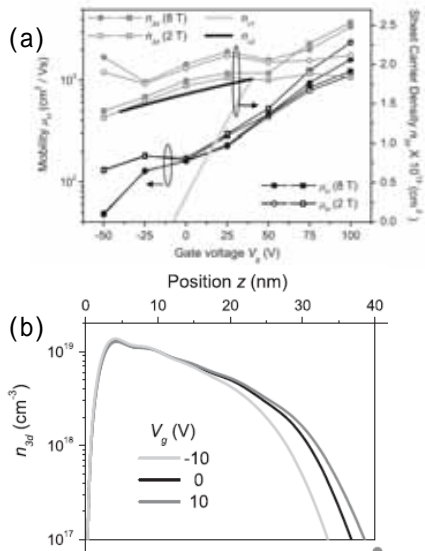


図1 (a) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ界面伝導相の移動度(左)とキャリア密度(右)の印加電圧依存性。(b) 各印加電圧に対する界面キャリア密度の計算結果。

的に大きくバルクの値から変化していることが関与していると考えられる。[発表論文7]

### (2) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ界面における局所電界効果

LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ界面では、LaAlO<sub>3</sub>薄膜の膜厚が4原子層以上の場合にのみ界面近傍数nm領域において二次元電子ガスが形成される。厚さ3原子層のLaAlO<sub>3</sub>薄膜表面側よりAFM探針にて電圧を印加し、界面電子濃度の変調を試みた。正電圧を印加した場合と負電圧を印加した場合とで、AFMの位相コントラストが明瞭に異なることから、LaAlO<sub>3</sub>表面に蓄積された電荷量が印加電圧によって再現よく制御できることが読み取れる[図2(a)-(d)]。電圧印加後の電気測定から、表面に印加された電圧によって界面伝導率に変調されていることが確認できた[図2(e)]。さらに、LaAlO<sub>3</sub>薄膜の膜厚を変化させて同様の実験を行ったところ、図3にみられるように界面から数10nm程度離れた表面の電圧変調によっても界面の伝導率が変化することを見出した。これらの結果は、LaAlO<sub>3</sub>薄膜表面と界面が数十原子層程度離れていても強い相互作用を示すことを示す結果である。

表面電荷による界面伝導の変調をより詳しく調べるため、予めフォトリソグラフィによって微細加工を施した構造を用いて、電圧

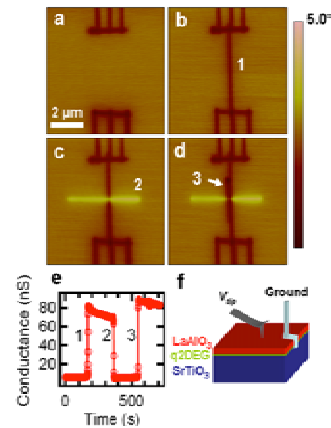


図2 (a)-(d) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>ヘテロ構造のAFM位相像。(e)表面印加電圧後の界面伝導層の導電率及び(f)その測定模式図。

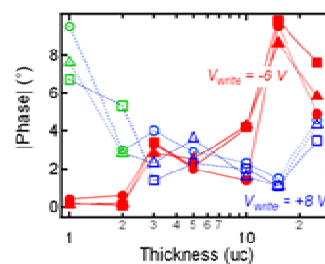


図3 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>構造の電圧印加後の位相のLaAlO<sub>3</sub>膜厚依存性。

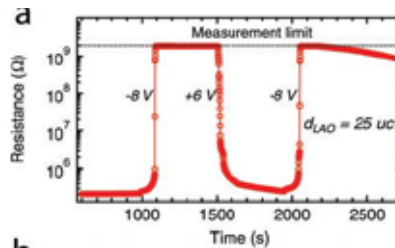


図4 LaAlO<sub>3</sub>膜厚25原子層のLaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>構造の電気抵抗率のAFM印加電圧依存性。

を印加したAFM短針によるスイッチング特性を評価した。LaAlO<sub>3</sub>膜厚が25原子層と非常に厚い場合でも正負の電圧によってスイッチングが可能であることを見出した(図4)。注目すべきは、十分に長い時間電圧を印加することで、金属-絶縁体転移を再現性よく引き起こすことが可能であることである。[発表論文2,5]

### (3) 吸着分子によるLaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100)ヘテロ界面伝導性の変調

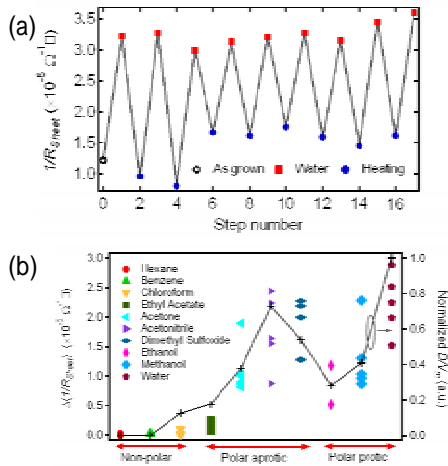


図5 (a) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 構造の水分子吸着後と加熱後の電気伝導度。(b) 各種溶媒分子吸着後の界面伝導率変化。

電圧印加した AFM 短針の結果を踏まえ、表面に蓄積された電荷量がデバイスの晒された雰囲気によっていかに変化するかを評価した。ここでは、水をはじめ、分極率や分子体積の異なる溶媒分子を LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ構造の表面に吸着し、伝導率の測定を行った。図 5(a) に示すように、表面を水分子で覆った場合、抵抗率は減少し、加熱して表面の水分子を除去すると抵抗率が上がることを再現性よく確認できた。ここで、抵抗率を初期状態に復元するために加熱が必要なことからもわかるように、水分子は LaAlO<sub>3</sub> 表面に強く化学吸着している。各種溶媒で同様の実験をしたところ、分子の分極率が大きく、LaAlO<sub>3</sub> 表面の分子の吸着密度が大きいほど、伝導率の変化が大きいことが確認された。以上の結果から、LaAlO<sub>3</sub> 表面上に生成した電荷は安定に存在し、LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ界面伝導率の変化を引き起こすことが明らかとなった。[発表論文 1]

#### (4) n 型 SrTiO<sub>3</sub> のデルタドープ構造を用いた二次元電子ガスの創成

SrTiO<sub>3</sub> は電子ドープによって非常に高い移動度を示すことや、極低温で超伝導相が存在することから、その伝導層に関する研究が古くから行われてきた。その一環として、伝導層を二次元に閉じ込める試みはなされてきたものの、高品質な薄膜の作製が困難であったため、本格的な研究はなされてこなかった。ここでは SrTiO<sub>3</sub> 薄膜内の欠陥平衡を考慮した薄膜作製条件（高温、低酸素分圧）を用いることで、欠陥密度を大幅に減少し、バルク単結晶と同程度の移動度を示す SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を作製することに成功した[図 6(a)]。この技術を用い、n 型 SrTiO<sub>3</sub> を絶縁体 SrTiO<sub>3</sub> で挟むデルタドープ構造を作製することで、二次元

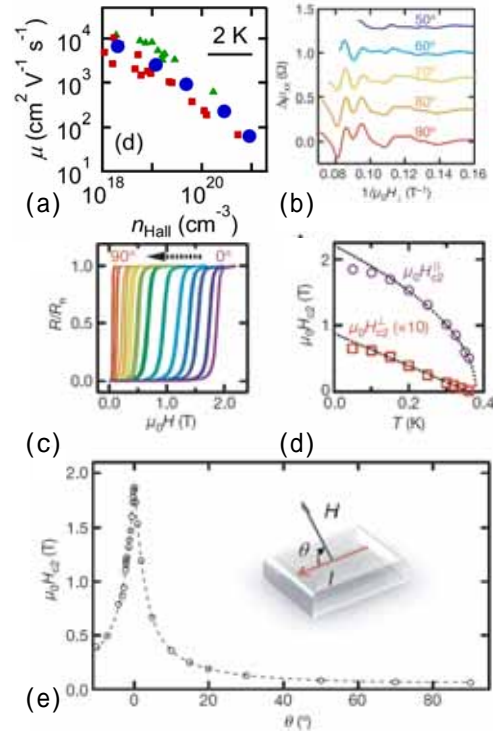


図 6: (a) 青丸：作製した n 型 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の 2 K における移動度、赤、緑：バルク値。デルタドープ構造における (b) シュブニコフ・ド・ハース振動、(c) 200 mK における超伝導転移の磁場依存性、(d) 超伝導臨界磁場の温度依存性、(e) 臨界磁場の磁場異方性。

伝導を示す高移動度電子系を実現することに成功した。図 5 (b) に示すように、界面に垂直方向の磁場の強さにスケールするシュブニコフ・ド・ハース振動が明瞭に観測され、伝導層が二次元に閉じ込められていることを確認した。さらに、希釈冷凍機温度において、急峻な超伝導転移を確認し、臨界磁場が磁場と伝導層とのなす角度に強く依存することを明らかとした。図 6 (d) に示すように、伝導層の厚さを調整することで、三次元超伝導相と二次元超伝導相を自在に作り分けることに成功した。今回の結果は、従来清浄な系の実現が困難と言われていた遷移金属酸化物においても十分に清浄な系を実現できることを示すとともに、今後高温超伝導体や超巨大磁気抵抗物質との界面を作製することで、クーパー対やスピン偏局電子を散乱なくクリーンな SrTiO<sub>3</sub> チャネル層に注入した新規界面電子相実現へ発展することが期待できる。[発表論文 3,4,6]

#### 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 44 件)

1. Y. W. Xie, Y. Hikita, C. Bell, and H. Y. Hwang, "Control of Electronic Conduction at an Oxide Heterointerface using Surface Polar Adsorbates," *Nature Communications* **2**, 494:1-5 (2011). 査読有.
2. Y. W. Xie, C. Bell, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Tuning the Electron Gas at an Oxide Heterointerface via Free Surface Charges," *Advanced Materials* **27**, 1744-1747 (2011). 査読有.
3. Y. Kozuka, Y. Hikita, C. Bell, and H. Y. Hwang, "Dramatic Mobility Enhancements in Doped SrTiO<sub>3</sub> Thin Films by Defect Management," *Applied Physics Letters* **97**, 012107:1-3 (2010). 査読有.
4. Y. Kozuka, M. Kim, H. Ohta, Y. Hikita, C. Bell, and H. Y. Hwang, "Enhancing the electron mobility via delta-doping in SrTiO<sub>3</sub>," *Applied Physics Letters* **97**, 222115:1-3 (2010). 査読有.
5. Y. W. Xie, C. Bell, T. Yajima, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Charge writing at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> surface," *Nano Letters* **10**, 2588-2591 (2010). 査読有.
6. Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Two-Dimensional Normal-State Quantum Oscillations in a Superconducting Heterostructure," *Nature* **462**, 487-490 (2009). 査読有.
7. C. Bell, S. Harashima, Y. Kozuka, M. Kim, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, "Dominant Mobility Modulation by the Electric Field Effect at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface," *Physical Review Letters* **103**, 226802:1-4 (2009). 査読有.

〔学会発表〕(計 111 件)

1. H. Y. Hwang, "Manipulating the Electrostatic Boundary Conditions in Oxide Heterostructures," Discussion Meeting on The new

science of oxide interfaces, The Royal Society, 2011/9/12/-13, ロンドン, 英国.

2. H. Y. Hwang, "Low-Dimensional Superconductivity in SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures," 19th International Conference on the Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics and Nanotechnology (HMF19), 2010/8/1-6, Fukuoka International Congress Center, 福岡.
3. H. Y. Hwang, "Superconducting Oxide Semiconductor Heterostructures," 9th International Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors (SNS2010), 2010/5/23-28, 上海, 中国.
4. H. Y. Hwang, "Superconductivity in Dielectric Heterostructures," 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009/9/25-28, 熊本大学, 熊本.
5. H. Y. Hwang, "Recent Progress in Interface Superconductivity Using SrTiO<sub>3</sub>," 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-HTSC IX), 2009/9/7-12, 東京.
6. H. Y. Hwang, "Interface between Magnetic and Nonmagnetic Oxides," Materials Research Society Spring Meeting, 2009/4/13-17, サンフランシスコ, アメリカ.

〔図書〕(計 1 件)

1. Y. Hikita and H. Y. Hwang, "Complex Oxide Schottky Junctions in Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy," Springer, 169-204 (36 ページ), (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ファン Y. ハロルド (HWANG HAROLD Y.)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
特任研究員  
研究者番号: 30361611

(2)研究分担者

疋田 育之 (HIKITA YASUYUKI)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
助教  
研究者番号：50466827