

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708039

研究課題名(和文) イオン液体ゲートによる新しい電界効果デバイスの創製

研究課題名(英文) Development of new field-effect device with ionic liquid gating

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,300,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体ゲートを用いた電気二重層トランジスタを強相関電子系 SrVO₃ の極薄膜に組み合わせ、金属絶縁体転移の制御を行った。SrVO₃ はバルク単結晶では良好な金属だが、10 原子層厚さ以下の極薄膜にすることで次元性が減少し、バンド幅減少による金属絶縁体転移を起こした。この状態は電子相関により絶縁体となるモット絶縁体だと考えられる。われわれはSrVO₃ 極薄膜でゲート印加とともに絶縁体から金属への転移がおきること、また逆に、金属相のSrVO₃にゲート印加により完全な絶縁体への転移が起きることを見出した。この結果から、厚さとキャリア濃度を軸とした二次元モット絶縁体の新たな相図を提唱した。

研究成果の概要(英文)：Metal-insulator transition was electrostatically tuned in a strongly correlated electron system, SrVO₃ ultra-thin film with an electric double layer configuration with an ionic liquid electrolyte. The device worked as a Mott transistor. Although a SrVO₃ bulk single crystal is a good metal, a ultra-thin film with a thickness less than 10 mono-layer is a Mott insulator due to low dimensionality. We found that an insulating film showed insulator-to-metal transition by n-type doping. In addition, we also found that a thicker film with metallic conduction showed a transition from metal to insulator with the same n-type doping. We examined gate induced metal-insulator transition in films with various thickness, and draw a electronic phase diagram of the two dimensional Mott insulator SrVO₃. The phase diagram has large insulator area and narrow metallic area around $n = 1$, contrasting to a conventional Mott insulator phase diagram with a narrow insulator area in a large metallic area.

研究分野：固体物理学

キーワード：電気二重層トランジスタ モットトランジスタ イオン液体 強相関電子系 遷移金属酸化物 金属絶縁体転移

1. 研究開始当初の背景

シリコンなどの半導体を用いた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、集積回路やメモリ、ディスプレイなどさまざまな場所で使われている。FET は素子のサイズが小さいほど消費電力が減り、集積度が上がるためナノメートルスケールのデバイス開発が進められてきたが、10 nm の桁の大きさスケールではスケールリミットに到達すると考えられてきた。その限界を超える新しいデバイスとして、半導体の代わりに「モット絶縁体」を用いた「モットトランジスタ」が提唱されてきた。[1], [2] バンド理論からはバンド内に奇数個の電子がいるとき、その物質は金属となる。モット絶縁体とはバンド内に奇数個の電子がいるにも関わらず、電子間のクーロン斥力により電子の移動度がゼロになり、絶縁体となる物質である。銅酸化物高温超伝導をはじめとする多くの物質で、モット絶縁体に不純物を混ぜて電子、またはホールをドーピングすることで絶縁体から金属への転移が起きることが報告されている。この絶縁体金属転移をトランジスタに応用したのがモットトランジスタである。電場によって誘起したキャリアにより絶縁体金属転移を起こすことで大きな移動度変化を引き起こし、トランジスタとしてのスイッチング動作を行う。また、モットトランジスタは電場という外部から制御できる物理パラメータにより金属絶縁体転移を制御できるため、モット絶縁体の物理を研究する立場からも興味深。しかし、通常の FET では電場誘起できるキャリア濃度が限られるため、モットトランジスタの研究は有機物など一部の物質系に限られてきた。我々は電気二重層トランジスタというイオン液体をゲートとした新しいデバイス構造を用いて、従来の電界効果トランジスタでは不可能だった絶縁体から超伝導の転移や、常磁性から強磁性体への転移を報告してきた。[3-5] この手法では結晶 1 格子あたり 0.1 個の桁の電子濃度を電場制御できる。そのため、この手法でさまざまな物質系でモットトランジスタを実現できると期待される。

2. 研究の目的

本研究はイオン液体ゲートを用いた電気二重層トランジスタの新しい応用として、電場誘起によるモット絶縁体の金属絶縁体転移の実現を目指すものである。これにより、スイッチングデバイスとしてのモットトランジスタを実現する。また、電場誘起キャリアドーピングは表面数原子層の厚さの中で起きる。このような、ほぼ二次元のモット絶縁体における金属絶縁体転移をキャリア濃度

n の関数として調べることで、モット絶縁体の相図を明らかにする。

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。

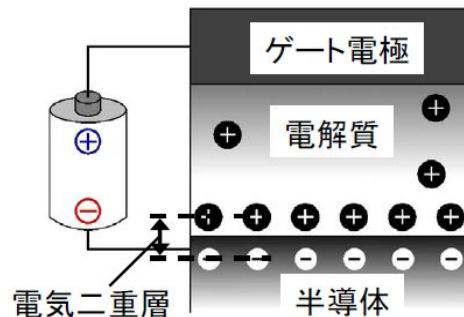


図 1 電気二重層トランジスタの模式図

本研究では半導体にあたる層として、ペロブスカイト構造を持つ SrVO_3 の極薄膜を採用した。遷移金属の $3d$ 軌道は電子の広がりが狭いために強い電子間のクーロン斥力をしめす。 SrVO_3 は V の $3d$ 軌道に電子 1 つを持ち、モット絶縁体のモデル物質ともいえる。バルクの SrVO_3 単結晶は金属だが、厚さを 10 原子層 (ML, 1 ML は 1 格子の長さ 0.39 nm に対応) 以下に薄くすることで絶縁体へと変化することが光電子分光により報告されている。[6] 極薄膜では二次元性が強くなるためバンド幅 W が狭くなり、電子間反発 U との比 U/W が増加することでモット絶縁体になった、すなわち次元性制御型の金属絶縁体転移が起きたと解釈されている。この物質を半導体チャネルとして用いることで、金属絶縁体転移のすぐ近傍での電場誘起キャリアドーピングが可能になる。また、膜厚を 1 原子層単位で制御しながらデバイスを作ること、次元性による U/W の軸とゲート電圧による n の軸、二軸を独立に制御しながら金属絶縁体転移の様子を調べることができ

る。薄膜はレーザー-MBE法を用いて作成した。この手法では SrVO₃ のターゲット材料をレーザーでたたくことで蒸発させ、基板に単結晶薄膜として堆積させる。また、製膜を反射型高エネルギー電子線回折(RHEED)法で観察することで、1原子層ごとの膜厚のその場でのモニタが可能である。製膜条件を最適化した結果、酸素などを導入せず還元性の雰囲気中で 900 で製膜すると、金属伝導が得られた。一方、低温、または酸素導入で酸化側に雰囲気を変えると、SrVO₃ の XRD のピークは現れるものの絶縁体となった。以下の研究では金属伝導する条件を採用した。

このように作成したデバイスに Ti/Au 電極を蒸着し、ソース・ドレイン電極と四端子抵抗・ホール抵抗測定が可能な電圧測定電極のついたホールバー構造を作成した。また、白金線をゲート、イオン液体 DEME-TFSI を電解液として電気二重層トランジスタを作成した。測定は Oxford VTI と超伝導マグネットを組み合わせてヘリウム雰囲気下、温度 300 K - 2 K、磁場 -8 T - +8 T の範囲で行った。また、電気測定はロックインアンプを用いて低周波の交流測定による四端子抵抗、ホール抵抗をゲート印加下で測定した。

4. 研究成果

膜厚を変えた試料について抵抗の温度依存性を調べたところ、光電子分光の報告と同様に 100 ML で良い金属、2 ML 以下で完全に電気を流さない絶縁体となった。その途中では 20 ML から 5 ML 程度で温度降下とともに抵抗が上昇する絶縁体的な試料が得られた。境界付近の膜厚では試料によって抵抗率が変化し、室温の抵抗率が高い試料では絶縁体となった。

これは、製膜時の真空度などコントロールできないパラメータにより製膜中の還元性が変わり、薄膜の酸素不定性が変化したためと考えられる。また、金属状態でもわずかな酸素過剰(ホールドーピング)により絶縁体となることがわかった。

次に、さまざまな膜厚の薄膜で電気二重層トランジスタを作成した。図 2 に 10 ML の金属伝導を示す試料にゲートを印加した際のデバイス特性を示す。4 V までのゲート電圧でゲート電流漏れはほとんど流れない。一方、ドレイン電流はゲート電圧 0 V から 2 V でわずかに上昇したあと、4 V まで急激に減少し、ほぼゼロになった。ゲート電圧を戻すとヒステリシスはあるものの、元の電流値に戻った。また、二回目の測定でもほぼ再現性が得られたことから、静電的なキャリアドーピングにより金属伝導から絶縁体に変化したことがわかる。このように、ゲート誘起

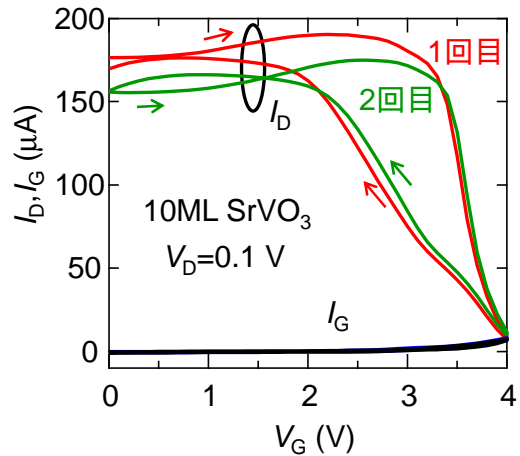


図 2 10 ML の金属伝導を示す SrVO₃ 薄膜に 0.1 V のドレイン電圧 V_D を印加した状態でゲート電圧 V_G を掃引したときのドレイン電流 I_D 、ゲート漏れ電流 I_G の依存性

により金属絶縁体転移が起きた。漏れ電流があるために on-off 比の正確な評価は難しいものの、さまざまなデバイスで確認したところ、100 倍以上の on-off 比は得られているようである。

さて、バルク SrVO₃ には金属状態に多少のキャリア濃度変化を加えても伝導状態はかわらない。したがって、このデバイス特性は従来から知られている SrVO₃ の相図と異なることが起きたことを示唆している。そこで、さまざまな膜厚でデバイス特性をしらべたところ、

- ・ 5 ML の絶縁性の試料ではゲート電圧とともに電流値が倍くらいになり、絶縁体から金属への転移を示唆

- ・ 10 ML 以上では同様に始めは電流値が上昇し、さらに電圧をかけると絶縁体になる

- ・ 50 ML など完全に金属になった試料でも、ゲートとともに 50 % 程度、電流値が減少といった結果が得られた。したがって、SrVO₃ の金属状態はバルクで考えられていたほど安定なく、薄膜ではキャリア濃度のわずかな変化で絶縁性となることがわかった。これは、製膜時の条件により絶縁性になりやすいこととも一致する。

図 3 (a), (b), (c) に膜厚を変えた場合、金属の膜に電場をかけた場合、絶縁体の膜に電場を書けた場合の抵抗の温度依存性を示した。どれも絶縁体金属転移を示すが、金属の膜と絶縁体の膜では転移の方向が逆である。これは、電圧のかけはじめには電子ドーピングとともに金属性が強くなり、その後、大きな電圧の下で絶縁体へ急激に変化するという上記のシナリオに一致している。

これらの結果をまとめたのが図 3 (d) の金属絶縁体相図である。薄膜を作成する際の雰囲気依存性から、作成した薄膜はそもそも

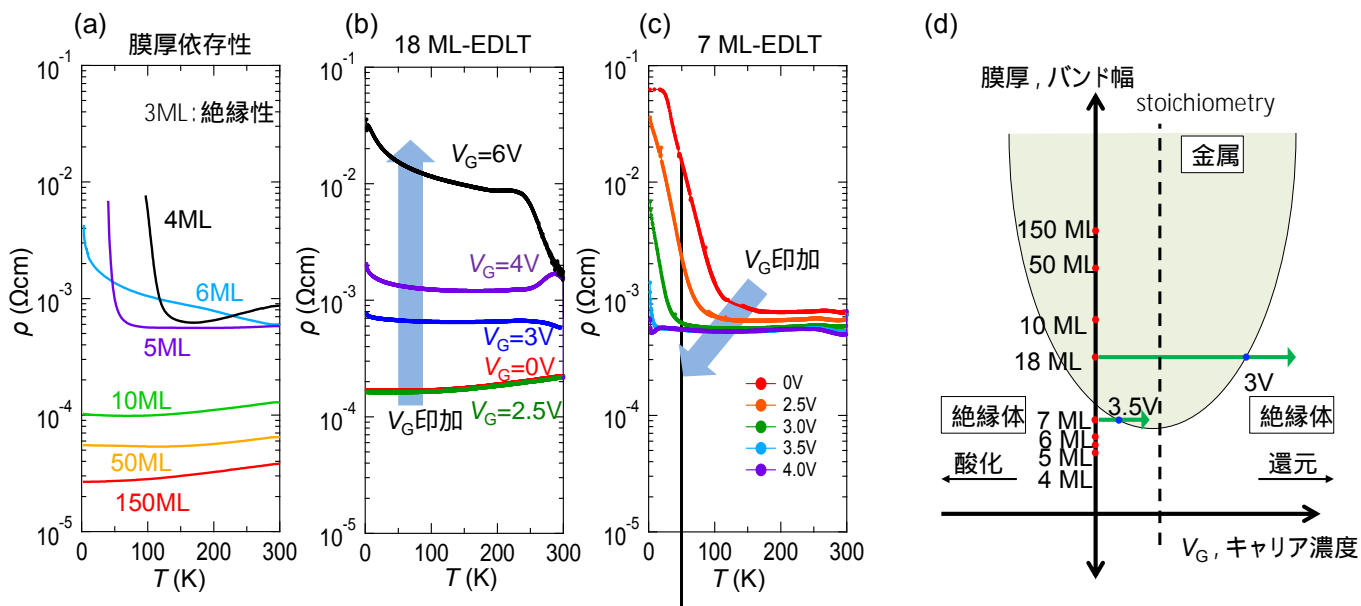


図3 (a) 膜厚を変えたときの金属絶縁体転移 (b) 18 ML, 金属伝導を示す膜で n 型の電場誘起キャリアドーピングによる金属から絶縁体への転移 (c) 7 ML, 絶縁体的な膜で n 型の電場誘起キャリアドーピングによる絶縁体から金属への(逆方向の)転移 (d) 全てのデバイス特性から導き出した二次元のモット絶縁体 SrVO₃ の金属絶縁体相図。従来のバルクの相図では図の下側,stoichiometry の線の両側に狭い絶縁体の領域があると考えられてきた。二次元では全く異なり、狭い金属の領域の周りを広い絶縁体領域が覆う形になった。

SrVO₃ の化学量論組成 (stoichiometry) からずれており、わずかな過剰酸素によりホールドーピングされていると考えられる。

膜厚を変えながら製膜した試料のトランジスタ特性と抵抗の温度依存性から導き出した相図を図 3(d) に示す。モット絶縁体は電子間反発が特に強い時にのみ起きる現象なので、格子あたりの電子濃度 $n \sim 1$ (stoichiometry) 付近はほとんどの領域が金属で、 $n = 1$ で $U/W \gg 1$ の狭い領域だけがモット絶縁体になる。しかし、実験的に得られた相図は全く異なっている。ほとんどの領域が絶縁体で、十分に膜厚が厚く (U/W が小さく)、 $n = 1$ に近い領域だけが金属になっている。このように U/W がそれほど大きくない領域の金属が絶縁体になることを電子間反発の寄与だけで説明することは難しい。おそらく、この系が薄膜であるために乱れも強く、モット局在に加えてアンダーソン局在の寄与もあると考えられる。二次元では局在が強くなるのが知られているので、次元性制御による金属絶縁体転移の近傍では、この系で得られたように非常に絶縁体になりやすい特異な相図が成立するのではないかと考えている。

最後に、金属絶縁体転移の起きる臨界抵抗について議論する。二次元の金属絶縁体転移は一般にシート抵抗が量子抵抗 $h/e^2 = 25.8\text{k}\Omega$ を境におきることが知られている。しかし、われわれの研究では図に示すように、量子抵抗では金属絶縁体転移は起きず、むしろ抵抗率が $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 程度をはさんで膜厚制御、ゲート制御ともにユニバーサルに金属絶縁体転移が起きるように見える。この臨界抵抗率を一格子あたりの厚さ (格子定数) で割る

と、 $18\text{k}\Omega$ ほどであり、量子抵抗に近い。言い方を変えれば、格子 1 層あたりのシート抵抗が量子抵抗になるときに金属絶縁体転移が起きている。これが何を意味するかは今後の課題だが、量子抵抗のようなユニバーサルな値が関係していることから、二次元のモット絶縁体に固有の、物質によらない一般的な物理学によって記述できる振る舞いが見えているのではないかと考えている。

以上のように、我々は SrVO₃ 極薄膜を用いて、電場誘起による金属から絶縁体への相制御を行った。デバイスの on-off 比は 100 を超えると思われ、半導体とは全く動作原理の異なるデバイスが実現した。一方、n 型ドーピングによって、モット絶縁体から金属だけではなく、金属から絶縁体という逆方向の相変化も得られた。さまざまなデバイスを測定した結果、金属領域が非常に狭い特異な相図が得られた。これは二次元から三次元へのクロスオーバー付近に特有のものだと考えている。本研究はモットトランジスタを開発したという応用上の成果のみならず、モット絶縁体で新しい相図を見出すという基礎研究上の面白い課題を新たに見出した。今後、実験、理論の両面から研究をすすめることで、モット絶縁体の新しい物理が開けると期待している。

参考文献

- [1] C. Zhou et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol.70, pp.598–600, 1997.
- [2] D. M. Newns et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol.73, pp.780–782, 1998.
- [3] K. Ueno et al., *Nat Mater*, vol.7,

pp.855–858, 2008.

- [4] K. Ueno et al., *Nat. Nanotechnol.*, vol.6, pp.408–412, 2011.
- [5] Y. Yamada et al., *Science*, vol.332, pp.1065–1067, 2011.
- [6] K. Yoshimatsu et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol.104, p.147601, 2010.

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6件)

1. K. Ueno, H. Shimotani, H. T. Yuan, J. T. Ye, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "Field-induced superconductivity in electric double layer transistors", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 83 巻 2014 年, pp. 032001-1-16, doi:10.7566/JPSJ.83.032001
2. K. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Maeno, "Effective thickness of two-dimensional superconductivity in a tunable triangular quantum well of SrTiO₃", *Phys. Rev. B*, 査読有, 89 巻, 2014 年, pp. 020508 (R)-1-5, doi:10.1103/PhysRevB.89.020508
3. Z. Wang, M. Saito, C. Chen, Y. Matsubara, K. Ueno, M. Kawasaki, Y. Ikuhara, "Full determination of individual reconstructed atomic columns in intermixed heterojunctions", *Nano Lett.*, 査読有, 14 巻, 2014 年, pp. 6584-6589, doi:10.1021/nl503212j
4. M. Ito, Y. Matsubara, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, F. Kagawa, J. T. Ye, Y. Iwasa, K. Ueno, Y. Tokura, M. Kawasaki, "Electric double layer transistors with ferroelectric BaTiO₃ channels", *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 104 巻, 2014 年, pp. 222101-1-4, doi:10.1063/1.4881059
5. Y. Ohuchi, Y. Kozuka, N. Rezaei, M. S. Bahramy, R. Arita, K. Ueno, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, "Photo-induced sign inversion of the anomalous Hall effect in EuO thin films", *Phys. Rev. B*, 査読有, 89 巻, 2014 年, pp. 121114(R)-1-5, doi:10.1103/PhysRevB.89.121114
6. K. Ueno, "Electric-Field-Induced Superconductivity on an Organic/Oxide Interface", *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 巻, 査読有, 2013 年, 110129-1-8, doi:10.7567/JJAP.52.110129

[学会発表](計17件)

1. 大友圭輔, 佐藤洋平, 上野和紀, "電界効果による強相関酸化物 SrVO₃ 薄膜の金属-絶縁体転移相図", 応用物理学会, 2016 年 3 月 20 日, 東京工業大学(東京都目黒区)
2. 中澤新悟, 大日方絢, 千葉大地, 上野和紀, "SrTiO₃ バックゲートを用いた Co 極薄膜の電界効果: 面方位依存性", 応用物理学会, 2016 年 3 月 22 日, 東京工業大学(東京都目黒区)
3. 佐藤洋平, 土井聖将, 小野瀬佳文, 上野和紀, "SrTiO₃ 界面の低キャリア濃度領域における特異なホール効果", 応用物理学会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
4. 大友圭輔, 河野駿介, 佐藤洋平, 上野和紀, "強相関酸化物 SrVO₃ 薄膜の金属絶縁体転移と電界効果", 応用物理学会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
5. 中澤新悟, 大日方絢, 千葉大地, 上野和紀, "Electric field-effect on a Co ultra-thin film with a SrTiO₃ back-gate", 応用物理学会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
6. 佐藤洋平, 土井聖将, 小野瀬佳文, 上野和紀, "様々な電解液を用いた SrTiO₃ の電場誘起金属絶縁体転移", 応用物理学会, 2015 年 3 月 13 日, 東海大学(神奈川県厚木市)
7. Kazunori Ueno, "High density carrier doping for wide gap oxide semiconductor by an electric double layer transistor"(招待), 1st Joint symposium of MRS-J/E-MRS, 2014 年 12 月 10 日, 横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市)
8. Kazunori Ueno, "Electric double layer transistor on oxide: device development and manipulation of superconductivity"(招待), 27th International Symposium on Superconductivity, 2014 年 11 月 25 日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)
9. Kazunori Ueno, "Development of New Superconductor and Two Dimensional Superconductivity by Electrostatic Carrier Doping Method"(招待), Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, 2014 年 10 月 24 日, Haiko, China.
10. 清河文雄, 林昭悟, 上野和紀, "無限層構造を持つ銅酸化物超伝導体薄膜への電場誘起キャリアドーピング", 応用物理学会, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学(北海道札幌市)

11. Kazunori Ueno , "Electric field-effect control of superconductivity : materials development and peculiar superconductivity in two dimension"(招待), Fusion Conference: Oxide Thin Film for Advanced Energy and Information Applications, 2014年7月24日, Chicago, USA.
12. 上野和紀, 一杉太郎, 西口健吾, 小山浩司, 會田英雄, "Ga₂O₃ 単結晶をチャンネルとする電気二重層トランジスタ", 応用物理学会, 2014年3月19日, 青山学院大学(神奈川県相模原市)
13. 上野和紀, "電気二重層トランジスタを用いた半導体表面への高濃度キャリア蓄積と物性制御", 高分子学会 有機エレクトロニクス研究会, 2013年7月12日, 東京工業大学(東京都目黒区)
14. 上野和紀, "電界効果を用いた高濃度キャリア制御: 材料開発への応用"(招待), 応用物理学会超伝導分科会第47回研究会, 2013年7月5日, 国際超伝導産業技術研究センター(東京都江東区)
15. Kazunori Ueno, "Peculiar superconductivity on SrTiO₃ Induced by electric field-effect"(招待), EQPCM2013, 2013年6月13日, 東京大学物性研究所(千葉研柏市)
16. Kazunori Ueno, "Electric-field-induced superconductivity on an oxide/electrolyte interface"(招待), CIFAR Quantum Material Program Meeting, 2013年5月9日, Vancouver, Canada.
17. Kazunori Ueno , "Two-dimensional superconductivity at an electrolyte/insulator interface"(招待), 2013 MRS Spring Meeting, 2013年4月4日, San Francisco, United States.

[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