

電気二重層トランジスタを用いた超伝導制御

原子分子材料科学高等研究機構

金属材料研究所

極低温科学センター

上野和紀 (uenok@imr.tohoku.ac.jp)

川崎雅司

下谷秀和

岩佐義宏

野島 勉

中村慎太郎

1. はじめに

材料の物性を制御する上でキャリア濃度は最も重要なパラメータの一つである。キャリア濃度を制御するためには不純物置換が一般に用いられ、銅酸化物超伝導体など多くの超伝導体で物性制御が実現している。一方、不純物置換ではキャリア濃度のみならず格子定数の変化（化学圧力）や結晶構造と電子ポテンシャルの乱れが不可避に導入されてしまうため、この手法ではキャリア濃度のみによる物性の変化を捉えることは難しい。一方で、キャリア濃度を変えるもう一つの手法に金属-絶縁体-半導体構造電界効果トランジスタ(MIS-FET)を用いた電界効果の手法がある。この手法では電氣的に材料のキャリア濃度のみを制御することができ、強磁性半導体や酸化物超伝導体の物性制御を実現する手法として注目されてきた[1-3]。

電界効果による超伝導制御の研究は、半導体でFETが実用化された1960年代からの長い歴史があり[4]、さまざまな材料で試みられてきた。こうした材料の中で電界効果超伝導の研究に最も適していると考えられているのがSrTiO₃である。SrTiO₃はLaやNbなどで不純物置換すると他の材料と比較して一桁以上低い10¹⁸ cm⁻³程度のキャリア濃度で転移温度T_c=0.4 Kの超伝導が発現する。また、SrTiO₃は酸化物エレクトロニクスの主要材料としてFETの作成も数多く試みられ

ており[5-8]、最大で10¹³ cm⁻²程度のシートキャリア濃度と金属的な伝導が報告されている[7]。また、強誘電体を用いたFETではNbを不純物ドーピングしたSrTiO₃薄膜で超伝導転移温度を約0.1 K変化させた報告もある[9,10]。しかし、従来のFETでは制御できるキャリア濃度の幅が小さく、不純物置換をしていない完全な絶縁体の単結晶に電界効果による超伝導を誘起することは不可能だった。

最近、我々は電気二重層トランジスタという新しい電界効果デバイスを用いることでこの問題を解決し、不純物置換をしていない完全に絶縁体のSrTiO₃単結晶を電界効果のみで超伝導体にすることに成功した[11]。本稿ではこの電界効果による超伝導制御の研究を紹介する。

2. 電気二重層トランジスタの作製

図1(a)に一般的なFETの構造を示す。金属と半導体で絶縁層を挟んだコンデンサ(キャパシタ)構造を持っており、印加した電圧に比例した電荷が半導体に蓄積し、伝導キャリアとして振舞う。しかし、高密度のキャリア蓄積を狙って高電圧を印加すると絶縁層が絶縁破壊する問題がある。我々が採用した電気二重層トランジスタの構造を図1(b)に示す。FETの絶縁層の代わりに溶媒にイオンを溶かした電解液を使う。電圧を印加すると、電解液の中の正負のイオンは半導体と電極の表面にそれぞれ移動し、電解液-半導体(電極)界面

(a) FET

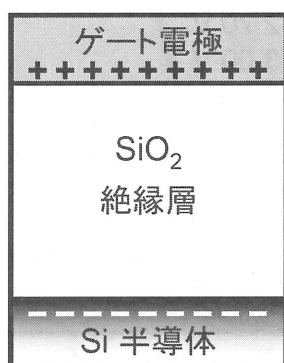


図1 (a) MISFET(金属-絶縁体-半導体構造電界効果トランジスタ)構造の概念図。SiO₂ 絶縁体の両側に蓄積した電荷が半導体中を伝導する。

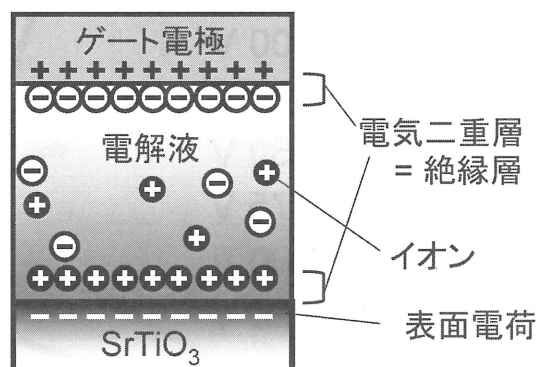
に蓄積したイオンの表面密度に対応した密度の電荷が半導体(電極)表面に誘起され、伝導キャリアとなる。印加電圧がある閾値より高くなると、界面の電気二重層が破壊され、電気化学反応が起きてファラデー電流が流れはじめるが、それ以下の

電圧でも従来の絶縁層を10倍以上も上回る巨大な電界と高いキャリア濃度を実現できる。

電気二重層によるキャリア濃度制御は1985年のSiでの先行研究にはじまり[12]、続いてダイヤモンドやカーボンナノチューブなどで溶液中のセンサ応用を目的とした電気化学的なトランジスタとして研究された[13,14]。その後、有機FETの観点からこの電気化学トランジスタに着目した研究により有機半導体へ研究が広がり[15]、続いて低分子材料、有機単結晶へ研究が広がった[16,17]。さらに高い移動度を持つ酸化物半導体ZnOの単結晶へ応用することで $4.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ という従来のFETでは不可能だったキャリア濃度制御が実現していることがホール効果により初めて実証された[18]。

本研究ではこのZnOを用いたデバイスを参考に、キャリア濃度が制御されるSrTiO₃のチャンネル部分のホール係数測定と四端子抵抗測定の可能なデバイスを作製した[11]。ゲート電極としてはコイル状にして表面積を増やした

(b) 電気二重層トランジスタ



(b) 電気二重層トランジスタの概念図。電解質と半導体の界面にイオンが集まって生成する厚さ1 nm以下の電気二重層がMOSFETの絶縁層の役割を果たす。

白金線を、電解液としてはポリエチレンオキド(分子量1000)に0.3 mol/lの濃度に塩素酸カリウムを溶かしたものをを用いた。この電解質は室温で固体であり、デバイス動作を妨げる水などの吸着物から表面を守ってくれるため安定した動作が可能である。

3. 結果と考察

ゲート電圧を印加しない状態ではチャンネル抵抗が10 GΩを越える非常によい絶縁体である。このデバイスのゲート電極に電圧を印加すると1.5 V程度のしきい電圧以上で電流が流れ始める典型的なFETのデバイス動作が得られた。電流が流れはじめると同時にチャンネルの四端子抵抗測定が可能となり、チャンネルの電気伝導度はゲート電圧に比例して上昇した。一方、ゲート電圧の印加と同時に100 nA以上の大きなゲート電流が観察され、数分~数十分程度かけて10 nA程度までゆっくり減衰した。この電流は電解液中のイオンの移動に伴う電流(変位電流)だと考えられ、ゲート電流のゆっくりした減衰は電解質が固体でイオン移動度が低いことを反映していると考えられる。

室温でデバイス動作が得られたので、ゲート電圧を印加したままの状態を温度を下降させ、四端子抵抗の温度依存性を測定するとともにホール係数測定を行った。すると、図2に示す

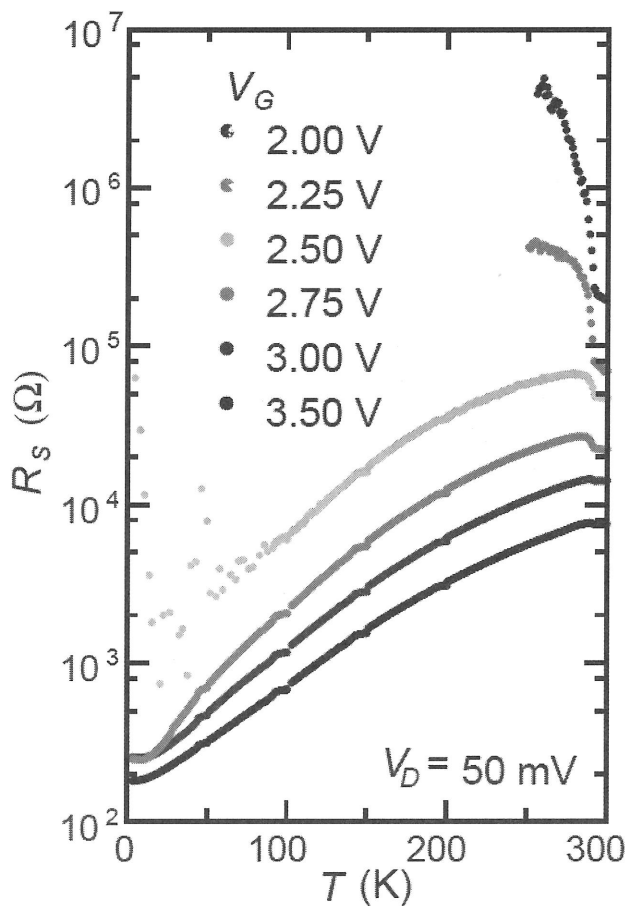


図2 SrTiO₃ で実現した電圧制御の金属絶縁体転移。さまざまなゲート電圧での抵抗の温度依存性をプロット。

ようにゲート電圧が 2.5V までは温度下降とともに急激に抵抗が上昇する絶縁体的な振舞いとなった。一方、ゲート電圧が 2.5V 以上で良好な金属伝導を示すとともに、低温では室温と比べ抵抗が二桁近く低下した。また、キャリア濃度は温度によらずほぼ一定であり、ゲート電圧に比例して上昇した。一方、キャリアの移動度は温度とともに急激に上昇するが、ゲート電圧によらずほぼ同じ移動度が得られた。微量の不純物置換をした SrTiO₃ 単結晶では、温度の下降とともに大きく移動度が上昇するが[19]、多量に不純物置換をした単結晶や欠陥の多い薄膜では低温の移動度が低下することが知られている。従ってホール係数の結果からはゲート電圧印加によりキャリア濃度だけが上昇し、単結晶は高品質のまま高移動度を保っていることがわかる。

このように低温まで金属伝導が得られたゲー

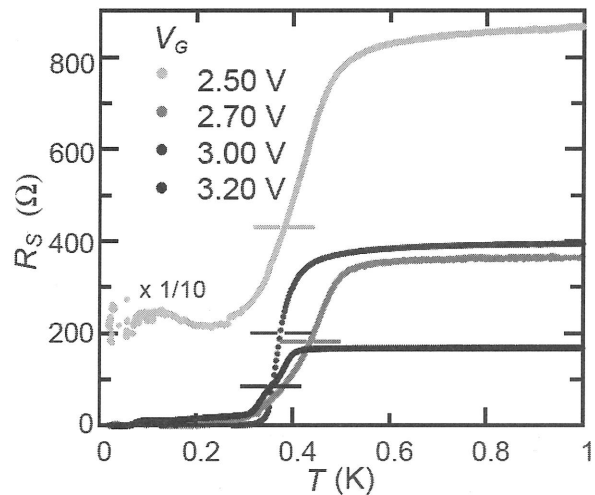


図3 さまざまなゲート電圧での極低温での抵抗の温度依存性。0.4K 付近で急激な抵抗の低下が起き、ゼロ抵抗を示す。

ト電圧で、希釈冷凍機により極低温まで試料を冷やすことで超伝導が実現した。ゲート電圧 3V で試料の温度を下げていると 10 K 以下で抵抗はほぼ一定になる。そこからさらに温度を下げると、図3に示すように 0.6 K を付近から再び抵抗の減少が始まり、0.4 K で急激に減少しゼロ抵抗となった。一方、わずかな磁場をかけるだけでこのゼロ抵抗状態は破壊され、0.2 T 程度の磁場で元の金属状態と同じ抵抗まで回復した。測定電流を上昇させた場合も同様にゼロ抵抗状態が破壊され、超伝導体に特有の電流-電圧特性が観察された。この実験は、不純物を一切含まない純粋な絶縁材料を電界効果によって超伝導化した世界で初めての例である。

最後に、超伝導特性のゲート電圧依存性について議論する。図3に示すように、2.5 V から 3.2 V までゲート電圧を変化させても超伝導転移温度は約 0.4 K でほとんど変化しない。ホール係数と二次元電子ガスのキャリア密度分布の計算から、このゲート電圧範囲で体積キャリア密度は 10^{18} cm^{-3} から 10^{20} cm^{-3} まで変化している。一方、不純物置換により SrTiO₃ に超伝導を誘起した場合、同じキャリア密度の領域で転移温度はほぼ 0 K から 0.4 K 程度まで上昇することが知られている[20]。従って、低キャリア濃度領域では電界効果によって誘起さ

れた超伝導は不純物置換で得られるバルク超伝導体より高い転移温度が得られており、二次元系特有の現象である可能性があり、物理的に極めて興味深い。

4. おわりに

電気二重層トランジスタという新しい電子デバイスを酸化物に応用することで高密度の伝導キャリアの蓄積に成功し、絶縁体を超伝導に変換した。電界効果超伝導では、特にキャリア濃度が低い領域で不純物置換バルク材料より高い超伝導転移温度が実現する興味深い振る舞いが観察された。本研究で実現した電界効果超伝導は新しい超伝導探索の手法として重要なだけでなく、不純物による乱れの無い二次元超伝導という新しい物理を切り開く鍵になると期待される。また、このデバイスでは、比較的低い電圧の印加により絶縁体から金属状態まで自由にキャリア濃度を制御できるので、今後、磁性などを含め様々な物性制御実験が可能になると思われる。

謝辞

本研究にあたり有益な議論と技術的支援をいただいた大友明、塚崎敦、前川禎通、森道康（東北大金研）、木村憲彰、青木晴善（東北大低温セ）の各先生に感謝いたします。また超伝導測定は東北大大学極低温科学センターの希釈冷凍機を用いて行われました。

参考文献

[1] C. H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza, and J.-M. Triscone, *Science* **284**, 1152 (1999).
[2] C. H. Ahn, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Nature* **424**, 1015 (2003).
[3] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohnita, *Nature* **408**, 944 (2000).
[4] R. E. Glover and M. D. Cherrill, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 248 (1960).
[5] K. Ueno, I. H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, Y.

Tokura, and H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1755 (2003).

[6] K. Shibuya, T. Ohnishi, T. Uozumi, T. Sato, M. Lippmaa, M. Kawasaki, K. Nakajima, T. Chikyow, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212116 (2006).
[7] H. Nakamura, H. Takagi, I. H. Inoue, Y. Takahashi, T. Hasegawa, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 133504 (2006).
[8] T. Sato, H. Shibuya, T. Ohnishi, K. Nishio, and M. Lippmaa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L515 (2007).
[9] K. S. Takahashi, D. Matthey, D. Jaccard, J.-M. Triscone, K. Shibuya, T. Ohnishi, and M. Lippmaa, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1722 (2004).
[10] K. S. Takahashi, M. Gabay, D. Jaccard, K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, and J.-M. Triscone, *Nature* **441**, 195 (2006).
[11] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, *Nature Mater.* **7**, 855 (2008).
[12] A. Tardella and J. -N. Chazalviel, *Phys. Rev. B* **32**, 2439 (1985).
[13] Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, and L. Forró, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1091 (2001).
[14] H. Kawarada, Y. Araki, T. Sakai, T. Ogawa, and H. Umezawa, *Phys. Stat. Sol. (a)* **185**, 79 (2001).
[15] H. Shimotani, G. Diguët, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 022104 (2005).
[16] M. J. Panzer, C. R. Newman, and C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 103503 (2006).
[17] J. Takeya, K. Yamada, K. Hara, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, S. Ikehata, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112102 (2006).
[18] H. Shimotani, H. Asanuma, J. Takeya, and Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 203501 (2006).
[19] O. N. Tufte, and P. W. Chapman, *Phys. Rev.* **155**, 796 (1967).
[20] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, M. L. Cohen, and C. S. Koonce, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 305 (1965).