

# 研究報告書

## 「希少元素を含まない新規超伝導体の電場誘起キャリアドーピング法による開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 上野 和紀

### 1. 研究のねらい

銅酸化物超伝導体を初め、多くの新規超伝導体は絶縁体の母材料に微量の不純物を加え、伝導キャリアを誘起する「化学ドーピング」の手法で実現されてきた。化学ドーピングには多様な構成元素を必要とするため、高温超伝導体には希少元素を含む物質が多い。一方、半導体シリコンで広く使われている電界効果トランジスタ（FET）は半導体に電圧を印加することで物理的に伝導キャリアを誘起するデバイスである。とくに、イオン伝導性の電解液を FET の絶縁層に用いる電気二重層トランジスタは、半導体一格子あたり 0.1 個を超える伝導キャリア量制御が可能である。この電気二重層トランジスタを超伝導母材料に応用することで希少元素を用いない「電場誘起キャリアドーピング」が可能となり、研究代表者らは酸化物半導体  $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{KTaO}_3$  での超伝導を報告してきた。本研究では新たな半導体材料で電気二重層トランジスタの開発することで、希少元素を含まない新超伝導体を作り出すことを目的とする。

新たな超伝導材料のターゲットとして、主に軽元素から構成されたワイドギャップ半導体と、層状構造をもつ半導体・モット絶縁体（銅酸化物高温超伝導体の母物質）を対象とした。軽元素から構成された物質はダイヤモンドに代表されるようにデバイ温度が高く、BCS 機構による高温での超伝導が期待される。一方、層状構造をもつ半導体は二次元性の高い伝導面をもち、金属的な伝導を誘起することで強い電子相関やフェルミ面での大きな状態密度による高温での超伝導が期待される。具体的にはワイドギャップ半導体として化合物半導体  $\text{SiC}$  と酸化物半導体  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  への電気二重層トランジスタの開発を試みた。また、層状物質として p 型酸化物半導体  $\text{CuAlO}_2$  単結晶への電気二重層トランジスタの開発を試みた。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

電場誘起キャリアドーピングによる新物質の開発は、(1) 絶縁性母材料へ電気二重層トランジスタの開発と(2) キャリアドーピングによる絶縁体の金属化、超伝導化の二つのステージから構成される。研究開始の時点では酸化物半導体 SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub> や有機半導体など、一般的な FET デバイスが広く報告されている物質でのみ電気二重層トランジスタは作製されていた。そのため、電場誘起キャリアドーピングによる新物質開発のためには、トランジスタを作製するための良質な表面を対象とする物質に作り出すことから始める必要があった。

本研究では第一のステージとして化合物半導体とバルク単結晶へトランジスタの開発を試みた。その結果、(a) 安定な表面を持つ化合物半導体では室温でのデバイス動作は容易なもの、電極のショットキー性が高いために低温での測定が壁になること (b) バルク単結晶では不活性ガス中でへき開した表面を用いることでトランジスタ動作に適した表面が得られることを見出した。さらに、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バルク単結晶の

へき開面を用いてインピーダンス法を用いた電気二重層の解析を行い、大気暴露によりすみやかに電気二重層が消失し、トランジスタ動作も失われることと、不活性ガス中のアニールにより元の状態に復帰することを見出した。これらの知見を活かし、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CuAlO<sub>2</sub> で初めて蓄積型のトランジスタ動作をするデバイスを再現性よく作製した。

研究の第二ステージである低温での金属化は道半ばである。良好なトランジスタ動作の得られた SiC, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではゲートの印加とともに絶縁体的伝導から金属的伝導へ徐々に変化することが確認された。半導体はキャリア濃度の上昇とともに絶縁体から金属へ転移し、さらに超伝導に転移することが知られている。したがって、キャリア濃度をさらに向上することで、これらの物質が超伝導を示すと期待される。

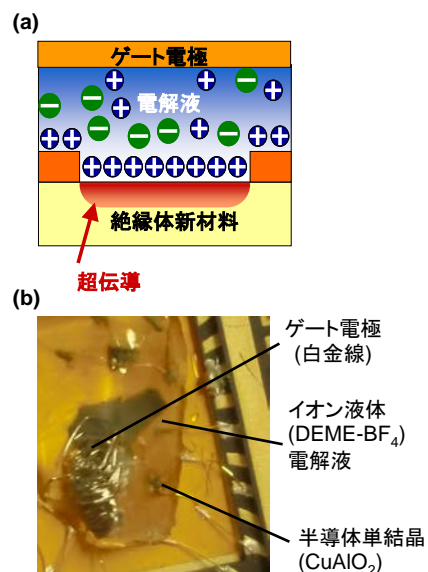


図 1 (a) 電気二重層トランジスタ (EDLT) の概念図。材料表面に集まった陽イオン(⊕)が電気二重層を作る。(b) 半導体単結晶を用いた EDLT の写真

(2) 詳細

**研究テーマ A「化合物半導体を用いた電気二重層トランジスタの開発」**

構成されるワイドギャップ半導体 SiC を用い、電気二重層トランジスタの作成を行った。SiC はホウ素を p 型ドーピングすることで  $2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  程度の比較的低いキャリア濃度で  $T_c = 1.5 \text{ K}$  の超伝導になることが知られているが、単結晶での超伝導は報告されておらず、またキャリア濃度に対する超

伝導相図も作成されていない。一方、半導体としてはパワーデバイス用の半導体として広く使われているため、室温でのオーム性電極の作成手法が確立しており、良好な単結晶基板の入手が容易である。今回、n 型 SiC として 4H 構造を持ちキャリア濃度  $n = 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の薄膜を、p 型 SiC として 6H 構造を持ち半絶縁性の  $p = 8 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  の半絶縁性単結晶基板を用いた。まず、熱蒸着によって 70 nm の Ni 薄膜を作成し、1200°C の赤外加熱炉で 10 分加熱することでソース、ドレイン電極を作成した。この電極は n 型 SiC では良好なオーム性電極として振舞う。さらにイオン液体 DEME-BF<sub>4</sub> を電解液とし、白金線をゲート電極として用い、電気二重層トランジスタを作成した。

図 2 にそれぞれのデバイスの室温での特性を示す。n 型 SiC は正のゲート電圧印加とともにドレイン電流が上昇し、負のゲート電圧印加とともにドレイン電流が減少するノーマリーオン型の n 型トランジスタ動作を示した。一方、p 型 SiC はゲート電圧を印加しない状態ではほとんど電流を流さず、負のゲート電圧印加とともにドレイン電流が上昇する p 型動作を示した。

さらに低温での伝導特性を得るため、n 型の素子について四端子抵抗の温度依存性をさまざまなゲート電圧で評価した。ゲート電圧 0 V, -5 V ではそれぞれ 100 K, 150 K 程度で急激に抵抗が上昇し、絶縁体となった。一方、ゲート電圧 +5 V でキャリア蓄積を行った場合、温度降下とともにゆるやかに抵抗が上昇し、50 K で室温の 10 倍程度の抵抗となった。50 K 以下では電極のオーム性が失われ、四端子抵抗の測定ができなかった。

本測定では室温でのゲート電圧印加を行ったが、イオン液体 DEME-TFSI などでは低温でゲート電圧印加することで室温の 2 倍以上のキャリア濃度蓄積が可能になることが報告されている。また、Ni 電極でなく、ホウ素などをイオン打ち込みすることでさらに接触抵抗の低い電極を作製できることが知られている。極低温までオーム性を保つ電極を作成し、電解液を工夫することで本物質でゲート誘起の絶縁体-金属転移が生じると期待される。

**研究テーマ B「ワイドギャップ n 型酸化物半導体を用いた電気二重層トランジスタの開発」**

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は 4.7-4.9 eV というダイヤモンド並みのバンドギャップを持つ透明酸化物半導体である。広いバンドギャップから高耐圧、高温用半導体素子の実現できると期待され、MESFET や MOSFET などのデバイス開発が報告されている。これらのデバイスは Sn や Si を

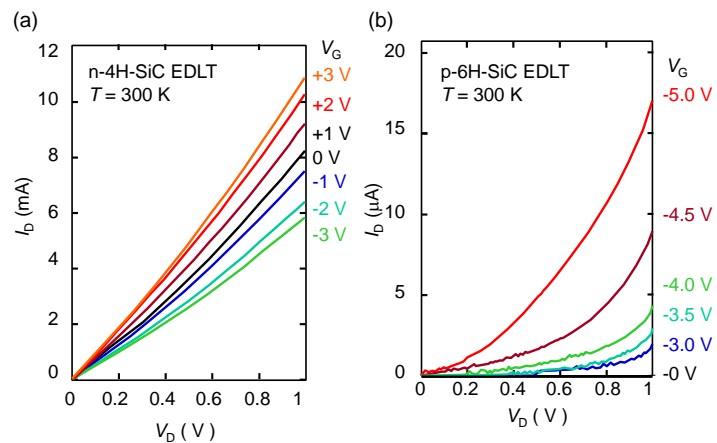


図 2 SiC 電気二重層トランジスタの室温特性。(a) 4H-SiC の n 型動作 (b) 6H-SiC の p 型動作

ドーパントとした n 型半導体の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶を用いており、空乏層の厚さを制御することでトランジスタ動作を実現してきた。一方、半導体シリコンで一般的な界面での反転層や蓄積層を用いたトランジスタは報告されていない。本研究では電気二重層トランジスタを用いた高濃度のキャリア蓄積層の形成と金属伝導を目指し、界面評価とデバイス作製を行った。

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  は(001)面で容易にへき開し、原子レベルで平坦かつ清浄な面を作製できる。また、Al や Ti を用いて低温までオーム性の電極を作製できる。そこで、これらのオーム性電極とイオン液体 DEME-BF<sub>4</sub> 白金ゲート電極により電気二重層トランジスタを作製した。

まず、表面の評価を行うため、空気中でのへき開表面と純アルゴンの不活性雰囲気下でへき開した表面について、ゲート- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  間のインピーダンス評価を行った。図 3(a)に示すように、どちらの表面でも広い周波数範囲で周波数に反比例してインピーダンスが減少するキャパシタ的な特性をしめした。容量から見積もった絶縁層の厚さは 1 nm 以下であり、測定されたインピーダンスは界面電気

二重層を反映していると考えられる。また、不活性ガス雰囲気では空気中に比べてインピーダンスは約 4 倍大きい。空気中のへき開面には付着物などが存在し、実効的な電気二重層の厚みが増加したためだと考えられる。

不活性雰囲気下で作製した電気二重層トランジスタのデバイス特性を図 3(b)に示す。ゲート電圧の印加とともにほぼ絶縁体の状態からシート抵抗 1k $\Omega$  程度まで  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の

抵抗は大きく減少した。これは典型的な n 型動作であり、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  で初めて蓄積型のトランジスタ動作が得られた。一方、このデバイスを数秒、空気に暴露することでトランジスタ動作が消失した。また、空気に暴露後に不活性ガス中で 200°C 以上でアニールすることでトランジスタ動作が回復した。これは空気暴露により電気二重層の厚みが増加し、蓄積するキャリア濃度が大きく減少したためにデバイス動作が妨げられたと考えられる。また、アニールによりイオン液体中、あるいは界面での付着物がかい離し、元の特性が回復したと考えられる。今後、不活性雰囲気を保ったままで低温でのデバイス測定を行うことで金属的な伝導や、さらには超伝導が期待される。

#### 研究テーマ C「層状構造を持つ p 型酸化物半導体を用いた電気二重層トランジスタの開発」

$\text{CuAlO}_2$  は p 型伝導を示す酸化物半導体である。Cu-O 層と Al-O 層が交互に積み重なった六方晶のデラフォサイト構造という層状構造をもち、Cu-O 層がキャリア伝導を担っていると考えられる。銅酸化物高温超伝導体と同じ構造であり、金属伝導を起こすことで高温での超伝導が期待される。一方、Al や Cu への不純物の固溶限が小さく、化学ドーピングでの金属伝導

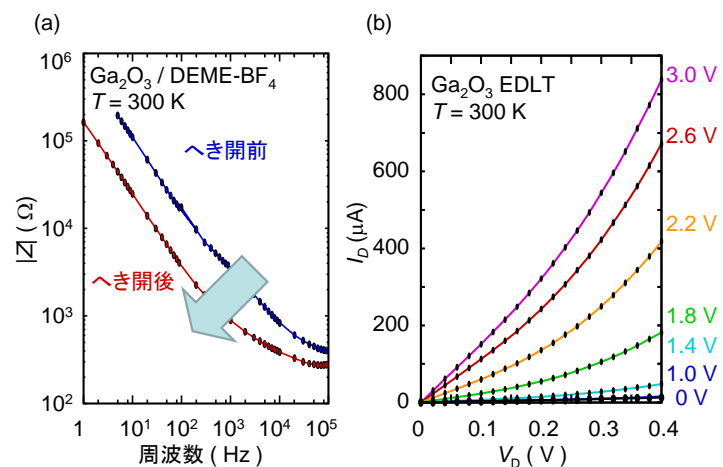


図 3  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  をチャネルとする電気二重層トランジスタの室温特性。(a)電気二重層インピーダンスの周波数依存性(b) n 型 FET 動作



は報告されていない。

我々は Cu フラックス法により作製したバルク単結晶を用い、電気二重層トランジスタの開発を試みた。単結晶は大きいもので 2mm 程度の大きさであり、(0001)面の広い平坦面と(100)面のへき開面を持つ平板形状を持つ。この単結晶にオーム性電極として Ni,Au 薄膜を作製し、イオン液体 DEME-BF<sub>4</sub>、またはポリエチレンオキシド(PEO)に塩素酸カリウムを溶解したものを電解液、白金線をゲートとしたトランジスタを作製した。

イオン液体を用いたデバイスの室温特性を図 4(a)に示す。負のゲート電圧の印加とともにドレイン電流が増加する p 型動作が得られた。一方、単結晶作製後、1か月程度空気中に放置した試料ではデバイス動作は得られなかった。また、デバイス動作が消失した単結晶について、(100)方位へのへき開、および塩酸、硝酸で数分程度エッチング処理することで良好な表面の回復を試みた。その結果、へき開表面でのみ単結晶作製直後とほぼ同様のデバイス動作が得られた。したがって、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結果と合わせ、現状ではバルク単結晶でデバイス動作を得るためにはへき開が最適な表面作製手法であるといえる。

さらに、様々なゲート電圧でデバイスを冷却し、抵抗の温度依存性を評価した結果を図 4(b)に示す。PEO を用いたデバイスではゲート電圧の印加に関わらずほとんど抵抗は

変化せず、イオン液体を用いたデバイスでもきわめて絶縁体的な振る舞いが得られた。したがって、イオン液体を用いた場合も CuAlO<sub>2</sub>の金属伝導にはキャリア濃度が不足であると考えられる。また、イオン液体の種類をさまざまに変えた場合でも金属伝導は得られていない。金属伝導が得られない理由はキャリア濃度が不足である、キャリアの局在により温度とともにキャリア濃度が減少するなどがかんがえられる。今後、表面作製技術の改善とホール測定などの輸送特性評価が CuAlO<sub>2</sub>の金属化には不可欠である。

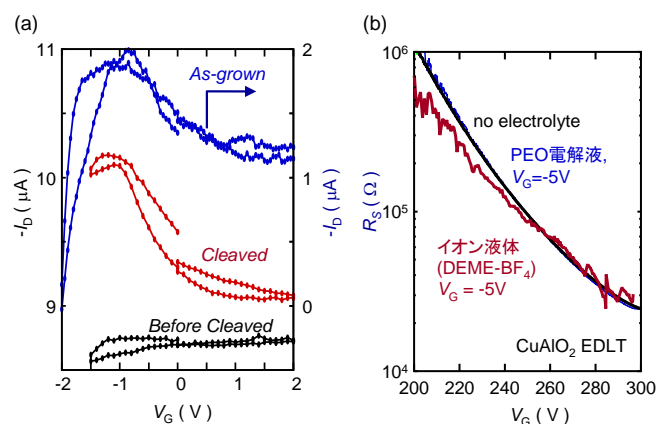


図 4 CuAlO<sub>2</sub> をチャンネルとする電気二重層トランジスタの特性。(a) 室温での p 型 FET 動作 (b) 様々なゲート電圧でのシート抵抗の温度依存性

### 3. 今後の展開

さまざまな半導体単結晶を用いて電気二重層トランジスタの開発を行った。その結果、SiC, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuAlO<sub>2</sub> といった様々な半導体単結晶で初めて電気二重層トランジスタを動作させることができた。半導体としての表面作製技術の確立されている SiC 単結晶では室温、空気中で p, n それぞれの安定なデバイス動作が確認された。一方、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuAlO<sub>2</sub> ではバルク単結晶の表面作製がデバイス動作に不可欠であった。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では不活性ガス中でのへき開、あるいは高温アニールを行うことで良好に動作するデバイスを作製した。また、CuAlO<sub>2</sub> では結晶作製直後の表

面、もしくはへき開面をもちいることでデバイス動作が得られた。

一方、どの物質についても極低温での金属伝導は得られなかった。もっとも大きな理由は大気中で再現性よく安定なデバイス動作が得られなかったことである。もう一つの理由は、極低温までオーム性の電極作成が難しいことである。今後、単結晶のへき開直後の表面を用い、また大気中にデバイスをさらすことなく低温測定を行うことで電解液や電極の最適化を進める必要がある。特に  $\text{SiC}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ではあと一息で金属伝導が得られる状況に来ており、近いうちに極低温での二次元電子ガスの絶縁体—金属転移と、その先の電場誘起超伝導へ研究が展開できると考えている。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

従来の電界効果トランジスタは界面欠陥の少ない半導体・絶縁体ヘテロ構造の作製が壁となり、半導体シリコンなどのごく限られた物質でしか実用的な動作が得られていなかった。電気二重層トランジスタはその蓄積キャリア濃度の高さから広い物質ヘトランジスタを構築できると期待されてきた。本研究により、電気二重層トランジスタが様々な物質のバルク単結晶へ構築できることが実証された。n型半導体  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , p型半導体  $\text{CuAlO}_2$  という従来の蓄積型トランジスタ動作が難しい物質できれいな動作が得られたことは本研究の重要な成果である。

一方、電場誘起による新しい超伝導の発見という目標へは研究の第一段階が終了した段階である。研究代表者が行ってきた  $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{KTaO}_3$  の超伝導研究では、すでに電界効果トランジスタの研究の蓄積があり、電極作製や界面作製のレシピが整った状況から研究を開始した。そのため、デバイス動作が得られてから半年程度で超伝導が実現した。その経験から本研究ではデバイス動作する物質探索に重きを置き、短いタイムスパンで金属伝導の得られない物質については見切りをつけ、他の物質に軸足を移してきた。その結果、様々な物質に共通して良好な表面作製技術がデバイス動作の鍵であること、へき開やアニールのような基本的な手法を用いた地道な表面作製が良好なデバイス動作に不可欠であることを経験してきた。一方、今から振り返ると、超伝導体の開発には限られたマンパワーを一つの物質により集中する必要があったと言える。今後、第二段階である超伝導体の開発を進め、最終目標である電場誘起物質開発という新しい分野の形成を目指したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究者は、電気二重層トランジスタ(EDL)構造を用いて電界誘起で無機酸化物半導体の超伝導化を実現した研究のパイオニアである。このさきがけプロジェクトでは、層状の酸化物半導体を中心に EDL-TFT で新たな超伝導体の探索を行ったが、結果として残念ながら、新超伝導物質の発見には至らなかった。他の研究者による EDL-TFT で超伝導化を実現した報告は、他のドーピング手法で  $T_c$  の発現が既に報告されている物質に殆ど限定されている現状を鑑み、かつ、研究期間とマンパワーを考えるとやむを得ないと判断される。透明半導体である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{CuAlO}_2$  においては電界効果でほぼ金属状態を実現しており興味深い。超伝導化が生じるかどうかを今後できるだけ迅速に明らかにしてほしい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. OK. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Maeno "Effective thickness of two-dimensional superconductivity in a tunable triangular quantum well of SrTiO<sub>3</sub>", 2014, Physical Review B **89**, 020508 (R) -1-5.
2. OK. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, J. T. Ye, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "Field-induced superconductivity in electric double layer transistors", 2014, Journal of Physical Society Japan, **83**, 032001-1-16.
3. F. Liu, T. Makino, T. Yamasaki, OK. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, Y. Kong and M. Kawasaki, "Ultrafast Time-Resolved Faraday Rotation in EuO Thin Films", 2012, Physical Review Letters **108**, 257401-1-4.
4. Y. Yamada, T. Fukumura, OK. Ueno, M. Kawasaki, "Control of ferromagnetism at room temperature in (Ti,Co)O<sub>2-δ</sub> via chemical doping of electron carriers", 2011, Applied Physics Letters, **5**, 011201-1-3.
5. Y. Matsubara, T. Makino, H. Hiraga, C. Chen, S. Tsukimoto, OK. Ueno, Y. Kozuka, Y. Ikuhara, M. Kawasaki, "High Crystallinity CuScO<sub>2</sub> Delafossite Films Exhibiting Ultraviolet Photoluminescence Grown by Vapor-Liquid-Solid Tri-phase Epitaxy", Applied Physics Express, 2011, **99**, 242502-1-3

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 著作物、日本語総説

平成 25 年 3 月 22 日「超伝導現象と高温超電導体」(分担執筆、3-1-4節)、(株)NTS

平成 24 年 11 月 1 日「電場誘起キャリアドーピングによる新規超伝導材料の開発」

日本磁気学会会報「まぐね」 **6**, 300.

平成 23 年 10 月 15 日「酸化物単結晶の電場誘起超伝導」固体物理 **46**, 507.

#### 受賞(一件)

第 21 回トーキン科学技術財団研究奨励賞「電場誘起超伝導の発見」(平成 23 年 6 月)