

川崎 雅司

東京大学大学院 工学系研究科・教授  
東北大学原子分子材料科学高等研究機構、教授

### 酸化物・有機分子の界面科学とデバイス学理の構築

#### §1. 研究実施の概要

本研究では、酸化物と有機物を用いた様々な二次元界面構造を形成し、その電気特性や光応答を調べて界面電子状態を明らかにするとともに、その機能化を雛形デバイスで実証することを目的としている。平成 22 年度は、MgZnO/ZnO 界面に蓄積した二次元電子ガス(2DEG)の移動度を  $180,000\text{cm}^2/\text{Vs}$  に向上して分数量子ホール効果の観測に成功し、GaAs 系との相違点を明らかにして今後の研究方針を明確化した。本チーム共同研究の目玉である有機電解質の電気二重層をゲートに用いたトランジスタについて、界面のミクロな構造や動作機構の解析に関する研究について中間評価で要望された。今年度は、インピーダンス解析、光電子分光・逆光電子分光、分子動力学計算などによってその要望に応え、予想以上に、電子的に“きれいな”界面であることを明らかにした。今後は、よりインパクトの大きい量子効果を狙うとともに、界面電子状態の解析とデバイス実証への研究を進めていく。

#### §2. 研究実施体制

##### (1)「A. 酸化物」グループ

- ① 研究分担グループ長:川崎 雅司 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、教授)
- ② 研究項目
  - ・酸化物界面機能の開拓と有機材料との複合化

##### (2)「A'. 酸化物」グループ

- ① 研究分担グループ長:川崎 雅司 (東京大学大学院工学系研究科、教授)
- ② 研究項目

・酸化物界面機能の開拓と有機材料との複合化

(3)「B. 有機材料」グループ

① 研究分担グループ長: 岩佐 義宏 (東京大学大学院工学系研究科、教授)

② 研究項目

・有機材料による界面制御

(4)「C. 接合」グループ

① 研究分担グループ長: 大友 明 (東京工業大学大学院理工学研究科、教授)

② 研究項目

・酸化物半導体・有機分子接合機能デバイス

### §3. 研究実施内容

(文中の右肩の番号は(4-1)に対応する)

#### 1. 分数量子ホール効果

1980年にSiで発見された整数量子ホール効果は、磁場中で回転運動を行う電子の軌道に波が整数個という電子の一体近似で理解が可能な量子干渉効果であり、1985年にノーベル物理学賞が授与され、その後多数の材料で実現されている。一方で、1982年にGaAsで発見された分数量子ホール効果は、あたかも素電荷が整数分の1に分裂し、その粒子が整数量子ホール効果を示しているかのように見える現象である。実際には、素電荷を担う電子と量子磁束が整数個結合した粒子を考えて現象の説明がなされ、1998年にノーベル物理学賞が授与された。この現象が実現するためには、極めてクリーンな2次元系が必要であり、GaAs系に加え、SiGe系と最近グラフェンで実現したとの報告があるのみである。移動度を $180,000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ まで高めたZnO系ヘテロ接合で、この現象を実現したのが今年度の目玉の成果である(Nature Mater. 2010 プレス発表)<sup>13</sup>。ZnOという新しい物質では物理として違う現象があるか?という期待に焦点があたるが、現状では見えていない(見つけたら大発見であり、H23最終年度に取り組む)。しかし、図1に示す温度依存性から分数状態(4/3と5/3)の活性化エネルギーの安定性について、GaAsとは明らかに異なる傾向を見いだした。ZnOではGaAsに比べ有効質量が4~5倍重く、それだけ電子はお互いに強く相関する。図2の右側の領域は、他のどの物質でも到達不可能な未開の領域で、ここに果敢にアタックする。最近、酸素源をラジカルからオゾンに変え、予備的な成果も出つつある。

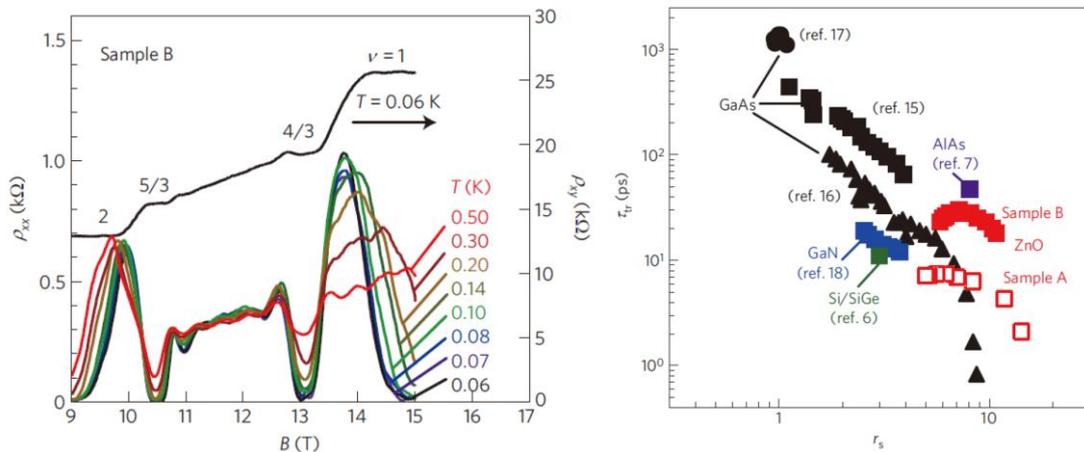


図1(左) 移動度が $140,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達するMgZnO/ZnO界面の分数量子ホール効果。図2(右) 物質固有の物性値によらない比較。横軸は電子のフェルミエネルギーで規格化したクーロンエネルギーで電子相関の強さを示すパラメータ。縦軸は、電子の散乱時間。

また、本研究と平行して、ZnO系をヘテロ接合を用いた紫外発光ダイオードの研究も進展があった。(MgZn)Oをp型化するための基礎技術として、その最適化<sup>6</sup>と清浄度の定量化<sup>5, 21</sup>に成功し、

図3に示すようにNH<sub>3</sub>を用いた窒素ドーピングにより、従来比10,000倍以上の輝度を有する紫外発光ダイオードの作製に成功した(Appl. Phys. Lett. 2010 プレス発表)<sup>7</sup>。

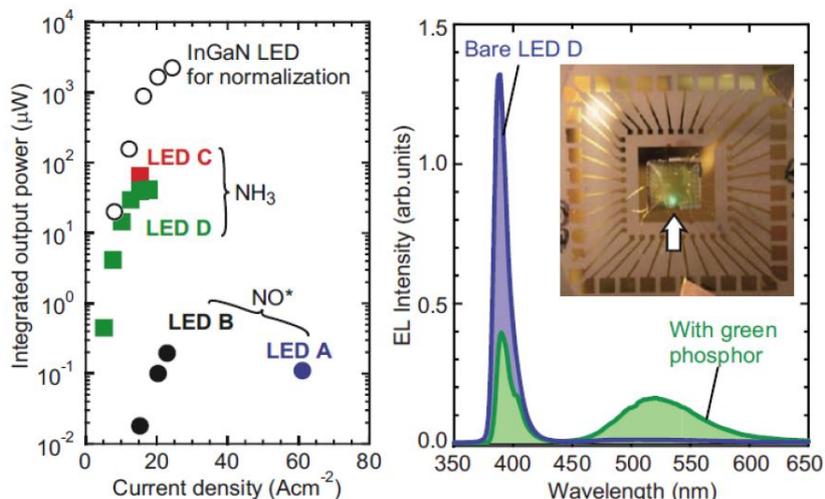


図3(左) p-MgZnO/n-ZnO発光ダイオードの出力と注入電流密度。(右)発光ダイオードのスペクトル(青)と、緑蛍光体を塗布した発光ダイオードのスペクトル(緑)。

## 2. 酸化物半導体・イオン液体界面の電子状態の解明

これまでの研究で、酸化物と有機系イオン伝導体の界面に形成される電気 2 重層トランジスタ (EDLT, 図4(左))を用い、電界印加による超伝導<sup>18</sup>や強磁性など、従来不可能だった電子相転移の実現が可能になってきた。中間評価後は、この EDLT が従来の半導体物理と同じ議論が可能な界面であるかどうかを明らかにすべく、本プロジェクトの基幹半導体 ZnO とイオン液体の界面に対し、基本物性測定を集中的に行い、以下の成果を得た。

### 1) EDLT において静電蓄積を妨げる要因:

イオン液体中に ppm レベルの水分子を加えることによって、デバイス特性に、プロトンの化学吸脱着によると考えられる大きなヒステリシスが現れことが明らかになった(図4(右))。この結果は、水分に注意さえすれば、基本的に固体 FET と同様の静電蓄積を示すと結論できる (J. Am. Chem. Soc. 2010)<sup>2</sup>。

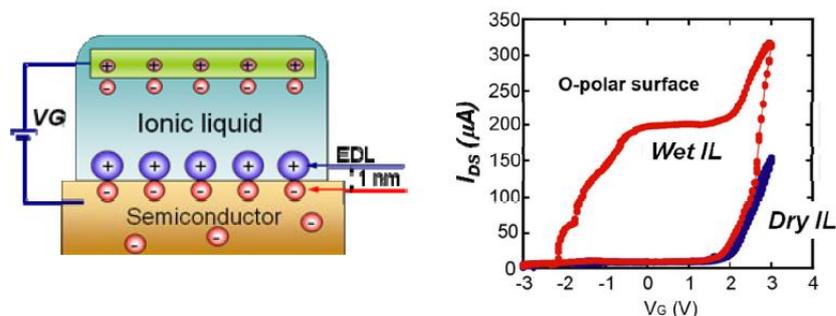


図4(左)イオン液体(IL)を用いたEDLTの模式図。(右)乾燥したILでは可逆動作であるが、水

分を入れるとヒステリシスを生じメモリ効果が現れる。最表面近傍のプロトン吸脱着と考えている。

## 2) EDLT における AC インピーダンス測定:

EDLT に対する、ホール効果測定と AC インピーダンス測定(図5)を組み合わせることによって、温度一周波数平面上、静電的電荷蓄積と化学反応の寄与を分離することが可能であることを明らかにした(図6)。特に低温では電荷蓄積機構はほぼ静電的とみなすことができる。(J. Am. Chem. Soc. (2010)<sup>17</sup>。

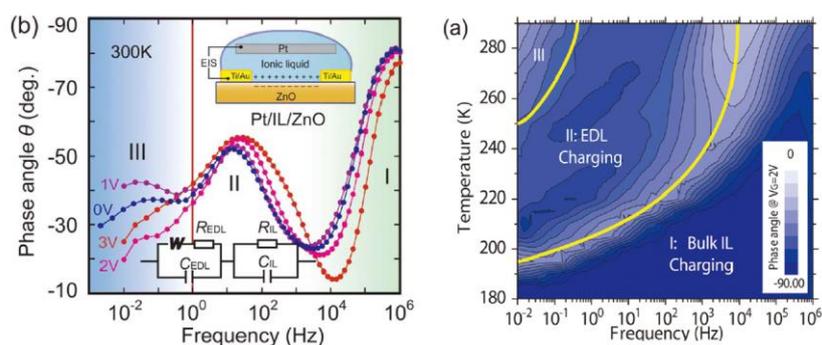


図5(左)ZnO-EDLTのインピーダンスの周波数分散。

図6(右)温度によってII:EDL蓄電の周波数領域をチューンできる。この測定から、200K程度での直流バイアス印加が有効であると結論。

## 3) ZnO-EDLT におけるポーラロン効果

電界効果トランジスタデバイスでは、伝導キャリアが半導体-絶縁体界面に存在するため、しばしば絶縁体の分極を引きずったポーラロン効果が観測される。ZnO-EDLT における易動度も、ポーラロン効果と考えられる EDL の誘電率に顕著な依存性を示し、固体デバイスとの強い類似性が見られた。

## 4) イオン液体の光電子・逆光電子分光:

イオン液体の蒸気圧が  $10^{-10}$  Torr と低いことを利用し、本研究に用いられる 20 種類以上のイオン液体に対し、光電子・逆光電子スペクトルを測定した。対応するイオン液体を用いて EDLT を作成したところ、その動作は、イオン液体の HOMO-LUMO のエネルギー、および仕事関数と強く相関することが明らかになった。

以上をまとめると、以下の結論が得られる。固体-液体界面は電気化学分野の主要研究対象でこそあれ、固体物理的にはほとんど解明されていない未開の地であり、それが半導体物理あるいは電子物性の対象になり得るかは当初から大きな疑問であった。本研究により、EDLTは半導体デバイス界面と同じ議論が可能にほど、予想以上に、電子的に“きれいな”界面であることが明らかになった。これは、ダングリングボンドを作りにくい酸化物半導体と安定な有機分子を組み合わせることによって初めて可能になった、明確な成果である。

### 3. 電気2重層トランジスタ研究の進展

大きく分けて、新しい材料系や手法への展開と既報の周辺固めである。前者では、金属絶縁体転移を示す強相関酸化物( $\text{NdNiO}_3$ )で転移温度の大幅な変調に成功<sup>11</sup>、層状化合物である $\text{SnS}_2$ のトランジスタ動作に成功<sup>16</sup>、EDLTへの展開の準備として全工程をインクジェットプロセスで作製したカーボンナノチューブトランジスタの作製に成功した<sup>12</sup>。粉体のEDLによる超伝導発現を簡便に検出するため、SQUID磁化測定装置を用いる手法を開発した<sup>19</sup>。一方、後者では、 $\text{SrTiO}_3$ のEDLTで、可逆的な電界効果と電気化学反応による非可逆的な動作を分離して示すことに成功し、これまでの成果が純粋な電界効果であることを確立した<sup>4</sup>。また、 $\text{ZrClN}$ について、電界効果と対比すべきLiドーパ超伝導体について、様々な分子をインターカレーションして層間距離の超伝導へ与える効果を明らかにした<sup>8</sup>。

### 4. 新材料・新デバイス

上記の中心的なテーマに加え、今後の新しい研究展開を可能にする材料探索研究と、実用を目指した雛形デバイスの作製も行っている。電気二重層トランジスタでは単一界面に電荷蓄積を行うが、人工格子を用いた周期的電荷蓄積を行った。図7に示す走査型電子顕微鏡とエネルギー損失分光を用いた原子レベル評価をベースに、キャリア生成と金属化のメカニズムを提案した(Nature Commun. 2010 プレス発表)<sup>14</sup>。H21年度に作製に成功した、 $\text{ZnO}$ の6倍以上の励起子結合エネルギー(380meV)を有するデラフォサイト型酸化物 $\text{ScCuO}_2$ 薄膜について、超高速分光を行い、そのキャリアダイナミクスを明らかにした<sup>3</sup>。また、磁性体薄膜では、スピネル型酸化物( $\text{Zn,Co}$ ) $\text{Fe}_2\text{O}_4$ における磁気光学効果の組成依存性を明らかにし<sup>10</sup>、高いキュリー点を有する $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ 薄膜の高品質化にも成功するとともに<sup>15</sup>、 $\text{EuO}$ 薄膜で異常ホール効果の観察に成功した<sup>20</sup>。 $\text{ZnO}$ 薄膜を導波路に加工し非線形光学効果による波長変換素子を実現した<sup>1,9</sup>。

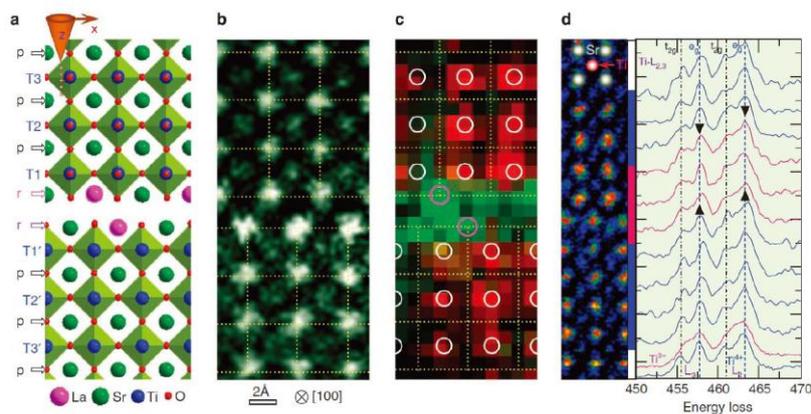


図7左から結晶構造の模式図、HAADF-STEM像、電子エネルギー損失分光によるTi(赤)とLa(赤)強度のマッピング、HAADF像とエネルギー損失スペクトル。

#### §4. 成果発表等

#### (4-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. E. Y. M. Teraoka, T. Kita, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Ohtera, H. Yamada  
"ZnO Channel Waveguides for Nonlinear Optical Applications"  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 04DG15-1-3 (2010) (DOI: 10.1143/JJAP.49.04DG15)
2. H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa  
"Hydrogenation-Induced Surface Polarity Recognition and Proton Memory Behavior at Protic-Ionic-Liquid/Oxide Electric-Double-Layer Interfaces"  
*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6672-6678 (2010) (DOI: 10.1021/ja909110s)
3. L. Fucai, T. Makino, H. Hiraga, T. Fukumura, K. Yongfa, M. Kawasaki  
"Ultrafast dynamics of excitons in delafossite CuScO<sub>2</sub> thin films"  
*Appl. Phys. Lett.*, 96, 211904-1-3 (2010) (DOI: 10.1063/1.3436548)
4. K. Ueno, H. Shimotani, Y. Iwasa, M. Kawasaki  
"Electrostatic charge accumulation versus electrochemical doping in SrTiO<sub>3</sub> electric double layer transistors"  
*Appl. Phys. Lett.*, 96, 252107-1-3 (2010) (DOI: 10.1063/1.3457785)
5. S. Akasaka, K. Nakahara, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki  
"Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Films with a Low Residual Donor Concentration (<10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>) Grown by Molecular Beam Epitaxy"  
*Appl. Phys. Express*, 3, 071101-1-3 (2010) (DOI: 10.1143/APEX.3.071101)
6. H. Yuji, K. Nakahara, K. Tamura, S. Akasaka, Y. Nishimoto, D. Takamizu, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki  
"Optimization of the Growth Conditions for Molecular Beam Epitaxy of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0≤x≤0.12) Films on Zn-Polar ZnO Substrates"  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 071104-1-5 (2010) (DOI: 10.1143/JJAP.49.071104)
7. K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaiike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki  
"Nitrogen doped Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/ZnO single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates"  
*Appl. Phys. Lett.*, 97, 013501-1-3 (2010) (DOI: 10.1063/1.3459139)
8. Y. Kasahara, T. Kishiume, K. Kobayashi, Y. Taguchi, Y. Iwasa  
"Superconductivity in molecule-intercalated Li<sub>x</sub>ZrNCl with variable interlayer spacing"  
*Phys. Rev. B*, 82, 054504-1-6 (2010) (10.1103/PhysRevB.82.054504)

9. E. Y. M. Teraoka, D. H. Broaddus, T. Kita, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, A. L. Gaeta, H. Yamada  
"Self-phase modulation at visible wavelengths in nonlinear ZnO channel waveguides"  
*Appl. Phys. Lett.*, 97, 071105-1-3 (2010) (DOI: 10.1063/1.3480422)
10. Y. Iwasaki, T. Fukumura, H. Kimura, A. Ohkubo, T. Hasegawa, Y. Hirose, T. Makino, K. Ueno, M. Kawasaki  
"High-Throughput Screening of Ultraviolet-Visible Magneto-optical Properties of Spinel Ferrite (Zn,Co)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Solid Solution Epitaxial Film by a Composition-Spread" Approach  
*Appl. Phys. Express*, 3, 103001-1-3 (2010) (DOI: 10.1143/APEX.3.103001)
11. S. Asanuma, P. H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, M. Kawasaki, Y. Iwasa  
"Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated NdNiO<sub>3</sub> thin films"  
*Appl. Phys. Lett.*, 97, 142110-1-3 (2010) (DOI: 10.1063/1.3496458)
12. H. Okimoto, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Shimotani, H. Kataura, Y. Iwasa  
"Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing"  
*Advanced Materials*, 22, 3981-3986 (2010) (DOI: 10.1002/adma.201000889)
13. A. Tsukazaki, S. Akasaka, K. Nakahara, Y. Ohno, H. Ohno, D. Maryenko, A. Ohtomo, M. Kawasaki  
"Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide"  
*Nature Materials*, 9, 889-893 (2010) (DOI: 10.1038/nmat2874)
14. Z. Wang, M. Okude, M. Saito, S. Tsukimoto, A. Ohtomo, M. Tsukada, M. Kawasaki, Y. Ikuhara  
"Dimensionality-driven insulator-metal transition in A-site excess non-stoichiometric perovskites"  
*Nature Communications*, 1, 106 (2010) (DOI: 10.1038/ncomms1111)
15. S. Chakraverty, A. Ohtomo, M. Kawasaki  
"Controlled B-site ordering in Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> double perovskite films by using pulsed laser interval deposition"  
*Appl. Phys. Lett.*, 97, 243107-1-3 (2010) (DOI: 10.1063/1.3525578)
16. H. T. Yuan, M. Toh, K. Morimoto, W. Tan, F. Wei, H. Shimotani, Ch. Kloc, Y. Iwasa  
"Liquid-gated electric-double-layer transistor on layered metal dichalcogenide, SnS<sub>2</sub>"

- Appl. Phys. Lett.*, 98, 012102 -1-3(2011) (DOI: 10.1063/1.3535613)
17. H. Yuan, H. Shimotani, J. 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"  
*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 18402 (2010) (DOI: 10.1021/ja108912x)
18. J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa  
"Gate induced superconductivity in layered material based electronic double layer field effect transistors"  
*Physica C*, 470, S682-S684 (2010) (DOI: 10.1016/j.physc.2009.10.140)
19. 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"  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 023708-1-4 (2011) (DOI: 10.1143/JPSJ.80.023708)
20. T. Yamasaki, Y. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, M. Kawasaki  
"Observation of anomalous Hall effect in EuO epitaxial thin films grown by a pulsed laser deposition"  
*Appl. Phys. Lett.*, 98, 082116 (2011) (DOI: 10.1063/1.3557050)
21. S. Akasaka, K. Nakahara, H. Yuji, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki  
"Preparation of an epitaxy-ready surface of a ZnO (0001) substrate"  
*Appl. Phys. Express* 4, 035701 (2011) (DOI: 10.1143/APEX.4.035701)

#### (4-2) 知財出願

①平成22年度特許出願件数(国内 1 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 14 件)