

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 18 年度採択研究代表者

川崎 雅司

(東北大学金属材料研究所 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 18 年度の計画は、ZnO 系ヘテロ界面に形成した二次元電子ガス(2DEG)における量子伝導の詳細な解析と、酸化物・有機物界面における電荷蓄積・空乏の新しい制御手法の開拓とした。前者では、酸化物における初めての量子ホール効果の観測とその詳細な解析に成功した(*Science* 2007)。後者では、酸化物半導体と深い仕事関数の有機金属で良好なショットキー特性を得るとともに、有機電解質を用いた電気二重層ゲートトランジスタを ZnO 系に適用して金属絶縁体転移の観測に成功した。平成 19 年度は、ZnO 系ヘテロ界面に形成した 2DEG の光照射や電界効果による制御と、ショットキー接合や電気二重層ゲート構造を広範な材料系に応用して酸化物・有機物界面の電子状態制御に注力する。

2. 研究実施内容

ZnO ヘテロ接合における量子ホール効果の実現

代表者らによる pn 接合発光ダイオードの実現(*Nature Materials* 2005)を契機として、ZnO はワイドバンドギャップ半導体として大きな注目を集めている。これまでに、ZnO/(MgZn)O ヘテロ接合界面では、自発分極のミスマッチを起源として 2DEG が形成できることを明らかにしてきた。平成 18 年度の研究では、極低温における 2DEG の電子磁気輸送特性を詳細に調べ、シュブニコフ・ドハース振動と量子ホール効果の観測に成功するとともに、その挙動を系統的に明らかにした。2DEG の電子濃度が Mg 組成や ZnO 内のドナー密度で系統的にチューニングでき、これまでに Si や GaAs で実現されてきた 2DEG の挙動とほぼ一致する結果を得た。しかし、界面電界とスピン軌道相互作用によるスピン分裂の存在を指摘し、スピントロニクスへの展開の可能性を示した。

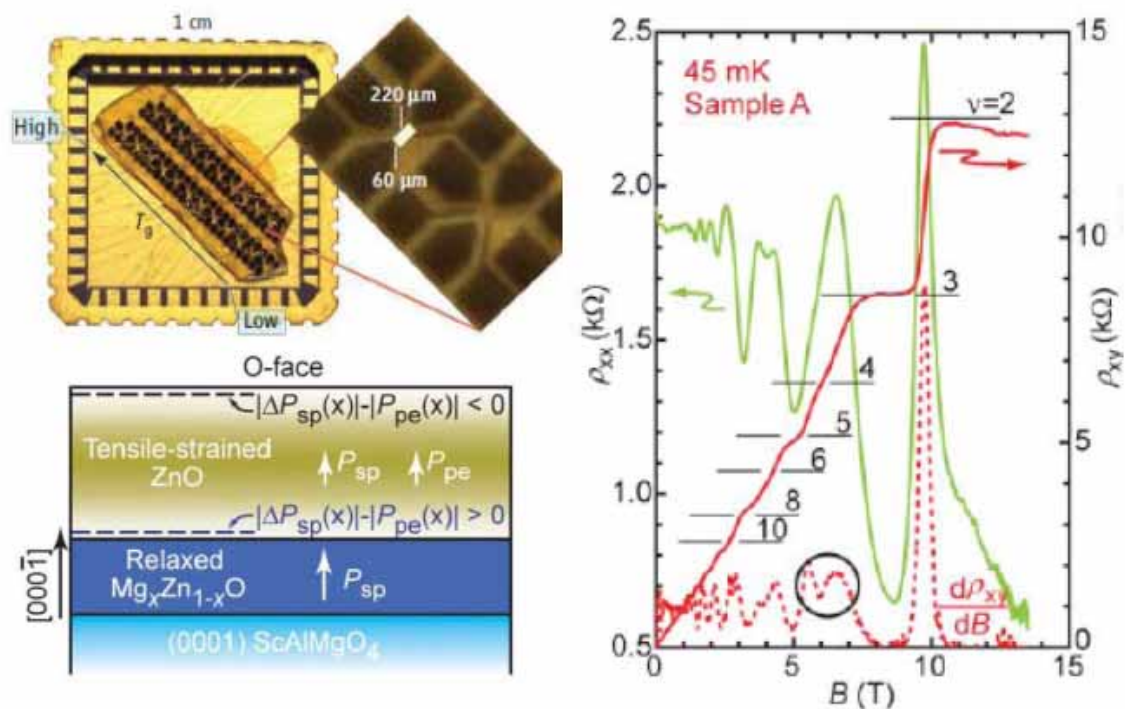
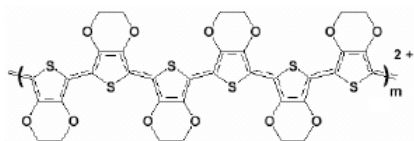


図1．酸化亜鉛ヘテロ接合の構造（左下）とホール効果素子の写真（左上）。観測した縦磁気抵抗(ρ_{xx})と量子ホール効果(ρ_{xy})（右）。

酸化物半導体・有機金属界面におけるショットキー接合の形成

n 型半導体と仕事関数が深い金属の接合では、整流性を示すショットキー接合が形成される。その障壁高さは金属の仕事関数の変化と線形に対応するはずであるが、実際には界面欠陥準位に起因するピーニング効果により期待通りの特性は得られない。酸化物半導体ではイオン性が強く、一般的にはピーニング効果が弱いと期待されているが、良好な整流性を示すショットキー接合を再現性良く作製するのは困難であった。これは、原子レベルでの界面制御が十分でなく、トンネル効果を伴うオーミック接合が形成されるためであると考えられてきた。本年度の研究では、簡便かつ低ダメージプロセスである塗布法で形成できる有機金属を様々な n 型酸化物半導体単結晶上に形成し、良質なショットキー接合の作製手法の確立を試みた。有機金属として、 π 共役系高分子である PEDOT とドーパントのスルホン酸基をふくむ高分子である PSS の混合体を選び、その水溶液をスピコートするソフト溶液プロセスで各種 n 型酸化物半導体の単結晶上に薄膜を形成した。これらの半導体・金属接合では、極めて再現性・制御性のある電気特性を示すショットキー接合が形成できた。今後は、本接合による電荷空乏領域内に酸化物ヘテロ接合を形成して、理想的な界面電子状態の実現を試みる。そして、量子機能界面の電子濃度を自由に制御する研究に展開し、その機能化を行う。

poly(3,4-ethylene dioxy thiophene) (PEDOT)



poly(styrene sulfonate) (PSS)

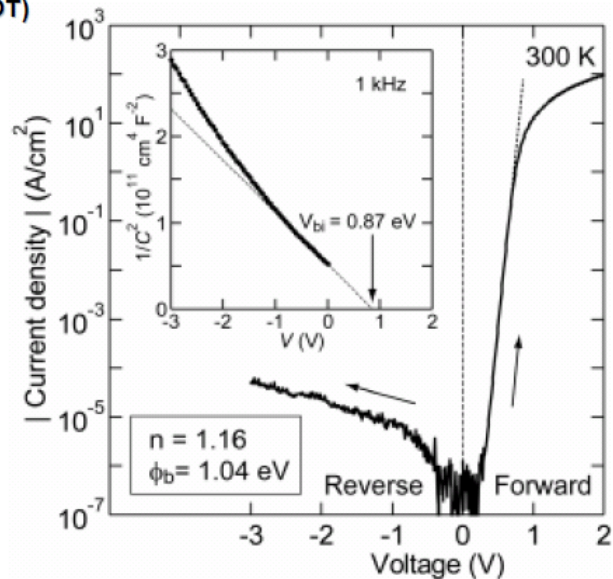
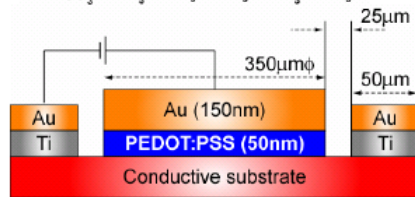
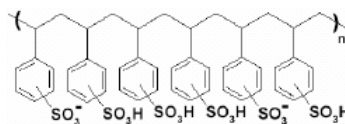


図2 PEDOT と PSS の構造式(左上)と同心円状に形成したショットキー接合の断面図(左下)。*n* 型 ZnO 単結晶基板を用いたショットキー接合の電流(*I*)-電圧(*V*)特性と容量(*C*)-電圧(*V*)特性 (挿入図)。

電気二重層 FET による酸化物半導体の絶縁体-金属転移

高分子電解質の電気二重層を固体表面に形成して、固体側の界面領域に電荷を蓄積する電気二重層 FET のコンセプトを提案し、これまでに有機化合物やカーボンナノチューブをチャンネルとする FET を実現してきた。本研究では、電気二重層 FET を様々な酸化物に適用して電子相転移を実現することを目的とした。本年度は、代表的な酸化物半導体である ZnO 単結晶薄膜をチャンネルとする電気二重層 FET を作製し、ZnO では初めての電界効果による絶縁体-金属転移を誘起した。従来の固体絶縁体ゲートを用いた FET では転移を起こすために必要なキャリア濃度が得られなかったが、電気二重層 FET を用いた高濃度キャリア蓄積により、これが可能となった。ゲート電圧が小さい低キャリア密度領域では、温度の低下とともに電気抵抗が増加する半導体的な挙動を示したが、大きなゲート電圧を印加し、高濃度のキャリアを蓄積すると、温度の減少とともに抵抗が減少する金属的な温度依存性を示した。また、同素子のホール効果測定を行い、電気二重層 FET で誘起されたキャリアの面密度およびゲート容量を明らかにした。

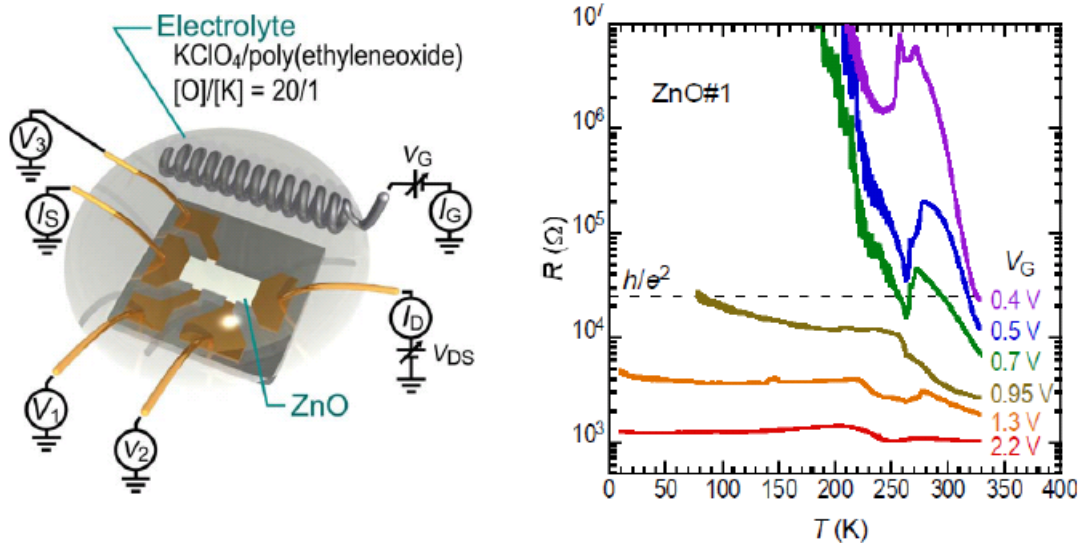


図3 ZnO 単結晶薄膜電気二重層 FET の模式図 (左)。デバイスサイズは、チャンネル長 220 μm 、チャンネル幅 60 μm 。電気二重層 FET のシート抵抗(R)のゲート電圧(V_G)及び温度(T)依存性 (右)。ゲート電圧印加により絶縁体から金属への転移が見られた。270 $^{\circ}\text{C}$ 付近の乱れは電解質の凍結によるもの。

3. 研究実施体制

(1)「東北大学 I」グループ (酸化物)

①研究分担グループ長:川崎 雅司(東北大学 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)「東北大学 II」グループ (有機材料)

①研究分担グループ長:岩佐 義宏(東北大学 教授)

②研究項目

- ・有機材料による界面制御

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

- H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Yoshihiro Iwasa, "Insulator-to-Metal Transition in ZnO by Electric Double Layer Gating", submitted.
- H. Shimotani, H. Asanuma, Y. Iwasa, "Electric Double Layer Transistor of Organic Semiconductor Crystals in a Four-Probe Configuration", *Jpn. J. Appl. Phys* in press.
- A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki, "Quantum hall effect in polar oxide heterostructures", *Science*, **315**, 1388-1391 (2007).
- M. Kubota, T. Onuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Sota, S. F. Chichibu,

"Recombination dynamics of excitons in $\text{Mg}_{0.11}\text{Zn}_{0.89}\text{O}$ alloy films grown using the high-temperature-annealed self-buffer layer by laser-assisted molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 141903-1-3 (2007).

- K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano, M. Kawasaki, "Anomalous Hall effect in anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_{2-\delta}$ at low temperature regime", *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 072103-1-3 (2007).

(2) 特許出願

平成18年度特許出願：2件（CREST 研究期間累積件数：2件）