

「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 原子分子材料科学国際高等研究機構 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 19 年度は、有機電解質の電気二重層をゲートに用いた酸化物チャンネルトランジスタについて物質横断的な研究を行い、 SrTiO_3 の超伝導化や NiO の p 型動作に成功した。導電性有機電極と酸化物半導体のショットキー接合では、 MgZnO/ZnO 界面の二次元電子ガス(2DEG)の濃度プロファイリングに成功した。また、 ZnO 系ヘテロ界面の高品質化による 2DEG の高移動度化にも成功し、磁気抵抗に明瞭なゼロ抵抗を観測した。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も進めていく。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

1. 電気二重層トランジスタによる酸化物へのキャリアドーピング

有機電解質と固体との界面に形成される電気二重層を利用して、固体表面にキャリアを蓄積する電気二重層トランジスタの手法を酸化物半導体に適用し、昨年からの研究により 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[4]。今年度は、電子ドーブにより超伝導になることが知られている n 型と SrTiO_3 と、キャリアドーピングにより多様な電子相を示す酸化物 Mott 絶縁体への適用を試みた。後者としては、 p 型の NiO と n 型の Nd_2CuO_4 を用いた。また、絶縁性有機結晶の電気二重層トランジスタにおいて蓄積電荷の挙動を的確に解析するために 4 端子デバイスの作製にも成功した[1]。

SrTiO₃トランジスタでは低抵抗の電極形成プロセスの確立が困難であったが、図1に示すように希釈冷凍機で極低温に冷却することで明瞭な超伝導転移を誘起できた。完全な絶縁体を電界効果で超伝導転移させた初めての例である。ゲート電圧と臨界温度の関係が従来の枠組みでは説明できず、今後、詳細な解析が必要である。従来型の酸化物をゲート絶縁層に用いた FET では、酸化物半導体の p 型動作は非常に難しく、ごく僅かな報告例しかない。しかし、NiO 単結晶に対して有機電解質をゲートに用いることにより、図2のように p 型の FET 特性が得られた。Nd₂CuO₄ 薄膜を活性層に使い、イオン液体を電解質に用いた電気二重層トランジスタも明瞭な n 型動作の伝達特性が得られ、高温超伝導の母物質である銅酸化物 Mott 絶縁体に対しても電気二重層トランジスタの手法が適用できることが示された。以上のように、酸化物や電解質の物質系が大きな広がりを見せ、本研究の目的の一つである Mott 絶縁体や希薄磁性半導体[2, 6, 15, 18, 22]の電界誘起による量子相転移の実現へ着実な進歩を遂げている。

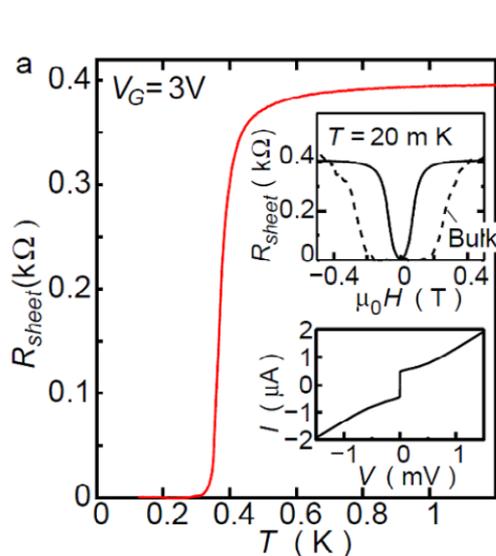


図1. 電気二重層ゲート蓄積によるSrTiO₃ 単結晶の超伝導化。臨界磁場と臨界電流。

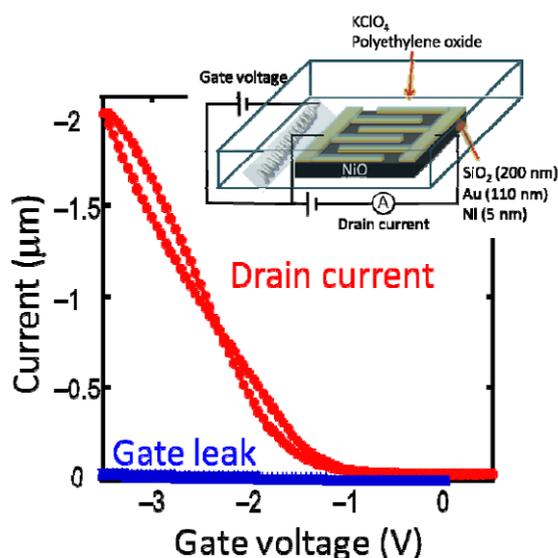


図2. NiO単結晶電気二重層トランジスタの模式図と伝達特性。V_{DS}=0.1 V。

2. 酸化物半導体/有機金属ヘテロ接合

π共役高分子とドーパント高分子の複合体である PEDOT/PSS を ZnO 単結晶にスピコートすると極めて良質のショットキー接合が形成できる[7]。今年度は、様々な ZnO の結晶面を用いて界面に自己組織化単分子膜 SAMS を挿入する実験を行い、基本的な特徴の整理とプロセスの確立に注力した。その結果、-c 面 ZnO でも良質な接合の形成が可能になり、ZnO 側の試料として単結晶のみならず薄膜ヘテロ接合へ拡張できた。図3は、PEDOT/PSS/SAMS/ZnO/MgZnO の接合で測定した容量電圧(C-V)特性を微分して得たキャリア濃度の深さ方向プロファイルである。昨年度、量

子ホール効果(QHE)を報告した ZnO/MgZnO 界面[5, 11, 21]に成された高濃度の 2DEG を検出した。さらに発展させることで、基礎的な興味としては「埋め込まれた酸化物界面」の電子状態を静電結合によりプローブする技術の確立があり、野心的な展開として分数量子ホール効果への挑戦が今後の課題となる。

強磁性半導体のスピン偏極キャリアを有機発光体に注入する基礎実験として、導電性 TiO₂ 薄膜をホール注入電極として用いる有機 EL 素子を作製している。今年度はアナターゼ型 TiO₂ の素子を作製し、ルチル型よりも良好なキャリア注入が実現した[14]。今後の研究を前者の物質系に集中していく。また、有機金属以外のショットキー電極を探索するために窒化物の薄膜研究を開始し、良質な ZrN エピタキシャル薄膜の作製に成功するとともに超伝導転移を観測した[10]。半導体に超伝導電子を注入する研究に選択肢を広げることができた。

3. ZnO 系ヘテロ接合

QHE はある濃度以上の 2DEG を形成した試料で観測できたが、意識的に電子濃度を減じた試料について光照射したところ、生成キャリアが失活せず、光誘起絶縁体金属転移の実現に成功した[12]。これまでは、パルスレーザー堆積法(PLD)で形成した ZnO 系ヘテロ接合の研究に集中していたが、MBE 法による試料の質がかなり向上してきた[13,17]ので、ZnO/MgZnO 界面の 2DEG 形成を試みた。PLD 法では-c 面成長、MBE 法では+c 面成長となる。図 4 に示すように、MBE 試料では低温で移動度が 14,000cm²/Vs と自己レコードを 2 倍更新し、明瞭なゼロ抵抗が観測できる磁気抵抗振動と量子ホールプラトーが観測できた[19]。今後、前項のショットキー接合と組み合わせることで、電界効果キャリア変調が可能になれば、酸化物で初めての分数量子ホール効果の観測も夢ではない。また、これらの知見を元に、界面制御技術を向上しており、励起子系の光物性研究も進展を見せている[3]。今後は単一量子井戸の分光実験に注力し、荷電励起子の存在を実証するとともに、電場変調分光やポンププローブ分光の実験に注力する。その際、前節の有機金属ショットキー接合によるフェルミ準位シフトの手法は強力な武器になる。

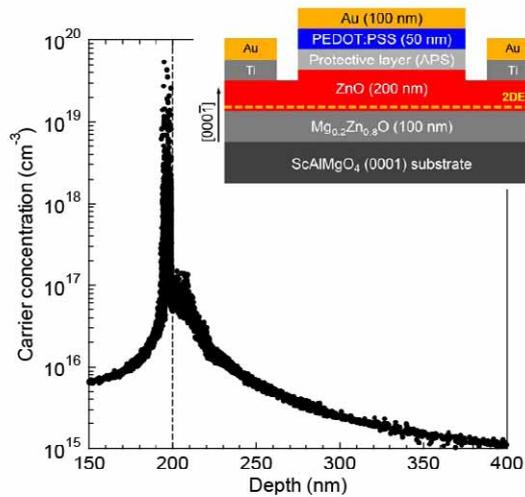


図3. SAMS保護した有機/ZnOショットキー接合による界面2DEGのプロファイル。

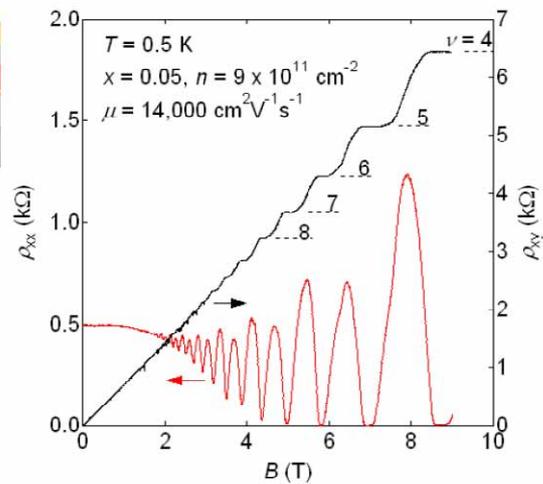


図4. ZnO/MgZnO界面の超高移動度2DEGの磁気抵抗振動と量子ホール効果。

4. 物質系拡張に関する研究

上記3項目は界面接合の作製手法やその電子状態変調法を特徴とする研究であるが、適用する物質系を拡張する研究を並行して進めている。今年度注力したひとつは、我々が提案し実証してきた強磁性酸化物半導体である。これまでのCoドープTiO₂に関する研究を総括し、さらにGa:MnAsなど他の系の物質系の文献値まで含めて異常ホール効果と導電率のスケールリング則を検証した。我々が2004年にはじめて提唱した1.6乗のpower lawが物質系によらずユニバーサルに成り立つことをはじめて報告した[2]。またX線散乱実験によりCoの置換位置がTiサイトに完全に一意しない点を指摘し、ドナーと考えられている酸素空孔との会合を示唆した[6]。また、室温以上の強磁性の挙動を把握するために高温ホール効果装置を立ち上げ、600Kまでの測定を可能にするとともに、CoドープTiO₂のT_Cの検出に成功した[18]。さらに、第一原理計算による電子状態の解明について、酸化物からII-VI族化合物半導体に研究を拡張した[15]。もうひとつ開始した物質系は、大きな熱電効果を示す物質群である。電子ドープSrTiO₃[8]とMgシリサイド[9]について薄膜合成を開始するとともに、コンビナトリアル手法でゼーベック係数を評価する装置を立ち上げた[16]。今後、酸化物ヘテロ界面に研究を展開する。これらの物質探索ツールであるコンビナトリアル手法について総説を書き上げた[20]。

3. 研究実施体制

(1) 東北大学 I(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、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(有機材料)グループ

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)

1. H. Shimotani, H. Asanuma, Y. Iwasa, "Electric double layer transistor of organic semiconductor crystals in a four-probe configuration"
Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 3613-3617 (2007).
2. T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, T. Yamasaki, M. Kawasaki, "A scaling relation of anomalous hall effect in ferromagnetic semiconductors and metals"
Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L642-L644 (2007).
3. T. Makino, K. Saito, M. Kawasaki, "Exciton transfer between localized states in ZnO quantum well structures"
Superlattices Microstruct., **42**, 206-211 (2007).
4. H. Shimotani, H. Asanuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa, "Insulator-to-metal transition in ZnO by electric double layer gating"
Appl. Phys. Lett., **91**, 82106-1-3 (2007).
5. 塚崎敦, 大友明, 北智洋, 大野裕三, 大野英男, 川崎雅司, "ZnO/MgZnO 界面における量子ホール効果"
固体物理, **42(9)**, 559-567 (2007).
6. T. Matsumura, D. Okuyama, S. Niioka, H. Ishida, T. Satoh, Y. Murakami, H. Toyosaki, Y. Yamada, T. Fukumura, M. Kawasaki, "X-ray anomalous scattering of diluted magnetic oxide semiconductors: Possible evidence of lattice deformation for high temperature ferromagnetism"
Phys. Rev. B, **76**, 115320-1-5 (2007).
7. M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, M. Kawasaki,

- "Schottky contact on a ZnO (0001) single crystal with conducting polymer"
Appl. Phys. Lett., **91**, 142113-1-3 (2007).
8. Y. F. Yamada, A. Ohtomo, M. Kawasaki, "Parallel syntheses and thermoelectric properties of Ce-doped SrTiO₃ thin films"
Appl. Surf. Sci., **254**, 768-771 (2007).
 9. M. Watanabe, T. Kita, T. Fukumura, A. Ohtomo, K. Ueno, M. Kawasaki, "Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of thermoelectric power factor in Mg-Si-Ge ternary compounds"
Appl. Surf. Sci., **254**, 777-780 (2007).
 10. Y. Zhu, M. Ikeda, Y. Murakami, A. Tsukazaki, T. Fukumura, M. Kawasaki, "Low-temperature growth of highly crystalline superconducting ZrN thin film on c-GaN layer by pulsed laser deposition"
Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L1000-L1002 (2007).
 11. 大友明、塚崎敦、川崎雅司, "ZnO ヘテロ接合の表面・界面制御と量子伝導"
表面科学, **29(1)**, 10-17 (2008).
 12. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Nakano, M. Kawasaki, "Photoinduced insulator-to-metal transition in ZnO/Mg_{0.15}Zn_{0.85}O heterostructures"
Appl. Phys. Lett., **92**, 052105-1-3 (2008).
 13. H. Yuji, K. Nakahara, K. Tamura, S. Akasaka, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, "Mg_xZn_{1-x}O epitaxial films grown on ZnO substrates by molecular beam epitaxy"
Proc. SPIE, **6895**, 68950D (2008).
 14. M. Nakano, T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Kawasaki, "Improved performance of organic light emitting device with anatase TiO₂ anode"
Jpn. J. Appl. Phys., **47(2)**, 1276-1278 (2008).
 15. H. Weng, J. Dong, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Kawazoe, "Evolution of magnetic circular dichroism of pure ZnTe in magnetic field: Spectral similarity between undoped and Cr-doped ZnTe"
Phys. Rev. B, **77**, 125206-1-6 (2008).
 16. M. Watanabe, T. Kita, T. Fukumura, A. Ohtomo, K. Ueno, M. Kawasaki, "High throughput screening for combinatorial thin film library of thermoelectric materials"
J. Comb. Chem., **10**, 175-178 (2008).
 17. D. Takamizu, Y. Nishimoto, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Onuma, T. Tanabe, H. Takasu, M. Kawasaki, S. F. Chichibu, "Direct correlation between the internal quantum efficiency and photoluminescence lifetime in undoped ZnO epilayers grown on Zn-polar ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy"

J. Appl. Phys., **103**, 063502-1-4 (2008).

18. K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano, T. Yamasaki, Y. Yamada, M. Kawasaki, "Anomalous Hall effect in anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ above room temperature" *J. Appl. Phys.*, **103**, 07D114-1-3 (2008).

以下は in press 論文

19. A. Tsukazaki, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, A. Ohtomo, M. Kawasaki, "High electron mobility exceeding $10^4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ single heterostructures grown by molecular-beam epitaxy" *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press (2008).
20. M. Kawasaki, "Exploration of Oxide Semiconductor Electronics Through Parallel Synthesis of Epitaxial Thin Films" *Springer Proc.*, in press (2008)
21. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, "Epitaxial Growth and Transport Properties of High-Mobility ZnO-Based Heterostructures" *Springer Proc.*, in press (2008)
22. T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, T. Yamasaki, M. Kawasaki, "A scaling behavior of anomalous Hall effect in cobalt doped TiO_2 " *Springer Proc.*, in press (2008).

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数: 3 件 (CREST 研究期間累積件数: 5 件)