

「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 20 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、 SrTiO_3 の超伝導化の機構を解明し、イオン性液体の電荷蓄積能が高く有望なことを明らかにした。 MgZnO/ZnO 界面に蓄積した二次元電子ガス(2DEG)の移動度を $20,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ に向上し、電子有効質量と g 値を求めその特異性を明らかにした。さらに、導電性有機電極と MgZnO のショットキー接合が、波長選択制に優れ、ほぼ理想的な量子効率を有する紫外線検出器として動作す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(ELDT)による酸化物へのキャリアドーピング

昨年度、実現に成功した SrTiO_3 における電界誘起超伝導を、*Nature Materials* 誌に発表した [15]。論文執筆にあたり、ゲート電圧(V_G)を変化させてキャリア濃度を 10 倍以上変化させてもほとんど臨界温度(T_c)に変化が見られないこと(図 1)の説明に難渋した。 SrTiO_3 は、低温において誘電率が 20,000 程度と極めて大きく、電界とともに激しく低下する量子常誘電性を示すため、キャリアの深さ方向のプロファイルを見積もるのが困難であった。三角ポテンシャルを仮定して量子常誘電性の経験式を用いて計算を行い、キャリアのプロファイルと状態密度を見積もったところ(図 2)、 V_G によらずフェルミ準位の状態密度が一定になることを見だし、特異な T_c の挙動を説明した。今後の理論的検証が待たれる。また、 SrTiO_3 単結晶の裏側からもゲート電圧を印加するダブルゲート構造を試作し、EDL によって実現した金属、超伝導状態を絶縁体まで精密に制御できることを明らかにした。

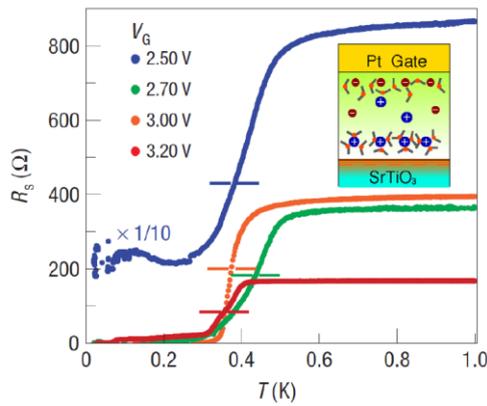


図1 PEO 電解質を用いた SrTiO₃-EDLT における低温抵抗率の V_G 依存性

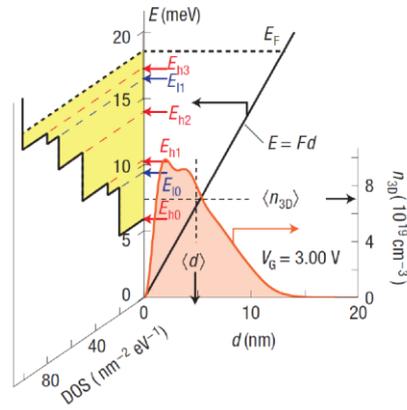


図2 SrTiO₃-EDLT のキャリア密度 (n_{3D}) と状態密度 (DOS)

これまでに EDLT で金属化や超伝導化に成功した ZnO と SrTiO₃ はともに、酸化物絶縁体の固体ゲートを用いた FET がすでに作製されていた典型的な酸化物半導体であった。今後 EDLT 技術を拡張するためには、固体ゲート電界効果トランジスタ(FET)の作成例がない半導体や超伝導母物質にも適用していく必要がある。そのためには、電子伝導体側にもイオン伝導体側にもさまざまな技術革新が求められる。

その一環として、まず、固体ゲート FET の報告例がない NiO の EDLT 動作に成功し、本年度発表した[8]。NiO とは、ZnO や SrTiO₃ などとは異なり、電子相関によりバンドギャップが開いている Mott 絶縁体であり、これに対して EDLT が動作することを示したことは、一つのブレイクスルーである。

一方、SrTiO₃-EDLT において電界誘起超伝導が成功したのは、SrTiO₃ が数ある超伝導体の中でもっとも低キャリア密度で発現する超伝導体であることが大きな要因の一つであった。そこで、新たな材料を用いた電界誘起超伝導実現のためには、これまでのポリエチレンオキッド (PEO)電解質溶液を凌駕する電荷蓄積能をもったイオン伝導体を用意する必要がある。そこで、最近注目されているイオン性液体に着目し、ZnO とイオン性液体を組み合わせ EDLT を作製し(図3)、そのキャリア蓄積能を調べた。その結果、PEO を4倍上回る $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (図4)、低温で $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ という巨大なキャリア面密度を実現した[21]。イオン性液体による高キャリア蓄積の成功は、SrTiO₃ を越えた新たな電界誘起現象を探索する上で、もう一つの大きなブレイクスルーである。

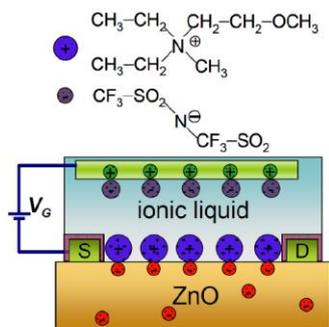


図3 イオン性液体を用いた EDLT の模式図

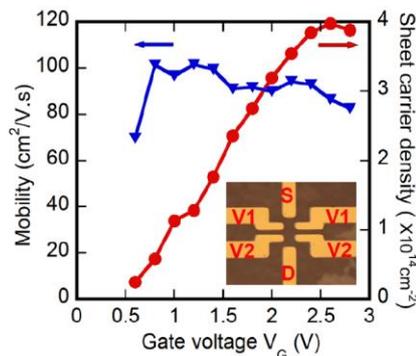


図4 イオン性液体を用いた ZnO-EDLT の移動度とキャリア密度のゲート電圧依存

2. ZnO/MgZnO ヘテロ接合の光電子物性

ZnO と MgO を固溶した MgZnO は反転対称が破れたウルツ鉱構造であり分極を持つ。また、後者のバンドギャップは MgO 濃度を増すと 3.3eV から 4.5eV まで制御できる。このヘテロ接合界面では、両者の分極が一致せず (図 5 左挿入図)、その差分に相当する電荷がヘテロ界面に蓄積され、酸化物で初めての量子ホール効果を実現した (Science 2007)。一方で、世界で初めての ZnO 紫外発光ダイオードを実現して以来 (Nature Materials 2004)、民間企業との実用化を目指した共同研究を展開している。その結果、MBE 法で作製した ZnO 薄膜の品質が格段に向上し [2, 14]、2DEG の移動度が 4 倍向上して最低温で $20,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を越えるようになった [18]。これは Nature Materials の News & Views で大きなブレイクスルーとして紹介された。この 2DEG の低温での磁気抵抗を図 5 に示す。縦抵抗 (ρ_{xx}) は磁場とともに振動し、ゼロ抵抗を示す明瞭なシュブニコフ・ドハース振動が観測された。また、横抵抗 (ρ_{xy}) は通常の電子濃度を反映するホール効果とともに、振動と同期したプラトーが観測され、量子ホール状態になっていることを明確に示している。詳細な磁気伝導の解析から、電子の有効質量と g 値の電子濃度依存性を明らかにし [18]、今後の量子効果デバイスへの基礎を固めた。また、固体ゲートを用いたトランジスタで 2DEG 濃度を変調することにも成功した [20]。これらに関連して、総説を執筆した [6, 16]。

ZnO は励起子の結合エネルギーが 60meV と大きく、MgZnO とで構成される量子井戸により 2 倍程度増強されることをすでに明らかにしている。変調ドーピングや FET 構造により、量子井戸に電子を蓄積して光励起により励起子を生成すると、2 個の電子と 1 個の正孔が結合した荷電励起子が生成し、特異な量子効果や非線形効果が出現すると期待している。本度は、単一量子井戸の励起子物性を詳細に評価し、上記の内部電界による量子シュタルク効果と強励起によるその遮蔽効果を明らかにし [13]、荷電励起子の検出に向けた試料デザインの基礎データを得た。

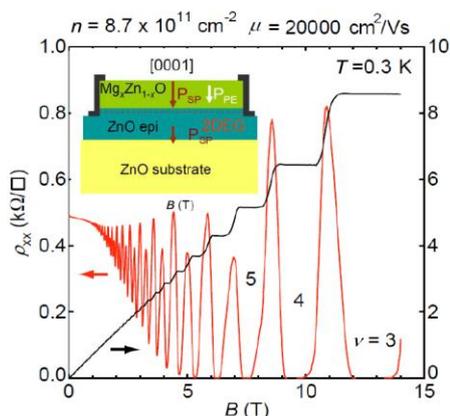


図 5 MgZnO/ZnO ヘテロ接合に生じた 2DEG の磁気輸送特性

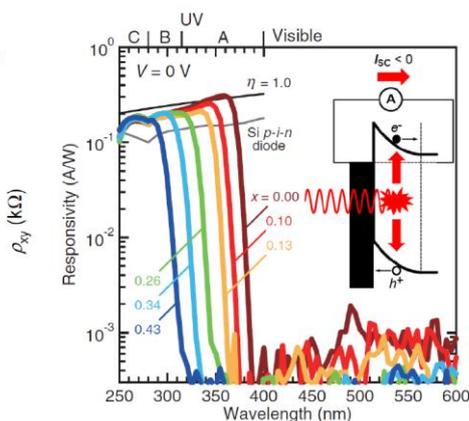


図 6 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{PEDOT}$ ショットキー接合紫外検出器の特性

3. 酸化物半導体/有機物接合の機能化

昨年、有機物である poly(3,4-ethylenedioxythiophen): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) と

ZnO でヘテロ接合を形成すると、良好なショットキー接合になることを見いだした。PEDOT は可視光から紫外光(約 250nm)まで透明であるので、ZnO のバンドギャップ波長(370nm)との間の紫外光にのみ応答する紫外線検出器が構築可能になった[10, 12]。ZnO を MgZnO に変え、MgO 濃度を制御することで、図 6 に示すように、長波長側の閾値をチューニングできた[19]。これらの波長可変紫外線検出器は、その量子効率が 100%に近いことから、極めて良質なショットキー接合が形成できているといえる。

4. 新規物質開拓

川崎らが発見し(*Science* 2001)、スピン偏極を異常ホール効果で検証した(*Nature Materials*2004) 酸化物強磁性半導体である、 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ についても、有機物との複合化を目指した研究を展開中である。本年度は、600°Cまでホール効果を測定し、キュリー温度が550°C付近であることを検証した[1]。また、スパッタ法による高品質薄膜の作製にも成功した[17]。これまでの知見をまとめる総説も執筆した[4, 7]。さらに、酸化物半導体として、 SnO_2 薄膜[9]や $SrO/SrTiO_3$ 超格子[11]の高品質化に成功するとともに、 $SrTiO_3$ に $LaTiO_3$ や $LaAlO_3$ を固溶したコンビナトリアル薄膜の電気特性をマイクロ波顕微鏡で定量的にすることも成功した[3]。コンビナトリアル手法による酸化物材料開発の総説が出版された[5]。岩佐は、超伝導フラーレン誘導体の圧力効果を調べ、反強磁性モット絶縁体母物質の金属化というユニバーサルな相転移現象が超伝導の出現に重要な役割を担っていることを明らかにした。[21]

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. K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano, T. Yamasaki, Y. Yamada, M. Kawasaki "Anomalous Hall effect in anatase $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ above room temperature"
J. Appl. Phys., **103**, 07D114-1-3 (2008)
2. A. Tsukazaki, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, A. Ohtomo, M. Kawasaki "High Electron Mobility Exceeding 10^4 cm²

- $V^{-1} s^{-1}$ in $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ Single Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy" *Appl. Phys. Express*, **1**, 055004-1-3 (2008)
3. S. Okazaki, N. Okazaki, Y. Hirose, J. Nishimura, K. Ueno, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, T. Hasegawa "Quantitative Conductivity Mapping of $SrTiO_3$ - $LaAlO_3$ - $LaTiO_3$ Ternary Composition-spread Thin Film by Scanning Microwave Microscope" *Appl. Phys. Express*, **1**, 055003-1-3 (2008)
 4. T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, M. Kawasaki "Role of charge carriers for ferromagnetism in cobalt-doped rutile TiO_2 " *New J. Phys.*, **10**, 055018-1-13 (2008)
 5. M. Kawasaki
"Exploration of Oxide Semiconductor Electronics Through Parallel Synthesis of Epitaxial Thin Films" *Frontiers in Materials Research, Springer*, **10**, 49-71 (2008)
 6. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki "Epitaxial Growth and Transport Properties of High-Mobility ZnO-Based Heterostructures" *Frontiers in Materials Research, Springer*, **10**, 77-84 (2008)
 7. T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, T. Yamasaki, M. Kawasaki "A scaling behavior of anomalous Hall effect in cobalt doped TiO_2 " *Frontiers in Materials Research, Springer*, **10**, 87-92 (2008)
 8. H. Shimotani, H. Suzuki, K. Ueno, M. Kawasaki, Y. Iwasa "*p*-type field-effect transistor of NiO with electric double-layer gating" *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 242107-1-3 (2008)
 9. M. Okude, K. Ueno, S. Itoh, M. Kikuchi, A. Ohtomo, M. Kawasaki "Effect of in-situ annealed SnO_2 buffer layer on structural and electrical property of (001) SnO_2/TiO_2 heterostructures" *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **41**, 125309-1-4 (2008)
 10. R. Y. Gunji, M. Nakano, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Fukumura, M. Kawasaki "Polymer Schottky contact on O-polar ZnO with silane coupling agent as surface protective layer" *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 012104-1-3 (2008)
 11. M. Okude, A. Ohtomo, T. Kita, M. Kawasaki "Epitaxial Synthesis of $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n=2-5$) Ruddlesden-Popper Homologous Series by Pulsed-Laser Deposition" *Appl. Phys. Express*, **1**, 081201-1-3 (2008)
 12. M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, M. Kawasaki "Transparent polymer Schottky contact for a high performance visible-blind ultraviolet photodiode based on ZnO" *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 123309-1-3 (2008)
 13. T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki "Photoexcitation screening of the built-in electric field in ZnO single quantum wells" *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 121907-1-3 (2008)

14. Y. Nishimoto, K. Nakahara, D. Takamizu, A. Sasaki, K. Tamura, S. Akasaka, H. Yuji, T. Fujii, T. Tanabe, H. Takasu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, S. F. Chichibu, M. Kawasaki "Plasma-assisted molecular beam epitaxy of high optical quality MgZnO films on Zn-polar ZnO substrates" *Appl. Phys. Express*, **1**, 091202-1-3 (2008)
15. K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki "Electric-field-induced superconductivity in an insulator" *Nature Materials*, **7**, 855-858 (2008)
16. T. Kamiya, M. Kawasaki "ZnO-Based Semiconductors as Building Blocks for Active Devices" *MRS Bulletin*, **33**, 1061-1066 (2008)
17. T. Yamasaki, T. Fukumura, M. Nakano, K. Ueno, M. Kawasaki "Room Temperature Ferromagnetic Semiconductor Rutile $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ Epitaxial Thin Films Grown by Sputtering Method" *Appl. Phys. Express*, **1**, 111302-1-3 (2008)
18. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, T. Gokmen, J. Shabani, M. Shayegan "Spin susceptibility and effective mass of two-dimensional electrons in $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ heterostructures" *Phys. Rev. B*, **78**, 233308-1-4 (2008)
19. M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, M. Kawasaki "Mg_xZn_{1-x}O-Based Schottky Photodiode for Highly Color-Selective Ultraviolet Light Detection" *Appl. Phys. Express*, **1**, 121201-1-3 (2008)
20. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, D. Chiba, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki "Low-temperature field-effect and magnetotransport properties in a ZnO based heterostructure with atomic-layer-deposited gate dielectric" *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 241905-1-3(2008)
21. Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, P. Jeglic, D. Arcon, T. Takano, Y. Iwasa, Y. Ohishi, M. Takata, N. Takeshita, K. Prassides, M. J. Rosseinsky "The Disorder-Free Non-BCS Superconductor Cs_3C_{60} Emerges from an Antiferromagnetic Insulator Parent State" *Science* **20** 1585-1590 (2009)

以下は in press 論文

22. H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa "High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field Effect Transistors Gated by Electric-Double-Layers of Ionic Liquids" *Adv. Funct. Mater.*, in press
23. T. Yamasaki, T. Fukumura, Y. Yamada, M. Nakano, K. Ueno, T. Makino, M. Kawasaki "Co-doped TiO_2 films grown on glass: Room-temperature ferromagnetism accompanied with anomalous Hall effect and magneto-optical

effect" *Appl. Phys. Lett.*, in press

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 8 件 (CREST 研究期間累積件数 : 13 件)