

SrTiO₃ ヘテロ構造における高移動度二次元超伝導相の創成

～遷移金属酸化物メゾスコピック系の確立～

小塚 裕介

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 博士課程3年

1. 緒言

物質中における電子の「量子性」とは電子が振幅と位相を持った「波」の性質を示すこと、および同じ状態を取ることが禁止される特異な「統計」に従うことを言う。この性質の結果、電子は物質中において離散的なエネルギーや角運動量のみを取って原子核のまわりに存在し、伝導電子はお互いに波のように干渉しあいながら流れる。このような伝導電子の量子性は系を電子の波長程度のナノメートルスケール（1ミリの10万分の1）まで微細化した時に発現し、その振る舞いは我々が日常的に体感しているマクロな世界とは一線を画す。しかし、量子現象はそれがゆえに奇妙で美しく、多くの研究者を魅了し続け、ナノスケールの量子伝導現象を対象とする「メゾスコピック系」という分野を確立している¹⁾。

技術の発展とともに、メゾスコピック伝導はこれまで様々な物質系において観測されてきた。特に電子散乱の少ない高移動度半導体二次元界面に極低温で高磁場を印加することにより観測される量子ホール効果は、30年前の発見以来非常に大きな分野に発展している²⁾。これは物質の結晶性や不純物濃度を改善し、電子のコヒーレンスを極限まで高めることで、二次元電子系に特異的な量子相が次々に現れてきたからである³⁾。たとえば、よく用いられる GaAs 系の界面において移動度は $10^7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超え⁴⁾、低温・強磁場において電子は分数の電荷を持っているように振る舞ったり、フェルミ粒子でもボーズ粒子でもない非可換統計性を持ったりする⁵⁾。また、その特異性を生かして、量子コンピューター⁶⁾や高感度テラヘルツ光素子⁷⁾など、これまで実現困難であった応用可能性も秘めている。さらに、量子ホール効果は他の物質群でも観測され、層状有機半導体においては、電荷密度波状態と量子ホール効果の共存・競合状態も非常に盛んに研究されてきた⁸⁻⁹⁾。近年では、単層グラファイトであるグラフェンにおいて、直線的バンド分散に由来する有効質量ゼロの電子が観測され、メゾスコピック系の物理は新たな局面を迎えている¹⁰⁻¹¹⁾。

以上のように、二次元半導体におけるメゾスコピック伝導現象は物質の品質を改善し、さらに物質群を広げることで多岐にわたる広がりを見せて

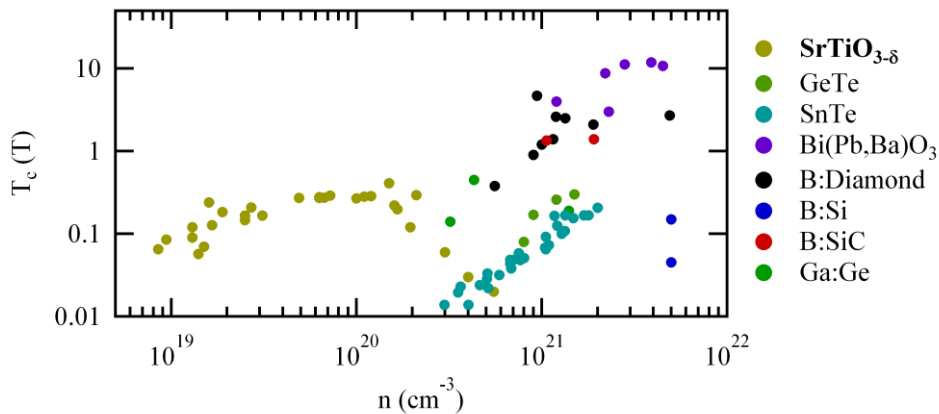


図 1：様々な半導体と半金属の超伝導転移温度とキャリア濃度の関係¹⁴⁻²³⁾。

きた．このような背景に基づき，本研究では代表的なペロブスカイト型遷移金属酸化物であるチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 中に高移動度二次元電子を創成することを目的とした． SrTiO_3 は高誘電率の半導体であり，Nb や La 置換，または酸素欠損を導入することにより電子がドーピングされ，低温で最大 $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える移動度を示す¹²⁾．さらに，電子ドーピング SrTiO_3 は超伝導相を持つことが最も特徴的な点である¹³⁾． SrTiO_3 の特異性を見るため，図 1 に様々な半導体と半金属の超伝導転移温度をキャリア濃度に対しプロットした¹⁴⁻²³⁾．超伝導を示すほとんどの物質は非常に高いキャリア濃度を持つため移動度は低いのに対し， SrTiO_3 は超伝導体の中で最も低いキャリア濃度を持ち，「高移動度」かつ「超伝導」を同時に示す数少ない物質の一つである．この二つの特性が引き起こす量子現象は非常に盛んに研究されてきたが， SrTiO_3 では両量子状態の共存または競合が実現可能であるといわれている．その観測に向け高移動度二次元電子を SrTiO_3 中に作製する試みは多方面で行われているが，いまだ実証された例はない．

そこで，本研究では SrTiO_3 薄膜作製法を根本から改善し，高移動度かつ超伝導を示す二次元電子系を作製し，その伝導現象を観測することを目指した．結果として，非常に良質な試料の作製に成功し，ゼロ磁場では二次元性を示す超伝導，強磁場下では二次元的電子状態を示す量子振動を観測した．この結果は，高移動度二次元電子系が二次元超伝導を示す初めての実証であり，メゾスコピック系に遷移金属酸化物という新たな物質群が付け加わったことを示している²⁴⁾．

2. 実験

SrTiO_3 薄膜は $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板の上にパルスレーザー堆積法を用い

て成膜した．パルスレーザー堆積法は真空中で焼結体または単結晶ターゲットに紫外線パルスレーザーを照射し蒸発させることで，基板上に薄膜を作製する手法であり，単層の膜厚制御性がある．今回用いた真空チャンバーは試料を高温まで昇温可能な赤外線レーザーを備えている．ターゲットには様々なドーパ量の単結晶 SrTiO_3 を用い，KrFエキシマレーザー ($\lambda = 248 \text{ nm}$) によってアブレーションした．成膜された試料は酸素欠損を取り除くため $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ， 10^{-2} Torr の酸素雰囲気中で 30 分間アニールした．作製された試料の膜厚は触針型膜厚計によって測定した．

電子輸送測定のため，電極は Al 線を用いて超音波ワイヤーボンダーで直接試料上に圧着し，良好なオーミック接触を形成していることを確認した．測定は室温から 0.5 K まで温度制御可能で 14 T まで磁場印加できる ^4He と ^3He の冷凍機を用い， 1 K 以下では 14 T 超伝導磁石を備えた希釈冷凍機を用いた．電気測定は通常の四端子法を用い，キャリア濃度と移動度は抵抗とホール係数の測定より見積もった．

3. 高移動度薄膜作製

量子振動観測のためには，低温において $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の移動度を持つ SrTiO_3 薄膜の作製が必須である．しかし，高品質 SrTiO_3 バルク単結晶は古くから作製されているのにも関わらず¹²⁾， SrTiO_3 の薄膜は近年まで非常に劣化した特性しか示さず，低温移動度は最高でも $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度であった²⁵⁾．その原因としては， SrTiO_3 が高移動度特性を示すのは 1 % 以下の低キャリア濃度であり，欠陥量をそれ以下に抑えなくてはならないからである²⁶⁾．しかし，酸化物はイオン性結晶であるため化合物半導体に比べ欠陥が安定に入りやすい上，遷移金属は様々な価数を取り得るため，欠陥量を抑えることは容易ではない．そこでこの問題を解決するため，高温成膜することで結晶性を高め，より平衡に近い状態での成膜を試みた．多くの物質は高温にすると，析出を伴うより安定な相への組成変化をするが，化学両論比の SrTiO_3 は SrO-TiO_2 相図において一致熔融組成であるため，高温において安定な相である²⁷⁾．

はじめに，図 2 の挿入図に示される，膜厚 100 nm の 0.1 at. \%Nb ドープ SrTiO_3 薄膜を $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に成膜温度変えて作製し，結晶の欠陥量と低温における移動度の関係性を調べた．陽イオンの欠陥量は格子の膨張と強く相関していることが分かっているため，X 線回折より求めた薄膜の格子定数を欠陥量の指標とした²⁸⁾．図 2(a)に $\text{SrTiO}_3(004)$ 付近の X 線回折の θ - 2θ 測定結果を示す．比較的低温における成膜では薄膜の格子は基板より膨張しているが，成膜温度を上げることにより徐々に基板の格子定数に近づき，およそ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ほどで一致している．この格子定数の変化を 2 K に

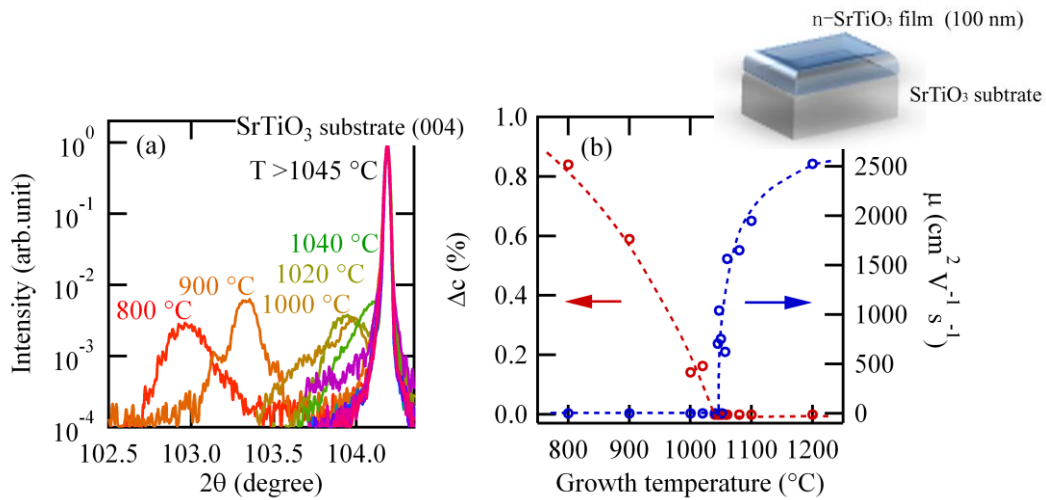


図 2: (a) SrTiO₃(100)基板の上に様々な温度で成膜した 100 nm の膜厚の 0.1 at. % Nb ドープ SrTiO₃ 薄膜の X 線回折の θ - 2θ 測定. (b) 薄膜格子定数の基板格子定数からの膨張率および 2 K における移動度の成膜温度依存性. 挿入図は試料構造を示す.

におけるホール効果から見積もった移動度と共に成膜温度に対し図 2(b)に示す. 図 2(b)は格子が一致し, 欠陥量が非常に少なくなったとき低温移動度が急激に上がっていることを示している. これは高温成膜により結晶品質が飛躍的に改善したことを表している.

次に, ドープ量が 0.02, 0.1, 0.2, 1, 5 at. % である五つの SrTiO₃ ターゲットを用いて 100 nm の膜厚の薄膜を作製し, 2 K におけるキャリア濃度と移動度をバルク単結晶の値²⁹⁻³¹⁾と比較することにより薄膜の質の検討を行った. 図 3(a)は仕込みドープ量とホール測定より得られた薄膜の電子濃度の関係を示す. この図より明らかなように, 二つの値はほぼ一致してお

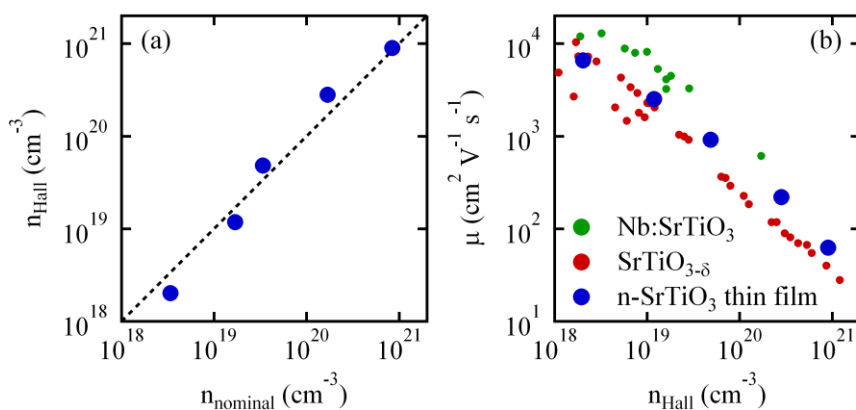


図 3: (a) ターゲットの仕込みドープ量と薄膜のホール効果から見積もられたキャリア濃度の関係. (b) 移動度のキャリア濃度依存性. 今回作製した薄膜 (青丸) とバルク単結晶の値²⁹⁻³¹⁾ (緑丸: Nb ドープ, 赤丸: 酸素欠損) を比較している. 測定はいずれも 2 K.

り、100 %キャリアが活性化されていることがわかる。また、移動度についても図 3(b)から薄膜とバルク単結晶の質は同程度であると結論付けられる。ここで特筆すべき点は 0.02 at. % ドープの試料は膜厚 100 nm では絶縁体であり、金属的伝導を示すには 500 nm の膜厚が必要であったことである。これは、表面準位の形成により表面の電子が空乏したためと考えられる。しかし、0.02 at. % ドープの試料では $7000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高移動度に加え、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という今まで報告されている中で最も低いキャリア濃度を示した。

4. 高品質 SrTiO₃ 薄膜を用いた二次元構造の作製と評価

以上の結果より、高温成膜することで、バルク単結晶品質の SrTiO₃ 薄膜作製が可能であることが分かった。次に、この成膜法を用いて二次元電子系を形成するための構造作製を行った。従来、高移動度二次元電子の形成には主に二通りの方法が取られてきた。一つは、Si のような半導体上に電界効果型トランジスタ構造を作製することで、電界によって半導体表面に電子を誘起する方法である²⁾。もう一つは、GaAs/(Al,Ga)As 接合のような異なるバンドギャップを持つ半導体接合を用いて、キャリアを内部電界によって界面に誘起し、二次元的に閉じ込める方法である⁴⁾。どちらの方法においても、鍵となるのはキャリアを二次元的に閉じ込めるポテンシャルが界面で形成されていること、および電子を散乱する不純物が伝導層と空間的に分離していることである。以上のような二次元電子系は、SrTiO₃ においても同等なコンセプトに基づき多く作製されてきたが、表面や界面の格子不整合により SrTiO₃ の結晶がひずみ、キャリアの移動度が十分に高くないことが報告されている。

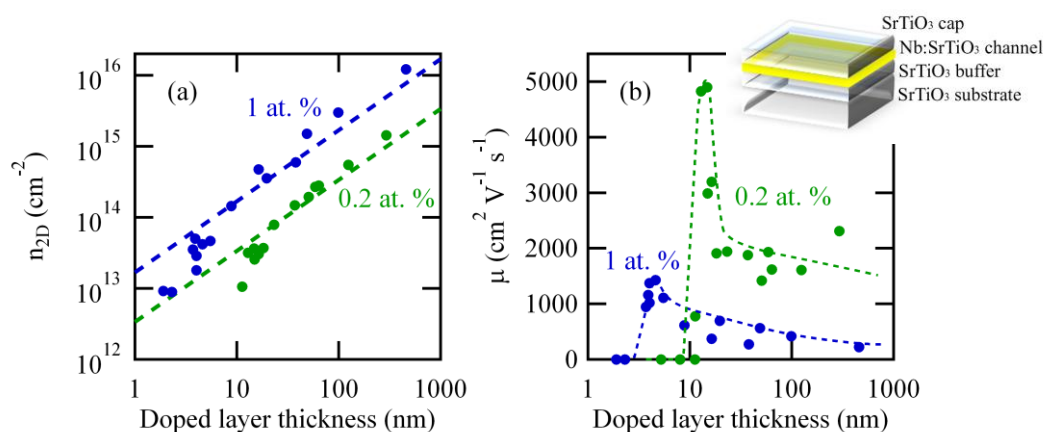


図 4 : 2 K における面キャリア濃度と移動度のドープ層厚さ依存性。用いたターゲットドープ量は 1 at. % と 0.2 at. %。挿入図は試料の構造を示している。

そこで本研究では、前項で得られた高品質薄膜作製法を用いることで、図 4 挿入図に示される $\text{SrTiO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 構造を作製し、実質格子不整合のない二次元系作製を試みた。この構造作製では、ドーパ量 1 at. % と 0.2 at. % のターゲットを用い 1200 °C の高温で $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に薄膜を作製し、先ほどを同様に低温における輸送特性により評価した。ドーパ量は比較的高移動度であり、薄い膜厚でもキャリアが空乏化されないものを選んだ。

結果として得られた 2 K におけるキャリア濃度と移動度のドーパ層厚さ依存性を図 4(a) および 4(b) に示す。キャリア濃度はドーパ層厚さに比例し、仕込み量と同等であるため、すべてのキャリアが活性化されていることがわかる。一方、移動度はドーパ層厚さを薄くしていくにつれ上昇し、最大でバルク単結晶より 3 倍高い値を示した。これは、ドーパ層の厚さを薄い極限でドーパ層からの電子の量子的浸み出しの影響だと考えられる。さらにドーパ層厚さを薄くすると、ドーパ量によらず試料は絶縁化した。このため、高移動度二次元電子を形成するには、この絶縁化直前のドーパ層厚さを用いるのが適当であると考えられる。

5. 超伝導状態の次元性転移

序論で述べたように SrTiO_3 の特徴は高移動度と共に超伝導を示すことである。そこで、前節で作製された 1 at. % のドーパ量の試料を用いて、1 K 以下の極低温特性を測定した。まず、抵抗の温度依存性を測定すると、図 5(a) より、ドーパ層の厚さによらずおよそ $T = 0.3$ K において超伝導転移することがわかる。つぎに、超伝導臨界磁場の温度依存性³²⁾を測定し、次元

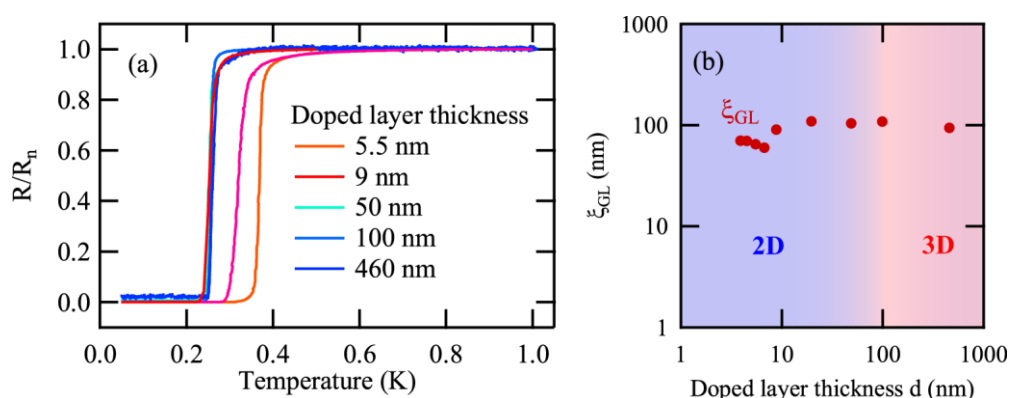


図 5 : (a) 1 at. % Nb ドープ SrTiO_3 を伝導層とした試料の 1 K 以下における電気抵抗 (R) の温度依存性。抵抗は常伝導抵抗 (R_n) で規格化してある。(b) 超伝導臨界磁場の温度依存性より見積もった $T = 0$ K における超伝導コヒーレンス長のドーパ層厚さ依存性。

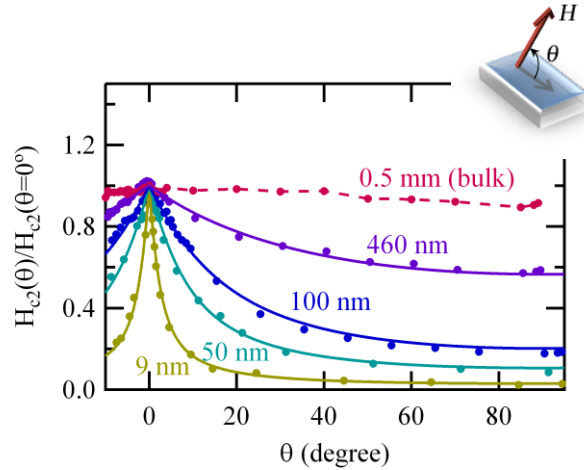


図 6：50 mK における超伝導臨界磁場の試料角度依存性．挿入図はこの測定における試料の磁場に対する配置であり，磁場は伝導面に対し角度 θ で印加されている．

性転移の目安となる超伝導コヒーレンス長を見積った結果を図 5(b) にプロットとした．この図より，コヒーレンス長は伝導層厚さによらず 100 nm ほどであり，これが二次元から三次元への次元性転移の基準となると予測される．

超伝導の次元性は超伝導臨界磁場の角度依存性に顕著に表れることがよく知られている²⁹⁾．特に，二次元超伝導は伝導面に平行な磁場に対し非常に壊れにくいいため，臨界磁場に大きな異方性が期待される．これをもとに試料の臨界磁場の角度依存性を測定したデータを図 6 に示す．この図においては，異方性が分かりやすいように臨界磁場は磁場が試料面に垂直の場合の値で規格化してある．臨界磁場の異方性はバルク単結晶の場合にはほとんど見られないが，ドーパ層の厚さを薄くしていくと，膜厚が 100 nm 付近より異方性が急激に増大しており，超伝導の次元性転移が明確に表れている．

6. 高磁場下における量子振動の観測

最後に，高磁場の磁気抵抗を測定し量子振動観測を試みた．量子振動の周期はフェルミ面の形状を如実に反映するため，電子状態の次元性を観測するのに最も適した方法である．また，この現象は電子の量子性の表れであるので，非常に質の良い試料でのみ観測されることが特徴である³³⁾．この測定では，伝導層のドーパ量が 1 at. %，厚さが 5.5 nm の試料を用い，図 6 の挿入図の配置において高磁場磁気抵抗を測定した．図 7(a) より低磁場においては超伝導状態の破壊に伴うゼロ抵抗より鋭い抵抗上昇があり，

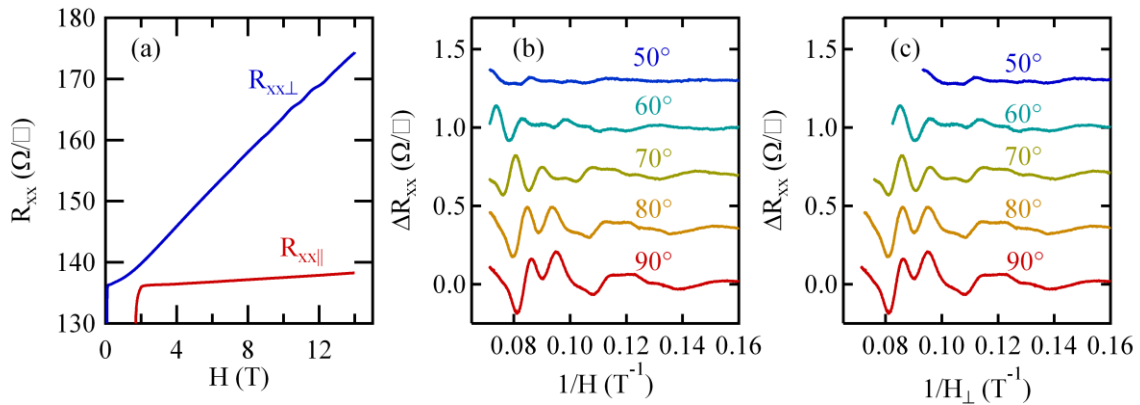


図 7 : (a) 厚さ 5.5 nm の 1 at. %Nb ドープ SrTiO₃ 薄膜の面外磁気抵抗 ($R_{xx\perp}$) と面内磁気抵抗 ($R_{xx\parallel}$). (b) 図 6 挿入図の配置において測定した量子振動の $1/H$ 依存性. (c) (b)の図を横軸 $1/H_{\perp}=1/H\cos\theta$ でプロットした.

常伝導状態では正の磁気抵抗を示す. 特に, 磁場が 5 T 以上では磁気抵抗は弱い振動を含んでおり, 正の磁気抵抗成分を差し引くことで $1/H$ で周期的な量子振動が観測されていることが図 7(b)より分かる. フェルミ面の形状を確かめるためいくつかの試料角度 θ で同様な測定を行い, 量子振動を $1/H$ と $1/H_{\perp}$ を横軸にとってそれぞれ図 7(b)と 7(c)にプロットすると, この振動は明らかに $1/H_{\perp}$ でスケールされていることがわかる. これはフェルミ面の形状が二次元的であることの帰結である. このように, 遷移金属酸化物人工二次元電子系において二次元的フェルミ面が直接観測されたのは初めてである.

7. 結論と展望

本研究では SrTiO₃ 薄膜を用いて低次元構造を作製し, 二次元電子から二次元超伝導が創成される系の形成に成功した. このような人工低次元構造における量子振動と超伝導の同時観測は他に例はなく, 多彩な物性を示す遷移金属酸化物を用いて初めて可能となった. この研究結果は酸化物低次元系の作製指針とその潜在的可能性を与えるが, 遷移金属酸化物の多様さからすれば, 今回の観測は基礎的な現象に留まっている. 遷移金属酸化物における物性は電子の電荷, スピン, 軌道と格子が複雑に絡まりあった相関電子が支配しており, 高温超伝導に加え p 波超伝導や強誘電磁性に代表されるように現在でも新たな物性が次々と発見されている. このような物質中における相関電子のメゾスコピック伝導は半導体における現象から外挿的に求められるものではないだろう. そして, この「強相関メゾスコピック系」は誰もが予想しえないような現象を表してくれるものと期待する.

謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科においてファン・ハロルド教授，足田育之助教の指導の元遂行されたものであり，総合的なご支援をいただきました．また，本研究成果の試料作製・測定・解析は金民祐氏，ベル・クリストファー博士，釜山大学の金福基教授との共同研究によるものです．試料作製に関しては，物質・材料研究機構の大西剛博士，東京大学物性研究所のミック・リップマー准教授から非常に有益な助言をいただきました．本論文をまとめるにあたり，感謝の意を表します．

参考文献

- 1) S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge, Cambridge, 1995).
- 2) K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- 3) S. Kivelson, D.-H. Lee, and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. B* **46**, 2223 (1992).
- 4) L. Pfeiffer, K. W. West, H. L. Stormer, and K. W. Baldwin, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1888 (1989).
- 5) R. Willett, J. P. Eisenstein, H. L. Störmer, D. C. Tsui, A. C. Gossard, and J. H. English, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1776 (1987).
- 6) M. Dolev, M. Heiblum, V. Umansky, A. Stern, and D. Mahalu, *Nature* **452**, 829 (2008).
- 7) S. Komiyama, O. Astaflev, V. Antonov, T. Kutsuwa, and H. Hirai, *Nature* **403**, 405 (2000).
- 8) J. R. Cooper, W. Kang, P. Auban, G. Montambaux, D. Jérôme, and K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1984 (1989).
- 9) S. T. Hannahs, J. S. Brooks, W. Kang, L. Y. Chiang, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1988 (1989).
- 10) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- 11) Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- 12) H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, and W. R. Thurber, *Phys. Rev.* **158**, 775 (1967).
- 13) J. F. Schooley and W. R. Hosler, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474 (1964).
- 14) C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* **163**, 380 (1967).
- 15) R. A. Hein, J. W. Gibson, R. Mazelsky, R. C. Miller, and J. K. Hulm, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 320 (1964).

- 16) J. K. Hulm, C. K. Jones, D. W. Deis, H. A. Fairbank, and P. A. Lawless, *Phys. Rev.* **169**, 388 (1968).
- 17) T. D. Thanh, A. Koma, and S. Tanaka, *Appl. Phys.* **22**, 205 (1980).
- 18) E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov, *Nature* **428**, 542 (2004).
- 19) E. Bustarret, J. Káčmarčík, C. Marcenat, E. Gheeraert, C. Cytermann, J. Marcus, and T. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237005 (2004).
- 20) K. Winzer, D. Bogdanov, and Ch. Wild, *Physica C* **432**, 65 (2005).
- 21) E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, J. Káčmarčík, F. Lévy, A. Huxley, L. Ortéga, E. Bourgeois, X. Blase, D. Débarre, and J. Boulmer, *Nature* **444**, 465 (2006).
- 22) Z.-A. Ren, J. Kato, T. Muranaka, J. Akimitsu, M. Kriener, and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 103710 (2007).
- 23) T. Hermannsdörfer, V. Heera, O. Ignatchik, M. Uhlarz, A. Mücklich, M. Posselt, H. Reuther, B. Schmidt, K.-H. Heinig, W. Skorupa, M. Voelskow, C. Wündisch, R. Skrotzki, M. Helm, and J. Wosnitza, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 217003 (2009).
- 24) Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, *Nature* **462**, 487 (2009).
- 25) D. Olaya, F. Pan, C. T. Rogers, and J. C. Price, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2928 (2002).
- 26) T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, and M. Lippmaa, *J. Appl. Phys.* **103**, 103703 (2008).
- 27) E. M. Levin and C. R. Robbins, *Phase Diagrams for Ceramics*, Vol. 1 (The American Ceramic Society, New York, 1964).
- 28) T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241919 (2005).
- 29) O. N. Tufte and P. W. Chapman, *Phys. Rev.* **155**, 796 (1967).
- 30) H. P. R. Frederikse and W. R. Hosler, *Phys. Rev.* **161**, 822 (1967).
- 31) G. Perluzzo and J. Destry, *Can. J. Phys.* **56**, 453 (1978).
- 32) F. E. Harper and M. Tinkham, *Phys. Rev.* **172**, 441 (1968).
- 33) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).