



平成 23 年 5 月 23 日

科学技術振興機構 (JST)  
Tel : 03-5214-8404 (広報ポータル部)

東京大学 大学院工学系研究科  
Tel : 03-5841-1790 (広報室)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構  
Tel : 022-217-5922 (WPI事務室)

## 電界効果による新超伝導体の開発 (超伝導材料開発手法に新展開)

JST 課題解決型基礎研究の一環として、東京大学 大学院工学系研究科附属 量子相エレクトロニクス研究センターの川崎 雅司 教授 (兼 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 連携教授) と、同校 大学院総合文化研究科の上野 和紀 准教授らは、材料の電気の流れやすさを電圧によって制御する電界効果<sup>注1)</sup>を用いた独創的な材料開発手法により、新しい超伝導<sup>注2)</sup>材料を発見しました。これまでに発見された銅酸化物高温超伝導体などは、電気を流さない絶縁体に不純物を混ぜて電気を流すようにする化学的な手法で作られていました。本研究は、超伝導にならないと思われていた絶縁体を電氣的な手法で超伝導にした初めての例です。

電界効果は半導体集積回路のトランジスタとして実用化されており、電圧によって材料に電子などの伝導キャリアを蓄積できます。今回の発見では、イオンを含む液体に浸した固体表面に自発的に形成される電気二重層<sup>注3)</sup>を利用した新しいタイプの電界効果により、化学的手法に匹敵する濃度の伝導キャリアを蓄積することに成功しました。超伝導になる物質の候補として、不純物が混じりにくいタンタル酸カリウム<sup>注4)</sup>を選び、タンタル1原子あたり0.1個に相当する多量の伝導キャリアを導入することで、絶対温度0.05K以下で電気が流れ続ける超伝導状態を作り出しました。

本研究には、新規超伝導材料開発に新しい道を開拓したという意義があります。従来の手法では超伝導の母材として使えなかったさまざまな材料に超伝導材料開発を広げることで今後、より高い温度で超伝導となる新材料が発見できるものと期待されます。

本研究は、東北大学原子分子材料科学研究機構、同校 大学院理学研究科の協力を得て行なわれ、本研究成果は、2011年5月22日 (英国時間) に英国科学雑誌「Nature Nanotechnology」のオンライン版で公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)

研究領域 : 「ナノ界面技術の基盤構築」

(研究総括 : 新海 征治 崇城大学 工学部 教授 / 九州大学 名誉教授)

研究課題名 : 「酸化物・有機分子の界面科学とデバイス学理の構築」

研究代表者 : 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 連携教授)

研究期間 : 平成18年10月~平成24年3月

JSTはこの領域で、異種材料・異種物質状態間の接合界面を扱う研究分野の融合によってナノ界面機能に関する横断的な知識を獲得するとともに、これを基盤として界面ナノ構造を自在に制御し、飛躍的な高機能化を可能にする革新的なナノ界面技術を創出することを目的としています。

上記研究課題では、酸化物半導体、強相関酸化物、有機分子などで構成される二次元界面における電子・磁気・光機能を創出し、エレクトロニクス材料としての基盤を構築することを目標としています。

## <研究の背景と経緯>

超伝導は、極低温で物質の電気抵抗がゼロになり電気が流れ続けるようになる現象で、ちょうど100年前に発見されました。身体の断層写真を撮影する医療機器などに欠かせない材料で、広く実用化されています。また超伝導材料を使えば、非常に高効率な発電・蓄電・送電が可能になり、電力不足問題解決の切り札になるとも期待されています。しかし、このような応用には室温付近の高温まで超伝導を保つ材料が必要なため、まだ広く実用化するには至っていません。物質が超伝導に移る温度がより高温である材料の開発が急務ですが、従来手法では最近20年以上にわたって超伝導転移温度の更新がなされていません。

これまでの超伝導材料開発の歴史を振り返ると、主に2つの手法が用いられてきました(図1)。1911年の水銀での超伝導の発見以降しばらくは、電気が流れる材料である金属同士を混ぜ合わせる冶金学的な手法により超伝導体の開発が行われました。しかし、1963年に発見された転移温度が $-250^{\circ}\text{C}$ の $\text{Nb}_3\text{Ge}$ を最後に、しばらく超伝導転移温度が更新されませんでした。そこで発想を変え、絶縁体の母材に不純物を混ぜるという化学的な手法(化学ドーピング法)によって超伝導体の開発を行う研究が開始されました。この化学ドーピング法によって、超伝導転移温度が液体窒素の沸点である $-196^{\circ}\text{C}$ を越える銅酸化物高温超伝導体が1986年に発見されました。銅酸化物では絶縁体に不純物を混ぜることで、銅原子1つあたり0.1個以上という膨大な量の伝導キャリアを生み出し、超伝導を作り出します。銅酸化物高温超伝導体の発見以降も、化学ドーピング法によってさまざまな新しい超伝導材料が開発されてきました。しかし、こちらも超伝導転移温度の更新には成功していません。

そこで本研究グループは、物質の開発法そのものの革新が必要と考え、全く新しい第3の手法を開発することに注力しました。絶縁体の母材に電気を流す伝導キャリアを作り出すために、化学ドーピング法ではなく電界効果を用いる手法です。電界効果は、図2に示すように半導体を用いたトランジスタとして実用化しています。半導体と金属電極の間に絶縁体を挟んでコンデンサーを形成し、その両者の間に電圧をかけることで半導体の表面に伝導キャリアを蓄積し、半導体の電気伝導性を大きく変化できます。しかし、通常のコンデンサーで蓄積できる伝導キャリアの濃度は超伝導を起こすために必要な濃度の10分の1以下です。本研究グループは、150年前に発見された電気二重層という究極の自発的ナノ構造をコンデンサーに用いると、伝導キャリア濃度の限界を大きく突破できると考えました。

## <研究の内容>

本研究では、従来のトランジスタの絶縁体の部分にイオン液体<sup>注5)</sup>を用いました(図2)。イオン液体とは、室温熔融塩とも呼ばれ、正の電荷持つ陽イオンと負の電荷を持つ陰イオンが混ざった液体であり、これらのイオンが自由に動き回れる状態になっています。この構造のトランジスタのゲート電極と絶縁体の間に正の電圧をかけると、イオン液体中の陽イオンが絶縁体表面に押しつけられ、絶縁体の表面には伝導キャリアとして電子が蓄積されます。この陽イオンの層と電子の層の対を電気二重層と呼び、その層間の距離はわずか1nm程度となります。このため、電気二重層のコンデンサーとしての容量が極め

て大きくなり、非常に高密度の電子を蓄積できます。結果として、絶縁体母体に取り付けた2つの電極の間には電気を流すことができます。この電気二重層トランジスタは2005年、本研究グループのメンバーである東京大学 大学院工学系研究科の岩佐 義宏 教授によって発明されました。

絶縁体母体として今回、タンタル酸カリウムという石ころのような鉱石を選びました。タンタル酸カリウムは全く電気を流さない透明な材料で、化学的に非常に安定なために化学ドーピングが難しく、不純物を1%程度しか混ぜることができません。そのため、不純物を混ぜて電気が流れる金属状態は実現できるものの、超伝導にすることは不可能でした。

しかし、電気二重層トランジスタを用いてタンタル酸カリウムに電子を蓄積したところ、5Vという低い電圧をゲート電極にかけることで、タンタル酸カリウム1格子あたり0.1個程度と、これまで同物質に化学ドーピングできる限界を10倍上回る非常に高濃度の伝導キャリアを蓄積できました。この状態で温度を下げると、絶対温度0.05Kで抵抗が急激に減少し、ゼロ抵抗となる超伝導が観察されました(図3)。

電界効果トランジスタでは、半導体表面の伝導キャリア濃度がゲート電圧に比例して増加する特徴があります。電気二重層トランジスタで、ゲート電圧を変化させて抵抗を測定したところ同様の特徴が確認できました。ゲート電圧が4.0V以下では、測定できる最低温の絶対温度0.02Kまで超伝導は出現せず、ゲート電圧が4.5V以上で超伝導が観察されました(図4)。このことから、化学ドーピング法では超伝導に必要な伝導キャリア濃度の10分の1しか導入できず、電界効果による高濃度の伝導キャリア蓄積によって初めて超伝導の発現に成功したと推測されます。

### <今後の展開>

本研究では、電気二重層トランジスタを用いて、化学ドーピング法の限界を遙かに超える濃度の伝導キャリアを絶縁体母体表面に蓄積し、超伝導を発見しました。これによって、電気二重層トランジスタを用いた電界効果が超伝導材料開発の第3の手法になりうることが実証されました。これまで多数の超伝導材料が化学ドーピング法で発見されましたが、化学ドーピングが困難なために超伝導になるか不明な材料も多数存在します。従って、本手法により超伝導材料開発への材料選択の幅が大きく広がったことを意味します。

今回発見した超伝導転移温度は絶対温度0.05Kと非常に低温ですが今後、より高温で超伝導となる材料の開発に結びつくものと期待されます。

<参考図>

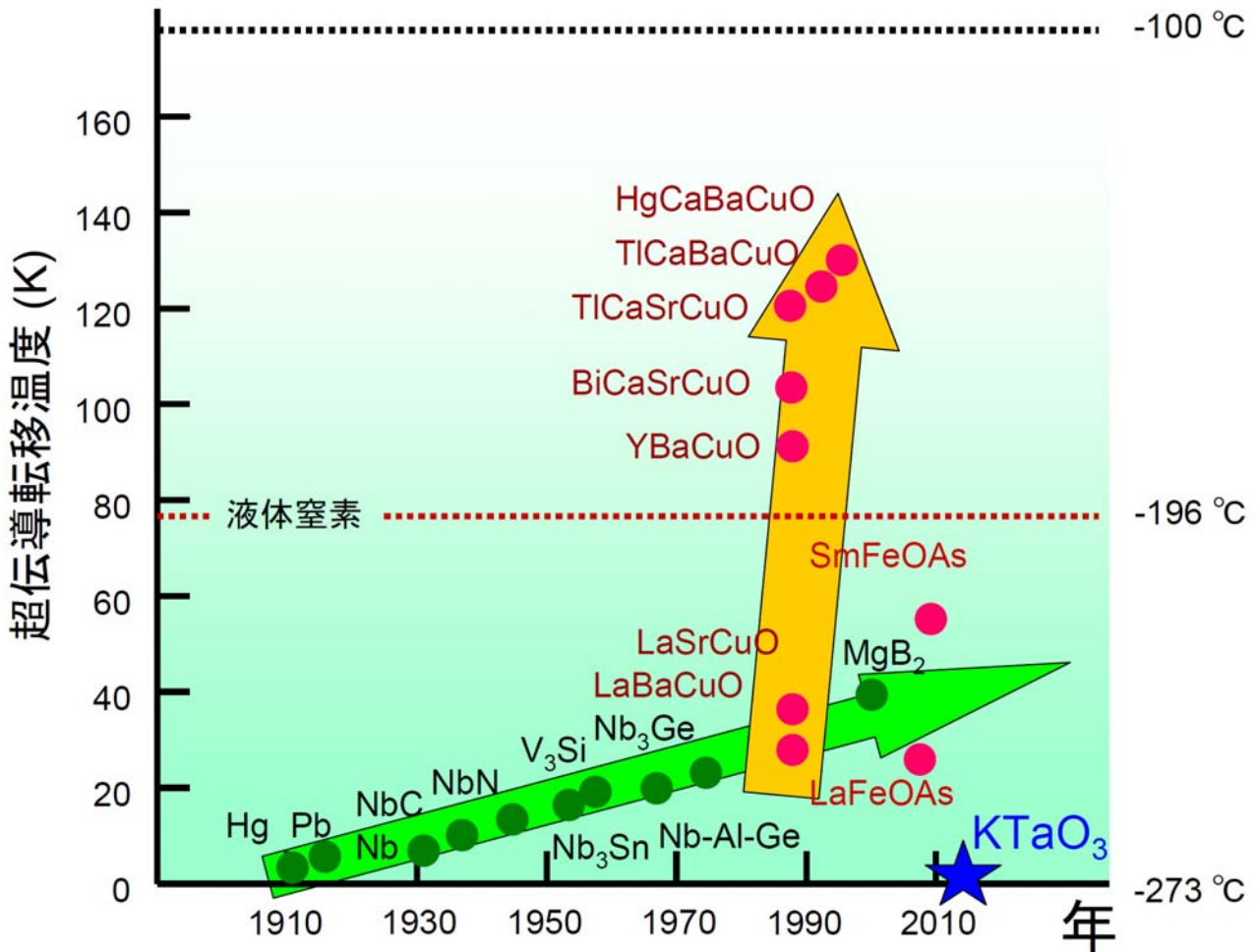
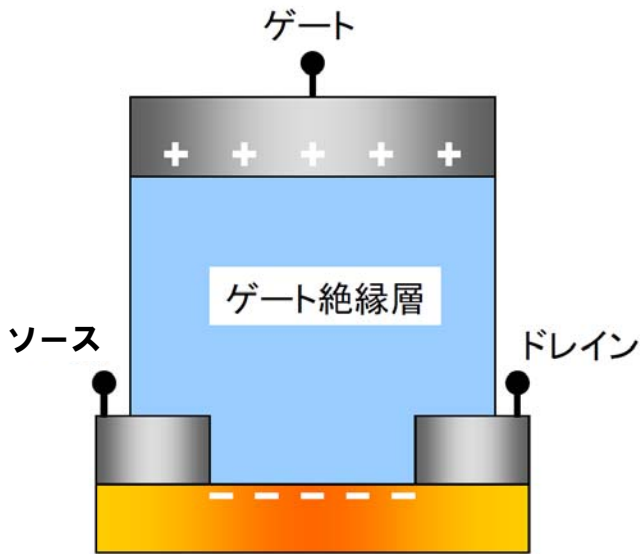


図1 さまざまな超伝導体の超伝導転移温度

水銀（Hg）での発見以降、合金系ではNb<sub>3</sub>Snなど多くの超伝導体が発見され、2001年には秋光らにより40Kで超伝導となるMgB<sub>2</sub>が発見されました。一方、化学ドーピング法によって発見された銅酸化物高温超伝導体は、液体窒素の沸点を超える高い温度まで超伝導になります。最近では東京工業大学の細野教授らによって発見されたLaFeOAsなど鉄系超伝導体が注目されています。本研究で電界効果によってKTaO<sub>3</sub>という新しい超伝導体が開発された（図中★）ことにより今後、より高い温度で超伝導になる新材料の開発が期待されます。

## 電界効果トランジスター



## 電気二重層トランジスター

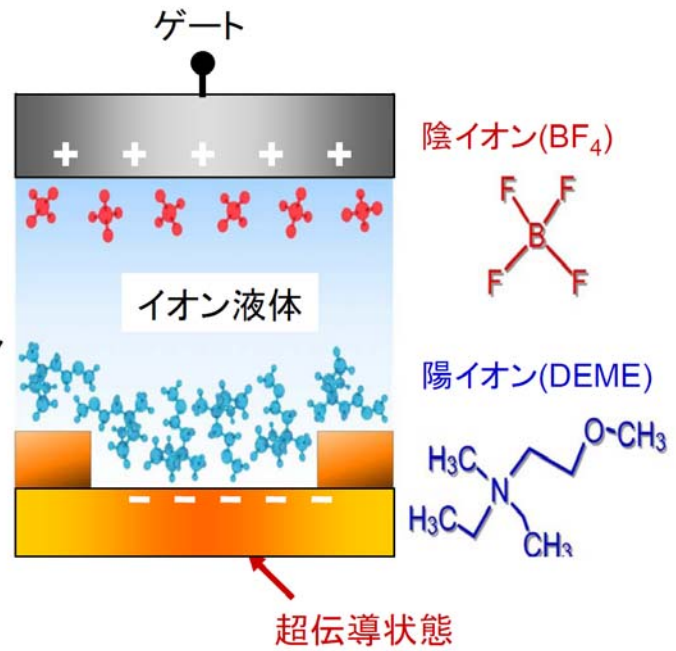


図2 電界効果トランジスターと電気二重層トランジスターの構造

電界効果トランジスターは、半導体（赤い部分）とゲート電極がゲート絶縁層をサンドイッチしたコンデンサーの構造を持っており、ゲート電極に電圧をかけるとコンデンサーに充電されます。すると、半導体表面に蓄積した電荷が伝導キャリアとして振る舞い、ソースとドレインの間に電気伝導が起きます。電気二重層トランジスターではゲート絶縁層として陽イオンと陰イオンで作られたイオン液体を用いています。半導体とイオン液体の間、ゲート電極とイオン液体の間にイオンが集まって電気二重層を生成することで、莫大な量の伝導キャリアが半導体表面に蓄積します。

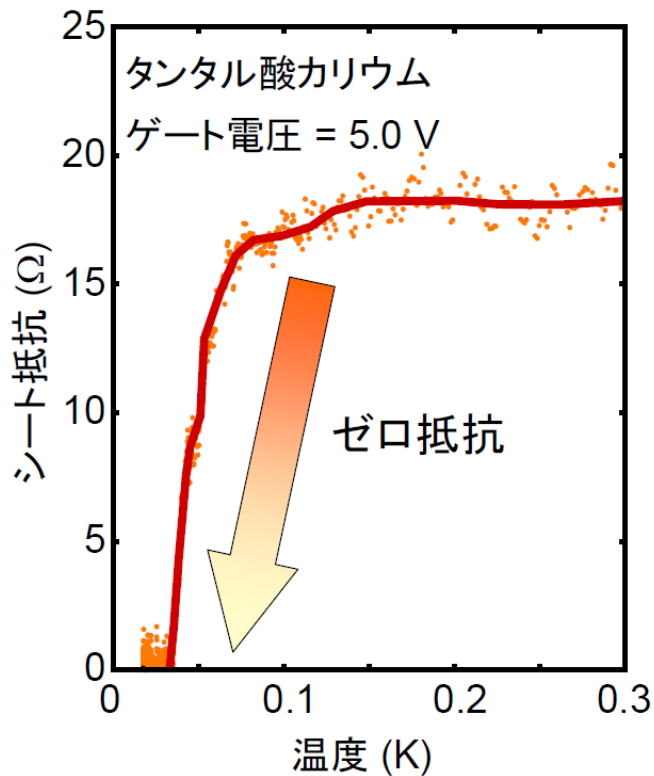


図3 タンタル酸カリウムの超伝導  
0.05 K付近で急激に電気抵抗が低下し、ゼロ抵抗の超伝導状態へ転移します。

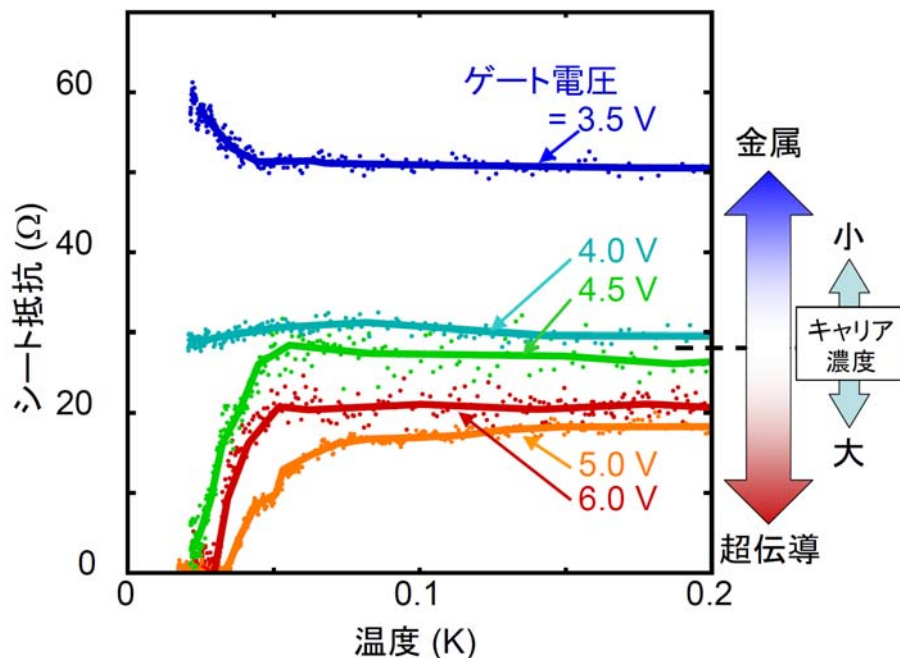


図4 ゲート電圧による状態変化  
伝導キャリアの量はゲート電圧に比例します。ゲート電圧が小さい（伝導キャリアの量が少ない）際は、最低温までゼロ抵抗にならない金属状態です。一方、ゲート電圧4.5 V以上の伝導キャリアが多量にある状態ではゼロ抵抗の超伝導状態が実現します。



## <用語解説>

### 注1) 電界効果

電場（電界）によって材料表面に電荷が集まる効果です。絶縁体を2つの電極で挟んで電圧をかけると、正の電圧がかかった電極にはプラスの電荷が、負の電圧がかかった電極にはマイナスの電荷が蓄積します。この電極の片方を半導体で置き換えると蓄積した電荷は半導体の中を自由に動き回る伝導キャリアとして振舞います。このようにして伝導キャリアを集める手法を電界効果と呼び、電圧によって半導体の伝導性を制御するトランジスタに広く使われています。

### 注2) 超伝導

超伝導状態とはある温度以下で電気抵抗がゼロになり、電気が永遠に流れ続ける状態です。超伝導を起こすためには電子（伝導キャリア）同士の強い相互作用が必要なため高濃度の伝導キャリアが必要です。例えばシリコンやダイヤモンドといった半導体を超伝導にするためには高圧、高温など特殊な条件で多量の不純物を材料に注入する必要があります。

### 注3) 電気二重層

電気化学の用語で、電解質と電極の界面にできるイオンの集まった部分のことです。イオンが動くことができる電解質を2つの電極で挟んで電圧をかけると、電解液の中の陽イオンは負の電圧のかかった電極の方へ移動します。電極表面まで動いてきた陽イオンはそれ以上動けないので電極の直上にぎっしりと詰まった状態になります。一方、電極の中では陽イオンの量に対応した数のマイナスの電荷が集まり、界面付近では電荷中性の状態を保ちます。この陽イオンとマイナスの電荷の層を電気二重層と呼び、非常に大きな電荷を蓄積できることからコンデンサー（電気二重層キャパシタ、スーパーキャパシタ）として使われています。

### 注4) タンタル酸カリウム

タンタルコンデンサーの材料として広く使われている酸化タンタルに似た絶縁性材料です。ニオブを混ぜたタンタル酸カリウムは電圧により屈折率が変化するため、デジタルカメラ用の光学素子としても研究されています。バリウムなどの不純物を入れるとわずかに電気が流れるようになりますが、絶対温度0.01 Kでも超伝導にならないことが知られていました。

### 注5) イオン液体

イオン液体とは食塩（塩化ナトリウム）のようなイオンだけで構成された「塩」であるにもかかわらず、室温で液体になる物質です。液体であるにもかかわらず真空中でも蒸発せず、また電気化学的に非常に安定な性質を持っているため、リチウムイオン乾電池用の電解液や化学反応を起こす溶媒として広く研究されています。本研究では電気二重層キャパシタ用の電解液として実用化されている  $\text{DEME-BF}_4$  というイオン液体を用いています。

<論文名および著者名>

“Discovery of superconductivity in  $\text{KTaO}_3$  by electrostatic carrier doping”  
(静電キャリアドーピング法による  $\text{KTaO}_3$  での超伝導の発見)

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

川崎 雅司 (カワサキ マサシ)

東京大学 大学院工学系研究科付属 量子相エレクトロニクス研究センター 教授  
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1  
TEL : 03-5841-6866 FAX: 03-5841-6866  
E-mail : kawasaki@ap.t.u-tokyo.ac.jp

上野 和紀 (ウエノ カズノリ)

東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 准教授  
〒153-8902 東京都目黒区駒場3-8-1  
TEL : 03-5454-6521  
E-mail : ueno@phys.c.u-tokyo.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

石井 哲也 (イシイ テツヤ)

科学技術振興機構 イノベーション推進本部 研究領域総合運営部  
〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル  
Tel : 03-3512-3524 Fax : 03-3222-2066  
E-mail : crest@jst.go.jp