



分子で作る超伝導トランジスタ ～スイッチポン、で超伝導～

山本 浩史 協奏分子システム研究センター 教授

やまもと・ひろし

1970年千葉県生まれ。1998年東京大学大学院理学系研究科修了、博士（理学）。学習院大学理学部助手、理化学研究所基礎科学特別研究員、同研究員、同専任研究員、JSTさきがけ研究員（兼任）を経て2012年4月より現職、および総合研究大学院大学・教授。装置開発室室長併任。東京工業大学物質理工学院特任教授、東北大学理学部物理学科委嘱教授、および理化学研究所客員主幹研究員兼務。専門は分子物性科学。

超伝導について

低温技術の進歩により、ある温度以下で、急に電気抵抗がゼロになる現象、すなわち超伝導が発見されたのは今から100年以上前の、1911年の事である。以来、その不思議な性質は、基礎科学研究と応用開発の両面で多くの科学者・技術者を魅了し続けてきた。電子はフェルミ粒子であり、同じ状態に2つの電子が入ることは出来ないが、これが相互作用によって対（クーパー対）になるとボース粒子として振る舞い、いくつでも同じ状態に粒子が入れるようになる。クーパー対同士の波の位相がそろうことによって相転移が起こり、巨視的な量子化が実現するのが超伝導である。このような超流体はその後、液体ヘリウムの超流動や光トラップされた原子のボースアインシュタイン凝縮

(BEC) にも見いだされており、新たな科学のフロンティアを提供するとともに、先端計測の担い手としても注目されている。超伝導の応用としては、現在実用化されているものにNMRやMRIの磁石やSQUIDと呼ばれる磁気測定素子が挙げられる。また、超伝導リニアモーターカー、X線／電波天文学で使われるディテクターや、量子アニーリングと呼ばれるコンピューターなどにも既に利用されている。今回は、このような超伝導エレクトロニクスの新たな担い手として、我々が最近世界に先駆けて開発した「超伝導のON/OFFができる有機トランジスタ」を紹介する。

超伝導トランジスタ

電気の用途というのは、ただ流れているだけでは限られるが、信号増幅

やON/OFFの制御が出来ることによって、エレクトロニクスとしての可能性が広がり、飛躍的に発展してきた。電子回路の中で「トランジスタ」とはもともと増幅素子のことを指すが、近年のデジタル化された回路の中では、主にON/OFF素子として利用されている。現在最もよく使われている電界効果トランジスタ（FET）では、絶縁体を通して静電場をかけることで半導体界面に電荷を注入し、その界面の電荷密度の変化でON/OFFを行うような仕組みになっている（図1）。図中のゲート電極に電位をかけると、界面での電荷密度が変化するため、ソース電極とドレイン電極の間の電気抵抗が変化して、ON/OFFの切り替えができる。

超伝導でトランジスタを作るとすると、基本的には超伝導体の抵抗がゼロ

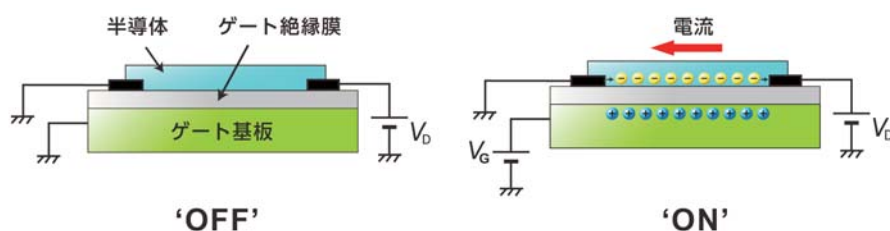


図1 有機半導体を使った電界効果トランジスタ（FET）の動作様式。ゲート電圧（ V_G ）を印加すると、界面に伝導電子が蓄積して、電流が流れるようになる。

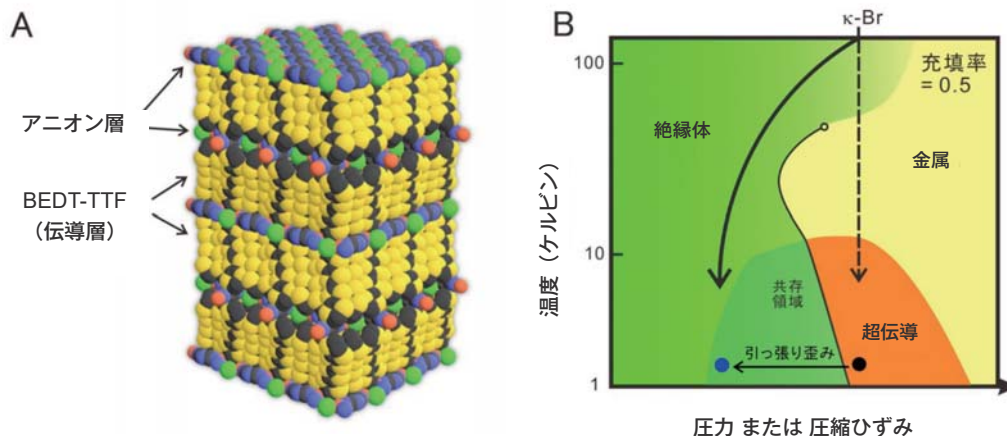


図2 κ-Brの結晶構造 (A) と、電子系の相図 (B)

なので、「超伝導と、超伝導で無い状態 (常伝導体または絶縁体)」をスイッチする必要があり、これはすなわち超伝導相の相転移を伴うことになる。では、相転移とはいったいどのようにして制御されるであろうか。相転移とは、例えば水が温度や圧力の変化で氷 (液体→固体) になったり蒸気 (液体→気体) になったりする現象である。相転移の際には往々にして大きな体積変化 (沸騰) や流動性の変化 (固化) を伴うため、これまでも蒸気機関など様々な場面において使われてきた。相転移を制御するパラメーターとしては、温度 (T)、圧力 (P)、密度 (n/V ; n が粒子数で V が体積) が良く知られている。超伝導転移は、量子力学的効果の強く働いたクーパー対の転移なので、水の相転移とは詳細において様々異なる点があるが、 T 、 P 、 n/V によって制御されるという点は同じである (これに加えて、超伝導の場合は磁場も頻繁に用いられる)。これらのパラメーターのうち、FETで変えられるのは界面の電子密度なので、超伝導FETの実現とは、すなわち界面における電子の n/S (ただし、 S は界面の面積) を変化させて、超伝導相と他の電子相との間のON/OFFを実現する

ということになる。

分子性超伝導体

有機分子は、通常電気を通さない物質の代表として扱われるが、1956年の赤松・井口・松永による有機伝導体の発見以来、より高い伝導性を持った有機材料の開発が続けられてきた。その結果、1980年には初めて有機物で超伝導を示す物質が見つかり、転移温度はその後BEDT-TTF系で14K、フラーレン (C_{60}) 系では38Kまで上昇している。また最近では、硫化水素が203Kで超伝導 (ただし、高圧によっていわゆる分子ではなくなっている) を示すことが分かってきている。我々が今回用いたのは、κ型と呼ばれる結晶構造を持つ分子性超伝導体、κ-(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br (以下、κ-Brと省略) である。κ型超伝導体の結晶構造と相図を図2に示そう。この物質では、BEDT-TTFと呼ばれる分子が2量体を形成しており、2分子で一つの伝導担体 (この場合は正電荷を持った正孔) を有している。相図を見ると分かる通り、超伝導相と絶縁相が隣接しており、微小な圧力で絶縁体と超伝導の間の相転移を引き起こすことができる系である。

ここで分子を用いて超伝導FETを作るメリットについて述べておきたい。FETで制御できる電荷密度 (Q/S ただし、 $Q = ne$; e は電荷素量) の範囲は、入力端子 (ゲート) にかかる電圧 (V_G) に比例する ($Q = CV_G$) のだが、この電圧は無限に増やせる訳ではなく、ある一定の電圧を超えると絶縁破壊という現象によって素子が壊れてしまう。相転移はとても急な物質変化ではあるが、とは言うてもどんな現象にも幅というものがあるので、超伝導を引き起こすのに十分な電荷密度の変化をゲート電圧によってスイッチしなくてはならない。この時、元の超伝導体が持っていた電荷に対して、何%の電荷を出し入れできるか、その割合の大小によって、相転移が制御できたりできなかったりする。無機の超伝導体では、原子1つ1つに電子が載っているため、元々の電荷密度が大きい。上に紹介した分子性超伝導体では2分子に1つしか電子が載っていないため、そもそもの電荷密度がだいぶ小さいことになる (原子に比べると分子はだいぶ大きい)。その密度は、多めに見積もっても、無機超伝導体の3分の1というところであろうか。そのため、同じFET構造を使って界面

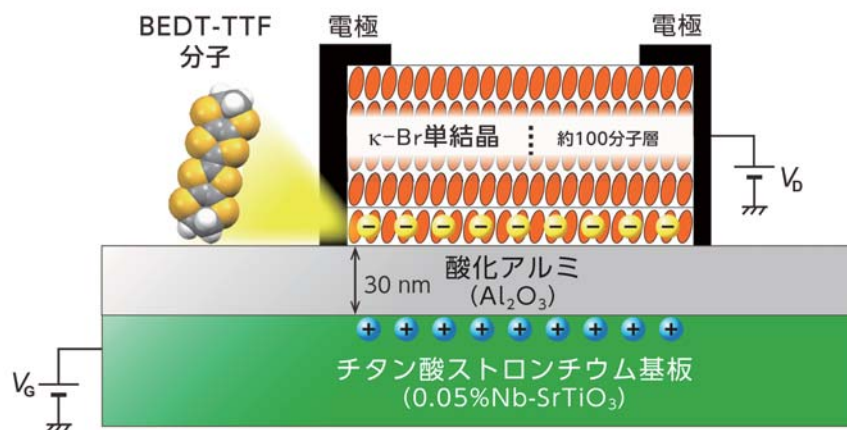


図3 有機超伝導トランジスタの断面図。κ-Br単結晶の大きさは、だいぶ拡大して誇張しており、実際の厚みは100ナノメートル程度。

の電荷密度を変化させたとしても、制御できる電荷の割合が分子性超伝導体だと3倍以上大きくなり、超伝導のON/OFFが達成しやすくなる。また、もう一つの利点として、分子性結晶の柔軟性がある。基本的に圧力が高ければ高いほど、分子同士が近付いて電気伝導性は高くなるのだが、無機物の場合は元々物質として硬いために多少の圧力では伝導度を増やすことが困難である。一方、分子性伝導体は柔軟性があるために、少しの圧力やひずみによって、伝導性をフレキシブルに制御することが可能である。我々が用いた分子性超伝導体でも、ごく微小なひずみを制御することによって、超伝導のON/OFF制御が可能であることが分かっている。このように、分子性超伝導体は、電子密度(n/S)や圧力(P)が、外場によって制御しやすい系ということができる。加えて、超伝導転移温度が10 Kを超える物質が多数あり、液体ヘリウム温度以上でのデバイス動作が期待できる点も見逃せない。

有機超伝導トランジスタ

我々はκ-BrをFETに適した薄膜にするために、以前より様々な工夫を重ね

てきた^[1]。その結果、図3に示すようなFET構造を構築することができていた。さて、κ-Brを用いて超伝導トランジスタを作製するにあたって、我々は図4に示すような相図に基づく作業仮説を立てた。この図は理論的な予測によるものであり、左右に動くとき系の圧力が、上下に動くとき電子の密度が変化している。κ-Br中の電子の充填率はちょうど0.5であるが、この状況は図4に基づくとは実はいっばん絶縁体となりやすい状況でもある。そこで、κ-Brに対して少し引っ張りひずみを与えて、絶縁体に誘導してやり、(●→●)ほんの少しの変化で超伝導転移が起こるように準備をする。その上で、FET構造によって電荷密度を変化させてやると、超伝導相にスイッチ出来るだろう(●→●)、というシナリオである。

実際のデバイスでは、基板にSrTiO₃を使うことで、自然に引っ張りひずみを与えることが出来た^[2]。これは、κ-BrとSrTiO₃の熱収縮率が異なるために、試料の冷却に伴って、低温ではより収縮率の大きなκ-Brが基板から引っ張られるためである(図2Bの実線矢印)。こうして絶縁体となったκ-Brに対して、ゲート電圧をかけた時の挙動

を図5に示そう。ゲート電圧がゼロの時は、温度が下がるに従って抵抗値が上がっていくという、絶縁体としての挙動がみられる。ゲート電圧が負になると、抵抗値はさらに上昇し、絶縁性が高くなるのが分かる。一方で、正のゲート電圧を印加すると、抵抗は徐々に下がり、電圧が9Vに達したところで5ケルビンでの急激な抵抗値減少が観測され、超伝導状態へのスイッチが確認できた。超伝導は、抵抗値だけでなく、磁化率でも確認することが望ましいが、実際にデバイスの磁化率がゲート電圧で変化することも確認している。このようにして、有機デバイスとして初の超伝導トランジスタが完成した。その動作温度は5~7ケルビンと高く、液体ヘリウムによる冷却で十分動作が可能である。

まとめと今後の展望

本稿ではあまり触れなかったが、図4に示す相図は、モット絶縁体と呼ばれる特殊な絶縁体の相図で、転移温度が100ケルビンを超える無機の銅酸化物超伝導体でも、基本的に同じ事が起きていると想像されている。しかし、無機化合物の場合は格子が固いため、有

機物のように圧力で自在に超伝導相と絶縁相の間を行き来することは出来ない。また、銅酸化物は元々の電子密度が高く、今回のようなFETによる絶縁体-超伝導スイッチングは困難である(その代わりに、イオン液体を用いたゲート印加が使われているが、低温でのデバイス動作はできない)。そうした状況から、本稿で紹介したような超伝導デバイスを用いて図4の相図を実験的に完成させることが、まだ分かっていない事の多い、モット絶縁体からの超

伝導発現メカニズムを解明していくことにつながっていくのではないかと期待されている。また最近は、低温でひずみを直接制御したり^[3]、光によって超伝導のスイッチングをしたり^{[4][5]}することも出来るようになってきており、様々な展開が可能となっている。今後は接触抵抗などの、電気回路として利用する際に必要な性能の改良も、地道に加えていきたい。

なお、本研究は分子科学研究所の須田理行氏、理化学研究所の中野匡規氏、

岩佐義宏氏、加藤礼三氏との共同研究である。また、研究遂行にあたっては、科研費・JSTさきがけ・理研・分子研からのご支援を頂いた。この場を借りて、厚く御礼申し上げたい。

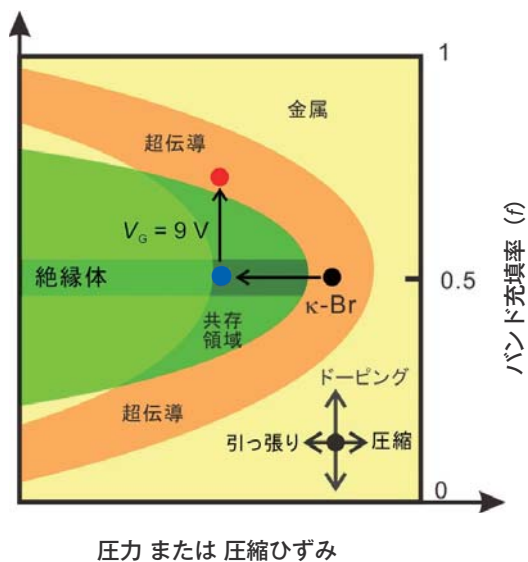


図4 圧力とバンド充填率をパラメーターとしたときの電子系相図。

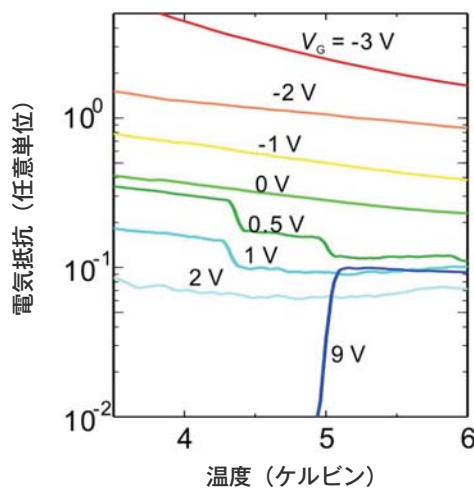


図5 ゲート電圧を変化させたときの、電気抵抗の振る舞い。

参考文献

- 1) Y. Kawasaki, H. M. Yamamoto, M. Hosoda, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi and R. Kato: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243508 (2008).
- 2) H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y. Iwasa, M. Kawasaki and R. Kato: *Nature Comm.* **4**, 2379 (2013).
- 3) M. Suda, Y. Kawasaki, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Kato and H. M. Yamamoto, *Adv. Mater.* **26**, 3490 (2014).
- 4) M. Suda, R. Kato and H. M. Yamamoto: *Science* **347**, 743 (2015).
- 5) M. Suda, N. Takashina, S. Namuangruk, N. Kungwan, H. Sakurai, H. M. Yamamoto, *Adv. Mater.* **29**, 1606833 (2017).