

大容量キャパシタから生ずる電界誘起超伝導

異なる物質を貼り合わせてできた界面の研究は半導体物性研究の主流のひとつであり、近年のエレクトロニクスを支える半導体デバイスの根幹となっている。物性研究の対象となっていたのはもっぱら固体-固体界面であったが、一方で電気化学の分野では、固体と液体（またはゲル、ポリマーなど）の界面現象が古くから研究されてきた。電気化学で基本となるのは2つの電極を電解液（または電解質溶液）に浸したものである（図1(a)）。電解液中の電極間に電圧をかけると、イオンと電極との間に化学反応が起これなければ、電解液中のイオンと電極中の（イオンと反符号の）電荷が固体-液体界面で互いに凝集する（図1(b)）。イオンと電荷の層（電気二重層と呼ばれる）は厚さ1 nm程度の極薄のキャパシタとみなすことができるため、従来の固体デバイスの千倍以上の静電容量をもつこととなる。そのため、電極表面には固体-固体界面では実現できなかったほどの高いキャリア濃度をもつ二次元電子状態が実現するのである。しかしながら、その二次元電子に主眼を置いた研究はほとんどされてこなかった。

実はこの原理を利用して大容量キャパシタをつくる試みが当初から行われており、既に実用化され、電気二重層キャパシタまたはスーパーキャパシタなどと呼ばれている。最近になって、ようやく電気二重層キャパシタを応用した物性研究が報告されるようになってきている。強磁性半導体の転移温度の制御や磁気異方性を制御したとの報告もあって、スピントロニクスデバイスに利用するというアイデアも提案され始めている。電気二重層キャパシタを用いた物性研究は、高濃度キャリア蓄積や強電界によって変調され得るあらゆる物性現象が研究の対象になり、従来の固体-固体界面では得られなかった物性現象の発見や新しい応用展開の道が開かれる可能性を秘めている。

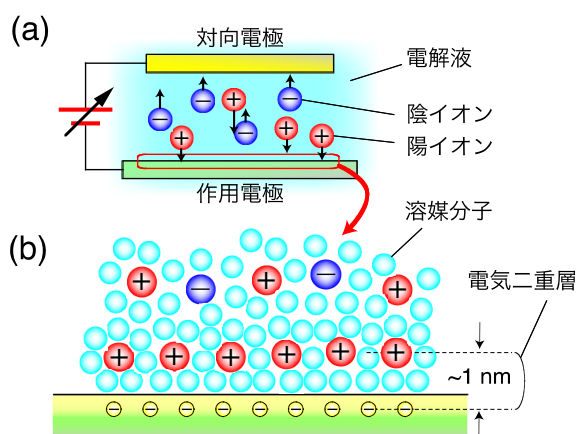


図1. (a)電気二重層キャパシタと(b)キャリア蓄積時の電極-電解液界面の模式図。

なかでもとりわけ注目されているのは、絶縁体へのキャリアドーピングをこれまでのように化学的に行うのではなく、電気二重層キャパシタを用いて静電的に行おうというアイデアである。従来の総固体デバイスでは興味深い電子相（超伝導、強磁性など）を観測するのに十分なキャリア濃度を達成出来なかったが、電気二重層キャパシタを用いることで化学的手法に匹敵するキャリア蓄積が可能となったためである。最近、東京大学大学院工学系研究科

のメンバーを中心とする研究グループは、層状窒化物絶縁体 ZrNCl の粉末試料を材料とした電気二重層キャパシタを実際の製造過程で使われている技術を用いて作製し、電極間に電圧をかけながら低温交流磁化測定を行うことで、 ZrNCl における電界誘起超伝導に伴う磁場遮蔽効果を検出することに初めて成功した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2011 年 2 月号に掲載された。

本研究ではコンタクトレスかつ本質的な超伝導の検出手法として、交流磁化測定を行っている。ただし電極表面に蓄積された二次元キャリアは電圧を電極間にかけていないと消失してしまうため、高濃度キャリア蓄積した状態を保持しながら冷却したのちに磁化測定が行われる。つまり二次元電子状態の「その場」観察が行われているのである。

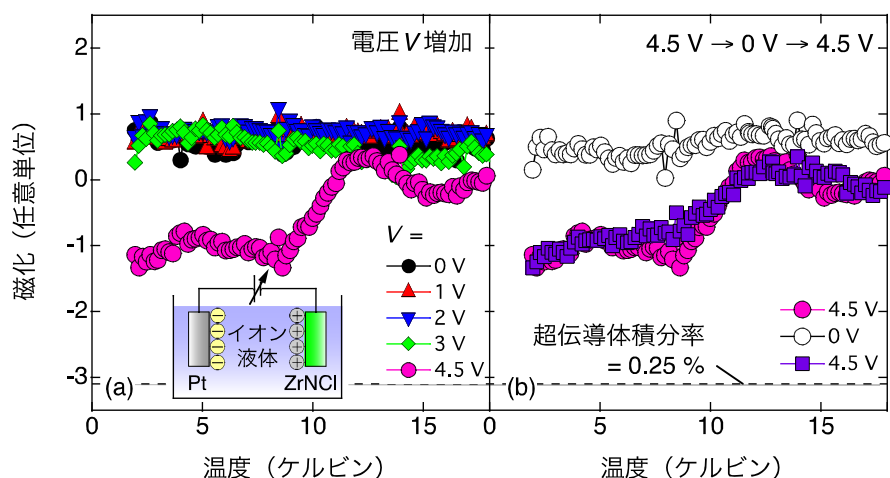


図 2. ZrNCl 電気二重層キャパシタの交流磁化の温度依存性。点線は超伝導体積分率 0.25 % に相当。

その結果、図 2(a) 示すように、電圧を増やして行くと 4.5 V で突如として超伝導転移に伴う磁場遮蔽による反磁性シグナルが観測された。遮蔽体積分率はわずか 0.1 % 程度であり、固体-電解液界面に形成される二次元電子の超伝導であることを示している。この超伝導状態は電圧を 0 V に戻すとたちどころに消失し、4.5 V に戻すと復活する (図 2(b))。つまり、電圧による絶縁体から超伝導体へのスイッチングが実現しているのである。

先に電気二重層を利用した電界効果トランジスタにおける抵抗測定から、電界誘起超伝導の発見には既に至っていたが、材料は表面が原子層レベルで平坦な薄膜または単結晶薄片であることが必須とされるなど、迅速な探索には不利な点も多くあった。本研究では粉末試料でも高効率にキャリア蓄積を可能としており、適用可能な物質の範囲は飛躍的に広がり、探索スピードの向上も見込まれる。電界誘起超伝導だけではなく、従来の化学的手法では合成することが叶わなかった電子相が、今後数多く発見されるツールとなることが期待される。

論文掲載誌 *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) No.2, p.023708

電子版 <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/80/023708> (2月10日公開済)

< 情報提供：笠原裕一 (東京大学大学院工学系研究科)

岩佐義宏 (東京大学大学院工学系研究科) >