

令和元年5月16日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06482

研究課題名(和文) 酸化物ハーフメタルの界面修飾による高効率スピン注入源の創出

研究課題名(英文) Creation of highly-efficient spin injection source by interface modification in half-metallic oxides

研究代表者

樋浦 諭志 (Hiura, Satoshi)

北海道大学・情報科学研究科・助教

研究者番号：30799680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スピン機能光デバイスの創製に向けてFe₃₀₄/MgOの界面修飾による半導体への高効率な電子スピン注入を目指し、水素原子や炭素原子で表面修飾したFe₃₀₄の表面電子物性を調べた。水素原子から表面、表面第二層への電子移動が水素吸着による表面スピン偏極特性の向上に寄与することを明らかにした。また、炭素蒸着機構を構築し、界面修飾に向けたサブモノレイヤー炭素膜の成長条件を確立した。さらに、超格子中の量子波を用いたスピン輸送により、長距離輸送中の電子スピン緩和を抑制できることを見出した。高スピン偏極発光材料として励起状態での電子スピン増幅効果をもつ結合量子ドットが有用であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子情報処理の省エネルギー化の切り札として実用化が期待される半導体スピントロニクス展開において、電子スピンの生成源である強磁性電極材料、電子スピン状態を保持したまま長距離輸送できる半導体輸送材料、電子スピン状態を長時間保持できる高スピン偏極発光材料を創出することが重要である。本研究では、強磁性体の一つである酸化鉄に注目し、半導体への高効率な電子スピン注入を可能とする界面修飾に向けた実験的知見を得た。また、原理的に電子スピン緩和が生じない量子波による電子スピン輸送を提案し、実証した。さらに、量子ドット間で電子波動関数が結合した結合量子ドットが高スピン偏極発光材料として有用であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to realize an efficient electron spin injection into semiconductors by interface modification of Fe₃₀₄/MgO toward the creation of spin-functional optical devices. We investigated the electronic properties of Fe₃₀₄ surface modified with hydrogen or carbon atoms. The electron transfer from hydrogen atoms to surface and subsurface atoms was found to contribute to the improvement of the surface electron-spin polarization induced by hydrogen adsorption. In addition, we constructed a carbon deposition system and optimized growth conditions for sub-monolayer carbon films toward interface spin engineering. It was found that spin transport using quantum waves in the superlattice can suppress electron spin relaxation during transport. We also revealed that electronically coupled quantum dots are useful as a spin-polarized emitting material because of the electron-spin amplification at the excited states for them.

研究分野：薄膜表面物性、ナノ構造物理

キーワード：酸化鉄 走査型トンネル顕微鏡 表面修飾 局所仕事関数 スピン輸送 スピントロニクス 半導体量子ドット 結合量子ドット

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子スピンの量子状態を様々な機能発現に利用するスピントロニクス分野の展開に伴い、スピン偏極発光ダイオードなどのスピン機能光デバイスに関する研究が盛んに行われている [1]。これらの素子の高性能化に向けては、電子状態のスピン偏極度が高く、半導体への高効率な電子スピン注入を可能とする強磁性電極材料を創出することが重要である。 Fe_3O_4 は結晶中では高いスピン偏極度を示すものの [2]、最表面ではスピン偏極特性が消失し、表面・界面特有の電子スピン状態が素子への応用において大きな壁となっていた。しかし、水素原子を表面に吸着することでスピン偏極度が大きく増加することが明らかになった後 [3]、表面修飾によるスピン偏極特性の向上に関心が集まり、炭素原子など様々な原子・分子の吸着によるスピン偏極度の向上例が報告された [4]。それでも、表面修飾によるスピン偏極度向上のメカニズムは実験的に未解明であるとともに、界面修飾によるスピン注入効率への影響は明らかにされていない。また、スピン機能光デバイスの高性能化に向けては、スピン偏極電子の「源泉」である高スピン偏極材料だけでなく、電子スピンを光学活性層まで高効率に長距離輸送できるスピン保持輸送材料、電子スピンを長時間保持できる光学活性材料を併せて創出することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いることで、表面修飾による $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面近傍の局所電子状態の変化とその物理的機構を明らかにするとともに、界面修飾により半導体への高効率な電子スピン注入を実現することを目的とする。また、それと併せてスピン輸送中の電子スピン緩和を抑制できるスピン保持輸送材料、ならびに電子スピン状態を長時間保持できる光学活性材料を創出することを第二の目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、以下の(1)-(4)の研究をおこなった。

(1) $\text{H}/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面近傍の局所電子状態と局所仕事関数の測定

走査トンネル分光(STS)測定と局所状態密度の空間マッピングにより、水素吸着による表面および表面第二層の Fe 原子の電子状態変化について調べた。また、単一 Fe 原子上での局所ポテンシャル障壁高さ測定により、水素吸着による表面仕事関数の変化を明らかにすることで、水素原子と表面の原子、表面第二層の原子との間で生じる電子移動現象について考察した。

(2) $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面上の炭素膜成長条件の最適化、および吸着構造と電子状態の評価

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ 界面をサブモノレイヤー炭素膜で修飾することを目指し、 $\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面の吸着構造を X 線光電子分光法と低速電子線回折法により調べた。また、 $\text{C}/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面のフェルミ準位近傍における電子状態を STS 測定により調べた。

(3) $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 超格子を利用した InGaAs 量子ドットへの電子スピン輸送特性の評価

$\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ 超格子のミニバンドを選択的に円偏光励起することで生成したスピン偏極電子を InGaAs 量子ドットへ輸送・注入し、量子ドット励起準位からの円偏光発光の時間変化をピコ秒時間分解測定することによって、超格子内での電子スピン輸送特性を調べた。

(4) 面内結合高密度 InGaAs 量子ドットにおける電子スピン保持特性の評価

GaAs バリアを円偏光励起することで生成したスピン偏極電子を面内結合高密度 InGaAs 量子ドットへ注入し、量子ドット励起準位からの円偏光発光をピコ秒時間分解測定した。測定結果から、励起準位の電子波動関数が量子ドット間で結合することによる、量子ドット集合状態の電子スピン保持特性への影響について考察した。

4. 研究成果

(1) $\text{H}/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面近傍の局所電子状態と局所仕事関数の測定

図 1(a)に単位格子あたりに 1 個の水素原子が吸着した $\text{H}/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面の原子構造モデルを示す。OH 基に隣接する 2 つの Fe 原子($\text{Fe}_H(\text{S})$)と直下に存在する Fe 原子($\text{Fe}_H(\text{S}-1)$)の電子状態が水素吸着により変化することが理論的に予測されている [5]。本研究では、先行研究 [6]と同様に、超高真空中に残留する水分子の解離吸着により作製した $\text{H}/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 薄膜を用いた。図 1(b)、(c)に $\text{Fe}_B(\text{S})$ 、 $\text{Fe}_H(\text{S})$ 上で取得した $I-z$ 曲線と、測定結果から推定される表面の局所仕事関数、および理論的・実験的先行研究の結果を示す。水素吸着により表面の仕事関数が低下することを実験的に明らかにし、水素原子から $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面への電子移動の存在を実証した。また、この電子移動が水素吸着による表面スピン偏極特性の向上に寄与することを明らかにした。

次に、水素吸着による表面第二層の Fe 原子の電子状態変化について調べた。図 2 に図 1(a)の $\text{Fe}_B(\text{S}-1)$ 、 $\text{Fe}_H(\text{S}-1)$ 上で取得した $I-V$ 曲線を示す。水素原子が表面に吸着することで、表面第二層の Fe 原子のフェルミ準位近傍の電子状態密度が増加し、金属的な電子特性に変化することを明らかにした。図 3(a)、(b)に STM 像と、それと同時に取得したフェルミ準位近傍の dI/dV (局所状態密度)マッピング像を示す。OH 基直下の $\text{Fe}_H(\text{S}-1)$ 上で最も大きな電子状態密度を確認し、図 2 に示す STS 測定結果を再現する結果が得られた。以上の結果から、水素原子と $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面との間で生じる電子移動が表面第二層にまで拡大していることを明らかにした。

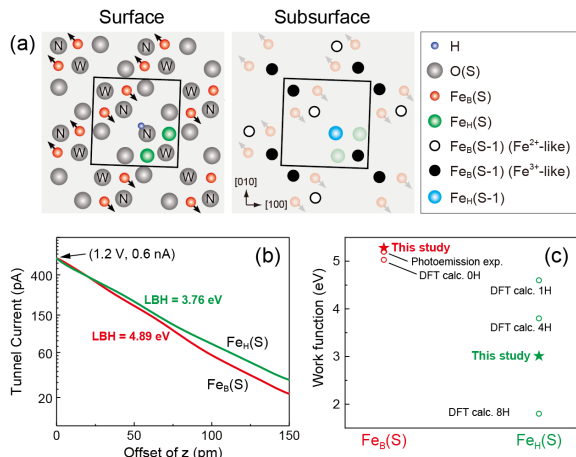


図1 (a) H/Fe₃O₄(001)表面、表面第二層の原子構造モデル. (b) Fe_B(S), Fe_H(S)上で取得した *I*-*z* 曲線. (c) (b)から推定される局所仕事関数.

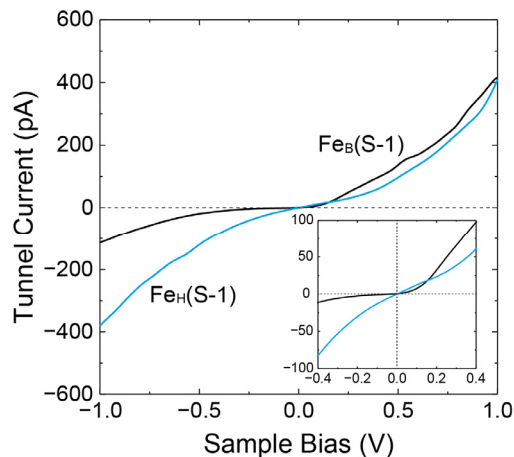


図2 Fe_B(S-1), Fe_H(S-1)上で取得した *I*-*V* 曲線.

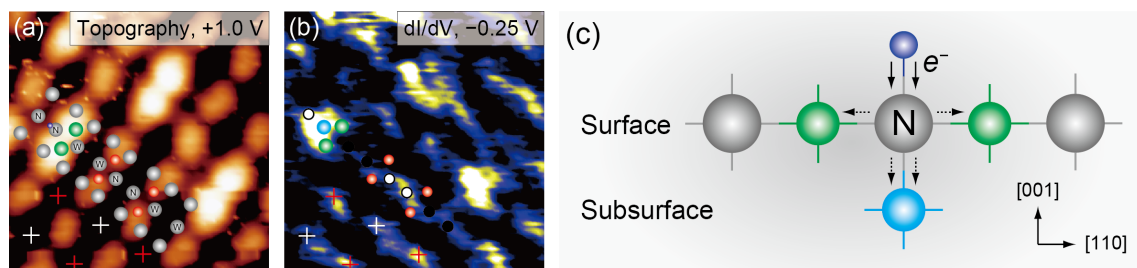


図3 H/Fe₃O₄(001)表面の(a) 高分解STM像 (*V*_s = +1.0 V), (b) dI/dV マッピング像 (*V*_s = -0.25 V). (c) H/Fe₃O₄(001)表面、表面第二層で生じる電子移動モデル図. 矢印は電子移動の方向を示す.

(2) Fe₃O₄(001)表面上の炭素膜成長条件の最適化、および吸着構造と電子状態の評価

図4にFe₃O₄薄膜への炭素蒸着機構の模式図を示す。タンタル板でカーボンフォイルを挟み、電流導入端子の先に取り付け、超高真空STM装置の導入チャンバーに蒸着機構を設置した。直流電流12-18 Aの範囲でカーボンフォイルを通電させ、電流増加に伴う炭素吸着量の変化をX線光電子分光法(XPS)により調べた。図5(a)にC1s, Fe2p スペクトルの変化を示す。成膜直後の清浄表面に微量(約0.4%)な炭素が存在していることが見て取れる。上記電流条件で1分間の炭素蒸着を試みた結果、18 Aの電流条件で炭素吸着量が大きく増加することがわかった。また、理論計算結果[4]と同様に、炭素原子は表面の酸素原子と結合することを明らかにした。さらに、炭素吸着量の増加に伴うFe²⁺ピークの増加を確認し、炭素吸着によりFe³⁺イオンがFe²⁺イオンに還元されることを明らかにした。

図4 Fe₃O₄薄膜への炭素蒸着機構の模式図.

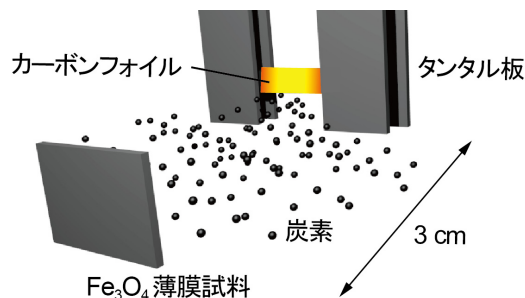


図4 Fe₃O₄薄膜への炭素蒸着機構の模式図.

炭素吸着による表面構造の変化を低速電子線回折法(LEED)により調べた。図5(b), (c)に示すように、清浄表面は(√2×√2)R45°再構成構造を示すのに対し、炭素蒸着後はバルクの周期性と同様のp(1×1)構造に変化することを明らかにした。次に、炭素吸着による表面の原子構造と電子状態の変化をSTM/STSにより調べた。図6(a), (b)にC/Fe₃O₄(001)表面の高分解STM像とdI/dVスペクトルを示す。清浄表面で見られるFe原子の波状配列は観察されず、グラファイト構造に類似した周期構造が観察された。電子状態については、清浄表面が半導体的な電子特性を示すのに対して、C/Fe₃O₄(001)表面はフェルミ準位直下

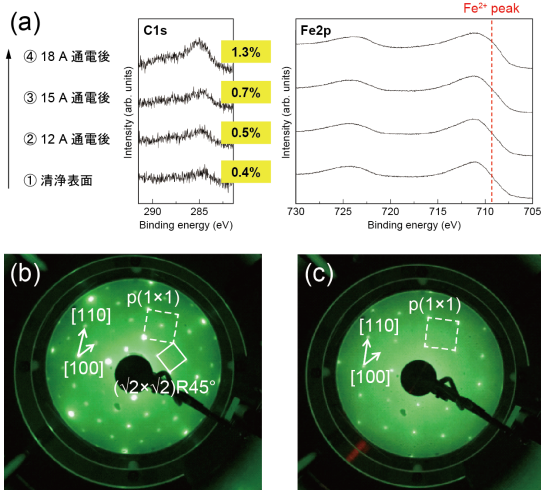


図5 (a) C/Fe₃O₄薄膜のXPSスペクトル. (b), (c) 炭素蒸着前後のFe₃O₄薄膜のLEED像.

に電子状態密度のピークを持ち、金属的な電子特性を示すことを明らかにした。

また、カーボンフォイルと試料との距離による吸着構造の違いを調べた。距離が 3 cm の場合、試料温度が 200°C 程度まで上昇し、炭素吸着量は 1 ML と多く、構造はグラファイト化した炭素膜であった。一方、距離が 10 cm の場合、温度上昇が 10°C 程度に抑えられ、吸着量がサブモノレイヤーであることがわかった。しかし、吸着構造が炭素クラスターに占められ、規則的な炭素原子の吸着構造は見られなかった。

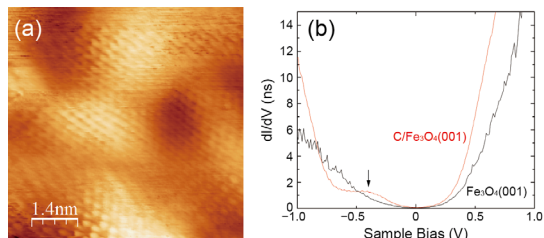


図 6 (a) C/Fe₃O₄(001)表面の高分解 STM 像。
(b) C/Fe₃O₄(001)表面の dI/dV スペクトル

(3) AlGaAs/GaAs 超格子を利用した InGaAs 量子ドットへの電子スピン輸送特性の評価

分子線エピタキシー法により、GaAs(100)基板上に In_{0.5}Ga_{0.5}As 量子ドットを 2 層、その上に AlGaAs/GaAs 超格子(SL)構造を積層した。SL において、GaAs 量子井戸厚は 10 nm に固定し、AlGaAs バリア厚が 10, 5 nm と異なる 2 種類の試料を作製した。上記試料に対して、GaAs 励起と SL 励起の両条件で円偏光時間分解発光分光測定をおこなった。図 7(a), (b)に示すように、レート方程式解析の結果、バリア厚 10 nm の試料では、励起条件による量子ドットへのスピン輸送時間に差は見られなかった。一方、バリア厚 5 nm の試料では、SL 励起でスピン輸送時間が大きく増加し、SL から量子ドットへのスピン輸送を観測した。また、輸送中の電子スピン緩和に依存する初期円偏光度(CPD)に差が見られなかったことから、スピン緩和が抑制された量子ドットへの電子スピン輸送・注入を実証した。

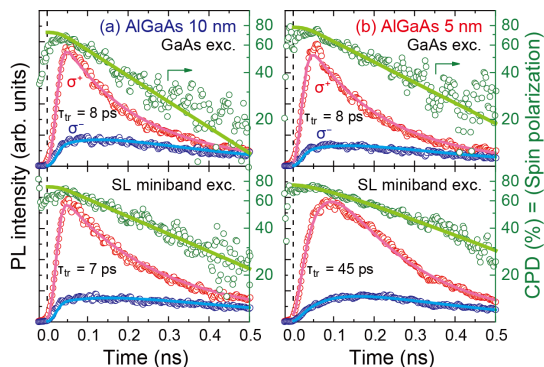


図 7 AlGaAs バリア厚(a) 10 nm, (b) 5 nm の試料における GaAs 励起、SL 励起条件での量子ドット円偏光発光とその時間変化。

(4) 面内結合高密度 InGaAs 量子ドットにおける電子スピン保持特性の評価

分子線エピタキシー法により、In_{0.5}Ga_{0.5}As 量子ドットの成長速度を変えることで、面内密度の異なる 2 種類の量子ドット試料を作製した。図 8(a), (b)に 0.10, 0.20 ML/s の成長速度で作製した量子ドットの原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。それぞれの量子ドットの面内密度は 3.5×10^{10} , $8.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、平均中心間距離は 60, 30 nm であることがわかった。3D 量子構造計算により、In_{0.5}Ga_{0.5}As 量子ドットの中心間距離が 60 nm から 30 nm に減少することで、励起準位の電子波動関数が量子ドット間で結合することがわかった。次に、量子ドット間の電子波動関数の結合による量子ドット集合状態の電子スピン緩和への影響を円偏光時間分解発光分光測定により調べた。図 8(a), (b)に示すように、中心間距離が 60 nm の試料では典型的な量子ドット内の電子スピン緩和が観測されたが、中心間距離が 30 nm の試料では電子スピン緩和が一時的に抑制された。少数個スピンの量子ドット間を選択的に移動・緩和することで、励起状態での集団的な電子スピン緩和が抑制されることを見出した。

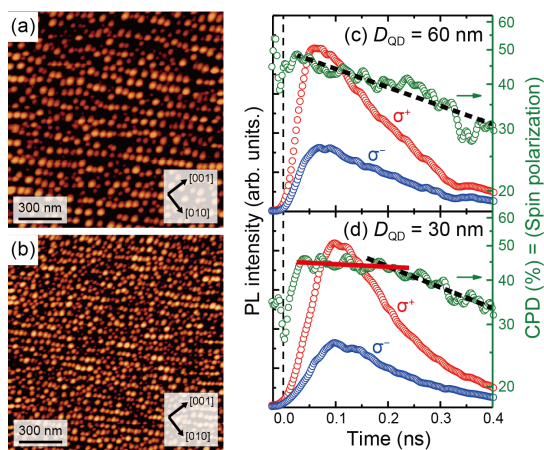


図 8 中心間距離(a) 60 nm, (b) 30 nm の In_{0.5}Ga_{0.5}As 量子ドットの AFM 像. (c), (d) 量子ドット円偏光発光とその時間変化。

参考文献

- [1] C. H. Li et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 132503 (2005).
- [2] Yu. S. Dedkov et al., Phys. Rev. B **65**, 064417 (2002).
- [3] M. Kurahashi et al., Phys. Rev. B **81**, 193402 (2010).
- [4] X. Sun et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 95 (2014).
- [5] X. Sun et al., Surf. Sci. **605**, 1067 (2011).
- [6] S. Hiura et al., Phys. Rev. B **91**, 205411 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① **S. Hiura**, A. Subagyo, A. Murayama, and K. Sueoka, “Electron-transfer-induced metallic electronic states in H/Fe₃O₄(001) film subsurface”, *Appl. Phys. Express* **12**, 055502:1-5 (2019). 査読有
DOI: 10.7567/1882-0786/ab10ce
- ② H. Chen, **S. Hiura**, J. Takayama, S. Park, K. Sueoka, and A. Murayama, “Electric field control of spin polarity in spin injection into InGaAs quantum dots from a tunnel-coupled quantum well”, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 133101:1-5 (2019). 査読有
DOI: 10.1063/1.5090419
- ③ **S. Hiura**, K. Itabashi, K. Takeishi, J. Takayama, T. Kiba, and A. Murayama, “Quantum spin transport to semiconductor quantum dots through superlattice”, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 072406:1-5 (2019). 査読有
DOI: 10.1063/1.5080999
- ④ **S. Hiura**, M. Urabe, K. Takeishi, K. Itabashi, J. Takayama, T. Kiba, K. Sueoka, and A. Murayama, “Interdot carrier and spin dynamics in a two-dimensional high-density quantum-dot array of InGaAs with quantum dots embedded as local potential minima”, *Semicond. Sci. Technol.* **34**, 025001:1-7 (2019). 査読有
DOI: 10.1088/1361-6641/aaf7aa
- ⑤ K. Takeishi, **S. Hiura**, J. Takayama, K. Itabashi, M. Urabe, A. Washida, T. Kiba, and A. Murayama, “Persistent high polarization of excited spin ensembles during light emission in semiconductor quantum-dot-well hybrid nanosystems”, *Phys. Rev. Appl.* **10**, 034015:1-8 (2018). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.10.034015
- ⑥ **S. Hiura**, K. Takeishi, M. Urabe, K. Itabashi, J. Takayama, T. Kiba, K. Sueoka, and A. Murayama, “Interdot spin transfer dynamics in laterally coupled excited spin ensemble of high-density InGaAs quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 023104:1-5 (2018). 査読有
DOI: 10.1063/1.5022641

[学会発表] (計 23 件、うち 6 件を記載)

- ① **S. Hiura**, J. Takayama, T. Kiba, and A. Murayama, “Spin-conserved electron transport to InGaAs quantum dots through GaAs/AlGaAs superlattice”, *Compound Semiconductor Week 2019 (CSW2019)*, Kasugano International Forum (Nara), May 20, 2019.
- ② **S. Hiura**, K. Takeishi, J. Takayama, T. Kiba, and A. Murayama, “Excited Spin Engineering of In_{0.5}Ga_{0.5}As Quantum Dots by an Adjacent Two-Dimensional In_{0.1}Ga_{0.9}As Quantum Well Potential”, *31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018)*, Sapporo Park Hotel (Hokkaido), November 14, 2018.
- ③ 大見奎人, 高田慎, **樋浦諭志**, Subagyo Agus, 末岡和久, “Fe₃O₄(001)表面上炭素膜の電子状態に関する研究”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018 年 9 月 19 日.
- ④ **S. Hiura**, K. Takeishi, A. Washida, J. Takayama, A. Ohtake, M. Takishita, S. Saito, and A. Murayama, “Persistent high spin polarization induced by interdot spin transfer among coupled excited states of InGaAs quantum dots”, *The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018)*, Kasugano International Forum (Nara), July 10, 2018.
- ⑤ R. Yamazaki, S. Takahashi, S. Takada, K. Omi, **S. Hiura**, A. Subagyo, and K. Sueoka, “Local work function measurements on H/Fe₃O₄(001) surface”, *25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25)*, Atagawa Heights (Shizuoka), December 7, 2017.
- ⑥ **S. Hiura**, “Effect of Adsorbed H Atoms on Surface and Subsurface Fe Electronic States in Magnetite Film”, *7th Annual World Congress of Nano Science & Technology-2017 (Nano-S&T-2017)*, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Fukuoka), October 24, 2017. (Invited talk)

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

北海道大学 大学院情報科学研究院 電子材料学研究室

<https://www.ist.hokudai.ac.jp/labo/processing/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。