

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760230

研究課題名 (和文) 酸化物半導体を用いた磁性量子井戸の形成と磁気光学効果の観測

研究課題名 (英文) Formation of magnetic quantum wells based on oxide semiconductors and observation of magneto-optical effects

研究代表者

松井 裕章 (MATSUI HIROAKI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：80397752

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、量子井戸構造に立脚した磁気光学材料の創成を目指す。ZnO 及び ZnCoO を井戸及び障壁層とし、磁性イオンと励起子を空間分離した ZnCoO/ZnO 量子井戸を作製した。ZnCoO は、ZnO に対し量子障壁層として働き、*s,p-d* 交換相互作用を示す。更に、Zn_{0.90}Co_{0.10}/ZnO のヘテロ界面のバンドオフセットは、160 meV である。X線回折から、良質な超格子構造の形成を確認した。量子井戸のバンド吸収端で磁気ゼーマン分裂に起因する光学応答が観察され、ZnCoO と ZnO 界面で磁気的相互作用の存在を明らかにした。しかし、明瞭な量子井戸からの励起子発光は、Co 原子の電荷移動励起により抑制された。

研究成果の概要 (英文)：

This study focuses on development of magneto-optical materials based on a quantum well structure. We fabricated ZnCoO/ZnO quantum wells with spatial separation between magnetic ions and excitons. ZnO and ZnCoO were used as well and barrier layers, respectively. ZnCoO acts as a quantum barrier for ZnO and shows large *s,p-d* exchange interaction. Furthermore, band offset between ZnCoO and ZnO was determined as 160 meV, as measured by x-ray photo-emission spectroscopy. From x-ray diffraction, we confirmed high crystallinity of ZnCoO/ZnO superlattices. Finally, we observed a spin-related Zeeman splitting at the band edge of the quantum wells. However, excitonic emissions from the quantum wells were suppressed because of charge-transfer excitation in a Co ion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：酸化物材料科学

科研費の分科・細目：4902

キーワード：磁気光学、量子井戸、円偏光性、酸化亜鉛、ヘテロ界面

1. 研究開始当初の背景

ZnO への遷移金属元素の添加は、励起子と磁性元素の局在スピンの働く相互作用に基づき、バンド端で磁気光学効果が発現する。これは、バンド端におけるゼーマン分裂に起因し、右円偏光と左円偏光の遷移確率の相違から生じる磁気円二色性である。一方、ZnO のバンドギャップは、3.37 eV であり、MgZnO 及び CdZnO 混晶の適用により、青 (2.5 eV) から紫外 (5.0 eV) 域までの光学領域を持つ。近年、GaN を用いた青・紫外域における発光素子が産業化している。GaN と同程度のバンドギャップを持つ ZnO における磁気光学素子の創製は重要である。しかし、本研究で扱う ZnCoO は、バンド端近傍での電荷移動励起や遷移金属イオン間の反強磁性相互作用により、バンド端での励起子遷移が著しく抑制される。これは、磁性イオンと励起子を同じ空間に共有させず、空間的に分離することが必要であることを示唆する。

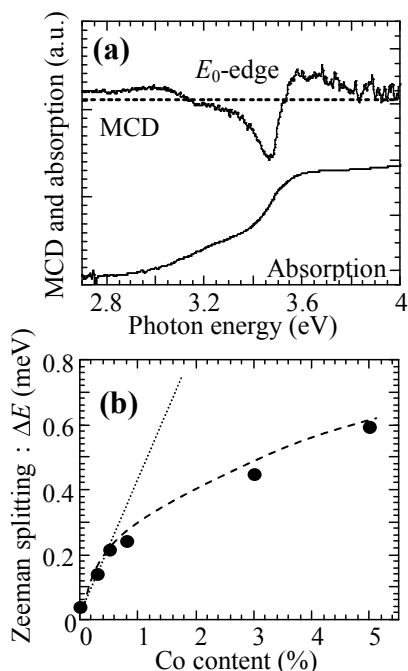


図 1(a). 10K における $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ の MCD 及び吸収スペクトル. (b)ゼーマン分裂 (ΔE) の Co 濃度依存性

ZnCoO は、磁気光学及び強磁性特性を示す材料として世界的に注視されている。しかし、以下の諸問題により進展が遅延している。図 1 (a) に、 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ における磁気円二色性 (MCD) 及び吸収スペクトルを示す。 E_0 -edge は、バンド端に相当する。吸収スペクトルから、励起子ピークが消失し、3.2 eV に電荷移動励起に伴うバンドテイルが観測される。これは、価電子帯から Co^{2+} イオンへの電子遷移であり、

バンド端での励起子形成を妨げる。一方、MCD 特性から得られたゼーマン分裂 (ΔE) を図 1(b) に示す。1% 以上での Co 濃度において、 ΔE の大きさが飽和傾向を示し、試料内に、Co-Co ペアの反強磁性結合の存在が考慮される。従って、上記の電荷移動励起に関する電子遷移及び遷移金属イオン間の反強磁性相互作用が、励起子の形成及びゼーマン分裂の大きさを抑制させる原因を、之までの研究から見出した。従って、それらを回避するために、本研究では量子井戸構造を用い、諸問題を克服する。

2. 研究の目的

本研究では、量子井戸構造の概念を適用し、励起子形成を行なう ZnO 層と磁気特性を有する ZnCoO 層を空間分離した ZnCoO/ZnO 量子井戸の形成を遂行する。そして、ZnO 井戸層の波動関数が ZnCoO 障壁層に染み出すことで、非磁性 ZnO 層の励起子遷移に磁気変調を誘起させる。ここで、ZnCoO/ZnO ヘテロ界面における磁気的秩序は、薄膜試料のような 3 次元的な磁気的秩序とは異なる。本研究の独自性は、ZnCoO の磁気光学材料としての進展を遅延させる上記の諸問題を、量子井戸構造を活用することで解決し、巨大な磁気光学効果の発現を目指す。そして、量子ヘテロ界面で生じる励起子と磁性スピンの相互作用及び 2 次元界面における磁気秩序の解明を行なう。

3. 研究の方法

ZnCoO/ZnO 超格子構造は、高速電子線回折 (RHEED)、及びパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、ZnO(0001) 及び Al_2O_3 (0001) 基板上へ形成した。ZnCoO/ZnO ヘテロ界面におけるバンドオフセットは、光電子分光 (XPS) から同定した。表面モルホロジーは原子間力顕微鏡 (AFM) 用いて観測された。更に、結晶性及び格子パラメータは、高分解能 X 線回折 (HR-XRD) から評価された。磁気光学特性は、磁気円二色性 (MCD) 測定から得られた。一方、紫外発光スペクトルは、He-Cd レーザーを用いた PL 測定から得られた。

4. 研究成果

図 2 に、ZnO(0001) 基板上に形成された ZnCoO/ZnO 超格子試料の (0002) 面における X 線回折パターンを示す。明澄な超格子回折ピーク (-2, -1, 0, +1, +2) 及び回折フリンジが同時に観測され、試料の高い結晶性を示唆している。更に、 Al_2O_3 (0001) 基板上に作製された ZnCoO/ZnO 超格子試料も同様に高い結晶性を示した。それぞれの試料表面上の高い平坦性は、AFM 観察から確認された。

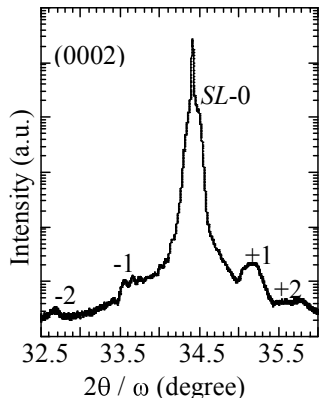


図2 Zn_{0.94}Co_{0.06}O/ZnO 超格子試料の(002)面のX線回折パターン

図3(a)に、ZnCoO/ZnOヘテロ界面の価電子帯に注目した光電子分光スペクトルを示す。ZnOの酸素(02p)に起因する価電子帯は、2.5 eV近傍に位置し、n-type伝導に基づく。Co濃度の増大と共に、0(2p)軌道は徐々に高エネルギー領域にシフトした。これは、Co濃度と共に、ZnCoOのバンドギャップが増大したことに依る。一方、局在準位を形成するCo(3d)軌道は、Co濃度に依存しない(図3(b))。故に、0(2p)とCo(3d)軌道間の相互作用は、Co濃度の増大と共に弱くなることを示唆する。更に、ZnCoO/ZnOヘテロ界面のバンドオフセットは、160 meV程度であり、この傾向は、MgZnO/ZnOヘテロ界面におけるバンドオフセットに近い。光電子分光の観測から、ZnCoOがワイドギャップ半導体であることが証明され、ZnOに対する量子障壁層として機能することが分かった。

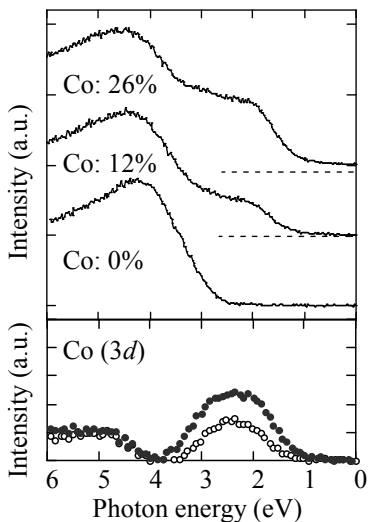


図3(a) ZnCoO/ZnOヘテロ界面の価電子帯近傍における光電子分光スペクトル。(b) Co(3d)軌道の価電子分光スペクトル。

図4に、ZnCoO/ZnO量子井戸試料における磁気円二色性(MCD)分光の測定結果を示す。外部磁場は、1.5Tから-1.5Tまで印加した。図4より、3.67及び3.38eV近傍に2種類のMCD応答を観測した。3.67eVの高エネルギー応答は、ZnCoOのゼーマン分裂に起因するMCD応答を示し、3.38eV近傍は、ZnOに由来するMCD応答である。明らかに、非磁性であるZnO層からMCD応答は、ZnCoO/ZnOヘテロ界面に起因する磁気的相互作用の働きに基づく。MCD値から計算されるg因子は、約12を示した。

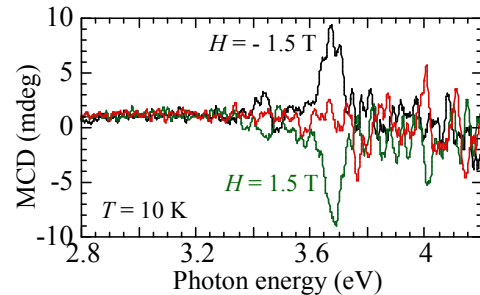


図4 10KにおけるZnCoO/ZnO量子井戸試料のMCDスペクトル。外部磁場は+1.5Tから-1.5Tを印加。

図5に、ZnCoO/ZnO量子井戸試料の発光分光スペクトルを示す。10Kにおいて明瞭な励起子発光が観測され、ZnO層からの寄与が示唆される。しかし、MgZnO/ZnO量子井戸において観測される励起子発光のブルーシフトは確認できず、ZnO井戸層において量子化の形成が出来ていない可能性が示唆される。

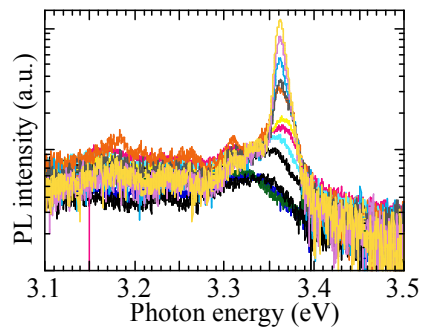


図5 10-300KにおけるZnCoO/ZnO量子井戸試料における発光スペクトル。

本研究において、ZnCoO/ZnO超格子形成、及びその磁気光学効果が調査された。ZnO(0001)基板上に形成された超格子試料は、高い結晶学的性質を示した。更に、価電子帯における光電子分光から、0(2p)とCo(3d)軌道の混成は、Co濃度の増大と共に弱くなった。この結果は、ZnCoO単層膜におけるMCD応答からも同様に示唆された。一方、ZnCoO/ZnO

量子井戸試料の MCD 分光は、ZnO 井戸層及び ZnCoO 障壁層からのゼーマン分裂に関連する磁気応答が観測され、ZnCoO/ZnO 界面における磁氣的相互作用の効果を確認した。しかし、ZnCoO/ZnO 量子井戸試料からの発光スペクトルは観測されたが、量子化に伴う励起子ピークの高エネルギーシフトは観測されなかった。今後、励起キャリアの緩和過程の詳細な検討が要求される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① W. Badalawa, H. Matsui *et al.*, Correlation between structural and luminescent properties in Eu³⁺-doped ZnO epitaxial layers, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 053502.
- ② Z.Y. Xiao, H. Matsui *et al.*, Carrier recombination process and magneto photoluminescence in ZnCoO layers, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 013502.
- ③ H. Matsui *et al.*, Band alignment and excitonic localization in Cd_{0.08}Zn_{0.92}O quantum wells, *J. Appl. Phys.* 103 (2010) 093523.
- ④ 松井裕章、他、半導体量子井戸と表面@プラズモンの光結合による発光量子効率の制御、半導体光動的相関科学解説文集 (2010) 216.
- ⑤ H. Matsui *et al.*, In-plane anisotropy of polarized photoluminescence in M-plane ZnO and multiple quantum wells, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 161907.

[学会発表] (計 6 件)

- ① H. Matsui *et al.*, The 11th Asia Pacific Physics Conference, Interdisciplinary electronics of electron, photon and spin on diluted magnetic oxide semiconductors (**Invited oral**), 17 Nov. 2010, Shanghai, China.
- ② H. Matsui *et al.*, The 17th International Workshop on Oxide Electronics, Surface plasmon effects on energy resonance in optically quantized oxide system: metal-QW heterosystem on ZnO, 20 Sep. 2010, Awaji, Japan.
- ③ H. Matsui *et al.*, The 5th International Workshop of ZnO and related materials, Optical dynamics of energy resonance between CdZnO quantum wells and silver surface plasmons, 4 Aug. 2010, Changchun, China.
- ④ H. Matsui, SPIE Photonic West-2010, Growth and properties of nonpolar and polar MgZnO/ZnO quantum wells (**Invited oral**), 24 Jan. 2010, CA, USA.

- ⑤ H. Matsui, Multifunctional Nanoscale Materials for the 21st Century, Functionalities and prospects of oxide quantum wells controlled at nano-scale (**Invited oral**), 6 Mar. 2009, Chicago, USA.
- ⑥ H. Matsui *et al.*, The 16th International Workshop of Oxide Electronics, New functionality at metal/oxide heterointerfaces: surface plasmons and frequency matching in ZnO quantum wells, 7 Oct. 2009, Taragona, Spain.

[図書] (計 2 件)

- ① H. Matsui *et al.*, *In-Tech Publisher*, Lateral surface nanowires and quantum structures on nonpolar ZnO 2010, 133
- ② H. Matsui *et al.*, *Springer*, Progress in Nano-Electro-Optics VII, Electro magneto optics in polarity-controlled quantum structures based on ZnO, 2009, 73.

[その他]

ホームページ等

<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 裕章 (MATSUI HIROAKI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：80397752

(a)

(b)