

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19021

研究課題名（和文）磁気秩序構造を有する透明アモルファス酸化物半導体の創成

研究課題名（英文）Fabrication of Transparent Amorphous Oxide Semiconductors with Magnetic Ordered Structure

研究代表者

柳 博（Yanagi, Hiroshi）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：30361794

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、アモルファスIn-M-O系（M：遷移金属元素）の磁気抵抗（MR）について研究を遂行した。導電性が認められた試料はn型伝導を示した。M = Niの試料については、Ni濃度が4-6%でキャリア濃度が 10^{20}cm^{-3} の薄膜は負のMRを示した。一方、 10^{19}cm^{-3} の薄膜はすべて20K以下で正の巨大MRを示し、7%の薄膜では5Kで最大100%を示した。VRH伝導領域では正のMRが観測されることが知られているが、これだけでは今回観察された巨大MRの起源を説明できない。アモルファス構造に由来する局所的なスピン構造とd電子の存在が、低温での正の巨大MRに寄与していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アモルファス酸化物半導体において、100%を超える巨大磁気抵抗を初めて観察した。この巨大磁気抵抗の発現には磁性元素の濃度だけでなく、キャリア濃度や伝導機構が影響していることを明らかにしたが、巨大磁気抵抗の起源の解明はまだ途上にある。さらなる研究の深化により巨大磁気抵抗の起源が明らかになれば、磁気抵抗を示す温度や大きさの制御につながる可能性がある。特に、室温で実現できれば、実用的な磁気抵抗素子への応用などが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, the magnetoresistance (MR) of the amorphous In-M-O system (M: transition metal element) was investigated. The Hall and Seebeck coefficients at RT for the samples showing conductivity were both negative, indicating that the obtained samples exhibit n-type conduction. The carrier concentrations of the obtained samples were generally between 10^{19} and 10^{20}cm^{-3} . For the M = Ni samples, thin films with Ni concentrations of 4-6% and carrier concentrations of 10^{20}cm^{-3} exhibited negative MR. On the other hand, all 10^{19}cm^{-3} films showed positive giant MR below 20 K, with a maximum of 100% at 5 K for the 7% film. The 10^{19}cm^{-3} films were found to be dominated by VRH conduction at low temperatures. However, this alone cannot explain the origin of the giant MR observed in this study. The localized spins and the presence of d-electrons originating from the amorphous structure may contribute to the positive giant MR at low temperatures.

研究分野：無機材料科学

キーワード：アモルファス酸化物半導体 巨大磁気抵抗

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

社会のIT化を推し進める原動力である電子機器は半導体の有するキャリアの極性(p型(+), n型(-)の2つの自由度)で制御されてきた。これにスピンの自由度(磁性の有無)を加えるべく、GaAs:Mnなどを中心とした希薄磁性半導体の研究が盛んに行われるようになった。実現すればIT機器の飛躍的發展が期待できる。現在までに実現できている磁性半導体は低温でしか磁性が発現せず、室温では実現していない。また、希薄磁性半導体においては磁性イオンの濃度が希薄であるので不純物による磁性との区別が困難であり、真偽不明な報告が多数あふれており研究を混乱させている。

一方アモルファス半導体における磁性の研究は電子伝導機構を理解するために行われてきており、アモルファスSiの場合、室温でも小さな正の磁気抵抗が報告されている。高移動度アモルファス半導体であるアモルファス酸化物半導体についてはアモルファスIn-Oの磁気抵抗に関する研究されてきているが、磁性元素を積極的に導入した研究はほとんどなされていない。

2. 研究の目的

本研究では酸化インジウム系のアモルファス酸化物半導体、アモルファスIn-M-O系薄膜(M:遷移金属元素)を作製し、電気・磁気特性を調べることでアモルファス酸化物半導体の次世代磁性半導体としてのポテンシャルの検討を行った。

3. 研究の方法

薄膜はRFマグネトロンスパッタリング法で成膜した。薄膜の一部については真空アニール処理を行うことで導電性を制御した。得られた薄膜がアモルファスであることはX線回折測定と透過電子顕微鏡観察により行った。組成は波長分散型蛍光X線装置により評価した。光学ギャップやギャップ内準位の評価に紫外-可視-近赤外分光光度計を用いた。伝導型の評価はゼーベック係数とホール係数により行った。これらの測定は室温で行った。磁気抵抗は室温から5Kまでの温度範囲で±9Tの範囲で磁場を印加して測定を行った。

4. 研究成果

XRD測定、TEM観察より得られた薄膜がアモルファスであることを確認した。電気伝導性のある試料のホール係数とゼーベック係数はすべて負であり、得られた薄膜がn型半導体であることが明らかとなった。キャリア濃度は $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

キャリア濃度が $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の試料のMRはすべてマイナスで、温度が下がるにつれて絶対値が大きくなっていった。しかし、5Kでは正の項が観測された。Ni濃度を増加させることにより、正の項はさらに増加した。7%の試料では、10Kから正の項が表れ、5Kで正のMRが観測された。ただしこのMRの絶対値は9Tで5%以下であった。

これに対してキャリア濃度が 10^{19} cm^{-3} の試料では、Ni4%では30K以上でMRは負であり、9Tでもその絶対値は1%以下であった。これはキャリア濃度が 10^{20} cm^{-3} のサンプルよりも小さい。さらに温度を低下させ15K以下にすると正のMRが観測された。Ni濃度が5%の試料では、30Kで正の項が表れ、20K以下で正のMRが観測された。MRの符号が負から正に変換する温度は、Ni濃度の増加によって増加した。その後、Ni濃度が6%、7%の試料では50K以上で負のMRの大きさは減少し-0.6%程度であった。さらに低温にすると正のMRが表れ、いずれの場合も、正のMRの最大値は100%に達した。(図.1)

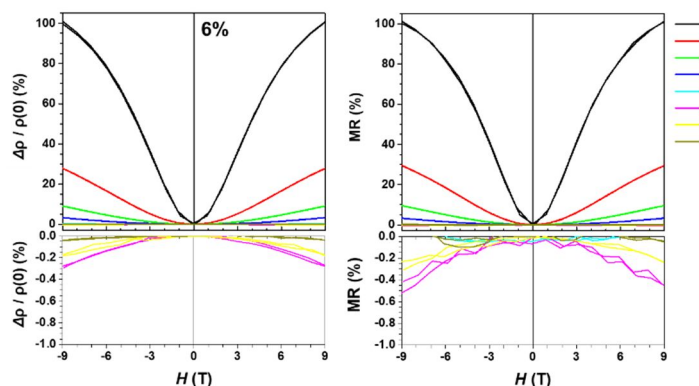


図.1 Ni濃度6%、7%薄膜におけるMRの温度と磁場依存性

図.2は5KにおけるMRのNi濃度依存性を示している。いずれの場合も、Ni濃度の増加によって正の項が増強されている。キャリア濃度が 10^{19} cm^{-3} と 10^{20} cm^{-3} の試料ではMRの様子が大

大きく異なることがわかる。次に、MR のキャリア濃度依存性を見る。図.3 に示すようにいずれの場合も Ni 濃度が高くなるにつれてキャリア濃度は単調減少している。これらのグラフから、MR はキャリア濃度の低下とともに単調増加することがわかる。

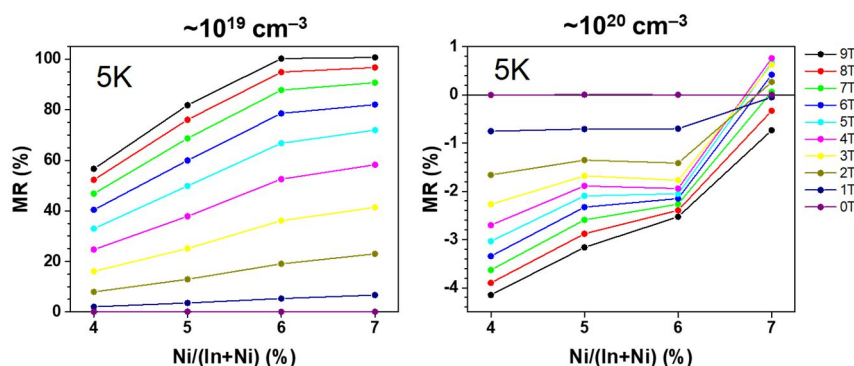


図.2 9T における MR の Ni 濃度依存性

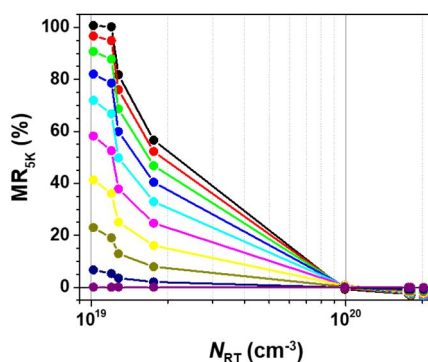


図.3 5K、9T における MR のキャリア濃度依存性

これまでに報告されているアモルファス In-O 薄膜においては、本研究の結果とは対照的にキャリア濃度が 10^{19} cm^{-3} の薄膜の MR の符号は負である。つまりキャリア濃度だけでなく Ni が MR を正にするためには必須であると言える。ドーピングによって誘起される局在ランダムポテンシャルを持つドーパド半導体では MR が磁場の 2 乗に比例する関係を持つ。本研究における 10^{20} cm^{-3} の試料では MR の絶対値は低磁性で H^2 に比例するため、これらの試料でみられる負の MR は、磁場印加による電子の非局在化によって説明できる。

VRH は正と負の両方の MR をもたらしことが知られている。我々の薄膜の膜厚は 100 nm 程度であるため、 $T^{1/4}$ でフィッティングした。 10^{20} cm^{-3} の試料では直線関係は観測されなかった。一方、 10^{19} cm^{-3} の試料では、30K 以下で直線関係が観測された。これらの試料では低温で VRH が支配的であると言える。では VRH 領域における正の MR の起源を見てみよう。このメカニズムに従えば、MR は次式に従うはずである。

$$\ln\left(\frac{\rho(H)}{\rho(0)}\right) = t^{(n)} \frac{a^4}{\lambda^4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3p}, \quad 0 < p < 1$$

しかし、観測されたサンプルの傾きは 1 以上であった。これはこの式に反している。同じメカニズムによる正の磁気抵抗の場合、磁気抵抗の対数は H^2 に比例する。しかし本研究で得られた試料では、一部の温度を除いてこの関係は観察されなかった。

正の磁気抵抗は電子-電子相互作用の観点から説明できる。磁場印加により、単一占有状態から単一占有状態への遷移、および二重占有状態から非占有状態への遷移が抑制され、結果として正の磁気抵抗が生じる。また Ni d サイトはこのように別のタイプの電子サイトを提供し、これが正の MR に寄与すると考えられる。

これまで見てきたように本研究ではアモルファス In-Ni-O 薄膜では、巨大な正の磁気抵抗が表れることを明らかにした。同様の結果は M = Fe, Co, Mn 系でも得られた。アモルファス酸化物半導体における巨大磁気抵抗の起源の解明にはさらなる研究が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kim Minseok, Kim Hye-Mi, Yanagi Hiroshi, Fukui Keiga, Park Jin-Seong	4. 巻 34
2. 論文標題 Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and crystal growth of p-type tellurium films through temperature dependent RF sputtering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 385202 ~ 385202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/acdd0a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hiroshi Yanagi, Masaya Kondo, Kazuki Yamamoto
2. 発表標題 Magnetoresistance of amorphous In-Ni-O thin films
3. 学会等名 TCM-TOE02023（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruki Tsuchiya, Keiga Fukui, Kaori Omata, Masanori Nagao, Hiroshi Yanagi
2. 発表標題 Magnetoresistance of Polycrystalline Cd-Ni-O Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering
3. 学会等名 MRM 2023 & TCM-TOEO 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuto Komiyama, Keiga Fukui, Kaori Omata, Masanori Nagao, Hiroshi Yanagi
2. 発表標題 Fabrication and Magnetoresistance of Amorphous Oxide Semiconductor, a-In-Co-O Thin Films
3. 学会等名 MRM 2023 & TCM-TOEO 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuki Yamamoto, Keiga Fukui, Kaori Omata, Masanori Nagao, Hiroshi Yanagi
2. 発表標題 Carrier Concentration and Composition Dependence of Magnetoresistance of Amorphous In-Ni-O Thin Films
3. 学会等名 MRM 2023 & TCM-TOEO 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山梨大学工学部応用化学科柳研究室 https://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~hyanagi/index.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------