

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14292

研究課題名（和文）量子ビット応用に向けた酸化物半導体における暗励起子スピンの研究

研究課題名（英文）Study on spin current in oxide semiconductors for quantum bit application

研究代表者

山下 尚人（YAMASHITA, Naoto）

九州大学・システム情報科学研究所・助教

研究者番号：50929669

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、暗励起子スピンの流媒体の候補材料である酸化亜鉛に電子スピン偏極を誘起する方法を2通り研究した。まず、遷移金属を添加することにより酸化亜鉛を強磁性とする方法である。非晶質薄膜を熱処理により結晶化させることで、ナノスケールでの不均一な原子密度分布を人工的に形成し、強磁性転移温度を4倍高めることに成功した。次に、垂直磁気異方性を有する希土類鉄ガーネット膜をスパッタリングで作製し、その磁気特性を評価した。これにより、従来考えられていた負イオンによる磁気特性への影響が非常に小さいことを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物半導体は、暗励起子デバイス応用が期待される候補材料の一つである。本研究では、コバルト添加酸化亜鉛のナノスケール不均一性を設計し、作製する方法を開発した。これにより転移温度を設計することが可能となった。さらに、大面積成膜可能なオンアクシススパッタリング法によりトリウム鉄ガーネット薄膜を作製できることを示した。高エネルギー負イオン照射が磁気特性を劣化させるという従来の通説にとらわれず、実験結果により他手法と同等の磁気特性を得ることを示した。これにより、比較的簡便な反応性スパッタリングが新しい酸化物材料の作製においても有力な手法であることを示した。

研究成果の概要（英文）：This study explored two methods to polarize electron spin in zinc oxide, a potential material for dark exciton spin current media. Firstly, we investigated the method of making zinc oxide ferromagnetic by adding transition metals. By solid-state crystallization technique of amorphous thin films through thermal treatment, we artificially created a nanoscale inhomogeneity in the atomic distribution, successfully enhancing the ferromagnetic transition temperature by fourfold. Secondly, we fabricated rare-earth iron garnet films with perpendicular magnetic anisotropy via sputtering and evaluated their magnetic properties. As a result, we clarified that the previously considered influence of negative ions on the magnetic properties is minimal.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：反応性スパッタリング 酸化亜鉛 希土類鉄ガーネット 磁性酸化物 応力誘起磁気異方性

1. 研究開始当初の背景

励起子とは、電子と正孔がクーロン力により結合した固体中の準粒子である。構成する電子・正孔のスピンの着目すると、発光遷移可能な明励起子と禁制遷移となる暗励起子の二種類に分けられる。明励起子は、これまで光電変換において重要な影響を持つため広く研究されてきた一方、暗励起子は電氣的に中性かつ光との相互作用が無いため、現在でもその生成・輸送について鋭意研究中である。暗励起子の検出は量子ビット応用において重要技術であるが、これまではGaAs/InGaAsの自己形成量子ドット構造を用いて量子閉じ込め効果により安定化させたうえで、過剰電子を注入して対消滅により生じる光子のスピンを測定することにより、暗励起子検出が報告されていた^{1,2}。暗励起子はスピン角運動量を有するため、スピン流の担体となるが、その輸送物性は十分に理解されておらず、どのような力が駆動力となるかが議論となっていた。これらの背景から、より安定な暗励起子スピン輸送のための材料技術が求められている。

暗励起子材料として、酸化亜鉛(ZnO)に着目した。ZnOは直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体であるうえ、励起子束縛エネルギーが60 meVと高いことから、暗励起子材料に好適である。暗励起子を生成するにあたり最大の課題は、スピン偏極した電子正孔対を生成することである。そこで、2通りの方法を検討した。

(1)コバルト(Co)などの遷移金属元素を添加することにより強磁性半導体とする方法である。ZnOが強磁性を示す温度は作製方法により異なり、その強磁性発現機構は現在でも議論されている。

(2)もう一方は、ZnOと同じく酸化物のフェリ磁性体である希土類鉄ガーネット(RIG)からZnOへスピン角運動量を転写することによって電子をスピン偏極させるスピンポンピング法である。

2. 研究の目的

本研究では、暗励起子を安定に存在できる材料を作製することを目的とした。

(1)強磁性半導体において、遷移金属元素を不均一に添加することで、転移温度を1600%向上できるとの理論提案³に着目した。不均一な構造を作製したり定量評価したりする手法が未解明のため、本研究ではCoドープZnO(ZnO:Co)を用いて不均一構造の作製・評価方法を確立することを目指した。

(2)スピンポンピングにより、ZnOへのスピン偏極を生成するため、RIGのスパッタリング成膜してZnO/RIGヘテロ構造の作製を目指した。特に、膜表面方向に磁化する垂直磁化膜を用いることにより付加的に近接磁場効果が期待される。RIGのうちでも強い垂直磁気異方性を有するツリウム鉄ガーネット(TmIG)はオフアクシススパッタリングやレーザーアブレーションという方法による成膜が複数報告されているが^{4,5}、簡便かつ大面積成膜可能なオンアクシススパッタリング成膜の実証を目指して実験的研究を行った。

3. 研究の方法

(1)ZnO:Coの不均一構造を作製するため、窒素添加結晶化法を用いた。窒素添加結晶化法は、ガラス基板上にZnOベースの透明導電膜を作製する製法として考案された手法で、非晶質薄膜を熱処理により固相結晶化させることで粒径の不均一な多結晶ZnO薄膜を得る方法である⁶。具体的には、直径50.2 mmのZnOおよびCoのターゲットを用いてSiO₂基板上にスパッタリング成膜を行った。雰囲気ガスとしてアルゴン(6.2 sccm)と非固溶な窒素ガス(24.2 sccm)を用いた。窒素雰囲気中で反応性スパッタリングを行うことにより、結晶成長を阻害して非晶質薄膜を堆積させた。その後、大気雰囲気中で熱処理を行うことにより窒素を脱離させ、固相結晶化を実行した。熱処理の温度と時間を変えて複数実験を行い、X線回折による結晶構造の評価および磁気特性の評価を行った。さらに、ナノスケールで遷移元素の密度分布を定量的に評価するため、断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、エネルギー分散型X線分光法(EDX)により元素マッピングを行った。得られた像を用いてナノスケール不均一構造の定量的な評価手法を検討した。

(2)TmIGターゲットとガドリニウムガリウムガーネット(GGG)基板を用いて室温にてオンアクシススパッタリング成膜を行った。その後、酸素雰囲気中でポストアニールを行った。構造評価として、原子間力顕微鏡による表面モフォロジーの評価、X線回折による結晶構造の確認、蛍光X線分光による組成の測定を行った。また、超電導磁束量子計(SQUID)、磁気光学カー効果顕微鏡、電子スピン共鳴装置を用いて磁力、磁壁エネルギー、磁気異方性を評価した。さらに、モンテカルロシミュレーションにより、スパッタ粒子の広がり角を評価し、オンアクシスとオフアクシスの装置構造による膜組成の違いを定量的に評価した。磁気特性の評価および磁壁エネルギーの見積りは英国University of Leedsとの国際共同研究により実施した。

4. 研究成果

(1) ZnO:Co の不均一構造の作製およびその定量的評価手法を開発した。

窒素添加結晶化法を応用して、ZnO:Co 薄膜を作製した。固相結晶化が始まる温度は窒素脱離温度で決まるため、昇温脱離法(TDS)により窒素の脱離開始温度を調べた。図1にTDSスペクトルを示す。450 以上で窒素が脱離しはじめ、600 ではピークを過ぎており、ほとんど全ての窒素原子が脱離したとわかった。さらに、熱処理により転移温度が向上することを発見した⁷。さらに、ナノスケールで生じた原子密度分布の不均一性を定量的に評価する方法を提案した。(論文投稿中)

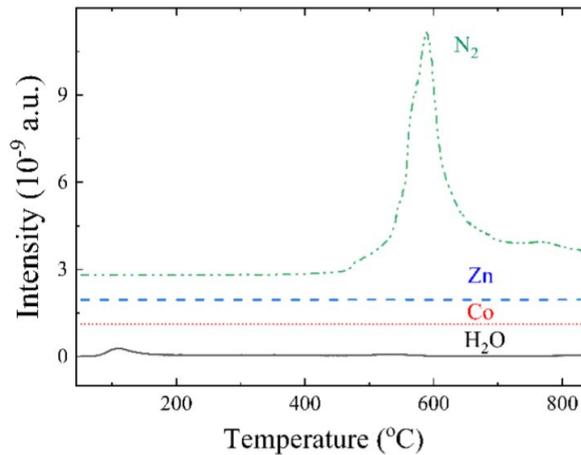


図1. 昇温脱離法による脱離分子の測定結果

(2) オンアクシススパッタリングにより TmIG 垂直磁化膜の作製方法を解明した。⁸

本研究で作製した TmIG の磁力測定結果を図2に示す。外部磁場を膜表面に垂直方向に印加した場合、矩形のヒステリシスループが観測された。これより、垂直磁化膜の作製に成功した。この TmIG 膜をカー効果顕微鏡で観察した像を図3aに示す。明暗の領域はそれぞれ上向き/下向きの磁区である。この顕微鏡像に2次元フーリエ変換を実行し、放射線状に明度の平均値を求めて得たパワースペクトルを図3bに示す。これより、磁壁間隔は11 μm と求められた。磁壁エネルギーは0.69 mJ/m^2 となり、先行研究と同程度だった⁴。したがって、成膜時に高エネルギー負イオンに暴露されるが、磁気特性への影響は大きくないことを解明した。また、この TmIG 膜上に ZnO を堆積させ、ESRにより強磁性共鳴スペクトルを測定したところ、ZnOの無い場合と比較して共鳴線幅が増大した。これは、TmIG から ZnOへスピン角運動量が転写されたことを示唆する実験結果である。(論文投稿準備中)

以上の2つの研究成果より、暗励起子スピン流媒体の候補材料である ZnO における最大の課題である電子スピン偏極を誘起する手法を実証した。

参考文献

- ¹ I. Schwartz, E.R. Schmidgall, L. Gantz, D. Cogan, E. Bordo, Y. Don, M. Zielinski, and D. Gershoni, *Phys. Rev. X* **5**, 1 (2015).
- ² E. Poem, Y. Kodriano, C. Tradonsky, N.H. Lindner, B.D. Gerardot, P.M. Petroff, and D. Gershoni, *Nat. Phys.* **6**, 993 (2010).
- ³ A. Chakraborty, R. Bouzerar, S. Kettmann, and G. Bouzerar, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 1 (2012).
- ⁴ C.N. Wu, C.C. Tseng, Y.T. Fanchiang, C.K. Cheng, K.Y. Lin, S.L. Yeh, S.R. Yang, C.T. Wu, T. Liu, M. Wu, M. Hong, and J. Kwo, *Sci. Rep.* **8**, 11087 (2018).
- ⁵ M. Kubota, A. Tsukazaki, F. Kagawa, K. Shibuya, Y. Tokunaga, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Express* **5**, 103002 (2012).
- ⁶ N. Itagaki, K. Kuwahara, K. Nakahara, D. Yamashita, G. Uchida, K. Koga, and M. Shiratani, *Appl. Phys. Express* **4**, 011101 (2011).
- ⁷ M.N. Agusutrisno, R. Narishige, K. Kamataki, T. Okumura, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, and N. Yamashita, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **162**, (2023).
- ⁸ M.N. Agusutrisno, C.H. Marrows, K. Kamataki, T. Okumura, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, and N. Yamashita, *Thin Solid Films* **788**, 140176 (2024).

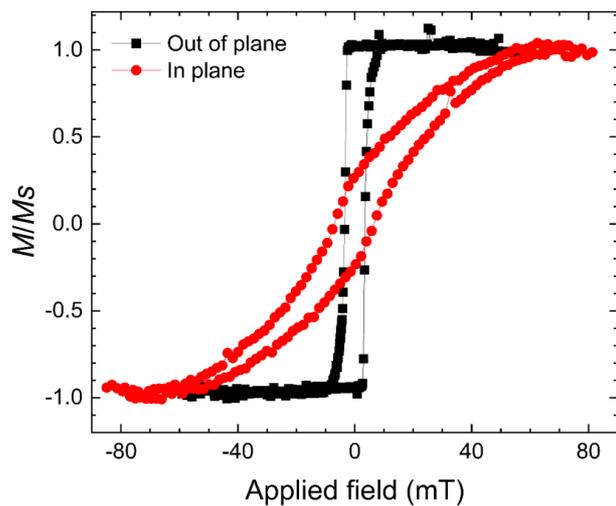


図 2. 300K における TmIG の磁力測定結果

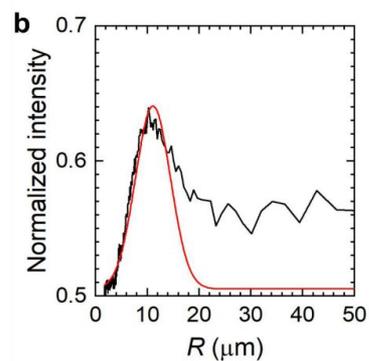
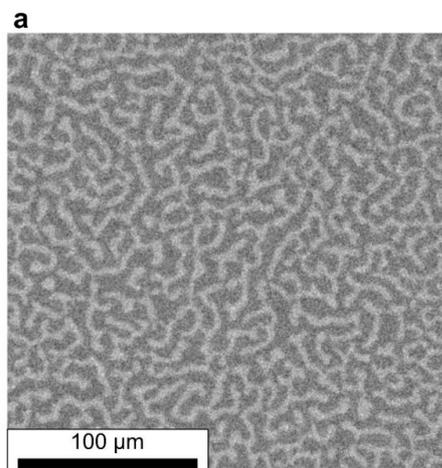


図 3. TmIG の磁区サイズの計測

- a. カー効果顕微鏡により
観察したメイズ磁区
- b. カー効果顕微鏡像のパワースペクトル関数(黒線)とフィッティング関数(赤線)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Agustrisno M.N., Narishige Ryota, Kamataki Kunihiro, Okumura Takamasa, Itagaki Naho, Koga Kazunori, Shiratani Masaharu, Yamashita Naoto	4. 巻 162
2. 論文標題 Control of inhomogeneity and magnetic properties of ZnO:Co films grown by magnetron sputtering using nitrogen	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 107503 ~ 107503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mssp.2023.107503	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 -

1. 著者名 Agustrisno Marlis Nurut, Marrows Christopher H., Kamataki Kunihiro, Okumura Takamasa, Itagaki Naho, Koga Kazunori, Shiratani Masaharu, Yamashita Naoto	4. 巻 788
2. 論文標題 On-axis sputtering fabrication of Tm ₃ Fe ₅ O ₁₂ film with perpendicular magnetic anisotropy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 140176 ~ 140176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2023.140176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamashita Naoto, Mitsuishi Ryo, Nakamura Yuta, Takeda Keigo, Hori Masaru, Kamataki Kunihiro, Okumura Takamasa, Koga Kazunori, Shiratani Masaharu	4. 巻 38
2. 論文標題 Role of insoluble atoms in the formation of a three-dimensional buffer layer in inverted Stranski-Krastanov mode	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research	6. 最初と最後の頁 1178 ~ 1185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43578-022-00886-7	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 山下尚人, A. Agustrisno, 奥村賢直, 鎌滝晋礼, 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治, C. Marrows
2. 発表標題 Non-off Axis Sputtering Deposition of Ferrimagnetic Insulator Film with Perpendicular Magnetic Anisotropy
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 N. Yamashita, D. Takahashi, T. Okumura, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki
2. 発表標題 Microscopic analysis of single crystalline Zn _{1-x} Mg _x O thin films on sapphire grown via inverted Stranski-Krastanov mode
3. 学会等名 7th International Conference on Advances in Functional Materials(AFM-2022) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 N. Yamashita, A. Agusutrisno, K. Kamataki, T. Okumura, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki
2. 発表標題 Increase of Blocking Temperature in Co-doped ZnO by Using NitrogenMediated Crystallization
3. 学会等名 ICMFS-2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Yamashita, Y. Nakamura, K. Kamataki, T. Okumura, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki
2. 発表標題 Key parameters for single crystalline ZnO film growth by magnetron sputtering via inverted Stranski-Krastanov mode
3. 学会等名 MRS spring meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Condensed Matter Physics Group
<https://condensed-matter.leeds.ac.uk/>

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
---------	---------