

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05035

研究課題名(和文)革新的光デバイスを目指した希土類を含んだ通常およびトポロジカル絶縁体の開発

研究課題名(英文) Development of rare-earth based trivial- and topological-insulators toward innovative optical-devices

研究代表者

北川 二郎 (Kitagawa, Jiro)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：90346528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：申請者の提案した光誘起近藤効果の普遍性の確認と、近藤絶縁体の開発を目指した。前者では、電気二重層トランジスタを援用した。必要な希土類半導体薄膜は金属有機化合物分解法によって合成した。CeTiO₃薄膜などでは、Ceが+4価の物質しか得られなかった。YbMnO₃薄膜合成に成功し、電気二重層トランジスタによる電界誘起キャリアの観測を試みたが、失敗した。また、プラズマ窒化法によるキャリアドーピングも試みた。TiO₂膜のプラズマ窒化を行ったが、成功しなかった。近藤絶縁体の開発では、ZrCuSiAs型、Sr₂Mn₃As₂O₂型の探索、Zintl相へのキャリアドーピングを行ったがいずれも成功しなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光による磁気制御は、MO、MDなどで実用化されたが、光照射密度は記録時に106 W/cm²と極めて大きい。光誘起近藤効果の発現には、10 W/cm²もあれば十分であり、この普遍性が確認できれば、光磁気記録装置や光変調器などの省電力化が期待できる。また、トポロジカル近藤絶縁体が見つければ、応用として、高周波デバイス、熱電変換素子、スピントロニクスデバイスなど極めて多くの例が挙げられている。さらに、トポロジカル相の光制御を用いれば、スピン流などの光変調が可能となり、トポロジカル絶縁体デバイスの高機能化が期待される。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this project are the assessment of universality of photoinduced Kondo effect, which has been proposed by us, and the materials research on Kondo insulators. We have proposed the device based on the electric double layer transistor (EDLT). In the device, a Ce or Yb based semiconductor is required, for which the metal organic decomposition method is employed. Ce-based thin films were synthesized, however, a compound containing Ce⁺³ ion could not be obtained. We have succeeded in obtaining YbMnO₃ film and characterized the EDLT on YbMnO₃. We have observed no electric-field-induced carriers in the device. We additionally tried a carrier doping through a plasma processing. The nitriding of TiO₂ films, following the reports of the other group, is not successful. In the materials research on Kondo insulators, we have tried the synthesize of samples with the ZrCuSiAs- and Sr₂Mn₃As₂O₂- types and with the carrier-doped Zintl phase. All samples did not form the desired phases.

研究分野：磁性・超伝導材料

キーワード：光誘起近藤効果 電気二重層トランジスタ 近藤絶縁体 低消費電力光デバイス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、光誘起近藤効果という磁気の新しい光制御法を提案し、希土類半導体 $CeZn_3P_3$ が光誘起近藤効果を示すことを世界で初めて発見した[1]。光誘起近藤効果は新しい物理現象で、その普遍性を確かめることが次の展開となる。また、トポロジーの観点から希土類半導体を分類したときに、近藤絶縁体というトポジカル絶縁体が存在し、広範囲な工学応用が期待されている。そこで、申請者の提案した光誘起近藤効果と包括的に研究することは、革新的な光デバイス提案の礎となる。希土類半導体やトポジカル絶縁体の光照射を行うために、安価な連続光半導体レーザを光源にすると、光キャリア寿命の長い物質を探する必要があり難しい。本研究では、この問題を解決するために、電気二重層トランジスタと光を組み合わせた手法を提案した。

2. 研究の目的

革新的な光デバイス提案の礎を築くために、電気二重層トランジスタを用いた光誘起近藤効果の普遍性研究と、工学応用が容易な光誘起近藤効果や近藤絶縁体の振舞いを示す希土類酸化物の探索を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、図1のような電気二重層トランジスタ (Electric double layer transistor: EDLT) と光を組み合わせた手法を提案した。希土類半導体にソースとドレインを設け、希土類半導体薄膜上にイオン液体を塗布し、ゲート電極を設ける。ゲート電極に電圧を印加し、例えば正に帯電したとする。すると、イオン液体内で図1のようにイオンが移動し、半導体薄膜側に負の電荷が蓄積され、キャリアをドーピングすることが可能となる。イオン液体を用いると、イオン液体とゲート電極、イオン液体と半導体薄膜界面にできる電気二重層の厚さは極めて薄いため、静電容量を大きくすることができる。したがって、わずかなゲート電圧でも高濃度にキャリアを電界誘起することが可能となるのが大きな特徴である。希土類薄膜をガラス基板などの透明基板上に成膜できれば、デバイス裏面より光アクセスが可能となる。こうして、電界誘起キャリアのアシストがあるので、光キャリア寿命が短くても、連続光半導体レーザによる研究を可能とする。EDLTの作製には、希土類 (Ce など) 半導体薄膜が必要である。通常の無機材料薄膜合成法には、スパッタ装置やパルスレーザ蒸着装置などの高価な装置が用いられている。本研究では金属有機化合物分解法という、有機溶剤の塗布と焼成だけを用いた安価な手法で薄膜合成を行った。

また、希土類酸化物の探索では、試料合成を主に固相反応法で、構造評価を粉末 X 線回折測定で行った。

4. 研究成果

4. 1 $LaMnO_3$ を用いた EDLT

成膜の練習・EDLTの作製練習を兼ねて、 $LaMnO_3$ を使った EDLT を作成した。 $LaMnO_3$ 膜の FE-SEM による直接観測で膜厚評価を試みた。 μm スケールでは平坦な膜ができていたことがわかったが、膜の平坦度は nm スケールには収まっていないと思われる。断面 SEM 像で、 $250 nm$ 程度の膜厚になっていることがわかった。 $LaMnO_3$ 薄膜上に作製した EDLT の写真を図2に示す。この EDLT のゲートのリーク電流評価とソース・ドレイン間の I_D-V_D 特性のゲート電圧依存性を測定した。図3は、ゲートのリーク電流を示している。ドレイン電圧 V_D は $-0.5 V$ に設定した。掃引速度をできるだけ遅くすれば、ヒステリシスとリーク電流が抑制されることがわかる。図4は I_D-V_D 特性のゲート電圧依存性を示す。ゲート電圧が正の場合であるが、負の場合も同様な実験結果が得られた。ゲート電圧を印加してキャリアをドーピングしていると思われるが全く変化していない。したがって、我々の作製したデバイスではうまく電界誘起キャリアドーピングが行われていないと考えられる。

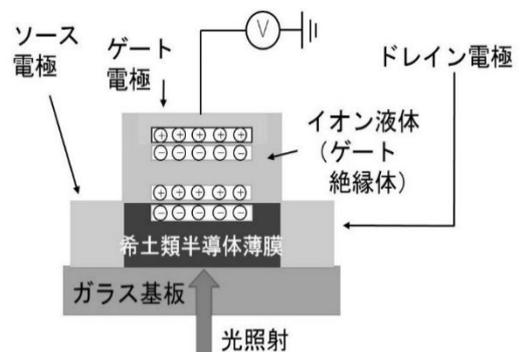


図1 本研究で提案した電気二重層トランジスタを採用した光誘起近藤効果の探索

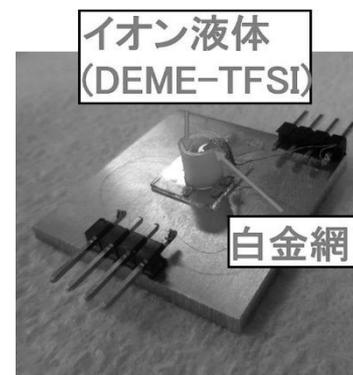


図2 $LaMnO_3$ 薄膜上に作製した EDLT

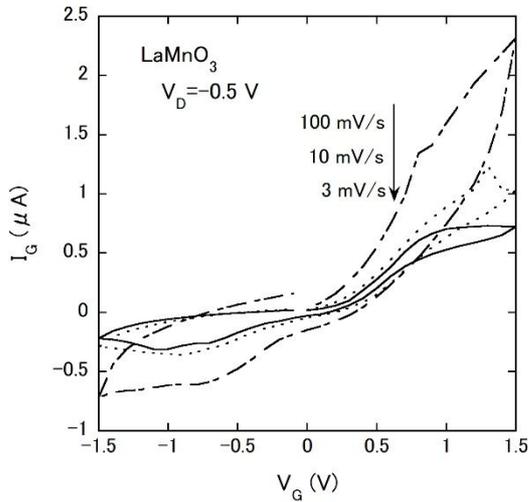


図3 LaMnO₃薄膜上に作製したEDLTの I_G - V_G 特性

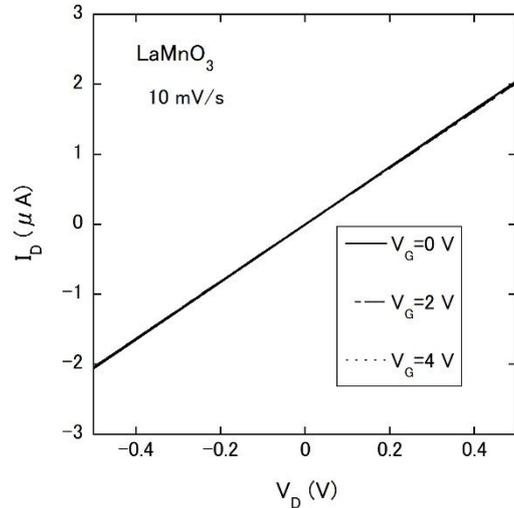


図4 LaMnO₃薄膜上に作製したEDLTの I_D - V_D 特性

4.2 Ce 酸化物の成膜

成膜方法とEDLTの作製・評価法を確立できたので、光誘起近藤効果を示すCe酸化物の成膜を行った。まずはCeTiO₃の成膜を行った。CeO₂ ((株)高純度化学研究)とTiO₂ ((株)高純度化学研究)の2種類のMOD材料を用いて成膜を試みた。CeO₂, TiO₂を1:1のモル比で混合し、スピコーターにて石英基板上に1000 rpm, 20秒で塗布した。電気炉により700, 800, 900で1時間焼成した3種類の試料を用意した。図5にX線回折パターンを示す。回折ピークは焼成温度を上げるごとに強くなっていったが、CeTiO₃ではなく、CeTiO₄が合成されていることがわかる。近藤効果を誘起させるにはCeが+3価である必要があり、CeTiO₄ではCeの価数が+4であるため近藤効果を誘起できない。そこで、CeTiO₄を水素還元など行ってCeTiO₃に変えることが可能か調べた。

まず900で焼成した試料に対してCaH₂を用いた還元を試みた。CeTiO₃試料とCaH₂を真空封じ後に電気炉にて300で24時間焼成した。X線回折測定を行った結果、還元後に測定した試料にはCeTiO₄のピークが残っていた。その他にCaを用いた還元も行ったが成功しなかった。CeCrO₃およびCeMnO₃も成膜を試みたが、両物質ともCeO₂ができていた。

4.3 YbMnO₃

金属有機化合物分解法において、Ce化合物合成時にCeO₂を使用するため、どうしてもCeは+4価になりやすい。他の希土類を見た場合、近藤効果はYbでも+3価になれば、観測されている。金属有機化合物分解法では、Yb化合物の場合はYb₂O₃を使用するため、Ybは+3価になりやすい。そこで、YbMnO₃という既知の物質の合成を行い、EDLTの作製・評価まで行った。

YbMnO₃は、Yb₂O₃ ((株)高純度化学研究)とMn₂O₃ ((株)高純度化学研究)のMOD材料を1:1のモル比で混合し、スピコーターで石英基板上に1000 rpm, 20秒で塗布した。その後、電気炉で700, 800, 900で1時間焼成した。X線回折測定結果を図6に示す。700で焼成した試料では回折ピークがほとんど観測されなかったが、焼成温度を上げるごとに回折ピークが強くなり、900で焼成した試料はデータベースパターンと一致した回折ピークを示した。

YbMnO₃薄膜上に作製したEDLTのゲートのリーク電流評価とソース・ドレイン間の I_D - V_D 特性の

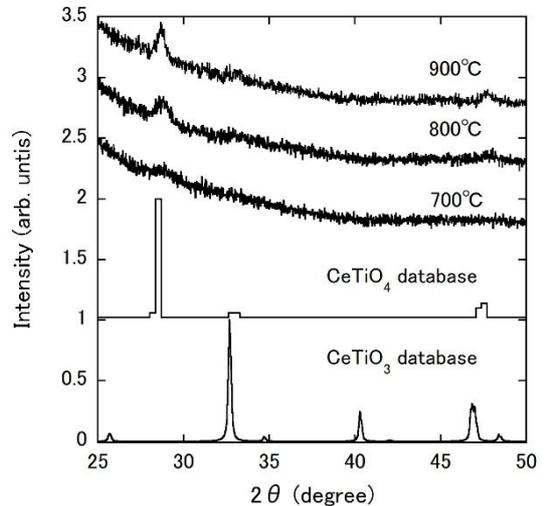


図5 CeTiO₃薄膜のX線回折パターン

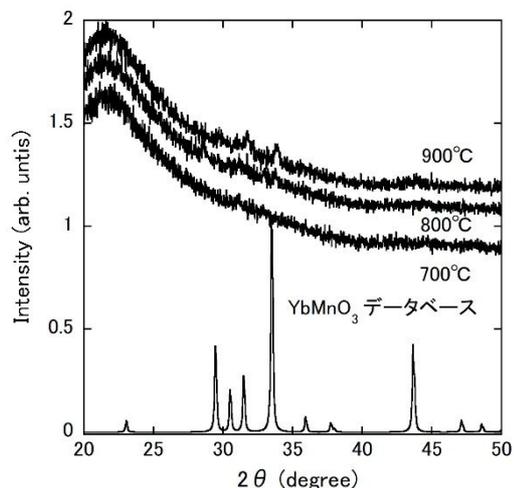


図6 YbMnO₃薄膜のX線回折パターン

ゲート電圧依存性を測定した。図7は、ゲートのリーク電流を示している。ドレイン電圧 V_D は -0.5 V に設定した。ゲート電圧の掃引速度は 3 mV/s である。弱いヒステリシスが観測されたが、リーク電流は比較的低い値が得られた。図8は I_D - V_D 特性のゲート電圧依存性を示す。電圧の掃引速度は 10 mV/s である。ゲート電圧が正の場合であるが、負の場合も同様な実験結果が得られた。 I_D - V_D 曲線は非線形性を示したが、傾きから見積もられる YbMnO_3 の伝導度は極めて低いと思われる。また、ゲート電圧を印加しても I_D - V_D 曲線は全く変化していないことから、我々の作製したデバイスではうまく電界誘起キャリアドーピングが行われていないと考えられる。金属有機化合物分解法で作成した膜は、ナノメートルスケールで膜表面の凹凸が大きいのと思われる。このことが、電界誘起キャリアを観測できなかった原因だと考えている。今後の課題としては、膜質の向上が望まれる。そのためには基板依存性を詳細に調べる必要がある。

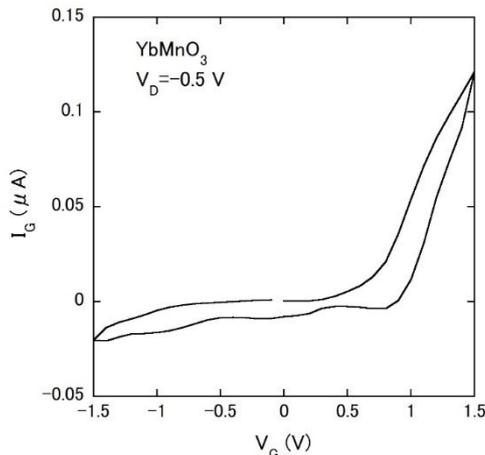


図7 YbMnO₃ 薄膜上に作製した EDLT の I_G - V_G 特性

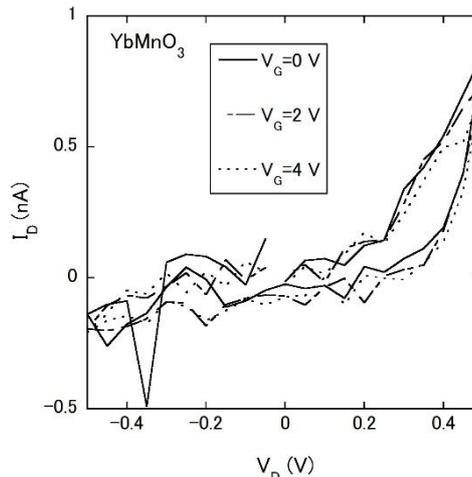


図8 YbMnO₃ 薄膜上に作製した EDLT の I_D - V_D 特性

4.4 プラズマ窒化によるキャリアドーピングの試み

これまでに金属有機化合物分解法で合成できた LaMnO_3 や YbMnO_3 では、EDLT による電界誘起キャリアの観測に成功しなかった。これは金属有機化合物分解法による薄膜の膜質がエピタキシャル成長膜に比べて悪いためであると考えた。そこで、EDLT の方法以外で、キャリアドーピングを行えないか試みた。先にも述べた水素還元反応はうまくいかなかったため、ここでは、プラズマ窒化反応を採用した。これにより酸窒化物が合成できればキャリアがドーピングできる。

酸窒化物の代表的な合成方法は、アンモニア発生、特殊な装置が必要、高温高压が必要という問題点をどれか抱えている。プラズマ窒化はバルク試料が合成できないが、それ以外の問題点はない。図9には温度 vs 圧力のグラフにおいて、それぞれの合成方法の位置付けを示している。プラズマ窒化は他の合成方法に比べて低温低压で合成可能であることがわかる。以上の様に、プラズマ窒化法の優位性は極めて高い。プラズマ窒化には酸化物薄膜が必要であり、それを金属有機化合物分解法で安価に実現できる。

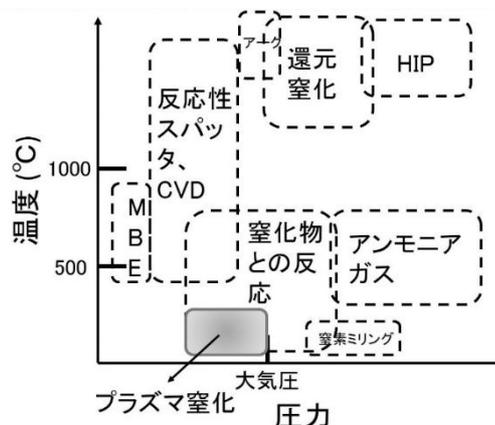


図9 代表的な酸窒化物合成方法の温度 vs 圧力図における比較

高周波放電による低压プラズマ窒化装置と誘電体バリア高周波放電による大気圧プラズマ装置を立ち上げた後、大気圧プラズマ装置を用いて試験的に、Ti 板に対し窒化が可能か調べた。Ti 板のプラズマ窒化には成功した。次に、プラズマ窒化の報告[2]がある TiO_2 でプラズマ窒化を試みたが、成功しなかった。文献に比べてプラズマの出力が低かったためと思われる。

4.5 光誘起近藤効果や近藤絶縁体の振舞いを示す工学応用が容易な希土類酸化物の探索

4.5.1 ZrCuSiAs 型化合物の探索

ZrCuSiAs 型構造には RETMnPnO (RE: 希土類, TM: 遷移金属, Pn: プニクトゲン) に代表されるように近藤効果を示す金属から半導体まで多彩な電子状態をとる物質が存在する。X=Ge に固定した、 Ce(TM)GeO (TM=Fe, Co, Ni, Cu) と TM=Fe に固定した CeFeXO (X=Al, Si, Ga, B, C) の合成と構造評価を行った。図10に Ce(TM)GeO (TM=Fe, Co, Ni, Cu) の X 線回折パターンを示す。上から $\text{CeFeGeO}\#DY1$, $\text{CeCoGeO}\#DY1$, $\text{CeNiGeO}\#DY1$, $\text{CeCuGeO}\#DY1$, $\text{Ce}_3\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{O}_2\#DY1$ の回折パターン、 CeO_2 のシミュレーション、 Ce_2O_3 のシミュレーションのパターンである。 $\text{CeCuGeO}\#DY1$ の主相は CeO_2 でそれ以外は Ce_2O_3 であった。使用する原料に CeO_2 が含まれ、

その融点が高いためであると考え、 CeO_2 を用いない合成法も試みたが、 Ce_2O_3 が主相となった。 CeFe(X)O では、 CeFeAlO\#DY1 の主相は Ce_2O_3 と Ce_2FeAl_3 をたしあわせたもので、 CeFeSiO\#DY1 の主相は Ce_2O_3 と Si をたしあわせたもので、それ以外は Ce_2O_3 であった。

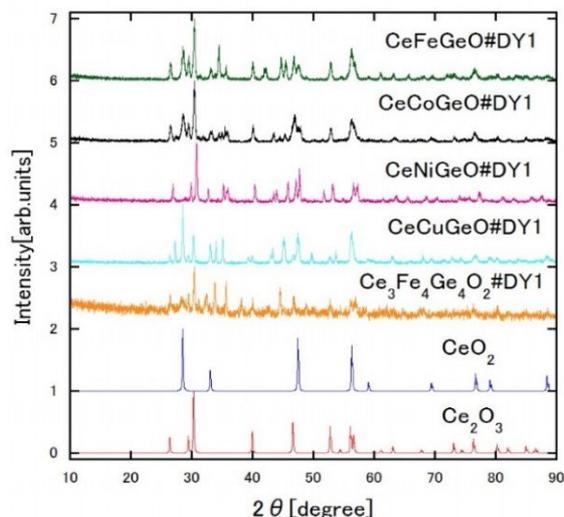


図 10 Ce(TM)GeO ($\text{TM}=\text{Fe,Co,Ni,Cu}$) の X 線回折パターン

4 - 5 - 2 $\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ 型化合物の探索

$\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ 型構造は Fe 系超伝導体の研究過程で知られた構造である。図 11 に結晶構造を示す。X には Pn が入り、TM には遷移金属が入る。正方晶系に属し、 c/a 比が大きいのが特徴である。我々は、 $\text{X}=\text{Ge}$ に固定した $\text{Ce}_2(\text{TM})_3\text{Ge}_2\text{O}_2$ ($\text{TM}=\text{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}$) と $\text{X}=\text{Sn}$ に固定した $\text{Ce}_2(\text{TM})_3\text{Sn}_2\text{O}_2$ ($\text{TM}=\text{Mn,Fe,Co,Ni,Cu}$) の合成と構造評価を行った。結果は全て主相が Ce_2O_3 だった。 $\text{Ce}_2(\text{TM})_3\text{Sn}_2\text{O}_2$ でも同様の結果だった。使用する原料に CeO_2 が含まれ、その融点が高いためであると考え、 CeO_2 を用いない合成法も試みたが、 Ce_2O_3 が主相となった。

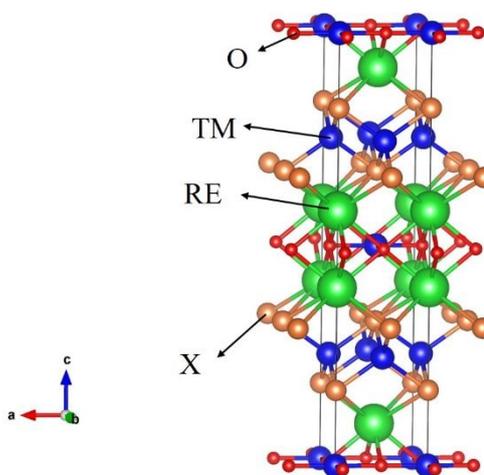


図 11 $\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ 型構造

4 - 5 - 3 Zintl 相へのキャリアドーピング

Zintl 相へのキャリアドーピングという独自の方針で開発を行った。近藤絶縁体には Ce,Sm,Yb の価数揺動状態が望まれる。例えば、Yb 系 Zintl 相は Yb^{2+} となるが、そこに電子ドーピングを施すと Yb^{2+} と Yb^{3+} の価数揺動状態を引き起こすことが可能である。具体的には、MOD 材料に適用可能な元素で構成される $\text{Yb}_9\text{Zn}_4\text{Bi}_9$ で Bi の一部を O に置換した物質を合成した。 $\text{Yb, Zn, Bi, Yb}_2\text{O}_3$ をそれぞれモル比 25/3:4:8:1/3 で秤量し、石英管に入れ真空封じをしたのち、 950°C 、24 時間電気炉にて反応させた。X 線回折パターンからは、酸素置換をしてもピーク位置は変化せず、元素置換できないことがわかった。

4 - 5 - 4 その他の物質探索

その他の物質探索として CeCuAgO と CeTiAgO を合成した。 CeCuAgO は Ce, CuO, Ag を、 CeTiAgO は Ce, Ag, Ti, TiO_2 を目的の組成比になるように秤量し、アーク溶解することで作成した。X 線回折測定の結果、 CeCuAgO は Ce_2O_3 と CeO_2 の足し合わせで説明できることがわかった。 CeTiAgO は主相が $\beta\text{-Ti}$ で Ce_2O_3 も含まれていることがわかった。以上のように新物質開発には至らなかった。

<引用文献>

- [1] J. Kitagawa, D. Kitajima, K. Shimokawa, and H. Takaki, Phys. Rev. B, vol.93, 035122, (2016).
- [2] D. J. V. Pulsipher, I. T. Martin, and E. R. Fisher, Applied Materials and Interfaces, vol.2, 1743-1753, (2010).

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 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitagawa Jiro, Sakaguchi Kohei	4. 巻 468
2. 論文標題 New room-temperature ferromagnet: B-added Pd _{0.75} Mn _{0.25} alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 115 ~ 122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2018.07.087	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 Hamamoto Shusuke, Kitagawa Jiro	4. 巻 5
2. 論文標題 Superconductivity in oxygen-added Zr ₅ Pt ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 106001 ~ 106001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1591/aad9cf	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 J. Miyahara, N. Shirakawa, Y. Setoguchi, M. Tsubota, K. Kuroiwa, and J. Kitagawa	4. 巻 31
2. 論文標題 Hill plot focusing on Ce compounds with high magnetic ordering temperatures and consequent study of Ce ₂ AuP ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Supercond. Nov. Magn.	6. 最初と最後の頁 pp.1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10948-018-4624-9	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北川 二郎、片岡 大和、石橋 耕蓉、奥田 滉太、亀田 久司、山口 大輝
2. 発表標題 光誘起近藤効果の探索
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会 九州大学 14aS-PS-50
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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