

令和元年6月11日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14104

研究課題名(和文)電子スピン注入による100%円偏光を発生する発光デバイスの開発とその発光機構の解明

研究課題名(英文) Development of device emitting pure circularly polarized light by injecting spin-polarized electrons and elucidation of its emission mechanism

研究代表者

西沢 望 (Nozomi, Nishizawa)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：80511261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スピン発光ダイオード(Spin-LED)における純円偏光発光の再現性の向上および発光メカニズムの解明を目指した。まず、スピン注入デバイスの枢要であるトンネル絶縁膜の品質向上を注力したが、Spin-LEDの再現性の大きな改善には至らなかった。次に結晶性酸化アルミニウム層と半導体LED構造間にAlAs層を挿入したHybrid型トンネルバリア(HTB)を採用したところ再現性が劇的に向上した。HTBを有するSpin-LEDにおいて安定的に純円偏光発光が見られたことから発光スペクトルの解析が進捗し、最終的には発光メカニズムとして非対称スピン緩和と非対称再吸収による仮説を立てるに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Spin-LEDはこれまでの研究により電氣的に偏光制御が可能で、外部磁場なしに純粋円偏光を発生する実用的な円偏光光源となり得ると示されてきたが、素子の安定性に問題があった。本研究の成果であるHTBにより安定的な円偏光発光が得られるようになり実用に大きく前進したと言え、半導体スピントロニクス最初の室温動作する実用デバイスになると期待される。また、学術的にも円偏光増強のメカニズムの解明が進み、円偏光が伝搬する半導体中におけるキャリアと光の非線形効果という新たな研究課題を創出したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Aiming at stable emission of pure circularly polarized light (CPL) from spin-polarized emitting diodes (Spin-LEDs) and elucidation of its emission mechanism, we have studied the formation of high-quality tunneling barrier layer for spin injection from magnetic electrodes into semiconductors. First, we improve the crystallinity of an ultra-thin oxide tunnel barrier and the interface state between oxide and semiconductor layers by optimizing the growth condition. However, the yields of pure CPL emission has not been improved. Next, hybrid tunneling barrier (HTB) which is inserted AlAs layer between a crystalline aluminum oxide layer and semiconductor-based LED structure has been adopted, enhancing the reproducibility drastically. Stable pure CPL emission from spin-LED with HTB enable us to consider CPL emission spectra systematically. As results, the hypothesis based on the asymmetric spin-relaxation and asymmetric re-absorption has been proposed as a possible mechanism.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピントロニクス スピンフォトニクス 円偏光 発光ダイオード 酸化絶縁膜 スピン注入

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

円偏光を含めた光の偏光状態を用いた応用が近年、医療分野や通信分野に於いて注目集めている。医療分野では、生体組織に円偏光を照射し、その後方散乱光の偏光状態を検出することによる癌組織の識別ができることが実験的に報告[1]され、実用化に向けて研究されている。一方、通信分野では偏光状態を量子鍵として利用した量子暗号通信や円偏光を用いた光無線通信などが提案されている[2]。いずれの応用においても円偏光光源は固体レーザーと複数のフィルタを介した光を用いること、偏光制御には偏光子の機械的操作を前提としており、空間的、技術的な制約が大きく実用には至っていない。そのため、単一素子で円偏光を生成、変調でき、かつ集積化が可能な小型デバイスが求められている。

このような応用に適した円偏光光源の候補として半導体 LED 構造上に強磁性電極を有する スピン発光ダイオード (Spin-LED) 素子が挙げられる[3]。この素子では、強磁性体のスピン偏極電子が LED 構造中で再結合することにより円偏光が得られる。円偏光発光素子は、フォトリソグラフィを用いる素子、光学活性な有機材料を用いる素子、外部円偏光による励起素子 (VCSEL) などの研究も行われているが、前者 2 つは偏光状態を同一光源で変調できないという点で、後者は外部素子が必要で集積化に難がある点が応用に適さない。Spin-LED も面発光の場合には外部磁場が必要であるとされ、長らく応用向きではないとされてきた。しかしながら、申請者は、残留磁化状態を有効活用できる端面発光型 Spin-LED 素子を採用すれば、外部磁場を印加せずに円偏光を発光可能であることに着目し、円偏光の本格的な実用化を念頭に置いて研究を行い、これまでに以下の成果を得た。

・ 室温における 100% 円偏光発光[4]

Fe/結晶性 AlO_x 層/GaAs 系 LED 構造からなる Spin-LED 素子において $J=100 \text{ A/cm}^2$ 以上であれば純粋な (100%) 円偏光発光が得られた。室温での電流注入による 100% 円偏光発光は、申請者の報告が世界初である。

・ 円偏光度および極性の電氣的変調[5, 6]

円偏光の極性は注入スピンの磁化方向に依存することに着目して、反平行に磁化した電極を同一素子に設けた偏光可変型 Spin-LED 素子を作製し、同一点光源において電氣的な円偏光の極性の切替を実証した。また、注入スピン量の電氣的な調整により連続的に円偏光度を変調することも示した。

上記のように、実用光源として必要な機能の実証が進んでいるが、100% 円偏光発光においてはその再現性と安定性が低く、実用要件に達しているとは言えない。また、系統的な発光特性の取得が困難であることも影響し円偏光の増強メカニズムの解明が進んでいないのが研究開始当初の課題であった。

[1] B. Kunnenn *et al.*, J. Biophotonics **8** (2015) 317.

[2] J. F. Sherson, *et al.*, Nature **443** 527 (2006).

[3] Y. Ohno *et al.*, Nature **402**, 790 (1999).

[4] N. Nishizawa *et al.*, PNAS **114**, 1783-1788 (2017).

[5] N. Nishizawa *et al.*, APL **104**, 111102 (2014).

[6] N. Nishizawa *et al.*, APEX **11**, 053003 (2018).

2. 研究の目的

本研究は、端面発光型スピン発光ダイオード (LT-Spin-LED) において完全偏極した円偏光の安定的発光を実現し応用に耐える円偏光光源素子を開発することを目的とした。そのために、(1) 安定的な円偏光発光の実証、(2) 円偏光発光メカニズムの解明の 2 点を克服課題とした。

3. 研究の方法

(1) 安定的な円偏光発光の実証

Spin-LED は強磁性体電極から極薄トンネル絶縁膜を介して半導体 LED 中にスピン偏極電子を注入する。これまでの素子の不安定性、低い発光歩留まり、また高電流密度領域における絶縁破壊による不可逆的な発光特性の喪失などの現象を考慮すると、極薄トンネル絶縁膜の品質向上が素子性能の向上に結びつくと考えた。

現行のスピン注入電極である Fe/結晶性酸化アルミニウム (以下 $x\text{-AlO}_x$ と記載) トンネルバリア層/GaAs ベース LED 構造 (図 1 左) の作製プロセスは以下の通りである。GaAs 系 LED ウェハを分子線エピタキシー (MBE) 装置に導入し、最初に基板温度 600 の熱処理による表面清浄化処理を行う。80 以下に冷却した後にアルミニウム極薄膜をエピタキシャル成長させる。その後、大気暴露せずに自然酸化膜形成チェンバーに移送して $x\text{-AlO}_x$ 層を 1 分子層形成する。その後にウェハを大気中に取り出し別の電子ビーム蒸着器で鉄 (Fe) 電極を形成し、熱処理によって Fe 層を結晶化する。スピン注入電極の高品質化、歩留まり向

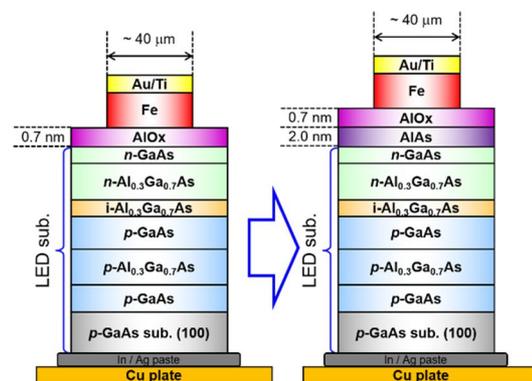


図1: (左)前半で検討した AlO_x 層を有するSpin-LED構造 (右)後半で作製したHybrid tunneling barrier (HTB)を有するSpin-LED構造

上には、好ましい GaAs の表面原子配列 (表面再構成) Al エピタキシャル層の形成条件のそれぞれを最適化する必要であると考えそれぞれの最適化を行った。続いて、より堅牢なトンネルバリアを形成するために GaAs と x-AlOx 層の間に AlAs 層を挿入した Hybrid tunneling barrier (HTB)層の形成を試みた (図 1 右) x-AlOx 層と AlAs 層の膜厚はそれぞれ 0.7 nm と 1.0 nm である。

(2) 円偏光発光メカニズムの解明

上記の HTB を有する Spin-LED の偏光発光特性を測定し、そのスペクトルを系統的に調査することにより円偏光が増強されるメカニズムの解明を試みた。電極のストライプ方向の長さとともに垂直な幅を系統的に変化させ発光特性の変化を調べた。

4. 研究成果

(1) 安定的な円偏光発光の実証

GaAs の表面再構成条件

分子線エピタキシー法を用いて n 型 GaAs 基板の最表面に 3 種類の GaAs 表面の原子配列 (As 安定化面、As 過剰面、Ga 安定化面) を形成した。に膜厚 0.70nm の x-AlOx 層を形成した。その後、Au/Ti/Fe からなる電極を形成し、素子の微分容量-電圧特性解析により各接合の AlOx/GaAs 界面の界面準位密度 (D_{it}) を見積もったところ、Spin-LED 素子の動作電圧に相当する電圧領域における界面準位密度は、As 安定化面、As 過剰面においては約 $1 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ であるのに対し、Ga 安定化面を形成した接合では $\sim 8 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 程度まで低下することが明らかとなった。

Al エピタキシャル層の形成条件

原子レベルの平坦性が良好な Al 層成長時の基板温度 (T_{sub}) は室温から 100 °C までの範囲であることが事前の研究で明確化されていたため、この基板温度範囲において得られた AlOx 層に関して層厚 (t_{AlOx}) と電気特性の相関を調べた。Al エピタキシャル層形成速度は約 1.0 nm/min に固定した。図 2 に $T_{\text{sub}} = 30^\circ\text{C}$ および 80°C で得られた Fe/AlOx/GaAs 構造の D_{it} 値に関する t_{AlOx} 依存性を示す。トンネル伝導が支配的な $t_{\text{AlOx}} \leq 1.4 \text{ nm}$ において、 $T_{\text{sub}} = 30^\circ\text{C}$ で作製した試料に関して、特に $t_{\text{AlOx}} = 1 \text{ nm}$ において、従来の AlOx 層より 2 桁程度低い $10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ 台の界面準位密度が得られた。この試料の断面 TEM 像を精密に検討した結果、AlOx 層の結晶性は下層側から 0.7nm 程度の領域は結晶性が高く、それ以上の膜厚では結晶化が不完全となることが明らかとなった (図 2 挿入図)。層厚 1 nm を越える AlOx 層を形成するには、結晶化した第一 AlOx 結晶化表面上に第二 Al エピタキシャル層を形成する。この過程において第二 Al 層の結晶性が劣化してしまうことが示唆される。以上より、LED 基板の上の最表面に Ga 安定化面を形成した後、基板温度 $T_{\text{sub}} = 30^\circ\text{C}$ において Al エピタキシャル層を一回だけ酸化して得られる $t_{\text{AlOx}} = 0.7 \text{ nm}$ の結晶性 AlOx 層をスピントネルバリアに用いることが妥当であると結論した。この最適条件において作製した AlOx 層を用いた Spin-LED において安定性の評価を行ったが、顕著な改善は見られなかった。また、膜厚がより薄い AlOx の場合には発光効率自体の低下が見られた。これは AlOx 層および Fe 層からの O および Fe の拡散によって非発光準位の増加によるものと考えられた。そこで、以下の図 3 にあるように酸化層と半導体層間に拡散防止層として AlAs を挿入することを着想した。

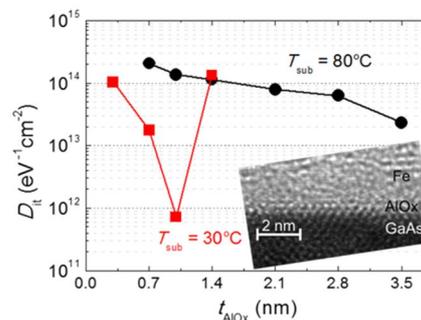


図2 界面準位密度の T_{sub} および t_{AlOx} 依存性 挿入図は $T_{\text{sub}} = 30^\circ\text{C}$ で形成した $t_{\text{AlOx}} = 1.0 \text{ nm}$ の Fe/AlOx/GaAs の断面 TEM 像

Hybrid tunneling barrier (HTB)層の形成

Spin-LED 基板上に基板温度 590°C で 2 nm の AlAs 層を形成した後に基板温度を 30°C まで冷却し、上記で得られた最適条件で層厚 0.7 nm の AlOx 層を作製した。その後に真空蒸着により Fe 電極層を形成した後に劈開により数 mm 角程度の円偏光発光ダイオード素子を作製した。

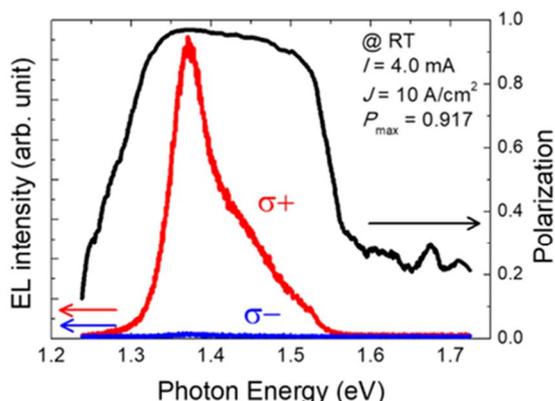


図3 HTB構造を有するSpin-LEDの発光スペクトル (赤・青) と円偏光度スペクトル (黒)

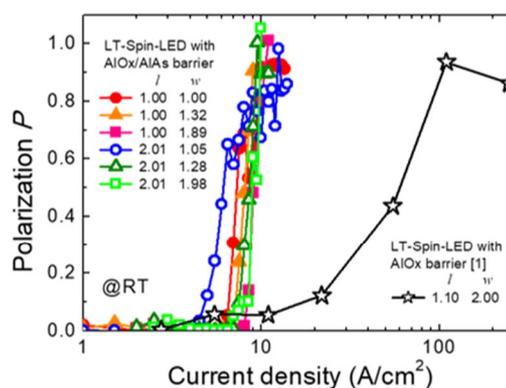


図4 HTB構造を有するSpin-LEDの円偏光度の電流密度依存性 ☆は従来の単層x-AlOx層を有するSpin-LED

図3にHTB構造を有するSpin-LEDの発光スペクトルと円偏光度スペクトルを、図4に円偏光度の電流密度依存性を示す。低電流密度領域では円偏光度が数%の発光であったが、電流密度を増加させて電流密度が $8\text{A}/\text{cm}^2$ を越えると円偏光度が急激に増大しほぼ純粋な円偏光発光が得られた。発光スペクトルは、従来素子と同様、発光ピークエネルギーは、バンドギャップよりも 100meV 小さい 1.34eV 近傍に現れる(図3)。このことは、円偏光発現のメカニズムそのものはx-AlOx層のみの従来のSpin-LED素子から変化していないことを示唆している。また、従来のSpin-LEDにおいては円偏光の増強に必要な電流密度が約 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 以上であったのに対し、HTB構造を有するSpin-LEDでは $10\text{A}/\text{cm}^2$ 以下に低減する、という驚くべき結果を得られた(図4)。発光強度も、従来型では電圧 $V=10.0\text{V}$ 、電流 $I=80\text{mA}$ において約 $650\mu\text{W}$ であったのに対し、HTB素子では $V=8.0\text{V}$ 、 $I=4\text{mA}$ において 3.1mW と大きく向上した。すなわち、発光効率も大幅に改善した。これらはAlAsを挿入したことにより非発光準位の形成が抑制され、発光に寄与するキャリアの割合が劇的に増加したためと考えられる。加えて、純粋円偏光を示すダイオードの歩留まりは67%に達した。この値は、従来の5%以下に比べて、大幅な向上であり、結果的に研究当初に掲げた目標を達成することができたと言える。図4に示すように、素子形状(長さ(L)、横幅(w))を変化させても、素子間の特性にあまりばらつきがない。このことは、素子に供給した電流が効果的に電極直下を通過して発光層に流れていること、すなわち、HTB構造は、素子横方向に対する漏れ電流を大幅に抑制できる特徴を有すると思われる。以上のように再現性と安定性が改善したことにより発光スペクトルを効率的に測定することができるようになった。発光スペクトルの詳細な解析により、円偏光増強は先にバンドギャップ以下の発光領域において生じ、次いでバンドギャップ領域の円偏光度が上昇すること、純粋円偏光の発光時に σ^+ と σ^- のピークに若干の差異が生じることなどが得られた。

(2) 円偏光発光メカニズムの解明

上記の実験結果から以下のようなメカニズムの着想を得た。図5にそのメカニズムの模式図を示す。上部のFe電極から注入されるスピンの偏極電子($P_{\text{Fe}} \sim 42\%$)が半導体中に注入され、光学選択則に従って再結合して円偏光を発する。この光学選択則のみで考えると、たとえ電子の偏極度が100%であっても円偏光度は50%が最大となる。発せられた円偏光は横方向に活性層p-GaAs中を伝播するが、 E_g 以上のエネルギーの光は再吸収され、極性に依りてスピン偏極電子を励起する。励起された電子は再び再結合して発光過程をとるが、発光寿命が数 $10\mu\text{sec}$ であるのに対してスピン寿命は~数 100psec と短いため、スピン緩和が優先的に起こる。対称的なスピン緩和の場合にはスピン偏極度は徐々に小さくなり、発光と吸収を繰り返すことで円偏光度は喪失する。しかし、スピン緩和が起こる半導体中を円偏光が伝搬している場合には、円偏光が作る“場”によってスピン緩和が非対称になるのではないかと考えた。すなわち、円偏光の作る円偏光場により少数スピンの緩和時間が相対的に短くなり、多数スピンの増加を推進する。また、少数スピンの減少により再吸収過程においても少数スピンを励起する円偏光(劣勢極性円偏光)の吸収が増加する。多数スピンの増加と劣勢極性円偏光の吸収の増加により内部のスピン偏極度および円偏光度が大きくなる方向に正帰還が成立し、最終的に端面から円偏光が飽和したほぼ100%の円偏光が生じると考えられる。電流密度の増加によって円偏光度が

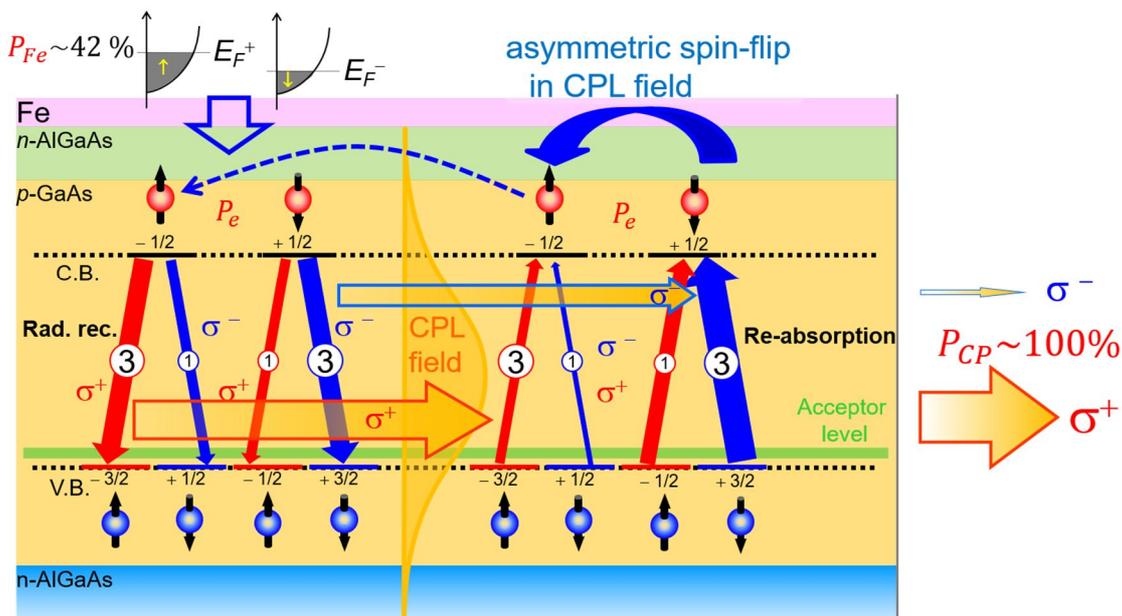


図5: 実験を基に得られた純粋円偏光発光メカニズムの模式図。Fe(スピン偏極度~42%)から注入されたスピン偏極電子は光学選択則に従って発光再結合し円偏光が発せられる。円偏光は横方向への伝搬中に再吸収され電子に変換されるが、発光寿命に対して比較的短いスピン寿命によりスピン緩和する。円偏光が作る円偏光場により非対称なスピン緩和が生じ、少数スピン(図ではダウンスピン)が減少することにより、少数スピンを励起する劣勢円偏光(図では σ^-)の吸収が促進される。結果、優勢スピン(アップスピン)の増加と劣勢円偏光度の吸収の増加という正帰還が生じて、最終的に端面から系外に発せられる円偏光の偏極度は非常に高いものになっていると考えられる。

急激に増加することは、非対称スピン緩和と非対称再吸収が効果的にはたらくための閾値があるためと考えられる。ミリ単位の素子の大きさには発光特性が依存しないこと、垂直方向の電界の効果ではなく電流密度すなわち内部のキャリア密度に依存することはこれらを示唆していると考えられる。また、 σ_+ と σ_- のピークの差異は非対称な再吸収による吸収端の差異を示しているのではないかと考えられる。現在、理論研究者と協働で円偏光場による非対称スピン緩和の妥当性の実証に取り組んでいるところである。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- [1] A. Goschew, R.C. Roca, N. Nishizawa, H. Munekata, A. Delimitis, and P. Fumagalli: Spin Injection From EuS/Co Multilayers Into GaAs Detected by Polarized Electroluminescence; IEEE Transactions on Magnetics, DOI: 10.1109/TMAG.2019.2895907 [査読有].
- [2] Ronel Christian Roca, Nozomi Nishizawa, Kazuhiro Nishibayashi, and Hiro Munekata: A lateral-type spin-photodiode based on Fe/x-AlOx/p-InGaAs junctions with a refracting-facet side window; J. Applied Physics **123**, 213903 (2018). DOI: 10.1063/1.5026511 [査読有].
- [3] Nozomi Nishizawa, Masaki Aoyama, Ronel C. Roca, Kazuhiro Nishibayashi, Hiro Munekata: Arbitrary helicity control of circularly polarized light from lateral-type spin-polarized light-emitting diodes at room temperature; Applied Physics Express **11**, 053003 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.053003 [査読有].
- [4] Ronel Christian Roca, Nozomi Nishizawa, Kazuhiro Nishibayashi and Hiro Munekata: Progress in the room temperature operation of GaAs-based lateralttype spin-PD in near-infrared wavelength region; Proceedings of SPIE **10357**, 103571C-1-9 (2017). DOI: 10.1117/12.2275577 [査読有].
- [5] Ronel Christian Roca, Nozomi Nishizawa, Kazuhiro Nishibayashi and Hiro Munekata: Investigation of helicity-dependent photocurrent at room temperature from a Fe/x-AlOx/p-GaAs Schottky junction with oblique surface illumination; Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 04CN05 1-7 (2017). DOI: 10.7567/JJAP.56.04CN05 [査読有].
- [6] Nozomi Nishizawa, Kazuhiro Nishibayashi, and Hiro Munekata: Pure circular polarization electroluminescence at room temperature with spin-polarized light-emitting diodes; Proceedings of National Academy of Science of United States of America (PNAS), **114**, 1783-1788 (2017). DOI: 10.1073/pnas.1609839114 [査読有].

〔学会発表〕(計 33 件)

- [1] (招待講演) 西沢望: 純粋円偏光発光 Spin-LED の開発と展望; 分子系の複合電子機能第 181 委員会 第 29 回研究会「スピントロニクス of 最前線」(東京大学本郷キャンパス 工学部 2 号館 245 号教室) 講演日 2018 年 3 月 27 日 .
- [2] (招待講演) 西沢望: 室温における純粋円偏光発光 LED; 第 78 回応用物理学秋季学術講演会シンポジウム「光とスピンの織りなす研究の最前線」(福岡国際会議場) 講演日 2017 年 9 月 6 日 講演番号 6p-C18-3
- [3] (Invited talk) Hiro Munekata, Masaki Aoyama, Ronel Roca, and Nozomi Nishizawa: Spin-photonic devices based on crystalline-AlOx / GaAs for emission and detection of circular polarized light; SPIE. OPTICS + PHOTONICS (San Diego Convention Center, U. S. A., August 8th – 10th, 2017), presentation given on August 10th, Abstract booklet [10357-115].
- [4] Nozomi Nishizawa, Hiro Munekata : Nearly pure circular polarization electroluminescence from spin-LED with significantly reduced current densities ; 第66回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学大岡山キャンパス) 講演日2019年3月9日、講演番号9p-PB1-79、予稿集08-079.
- [5] N. Nishizawa, and H. Munekata: Second-generation spin-LEDs having nearly pure circular polarization electroluminescence with x-AlOx/AlAs hybrid tunneling barriers; 第 23 回半導体スピ工学の基礎と応用 (PASPS-23) (東京工業大学すずかけ台キャンパス) 講演日2018年12月6日 講演番号P-18、予稿集P.92

他28件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 円偏光発光ダイオード
発明者: 西沢望、宗片比呂夫
権利者: 東京工業大学
種類: 特許
番号: 特願 2019-030657
出願年: 2019 年

国内外の別： 国内

名称：内視鏡先端装置

発明者：西沢望、宗片比呂夫、高橋一真、濱田敦志、口丸高弘

権利者：東京工業大学、自治医科大学

種類：特許

番号：特願 2019-030856

出願年：2019 年

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.munelab.first.iir.titech.ac.jp/a-list-of-publications.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：宗片 比呂夫

ローマ字氏名：Hiro Munekata

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。