

「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成23年度終了研究課題—

研究総括 佐藤 勝昭

1. 研究領域の概要

この研究領域は、文部科学省平成19年度戦略目標「新原理・新機能・新構造デバイス実現のための材料開拓とナノプロセス開発」に基づき設定された領域である。この戦略目標の趣旨は、CMOS に代表されるシリコンデバイスが、限界を迎えつつある状況下で、beyond-CMOS のパラダイムシフトをとまうような画期的な次世代デバイスを開発しようとするものである。しかし、さがけ研究が3年半という短い期間に研究経験の少ない若手の研究者が取り組む研究であるという状況を踏まえ、領域名は「次世代デバイスそのもの」ではなく、次世代デバイスを目指す「材料とプロセス」とし、環境やエネルギー消費に配慮しつつ高速・大容量かつ高度な情報処理・情報蓄積・情報伝達を可能とする新しい材料の開拓およびプロセスの開発を図る挑戦的な研究を対象とした。

募集に当たっては、具体的な材料として、高移動度ワイドギャップ半導体材料、スピントロニクス材料、高温超伝導体を含む強相関系材料、量子ドット材料、ナノカーボン材料、有機半導体材料などを例示するとともに、これらに限らず将来のデバイス化を見据えた新しい材料または構造及びプロセスの開拓に向けた独創的な研究を歓迎することを明確にした。出口となる次世代デバイスのイメージとしては、電荷輸送を制御する従来型のデバイスに加え、スピン、軌道状態、準粒子、ボルクス、光位相などのさまざまな物理量、あるいは、それらの複合体の制御・輸送・蓄積を行うデバイスをイメージした。このため、太陽電池などのエネルギーデバイスは対象から除外した。

第1期生の応募および採択結果は、研究総括の研究分野であるスピントロニクスにかたよったが、第2期生の応募に際して、広く周知させ前年度に少なかったワイドギャップを中心として応募があり、翌年の募集も含めて前記の材料分野をほぼカバーすることができた。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」領域に設けた選考委員 11 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 将来の産業化を見据えた提案であるかどうかを重視する。現行の技術水準をもってしては実用化が困難なデバイスを目指してはいるが、将来のイノベーションを見越して産業化が可能な提案であるかどうか。単なる材料・プロセスではなく、材料のどのような機能を活かして次世代デバイスの実現を目指すのかという出口イメージを明確にした提案であるか。

4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

一課題につき3名の評価者をアサインして書類審査をおこなった。評価者としては領域アドバイザー11 名に加え、専門性や利益相反の観点から時には外部評価者1名に入ってもらった。書類審査結果に基づき書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。書類選考では、評価者の平均点によらず、1つでも A 判定があるものを重視することにより、リスクがあるが挑戦的な提案を拾い上げる努力を行った。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。面接選考に当たっては、単純な合議制をとらず、最終判断を研究総括の責任で行う形をとった。ダイバーシティへの配慮も十分におこなったが、女性研究者の応募が1桁にとどまり、採択することができなかった。

内容的には、10課題中5課題までが何らかの形でワイドギャップ／窒化物に関係するもので、残る5課題は、超伝導、光線集積回路、スピントロニクス、量子通信およびそれらの融合デバイスであった。ワイドギャップ関係が多くなったのは、この分野の優れた応募が多かったためで、第二期生の応募に際して広くその分野の研究者に周知していただくようにしたためではないかと推察される。

選 考	書類選考	面接選考	採択数
対象者数	98 件	25 件	10 件

備考:

- 1) 平成 20 年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価を実施しない。
・福村知昭研究者
内閣府の「最先端・次世代研究開発支援プログラム」への採択に伴い、同プログラムの規定により平成 23 年 3 月末をもって研究を終了したため。
- 2) 平成 19 年度採択課題のうち、高橋有紀子研究者は、ライフイベントによる研究一時中断のため、今年度の評価対象とする。

5. 研究実施期間

平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

6. 領域の活動状況

1) サイトビジット

研究開始直後に所属する研究機関へ研究総括、技術参事、および事務参事が訪問(サイトビジット)し、今後の研究の進め方についてアドバイスをするとともに、上司の先生にさががけ研究遂行における研究環境の確保について説明し、ご理解と協力をいただいた。

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問(別紙3参照)

研究開始時: 10 回(高橋研究者を除く)

異動、昇任時: 5 回

最終年度訪問: 9 回(高橋研究者を除く)

その他: 2 回

2) 領域会議: 7 回

領域会議においては、アドバイザーによる特別講演を企画し、研究分野が異なっても興味を持ち活発な意見交換ができるように試みた。さらに、他領域との交流も進め、合同領域会議 1 回、他領域の研究者招待 4 回(さががけ 3 回、CREST 1 回)、他領域への研究者参加 3 回を行い、研究遂行において広く情報交換できる場をつくった。領域会議での発表の様子はビデオ撮影し、研究者にフィードバックすることによって、発表のわかりやすさ、質疑内容を自己チェックできるよう配慮した。毎回の領域会議のはじめに総括が、さががけ研究の意味、領域の概要や JST の置かれている状況などを述べ、さががけが単なるファンディングとの違うことを研究者に徹底させた。会議の最後には、総括のまとめを行い、進展のあった研究を取り上げてエンカレッジした。(別紙2参照)

3) ミニワークショップ: 6 回

領域会議では 1 発表あたり 25 分しかなく、討論の時間が十分に取れないという不満が研究者にあった。そこで、研究総括のイニシアティブで、重要な話題については、十分な時間をとって議論するミニワークショップを開催した。テーマ、発表者は、研究者からの自主的な提案によって決めた。ミニワークショップの場所は、主として JST 会議室でおこなった。研究者からの 1 時間程度の話題提供に対しアドバイザー、研究者数名と 1 時間程度の議論を行って、研究の進め方等についてのアドバイスをを行った。(別紙2参照)

4) 四半期報

研究総括の提案により、義務づけられている半期報に加え、4 半期報の提出をしてもらうようにした。これによって、総括は研究状況を常に把握し、進捗状況を見ながら必要に応じたサポートをおこなった。

5) 賞の推薦

研究総括宛にくる賞の推薦依頼にはできるだけ応じるよう努力し、総括判断で各賞に適切な研究者を選んで推薦文を書いた。

6) ホームページ

領域のホームページに情報発信のためのページ(ニュースレターのページ)を設け、広い情報発信に心がけた。また研究総括が独自に研究総括のページを設けて、活動状況の発信に努めた。

7) 終了年度サイトビジット

終了年度になる平成 22 年度になって、研究のとりまとめのための打ち合わせ、およびアドバイスのため所

属する研究機関を訪問して、個々の研究について議論を行う場をつくった。

8) 共同研究

研究の可能性を広げるため、研究総括は共同研究の推奨を行った。領域内の共同研究は今期終了する二期生に限れば、水落研究者と白石研究者(一期生)、浜屋研究者と高橋(有)研究者、浜屋研究者と町田研究者(三期生)、高橋(有)研究者と谷山研究者(一期生)、および小林研究者と村上研究者(一期生)がある。また、海外との交流(共同研究等)も盛んに行われ、ドイツ、アメリカ、スイスなど世界中の研究機関に及んでいる。

9) アウトリーチ

研究総括が研究会等で領域の紹介等を行い、広く広報活動に努めた。プレスリリース、JST ニュース、JST 動画サイト(サイエンスニュース)などの場を通じて、研究成果のアウトリーチにつとめた。

10) 知的所有権

パイドール法によって特許申請は原則として研究者の所属機関で行うべきものであるが、昨今の大学の財政状況は、維持経費不足から特許取得に十分な支援が得られないケースが多い。このため、いくつかの場合において、技術参事が間に立って、JST において特許出願するためのお手伝いをした。

11) 研究報告会(公開): 1回

成果を広く関連する大学・産業界の研究者に知ってもらうため、成果報告会を応用物理学会学術講演会(早稲田大学)のシンポジウムとして行うことを研究総括が提案し、竹中研究者が企画者として名乗りをあげ、第2期生が相談してプログラムを作成、応用物理学会に提案した。開催に当たっては、技術参事、事務参事が事前に会場を下見し、万全の準備を整えた。当日会場は終始立ち見ができる盛況となり、大きな反響を呼んだ。なお、成果報告会チラシは、研究総括が原稿の電子データを作成し Web 入稿することで経費節約につとめた。

(研究成果報告会プログラムは別紙4参照)

7. 評価の手続き

平成23年度開始早々に、各研究者の研究実施機関を訪問し、研究進捗の現状および今後の研究期間中の進め方について、討論を行い現状を把握した。一般公開である研究報告会は3月に応用物理学会のシンポジウムとして開催し、アドバイザーを含めた一般の研究者からの意見等を総合的に判断し、評価した。

非定期に行っている非公開のミニワークショップを平成23年度は4月、10月、および1月に開催し、少人数による研究状況および今後の展開についての議論を行い、評価を行った。

研究者から事前に提出された研究報告書をもとに、これまでの研究報告会、ミニワークショップ等を総合的に判断し、評価項目について、全アドバイザーに評価、およびコメントを提出してもらい、これを参考にして、最終的な評価を研究総括が行った。

(評価の流れ)

平成 23 年 4 月	最終年度の研究実施機関訪問にて、研究の進捗状況等を把握
平成 24 年 3 月	研究報告会開催
平成 24 年 3 月	アドバイザーによる個別評価
平成 24 年 3 月	研究期間終了
平成 24 年 3 月	研究報告書提出
平成 24 年 3 月	研究総括による評価

8. 評価項目

- (1) 研究計画書に記載した初期目標が達成されたか
- (2) 戦略目標に資する成果が得られたか
- (3) 研究成果に優れた点が認められるか
- (4) 今後の研究継続における課題状況
- (5) 終了後の研究に対する期待
- (6) 外部発表、特許出願、プレスリリースなど研究成果の発信状況
- (7) 受賞、招待講演、昇進など外部からの評価状況

9. 研究結果

○高橋 有紀子 研究者

「スピントロニクスデバイス用室温ハーフメタルの探索」

スピントロニクス用電極材料として、現在使われている鉄・コバルト合金に比べて理論的に高いスピン偏極率が期待されるハーフメタルの研究開発が進められています。ハーフメタルでは、フェルミ準位におけるスピン偏極率が理想的には 100%となります。ハーフメタルとしては、コバルト鉄ベースのフルホイスラー合金を中心に研究が進められており、実際低温では 500%を超える MR 比が報告されていますが、室温では 100%程度の MR 比しか得られていません。

高橋有紀子研究者は、高温で MR 比が低下する原因が、理想的な $L2_1$ 構造より規則度の劣る $B2$ 構造ができていていることにありと見て、熱力学的に $L2_1$ 構造が安定かつバンド構造から高い偏極率の期待される4元ホイスラー合金を数十種類合成し、PCAR 法によるスピン偏極度の評価を行いました。PCAR 法というのは、超伝導体と磁性常伝導体の接合を利用して偏極度を評価する手法で、高橋研究者が日本では唯一実績をもっています。しかし、PCAR 法で評価した偏極度は、TMJ デバイスを用いた偏極度に比べて低いという問題がありました。高橋研究者は、不動態酸化膜をつくって合金表面を保護し PCAR の探針で酸化膜を破って測定する方法を開発しこの問題を克服しました。

3 元系のホイスラー合金に第 4 元素を添加することにより、フェルミ準位の位置を制御して、60%を超えるような高いスピン偏極率を示す 4 元系ホイスラー合金を 20 種類以上開発することができました。CMGG[$\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})$]]においてスピン偏極度の世界最高値 74%を達成したことは、特筆に値します。さらに、69% のスピン偏極率を示す CFGG[$=\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$]を用いて MgO 基板/Cr(10nm)/Ag(100nm)/CFGG/Ag(5nm)/CFGG/Ag(5nm)/Ru(8nm)という CPP-GMR 素子をつくり、室温で、MR = 41.7%、 $\Delta RA = 9.5 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ 、10 K では MR = 129.1 %、 $\Delta RA = 26.4 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ と、いずれも CPPGMR として世界最高の値を得ることに成功しました。高橋研究者は、本領域唯一の女性研究者です。育児と研究を両立させ、上記のようなすばらしい成果が得られたことは、賞賛に値することです。昨年は本多記念賞、本年は文部科学大臣表彰を受賞しました。今後、一層の発展が期待されます。

○片山 竜二 研究者

「極性ワイドギャップ半導体フォトリックナノ構造の新規光機能」

これまで、半導体レーザの赤外線を可視光線に波長変換するための非線形光学材料として KTN, BBO など強誘電性酸化物が用いられてきましたが、片山研究者は GaN のような極性をもつワイドギャップ半導体を非線形光学材料として用いることを提案しました。極性ワイドギャップ半導体は、強誘電体と同等の非線形光学定数をもつので酸化物と同程度の波長変換能力をもち、しかも半導体なのでレーザとの一体化を図ることができるという利点があります。片山研究者は、単なる波長変換にとどまらず、量子情報処理にこの技術を使うことを目指しています。

第 2 高調波発生(SHG)や和周波発生(SFG)など非線形光学現象を発現させるためには位相整合が必要です。強誘電体では、互いに逆極性の分極をもつドメインを配列した縦型 QPM(疑似位相整合)が使われます。片山研究者は、極性半導体 GaN において縦型 QPM を実現するため、GaN 薄膜の結晶方位の表裏($\pm c$ 配向、ひいては非線形分極の符号)をエピタキシャルに制御する技術を確立しました。この技術を用いて、導波方向に沿う方向に周期的分極反転を導入することで、基本波・高調波の最低次導波モード間の位相不整合を補償し、非常に強い可視光 SHG を実現しました。GaN の周期的分極反転による QPM 実現は、数年前に米国で実験されたものの、弱い赤外 SHG にとどまっており、可視 SHG を実証したのは片山研究者が初めてで、私は高く評価します。権威ある光学の国際学会である SPIE から講演を招待されていることから国際的に評価が高いことが伺えます。片山研究者は、さらに、構造が簡単で実用化の可能性の高い GaN を用いた横型 QPM にも取り組み、そのための要素技術である高品質 TiO_2 膜形成に成功し、SHG の実証実験に取り組んでいます。まだ結果は出ていません。

プロジェクト途中での所属の異動があり、さらに、東日本大震災の影響で研究がストップするなど難しい面があった中で、よくがんばって所期の成果を出したと思います。今後、成果をきちんと論文にして刊行するなどの努力をお願いするとともに、さらなる研究の進展に期待したいと思います。

○川山 巖 研究者

「ナノ構造制御した光生成磁束量子デバイスの創製」

CMOS に代表されるシリコンデバイスは素子の微細化による発熱および動作速度向上の限界を迎えており、その解決法として超伝導を用いた単一磁束量子(SFQ)論理回路が提案されています。しかし SFQ デバイスを実用化使用とすると、室温回路との間にどのように入出力を採るかが問題になります。光信号でインター

フェースできれば、この問題は解決します。また、従来の SFQ 素子には双晶境界を用いて作製したジョセフソン接合が用いられますが、高集積のための微細化を行うと十分な超伝導電流がとれないという問題がありました。川山研究者は、光による信号の入出力と超伝導ナノブリッジを融合した「光生成磁束量子デバイス」という新規な超低消費電力かつ高速動作可能な次世代電子デバイスを提案しました。

川山研究者は、YBCO のナノブリッジを再結晶法で作製しましたが、基板結晶として MgO に代えて格子整合性に優れた LSAT を用いることで結晶性を改善し、 I_c 近傍で急峻に電圧状態に遷移する RSJ タイプの I-V 特性をもつすぐれた特性のブリッジ素子を作製することに成功しました。光入力に対する応答性を評価するため、新たにレーザーパルスのダブル照射より発生する電圧の自己相関を利用した応答時間計測のシステムを完成させ、これを用いて、ジョセフソン接合、マイクロブリッジ(幅 $5\mu\text{m}$)、ナノブリッジ(幅 200nm)の光応答を調べました。その結果、ジョセフソン接合およびマイクロブリッジにおいては、ps の高速光応答を観測することができましたが、ナノブリッジでは観測できませんでした。ナノブリッジで観測できなかったのは、熱の問題があると考えられます。また、光出力に関しては、YIG 膜の磁気光学効果を用いた検出系を作製し応答を確認しました。

微細超伝導電子デバイスに真っ正面から取り組み、特性の優れたナノブリッジの製作に成功した点は、大いに評価できます。ただ、高速光応答性をナノブリッジで実現できなかったのは残念です。今後、この研究で明らかになった問題を解決して、所期の結果をめざして研究を進められるよう期待します。

○寒川 義裕 研究者

「オンチップ光配線用窒化物基板の創製とシステム熱設計支援」

次世代デバイス材料として、飽和電子速度が大きく、熱伝導率が高く、光配線のための高輝度発光可能な材料が求められています。寒川研究者はワイドギャップ III-V 窒化物半導体がこの候補となると考え、その基板材料となる AlN 単結晶の作製に取り組みました。これまで AlN 単結晶を作製するには、窒素原料として常圧あるいは高圧(5 atm)の N_2 ガスを使っていましたが、この方法では、高速成長が困難で、かつ雑晶の混入により結晶品質が低下することが問題でした。寒川研究者は、固体窒素原料を用いることを考え、反応前後におけるギブス自由エネルギー差が負になる必要があること、および、従来の AlN 溶液成長における低温成長温度域($\sim 1000^\circ\text{C}$)以下に融点を持つことを条件として材料を探索し、窒素源として Li_3N (融点: 815°C)を用いることにしました。

次に AlN 成長が可能な条件範囲を絞るために Li_3N -Al 系平衡状態図を理論的に計算し、実験で検証することにより、異相が析出しない AlN 成長に適した条件を見いだしました。この条件下で、昇華法で作製された AlN 単結晶を種結晶として用いて、結晶成長実験を行った結果、種結晶の壁面に厚さ $\sim 5\mu\text{m}$ の厚膜が成長してしており、断面 TEM 解析により、この膜は種結晶の(1-100)壁面上にエピタキシャルに成長した AlN 単結晶であることが明らかとなりました。転位密度も従来法より低く良質な結晶でした。今後、成長装置の最適化により更なる成長速度の向上が期待でき、安価で高品質の AlN 基板を供給することが可能となると考えられ、事業化が期待できます。

カットアンドトライで、結晶成長条件を出すのではなく、理論的に作成した平衡状態図にもとづいて新しい結晶成長法を確立したことは、基礎研究をイノベーションに結びつける芽を探索するさきがけならではの研究であると評価します。

○小林 航 研究者

「サーモエレクトロニクスを指向した基礎材料の開発」

小林研究者の研究課題は、本領域の他の研究課題と異なり、熱流の人工的制御を目指すものです。彼は、はじめに熱流の整流性をもつデバイスに取り組みました。具体的には、熱伝導率の温度依存性の異なる2種類の材料を接合することで熱整流効果が得られることを予測する理論に着目し、各種酸化物の接合素子を作製しその熱伝導率を精密に計測することで、熱整流効果の検証に成功しました。さらに熱整流比が素子形状に依存することを理論計算によって示し、角錐形状の熱ダイオードにおいて実験的に検証しました。さらに、 MnV_2O_4 の構造相転移に伴う熱伝導率の跳びを利用して、わずか2Kの温度差で熱整流比が1.14になる熱ダイオードの作製に成功しました。この値は、これまでに報告された世界最高の熱整流比だということで、熱関係の教科書にも取り上げられました。今後は室温で動作する熱ダイオードの作製のために、室温近傍で熱伝導率が大きく変化する材料の開発に取り組むとのことで、このユニークな研究に注目していきたいと思っています。

もう一つ注目すべき研究は、ビスマスにおける熱ホール効果の研究です。熱ホール効果とは、磁界によって熱流を曲げることにより、流れに垂直な方向に熱勾配ができる効果です。200Kにおいて、1テスラの磁界中

で、 $S=0.24$ という従来の理論では説明できない大きな熱ホール係数を発見しました。この値は、さきがけ次世代デバイス 1 期生の理論家村上研究者とも議論しながら、その物理的起源に迫ろうとしています。

小林研究者は、プロジェクト途中での変更になった新たな所属機関の設備を積極的に活用するなど、地道な研究をコツコツと積み上げるタイプで、熱流の制御というユニークな研究において、所期の成果が得られたものと評価しています。

○須崎 友文 研究者

「ワイドギャップ酸化物における界面機能開発」

須崎研究者は、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面に生じた界面導電相の先行研究にヒントを得て、絶縁体界面をチャンネル層とした新しい超薄型トランジスタの開発を念頭において、より単純な極性材料である MgO 、 Al_2O_3 などの二元系ワイドギャップ酸化物を用いて急峻な界面構造を作製し、自発的な電子状態の再構成による界面導電相の実現を目指しました。この目的のため、不安定極性をもった (111) 配向した MgO 人工薄膜の作製に取り組みました。さまざまな基板上にレーザーアブレーション法により平坦表面を持つ $\text{MgO}(111)$ 薄膜の堆積を試み、YSZ(111)基板を用い、 $\text{NiO}(111)$ バッファ層を介することで $\text{MgO}(111)$ 薄膜の layer-by-layer 成長を実現し、原子スケールで平坦な $\text{MgO}(111)$ 面を世界ではじめて形成することに成功しました。分極の効果を利用することによってマクロスケールな界面導電相を引き出し、新しいチャンネル層を得るという狙いは実現しませんでした。が、(111) MgO の平坦な界面を得る技術は、今後の酸化物エレクトロニクスの発展に大きな波及効果をもつと考えられます。「原子スケールで表面平坦な $\text{MgO}(111)$ 薄膜の作製方法」として特許出願したことは、本研究の大きなアウトカムとして評価できます。

その後、須崎研究者は、 LAO/STO 界面の界面導電相における仕事関数の制御可能性に研究の軸足を移し、 LaAlO_3 を $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板の TiO_2 終端面上に堆積するか SrO 終端面に堆積させるかで仕事関数が大きく変化することを見いだしました。一部アドバイザからは、あくまで当初目的に沿って、粘り強く研究を続けるべきではなかったかという厳しいコメントもありますが、機能性ということでは着目されることの少ないワイドギャップ酸化物において、界面を利用して仕事関数を制御するという機能を開拓した点はある程度評価できると思います。

○竹中 充 研究者

「光配線 LSI 実現に向けた Ge ナノ光電子集積回路の開発」

竹中研究者は、 Si 基板上に高い移動度をもつ Ge をチャンネル材料とした高性能 MOS トランジスタと Ge フォトディテクタをモノリシックに集積化することで、ポストスケーリング時代においても高性能化を可能とする光配線 Ge LSI の実現を目指して研究を進めました。

これまで Ge の n 型 MOS トランジスタは性能が悪く、そのため Ge で CMOS は作れないと考えられていましたが、その原因は、ドーピングによる損傷を通じたリークと界面の不活性化がむずかしいということにありました。竹中研究者は、高温熱酸化で形成した GeO_2 によって Ge MOS 界面を不活性化するとともに、従来のイオン注入法ではなく気相拡散法で形成したソース/ドレイン接合を用いたトランジスタを作製することによって、これらの課題を解決し、世界最高の 5 桁以上のオン・オフ比をもち Si を上回る実効移動度を示す高性能 Ge n 型 MOS トランジスタを実現することに世界で初めて実証することに成功しました。これは高性能 Ge CMOS の実現に道を開くもので、その功績は大です。

一方、 Ge のフォトディテクタについては、これまで暗電流が大きいことが問題で、実用化を阻んでいました。竹中研究者は、気相ドーピングによって接合リーク電流を従来のイオン注入法と比較して 2 桁程度抑制しました。また、熱酸化 GeO_2 を用いて Ge 表面を不活性化することで、 Ge フォトディテクタの暗電流を 1 nA 以下に抑制することができることを世界で初めて示しました。

竹中研究者は、さらに、酸化濃縮を用いて高品位 Ge 膜を Si 基板上に集積する技術の確立にも成功しましたので、光配線 Ge LSI を実現するすべての要素技術を確立したといえます。この研究成果は、材料とデバイスプロセスの革新によって次世代デバイスをめざすという本領域本来の目標に極めて近いもので、研究室レベルとはいえ、世界最高性能の Ge 光電子集積回路の基盤を確立したことを高く評価します。昨今、Nature, Science を飾る理学的基礎研究が脚光をあびる傾向にありますが、竹中研究者のような地道な工学的研究に、もっと光を当てるべきではないでしょうか。なお、2 期生成果報告会を応用物理学会のシンポジウムの中で行うに当たって、彼は申請者となって大変な努力をしてくれました。

○中岡 俊裕 研究者

「量子ドットを用いた単電荷・スピン・光機能融合デバイス」

中岡研究者は、ポストスケーリング時代において重要な ①超低消費電力のための「単電子制御技術」、②超高速信号処理、伝送が可能な「光と電子の融合技術」、③新原理動作を実現するための「スピン自由度の制御技術」という3つの機能を1つの素子において融合することにより、単電子素子、光通信技術、スピントロニクスといった異分野の架け橋となる、デバイスプラットフォームを提供するという大きな目標を掲げて研究に取り組みました。

このための材料として、自己形成量子ドット(基板半導体と格子定数の異なる半導体を気相成長するとき自己組織的に形成される nm サイズの直径をもつドット)に着目しました。中岡研究者は、従来の自己形成量子ドットで困難であった単電子輸送特性と光学特性を両立のために、単電子伝導と発光制御を両立させる横型素子、および単一光子発生と電子制御を両立させる縦型素子の2種類の素子を作製し、単電子特性と光学特性の両立を検証しました。

まず、横型素子においては、微小金属拡散技術によって電極とドットの間トンネル接合をつくることで電流注入発光に十分な電流密度が得られ、良好な発光特性を示す単電子トンネル伝導素子の製作に成功しました。一方、縦型素子においては、単一光子発生を確認するとともに、サイドゲートにより発光波長が制御できることを確認しました。単一光子発生と電子制御の両立を実現した画期的な成果です。

サイドゲート制御型量子ドット単一光子素子は「離れた2素子間の量子もつれ」生成素子に応用できます。量子情報通信の中継器には2素子間の2光子間量子干渉を使うのですが、これまで干渉を実現する上で波長を一致させることが困難であったのが、今回開発した波長可変素子によってこれが達成できるようになり、長距離量子情報通信に道を開きました。現時点では、当初めざしたスピンの直接的な制御には至っていませんが、その糸口となるスピン分裂現象を観測しているので、近い将来、所期の3機能融合を達成できるものと期待しています。

プロジェクト途中で研究機関を移動するという困難な状況を克服して、所期の目標をほぼ達成したのは驚くべきことです。この業績が評価され平成24年度文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞しました。

○浜屋 宏平 研究者

「Si系半導体ナノ構造を基礎とした単一電子スピントランジスタの開発」

浜屋研究者は、シリコンスピントロニクス技術の開拓による次世代の超低消費電力量子スピン伝導素子の開発をめざし、シリコンをベースとした素子構造における革新的なスピン注入・検出技術の研究に取り組みました。当初、彼は、Siへのスピン注入を早期に達成し、量子ドット技術との融合までを研究計画に記載していましたが、この分野の急速な進展を考慮して、単なるスピン注入の実証例に留まらずデバイス応用を意識した包括的なスピン流物理の研究に掘り下げた研究を行いました。私は、この方針転換は適切で極めて時宜を得たものだとは評価します。おそらく、領域会議・ミニワークショップなどでの熱い議論が彼をつき動かしたと思っています。

浜屋研究者は、大きく見て4つの仕事をしました。それらは、①世界唯一のショットキートンネル型スピン注入技術の確立、②デバイス構造におけるスピン検出感度の重要性の確認とその理解、③室温スピン注入信号の電氣的検出、④スピン蓄積信号の電界制御です。

これまでの世界で行われた強磁性電極からシリコンへのスピン注入は、縮退した金属伝導性のシリコンにおいてのみ観測されていました。これでは、ゲートによる制御など「半導体動作」が期待できません。彼は、あくまで低ドーピングの半導体シリコンにこだわり、世界で唯一のショットキー接合を使ったスピン注入に取り組みました。このためには、①強磁性体/Si界面が原子層レベルで高品質であること、②ヘテロ界面付近のみに δ 関数的に高濃度ドーピングを施し、チャネルは半導体であることの2点が必要です。この2点はSi(111)面を使いSbの δ ドーピングとSi(111)低温エピタキシャル層の形成によって実現することができました。このショットキー接合電極をもちいて3端子素子を作り、室温で明瞭なHanle効果(磁界印加で半導体中のスピン偏極状態が緩和する現象)を見いだしました。また、MOSFET構造をつくり、スピン蓄積量がゲート電極に加える電圧によって制御できることも確認しました。これらは、半導体グレードのシリコンでスピン蓄積効果を観測した世界初のデータです。国際的にも高く評価されることは、Appl. Phys. Lett.誌のResearch Highlightに選出されたことから伺えます。彼の研究業績は、平成23年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞、船井情報科学奨励賞、安藤博記念学術奨励賞をはじめ、各種学会の論文賞等を得ています。

本研究の成果は、スピントロニクスの永年の夢であるスピントランジスタの実現に向けた大きな一歩であり、今後のデバイス応用への発展が期待できるという点で、特に高く評価されます。

○水落 憲和 研究者

「ワイドギャップ半導体中の単一常磁性発光中心による量子情報素子」

水落研究者は、量子暗号通信や量子コンピューティングのための、室温で動作する単一光子発生素子、量子レジスタ、量子中継器などの素子の実現を目指し、ダイヤモンド等のワイドギャップ半導体を光源や中継器に使う研究に取り組みました。とくに固体では実現されていない室温における単一光子発生の電氣的な制御や固体での最高量子ビット数の実現等挑戦的な目標を掲げました。

これまでの量子情報通信技術では、単一光子源として量子ドットや有機分子を用いており、極低温に冷却する必要があります。ダイヤモンドには窒素と炭素空孔の複合欠陥である NV 中心と呼ばれる発光中心が含まれます。この束縛エネルギーは室温の熱エネルギーより十分大きいので、冷却の必要が無く、室温で単一光子源として動作します。しかし、これまでの研究では、励起にレーザ光を用いるため実用化が困難で、電流注入で動作する素子が望まれていました。水落研究者は、産総研の山崎氏のグループが作成したダイヤモンド LED(高品位の人工ダイヤモンド薄膜を、p型およびn型の人工ダイヤモンドで挟んだ pin 接合 LED)において、電氣的に NV 中心を発光させることに成功し、相関法によって単一光子源として動作することを検証し、室温における単一光子発生の電氣的な制御に世界で初めて成功しました。これは、量子情報通信実現を加速すると期待される大きな成果です。海外の著名誌に掲載され、プレスレクも行われました。本研究成果をもとに、さらなる多量子ビット化へと発展し、さまざまな応用展開が期待できます。水落研究者は、このほか、ダイヤモンド中の単一スピン多量子ビット系における量子情報処理研究や、NTT 研究所の仙場研究員との共同で行ったダイヤモンド・超伝導量子ビットハイブリッド系の量子状態制御の研究などにも取り組み大きな成果を得ました。

このように水落研究者の研究結果は、量子情報通信、量子情報処理を大きく前進させるものであり、特に優れた成果であると高く評価します。

10. 評価者

研究総括 佐藤勝昭 東京農工大学 名誉教授

領域アドバイザー氏名(五十音順、カッコ内は選考時点のもの)

栗野 祐二 慶応義塾大学 理工学部 電子工学科 教授

((株)富士通研究所ナノテクノロジー研究センター 主席研究員)

岡本 博 東京大学 新領域創成科学研究科 教授

小田 俊理 東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス研究センター 教授

工藤 一浩 千葉大学 大学院工学研究科 教授

五明 明子 日本電気(株)人事部 キャリアアドバイザー

小森 和弘 産業技術総合研究所・つくば中央第二事業所 光技術研究部門 副研究部門長

高梨 弘毅 東北大学 金属材料研究所 教授

谷垣 勝己 東北大学 大学院理学研究科 教授

名西 愼之 立命館大学 理工学部 電子光情報工学科 教授

波多野 睦子 東京工業大学 大学院理工学研究科 教授

((株)日立製作所中央研究所 主管研究員)

藤巻 朗 名古屋大学 大学院工学研究科 教授

外部評価者(所属・役職は選考時点のもの)

鈴木 義茂 大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授

(参考)

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	3	68	71
口 頭	161(19)	110(28)	271
その他	6	0	6
合 計	170	178	348

※平成24年3月現在 (高橋有紀子研究者を含む)

※口頭発表数のうち招待講演数を()で示す。

(2) 特許出願件数

国 内	国 際	計
13	1	14

※平成24年3月現在（高橋有紀子研究者を含む）

(3) 受賞等

・高橋有紀子

第32回本多記念研究奨励賞（平成23年5月13日）

平成24年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞（平成24年4月内定）

・竹中充

第3回応用物理学会シリコンテクノロジー分科会論文賞（平成24年3月17日）

・中岡俊裕

平成24年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞（平成24年4月内定）

・浜屋宏平

第8回 船井情報科学奨励賞 [(財)船井情報科学振興財団]（平成21年4月18日）

第23回 安藤博記念学術奨励賞（平成22年6月25日）

平成22年度日本磁気学会論文賞（平成22年9月5日）

第5回 日本物理学会若手奨励賞（平成23年3月25日）

平成23年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞（平成23年4月12日）

・水落憲和

電子スピンサイエンス学会奨励賞を受賞（平成21年11月11日）

日本物理学会若手奨励賞（領域4）（平成22年3月20日）

第23回丸文研究奨励賞（平成24年3月28日）

(4) 異動／昇任

異動日	研究者	前所属	前役職	異動後所属	異動後役職
2009 年 4 月 1 日	片山竜二	東京大学大学院 新領域創成科学研究科	助教	東北大学 金属材料研究所	准教授
2009 年 10 月 1 日	福村知昭	東北大学 金属材料研究所	講師	東北大学 金属材料研究所	准教授
2010 年 1 月 16 日	浜屋宏平	九州大学大学院 システム情報科学研究院	助教	九州大学大学院システ ム情報科学研究院	准教授
2010 年 4 月 1 日	水落憲和	筑波大学大学院 図書館情報メディア研究科	講師	筑波大学数理物質科学 研究科	講師
2010 年 4 月 1 日	中岡俊裕	東京大学生産技術研究所	特任 准教授	上智大学理工学部機能 創造理工学科	准教授
2010 年 4 月 1 日	高橋有紀子	物質材料研究機構 磁性材料センター	主任 研究員	物質材料研究機構 磁性材料センター	主幹 研究員
2010 年 9 月 1 日	小林航	早稲田大学高等研究所	助教	筑波大学大学院数理 物質科学研究科	助教
2010 年 12 月 1 日	水落憲和	筑波大学 数理物質科学研究科	講師	大阪大学大学院基礎工 学研究科物質創成専攻	准教授

(5) 招待講演

国際 28件（高橋有紀子研究者を含む）

国内 19件（高橋有紀子研究者を含む）

別紙

「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」領域 終了評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成24年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
高橋 有紀子 (兼任)	スピントロニクスデバイス用室温ハーフメタルの探索 (物質・材料研究機構磁性材料センター)	物質・材料研究機構磁性材料センター 主幹研究員 (同上 主任研究員)	39
片山 竜二 (兼任)	極性ワイドギャップ半導体フォトリソナノ構造の新規光機能 (東北大学金属材料研究所)	東北大学金属材料研究所 准教授 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 助教)	47
川山 巖 (兼任)	ナノ構造制御した光生成磁束量子デバイスの創製 (大阪大学レーザーエネルギー学研究センター)	大阪大学レーザーエネルギー学研究センター 助教 (同上)	40
寒川 義裕 (兼任)	オンチップ光配線用窒化物基板の創製とシステム熱設計支援 (九州大学応用力学研究所)	九州大学応用力学研究所 准教授 (同上)	40
小林 航 (兼任)	サーモエレクトロニクスを指向した基礎材料の開発 (筑波大学大学院数理物質科学研究科)	筑波大学大学院数理物質科学研究科 助教 (早稲田大学高等研究所 助教)	33
須崎 友文 (兼任)	ワイドギャップ酸化物における界面機能開発 (東京工業大学応用セラミック研究所)	東京工業大学応用セラミック研究所 准教授 (同上)	40
竹中 充 (兼任)	光配線LSI実現に向けたGeナノ光電子集積回路の開発 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 准教授 (同上)	51
中岡 俊裕 (兼任)	量子ドットを用いた単電子・スピン・光機能融合デバイス (上智大学理工学部)	上智大学理工学部 准教授 (東京大学生産技術研究所 特任准教授)	39
浜屋 宏平 (兼任)	Si系半導体ナノ構造を基礎とした単一電子スピントランジスタの開発 (九州大学大学院システム情報科学研究院)	九州大学大学院システム情報科学研究院 准教授 (同上 助教)	45
水落 憲和 (兼任)	ワイドギャップ半導体中の単一常磁性発光中心による量子情報素子 (大阪大学大学院基礎工学研究科)	大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授 (筑波大学大学院図書館情報メディア研究科 講師)	46

領域会議

	日程	会場	特別講演	他領域との交流
第1回	2008年 1月13日～14日	IPC 生産性国際交流 センター	(なし)	(なし)
第2回	2008年 6月 5日～ 6日	淡路夢舞台国際会議場	名西 AD	(なし)
第3回	2008年 10月30日～31日	浅草セントラルホテル	谷垣 AD	さががけ「ナノ製造技術の探索と展開」研究領域と合同開催
第4回	2009年 4月23日～24日	KKR仙台	高梨 AD	(なし)
第5回	2009年 11月26日～28日	ホテルグランド東雲	工藤 AD	さががけ「物質と光作用」研究領域から研究者参加
第6回	2010年 4月16日～18日	チサンホテル博多	小田 AD	さががけ「界面の構造と制御」研究領域から研究者参加
第7回	2011年 1月11日～13日	チサンホテル新大阪	藤巻 AD	さががけ「光の創成・操作と展開」および「界面の構造と制御」研究領域から研究者参加
第8回	2011年 6月1日～2日	ホテル日航千歳	栗野AD	(なし)
第9回	2011年10月31日 ～11月2日	ビジネスホテル大御門	(なし)	CREST「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」から研究者参加

ミニワークショップ

	日程	場所	話題提供者	テーマ
第1回	2009年 2月26日	JST3番町ビル会議室	塚本、山口	(定めていない)
第2回	2009年 7月 7日	東北大学金属材料研究所 4号館会議室	葛西、齊藤	確率共鳴と スピントロニクス
第3回	2010年 2月24日	JST3番町ビル会議室	浜屋、福村	磁性
第4回	2010年 5月12日	JST3番町ビル会議室	白石、野田、町田	ナノカーボン
第5回	2010年12月 9日	JST3番町ビル会議室	村上、小林、海住	熱
第6回	2011年 4月11日	JST3番町ビル会議室	須崎、東脇、片山	ワイドギャップ
第7回	2011年10月14日	JST上野事務所 8階会議室	水落、中岡	量子通信
第8回	2012年 1月23日	JST五番町ビル4階会議室	西永、野口、中野	有機

研究実施場所訪問

研究開始直後

日程	訪問研究者	訪問先
2007 年 10 月 10 日	高橋	物質材料研究機構
2008 年 9 月 30 日	片山	東大(本郷)
2008 年 10 月 7 日	中岡	東大(生研)
2008 年 10 月 7 日	須崎	東工大(すずかけ台)
2008 年 10 月 10 日	竹中	東大(本郷)
2008 年 10 月 14 日	川山	阪大
2008 年 10 月 24 日	福村	東北大
2008 年 10 月 27 日	寒川	九大(春日)
2008 年 10 月 27 日	浜屋	九大(伊都)
2008 年 11 月 6 日	小林	早稲田大
2009 年 2 月 17 日	水落	筑波大

異動、昇任時

日程	訪問研究者	訪問先
2009 年 4 月 22 日	片山	東北大
2010 年 5 月 20 日	中岡	上智大
2010 年 5 月 27 日	水落	阪大
2010 年 7 月 5 日	福村	東大(本郷)
2010 年 9 月 22 日	小林	筑波大

最終年度

日程	訪問研究者	訪問先
2010 年 6 月 7 日	高橋	物質材料研究機構
2011 年 4 月 28 日	須崎	東工大(すずかけ台)
2011 年 5 月 9 日	竹中	東大(本郷)
2011 年 5 月 9 日	小林	筑波大
2011 年 5 月 11 日	中岡	上智大
2011 年 5 月 23 日	寒川	九大
2011 年 5 月 23 日	浜屋	九大
2011 年 5 月 24 日	水落	阪大
2011 年 5 月 24 日	川山	阪大

注) 福村研究者は次世代最先端プログラムに採択され、さきがけをぬけた。

その他(技術参事による研究状況調査)

日程	訪問研究者	訪問先
2010 年 12 月 27 日	片山	東北大
2011 年 2 月 9 日	小林	筑波大

研究成果報告会プログラム

2012年3月15日
早稲田大学早稲田キャンパス

開始時刻と講演時間	講演者	演題
9:00 (5分)	佐藤勝昭	基礎研究が拓くポストスケーリング
9:05 (30分)	竹中充	光配線LSI実現に向けたGeナノ光電子集積回路の開発
9:35 (30分)	中岡俊裕	量子ドットを用いた単電荷・スピン・光機能融合デバイス
10:05 (30分)	水落憲和	ワイドギャップ半導体中の単一常磁性発光中心による量子情報素子
10:35 (30分)	川山巖	ナノ構造制御した光生成磁束量子デバイスの創製
11:05 (40分)	横山直樹	最先端研究開発支援プロジェクト「グリーンナノエレクトロニクスのコア技術開発」
13:00 (40分)	名西愷之	窒化物半導体新領域開拓に向けての材料技術最近の展開
13:40 (30分)	片山竜二	極性ワイドギャップ半導体フォトリックナノ構造の新規光機能
14:10 (30分)	寒川義裕	オンチップ光配線用窒化物基板の創製とシステム熱設計支援
14:40 (30分)	須崎友文	ワイドギャップ酸化物における界面機能開発
15:25 (40分)	湯浅新治	Magnetoresistance and spin-transfer torque in magnetic tunnel junction
16:05 (30分)	浜屋宏平	Si系半導体ナノ構造を基礎として単一電子スピントランジスタの開発
16:35 (30分)	福村知昭	ワイドギャップ強磁性半導体デバイス
17:05 (30分)	小林航	サーモエレクトロニクスを指向した基礎材料の開発
17:35 (10分)	小田俊理	クロージングトーク

研 究 報 告 書

「スピントロニクスデバイス用室温ハーフメタルの探索」

研究期間：平成19年10月～平成23年6月

研究者：高橋 有紀子

1. 研究のねらい

本研究は、微細化による限界を目前にした半導体デバイスに代わると期待されているスピントロニクスデバイスの実現に必要とされる、キュリー点が室温以上のハーフメタルの探索を行い、それを用いて高特性の磁気抵抗素子を開発することを目的とする。

スピントロニクスは電子の電荷に加えスピンをも積極的に利用しようとする技術で、主に電荷のみを利用してきたエレクトロニクスに代わる次世代のデバイス技術として注目されている。中でも、磁気ストレージの中核をなしているハードディスクドライブ(HDD)の再生ヘッドとして用いられているトンネル型磁気抵抗(TMR)素子や巨大磁気抵抗(GMR)素子の高性能化はユビキタス社会に不可欠な高密度大容量データストレージを可能とする基幹技術として注目されている。また、高速・低消費電力のプログラマブルロジックメモリとして期待されるスピン FET(spin filed effect transistor)の開発は、微細化の限界に到達しつつある半導体デバイスの代替技術として注目されている。これらのスピントロニクスデバイスには、室温でハーフメタルを示す材料が必須である。

室温でハーフメタルを示す材料の1つにCo基ホイスラー合金が挙げられる。それは、理論的にハーフメタル性(フェルミレベルでのスピン偏極率が 100 %)が予言されている[1]こと、およびキュリー点が室温以上であり応用上有利であるためである。しかし、Co基ホイスラー合金を用いたTMR素子では、低温では 500 %を超える高い値が報告されているものの実用的に重要である室温では 100 %以下の低い値にとどまっていた[2]。MR比の大きな温度依存性の原因の1つに、フェルミレベル(E_F)がダウンスピンの価電子帯または伝導帯の近くに存在するため、構造の不規則化による状態密度の変化の影響を受けやすいということが挙げられる。Co基ホイスラー合金は X_2YZ で表され、 $L2_1$ 規則構造ではハーフメタルが予測されるが、X原子とY原子の置換(DO_3 型の不規則)、Y原子とZ原子の置換(B2 型の不規則)あるいはX、Y、Zのすべての原子の置換(A2 型の不規則)による不規則化によりハーフメタル性が失われることが明らかになっている[3]。合金状態図によると、Co基ホイスラー合金の $L2_1/B2$ の規則・不規則変態点が低く、 $L2_1$ 構造への規則化傾向が弱い。そのために完全な $L2_1$ 規則構造を得ることは難しく、 DO_3 、B2 やA2といった不規則構造が実現する。このようなCo基ホイスラー合金において、高いスピン偏極率を実現するには2つの方法があり、完全な $L2_1$ 構造を実現する、あるいは不規則状態のもとでも高いスピン偏極率を実現する方法を探索する、である。本研究では、工業的な応用を念頭に後者の方法を選択した。まず、理論的にハーフメタルが予測されているCo基ホイスラー合金を選択し、それに第4元素を添加することにより E_F を制御し不規則構造でも高いスピン偏極率を示す材料の探索を行った。さらに、探索した材料を磁気抵抗素子などのデバイスの応用し高スピン偏極率に起因する高特性を示すことで、材料の有効性を示す事を目的とした。

参考文献

- [1] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
- [2] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192508 (2006)
- [3] Y. Miura, M. Shirai, and K. Nagao, *J. Appl. Phys.*, **95**, 7225, (2004).

2. 研究成果

本研究では、Co基ホイスラー合金に第4元素を添加することによる E_F の制御により高いス

ピン偏極率を持つ材料を開発し、実デバイスにその材料を応用することにより材料の有効性を示すことが目的である。以下に、①高スピン偏極率材料の探索、②探索材料のスピン트로ニクスデバイスへの応用、という2つの項目に分けて成果を報告する。

① 高スピン偏極率材料の探索

はじめに

本研究では材料探索が目的なので、簡便かつ迅速にスピン偏極率を測定する必要がある。そのために、探索材料をバルクで作製し、点接触アンドレーフ反射(PCAR)法[1]により材料のスピン偏極率を評価した。PCAR法で評価するスピン偏極率は伝導電子のそれであり、状態密度から予測されるスピン偏極率とは必ずしも一致しない。PCAR法では、超伝導体と常伝導体の点接触を作製し、そのコンダクタンス曲線を測定する。このときに、スピン偏極率が大きければアンドレーフ反射が抑制されるために、コンダクタンスが減少する。すなわち、スピン偏極率の大きな材料ほど、超伝導ギャップ中のコンダクタンスが小さいということになる。測定したコンダクタンス曲線は拡張 BTK モデル[2]でフィッティングしスピン偏極率を見積もった。注意したいのは、測定が超伝導転移点以下で行われるので、得られたスピン偏極率は低温の値になる。本研究の場合、超伝導材料として Nb を用い、測定温度は 4.2 K である。

3 元素ホイスラー合金と第 4 元素の組み合わせは非常に多く、そのすべてを実験で試すことは不可能であるし時間の無駄である。材料の選択は、次のような指針に従って行った。まず理論的にハーフメタルが示されているホイスラー合金を選択する。しかし実際には、ホイスラー合金の $L2_1$ 構造への規則化傾向は弱いので、必ず不規則状態が発生する。そのためにスピン偏極率は 100% よりもかなり小さい値となる。選択したホイスラー合金の状態密度曲線(DOS)より、不規則状態でもスピン偏極率の低下を抑えるように E_F や DOS を制御できるような第 4 元素を選択する。さらに、4 元素ホイスラー合金の熱力学的な相安定性とキュリー点が室温よりも十分に高いことを確認して、合金作製とスピン偏極率測定を行った。このような指針に基づいて材料探索を行った結果、60% を超えるような高いスピン偏極率を示す 4 元素ホイスラー合金を 20 種類以上開発した。3 元素のホイスラー合金のスピン偏極率が 55~60% であるので、第 4 元素を添加することによる E_F の制御により高スピン偏極率を実現したと言える。また、70% を超える極めて高いスピン偏極率を持つ材料も 3 種類見いだしている。70% を超えるスピン偏極率は、ホイスラー合金の中では世界で最高の値である。ここでは、74% の高いスピン偏極率を実現した $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})$ について報告する。

Co_2MnGe の Ga 添加による高スピン偏極率の実現

Co_2MnGe は理論的にハーフメタルが示され、キュリー点も 905 K と高くスピン트로ニクスデバイス材料として有望である。しかし、PCAR 法で評価したスピン偏極率は 59% であった。ハーフメタルの理論予測に対して非常にスピン偏極率が低いのは、不規則構造の影響のためと考えられる。一方で Co_2MnGa は理論的にはハーフメタルではないが、 E_F 付近にアップスピン電子の大きな状態の山がある。そこで、Ge と価電子数が 1 つ違う Ga で Ge を置換することにより、 Co_2MnGe のフェルミレベル付近のアップスピン電子の状態を増やすことにより高いスピン偏極率の実現を試みた。

$\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)$ のサンプルはアーク溶解により作製し、相平衡状態を得るために He 雰囲気中 673 K、168 時間の熱処理を行った。X 線回折法(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析により、すべての合金において $L2_1$ 構造に規則化している。 $L2_1$ 規則度は Ga 量の増加とともに低下するものの、 $\text{DO}_{3/2}$ 型の不規則も低下する。また示差熱分析の結果、Ga の添加量 x が 0.25 以下では $L2_1/B2$ の規則・不規則変態に対応する吸熱ピークが観測されないことから、

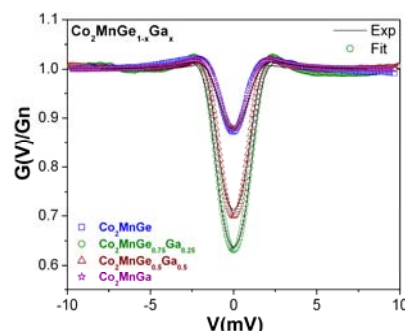


図 1 Co_2MnGe 、 Co_2MnGa 、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})$ のコンダクタンス曲線

L2₁構造への規則化傾向が非常に強い金属間化合物であることがわかる。図 1 に Co₂Mn(Ge_{1-x}Ga_x)合金のコンダクタンス曲線を示す。Co₂MnGeとCo₂MnGaでは、コンダクタンス曲線の最小値が約 0.85 であるのに対しCo₂Mn(Ge_{0.75}Ga_{0.25})では約 0.70 と非常に小さくなっており、Co₂Mn(Ge_{0.75}Ga_{0.25})が本質的に高いスピン偏極率を持つことがわかる。拡張BTKモデルでフィッティングを行った結果、スピン偏極率は 74%と見積もられた。詳細な構造解析や理論計算の結果、高いスピン偏極率は Ga添加によるDO₃型の不規則(CoとMnの間の不規則)が減少したためと考えられる。

表面酸化の影響

高スピン偏極率材料の探索では数多くの材料のスピン偏極率を迅速に測定する必要があることから、バルクでの検討を行った。しかし、バルク試料は一度大気に晒すために表面が必ず酸化される。ホイスラー合金は酸化しやすいMnなどの元素を含むため、実際のスピン偏極率を評価するには表面酸化を避ける必要がある。そのために、酸化防止層のAlをキャップしたホイスラー薄膜を作製し、PCAR法によりスピン偏極率を評価した。サンプルを大気暴露した後Alの表面が酸化され不動態であるアルミナを形成するので、大気暴露によりホイスラー合金薄膜表面が酸化することはない。なお、Al層の厚さは 0.7 nmと非常に薄く、Nbの超伝導針を接触させたときにAlの酸化層は針により破壊されている。酸化防止層をもうけることによりスピン偏極率はバルク試料で測定したものよりも 1 割程度高い値になる。例えば Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})では、バルク試料のスピン偏極率は 69 %であるが、酸化防止層をもうけた薄膜試料では 75%である。なお、表面酸化層を設けてもバルクで測定したスピン偏極率の大小関係は維持されている。すなわち、材料探索では作製が比較的容易なバルクを使った検討で十分であり、高スピン偏極率を示す材料について薄膜を用いた詳細な検討を行えばよい。

② 探索材料のスピン트로ニクスデバイスへの応用

はじめに

材料探索の結果、いくつかの材料については 70%を超える高いスピン偏極率を示すことが明らかになった。これらの材料の有用性を示すために、本研究では電流垂直型の巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子を作成しその磁気抵抗(MR)比を評価した。CPP-GMRのMRはバルクと界面のスピン非対称性に依存するので、高スピン偏極率材料を使うことは高MRを得るために有効な方法である。またCPP-GMRの特性は伝導電子のスピン偏極率によるので、PCAR法で評価したスピン偏極率とよい対応を示すはずである。ここでは、材料探索によって見いだした高スピン偏極率材料である Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})と Co₂Mn(Ga_{0.5}Sn_{0.5})を用いた CPP-GMR素子の特性について報告する。

Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})を用いたCPP-GMR素子

Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})(以下CFGG)はバルクのスピン偏極率は 69%と高い値を示す。表面の酸化を抑えるためにCFGG薄膜の表面を 0.7 nmのAlで保護した薄膜では 75%のスピン偏極率である。CPP-GMR素子の膜構成は、MgO基板/Cr(10nm)/Ag(100nm)/CFGG/Ag(5nm)/CFGG/Ag(5nm)/Ru(8nm)であり、括弧の中の数字は膜厚である。下地のAgを 100nm

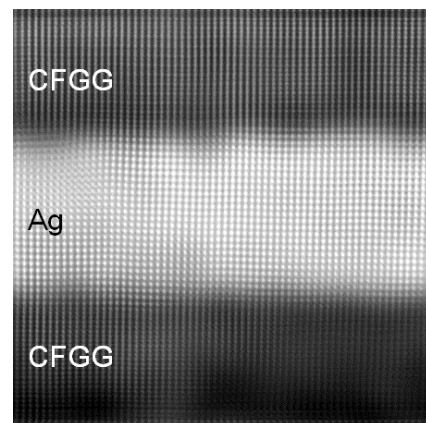


図 2 CFGG 膜厚 12 nm の CPP-GMR 素子の HAADF 像。

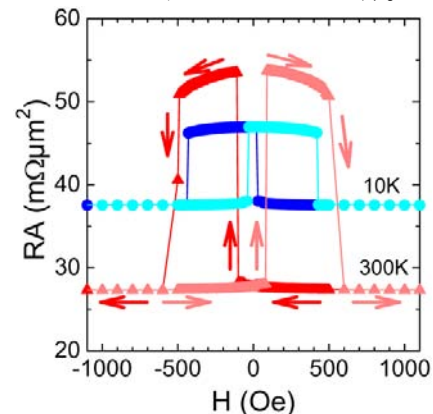


図 3 CFGG 膜厚 12 nm の CPP-GMR 素子の MR 曲線。

作製した後に表面平坦化のために300℃で30分、すべての層を作製した後にCFGGの規則化のために500℃で30分の熱処理を行った。20 nmのCFGG薄膜では、500℃以上の熱処理により $L2_1$ 構造が得られることを確認している。作製した多層膜は、電子ビームリソグラフィ、光リソグラフィとArイオンエッチングを用いて70×140 ~ 150×300 nmの楕円形のピラーに加工した。

図2にCFGGの層厚が12 nmのCPP-GMR素子のHAADF像を示す。下部CFGGから上部CFGGまでエピタキシャル成長している。強度は原子の重さに比例することを考慮すると、上下CFGG電極はB2構造であることがわかる。図3に、300 Kと10 Kで測定した磁気抵抗曲線を示す。300 Kでは、 $MR = 41.7\%$ 、 $\Delta RA = 9.5 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 、10 Kでは $MR = 129.1\%$ 、 $\Delta RA = 26.4 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ と、いずれも世界最高の値である。抵抗変化量のCFGG電極の厚さに対する変化をValet-Fertのモデル[3]によりフィッティングを行った結果、室温でのバルクスピン非対称性は0.77以上と見積もられた。このことから、高いMR比はCFGGの高いスピン偏極率によるものであることがわかる。以上のことから、PCAR法により見積もったスピン偏極率を基に高スピン偏極率材料を探索することは有効であることが示された。本方法による材料探索は、液体Heを使うものの薄膜作製や微細加工などの高度な技術を必要とせず短時間に行えることが特徴である。

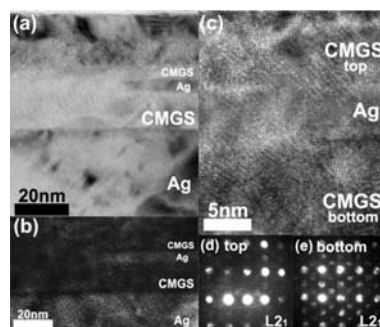


図4 CMGSを用いたCPP-GMR素子の断面TEM像。(a)明視野像、(b)Agマッピング、(c)高分解能像、(d)上部CMGSおよび(e)下部CMGSのナノビーム電子線解説像。

Co₂Mn(Ga_{0.5}Sn_{0.5})を用いたCPP-GMR素子

一方、Co₂Mn(Ga_{0.5}Sn_{0.5})(以下CMGS)は72%の高いスピン偏極率を持つ材料であるが、スペーサ層にAgを用いたCMGS/Ag/CMGSのCPP-GMR素子は高いMR比を示さなかった。図4に断面TEMの観察結果を示す。 $L2_1$ 構造へ規則化させるために500℃で熱処理をすると、スペーサのAgとCMGS電極が相互拡散し、Agのスペーサが一部消失していることがわかる。このことから、ある材料をデバイスへ応用するとき、スピン偏極率だけではなくスペーサとのマッチングも重要である。すなわち高スピン偏極率材料をデバイスへ応用するには、その性能を最大限に引き出せるような界面や非磁性材料が必要となる。

参考文献

- [1] R. J. Soulen, Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science* **282**, 85 (1995)
- [2] G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien, and J. M. Byers, *Phys. Rev. B* **63**, 104510 (2001)
- [3] T. Valet and A. Fert, *Phys. Rev. B* **48**, 7099 (1993)

3. 今後の展開

スピントロニクスデバイスの高性能化に関する研究の多くは、デバイスの特性を決める重要なパラメータの1つである材料を理論計算のみを頼りに選択し、高性能化のためにプロセスを最適化することに多くの労力を使っている。しかし、高い特性を実現するには、高スピン偏極率材料を使うことが非常に重要であり、その次にプロセスの最適化をすべきである。本研究で見出した高スピン偏極率材料をデバイスへ応用することにより、高特性が実現できたことがいい例である。今後はホイスラー合金のみならず、幅広い合金系で研究を展開することにより、80%を超える高スピン偏極率材料の開発が期待される。本研究ではホイスラー合金に着目したために4元素合金を取り扱った。しかしスピントロニクスデバイスが薄膜であり、かつ微細加工を必要とすることを考えると、薄膜でも組成調整のしやすい2元素の合

金で耐食性のよい材料を今後探索していく必要がある。

磁気ストレージの中核をなすハードディスクドライブ(HDD)は、データのデジタル化、デジタル家電の普及やストレージデバイスの省電力化などにより 2Tbits/in²を超える超高密度化が要求されている。現在HDDに使われている再生ヘッドは強磁性層の間に絶縁層を挟んだTMR素子であるが、低抵抗化が難しく高周波での応答に問題を抱えている。一方で、すべて金属で構成されるCPP-GMRは素子の抵抗が低く高周波動作には問題がない。しかし、さらにMR比を増加させる必要があり、2Tbits/in²を超えるには室温で 50%以上のMR比が必要とされている。本研究では高スピン偏極率材料を用いることにより、42%のMR比が実現した。50%を超えるにはさらに高いスピン偏極率を持つ材料を使う必要がある。また、CPP-GMR素子で高いMR比を得るためには、強磁性電極とスペーサ材料とのバンドマッチングがよいことも必要条件であり、最適なスペーサ材料の開発が求められる。

高スピン偏極率を用いることにより、CPP-GMR 素子以外のスピントロニクスデバイスの高性能化も期待される。現在 HDD の再生ヘッドとして使われているトンネル型磁気抵抗(TMR)素子の高性能化も期待できる。ホイスラー合金を電極として用いる場合には、スペーサ層として使う酸化物による表面酸化を防ぎ理想的な界面を実現することが大きな課題となる。また高スピン偏極率材料を用いることにより、高効率スピン注入の実現が期待される。これは、スピン MOSFET 実現のための重要な項目の1つである。超高密度磁気記録を期待されているレーストラックメモリでは低い電流での磁壁移動を求められているが、高スピン偏極率材料が有効である。また、次世代の磁気記録システムとして提案されているマイクロ波アシスト磁気記録において書き込みヘッドへの応用が期待されているスピントルク発振においても高スピン偏極率材料により大きな出力を得ることができる。最近では、垂直磁気異方性をもつ強磁性電極を使うことにより、スピン注入磁化反転や磁壁駆動電流の臨界電流の低減が報告されている。垂直異方性を持つ高スピン偏極率材料を使うことにより、臨界電流のさらなる低減が可能になる。

4. 自己評価

本研究では、高スピン偏極率材料を探索し、探索した材料のデバイスでの有効性を示すことが目的であった。Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})という新規高スピン偏極率材料において世界最高のGMR比が実現できたことから、本研究の目的は達成されたと考えている。また、PCAR法による高スピン偏極率材料の探索の有効性を示すことができたのも成果の1つである。一方で、材料探索で非常に多くの合金を検討したため、それぞれの材料の詳細な検討はほとんど行っていない。70%を超えるようなスピン偏極率を持つ材料については、スピン偏極率の増大メカニズムを物理的に解明していく必要がある。また、高スピン偏極率を示す材料系すべてのデバイス化も今後の課題である。

本研究で開発した材料を用いる、また今後材料探索を続けることにより、現在の特性を大きく超えるようなデバイスを実現することが今後の課題である。そのような研究の方向性を与えられたことは本研究の大きな成果であり、目的の8割程度は達成したと考える。

5. 研究総括の見解

スピントロニクス用電極材料として、現在使われている鉄・コバルト合金に比べて理論的に高いスピン偏極率が期待されるハーフメタルの研究開発が進められています。ハーフメタルでは、フェルミ準位におけるスピン偏極率が理想的には 100%となります。ハーフメタルとしては、コバルト鉄ベースのフルホイスラー合金を中心に研究が進められており、実際低温では 500%を超えるMR比が報告されていますが、室温では100%程度のMR比しか得られていません。

高橋有紀子研究者は、高温でMR比が低下する原因が、理想的なL₂構造より規則度の劣るB₂構造ができていることにあると見て、熱力学的にL₂構造が安定かつバンド構造から高い偏極率の期待される4元ホイスラー合金を数十種類合成し、PCAR法によるスピン偏極度の評価を行いました。PCAR法というのは、超伝導体と磁性常伝導体の接合を利用して偏極度を評価する手法で、高橋研究者が日本では唯一実績をもっています。しかし、PCAR法で評

価した偏極度は、TMJデバイスを用いた偏極度に比べて低いという問題がありました。高橋研究者は、不動態酸化膜をつくって合金表面を保護しPCARの探針で酸化膜を破って測定する方法を開発しこの問題を克服しました。

3 元系のホイスラー合金に第 4 元素を添加することにより、フェルミ準位の位置を制御して、60%を超えるような高いスピン偏極率を示す 4 元系ホイスラー合金を 20 種類以上開発することができました。CMGG[Co₂Mn(Ge_{0.75}Ga_{0.25})]においてスピン偏極度の世界最高値 74%を達成したことは、特筆に値します。さらに、69%のスピン偏極率を示すCFGG[=Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})]を用いて MgO 基板 /Cr(10nm)/Ag(100nm)/CFGG/Ag(5nm)/CFGG/Ag(5nm)/Ru(8nm) という CPP-GMR素子をつくり、室温で、MR = 41.7%、 $\Delta RA = 9.5 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ 、10 KではMR = 129.1 %、 $\Delta RA = 26.4 \text{ m}\Omega \mu\text{m}^2$ と、いずれもCPPGMRとして世界最高の値を得ることに成功しました。高橋研究者は、本領域唯一の女性研究者です。育児と研究を両立させ、上記のようなすばらしい成果が得られたことは、賞賛に値することです。昨年は本多記念賞、本年は文部科学大臣表彰を受賞しました。今後、一層の発展が期待されます。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	S. V. Karthik, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, and K. Hono “Spin polarization of quaternary Co ₂ Cr _{1-x} Fe _x Al Heusler alloys” <i>Appl. Phys. Lett.</i> 89 , 052505 (2006)
2.	A. Rajanikanth, D. Kande, Y.K. Takahashi and K Hono “High spin polarization in a two phase quaternary Heusler alloy Co ₂ MnAl _{0.5} Sn _{0.5} ” <i>J. Appl. Phys.</i> 101 , 09J508 (2007)
3.	S. V. Karthik, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, and K. Hono “Microstructure and spin polarization of quaternary Co ₂ Cr _{1-x} V _x Al, Co ₂ V _{1-x} Fe _x Al and Co ₂ Cr _{1-x} Fe _x Al Heusler alloys” <i>Acta Mater.</i> 55 , 3867 – 3874 (2007)
4.	S. V. Karthik, A. Rajanikanth, T. M. Nakatani, Z. Gercsi, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, K. Inomata and K. Hono “Effect of Cr substitution for Fe on the spin polarization of Co ₂ Cr _x Fe _{1-x} Si Heusler alloys” <i>J. Appl. Phys.</i> 102 , 043903 (2007)
5.	T. M. Nakatani, A. Rajanikanth, Z. Gercsi, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono “Structure, magnetic property and spin polarization of Co ₂ FeAl _x Si _{1-x} Heusler alloy” <i>J. Appl. Phys.</i> 102 , 033916 (2007)
6.	T. M. Nakatani, Z. Gercsi, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono “The effect of iron addition on the spin polarization and magnetic properties in Co ₂ CrGa Heusler alloy” <i>J. Phys. D: Applied Physics</i> , 41 225002 (2008)
7.	A. Rajanikanth, Y.K. Takahashi and K. Hono “The enhancement of spin polarization of Co ₂ MnSn by Fe doping” <i>J. Appl. Phys.</i> 103 , 103904 (2008)
8.	A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Rajanikanth, and K. Hono “Spin polarization of Fe ₄ N thin films determined by point-contact Andreev reflection” <i>Appl. Phys. Lett.</i> 94 , 202502 (2009)
9.	A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono “Suppression of magnon excitations in Co ₂ MnSi Heusler alloy by Nd doping” <i>J. Appl. Phys.</i> 105 , 063916 (2009)
10.	B. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono “Highly spin polarized Co ₂ MnGa _{0.5} Sn _{0.5} Heusler compound”

	<i>Acta Mater.</i> 57 , 2702–2709 (2009)
11.	S. V. Karthik, T. M. Nakatani, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, and K. Hono “Spin polarization of Co–Fe alloys estimated by point contact Andreev reflection and tunneling magnetoresistance” <i>J. Appl. Phys.</i> 105 , 07C916 (2009)
12.	N. Hase, B. Varaprasad, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, S. Kasai, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi and K. Hono “Current–perpendicular–to–plane spin valves with a $\text{Co}_2\text{MnGa}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ Heusler alloy” <i>J. Appl. Phys.</i> 108 , 093916 (2010)
13.	B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono “Enhanced spin polarization of Co_2MnGe Heusler alloy by substitution of Ga for Ge” <i>Appl. Phys. Express.</i> 3 , 023002 (2010)
14.	H. S. Goripati, T. Furubayashi, S. V. Karthik, T. M. Nakatani, Y. K. Takahashi, and K. Hono “The effect of substitution of Fe with Cr on the giant magnetoresistance of current–perpendicular–to–plane spin valves with Co_2FeSi Heusler alloy” <i>J. Appl. Phys.</i> 109 , 043901 (2011)
15.	N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, Y. K. Takahashi, and K. Hono “Enhancement of current–perpendicular–to–plane giant magnetoresistance by insertion of $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ layers at the $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})/\text{Ag}$ interface” <i>J. Appl. Phys.</i> 109 , 07E112 (2011)
16.	Y.K. Takahashi, A. Srinivasan, B. Varaprasad, A. Rajanikanth, N. Hase, T.M. Nakatani, S. Kasai, T. Furubayashi and K. Hono “Large magnetoresistance in current–perpendicular–to–plane pseudo spin valve using a $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ Heusler alloy” <i>Appl. Phys. Lett.</i> (2011), in press
17.	高橋有紀子、古林孝夫、宝野和博 “電子顕微鏡によるスピントロニクス素子の微細構造解析” 表面科学、 32 ,139,(2011) 研究紹介

(2)特許出願

研究期間累積件数:5 件

発 明 者: 中谷友也、アマナブルラジヤニカンス、高橋有紀子、宝野和博

発明の名称: Co 基ホイスラー合金

出 願 人: 物質・材料研究機構

出 願 日: 2007 年 10 月 24 日

発 明 者: バラブラサッド、アマナブルラジヤニカンス、高橋有紀子、宝野和博

発明の名称: Co 基ホイスラー合金

出 願 人: 物質・材料研究機構

出 願 日: 2008 年 8 月 1 日

発 明 者: アマナブルラジヤニカンス、高橋有紀子、宝野和博

発明の名称: Co 基ホイスラー合金

出 願 人: 物質・材料研究機構

出 願 日: 2008 年 8 月 29 日

発 明 者: アマナブルラジヤニカンス、高橋有紀子、宝野和博

発明の名称: Co 基ホイスラー合金とこれを用いた磁性素子

出 願 人: 物質・材料研究機構

出 願 日: 平成 20 年 11 月 25 日

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

学会発表:

1. 「点接触アンドレーフ反射法によるハーフメタル探索」

高橋有紀子、A. Rajanikanth、宝野和博、第12回シリサイド系半導体研究会「スピン注入技術に関する最近の研究動向と微細構造評価技術」主催: 応用物理学会シリサイド系半導体と関連物質研究会、2008 年 9 月 6 日、名古屋

2. 「スピントロニクス素子の構造と特性」

高橋有紀子、中谷友也、長谷直基、A. Rajanikanth、B. Varaprasad、H.S. Goripati、S.V. Karthik、古林孝夫、宝野和博

2010 年金属学会春季講演大会 2010 年 3 月 30 日 筑波大学

著作: スピントロニクスの基礎と材料・応用技術の最前線

第 24 章 「スピントロニクス材料と微細構造制御」

高橋有紀子、宝野和博、2009 年シーエムシー出版

研究報告書

「極性ワイドギャップ半導体フォトニックナノ構造の新規光機能」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：片山 竜二

1. 研究のねらい

GaN に代表される極性ワイドギャップ半導体は、近年発光・受光素子として応用されるなかで、イオン結合性が強く、*c*軸方向に誘起される巨大な自発・ピエゾ分極電界に起因して発光効率が低減することから、非極性ないし半極性面を利用するなど、これらの内部電界や分極効果をできるだけ避ける試みが進んできました。ところが、これら分極に誘起される微視的な電荷の偏りは、大きな光学非線形性を有することを示唆しており、実際に窒化物半導体の非線形光学定数は強誘電体のそれに匹敵します。そこで本研究では、この分極効果をむしろ積極的に利用することを狙い、本材料系の非線形光学特性に注目し、波長変換による量子光学応用に向けた、導波路型光学素子の開発を行いました。

そもそも物質中の非線形光学効果を効率よく引き出すためには、第二高調波発生を例にとると、波長変換に関わる二光波の位相速度の整合(位相整合)の実現が必要です。本研究では、図1に示す三種の導波路構造による疑似位相整合(QPM)を提案しました。まず図1(a)に示す縦QPM 構造では、本研究で開発する、GaN 薄膜の結晶方位の表裏($\pm c$ 配向、ひいては非線形分極の符号)をエピタキシャルに制御する技術を用い、導波方向に沿う縦(*y*)方向に周期的分極反転を導入することで、基本波・高調波の最低次導波モード間の位相不整合を補償し、QPM を実現します。一方で、新規に提案する更にシンプルな構造として、図1(b, c)に示す横QPM 構造においては、GaN 導波層中において導波方向に垂直な横(*z*)方向に沿って面内一様に分極反転を導入するか(図1(b))、もしくはアモルファスTiO_xのような非線形光学活性を持たない媒質とGaN からなる二層導波層を形成する(図1(c))ことで、面直方向の界分布の重なり積分を最適化し、基本波最低次モードと高調波1次モード間のQPMを実現します。これらの窒化物半導体の極性を精密制御し作製するフォトニックナノ構造により、高効率な波長変換の実現を狙いました。

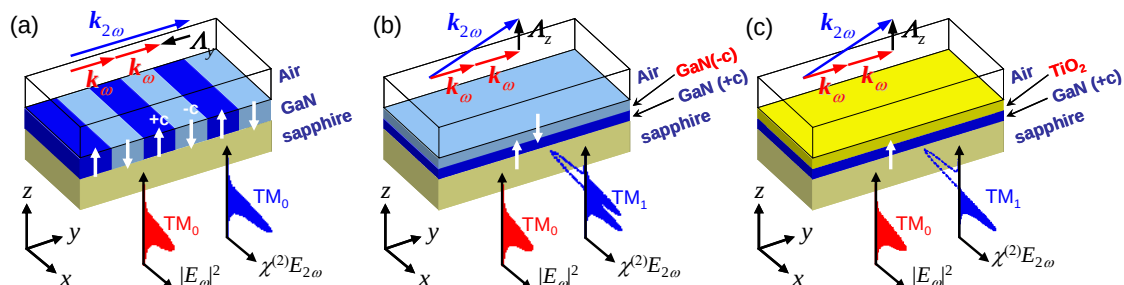


図1 窒化物導波路構造と位相整合法: (a) 縦 QPM、(b) 横 QPM、(c) 線形・非線形横 QPM。

2. 研究成果

上記の狙いのもと、周期的極性反転GaN導波路および、TiO_x/GaN導波路を作製し、それらの導波モード実効屈折率分散測定など線形光学特性の評価により、導波路として機能することを確認するとともに、特に前者の構造では高効率な第二高調波発生を確認しました。

2.1 周期的極性反転 GaN 導波路の作製 図 1(a)に示す構造にあたる、結晶の表裏($\pm c$ 極性)を周期的に反転した GaN 導波路の作製に成功しました。図 2 にそのプロセスフローを示します。結晶成長には、分子線エピタキシー(MBE)装置を用い、まずサファイア(0001)基板表面を 200°Cにおいて 90 分間窒化処理し、厚さ 20 nm の GaN を成長することで、 $-c$ 極性の GaN テンプレートを作製します。続いて、電子線リソグラフィーおよび反応性イオンエッチング装置を用い、このテンプレートを部分的にサファイア基板が露出するよう、図 3(a)に示すような配置で周期 2.0 ~ 20 μm のラインアンドスペース状に加工します。この加工テンプレートを再度成長室に導入し、 $+c$ 極性 GaN を実現する成長条件にて 300 分間再成長します。具体的には、基板温度 700°Cにおいて 45 分間窒化処理し、厚さ 20 nm の Al バッファ層を 700°Cにて成長したうえで GaN を再成長します。このとき、サファイア基板の露出した部分に成長する領域は $+c$ 極性、一方で $-c$ 極性 GaN テンプレート上に成長する領域は下地の極性を引き継ぎ $-c$ 極性になることを狙いました。

極性の反転を確認するために、ケルビン力顕微鏡(KFM)ならびにピエゾ力顕微鏡(PFM)を用いて測定を行ったところ、図 3(b)に示すように、表面電位およびピエゾ応答の位相が周期的に 180° 変調されていることが確認され、つまり周期的に極性反転した GaN 導波路の作製に成功しました。また上記の極性反転導波路の膜厚分布を確認するために、光学反射スペクトルの面内マッピング測定を行い、光学干渉フリンジから膜厚を算出した結果を図 3(d)に示しますが、 $+c$ 極性領域の膜厚は 1225 nm、 $-c$ 極性領域は 1425 nm となりました。

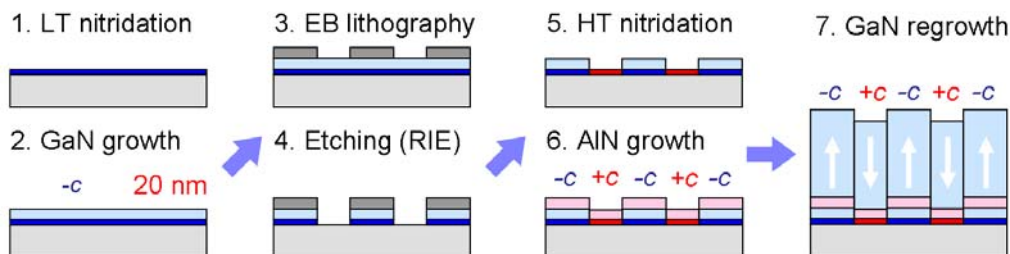


図 2 周期的極性反転 GaN 導波路の作製プロセスフロー。

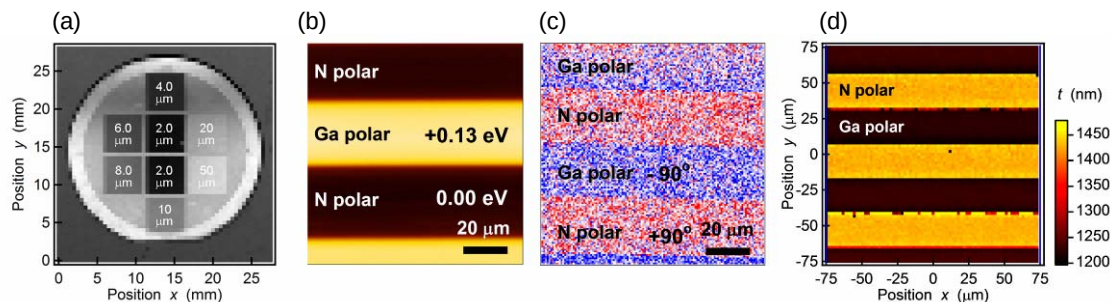


図 3 周期的極性反転 GaN 導波路の(a)パターン、(b) KFM 像、(c) PFM 像、(d)膜厚分布像。

2.2 周期的極性反転 GaN スラブ導波路の線形光学特性

続いて上記構造について、導波路として機能することを確認するために、角度依存光学反射スペクトル測定を行いました。キセノンランプからの白色光を集光し試料表面に照射し、鏡面反射光を再度コリメート・集光し光ファイバにて受光し、CCD 分光器にてスペクトルを得ます。このスペクトル測定を、ゴニオメータにて入射・出射の極角 θ および方位角 ϕ を変化させ繰り返すことで、その角度依存性を評価しました。また入射光の偏光については、グラントムソンプリズムを用いてsまたはp偏光とし、その偏光依存性を評価しました。測定結果のうち、以下では方位角 $\phi=0^\circ$ の結果について報告します。

図4(a, b)に、極性反転周期 $2.0\ \mu\text{m}$ に加工した領域について測定した角度依存光学反射スペクトルの2階微分を示しますが、試料表面と基板・GaN 界面における多重反射にともなう光学干渉フリンジに加えて、 $\pm c$ 極性ドメイン間の膜厚差により試料表面に形成されたグレーティング構造に起因した、特徴的な共鳴ディップが複数観測されました。図4(c, d)に、膜厚・屈折率をパラメータとして求めた理論的な共鳴条件を示しますが、s・p どちらの偏光についても、実測と理論が良く一致していることがわかります。このうち特に、実線と点線で示した共鳴は、入射光の波数がグレーティング周期に対応した波数により回折を受けて GaN 導波路中の導波モードの波数に一致し共鳴し、導波されることで反射強度が低下していることを示しています。これらの結果から、本研究にて作製した構造が導波路として機能していることが確認できました。

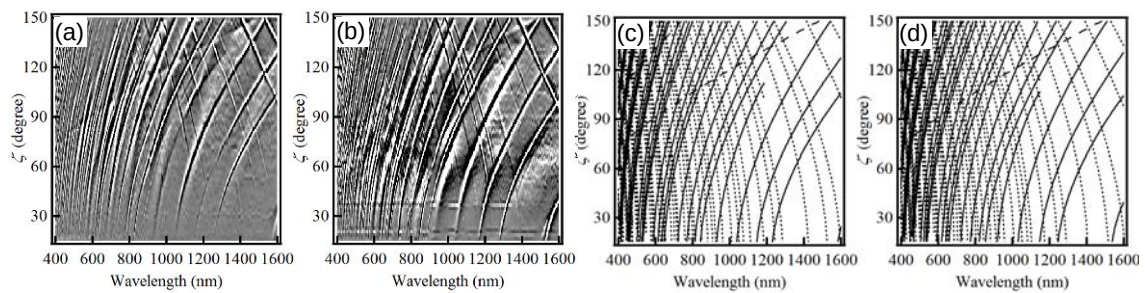


図4 周期的極性反転 GaN 導波路の(a, b)角度依存反射スペクトルの2階微分と(c, d)共鳴条件。反転周期: $2.0\ \mu\text{m}$ 、偏光: (a, c) s 偏光、(b, d) p 偏光。

上記の共鳴条件から、図5(a)に示す TM 導波モード分散、さらにこれをもとに QPM 条件を検討しました。図5(b)に、第二高調波発生における QPM を満たす極性反転周期と基本波波長の関係を示しますが、今回作製した極性反転導波路のうち、周期 $2.0\ \mu\text{m}$ のパターン領域において波長 $820\sim 850\ \text{nm}$ の基本波をグレーティング結合により導波させることで、 $410\sim 425\ \text{nm}$ の第二高調波が発生することが予測されました。

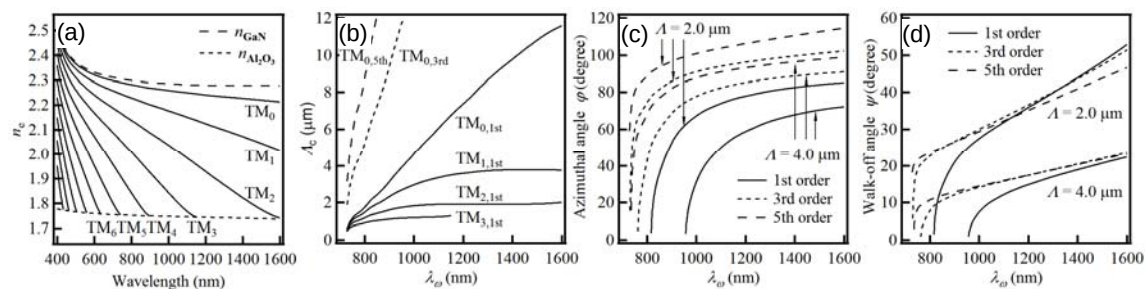


図5 周期的極性反転 GaN 導波路の(a) TM モードの実効屈折率、(b) QPM 周期の波長分散、(c) QPM を満たす入射光の極角と (d) ウォークオフ角の波長分散。

2.3 周期的極性反転 GaN スラブ導波路からの第二高調波発生

上記の予測をもとに、第二高調波発生の実証実験を行いました。波長可変な基本波光源として Ti:sapphire レーザー（繰り返し周期 81 MHz、パルス幅 80~100 fs、平均パワー 200~400 mW）を用い、 p 偏光を QPM 周期 $2.0\ \mu\text{m}$ の領域に照射し、TM モードを励起しました。発生した光はコリメートし赤外カットフィルタ（3 枚）にて基本波を除去した後集光し、光ファイバにて受光し分散型分光器に導き、光電子増倍管によりロックイン検出しました。まずこの測定を、ゴニオメータにて入射極角 θ および出射極角 ψ を変化させ繰り返すことで、つまり基本波と第二高調波のグレーティング結合条件を独立に変化させ、QPM 条件を求めました。

図 6(a, b)に基本波波長 840、850 nm の場合の高調波強度の角度依存性を示しますが、特に 850 nm の場合に、 $\theta=55^\circ$ ・ $\psi=12^\circ$ において波長 425 nm の発生光強度が最大となり、これは非共鳴の条件に比べておよそ 1000 倍の増強にあたります。この共鳴角度は、入射する基本波はグレーティングの +4 次回折により TM_0 導波モードに結合し、発生した高調波の TM_0 導波モードが +7 次回折により結合し出射する過程にあたり、線形光学測定において求めた共鳴条件と良く一致します。かつ、導波路中に励起された二波の波数差が極性反転のブラッグ波数 $2\pi/\Lambda_{\text{QPM}}$ と一致することから、最も高効率な波長変換が可能な 1 次の QPM 条件を実現していることを示しています。図 6(c)に示すとおり、目視での観察が可能な高調波の発生が確認されました。

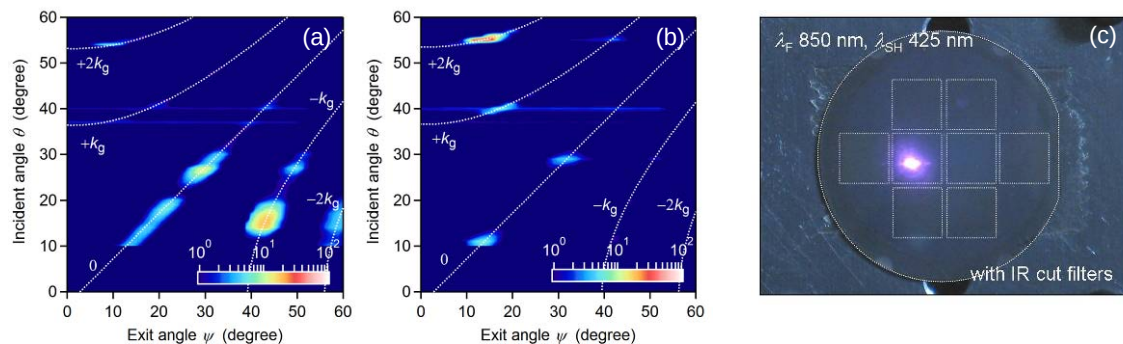


図 6 (a) 基本波波長 840 nm、(b) 850 nm の高調波強度マップ、(c) 第二高調波発生の写真。

続いて、今回確認された高調波発生が二次的非線形光学過程であることの検証として、偏光、基本波のパワー、中心波長を変化させて測定を行いました。まず図 7(a)に示すスペクトルの偏光依存性より、基本波の TM 偏光に対して高調波は TM 偏光であることがわかり、これは最も大きな非線形感受率テンソル成分である d_{33} を用いた過程であることを示しています。また図 7(b)に示すように、高調波は基本波パワーの二乗に比例するため、二次的非線形光学過程であることが確認されました。さらに図 7(c, d)に示すように、基本波に比べて高調波のスペクトルの顕著な狭線化がみとめられます。一方で、基本波の中心波長を変化させて第二高調波強度を測定したところ、図 8(b)のように 850 nm を中心にピークは増強し、疑似位相整合による非線形光学過程に特徴的な振る舞いを呈しており、励起強度の二乗にてこれを規格化することで、図 8(c)の sinc 関数の二乗に従う変換効率（チューニング）曲線が得られました。つまり、第二高調波のスペクトルは、図 8(d)に示す基本波のスペクトルの二乗（赤線）に変換効率曲線を掛け合わせた、黒線で示すような形状となることと考えられ、実際の高調波のスペクトル（青丸）とこれが良く一致することから、その狭線化が非線形光学過程に基づくものと説明できます。

まとめると、GaNの極性を周期的反転することで作製した新規な縦QPM導波路の作製を試み、高効率な第二高調波発生に成功し、本材料系の非線形光学応用の可能性を示しました。特に、偏光・励起パワー・中心波長依存性について全ての評価を行った研究例は、これが初めてです。

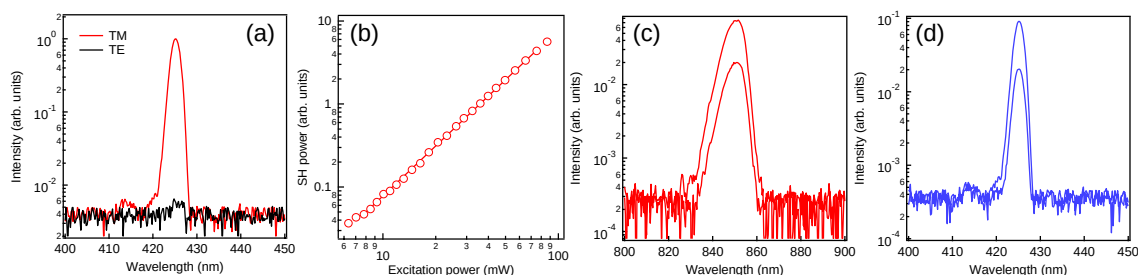


図 7 第二高調波の 偏光依存性、(b) 励起基本波強度依存性、(c) 基本波と (d) 第二高調波のスペクトル。

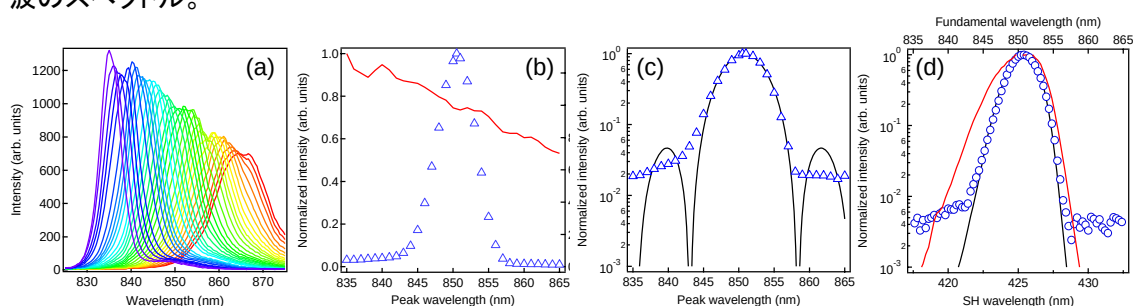


図 8 (a) Ti:sapphire レーザーのスペクトル、(b) 第二高調波強度と (c) 波長変換効率の中心波長依存性、(d) 第二高調波スペクトル形状の実験と理論の比較(基本波波長 850 nm)。

2.4 TiO_x/SiO₂およびTiO_x/GaN導波路の作製と構造特性評価

一方で、図 1(c)に示す線形・非線形導波路についても作製を行いました。まず上部導波層として用いる、反転対称性を持つ非線形光学不活性な材料として、金属Tiターゲットを用いた反応性スパッタリングにより、ガラス基板上にTiO_xの成膜を行いました。このときRF出力は 200 W、成膜時間は 180 分、Ar流量を 10 sccmと一定とし、一方O₂流量を 0.5~5.0 sccm、スパッタリング圧力を 1.75~5.00 Paと変化させました。いずれの膜も厚さはおよそ 500 nmとなり、また圧力 1.75~2.50 Paの特定のO₂流量の条件において、表面粗さ 2.0 nmの平坦膜が得られることが分かりました。

2.5 TiO_x/SiO₂およびTiO_x/GaN導波路の線形光学特性評価

導波路の実効屈折率、つまり光の進む位相速度はその膜厚と屈折率に大きく依存することから、位相整合ひいては高効率波長変換の実現のためには、これらを正確に評価する必要があります。そこで、ルチルプリズムとゴニオメータを用いた*m*-line法によりこれを評価しました。試料表面にルチルプリズムを押し当てることによって、エバネッセント結合により導波路と入射光を光学結合し、導波モード分散を直接評価します。キセノンランプからの白色光を集光しプリズム底面と試料が光学結合した部位に照射し、反射光を再度コリメートした後光ファイバにて受光し、CCD分光器にてスペクトルを得ます。この測定を、入射・出射の極角 θ 、ひいては両者のなす角 ζ を変化させ繰り返し、角度依存性を評価しました。また、入射光の偏光については、*s*または*p*偏光として、それぞれTE、TMモードを励起する条件とし、偏光依存性を評価しました。図 8(a)に、例として圧力 2.0 Pa、O₂流量 0.5 sccmにて 180 分間成膜したTiO_x薄膜の導波モード分散を示しますが、明確な反射率のディップが確認され、導波モードの存在が示されました。図 8(b)に示すように、屈折率分散はいずれの成膜条件

においても正常分散である一方で、条件によっては応力と形状異方性の効果により、光学異方性が発現することが分かりました。波長 532 nmにおける屈折率と解析により求めた膜厚について、図 8(c, d)にそれぞれ圧力依存性とO₂流量依存性をまとめますが、これらの成膜条件を制御することで、系統的かつ再現性良く屈折率と成膜速度を制御できることが確認されました。

この結果を踏まえて、TiO_x薄膜の成膜条件として圧力 2.0 Pa、O₂流量 1.0 sccmを用い、サファイア基板上的GaN薄膜の上にこれを成膜することで、目的とする線形・非線形横QPM導波路を作製しました。TEおよびTM導波モード分散と、TMモード共鳴角の波長依存性を図 9(a-c)に示しますが、両モードともに導波モードが存在することが確認され、導波路として機能することがわかりました。このうちTMモードの実効屈折率分散をもとに、第二高調波発生との逆の過程にあたる光パラメトリック発生におけるQPM条件を求めると、基本波 1400 nmのTM₀モードと第二高調波 700 nmのTM₁モードが位相整合していることが分かり、つまり 700 nmのポンプ光で励起することで、1400 nmを中心とした光パラメトリック発生が実現できることが予測されました。具体的な実証実験としては、図 9(d)に示すように試料表面に半割したルチルプリズムを配置し、ポンプ光の入射角を、実測された共鳴条件に調整し光学結合させることで、ある素子長を導波させたポンプ光により発生するシグナル・アイドラー光を検出することが可能と考えられます。

横QPM構造に関してまとめますと、TiO_x/GaNという線形・非線型媒質からなる新規な横QPM導波路の作製に成功し、これが導波路として機能することを確認しました。また、実測された導波モード分散をもとに、二次非線形光学過程である光パラメトリック発生の実証実験について、実験ジオメトリを検討しました。

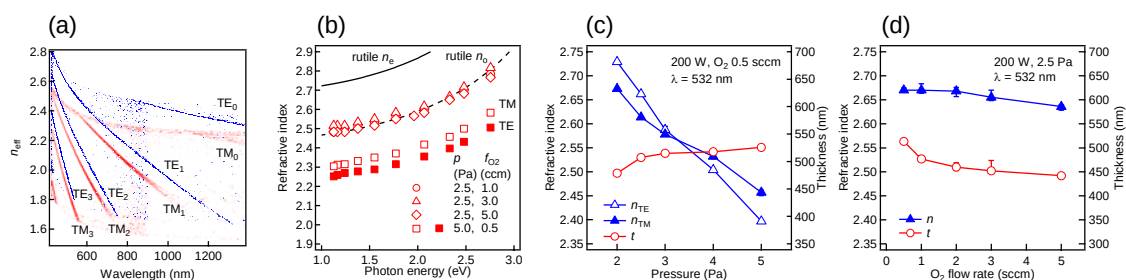


図 8 TiO_x薄膜の*m*-line測定結果:(a) 圧力 2.0 Pa・O₂流量 0.5 sccmにて 180 分間成膜したTiO_x薄膜の導波モード分散、(b) TiO_x薄膜の屈折率分散の成膜条件依存性、波長 532 nmにおける屈折率・膜厚の(c) 成膜圧力依存性、(d) O₂流量依存性。

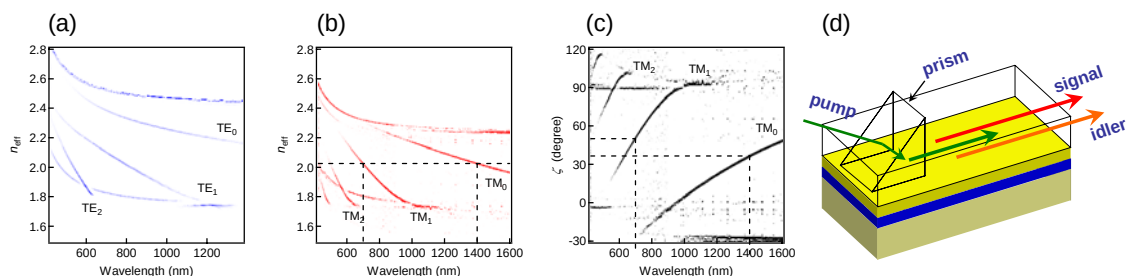


図 9 TiO_x/GaN導波路の*m*-line測定結果:(a) TEモード分散、(b) TMモード分散、(c) TMモード共鳴角の波長依存性、(d) 光パラメトリック発生の実験ジオメトリ。

3, 今後の展開

本研究では、極性ワイドギャップ半導体である GaN を用いた新規導波路型素子を提案し、高効率第二高調波発生を実証しました。本材料はこれまで常誘電体であることから疑似位相整合を実現することが困難であり、非線形光学素子への応用がなされてきませんでした。本研究で提案した素子構造により疑似位相整合を実現することで、同種材料で作製された光源や増幅器と集積するなど、量子光学分野への応用にむけた展開が可能となります。また窒化物半導体に限らず、より光学非線形の強い材料である極性ワイドギャップ酸化物などに本手法を適用することで、さらに高効率な非線形光学素子の実現できるものと考えられます。

4, 自己評価

領域会議にて議論した目標としては、極性ワイドギャップ半導体のうち窒化物半導体による非線形光学素子の実証実験とし、また作製する構造も縦 QPM と横 QPM に絞りました。このうち縦・横 QPM 両構造について、素子構造の作製と線形光学特性評価により、導波路として機能することが確認できました。横 QPM 構造については非線形光学評価が完了していない一方で、縦 QPM 構造については高効率な第二高調波発生を確認し実証実験に成功したことから、窒化物半導体による非線形光学素子の実証という当初目標に対して、一定の成果が得られたものと考えています。ただし、成果公開と特許申請についてはいずれも極めて少ないことから、得られた成果を形としてまとめる作業を、速やかに行う予定です。また本研究でやり残した項目や、得られた成果をもとに、引き続き研究を遂行したいと考えています。

5, 研究総括の見解

これまで、半導体レーザの赤外線を可視光線に波長変換するための非線形光学材料として KTN, BBO など強誘電性酸化物が用いられてきましたが、片山研究者は GaN のような極性をもつワイドギャップ半導体を非線形光学材料として用いることを提案しました。極性ワイドギャップ半導体は、強誘電体と同等の非線形光学定数をもつので酸化物と同程度の波長変換能力をもち、しかも半導体なのでレーザとの一体化を図ることができるという利点があります。片山研究者は、単なる波長変換にとどまらず、量子情報処理にこの技術を使うことを目指しています。

第 2 高調波発生(SHG)や和周波発生(SFG)など非線形光学現象を発現させるためには位相整合が必要です。強誘電体では、互いに逆極性の分極をもつドメインを配列した縦型QPM(疑似位相整合)が使われます。片山研究者は、極性半導体GaNにおいて縦型QPMを実現するため、GaN 薄膜の結晶方位の表裏($\pm c$ 配向、ひいては非線形分極の符号)をエピタキシャルに制御する技術確立しました。この技術を用いて、導波方向に沿う方向に周期的分極反転を導入することで、基本波・高調波の最低次導波モード間の位相不整合を補償し、非常に強い可視光 SHG を実現しました。GaN の周期的分極反転による QPM 実現は、数年前に米国で実験されたものの、弱い赤外 SHG にとどまっており、可視 SHG を実証したのは片山研究者が初めてで、私は高く評価します。権威ある光学の国際学会である SPIE から講演を招待されていることから国際的に評価が高いことが伺えます。片山研究者は、さらに、構造が簡単で実用化の可能性の高い GaN を用いた横型 QPM にも取り組み、そのための要素技術である高品質 TiO_2 膜形成に成功し、SHG の実証実験に取り組んでいますが、まだ結果は出ていません。

プロジェクト途中で所属の移動があり、さらに、東日本大震災の影響で研究がストップする

など難しい面があった中で、よくがんばって所期の成果を出したと思います。今後、成果をきちんと論文にして刊行するなどの努力をお願いするとともに、さらなる研究の進展に期待したいと思います。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Ryuji Katayama, Yujiro Fukuhara, Masahiro Kakuda, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Syusai Kurokawa, Naoto Fujii and Takashi Matsuoka, “Optical properties of the periodic polarity-inverted GaN waveguides”, SPIE Photonics West, Proceeding **8268**, (2012), in press.
2. Yujiro Fukuhara, Ryuji Katayama and Kentaro Onabe, “Lateral patterning of GaN polarity using wet etching process,” phys. stat. sol. (c) **7** (7), 1922-1924, (2010).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. Ryuji Katayama, Yujiro Fukuhara, Masahiro Kakuda, Shigeyuki Kuboya, Kentaro Onabe, Syusai Kurokawa, Naoto Fujii and Takashi Matsuoka, “Optical properties of the periodic polarity-inverted GaN waveguides”, SPIE Photonics West, San Francisco, USA, Jan. 21-26, 2012. (Invited)
2. Ryuji Katayama, Naoto Fujii, Yujiro Fukuhara, Kentaro Onabe, Yuhai Liu and Takashi Matsuoka, “Piezoelectric and Kelvin force microscopic studies on microstructure of periodic polarity-inverted GaN structures on N-polar GaN template,” 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, Germany, Aug. 22-27, 2010.
3. Ryuji Katayama, “Modulation spectroscopic investigation on lattice polarity of GaN,” the Asia Core Workshop on Wide Band Gap Semiconductors, Gyeongju, Korea, Oct. 23-25, 2009.
4. Ryuji Katayama, Y. Fukuhara, S. Kuboya and K. Onabe, “Optical properties of polar-domain boundary in lateral polarity-inverted GaN heterostructure,” the 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009.
5. Yujiro Fukuhara, Ryuji Katayama and Kentaro Onabe, “Lateral patterning of GaN polarity using wet etching process,” the 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS- 8), Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009.

研究報告書

「ナノ構造制御した光生成磁束量子デバイスの創製」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：川山 巖

1. 研究のねらい

CMOS-LSI を代表とするシリコンデバイスは、素子の微細化による動作速度向上も限界に達しつつある。この問題を打開する候補の一つが、超伝導体を用いた単一磁束量子(SFQ)論理回路であり、発熱および遅延時間といった CMOS-LSI の問題を回避することが出来る。

この集積回路は 100GHz 以上で動作することが予想されるが、その際問題となるのが、室温回路との入出力である。SFQ で期待されている 100GHz を超える周波数領域において、従来の電気信号と金属配線の組み合わせでは、インピーダンス整合などの問題がある。そのような問題を回避するためには光信号の直接入力が有効である。

また、SFQ 回路の論理ゲートにはジョセフソン接合と超伝導線路により構成される超伝導ループが不可欠であり、ループ中に保持される磁束がほぼ磁束量子 1 個分となるように構造が決定される。しかしながら、接合の臨界電流密度が小さいため、ジョセフソン接合を用いた論理ゲートの構成には、0.3 ミクロン角程度が最低必要であり、集積度の向上は原理的に困難であった。

そこで申請者は、これらの問題点を一気に解決するデバイスとして、光による信号の入出力と超伝導ナノブリッジを融合した光生成磁束量子デバイスと言う、新規な超低消費電力かつ高速動作可能な次世代電子デバイスを提案している。これは、超短パルスレーザーにより超伝導体に磁束量子を生成し、ナノブリッジを基本素子とする SFQ 回路により信号処理を行うものである。また、ナノブリッジは臨界電流密度の上限が接合に比べ 2 桁大きいいため、超伝導ループの占有面積を、ジョセフソン接合を用いた場合に比べ格段に小さくできる。

本研究の目的は、上記の光生成磁束量子デバイスの基盤技術を構築することである。具体的には、高品質なナノブリッジを再現性良く形成するプロセス技術を確立し、さら作製したナノブリッジおよびジョセフソン接合の光応答をテラヘルツ計測技術を駆使して計測することにより、光生成磁束の高速ダイナミクスの解明を目指す。

2. 研究成果

本研究で得られた成果に関して、1)高温超伝導体のナノブリッジの作製および特性評価、2)ジョセフソン接合の光応答計測、3)ナノブリッジの光応答計測、4)高温超伝導体の超短パルス応答メカニズム、の 4 つの課題に分けて記述する。

1)高温超伝導ナノブリッジの作製および特性評価

ナノブリッジの作製プロセス開発に関しては、超伝導薄膜のミリング加工後に約 2～3nm の YBCO 極薄膜を堆積し、欠損元素を補った後にポストアニールを行う、名古屋大学藤巻研究室で開発されたプロセスを導入した。この手法により、線幅が 30nm で超伝導電流密度が 10K に
おいて 5.6×10^8 A/cm²と、薄膜の臨界電流に匹敵する高い電流密度を持つナノブリッジの作

製が可能であることがすでに報告されていた。ただし、特性の再現性に問題があり、また断面形状が台形状に歪む等の問題点が残っていた。これに対して、基板をからMgOから格子不整合の小さいLSATに変更することにより、ナノブリッジ作製における歩留まりおよび再現性が飛躍的に向上した。また、I-V特性に関しても、従来のフラックスフロー型から I_c 近傍で急峻に電圧状態に遷移するRSJタイプのI-V特性を示すナノブリッジの作製が可能となった。また、作製したナノブリッジでSQUID構造を作製したところ、印可磁場に対して臨界電流の明瞭な振動が観測され、ジョセフソン弱結合的な特性を持っていることが確認された。

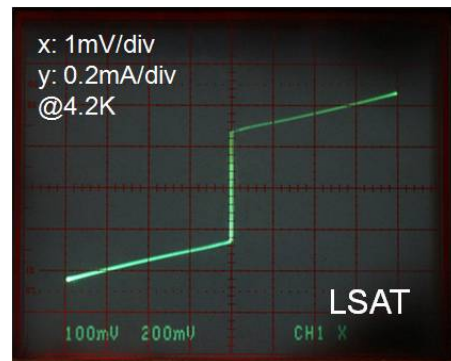


図1 LSAT 基板上に作製したナノブリッジのI-V 特性

2)ジョセフソン接合の光応答

ジョセフソン接合およびナノブリッジの光応答を計測するため、ダブルパルス計測システムを構築した。これは、超伝導体への超短パルスレーザー照射により発生する電圧の非線形性を利用し、その自己相関を計測することによって、応答時間を計測するシステムである。従来は、発生したパルス電磁波の波形や電気光学(EO)結晶を用いた方法で測定していたが、これらの手法では接続している配線構造等の影響が大きいという難点があった。これに対して、自己相関を用いた手法では、光照射位置の局所的な発生電圧そのものをサブピコ

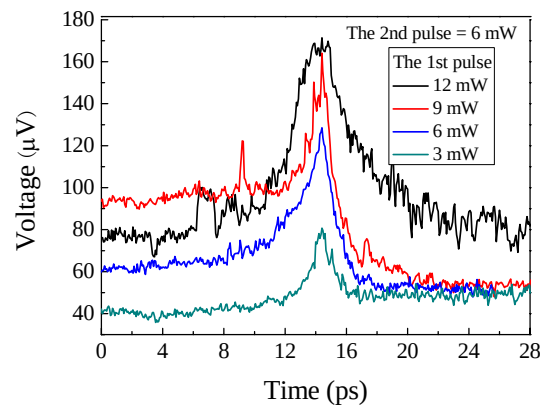


図2 パルスレーザー照射時によるジョセフソン接合の光応答

秒の分解能で計測できる。そのため、材料本来の応答速度の検証に有効である。その結果、ジョセフソン接合では図2の様なパルス応答が計測され、光応答時間は照射するレーザーパワーに依存し 0.5~4ps程度であることが明らかになった。また、光照射下でFiskeステップを観測し、そのステップ間隔からジョセフソン磁束のフロー速度が 3×10^6 m/sと見積もることができた。

3)ナノブリッジの光応答

今期は、本計測システムによりMgO基板上に作製した線幅 200nm程度のYBCOナノブリッジの光応答を計測した。その結果、上記ナノブリッジ光応答速度は、ジョセフソン接合においてみられたような高速なパルス応答は観測されなかった。ただし、レーザー照射による電圧発生は確認されており、ダブルパルス法による計測時間範囲である 1nmより大きな、遅い応答が支配的となっていると考えられる。ナノブリッジと比較するために線幅 5μmのマイクロブリッジで同様の実験を行った結果、図3のようにパルス応答が観測された。この結果により、パルスの半

値幅は 2.5~6ps 程度でマイクロブリッジにおいてもかなり高速なスイッチングが期待できることが明らかとなった。また、図 4 に示すように計測された電圧のオフセットはブリッジに流すバイアス電流が増加すると、それに伴い増えるが、電圧ピーク高さはバイアス電流にほとんど依存せず 4 μ V 程度であることが分かる。次節で述べるように、前者が熱の効果による遅い成分で、後者が光励起による速い応答であると考えられる。また、ダブルパルス法とテラヘルツ放射当時測定に成功しており、出力電圧と電流変化の関係を明らかにすることを試みている。

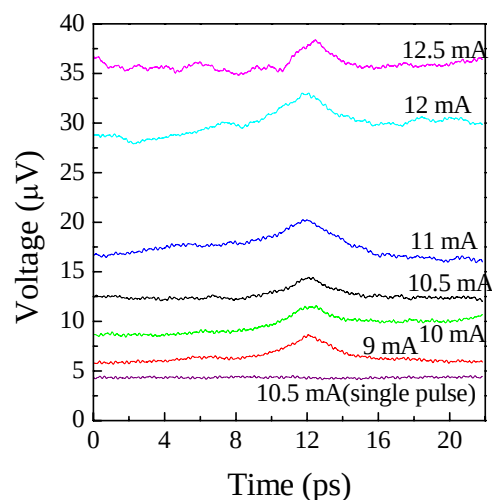


図 3 マイクロブリッジの光応答

3) 高温超伝導の超短パルスレーザーに対する応答メカニズム

本研究では、励起レーザーに波長 800nm と 1.5 μ m の 2 種類のレーザーを用いたが、高速応答が観測されたのは 800nm のみであり、1.5 μ m では計測範囲 (約 1ns) 内での高速応答が見られなかった。このことは、電圧発生メカニズムとして、光励起による対破壊を考えた場合、両波長とも超伝導ギャップ (十数 meV) に比べて十分大きなフォトンエネルギーを持っていることから単純には理解できない。波長 800nm は Cu の dd 遷移に対応しており、このことが原因でとなっている可能性がある。

また、現在のところ、ジョセフソン接合およびマイクロブリッジでは数ピコ秒以下の高速応答が確認されたが、ナノブリッジでは高速な応答は見られない。この原因としては、次のように考えることができる。レーザー照射によりホットスポットと呼ばれる常伝導コアが形成されるが、電流密度の小さいジョセフソン接合や、幅のある程度広いマイクロブリッジでは、全体に広がることなく消滅する。しかしながら、ナノブリッジにおいては、ホットスポットの形成によりさらに線幅が狭くなり容易に臨界電流を超えるため、ホットスポットが拡大しブリッジ全体が常伝導となる。このようにして形成された常伝導部分の大きな発熱を伴うため、数百ナノ秒以上の非常に遅い応答になると考えられる。図 4 に見られるように、マイクロブリッジにおいて、高速応答部分と低速応答部分のバイアス電流依存性が明らかに異なる。低速応答電圧がバイアス電流増加とともに増加するのに対して、高速応答部分はほぼ出力が一定となっている。これは、それぞれの発生電圧メカニズムが異なることを示しており、前者は熱的な効果で、後者が光励起によるものであると考えている。

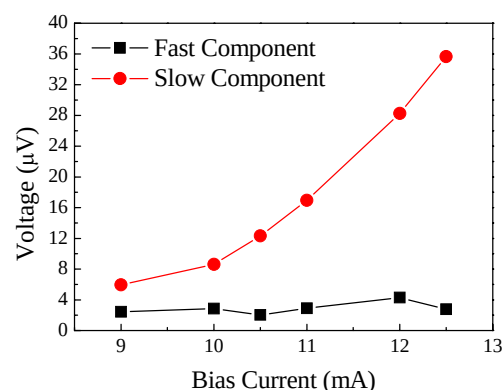


図 4 高速応答および低速応答の出力電圧のバイアス電流依存性

3, 今後の展開

本研究で、ジョセフソン接合および超伝導マイクロブリッジについては、十分高速に応答し、高速スイッチング素子として利用可能であることが明らかとなった。今後、デバイスとして展開するためには、これらと SFQ 回路を組み合わせて、実際に演算が可能であることをデモンストレーションすることが必要である。また、今回波長 $1.5\mu\text{m}$ の光では高速な応答が観測されなかったが、この光応答の波長依存性についても、より詳細なデータが必要である。そして、今後最も重要なことは、本来の目的であるナノブリッジの高速応答を確認することである。原理的にはナノブリッジはピコ秒もしくはそれ以下の応答時間で動作可能であると考えられるので、素子構造を最適化することにより、ホットスポットの成長を抑え、光励起による高速応答の観測を目指す。また、光応答機構の解明に関しても、これまでのバイアス依存性やパワー依存性の結果から、ボルテックスフローモデルと電流変調モデルに絞り込まれている段階である。今後、定量的な解析により、ジョセフソン接合、ナノブリッジ、マイクロブリッジのそれぞれの応答のモデル化を進める。

4, 自己評価

当初の研究計画では、ナノブリッジの作製プロセスの改良、レーザーパルスのダブル照射より発生する電圧の自己相関を利用した新規な計測法による応答時間計測、テラヘルツ放射の観測、超短パルスレーザー照射に対する応答モデルの確立、そして光生成磁束量子デバイスのデモンストレーションを研究課題としてあげていた。このうち、ナノブリッジの作製プロセスに関しては、格子整合基板上の超薄膜の利用および酸素分圧の制御により、未だ実用デバイスの領域ではないが、実験当初よりも格段に再現性、特性ともに向上させることができた。光応答に関しては、ジョセフソン接合およびマイクロブリッジに対して、ダブルパルス法による高速応答を観測し、テラヘルツ放射の同時観測にも成功している。光応答の機構に関しても、定性的な理解は進んだと考えている。そういう意味では、デバイスとしてのデモンストレーションについては時間的に困難であることを当初から予想していたので、計画の 7~8 割は達成しているが、最も重要であるナノブリッジの高速応答を達成できていない点は、大きな反省点である。試料の作製プロセス、冷却システム、および計測時のノイズ対策など逐次的な改良で対処しようとした結果、予定より時間がかかってしまった。問題点の洗い出しを一気行い、プロセス、システムの最適化を総合的に行うべきであった。また、これまでの成果に関する論文の執筆が遅れており、これも大いに反省すべき点である。今後順次投稿していく予定である。

5, 研究総括の見解

CMOS に代表されるシリコンデバイスは素子の微細化による発熱および動作速度向上の限界を迎えており、その解決法として超伝導を用いた単一磁束量子(SFQ)論理回路が提案されています。しかし SFQ デバイスを実用化使用とすると、室温回路との間にどのように入出力を採るかが問題になります。光信号でインターフェースできれば、この問題は解決します。また、従来の SFQ 素子には双晶境界を用いて作製したジョセフソン接合が用いられますが、高集積のための微細化を行うと十分な超伝導電流がとれないという問題がありました。川山研究者は、光による信号の入出力と超伝導ナノブリッジを融合した「光生成磁束量子デバイス」という新規な超低消費電力かつ高速動作可能な次世代電子デバイスを提案しました。

川山研究者は、YBCO のナノブリッジを再結晶法で製作しましたが、基板結晶として MgO に代

えて格子整合性に優れた LSAT を用いることで結晶性を改善し、 I_c 近傍で急峻に電圧状態に移る RSJ タイプの I-V 特性をもつすぐれた特性のブリッジ素子を作製することに成功しました。光入力に対する応答性を評価するため、新たにレーザーパルスのダブル照射より発生する電圧の自己相関を利用した応答時間計測のシステムを完成させ、これを用いて、ジョセフソン接合、マイクロブリッジ(幅 $5\mu\text{m}$)、ナノブリッジ(幅 200nm)の光応答を調べました。その結果、ジョセフソン接合およびマイクロブリッジにおいては、ps の高速光応答を観測することができましたが、ナノブリッジでは観測できませんでした。ナノブリッジで観測できなかったのは、熱の問題があると考えられます。また、光出力に関しては、YIG 膜の磁気光学効果を用いた検出系を作製し応答を確認しました。

微細超伝導電子デバイスに真っ正面から取り組み、特性の優れたナノブリッジの製作に成功した点は、大いに評価できます。ただ、高速光応答性をナノブリッジで実現できなかったのは残念です。今後、この研究で明らかになった問題を解決して、所期の結果をめざして研究を進められるよう期待します。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. R. Kitamura, H. Murakami, I. Kawayama and M. Tonouchi, "Detection of Magnetic Signal in High-Tc Superconductor Devices by Scanning Laser Magneto-Optical Microscope", IEEE Trans. Supercond., Vol. 19, Issue 3, pp. 745-748, 2009
2. H. Murakami, R. Kitamura, I. Kawayama and M. Tonouchi, "Development of a high-speed and a high-sensitive laser scanning magneto-optical imaging system" J. Phys. Vol. 150, 012029, 2009
3. Iwao Kawayama, Yasushi Doda, Hironaru Murakami, Masayoshi Tonouchi, "Superconductor Photonics for Terahertz Electronics", IEEE Xplore, Conference Series, 2009 IEEE Tronto Intrenational Corference, pp. 866 – 869, 2009
4. H. Murakami, R. Kitamura, I. Kawayama and M. Tonouchi, "Magneto-optical detection of single flux quantum signals in superconducting quantum interference device", Applied Physics Letters, Vol. 95, pp. 192503-1-3, 2009
5. Ryosuke Kaneko, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, and Masayoshi Tonouchi, "Detection of Pulsed Terahertz Waves Using High-Temperature Superconductor Josephson Junction", Applied Physics Express, Vol.3, pp. 042701, 2010

(2)特許出願

なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

(招待講演) Iwao Kawayama, Kemmei Kajino, Masumi Inoue, Akira Fujimaki, Hironaru Murakami, Masayoshi Tonouchi, "Study on optical interfaces for superconducting electronics", 2010 Savoie Workshop, May 27-28, 2010, Chambéry, France

(依頼講演) Iwao Kawayama, Masayoshi Tonouchi, Hironaru Murakami, “Superconductor Photonics for Terahertz Electronics, 2009 IEEE Toronto International Conference - Science and Technology for Humanity (IEEE-TIC-STH 2009), September 26-27, 2009, Tronto, Canada

I. Kawayama, Y. Doda, M. Murakami, K. Kajino, M. Inoue, A. Fujimaki, M. Tonouchi, “Optical Responses of YBCO Josephson Junctions and Nanobridges”, Euroflux2009 International Conference, O-S2, September 20-23, 2009, Avignon, France

Iwao Kawayama, Yasushi Doda, Hironaru Murakami, Kenmei Kajino, Taishi Kimura, Masumi Inoue, Akira Fujimaki, Masayoshi Tonouchi, “Ultrafast optical switch using optically generated Josephson vortices terahertz-wave generation”, International Superconductive Electronics Conference (ISEC09), June 16-19, 2009, Fukuoka, Japan

研究報告書

「オンチップ光配線用窒化物基板の創製とシステム熱設計支援」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：寒川 義裕

1. 研究のねらい

シリコントランジスタの高集積化により、演算素子の高速化が行われてきた。しかし、現在では、集積度の更なる向上が困難なフェーズに入ってきており、新規材料による置き換えを含めた抜本的な技術革新が望まれている。新規材料の選定に際し要求される特性としては、(1)飽和電子速度が大きいこと、(2)熱伝導率が大きいこと、(3)高輝度発光が可能であることなどが挙げられる。(1)は情報処理の高速化に資する特性である。(2)はチップ中の電気配線において発生したジュール熱を放熱するために必要な特性である。この特性は集積度が増す(個々の配線が細くなりかつ単位体積当たりの密度が高くなる)に連れて重要となる。(3)は将来的にコア同士を光配線で繋ぎ配線遅延を解消するために必要となってくる特性である。これらの要求項目を満たしかつ現在の科学技術レベルで近い将来にデバイス化が可能な材料として窒化アルミニウム(AIN)を基本とする窒化物半導体混晶(AIGaN)が挙げられる。この材料の開発において、現在取り組むべき課題として、貫通転位密度の減少がある。本研究では、AIGaN のホモエピタキシャル成長を実現し、エピ層／基板界面における貫通転位の発生を抑制することが期待される高品質 AIN 基板を作製することを目的として、新規 AIN 溶液成長技術を開発する。高品質 AIN 基板の作製・供給により、AIGaN 系高周波デバイスの開発が加速することが示唆される。

2. 研究成果

AIGaN系高周波デバイスの同種基板となるAIN単結晶の作製技術を開発した。具体的には、平衡状態に近い条件で成長を行うため高品質(低転位密度)結晶の作製が期待される溶液成長法に着目し、新規成長技術開発を行った。本手法を用いた従来の成長技術では、窒素原料として常圧あるいは高圧(5 atm)のN₂ガスを供給していた。この方法では、溶液とガスの界面(気-液界面)における窒素の固溶度が溶液中の窒素濃度の上限值を与えることが問題となっていた。すなわち、溶液中の窒素濃度範囲が制限されるため溶質の過飽和度の制御範囲の上限も制限を受け、材料の高速成長が困難となっていた。また、固溶度を超える窒素を供給すると気-液界面付近に雑晶が析出し、原料消費による結晶成長速度が低下することおよび雑晶の混入により結晶品質が低下することも問題となっていた。本研究では、これらの問題を解決するために

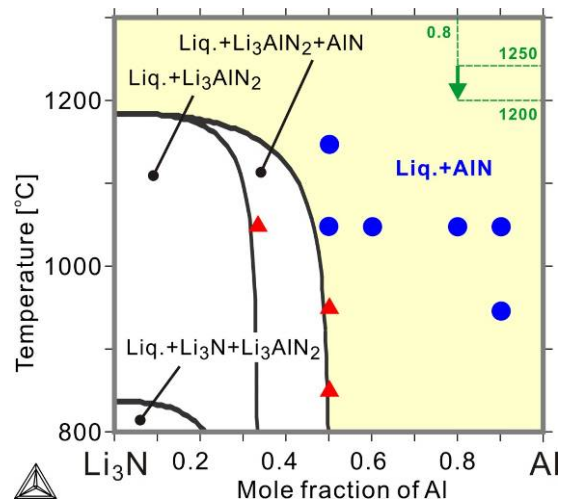


図1 CALPHAD法により作成したLi₃N-Al系平衡状態図。青丸：AlN、LiAl、赤三角：AlN、Li₃AlN₂、LiAl観察条件。

固相原料を用いた新規溶液成長技術の提案・確立を行った。以下に本研究において得られた主要な成果を記述する。

(1) 固相原料の選定およびAlN成長可能条件の予測

窒素原料として使用可能な、室温で固体の窒化物として Li_3N 、 Be_3N_2 、 NaN_3 、 Mg_3N_2 、 Ca_3N_2 、 TiN などが挙げられる。しかし、これらの窒化物からAlへの窒素の移動(窒化反応)が起こるためには、反応前後におけるギブス自由エネルギー差が負になる必要がある。加えて、従来のAlN溶液成長における低温成長温度域($\sim 1000^\circ\text{C}$)以下に融点を持つことが窒素原料選定の条件となる。本研究では、これらの条件を満たす Li_3N (融点: 815°C)を窒素原料として使用することとした。

次にAlN成長が可能な条件範囲を絞るために $\text{Li}_3\text{N}-\text{Al}$ 系平衡状態図の解析を行った。CALPHAD(Calculation of phase diagram)法により解析した結果を図1に示す。図中の黄色に塗られた領域は Li_3AlN_2 などの異相が析出しないAlN成長に適した条件と言える。また、図中の青丸と赤三角は、それぞれAlN、LiAl、およびAlN、 Li_3AlN_2 、LiAlの生成が粉末X線回折により確認された条件であり、実験的にも高Al組成かつ高温域においてAlN成長が可能であると判断される。ここで、全ての実験条件で確認されているLiAlはその融点が $\sim 720^\circ\text{C}$ であることから、高温では固体として存在せず、降温過程で析出した相であると考えられる。以上により、適切なAlN溶液成長条件を予測することに成功した。ここで得られた平衡状態図を用いることにより、トライ アンド エラーによる成長実験を回避することができ、効率の良い成長技術開発が可能となる。

(2) AlN溶液成長

前節の成果(平衡状態図)を基に、次の成長条件を考え実験を行った。出発原料: $\text{Al}/\text{Li}_3\text{N} = 4/1$ 、熱処理温度: $1250-1200^\circ\text{C}$ 、冷却速度: $-5^\circ\text{C}/\text{h}$ 、雰囲気: 常圧 N_2 ガス、坩堝材料: Mo(図1中の緑矢印参照)。また、種結晶として昇華法により作製した自然核形成AlN単結晶を用いた。ここで用いた種結晶はB. M. Epelbaum氏(Univ. Erlangen, Germany)より提供されたものである。図2に得られた試料の模式図と断面SEM像を示す。図から六角柱状の種結晶の壁面に厚さ $\sim 5\mu\text{m}$ の厚膜が成長している様子がわかる。次節の断面TEM解析により、厚膜は種結晶の(1-100)壁面上にエピタキシャルに成長したAlN単結晶であることが明らかとなった。図2(b)中に見られるボイドは種結晶表面に付着した気泡が成長中に取り込まれた結果と考えられる。また、厚膜と種結晶のコントラストが異なるが、同一試料の他の領域では同じコントラストとなっている(挿入図参照)。場所によりコントラストが異なる要因として、SEM観察条件の違い、不純物濃度の違いなどが考えられるが、現時点では最も有力な要因の解明に至っていない。この点に関しては今後も調査を継続する予定である。以上により、固体原料を用いた新規AlN溶液成長技術の実現性を確認することに成功した。

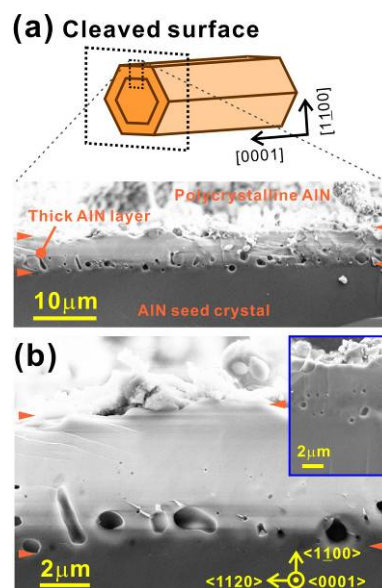


図2 (a)試料模式図と断面 SEM 広域像。(b)断面 SEM 拡大像。右の挿入図は異なる領域の像。成長層と種結晶でコントラストの違いは見られない。

(3) AlN厚膜の微細組織(結晶品質)

前節で得られた試料の微細組織をTEMにより解析した。図3(a)に試料の断面TEM明視野像を示す。図3(b)、(c)はそれぞれ、明視野像中に示す領域bおよびcにおける制限視野電子回折像である。厚膜および種結晶の制限視野電子回折像より両者がエピタキシャル関係にあり、成長方向が $[1-100]$ であることが転位密度は $\sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ であるが、 $\sim 5 \mu\text{m}$ 成長した時点で $\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ に減少することがわかった。詳細な解析(Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 120202 参照)により、大きさが等しく符号が逆のバーガースベクトルを持つ貫通転位対が成長時にhalf loopを形成することで密度が低減することが明らかとなった。更なる膜厚の増加により、更なる貫通転位密度の低減が期待できる。

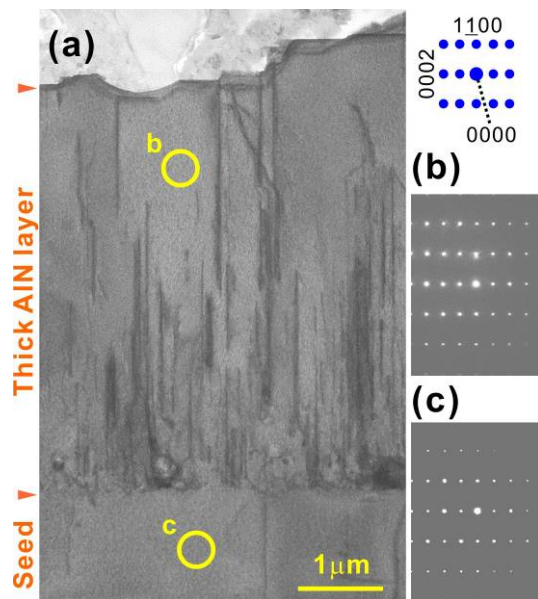


図3 (a)断面 TEM 明視野像。(b)、(c)それぞれ領域 b、c における制限視野電子回折像。

以上をまとめると、本研究の遂行により、固体原料を用いた新規 AlN 成長技術の開発に成功した。気相原料を用いる従来技術では成長速度が遅いことが問題であったが、本技術により問題を解決する手段が示された。表1に従来技術と本技術における成長条件と成長速度をまとめている。表より、低温成長(900～1300℃)では高温成長($\sim 1700^\circ\text{C}$)よりも成長速度が遅いことがわかる。これは、一般に、温度変化に伴う過飽和度の変化量(成長速度に寄与)が高温ほど大きく、低温になるに連れて減少することに起因する。低温成長の結果を比較すると、一般に、 $[0001]$ 成長に比べて成長速度の遅い $[1-100]$ 成長であるにも関わらず、本実験結果は他の研究グループの結果よりも優れていることがわかる。今後、成長炉内温度分布の制御、成長温度の最適化などを行うことにより、更なる高速成長が期待できる。

表1 各種溶液成長における成長条件と成長速度の比較。

溶液	原料相(Al/N)	雰囲気[atm]	成長温度[℃]	成長時間[h]	成長速度[$\mu\text{m}/\text{h}$]	方向
Cu-Ti (-Al)	固相/気相	1	1600-1700	~ 22	~ 8	$[0001]$
Ga (-Al)	固相/気相	1.03	1300	5	0.2	$[0001]$
Li_3N (-Al)	固相/固相	1	1200-1250	10	0.5	$[1-100]$
Ca-Sn (-Al)	固相/気相	5	900	96	0.02	$[0001]$

3. 今後の展開

これまでの研究により固体ソース AlN 溶液成長技術の開発に成功した。今後、成長装置の最適化(成長炉内の温度分布の制御、成長温度の制御、出発原料の組成の制御)により更なる成長速度の向上が期待できる。この新技術を用いることにより、安価で高品質の AlN 基板を供給す

ることが可能となる。まず、AlGa_N系高周波デバイス作製で実績のある研究者と共同で、新規開発 AlN 基板を用いたプロトタイプデバイスの作製を行い、材料の持つ潜在特性を引き出すことを試みる。その後、実用化に向けた取り組みを行う。本研究により得られた AlN 基板を用いることにより、AlGa_N系高周波デバイスの開発が加速することが示唆される。

4. 自己評価

本研究で提案する固体ソースAlN溶液成長技術の優位性が定量的に示された。具体的には、気相(N₂ガス)を用いた従来の低温溶液成長技術と比較して2倍以上の成長速度が得られた(表1参照)。また、一般的な[0001]成長と比較して欠陥が形成され易い[1-100]成長であるにも関わらず、測定された貫通転位密度($\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$)は、HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy)により得られた試料の密度と同程度かそれ以下である。以上より、AlNの成長としては、比較的低温($\sim 1200^\circ\text{C}$)で高品質(貫通転位密度 $\sim 10^8 \text{cm}^{-2}$)の結晶を作製する技術の開発に成功した。この結果は当初目標を十分に満足する成果である。

5. 研究総括の見解

次世代デバイス材料として、飽和電子速度が大きく、熱伝導率が高く、光配線のための高輝度発光可能な材料が求められています。寒川研究者はワイドギャップIII-V窒化物半導体がこの候補となると考え、その基板材料となるAlN単結晶の作製に取り組みました。これまでAlN単結晶を作製するには、窒素原料として常圧あるいは高圧(5 atm)のN₂ガスを使っていましたが、この方法では、高速成長が困難で、かつ雑晶の混入により結晶品質が低下することが問題でした。寒川研究者は、固体窒素原料を用いることを考え、反応前後におけるギブス自由エネルギー差が負になる必要があること、および、従来のAlN溶液成長における低温成長温度域($\sim 1000^\circ\text{C}$)以下に融点を持つことを条件として材料を探索し、窒素源としてLi₃N(融点: 815°C)を用いることにしました。

次にAlN成長が可能な条件範囲を絞るためにLi₃N-Al系平衡状態図を理論的に計算し、実験で検証することにより、異相が析出しないAlN成長に適した条件を見いだしました。この条件下で、昇華法で作製されたAlN単結晶を種結晶として用いて、結晶成長実験を行った結果、種結晶の壁面に厚さ $\sim 5\mu\text{m}$ の厚膜が成長してしており、断面TEM解析により、この膜は種結晶の(1-100)壁面上にエピタキシャルに成長したAlN単結晶であることが明らかとなりました。転位密度も従来法より低く良質な結晶でした。今後、成長装置の最適化により更なる成長速度の向上が期待でき、安価で高品質のAlN基板を供給することが可能となると考えられ、事業化が期待できます。

カットアンドトライで、結晶成長条件を出すのではなく、理論的に作成した平衡状態図にもとづいて新しい結晶成長法を確立したことは、基礎研究をイノベーションに結びつける芽を探索するさきがけならではの研究であると評価します。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kangawa, R. Toki, T. Yayama, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, "Novel solution growth

method of bulk AlN using Al and Li ₃ N solid sources”, Appl. Phys. Express 4 (2011) 095501.
2. <u>Y. Kangawa</u> , N. Kuwano, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, “Microstructure of bulk AlN grown by a new solution growth method”, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 120202.
3. T. Yayama, <u>Y. Kangawa</u> , K. Kakimoto, “Calculation of phase diagrams of the Li ₃ N–Al system for AlN growth”, Phys. Status Solidi C 8 (2011) 1581
4. <u>Y. Kangawa</u> , K. Kakimoto, “AlN synthesis on AlN/SiC template using Li–Al–N solvent”, Phys. Status Solidi A 207 (2010) 1292.
5. <u>Y. Kangawa</u> , K. Kakimoto, “Possibility of AlN growth using Li–Al–N solvent ”, J. Crystal Growth 312 (2010) 2569.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 2件

発 明 者: 寒川 義裕、屋山 巴

発明の名称: 窒化アルミニウム製造方法

出 願 人: JST

出 願 日: 2010/07/02

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. 寒川義裕、柿本浩一、“固体原料を用いたAlN溶液成長法の提案”、第 41 回結晶成長国内会議、筑波、2011 (招待講演)
2. Y. Kangawa, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, “Two-phase-solution growth of AlN on self-nucleated AlN crystal”, 7th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS-7), Koyasan, 2011. (招待講演)
3. Y. Kangawa, K. Kakimoto, “AlN synthesis on AlN/SiC template using Li–Al–N solvent”, 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, 2009
4. Y. Kangawa, “Possibility of AlN growth using Li–Al–N solvent”, 6th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS-6), Ruciane Nida, Poland, 2009 (招待講演)
5. Y. Kangawa, T. Nagano, K. Kakimoto, “Possibility of AlN vapor phase epitaxy using Li₃N as a nitrogen source”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2008), Montreux, Switzerland, 2008.

研究報告書

「サーモエレクトロニクスを指向した基礎材料の開発」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：小林 航

1. 研究のねらい

21 世紀に解決すべき問題として環境・エネルギー問題があります。今後熱エネルギーの有効活用や熱それ自体の制御が重要になると考えられます。熱エネルギーは電子や光の持つエネルギーに比べて格段に小さく、しかも物質中で熱を輸送するキャリアは電子、フォノン、マグノンと3種類あるため、その精密制御は電子や光の制御などと比較して困難となっています。本研究のねらいは、遷移金属酸化物の熱電磁現象(ゼーベック効果、ペルチェ効果、ネルンスト効果、エッチングハウゼン効果、トムソン効果、リギレデュ効果)の精密測定を通して、電荷、スピンと熱の相関を明らかにし、その成果を利用して、熱エネルギーの一部を仕事に変えたり、デバイス内の微小領域の温度を制御できるサーモエレクトロニクスを実現することにあります。本研究では、その実現のために酸化物熱ダイオードの試作をはじめ、基礎材料・素子の開発を行います。

2. 研究成果

本研究により、主に3つの成果が得られました。以下に(1)熱ダイオードによる熱流制御、(2)ビスマスの熱ホール効果、(3)擬1次元伝導体における異方的熱電変換特性について報告します。

(1) 熱ダイオードの試作

ダイオードはエレクトロニクスには欠かせないデバイスですが、熱の整流性を示すデバイスの報告はこれまでわずかにあるのみです。本研究員は、熱伝導率の温度依存性の異なる2種類の材料を接合することで、この熱整流効果が得られることを予測する理論(M. Reyrard, Europhys. Lett. 76 (2006) 49. 図1参照)に着目し、各種酸化物の接合素子を作製しその熱伝導率を精密に計測することで、熱整流効果の検証に成功しました。さらに熱整流比(順方向、逆方向の熱流の比)が素子形状に依存することをフーリエの式に基づいた計算によって示し、角錐形状の熱ダイオードの熱整流比を計測することで実験的にこの計算が正しいことを明らかにした。また構造相転移を示す MnV_2O_4 を素子材料として用いることで、相転移に伴う熱伝導率の跳びを利用することができ

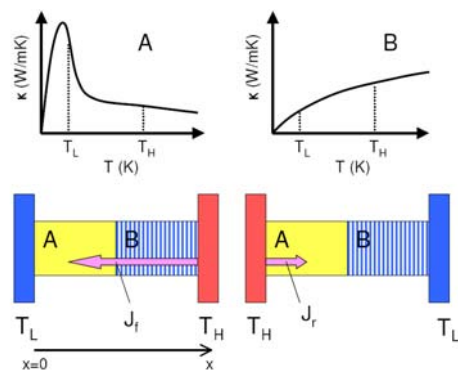


図1 熱ダイオードの原理

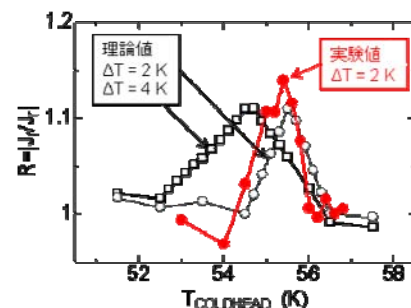


図2 相転移を利用した熱ダイオードの熱整流比の温度依存性

るため、わずか 2 K の温度差で熱整流比が 1.14 になる熱ダイオードの作製に成功しました。この結果は図 2 に示すように数値計算ともよく一致しています。

(2) ビスマスの熱ホール効果

ホール効果の熱版として熱ホール効果があります(図 3 参照)。すなわち熱ホール効果は x 方向に温度勾配を印加し、z 方向に磁場を印加すると、y 方向に温度勾配が生じる現象です。本研究では、大きな熱ホール係数を持つ材料の探索を行いました。先行研究により、半導体の熱ホール係数は

$$S = \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{tot}} \mu_H \quad (1)$$

で記述されることが説明されています。ここで κ_{el} 、 κ_{tot} 、 μ_H はそれぞれ電子熱伝導率、熱伝導率、ホール移動度を示します。ビスマスは半金属であり、重元素 Bi から構成されています。従って、大きな κ_{el} 、 μ_H 、小さな κ_{tot} による大きな熱ホール係数が期待されます。本研究ではビスマス単結晶の熱伝導率、熱ホール係数、電気抵抗率、ホール係数の温度依存性、磁場依存性を精密に計測し、理論値との比較検討を行いました。

図 2 にビスマスの熱ホール係数の温度依存性を示します。200 K、1T において $S=0.24$ と大きな熱ホール係数が得られました。これは x 方向に 1 K/mm の温度勾配を印加すると y 方向に 0.24 K/mm の温度勾配が発生することを意味しています。これは高移動度半導体 HgSe における熱ホール係数の最高値と同程度の値となっています。測定した κ_{el} 、 μ_H 、 κ_{tot} を用いて、(1) 式より計算した熱ホール係数は実験結果をあまりよく説明しません。一方で、金属においては $\kappa_{el}/\kappa_{tot} \rightarrow 1$ となるため熱ホール係数は μ_H に等しくなります。本実験結果はこちらに近い結果となりました。ビスマスは半金属であるにも関わらず金属の熱ホール効果の理論で説明できることについて今後はディラック電子系や強いスピン軌道相互作用の観点からさらに研究を進める予定です。

(3) 擬 1 次元伝導体における異方的熱電変換特性

超格子薄膜やナノワイヤ等では、その低次元電子ガスの状態密度を利用することにより、大きな熱起電力が発現することが知られています。申請者はそのような人工構造だけでなく、低次元構造を持つバルクにおいても熱起電力の増大効果が実際に観測されるのではないかと予測のもと研究を行ってきました。層状ニオブ酸化物 $\text{SrNbO}_{3.4}$ は a 軸方向に低い電気抵抗率と約 1000 の異方性をあわせもつ擬 1 次

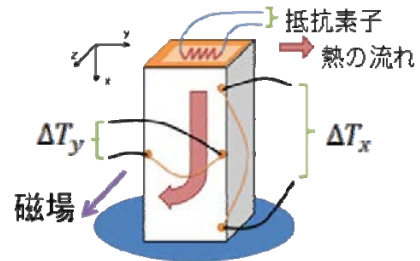


図 3 熱ホール効果模式図

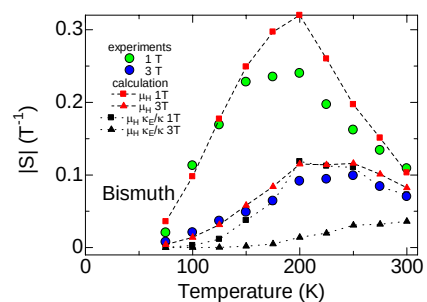


図 4 ビスマスの熱ホール効果の温度依存性

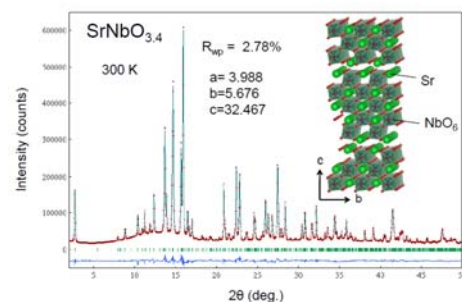


図 5 擬 1 次元伝導体 $\text{SrNbO}_{3.4}$ の放射光 X 線回折パターンとリートベルト解析

元伝導体となります(図 5 参照)。本研究員はフローティングゾーン法により大型単結晶を作製し、電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率をすべての結晶軸に沿って計測しました。また放射光X線構造解析により、構造変化と熱起電力の増大に関してその相関を調査しました。

図 6 に示すようにa軸方向の電気抵抗率は $7 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ で他の軸方向の電気抵抗率に比べて二桁程度低く、b軸方向の熱起電力は室温で $-170 \text{ }\mu\text{V/K}$ を示し、他の軸に比べて一桁程度高いことがわかります。特にこの大きな熱起電力は 100 K 付近で他の軸と同様に小さな熱起電力を示すようになります。異方性が小さく、抵抗から見積もられる活性化エネルギーが数meVと小さいことから 100 K 以下では 3 次元伝導が実現していると考えられます。放射光による構造解析の結果、b軸方向の熱起電力の増大が始まる 100 K 付近で NbO_6 八面体はその形をわずかに変えながら回転することがわかりました。 NbO_6 八面体の対称性が伝導特性と強く相関しており、これが次元性のクロスオーバーの一つの起因となり、熱起電力が増大したと考えられます。このように、 $\text{SrNbO}_{3.4}$ においてバルクの結晶においても低次元性によって熱起電力が増大することを明らかにしました。

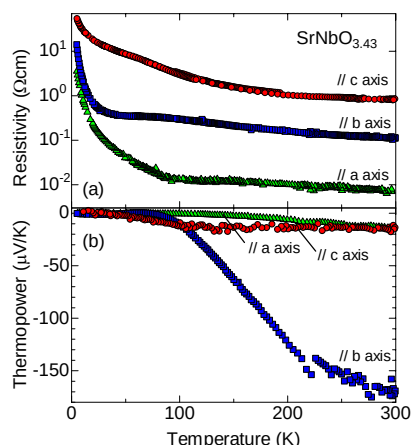


図 6 $\text{SrNbO}_{3.4}$ の電気抵抗率と熱起電力の温度依存性

3. 今後の展開

(1) 熱ダイオード

本研究で行った熱ダイオードの基礎研究をもとに、今後は室温で動作する熱ダイオードの作製に取り組みます。そのために、室温近傍で熱伝導率が大きく変化する材料の開発もあわせて行います。その後はエピタキシャル界面における熱整流効果の研究への展開が期待されます。実際に界面の格子間相互作用に非調和項を導入すると最大で 2000 程度の熱整流比が得られることを示す理論が報告されています。無機物-有機物界面などでこのような相互作用が実現するかもしれません。また熱は電子、フォノン、マグノンが輸送しますが、異なる物質間の界面においてこれらのキャリアがどのように熱を授受するかは自明ではありません。熱整流性の研究と同時にこのような基礎研究への展開が今後考えられます。

(2) 熱ホール効果・熱電変換効果

熱ホール係数の大きな材料の開発を行います。理論的に予想されるビスマス薄膜に量子スピンホール状態ではホール移動度が無限大となるため、大きな熱ホール係数が得られる可能性があります。またディラック電子系の線形分散を利用した高移動度材料における熱ホール効果の研究を行います。さらに大型結晶を用いてサーモグラフィーによる熱ホール効果の可視化を行います。熱電変換に関しましては、擬 1 次元材料の次元性を制御した場合に熱起電力がどのように変化するか調査します。また電子を用いた熱電変換以外に電気化学的手法を用いてイオンを制御することによる熱電変換や冷却技術の開発を行います。

4. 自己評価

熱ダイオードの試作と評価は当初の計画通り進めることができました。熱整流比の向上のために熱整流比の素子形状依存性を理論的に解析し、最適形状があることを明らかにしまし

た。また相転移を利用してわずかな温度差で動作する熱ダイオードの作製にも成功しました。原理は非常に単純であります、これらの系統的な研究が行われた例はありません。

当初の研究対象だった遷移金属酸化物のネルンスト係数、熱ホール係数は、研究の結果非常に小さなことが明らかになり、デバイス応用には適用されにくいと判断し、ビスマスの熱ホール効果の研究にシフトしました。この材料の室温の熱ホール係数はすでに計測されていましたが、測定範囲の拡大と理論的解明のために本研究において温度依存性・磁場依存性を精密に測定し、最高の熱ホール係数を持つ高移動度半導体 HgSe と同程度の熱ホール係数をビスマスが持つことを見出しました。さらに擬 1 次元酸化物伝導体において熱起電力の増大と低次元性に相関があることを見出し、遷移金属酸化物の熱電磁現象の理解を一步進めたといえます。これらの成果が、実際のデバイス作製に応用されなかったことが今後の課題として残ると感じています。

5. 研究総括の見解

小林研究者の研究課題は、本領域の他の研究課題と異なり、熱流の人工的制御を目指すものです。彼は、はじめに熱流の整流性をもつデバイスに取り組みました。具体的には、熱伝導率の温度依存性の異なる 2 種類の材料を接合することで熱整流効果が得られることを予測する理論に着目し、各種酸化物の接合素子を作製しその熱伝導率を精密に計測することで、熱整流効果の検証に成功しました。さらに熱整流比が素子形状に依存することを理論計算によって示し、角錐形状の熱ダイオードにおいて実験的に検証しました。さらに、 MnV_2O_4 の構造相転移に伴う熱伝導率の跳びを利用して、わずか 2 K の温度差で熱整流比が 1.14 になる熱ダイオードの作製に成功しました。この値は、これまでに報告された世界最高の熱整流比だということで、熱関係の教科書にも取り上げられました。今後は室温で動作する熱ダイオードの作製のために、室温近傍で熱伝導率が大きく変化する材料の開発に取り組むとのことで、このユニークな研究に注目していきたいと思っています。

もう一つ注目すべき研究は、ビスマスにおける熱ホール効果の研究です。熱ホール効果とは、磁界によって熱流を曲げることにより、流れに垂直な方向に熱勾配ができる効果です。200K において、1 テスラの磁界中で、 $S=0.24$ という従来の理論では説明できない大きな熱ホール係数を発見しました。この値は、さきがけ次世代デバイス 1 期生の理論家村上研究者とも議論しながら、その物理的起源に迫ろうとしています。

小林研究者は、プロジェクト途中での変更になった新たな所属機関の設備を積極的に活用するなど、地道な研究をこつこつと積み上げるタイプで、熱流の制御というユニークな研究において、所期の成果が得られたものと評価しています。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. W. Kobayashi, Y. Teraoka, and I. Terasaki, An oxide thermal rectifier, Appl. Phys. Lett., 95, 171905 (2009)
2. D. Sawaki, W. Kobayashi, Y. Moritomo, and I. Terasaki, Thermal rectification in bulk materials with asymmetric shape, Appl. Phys. Lett., 98, 081915 (2011)

3. W. Kobayashi, Y. Hayashi, M. Matsushita, H. Yamamoto, I. Terasaki, A. Nakao, H. Nakao, T. Murakami, Y. Moritomo, H. Yamauchi, and M. Karppinen, Anisotropic thermoelectric properties associated with dimensional crossover in quasi-one-dimensional $\text{SrNbO}_{3.4+d}$ ($d \sim 0.03$), Phys. Rev. B, 84, 085118 (2011)
4. W. Kobayashi, Y. Koizumi, and Y. Moritomo, Large thermal Hall coefficient in bismuth, Appl. Phys. Lett., 100, 011903 (2012)
5. W. Kobayashi, D. Sawaki, T. Omura, T. Katsufuji, Y. Moritomo, and I. Terasaki, Thermal rectification in the vicinity of a structural phase transition, Appl. Phys. Express 5, 027302 (2012)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. 小林航、熱ダイオード、熱電変換技術ークリーンエネルギーをめざしてー第4章6(シーエムシー出版)、2011/11/16
2. W. Kobayashi, Thermal rectification and large thermal Hall coefficient in correlated electron systems, International Discussion Meeting on Thermoelectrics and Related Functional Materials 国際会議招待講演、2011/6/14
3. W. Kobayashi, Thermoelectric properties of pseudo-one-dimensional oxides, Workshop on Nanostructured Materials for Clean Energy 国際会議招待講演、2011/8/11
4. W. Kobayashi, Thermoelectric properties of pseudo-one-dimensional oxides, JST Japan France joint seminar 国際会議招待講演、2011/11/9
5. W. Kobayashi, Y. Koizumi, and Y. Moritomo, Large thermal Hall coefficient in bismuth, The 30th International Conference on Thermoelectrics (ICT2011)、2011/07/17

研究報告書

「ワイドギャップ酸化物における界面機能開発」

研究期間： 平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者： 須崎 友文

1, 研究のねらい

MgO、 Al_2O_3 などの二元系ワイドギャップ酸化物を用いて急峻な界面構造を作製し、自発的な電子状態の再構成により、マクロスケールでの界面導電相の実現を目指しました。デバイス応用の観点からは、本研究は絶縁体界面をチャンネル層とした、新しい超薄型トランジスタの開発を念頭に置いています。学術的には、酸化物が陽イオン、陰イオンから形成されていることと、ナノスケールでの界面制御の両者を組み合わせることで、どこまで非バルク的な物性を実現できるかという、きわめて基本的な問題が念頭にあります。

2, 研究成果

(1) (111)-配向した MgO 人工薄膜の作製

二元系ワイドギャップ酸化物の不安定極性面の代表例である MgO(111) に着目し、さまざまな基板上にレーザーアブレーション法により平坦表面を持つ MgO(111) 薄膜の堆積を試みた。MgO は天然へき開面である (100) 面が陽イオン、陰イオンの数のバランスが取れているために安定であるのに対し、(111) 面は原子スケールで平坦化するとすべて陽イオン、あるいは陰イオンとなるため、静電的にきわめて不安定と考えられる。実験の結果、図 1 の反射高速電子回折 (RHEED) の強度振動が示すように、YSZ(111) 基板上に NiO(111) バッファ層を介することで MgO(111) 薄膜の layer-by-layer 成長が実現し、原子スケールで平坦な MgO(111) 面が酸化物基板上にはじめて形成された (K. Matsuzaki, H. Hosono, and T. Susaki, Phys. Rev. B **82**, 033408 (2010))。

一般に、MgO(111) 薄膜は、レーザーアブレーション法だけではなく、MBE による成長の報告も複数存在する。本研究では、レーザーアブレーションに用いるレーザーのエネルギーを大きく変化させて $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上への MgO(111) 膜の堆積を行った。

図 2 に示すように、MgO(111) 表面はレーザーエネルギーの増加により平坦化され、このような不安定表面の形成に、レーザーアブレーション法の膜成長

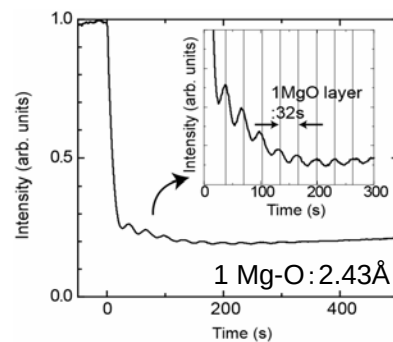


図 1 NiO バッファを介した YSZ(111) 基板上への MgO(111) 薄膜成長時の RHEED 振動。

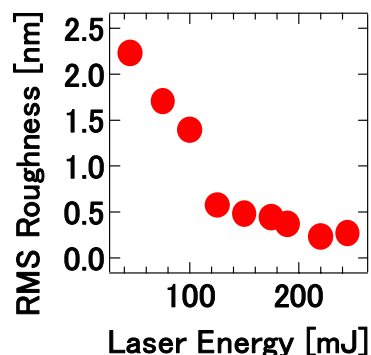


図2 MgO(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 薄膜の表面粗さのレーザーエネルギー依存性。

のエネルギースケールが有効であることを明らかにした (S. Kumada, K. Matsuzaki, H. Hosono, and T. Susaki, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 085503 (2011).)。

MgO(111) 薄膜が、より標準的な MgO(100) 薄膜と構造的にどのような違いがあるかは、SrTiO₃(111) および SrTiO₃(100) 基板上にMgO(111) および (100) 薄膜を作製して比較を行った (K. Matsuzaki, H. Takagi, H. Hosono, and T. Susaki, Phys. Rev. B **84**, 235448 (2011))。

(2) 導体において、位置を固定された陽イオンのフレームワークに対し、自由に移動できる電子はわずかに固体外部へ染み出しているため、導体の最表面は染み出た電子のためにマイナスに、(電子が出て行った) 陽イオンのフレームワークの最表面はプラスに帯電している。その結果、一般に導体表面には表面垂直方向に電気双極子モーメントが存在し、その分表面の仕事関数はバルクの仕事関数の値からずれている。ここで、(111) 面とは対照的にきわめて安定と考えられる (100) 面を持つ MgO 薄膜は、絶縁体表面としては際立って安定と考えられる。この面は導体との界面においても絶縁性を強固に保つことを利用し、導体表面に MgO(100) 膜を堆積することで表面仕事関数の変調を行った。実験は、レーザーアブレーション法で作製した試料表面を大気にさらすことなくケルビンプローブにより仕事関数を測定することにより行った。図3に示すように、製膜槽の酸素分圧と堆積させるMgO(100) 薄膜の

厚みにより、Nb:SrTiO₃(100) 基板表面の仕事関数が大きく変調できることを明らかにした (T. Susaki, A. Makishima, and H. Hosono, Phys. Rev. B **83**, 115435 (2011))。

一方、酸化物絶縁体においては、膜成長方向に分極が存在するものが知られている。絶縁体堆積による表面仕事関数の変調が、絶縁体に含まれる分極によりさらにどのように制御されるかは極めて興味深い。本研究では、膜成長方向に明確な分極が積層すること、また基板表面の終端面制御により分極の向きを反転できることが知られているワイドギャップ酸化物である LaAlO₃(100) 膜を SrTiO₃(100) 基板上に堆積させ、仕事関数の変化を調べた。その結果、図4に示すように、TiO₂ 終端 SrTiO₃(100) 基板上に LaAlO₃ を堆積させることで、仕事関数は 2 eV 以上減少し、最終的に 2.2 eV というきわめて低

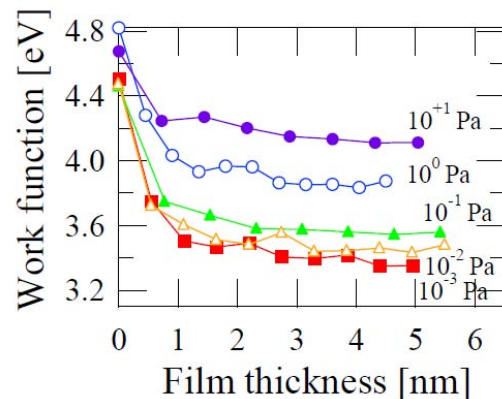


図3 製膜槽の酸素分圧を変化させた際の Nb:SrTiO₃(100) 表面の仕事関数の MgO(100) 薄膜堆積依存性。

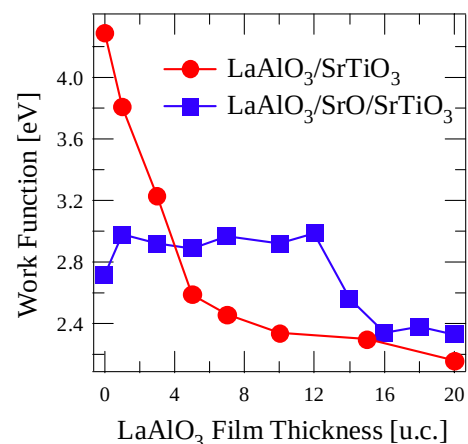


図4 SrTiO₃(100) 基板のTiO₂および SrO 終端面に LaAlO₃ を堆積させた際の仕事関数の変化。

い仕事関数を実現することが分かった。このようなふるまいは、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板の終端面を SrO に変更して LaAlO_3 を堆積させると、 TiO_2 終端面での結果とは全く異なり、比較的低い仕事関数が LaAlO_3 の厚みによらずに観察され、14 unit cell 程度の LaAlO_3 堆積により不連続にさらに仕事関数低減が見られることが分かった。

さらに、 TiO_2 終端面での LaAlO_3 堆積依存性については、導電性 Nb:SrTiO_3 基板に直接 LaAlO_3 膜を堆積させた際の仕事関数の変化と、 Nb:SrTiO_3 基板上に絶縁性 SrTiO_3 バッファを成長させた上に LaAlO_3 膜を堆積させた際の仕事関数の変化の比較を行った（図5）。その結果、 LaAlO_3 膜を堆積させる前の SrTiO_3 基板表面の仕事関数は、絶縁性のものの方が高いものの、 LaAlO_3 膜を堆積させた後には絶縁性のものの方が低くなることが分かった。このように、絶縁性 SrTiO_3 の仕事関数の方が LaAlO_3 膜の堆積に大きく依存する様子は、図6に示したように、 Nb:SrTiO_3 基板では多くのキャリアが再構成前から存在し、 LaAlO_3 膜の分極をある程度は打ち消しているものの、絶縁性 SrTiO_3 の場合は界面付近に大量の電荷が誘起される必要があり、表面付近の電子系の LaAlO_3 膜堆積依存性も大きくなると考えると理解できることが分かった。

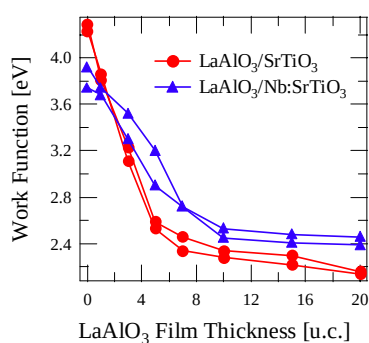


図5 導電性を持った $\text{Nb:SrTiO}_3(100)$ 基板に直接、およびこの基板上に絶縁性 SrTiO_3 バッファを堆積させた後に LaAlO_3 膜を堆積させた際の仕事関数の変化。

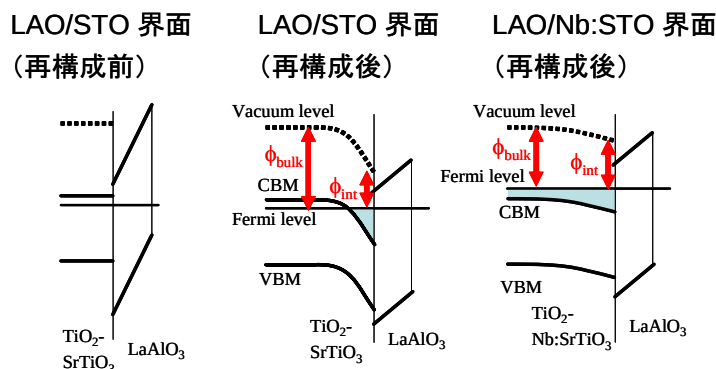


図6 さまざまな $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ 界面のバンド模式図。(左)電荷の再構成が起こらないと仮定した $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面。(中央)電荷の再構成が起こった $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面。(右)電荷の再構成が起こった $\text{LaAlO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ 界面。

3. 今後の展開

ストイキオメトリの調整が比較的単純であることを利用し、またこれまで多くのノウハウを蓄積してきた MgO との格子マッチングを考慮し、 NiO 、 Fe_3O_4 などの二元型酸化物を利用した人工構造を作製し、デバイス機能の開発と新規界面状態の探索を行う。

4. 自己評価

二元系ワイドギャップ酸化物において代表的な分極面である $\text{MgO}(111)$ 面をオール酸化物構造ではじめて実現した。ただし、分極の効果を利用することでマクロスケールで

の導電相を引き出し、新しいチャンネル層を得るという狙いは実現しなかった。分極を持たない MgO(100) 薄膜、また分極を持つ LaAlO₃(100) 薄膜の堆積により、導体表面の仕事関数が大きく変調できることを見出したことは、機能性ということでは着目されることの少ないワイドギャップ酸化物において、界面を利用して機能を開拓したという点で、本課題「ワイドギャップ酸化物における界面機能開発」の趣旨に合った成果であると言える。

5, 研究総括の見解

須崎研究者は、LaAlO₃/ SrTiO₃ 界面に生じた界面導電相の先行研究にヒントを得て、絶縁体界面をチャンネル層とした新しい超薄型トランジスタの開発を念頭において、より単純な極性材料であるMgO、Al₂O₃ などの二元系ワイドギャップ酸化物を用いて急峻な界面構造を作製し、自発的な電子状態の再構成による界面導電相の実現を目指しました。この目的のため、不安定極性をもった (111)配向した MgO 人工薄膜の作製に取り組みました。さまざまな基板上にレーザーアブレーション法により平坦表面を持つ MgO(111)薄膜の堆積を試み、YSZ(111)基板を用い、NiO(111) バッファ層を介することで MgO(111) 薄膜の layer-by-layer 成長を実現し、原子スケールで平坦な MgO(111) 面を世界ではじめて形成することに成功しました。分極の効果を利用することによってマクロスケールな界面導電相を引き出し、新しいチャンネル層を得るという狙いは実現しませんでした。が、(111)MgOの平坦な界面を得る技術は、今後の酸化物エレクトロニクスの発展に大きな波及効果をもつと考えられます。「原子スケールで表面平坦なMgO(111)薄膜の作製方法」として特許出願したことは、本研究の大きなアウトカムとして評価できます。

その後、須崎研究者は、LAO/STO 界面の界面導電相における仕事関数の制御可能性に研究の軸足を移し、LaAlO₃ を SrTiO₃(100) 基板の TiO₂ 終端面上に堆積するか SrO 終端面に堆積させるかで仕事関数が大きく変化することを見いだしました。一部アドバイザーからは、あくまで当初目的に沿って、粘り強く研究を続けるべきではなかったかという厳しいコメントもありますが、機能性ということでは着目されることの少ないワイドギャップ酸化物において、界面を利用して仕事関数を制御するという機能を開拓した点はある程度評価できると思います。

6, 主な研究成果リスト

(1) 論文（原著論文）発表

1. T. Susaki, S. Kumada, T. Katase, K. Matsuzaki, M. Miyakawa, and H. Hosono, “Fabrication of Flat MgO(111) Films on Al₂O₃(0001) Substrates by Pulsed Laser Deposition”, Appl. Phys. Express **2**, 091403 (2009).
2. K. Matsuzaki, H. Hosono, and T. Susaki, “Layer-by-layer epitaxial growth of polar MgO (111) thin films”, Phys. Rev. B **82**, 033408 (2010).
3. T. Susaki, A. Makishima, and H. Hosono, “Tunable work function in MgO/Nb:SrTiO₃ surfaces studied by Kelvin probe technique”, Phys. Rev. B **83**, 115435 (2011).
4. T. Susaki, A. Makishima, and H. Hosono, “Work function engineering via LaAlO₃/SrTiO₃ polar interfaces”, Phys. Rev. B **84**, 115456 (2011).

5. K. Matsuzaki, H. Takagi, H. Hosono, and T. Susaki, “Structural study of polar MgO (111) epitaxial thin films grown on SrTiO₃ (111)”, Phys. Rev. B **84**, 235448 (2011).

(2) 特許出願

研究期間累積件数：3件

発明者：須崎友文、松崎功佑、細野秀雄

発明の名称：原子スケールで表面平坦な MgO(111)薄膜の作製方法

出願人：J S T

出願日：2010/7/9

(3) その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物等）

招待講演：Tomofumi Susaki, “Fabrication of MgO(111) Polar Films by Pulsed Laser Deposition” (3rd International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月)

研究報告書

「光配線 LSI 実現に向けた Ge ナノ光電子集積回路の開発」

研究期間：平成 21 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：竹中 充

1. 研究のねらい

本研究は、Si 基板上に Ge をチャネル材料とした高性能 MOS トランジスタと Ge フォトディテクタをモノリシックに集積化することで、スケーリング則破綻後においても高性能化を可能とする光配線 Ge LSI の実現を目指している。本研究を通じて、スーパーコンピュータをワンチップ化した超高性能 LSI や高度な光信号処理が可能な光ルーターチップなどを実現するための基盤技術を確立する。

2. 研究成果

本研究においては、Si 基板上に Ge MOS トランジスタと Ge フォトディテクタを集積化することで、光配線 Ge LSI を実現することを目指し、Ge MOS トランジスタ、Ge フォトディテクタ高性能化、Si 上 Ge 層形成技術に関する研究を進めた。

Ge をチャネル材料とした高性能 Ge CMOS を実現するためには、既に高性能化が実現されている Ge p 型 MOS トランジスタに加えて、Ge n 型 MOS トランジスタの高性能化が必要となる。しかし、Ge MOS 界面における伝導帯近傍の高い界面準位密度やイオン注入時におけるソースドレイン近傍の高い結晶欠陥密度の問題のため、Si MOS トランジスタの性能を上回るのは困難であると考えられていた。我々は、Ge を高温で熱酸化することで、伝導帯近傍においても極めて界面準位が低い GeO_2/Ge MOS 界面が実現できることを明らかにした(図 1)。

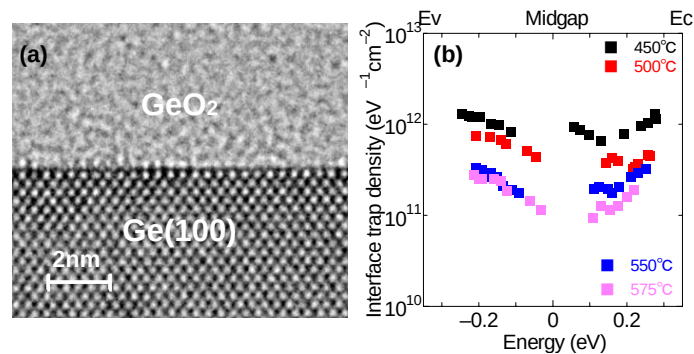


図 1. 高温熱酸化 GeO_2/Ge MOS 界面特性

一方、高品位のソース/ドレイン接合を形成するために、新たに有機 V 族材料である TBAs を用いた気相ドーピングの研究を進めた(図 2)。有機 V 族原料を用いて As を Ge に高濃度にドーピング可能であることを明らかにすると共に、既存のイオン注入法と較べて、一桁程度拡散速度が遅いことを明らかにした(図 3)。また形成した n+/p 接合の電子線ホログラフィ像から、トランジスタのソース/ドレイン接合に適用可能な高品位の接合が形成できることを明らかにした。

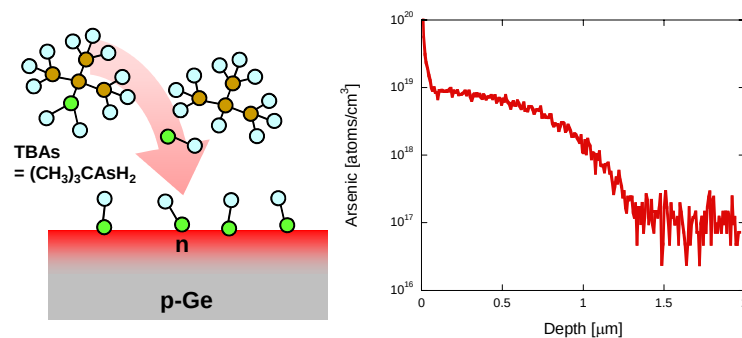


図 2. TBAs を用いた気相ドーピングおよび Ge 中における As 分布

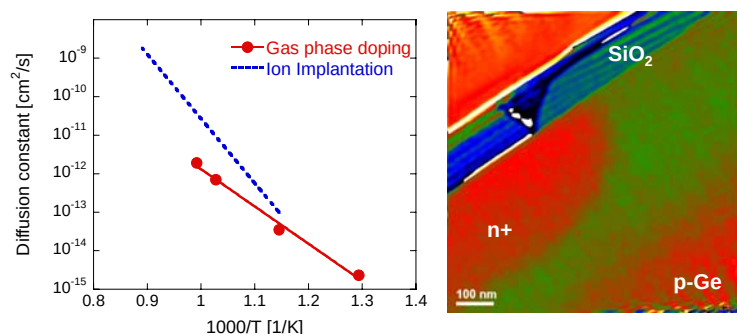


図 3. 気相拡散における As 拡散係数および形成した n+/p 接合ホログラフィ像

高温熱酸化で形成した GeO_2/Ge MOS界面および気相拡散で形成したソース/ドレイン接合を用いたトランジスタを作製することで、図 4 に示す高性能 Ge n 型 MOS トランジスタを実現することに成功した。気相拡散により低ダメージでドーピング可能となり、トランジスタのオン・オフ比は世界最高の 5 桁以上の値が得られた。また実効移動度が Si を上回る性能を世界で初めて実証することに成功し、高性能 Ge CMOS が実現可能であることを明らかにした。

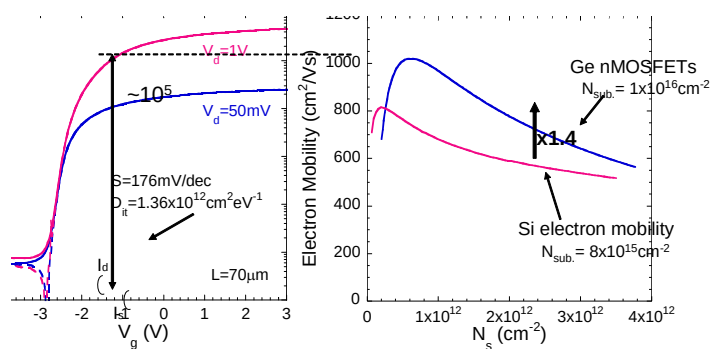


図 4. 気相拡散で形成した Ge n 型トランジスタの電気特性および実効移動度

Ge フォトディテクタの高性能化に関する研究も行った。Ge フォトディテクタにおいては、化合物半導体を用いたフォトディテクタと比較して暗電流が極めて大きい問題があり、暗電流の起源についても十分に議論がされてこなかった。本研究では、熱酸化 GeO_2 と気相ドーピング技術を組み合わせた Ge フォトディテクタの研究を行った。気相ドーピングで接合を形成することで、

イオン注入と較べて 2 桁程度、接合リークを抑制し、界面特性に優れた熱酸化 GeO_2 によりGe表面をパッシベーションすることで、Geフォトディテクタの暗電流を劇的に低減可能であることを明らかにした(図 5)。この結果、素子面積が小さい導波路型フォトディテクタにおいては、1 nA以下の暗電流が実現可能であることを世界で初めて示すことに成功した。

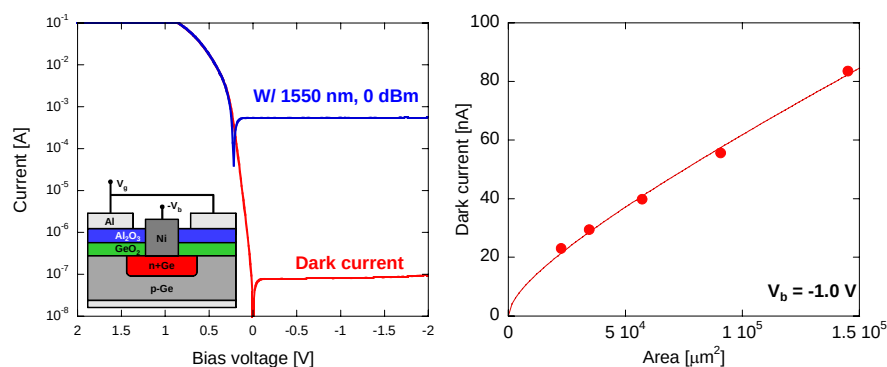


図 5. 気相拡散で形成した GeO_2/Ge PD電気特性および暗電流特性

酸化濃縮法を用いて Ge を Si 基板上に集積化する研究も進めた。酸化濃縮中の Ge の偏析が結晶欠陥を生じていることを明らかにし、最適な濃縮条件を見出したことで、残留キャリア濃度がこれまでの報告よりも低い Ge-on-Insulator 基板を得ることに成功した(図 6)。この基板を持ちいることで良好な特性を持つ Ge フォトディテクタと Ge MOSトランジスタをモノリシック集積することにも成功した。

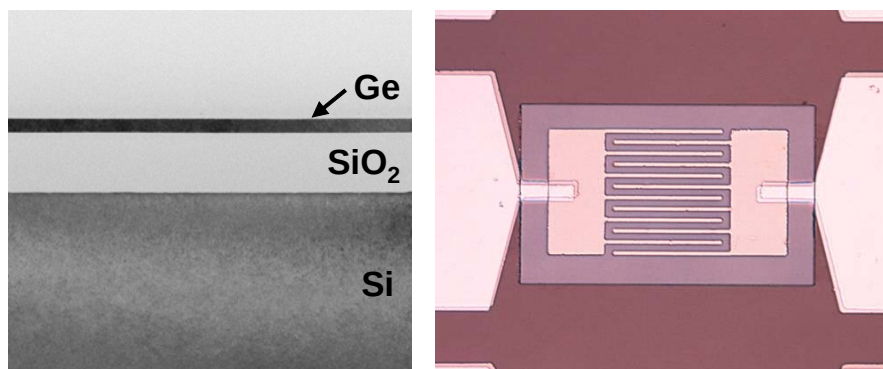


図 6. 酸化濃縮 Ge-on-Insulator 上に作製した Ge PD

以上のように、本研究では気相拡散技術と熱酸化 GeO_2/Ge MOS界面を用いて、Ge CMOS やGe フォトディテクタの高性能化に成功した。また酸化濃縮を用いて高品位Ge膜をSi基板上に集積する技術の確立にも成功した。これにより光配線Ge LSIを実現する基盤技術を確立した。

3. 今後の展開

本研究を通じて、Ge n 型 MOSトランジスタや Ge フォトディテクタ、Ge-on-Insulator 基板の高性能化、高品位化などの要素技術の実証に成功した。今後は、これらの要素技術を組み合わせることで、Si 基板上に Ge CMOS、導波路型 Ge フォトディテクタ、SiGe 光変調器などをモノ

リシック集積した光配線 Ge LSI の実証を目指した研究を進める。

4. 自己評価

本研究では、光配線 Ge LSI の実現を目指した研究を進めた結果、世界で初めて Si の性能を上回る Ge n 型 MOS トランジスタや世界最小レベルの暗電流密度をもつ Ge フォトディテクタなどを実証することに成功した。また酸化濃縮での欠陥抑制メカニズムを明らかにすることで、高品位 Ge 層を Si 基板上に作製する基盤技術も確立するなど、個々の要素技術に関しては、当初の研究目標をほぼ達成することが出来た。一方、これらの要素技術を組み合わせた集積化素子については十分に研究を進めることが出来なかった。今後は、これらの要素技術を十分に生かした集積化素子について研究を進めることが重要と思われる。

5. 研究総括の見解

竹中研究者は、Si 基板上に高い移動度をもつ Ge をチャネル材料とした高性能 MOS トランジスタと Ge フォトディテクタをモノリシックに集積化することで、ポストスケーリング時代においても高性能化を可能とする光配線 Ge LSI の実現を目指して研究を進めました。

これまで Ge の n 型 MOS トランジスタは性能が悪く、そのため Ge で CMOS は作れないと考えられていましたが、その原因は、ドーピングによる損傷を通じたリークと界面の不活性化がむずかしいということにありました。竹中研究者は、高温熱酸化で形成した GeO_2 によって Ge MOS 界面を不活性化するとともに、従来のイオン注入法ではなく気相拡散法で形成したソース／ドレイン接合を用いたトランジスタを作製することによって、これらの課題を解決し、世界最高の 5 桁以上のオン・オフ比をもち Si を上回る実効移動度を示す高性能 Ge n 型 MOS トランジスタを実現することに世界で初めて実証することに成功しました。これは高性能 Ge CMOS の実現に道を開くもので、その功績は大です。

一方、Ge のフォトディテクタについては、これまで暗電流が大きいことが問題で、実用化を阻んでいました。竹中研究者は、気相ドーピングによって接合リーク電流を従来のイオン注入法と比較して 2 桁程度抑制しました。また、熱酸化 GeO_2 を用いて Ge 表面を不活性化することで、Ge フォトディテクタの暗電流を 1 nA 以下に抑制することができることを世界で初めて示しました。

竹中研究者は、さらに、酸化濃縮を用いて高品位 Ge 膜を Si 基板上に集積する技術の確立にも成功しましたので、光配線 Ge LSI を実現するすべての要素技術を確立したといえます。この研究成果は、材料とデバイスプロセスの革新によって次世代デバイスをめざすという本領域本来の目標に極めて近いもので、研究室レベルとはいえ、世界最高性能の Ge 光電子集積回路の基盤を確立したことを高く評価します。昨今、Nature, Science を飾る理学的基礎研究が脚光をあびる傾向にありますが、竹中研究者のような地道な工学的研究に、もっと光を当てるべきではないでしょうか。なお、2 期生成果報告会を応用物理学会のシンポジウムの中で行うに当たって、彼は申請者となって大変な努力をしてくれました。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Takenaka and S. Takagi, "Strain engineering of plasma dispersion effect for SiGe optical modulators," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 48, no. 1, pp. 8 - 15, 2012.
2. J. Suh, R. Nakane, N. Taoka, M. Takenaka, and S. Takagi, "Highly strained-SiGe-on-insulator p-channel metal-oxide-semiconductor field-effective transistors fabricated by applying Ge condensation technique to strained-Si-on-insulator substrates," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, 142108, 2011.
3. M. Takenaka, K. Morii, M. Sugiyama, Y. Nakano, and S. Takagi, "Gas phase doping of arsenic into (100), (110), and (111) germanium substrates using a metal-organic source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 50, 010105, 2011.
4. S. Dissanayake, Y. Zhao, S. Sugahara, M. Takenaka, and S. Takagi, "Channel direction, effective field, and temperature dependencies of hole mobility in (110)-oriented Ge-on-insulator p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistors fabricated by Ge condensation technique," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, 033709, 2011.
5. K. Morii, T. Iwasaki, R. Nakane, M. Takenaka, and S. Takagi, "High-performance GeO₂/Ge nMOSFETs with source/drain junctions formed by gas-phase doping," *IEEE Electron Dev.*, vol. 31, no. 10, pp. 1092 - 1094, 2010.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【学会発表】

- [1] M. Takenaka, K. Morii, M. Sugiyama, Y. Nakano, and S. Takagi, "Ultralow-dark-current Ge photodetector with GeO₂ passivation and gas-phase doped junction," *International Conference on Group IV Photonics (GFP'11)*, WB-5, London, September 2011.
- [2] J. Suh, R. Nakane, N. Taoka, M. Takenaka, and S. Takagi, "Highly-strained SGOI p-channel MOSFETs fabricated by applying Ge condensation technique to strained-SOI substrates," *Device Research Conference (DRC'01)*, IV.A-3, Santa Barbara, June 2011.
- [3] S. Takagi and M. Takenaka, "III-V/Ge CMOS technologies and heterogeneous integrations on Si platform," *VLSI Symposium.*, 14.1, Hawaii, June 2010 (*invited*).
- [4] K. Morii, T. Iwasaki, R. Nakane, M. Takenaka, and S. Takagi, "High performance GeO₂/Ge nMOSFETs with source/drain junctions formed by gas phase doping," *International Electron Devices Meeting (IEDM'09)*, 29.3, Baltimore, December 2009.
- [5] M. Takenaka, M. Sugiyama, Y. Nakano, and S. Takagi, "Gas phase doping of arsenic into germanium by using MOVPE system for source/drain formation of high performance Ge nMOSFETs," *E-MRS Spring Meeting*, 14.4, Strasbourg, June 2009.

【著作物等】

- [1] 秦雅彦、高木信一、竹中充、安田哲二、「大規模集積回路と半導体材料技術の現状と将来」、住友化学技術誌 2011-II, pp. 37-53, 2011.

- [2] 高木信一、竹中充、「Si プラットホーム上の新材料チャネル CMOS」、電子情報通信学会誌, Vol. 93, No. 11, pp. 904-908, 2011.

研究報告書

「量子ドットを用いた単電荷・スピン・光機能融合デバイス」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：中岡俊裕

1. 研究のねらい

現在、ポストスケーリングと呼ばれる新原理に基づくデバイスの開発が求められている。これに向けた重要な技術として、①超低消費電力のための「単電子制御技術」、②超高速信号処理、伝送が可能な「光と電子の融合技術」、③新原理動作を実現するための「スピン自由度の制御技術」といった3つの技術がそれぞれ活発に研究されている。本研究では、これらポストスケーリングにおいて重要な3つの機能を1つの素子において融合することにより、単電子素子、光通信技術、スピントロニクスといった異分野の架け橋となる、デバイスプラットフォームを提供することを目指す。

2. 研究成果

【概要】

光、単電子、スピン機能を組み合わせる得るボトムアップ型ナノ構造として、自己形成量子ドットに着目した。次世代デバイス、量子情報処理デバイスとしての有望性から、活発に研究されている。将来の集積可能性を持つ半導体素子であり、良好な光学特性、電子輸送特性、長いスピン保持時間を合わせもつ。しかしながら、単電子輸送デバイスにおいては、優れた光学特性を引き出せず、発光(光子発生)素子においては単電子輸送測定が困難であるというデバイス機能上のトレードオフが存在する。本研究では、このトレードオフを解消し、上記3自由度融合プラットフォームを担い得る、「横型素子」(図1)、と「縦型素子」(図2)を開発した。横型素子は単電子伝導と発光制御を両立させ、縦型素子は単一光子発生と電子制御を両立させることができることを実証した。

【横型素子】

横型素子は通常の LSI などと同様、電流方向が面内(半導体成長方向に対し垂直)である。素子表面のナノスケールの間隔を持つ電極から量子ドットへ電子を注入し、その輸送を測定をできる。これまでの量子ドット横型素子はこのナノギャップ電極を直接量子ドットと接触させるもので、単電子輸送測定を可能とするが、発光特性はすぐれず、発光と単電子輸送を両立することが困難であった。

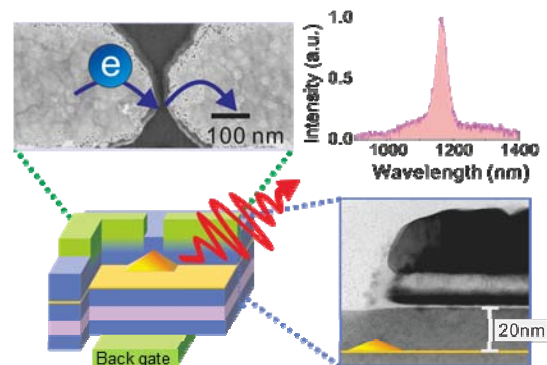


図1: 横型素子の模式図と発光スペクトル

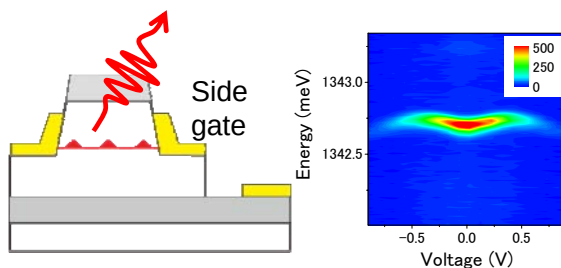


図2: 縦型素子の模式図と発光スペクトル

本研究では新しい微小金属拡散技術を開発し、この両立を達成した。発光効率を高めるため、量子ドットを通常の発光素子と同様バリア層中に埋め込んだ。この状態での電気コンタクトが課題であったが、適切な金属拡散状態により、量子ドット—電極間にトンネル接合を形成することに成功した。これにより、発光可能な量子ドットに対して単電子を注入し、そのトンネル電流をバックゲートにより制御することが可能となった。

図3に横型素子における電流測定結果を示す。白色の菱形部分がクーロン斥力によりトンネル伝導をブロックするクーロンブロック領域であり、そのゲート電圧依存性を明瞭に観測できた。個々のクーロンブロック領域内の電子数は一定であり、単電子トランジスタとして動作していることがわかる。観測されたクーロンダイヤモンドの大きさは、実験で用いた量子ドットのサイズからの見積もりと一致し、確かに量子ドットを介した単電子輸送であることがわかる。さらに、バリア層へ拡散させる金属材料を変えることにより、ゼロバイアス下での量子ドット内の初期電子数を変化させることにも成功した。AuGe ベースの電極を用いることにより、図3(a,b)に示す基底準位が埋まった状態、Ti/Au ベースの電極を用いることにより図3(c,d)に示す空乏化状態を作り出すことができる。

本横型素子独自の特徴として、この単電子トンネル伝導素子からの良好な発光が挙げられる。本素子では発光観測時においても、ゲートにより量子ドット内の量子準位とフェルミ準位を相対的に制御できる。このため、トンネル電流だけでなく、発光強度、光電流もゲート電圧により制御、観測できる。発光スペクトルを図1に、発光強度(PL)と光電流(PC)のゲート電圧依存性を図4(a,b)にそれぞれ示す。ゲート電圧が小さく量子準位がフェルミ準位よりもずっと上にある空乏状態では光励起キャリアは電極へのトンネル移動より早く発光再結合にするため、図4(b)に示す単光照射下の電子輸送のダイアグラムに大きな変化は現れない。しかしながら、ゲート電圧を上げていくとフェルミ準位が量子準位に近づき、電極—量子準位間のトンネル確率が増大する。このゲート領域では光励起による量子ドット内キャリアは発光再結合より早く電極へトンネルし、光電流として観測される。光励起キャリアが電極へトンネルする分、空乏状態に比べ発光強度は減少する。このように、発光とトンネルによる光電流を単電子輸送と同時に観測、制御できることがわかった。以上のように単電子輸送と発光制御との両立を横型素子を用いて実証した。

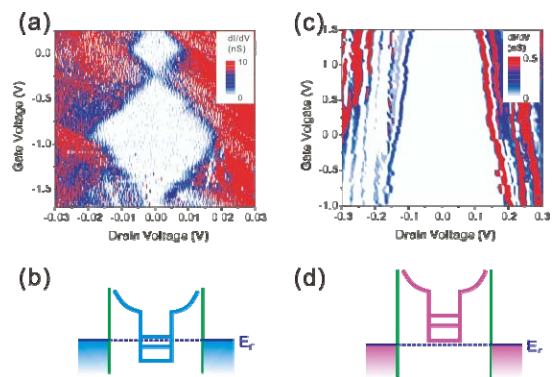


図3: (a)AuGe ベース横型素子の微分コンダクタンス (4 K)と(b)バンド模式図。(c)Ti/Au ベース横型素子の微分コンダクタンスと(d)とそのバンド模式図。

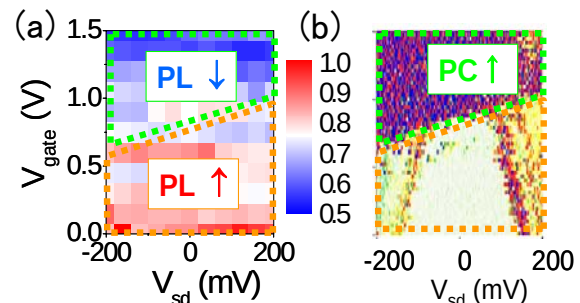


図4: (a)横型素子における発光強度(PL)のソースドレイン、ゲート電圧依存性。(b)光照射下の微分コンダクタンスと光電流(PC)のゲート電圧依存性。

【縦型素子】

縦型素子では、VCSEL などと同様、電流方向は結晶成長方向であり、サイドゲートにより電子状態を制御する。これまでこのような縦型素子において n-i-n 型の構造を用いた単電子素子が活発に研究されてきたが、本研究では、量子ドットを含む p-i-n 構造に同構造を応用した。横型素子で実現した単電子伝導と代わって電流注入発光を可能とし、より良好な発光を得ることができる。この発光をサイドゲートにより制御することで、単一光子発生と電子制御の両立を実現した。具体的機能としては、従来困難であった波長可変単一光子発生と横電場波動関数制御を達成した。

図5に縦型素子からの発光波長制御と単一光子発生を示す。本素子は、電流注入可能な構造であるが、まず光励起によって単一光子発生と制御の確認を行った。光子相関測定(同時計数測定)の結果から、サイドゲートによる発光波長制御下においても単一光子発生していることを示した。

また本縦型素子において、これまで困難であった面内電場による電子制御を実現した。情報を担う自己形成量子ドットは異方性を持っており、印加電場の方向は制御の自由度を確保する上で極めて重要である。本素子は初めて縦横双方への電圧印加を可能とするものである。

図6に横電場印加時の縦型素子からの発光スペクトルを示す。M 字型の特微的なシフトは横電場印加特有のもので、今回初めて観測に成功した。図7に横電場印加時における量子ドット内の波動関数の二乗(電荷密度)を示す。特に正孔の波動関数が大きく局在し、この特微的なシフトをもたらしていることがわかった。このような大きな波動関数の変化はスピンを含めた電子制御において重要である。以上のように、縦型素子によって波長可変単一光子発生と横電場電子制御を達成することができた。

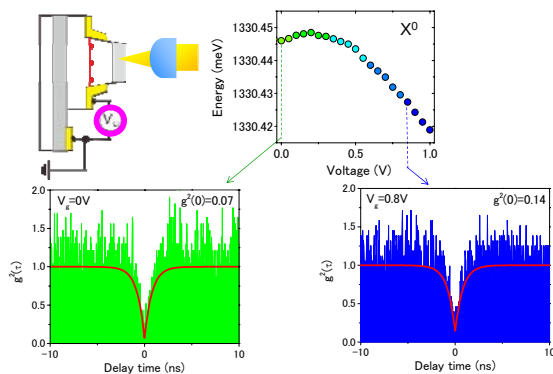


図5: ゲート制御単一光子発生の素子図と発光波長シフト。図下は各ゲート電圧における光子相関ヒストグラム。

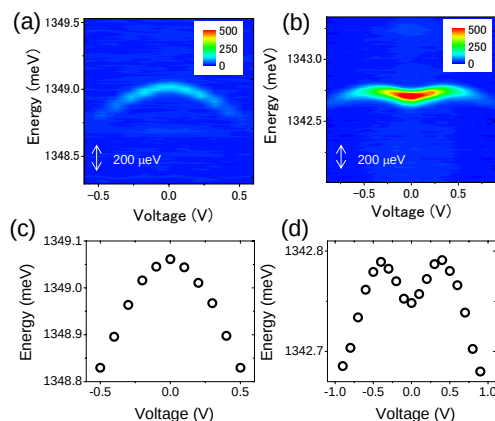


図6: 縦型素子からの発光スペクトル。(a,c)典型的シュタルクシフトと(b,d)横電場特有の特異なシュタルクシフト。

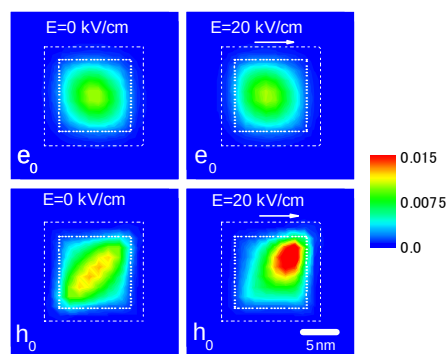


図7: 縦型素子内量子ドットにおける電子、正孔の電荷密度の横電場依存性

3, 今後の展開

本さがけ研究では単電子、光子、スピンの融合を目指し、量子ドットの光電子ポテンシャルを引き出せる構造を開発した。光、単電子、スピン機能を組み合わせる素子として、単電子伝導と発光制御を両立させる横型素子、単一光子発生と電子制御を両立させる縦型素子を開発した。

開発できた現素子は特に量子情報の分野で広い応用が期待できる。例えば開発したサイドゲート制御型量子ドット単一光子素子は「(長距離)離れた 2 素子間の量子もつれ」生成素子へと応用できる。これは、量子情報通信の長距離化(量子中継)や量子計算機とのインターフェイスに不可欠な技術であるが固体素子では未だ実現していないものである。鍵となるのは、2素子間の2光子間量子干渉であり、干渉を実現する上で波長を一致させることが困難であったが、本素子は波長可変であるため、これを達成できる。今後、本素子を、取り出し効率の向上など高性能化し、これを実現したいと考えている。またスピントロニクス分野とのインターフェイスについては、本素子をベースとして、さらにスピン注入を始めとする機能追加を開拓し、ポストCMOS時代における情報の担い手候補の融合素子を実現したい。

4, 自己評価

単電子素子、光通信技術、スピントロニクスといった異分野の架け橋となる、デバイスプラットフォームを提供することを目指した。単電子と光子発生の融合素子としては新規かつ有望なものが開発できたと考えている。特に量子情報分野において広い応用が期待できる。一方、開発した素子は原理的にはスピン制御可能な素子であるが、現時点でスピンの直接的な制御には至っていない。当初の全目的達成に対しては道半ばではあるが、その糸口となるスピン分裂と思われる現象を観測しており、本研究で開発した素子の延長で達成できると考えている。以上、特に量子情報分野において有望な素子を開発でき、また全目的達成へも道筋は示すことができたと考えている。

5, 研究総括の見解

中岡研究者は、ポストスケーリング時代において重要な ①超低消費電力のための「単電子制御技術」、②超高速信号処理、伝送が可能な「光と電子の融合技術」、③新原理動作を実現するための「スピン自由度の制御技術」という3つの機能を1つの素子において融合することにより、単電子素子、光通信技術、スピントロニクスといった異分野の架け橋となる、デバイスプラットフォームを提供するという大きな目標を掲げて研究に取り組みました。

このための材料として、自己形成量子ドット(基板半導体と格子定数の異なる半導体を気相成長するとき自己組織的に形成される nm サイズの直径をもつドット)に着目しました。中岡研究者は、従来の自己形成量子ドットで困難であった単電子輸送特性と光学特性を両立のために、単電子伝導と発光制御を両立させる横型素子、および単一光子発生と電子制御を両立させる縦型素子の 2 種類の素子を作製し、単電子特性と光学特性の両立を検証しました。

まず、横型素子においては、微小金属拡散技術によって電極とドットの間にトンネル接合をつくることで電流注入発光に十分な電流密度が得られ、**良好な発光特性を示す単電子トンネル伝導素子**の製作に成功しました。一方、縦型素子においては、単一光子発生を確認するとともに、サイドゲートにより発光波長が制御できることを確認しました。**単一光子発生と電子制御の両立**

を実現した画期的な成果です。

サイドゲート制御型量子ドット単一光子素子は「離れた2素子間の量子もつれ」生成素子に応用できます。量子情報通信の中継器には2素子間の2光子間量子干渉を使うのですが、これまで干渉を実現する上で波長を一致させることが困難であったのが、今回開発した波長可変素子によってこれが達成できるようになり、長距離量子情報通信に道を開きました。現時点では、当初めざした**スピンの直接的な制御**には至っていませんが、その糸口となるスピン分裂現象を観測しているので、近い将来、所期の3機能融合を達成できるものと期待しています。

プロジェクト途中で研究機関を移動するという困難な状況を克服して、所期の目標をほぼ達成したのは驚くべきことです。この業績が評価され平成24年度文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞しました。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Nakaoka, Y. Tamura, T. Miyazawa, K. Watanabe, Y. Ota, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Wavelength tunable quantum dot single-photon source with a side gate", Japanese Journal of Applied Physics vol. 51 no. 2 (2011), in printing.
2. T. Nakaoka, Y. Tamura, T. Saito, T. Miyazawa, K. Watanabe, Y. Ota, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Competing influence of an in-plane electric field on the Stark shifts in a semiconductor quantum dot", Applied Physics Letters. 99, 181109/1-3 (2011).

(2) 特許出願

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. T. Nakaoka, Y. Tamura, T. Miyazawa, K. Watanabe, Y. Ota, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, "Wavelength tunable single-photon source with a side gate", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), J-6-4, Nagoya.
2. 中岡俊裕、渡邊克之、熊谷直人、荒川泰彦 "新規な微小金属拡散を利用した 埋め込まれた自己形成量子ドットへの 電気コンタクト" 2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2p-K-4.
3. 中岡俊裕、渡邊克之、熊谷直人、荒川泰彦 "ナノギャップ電極近傍のバンドベンディングによる量子準位制御", 2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 26p-KV-10
4. T. Nakaoka, K. Watanabe, N. Kumagai, Y. Arakawa, "Lateral single electron transport in capped self-assembled quantum dots", The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS14), M3e, Kobe.
5. 中岡俊裕、渡邊克之、熊谷直人、荒川泰彦, キャップ層を持つ静電結合 2 重 InAs 量子ドットの単電子輸送特性, 2009 年春季 第 56 回 応用物理学関係連合講演会. 31a-ZB-5.

研究報告書

「Si系半導体ナノ構造を基礎とした単一電子スピントランジスタの開発」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：浜屋 宏平

1. 研究のねらい

代表者がこれまで検討してきた III-V 族半導体量子ドットを利用した「単一電子スピントランジスタ」の高性能化・室温動作化を実現するため、IV 族半導体であるシリコンをベースとした素子構造における革新的なスピン注入・検出技術を開発し、その技術を単電子トランジスタ等へ応用する。シリコンスピントロニクス技術の開拓による次世代の超低消費電力量子スピン伝導素子の開発である。

2. 研究成果

2.1. 強磁性合金/Si(111)高品質接合の形成とショットキートンネル伝導の実現

シリコン(Si)へのスピン注入を実現するために、これまで、強磁性体とSiの界面に「絶縁体トンネル障壁層」が挿入されてきた。いわゆる伝導度ミスマッチを回避するということと強磁性体-Si間の反応(シリサイド化)を防ぐということの2つの大きな目的が挙げられる。ここで仮に不純物濃度が $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下のn-Siを用いると、強磁性体とSiの間には容易に空乏層が形成され、素子が高抵抗となってしまうことから、微弱なスピン注入の効果による抵抗の変化を電気的に検出することが全く出来ない。そのため、世界中の研究機関は、実質的には金属と呼べる縮退半導体Si (n^+ -Si : 不純物濃度 $\geq 10^{19} \text{cm}^{-3}$)を用いて、強磁性体/絶縁層/ n^+ -Si構造における空乏層の影響を排除して、スピン注入・検出の検討を行っている。これは半導体Siへのスピン注入とは似て非なるものであり、我々の考える「半導体量子スピン素子」への応用は期待できない。

そこで本研究では、半導体Siへの高効率スピン注入技術として、世界に唯一の「ショットキートンネル型スピン注入技術」を検討した。強磁性体とSiの間に絶縁体トンネル障壁層を用いないこの技術を確認する上で重要な点は、①強磁性体/Si界面が原子層レベルで高品質であること、②ヘテロ界面付近のみに δ 関数的に高濃度ドーピング(δ ドーピング: 不純物濃度 $\geq 10^{19} \text{cm}^{-3}$)を施し、チャネルは半導体(不純物濃度 $\leq 10^{18} \text{cm}^{-3}$)であること、の2点である。

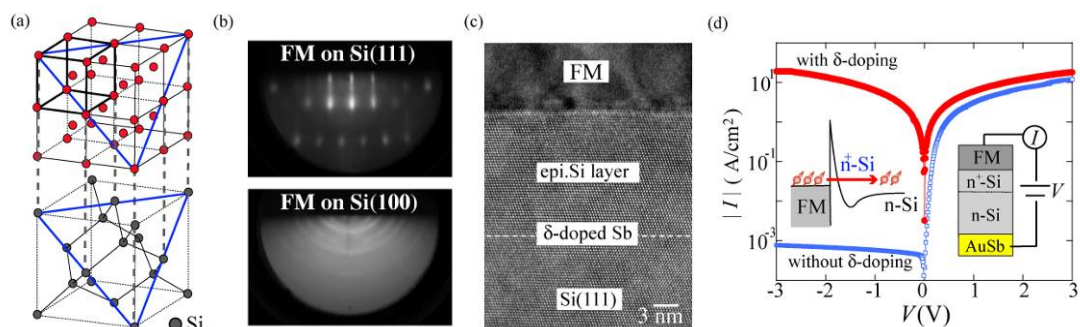


図 1. (a) bcc構造強磁性合金(FM)とSiの結晶構造. (b) Si上に低温MBE成長したFM合金のRHEEDパターン. (c) 作製したFM/ n^+ -Si/ n -Siの断面TEM写真. (d) n^+ -Si層作製によるショットキートンネル伝導の実現.

本研究では先ず①を実現するために、bcc構造を有する 強磁性合金(FM)材料に注目した。図 1(a)のように、bcc構造を有するCoFe合金や各種ホイスラー合金は、Siとは 4~5 %の格子不整合が存在するが、(111)面に着目すると原子配列がSi(111)と完全に一致する[図 1(a)▽参照]。ここで、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて超高精度に組成制御された成膜条件を用いると、FM/Si(111)界面ではシリサイド反応を誘発することなく、2次元エピタキシャル成長が実現する[図 1(b)上]。ちなみに、Si(100)では直ぐに多結晶化してしまうことが確認されている[図 1(b)下]。この技術を用いてスピン注入用の高品質界面を作製した。具体的には、FM/Si(111)界面付近にSbの δ ドーピングとSi(111)低温エピタキシャル層を挿入し、 n^+ -Si層を形成した。作製したFM/ n^+ -Si/ n -Si構造の断面TEM写真を示す[図 1(c)]。Si(111)薄膜の低温成長という極めて難しいMBEであるにも関わらず、 n^+ -Si/ n -Siの高品質形成を実現し、更にFM/ n^+ -Siの界面も原子層レベルで平坦かつ高品質な界面を実現している事がわかる。このような理想的な高品質界面の実現は、本さがけ研究において培った結晶成長技術の高度化によって実現された世界唯一の成果の代表例である。

次に、②を確認するため、FM/ n^+ -Si/ n -Siダイオード構造[挿入図(右)]の電気特性を確認した[図 1(d)]。 δ ドーピングを施していないFM/ n -Si($\sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$)構造は室温で明らかな整流特性(青点)を示しているのに対し、 δ ドーピングを施したFM/ n^+ -Si/ n -Si構造は、ほとんどON/OFF比のないトンネル伝導[挿入図(左)]を示唆する特性が観測された。逆バイアス条件における電流値の劇的な増大がそれを強く示唆しており、温度変化にほとんど依存しない特性も確認された。以上のように、半導体Siへのスピン注入・検出を目的とした世界に唯一の「ショットキートンネル電極作製技術」を確立した。

2.2. ショットキートンネル電極を介したSi中のスピン蓄積検出

半導体Si中に生成されたスピン蓄積を検出する手段として、3端子Hanle効果測定が用いられる。本研究では、上記のFM/ n^+ -Si/ n -Si電極構造を有する図 2のような3端子素子を作製し、スピン注入・蓄積・検出に関して検討した。スピン検出用電極のサイズやSiチャネル膜厚等は様々検討したが、今回ここに述べるデータに関しては、強磁性合金がCoFe、電極サイズが $\sim 6\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ 、チャネル膜厚が $\sim 200\text{ nm}$ 程度のものを示す。

図 3(a)は、25Kで測定した印加電流 $I_{21} = \pm 0.1\text{ }\mu\text{A}$ 時の3端子電圧(V_{23})の面直磁場(B_z)依存性である。この温度におけるSiチャネルのキャリア濃度は $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ と見積もられている。 $I_{21} = +0.1\text{ }\mu\text{A}$ では、 $\pm 100\text{ Oe}$ 以下の B_z 領域において明瞭な電圧降下($\sim 25\text{ }\mu\text{V}$)が観測された。これは、半導体中のスピン偏極状態が外部磁場によって緩和するHanle効果を電氣的に検出した結果である。つまり、絶縁体トンネル障壁層を用いていない素子において、世界で初めてSi中のスピン蓄積の検出に成功した事を意味している。一方、 $I_{21} = -0.1\text{ }\mu\text{A}$ では、 B_z に依存した電圧降下は観測されなかった。このようなバイアス電流の極性に依存した結果は、次のように解釈することができる。図 3(b)のように、 $I_{21} = +0.1\text{ }\mu\text{A}$ ではSiの伝導帯からCoFe合金のスピン

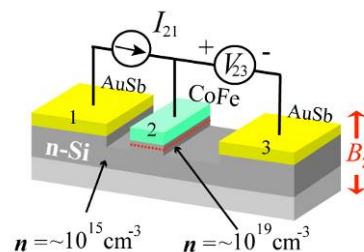


図 2 : FM/ n^+ -Si/ n -Si電極を有する3端子Hanle効果測定素子。チャネル層のキャリア濃度は、 $\sim 10^{15}\text{cm}^{-3} \leq n \leq 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の非縮退系半導体Siで検討。

偏極バンドへスピンの引き抜かれるためにスピン蓄積($\bullet\bullet$)を生じる(上: スピン引き抜き条件)が, $I_{21} = -0.1 \mu\text{A}$ では, CoFe合金のスピン偏極したバンドからSiの伝導帯へスピン偏極電子が注入されてスピン蓄積($\bullet\bullet$)を生じている(下: スピン注入条件). 一般的に, 3端子Hanle効果測定では, スピン蓄積量($\bullet\bullet$)を電気的に検出する際, トンネル伝導電子が強く関与している. 図3(b)のようにスピン蓄積量($\bullet\bullet$)が非常に小さい場合, スピン引き抜き条件($I_{21} > 0$)ではトンネル伝導電子のフェルミ準位がSi側のスピン蓄積状態を横切るため, 伝導測定に必ず $\bullet\bullet$ 中のトンネル伝導電子が関与する. しかし, スピン注入条件($I_{21} < 0$)では, Si側の $\bullet\bullet$ 中の電子は, トンネル伝導測定に無関係である. つまり, トンネル伝導過程を介したスピン検出感度のバイアス電流依存性を明瞭に観測したことを示唆している. 従って図3(a)の結果は, 確かにSiチャネル中の $\bullet\bullet$ を電気的に検出したことを示す証拠と言える. 得られたHanle曲線をスピン蓄積信号として, ローレンツ関数でフィッティング(赤実線)すると, スピン緩和時間(τ_s)は約3 nsec(下限)と見積もられ, Si中のスピンの緩和時間として妥当な値が見積もられた.

我々は更に, このスピン蓄積信号のバイアス電流依存性を詳細に調べた. 図3(c)はスピン信号の大きさ($|\Delta V_{23}|$)と I_{21} の関係である. 予想通り, スピン注入条件($I_{21} < 0$)であっても電流量の絶対値を増大するとSi中の $\bullet\bullet$ を増加することができるため[挿入図右], トンネル伝導電子がスピン検出に関与し, 明瞭なHanle曲線を得る事ができた[挿入図左]. 我々のデザインしたFM/ n^+ -Si/ n -Si電極構造の3端子素子においては, このような傾向が再現性よく観測されることを確認している. 以上のように, 「トンネル伝導電子のフェルミ準位」と「Si中のスピン蓄積の擬フェルミ準位」の位置関係を詳細に理解する事が非常に重要である.

2.3. MOSFET構造における室温スピン信号の電界制御

FM/ n^+ -Si/ n -Si素子におけるスピン注入・検出技術を検討してきたが, 今後, スピントランジスタや単電子スピントランジスタ等への発展を図るためには, 「室温スピン注入・検出」が重要となる. 本研究ではまず, 前項で検出された「スピン信号(ΔV_{23})の強度」が, Siチャネル中の「スピン蓄積量」と直結していることを考察する. P をスピン偏極率, ρ を i の抵抗率, λ を i のスピン拡散長, I_{21} を印加電流, A をスピン注入に関与した界面面積とすると, スピン拡散

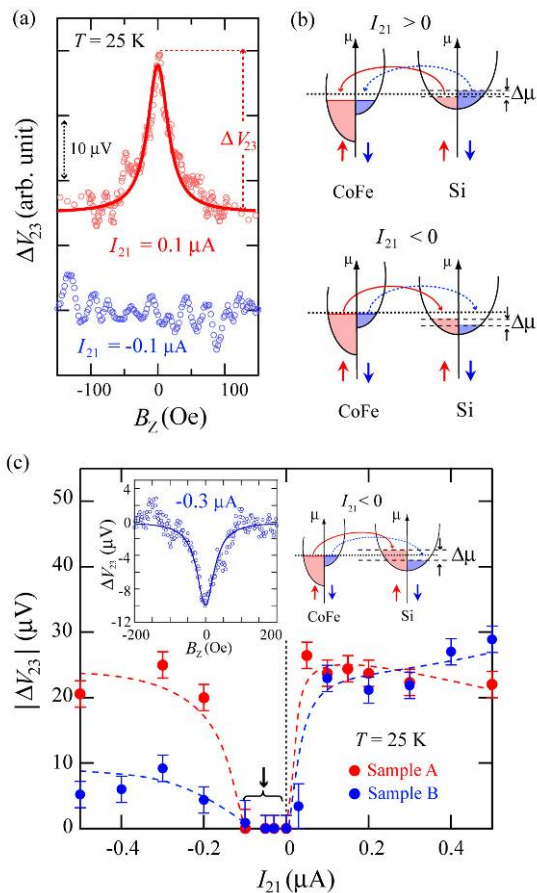


図3. (a) 25 Kで測定した3端子電圧の磁場依存性. (b) Si中へのスピン蓄積生成の模式図とスピン信号検出のメカニズム. (c) スピン信号強度とバイアス電流の関係.

モデルからSi中のスピン蓄積電圧は、 $|V_{23}| = (P \times \dots \times \dots \times |I_{21}|) \times (1/2A)$ 、と表記できる。Aが作製した素子の電極面積そのものであるとは考えにくい、少なくともそれよりも小さな面積であろう。図3のスピン信号は、同じ電流条件($|I_{21}| \sim A$ オーダー)においては150 K付近で劇的に減少した。つまり、25 Kにおいて明瞭に検出されていたスピン蓄積量は、上式の関係を満たしながら急激に減少したと考えることができる。…はほとんど変化しなかったと仮定すると、25 ~ 300 Kの間で最も劇的に変化したパラメータは『…』であることが確認された。つまり、図3の $|V_{23}|$ は…が約5・cm(実測値)付近で検出されたスピン信号であるが、150 K ~ 室温付近では…が約0.05・cm(実測値)まで減少したため、 $|V_{23}|$ が2桁以上小さくなり、電氣的に検出することができなかったと解釈することができる。

そこで本研究では、我々のスピン注入電極構造の性能は常に維持されていると仮定し、…が室温で数・cmのSiチャネル($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)を有する3端子素子を作製することで、室温付近でのスピン信号の検出を試みた。ここで、前項の実験と同等の電流量 $|I_{21}|$ を確保するために、MOSFET構造を利用することとした。図4(a)に作製したバックゲートMOSFETの模式図を示す。特別に作製した100 nm以下のSOI(111)を利用することにより、我々の得意とするSi(111)上の高品質スピン注入電極作製プロセスを利用できる。図4(b)に I_{21} - V_{SD} 特性のバックゲート電圧(V_G)依存性を示す。バックゲート電圧(V_G)の印加によって、MOS反転層チャネルが誘起されたことを反映する I_{21} の増大を確認した。このようなMOSFETを利用して、 V_G を8.0 V印加し、 $I_{21} = -1.0 \cdot A$ という弱電流下のスピン注入条件において3端子電圧(V_{23})の B_z 依存性を測定した[図4(c)]。上記の予想通り、室温であるにも関わらず明瞭なHanle効果信号を観測した。スピン信号の強度は10・Vオーダーであり、図3の25 Kにおける測定の結果とほぼ同等である。この条件における正確な…は不明であるが、上記のようにSiチャネル中のスピン拡散モデルを考慮した素子設計を行なうことで、室温スピン信号の検出に成功したことは明白である。さらに本研究では、ゲート電圧印加による…の制御を実行し、 $|V_{23}|$ の制御を試みた。図4(d)には、 V_G を54 V印加して $I_{21} = -1.0 \cdot A$ とした時に測定したHanle効果信号を示す。まさに、スピン蓄積量…をゲート電圧で制御した事に相当する明瞭な $|V_{23}|$ の減少を観測した。以上の結果は、半導体Siチャネルを用いた特徴的な結果として、Appl. Phys. Lett.誌のResearch Highlightに選出される成果となった。

以上のように、我々の室温スピン注入・検出は半導体Si素子で実現されており、今後、スピントランジスタ構造等への発展を期待させる成果である。

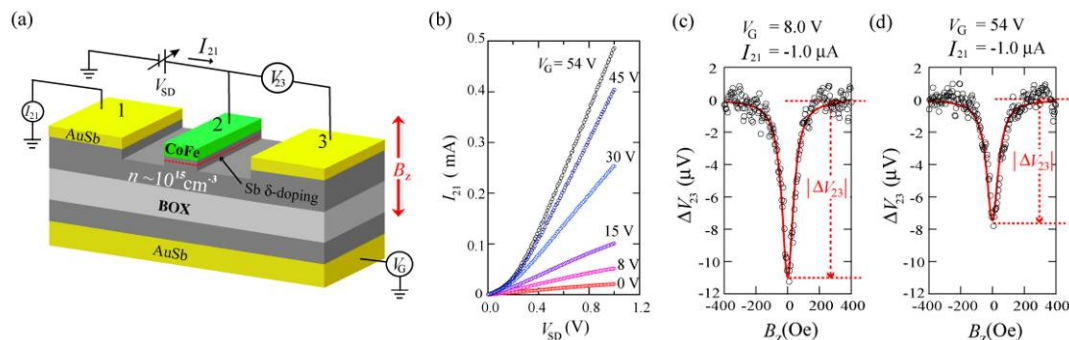


図4. (a) 室温スピン検出用3端子MOSFET構造の模式図。Siチャネルのキャリア濃度は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。(b) MOSFET動作の確認。(c), (d) $V_G = 8.0 \text{ V}$, 54 V 印加状態で検出した室温スピン信号。

3, 今後の展開

全ての電子機器に含まれる半導体「シリコン(Si)」に対して、申請者が開発した独自のスピン注入・検出・電界制御技術を活用することで、新しい半導体スピndeバイスへの発展が期待される。具体的には、電界制御技術を応用し、Si チャンネル中を拡散するスピンの流れ(純スピン流)の変化を信号として読み出すことができれば、強磁性電極の磁化制御によって実現する「0」/「1」不揮発メモリ機能と重畳することで、不揮発多値メモリの要素技術と発展すると考えている。

4, 自己評価

当初は Si へのスピン注入を早期に達成し、量子ドット技術との融合まで実現する予定で研究を進めていた。しかし、強磁性体とSiを融合することの難しさやSiスピントロニクス研究全般の目覚ましい発展・注目等により、単なるスピン注入の実証例に留まるべきではないと判断し、デバイス応用を意識した包括的な物理を理解するところまで研究を掘り下げた。

その結果、本さがけ研究の期間内に、半導体 Si をベースとした素子構造において、①世界唯一のショットキートンネル型スピン注入技術の確立、②デバイス構造におけるスピン検出感度の重要性の確認とその理解、③室温スピン注入信号の電氣的検出、④スピン蓄積信号の電界制御、という非常にレベルの高い濃密な研究成果を次々と発信することができた。

3 年半という研究期間は非常に短く感じるほど充実したものであった。得られた研究成果は、次世代の半導体スピndeバイスの実現に向け、間違いなく重要な位置を占めるものであると期待している。領域会議や学会等において、佐藤総括、アドバイザーの先生方、さがけ研究者達との議論で得られたものは、今後の研究者人生にとって大変大きな財産であると確信している。

5, 研究総括の見解

浜屋研究者は、シリコンスピントロニクス技術の開拓による次世代の超低消費電力量子スピン伝導素子の開発をめざし、シリコンをベースとした素子構造における革新的なスピン注入・検出技術の研究に取り組みました。当初、彼は、Si へのスピン注入を早期に達成し、量子ドット技術との融合までを研究計画に記載していましたが、この分野の急速な進展を考慮して、単なるスピン注入の実証例に留まらずデバイス応用を意識した包括的なスピン流物理の研究に掘り下げた研究を行いました。私は、この方針転換は適切で極めて時宜を得たものだの評価します。おそらく、領域会議・ミニワークショップなどでの熱い議論が彼をつき動かしたと思っています。

浜屋研究者は、大きく見て4つの仕事をしました。それらは、①世界唯一のショットキートンネル型スピン注入技術の確立、②デバイス構造におけるスピン検出感度の重要性の確認とその理解、③室温スピン注入信号の電氣的検出、④スピン蓄積信号の電界制御です。

これまでの世界で行われた強磁性電極からシリコンへのスピン注入は、縮退した金属伝導性のシリコンにおいてのみ観測されていました。これでは、ゲートによる制御など「半導体動作」が期待できません。彼は、あくまで低ドーピングの半導体シリコンにこだわり、世界で唯一のショットキー接合を使ったスピン注入に取り組み試みました。このためには、①強磁性体/Si 界面が原子層レベルで高品質であること、②ヘテロ界面付近のみに δ 関数的に高濃度ドーピングを施し、チャンネルは半導体であることの2点が必要です。この2点はSi(111)面を使いSbの δ

ドーピングと Si(111)低温エピタキシャル層の形成によって実現することができました。このショットキー接合電極をもちいて 3 端子素子を作り、室温で明瞭な Hanle 効果(磁界印加で半導体中のスピン偏極状態が緩和する現象)を見いだしました。また、MOSFET 構造をつくり、スピン蓄積量がゲート電極に加える電圧によって制御できることも確認しました。これらは、**半導体グレードのシリコンでスピン蓄積効果を観測した世界初のデータ**です。国際的にも高く評価されることは、Appl. Phys. Lett.誌の Research Highlight に選出されたことから伺えます。彼の研究業績は、平成 23 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞、船井情報科学奨励賞、安藤博記念学術奨励賞をはじめ、各種学会の論文賞等を得ています。

本研究の成果は、スピントロニクス of 永年の夢であるスピントランジスタの実現に向けた大きな一歩であり、今後のデバイス応用への発展が期待できるという点で、特に高く評価されます。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Ando, K. Kasahara, Y. Maeda, Y. Baba, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and **K. Hamaya**, “Temperature evolution of spin accumulation detected electrically in a nondegenerated silicon channel”, *Phys. Rev. B* **85**, 035320 (2012).
2. Y. Ando, Y. Maeda, K. Kasahara, S. Yamada, Y. Hoshi, K. Sawano, K. Izunome, A. Sakai, M. Miyao, and **K. Hamaya**, “Electric-field control of spin accumulation signals in silicon at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 132511 (2011).
3. Y. Ando, K. Kasahara, K. Yamane, Y. Baba, Y. Maeda, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and **K. Hamaya**, “Bias current dependence of spin accumulation signals in a Si channel detected at a Schottky tunnel contact”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 012113 (2011).
4. Y. Maeda, **K. Hamaya**, S. Yamada, Y. Ando, K. Yamane, and M. Miyao, “High-quality epitaxial CoFe/Si(111) heterojunctions fabricated by low-temperature molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 192501 (2010).
5. Y. Ando, **K. Hamaya**, K. Kasahara, Y. Kishi, K. Ueda, K. Sawano, T. Sadoh and M. Miyao, “Electrical injection and detection of spin-polarized electrons in silicon through an Fe₃Si/Si Schottky tunnel barrier”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 182105 (2009).

など 25 件

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

(招待講演)

1. **浜屋宏平**, “強磁性電極を接合した半導体量子ドットのスピン伝導に関する研究”, 日本物理学会 第66回年次大会, 新潟, 2011年3月27日.

2. **K. Hamaya** and M. Miyao, “High-quality epitaxial growth of ferromagnetic alloys on group-IV semiconductors for spintronic devices”, 2010 MRS Fall Meeting, Symposium AA, Boston, U.S.A., Nov.29 - Dec.3.
3. **浜屋宏平**, 町田友樹, “単一量子ドット/強磁性電極ナノ接合におけるスピン伝導”, スピン依存電気伝導 ~ 次世代のスピンエレクトロニクスを目指して, 日本物理学会 2010年秋季大会, 大阪, 2010年9月25.
4. **K. Hamaya**, Y. Ando and M. Miyao, “Electrical detection of spin transport in Si using high-quality Schottky contacts”, The 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2010), Tokyo.
5. **K. Hamaya** and M. Miyao, “Epitaxial growth of ferromagnetic Heusler-alloy thin films for SiGe spintronic applications”, ISTDM 2010, May 2010, Stockholm, Sweden.

など

(受賞)

1. 平成 23 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2011.4.20 受賞)
『金属-半導体ナノ接合を利用したスピndeバイスの研究』
2. 第 5 回日本物理学会若手奨励賞 [(社)日本物理学会](2011.3.27 受賞)
『強磁性電極を接合した半導体量子ドットのスピン伝導に関する研究』
3. 2010 年度 日本磁気学会論文賞 [(社)日本磁気学会](2010.9.5 受賞)
『高品質Fe₃Si/Siからなるショットキートンネル電極を用いたシリコン中のスピン伝導の電氣的検出』
4. 第 23 回 安藤博記念学術奨励賞 [(財)安藤研究所](2010.6.19 受賞)
『量子ドットスピントランジスタに関する研究』
5. 第 8 回 船井情報科学奨励賞 [(財)船井情報科学振興財団] (2009. 4.18 受賞)
『強磁性単電子トランジスタにおけるスピン機能の実証』

研 究 報 告 書

(平成20、21年度採択者用)

「ワイドギャップ強磁性半導体デバイス」

研究期間：平成20年10月～平成23年3月

研 究 者：福村 知昭

1. 研究のねらい

光触媒性や透明導電性を持つ酸化物半導体である二酸化チタンに少量のコバルトをドーピングすると室温強磁性が発現する。この室温強磁性の発現するメカニズムが電子キャリアを媒介とする相互作用に起因する場合、これまで実現されていない室温で動作する半導体スピントロニクスデバイスを実証することが可能である。本研究では、コバルトドーピング二酸化チタンの室温強磁性の起源を明らかにして、電子の持つ電荷とスピンを電気的手法等により制御し、強磁性のスイッチングなど半導体スピントロニクスのデバイス実証を試みる。そして、将来のエレクトロニクスに役立つと期待される酸化物半導体スピントロニクスの可能性を広げる。

2. 研究成果

[1] 室温強磁性半導体Coドーピング TiO_2 のデバイス化に関する研究

・スパッタ法による室温強磁性を示すルチル型Coドーピング TiO_2 の作製

これまで良質なCoドーピング TiO_2 はパルスレーザー堆積法によって作製されてきたが、応用への展開を考えるとスパッタ法での作製、さらにガラス基板上への薄膜成長が望ましい。しかし、これまでスパッタ法でイントリンシックな室温強磁性を示す薄膜作製の報告はなかった。しかしながら、酸素欠損量の調製を再現性よく行うプロセスを開発することによって、スパッタ法によりサファイア単結晶基板上へ単結晶薄膜を作製することができた[Yamasaki et al., Appl. Phys. Express (2008)]。同じ手法を適用して、ガラス基板上への多結

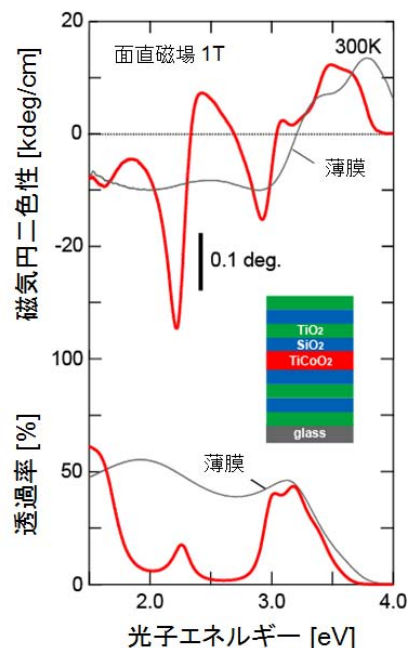


図1 Coドーピング TiO_2 を磁性層とする1次元磁気フォトニック結晶の磁気光学効果と透過スペクトル。

晶薄膜の作製を行い、単結晶薄膜と同程度の大きさの異常ホール効果や磁気光学効果を観測できた。さらに、誘電多層膜($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)でCoドーピング TiO_2 薄膜をサンドイッチした1次元磁気フォトニック結晶構造を作製することにより、単膜に比べ380%の磁気光学効果の増大を達成した(図1)。以上から、室温強磁性を示すCoドーピング TiO_2 薄膜のスパッタ法による作製やガラス基板上への作製が通常のプロセスで十分に可能であることが明らかになった。

・Coドーピング TiO_2 において電界効果により誘起した室温強磁性

アナターゼ型、ルチル型ともにCoドーピング TiO_2 は室温強磁性を示すが、アナターゼ型はルチル型より一桁低い電子濃度で室温強磁性を発現するため、電子濃度を変調して強磁性を制御するのに適している。酸素欠損量を精密に制御するプロセスを開発することにより、アナターゼ型Coドーピング TiO_2 の電子濃度を細かく制御することが可能になった。その結果、作製条件を選ぶことで低電子濃度の常磁性絶縁相から高電子濃度の強磁性金属相まで試料を作り分けられるようになった。そして、電界効果で常磁性絶縁相の試料の電子濃度を増やすことにより、強磁性金属相への転移の観測を試みた。電界効果に用いた手法は通常の電界効果型トランジスタ構造でなく、最近開発された電気二重層トランジスタという液体電解質を用いたものである。強磁性の検出は電気測定で得られる異常ホール効果という現象を用いた。その結果、4V未満という低電圧で 10^{19} cm^{-3} 以上の高い電子濃度を蓄積することができ、室温で強磁性を誘起することができた(図2)。この結果は、室温強磁性を電氣的に誘起した世界で初めての観測で、半導体スピントロニクス of 室温動作が見込める画期的な成果である。一方で、この結果はCoドーピング TiO_2 の室温強磁性が電子キャリアを媒介とする交換相互作用に起因することから、類似材料でも同様な電界誘起室温強磁性が生じる可能性がある。

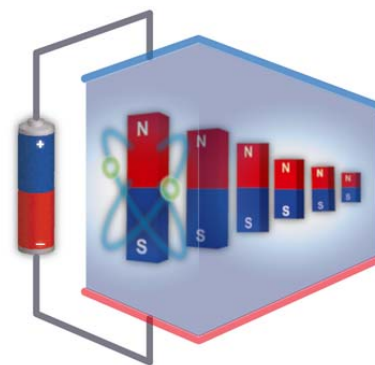
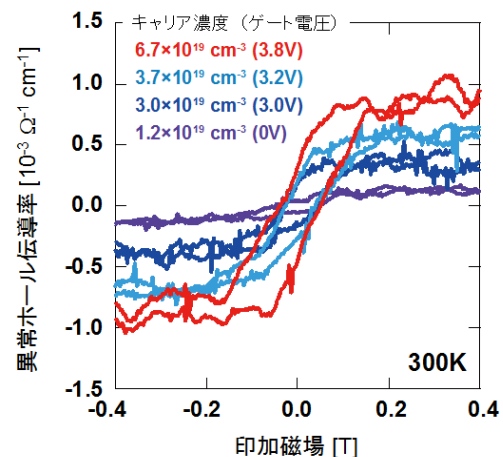


図2 300 Kにおける異常ホール効果の磁場依存性の電界効果(上図)。これは電界により磁化が誘起されていることを示す(下図)。

・X線磁気円二色性分光法によるCoドーピング TiO_2 の磁化の評価

X線磁気円二色性分光法は、磁束計による測定と異なり、試料の各構成元素の磁化を選択的に評価できる測定法である。これまで、この測定からCoドーパTiO₂のCoイオンは2価で高スピンを取ることがわかっていたが[Mamiya et al., Appl. Phys. Lett. (2006)]、試料の磁化が磁束計で得られた値より一桁小さい理由が不明であった。今回、表面敏感(約5 nm厚)な全電子収量モードに加えて、バルク敏感(約100 nm厚)な全蛍光収量モードによるX線磁気円二色性分光測定により、ルチル型CoドーパTiO₂の表面およびバルクの磁化を評価した。その結果、表面では磁化は抑制されているものの、バルクの磁化は磁束計で得られた磁化と同等の値であることがわかった。すなわち、CoドーパTiO₂の最表面は強磁性のデッドレイヤーが存在することが明らかになった。このデッドレイヤーは試料表面の電子キャリア空乏層における強磁性の抑制を示していると考えられ、強磁性半導体に普遍的に発現する現象であることを示唆している。(東京大学理学系研究科・藤森研究室との共同研究)

・X線光電子分光法によるCoドーパTiO₂の電子状態の光照射効果

アナターゼ型CoドーパTiO₂薄膜の表面近傍領域におけるO 1sコアレベルの紫外光照射効果をX線光電子分光法により評価した。紫外光照射によって、バンド間遷移によるキャリア生成が電子状態に及ぼす影響を調べることができる。紫外光非照射時は表面空乏層の存在によるバンドベンディングが観測されたが、紫外光照射によりバンドベンディングが消失した。そして、Co濃度とともに化学ポテンシャルがシフトした。この結果は紫外光照射により生成された電子キャリアにより表面空乏層がなくなり、その電子キャリアが強磁性を媒介したと考えられる。すなわち、光生成した電子キャリアにより表面近傍領域で強磁性が誘起されたといえ、電界により誘起された室温強磁性の結果とコンシステントである。また、表面空乏層はX線磁気円二色性分光により観測されたデッドレイヤーに相当すると考えられる。(東京大学新領域創成科学研究科・溝川研究室との共同研究)

[2] 強磁性半導体 EuO のエピタキシャル薄膜成長と異常ホール効果の存在の実証

強磁性半導体 EuO は *n* 型では 100 K 程度の比較的高いキュリー温度を持つ。しかし、Eu イオンが容易に 3 価に酸化されるため、薄膜成長が困難であった。最近になって MBE 法による高品質なエピタキシャル薄膜の作製が報告された。今回、Eu 金属ターゲットを用いてパルスレーザー堆積法により薄膜を作製した結果、MBE 法により作製された薄膜と同等の品質を持つエピタキシャル薄膜を作製することができた。薄膜の酸化を防ぐことができるプロセスを開発した結果、薄膜の劣化なしにホールバー形状に微細加工することが可能になり、EuO の異常ホール効果を初めて観測することに成功した。EuO の異常ホール効果は他の遷移金属酸化物よりも一桁程度大きいことがわかった。

[3] 磁性半導体 CuTMO₂ のエピタキシャル薄膜成長と物性の探索

CuAlO₂ は透明導電体として知られているが、非磁性の Al サイトを 3*d* 遷移金属で置換すれば、磁性半導体としての物性が期待できる。今回、パルスレーザー堆積法により、クレドネ

ライト構造を持つCuMnO₂(001)薄膜をMgAl₂O₄(111)基板上にエピタキシャル成長させることができた。室温での光吸収スペクトルは 4.5 eVという紫外領域で鋭いエキシトニックなピークを示した。同じく紫外領域で、O 2p軌道からMn 3d軌道への電荷移動励起に起因する多ピーク構造が見られた。磁化特性は、20 K以下で 0.04 μ_B /Mnというキャントした反強磁性的なスピン秩序を示すことがわかった。同じく、CuScO₂、CuCrO₂、CuFeO₂、CuCoO₂薄膜のエピタキシャル成長にも成功し、これらすべての物質で紫外領域において急峻な光吸収ピークが観測された。これらのCuTMO₂系物質は光活性を有する新たな酸化物ベースの磁性半導体とみなせることができる。

3. 今後の展開

本研究において一番の課題であった、コバルトドーピング二酸化チタンの室温強磁性の室温における電氣的制御が電界効果を用いることにより達成できた。今まで懐疑的に見られてきた室温強磁性半導体において室温強磁性の制御が実現したため、この材料群の半導体スピントロニクスへの応用研究が大きく進歩することが期待される。しかしながら、この成果により室温半導体スピントロニクスが完成したわけではなく、あくまでもこれからの研究の進展が不可欠である。たとえば、より高速に強磁性のスイッチングができる電界効果デバイスが必要であり、未解明である室温強磁性の発現機構も解決せねばならない。今後も、磁化やキュリー温度のキャリア濃度依存性や磁化ダイナミクスといった基礎研究を進めつつ、室温での磁化の電氣的操作へと研究を展開していくことが必要である。

4. 自己評価

我々は1999年に初めてワイドギャップ酸化物半導体をベースとした磁性酸化物半導体を実験的に提案し、多くの新材料探索を経て、2001年にコバルトドーピング二酸化チタンの室温強磁性を報告した。その室温強磁性がコバルト金属の析出によるものという指摘が当初は相次いだものの、この材料は強磁性半導体が持ちうる物性を示すことを実証し、そのような批判を撤回することができた。それでもなお、室温強磁性の起源がキャリアを媒介とする交換相互作用でなく、酸素欠損等を媒介とする強磁性、すなわち、従来の強磁性半導体のような電氣的な強磁性スイッチング等を行える半導体スピントロニクスには適さない材料という意見が根強かった。そのような状況の中、さきがけ研究が始まったため、室温強磁性の電氣的制御が本研究の至上命題であった。試料の品質の最適化や基礎物性の評価という段階から徐々に積み上げた結果、電界効果で室温強磁性を誘起することに成功した。すなわち、酸化物半導体ベースの強磁性半導体が半導体スピントロニクスに利用可能な材料であることを証明できた。Science 誌は2005年に、今後四半世紀で重要な科学上の問題125個のひとつとして、「室温で動く強磁性半導体は存在するか？」を挙げている。その回答ともなる成果を Science 誌に掲載でき、満足の行く結果となった。今後は、未解決である非常に高い強磁性転移温度の起源および室温半導体スピントロニクスの展開の両方で研究を発展させていきたい。

5. 研究総括の見解

福村研究者は、将来のエレクトロニクスに役立つと期待される酸化物半導体スピントロニクスの可能性を広げることを目標に、 $\text{TiO}_2\text{:Co}$ の室温強磁性の起源を明らかにして、電子の持つ電荷とスピンを電気的手法等により制御し、強磁性のスイッチングなど半導体スピントロニクスのデバイス実証に取り組みました。 $\text{TiO}_2\text{:Co}$ が室温強磁性は福村研究者が 2001 年に初めて見いだしました。当時はこの発見に懐疑的な見解（その室温強磁性がコバルト金属の析出によるものという指摘）が多く見られました。彼は、磁気光学効果を使ってこの批判を克服しましたが、室温強磁性の起源は不明のままでした。私は、この物質の室温強磁性は本物であると確信していましたから、ためらうことなくこの課題を採択しました。

福村研究者は、試料の品質の最適化や基礎物性の評価という段階から地道な実験を積み上げた結果、この材料の磁性がキャリア密度に関係することを明らかにしました。さらに、イオン液体の電気二重層を使って、強い電界を与えることで FET チャンネルのキャリアを制御し、電界制御で室温強磁性を誘起することに成功しました。磁性半導体の磁性の電界制御は、東北大学が InMnAs などを実証していましたが、20K という低温でしか観測できませんでした。これに対し、福村研究者の実験は室温で行われ、電界制御でキャリア密度が制御され、それに対応して磁性が制御されることを、世界で初めて明らかにしました。この結果はサイエンス誌に掲載され、プレスリリースも行われました。

彼は、2 年終了時で、若手最先端研究 (FIRST) に採択され、本領域から去りましたが、その後も領域会議等には継続的に参加し、最後までメンバーとして行動してくれました。彼の業績は、平成 21 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞「磁性酸化物半導体の合成と物性およびデバイスの研究」・平成 22 年度第 7 回日本学術振興会賞「磁性酸化物半導体の創成」・(財)トーキン科学技術振興財団 平成 20 研究奨励賞「磁性酸化物半導体の開発とその応用に関する研究」など数々の受賞をしており、内外から高く評価されています。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Yamasaki, <u>T. Fukumura</u> , Y. Yamada, M. Nakano, K. Ueno, T. Makino, M. Kawasaki, Co-doped TiO_2 films grown on glass: room-temperature ferromagnetism accompanied with anomalous Hall effect and magneto-optical effect, Appl. Phys. Lett. 94 , 102515-1-3 (2009)
2. Y. Ikebe, R. Shimano, M. Ikeda, <u>T. Fukumura</u> , M. Kawasaki, Vortex dynamics in a NbN film studied by THz spectroscopy, Phys. Rev. B 79 , 174525-1-7 (2009).
3. H. Hiraga, <u>T. Fukumura</u> , A. Ohtomo, T. Makino, A. Ohkubo, H. Kimura, M. Kawasaki, Optical and magnetic properties of CuMnO_2 epitaxial thin films, Appl. Phys. Lett. 95 , 032109-1-3 (2009).

4. H. Hiraga, T. Makino, <u>T. Fukumura</u> , A. Ohtomo, M. Kawasaki, Excitonic characteristics in direct wide band-gap CuScO ₂ epitaxial thin films, Appl. Phys. Lett. 95 , 211908–1–3 (2009).
5. N. Yamashita, S. Sudayama, T. Mizokawa, Y. Yamada, <u>T. Fukumura</u> , M. Kawasaki, Interplay between magnetic impurities and photo-induced carriers in surface depletion layer of anatase Ti _{1-x} Co _x O _{2-δ} thin film probed by x-ray photoemission spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 96 , 021907–1–3 (2010).
6. Y. Iwasaki, <u>T. Fukumura</u> , H. Kimura, A. Ohkubo, T. Hasegawa, Y. Hirose, T. Makino, K. Ueno, M. Kawasaki, High-throughput screening of ultraviolet-visible magnetooptical properties of spinel ferrite (Zn,Co)Fe ₂ O ₄ solid solution epitaxial film by a composition-spread approach, Appl. Phys. Express 3 , 103001–1–3 (2010).
7. T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, <u>T. Fukumura</u> , M. Kawasaki, Observation of anomalous Hall effect in EuO epitaxial thin films, Appl. Phys. Lett. 98 , 082116–1–3 (2011).
8. V. R. Singh, Y. Sakamoto, T. Kataoka, M. Kobayashi, Y. Yamazaki, A. Fujimori, F.-H. Chang, D.-J. Huang, H.-J. Lin, C. T. Chen, H. Toyosaki, <u>T. Fukumura</u> , M. Kawasaki, J. Phys.: Condens. Matter 23 , 176001–1–5 (2011).
9. Y. Yamada, K. Ueno, <u>T. Fukumura</u> , H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, M. Kawasaki, Electrically-induced ferromagnetism at room temperature in cobalt-doped titanium dioxide, Science, in press (2011).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 福村知昭、川崎雅司、上野和紀、岩佐義宏、下谷秀和、山田良則

発明の名称: 強磁性半導体素子及び強磁性半導体の制御方法

出 願 人: 科学技術振興機構

出 願 日: 2009/3/27

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

○成果発表

- ・国際学会招待講演 6 件
- ・室温強磁性の電界効果に関する論文が Science 誌に採択され、スピントロニクス分野の著名な専門家による紹介記事も Perspective として同誌に掲載が決定した。(5 月下旬に出版予定)

○受賞

- ・(財)トーキン科学技術振興財団 平成 20 研究奨励賞「磁性酸化物半導体の開発とその

応用に関する研究」

- ・平成 21 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞「磁性酸化物半導体の合成と物性およびデバイスの研究」
- ・平成 22 年度第 7 回日本学術振興会賞「磁性酸化物半導体の創成」

研究報告書

「ワイドギャップ半導体中の単一常磁性発光中心による量子情報素子」

研究期間：平成21年1月～平成24年3月

研究者：水落 憲和

1. 研究のねらい

近年、量子暗号通信や量子コンピューティングにより、絶対に盗聴されない通信や、ある種の計算が既存のものより桁違いに速い計算の実現が期待されている。それらの実現や普及のためには効率の良い単一光子発生素子、量子レジスタ、量子中継器などのこれまでにない新たな素子の実現が必要となる。集積化等の観点から固体素子での基盤技術の発展が期待されるが、これまで固体系での研究では極低温のみでの動作、多量子ビット化への難点、短いコヒーレンス時間といった課題があった。本研究では、室温動作が期待でき、コヒーレンス時間の長いスピンをもつ発光中心（常磁性発光中心）を有するダイヤモンド等のワイドギャップ半導体に注目した。通信に用いられる“光”と計算や記録に用いられる“スピン”を量子ビットとして用い、室温動作、多量子ビット化、電氣的制御、量子もつれ状態の生成と操作の実現を本研究ではねらった。固体では実現されていない室温における単一光子発生の電氣的な制御や固体での最高量子ビット数の実現等の本研究の目標は挑戦的である。

2. 研究成果

(1) 室温で初めての電流注入による単一光子発生

単一光子発生素子は量子暗号通信や光量子コンピューティングに欠かせない素子で、これまで量子ドット等において開発研究が行われていた。近年では素子構造の最適化や半導体特性を生かし、高効率な素子が実験室レベルで開発されてきていた。しかし、これまでの素子は液体ヘリウムを必要とするような非常に低い温度での動作であった。それは量子ドットにおいてはキャリアをドット内に捕獲しておくため低温にする必要があったためである。一方、ダイヤモンド中の窒素-空孔欠陥（NV中心、図1）では、その周りに不対電子が局在し強く捕獲され、室温でも非常に安定である。単一NV中心を光学観測するには、光の分解能の制約からその濃度を $0.1 \text{ ppb} (10^{13} / \text{cm}^3)$ 以下にしなければならない。そのため不純物の混入による発光中心濃度を非常に抑えた試料での測定が必要であり、これまでの単一NV中心の研究は非常に高品質なアンドープ試料でのみ研究がなされ、半導体特性を有する試料での研究はなされていなかった。本研究ではp層とn層の間に高品質な薄いi層をはさんだダイヤモンド半導体素子を用いれば、電流注入による単一光子発生の実証ができるのではないかと着想し、産業技術総

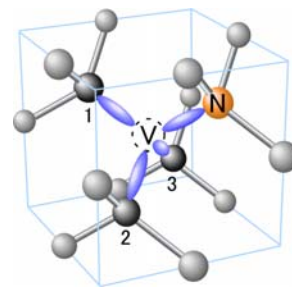


図1、ダイヤモンド中のNV中心。Nは窒素原子でVは炭素原子が抜けた空孔(V)。1-3でラベルされた炭素原子が空孔からの最近接炭素原子。

合研究所のグループに依頼して素子を作製した（図2）。試行錯誤の末、i層から単一NV中心からエレクトロルミネッセンスを観測することができた（図3）。単一であることはアンチバンチングの測定から確かめられた。今回の結果は室温で初めての電流注入による単一光子発生の実証である。発光強度の電流注入量依存性や、アンチバンチング等の解析からは、再結合過程の機構に関する知見が得られ、素子構造の最適化等により更に高効率化が望めることも明らかにすることができた。またNV中心のスピンは、量子重ね合わせ状態（コヒーレンス）を保持しておく時間が非常に長いという優れたスピンの特性を有する。そのNV中心での実現は、今後のスピン状態の電氣的制御への発展といった観点からも非常に重要である。本成果はNature Photonics誌に投稿し、特許も出願した。

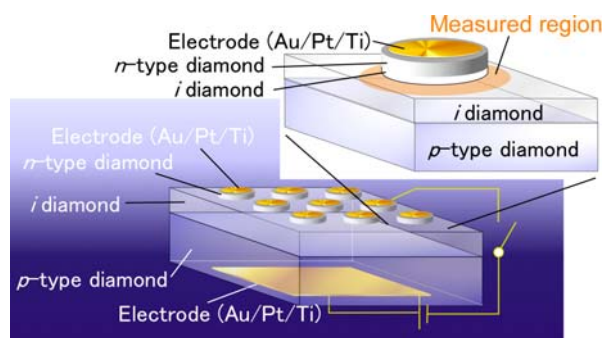


図2 ダイヤモンド $p-i-n$ 素子構造. ホウ素ドープp型、リンドープn型、高品質アンドープ（i-層）からなる. 上下の電極間に電圧をかけ電流を注入する。右上は拡大図。

（2）ダイヤモンド中の単一スピン多量子ビット系における量子情報処理研究

これまで ^{13}C 核スピンを用いることにより量子ビット数を増やせると着想し、多量子ビット化研究を行った。本研究では核スピン3つと電子スピン1つの4量子ビットからなる系における量子もつれ状態の生成に成功した。固体系における量子もつれを生成した量子ビット数としては最高数であり、室温で実現した点は特筆すべき点である。これらの成果は平成24年1月末の段階では論文等の外部発表を行っていないが、今後実験条件の最適化、結果の評価や解析を行い、まとめる予定である。

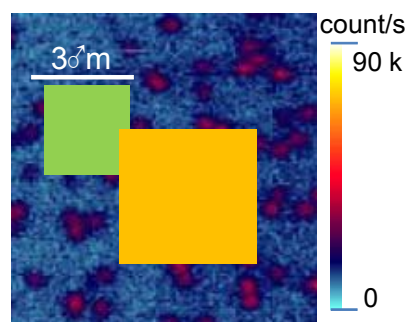


図3 単一 NV 中心の EL 像. いくつかの単一の NV 中心が電流注入により発光している様子が観測されている。

（3）ダイヤモンド・超伝導量子ビットハイブリッド系の量子状態制御の研究

これまで量子計算の実現に向けて超伝導量子ビットによる研究が盛んに行われていた。量子ビットが巨視的であり、素子の作製が比較的容易なことからスケラブルな素子として期待がされていたが、量子計算で必要となる量子重ね合わせ状態（コヒーレンス）を保持しておく時間が非常に短いという欠点があった。そこで量子計算を超伝導素子で行い、その情報を一時的に記録する量子メモリとしてダイヤモンド NV 中心のスピンを使うことにより、欠点を補うことができるのではないかという考えをもとに、NTT 物性科学基礎研究所と共同研究を行った。結果として超伝導量子ビットと NV 中心のスピン

間との相互作用及び状態間の振動を観測した。これは超伝導量子ビットの重ね合わせ状態をダイヤモンド結晶中の NV スピン集団へ保存した後に再び読み出せることを意味しており、量子通信や量子情報処理に欠く事のできない、量子状態を保存可能な量子メモリの実現にとって、ダイヤモンドが極めて有望な候補であることを実証した。超伝導素子の計測は NTT 物性科学基礎研究所で行われたが、ダイヤモンド試料中の NV 中心の濃度やスピン特性の評価はさががけで導入した自作設備（単一の NV 中心の発光を観測できる装置）を用いて行い、これにより世界に先駆けた研究成果を実現した。

（４）SiCにおける常磁性発光中心に関する研究

本研究では固体材料の中でも、室温動作、広範囲な発光波長、長いスピンコヒーレンス時間等の観点から、ダイヤモンド以外のワイドギャップ半導体にも注目して研究を行った。特に SiC に注目し、単結晶及びナノ粒子での研究を行った。本研究では SiC 単結晶及びナノ粒子で、室温で光検出磁気共鳴を観測することができた。最近 SiC では単結晶での観測が報告されたが (Koehl et al, 479, 84, 2011)、我々が観測した発光中心はそれらとは別のもので、更にダイヤモンド以外で室温でナノ粒子でのスピン観測は初めてである。光検出磁気共鳴の成功はスピン状態の操作と光学観測ができたことを意味する。本研究の大きな目的は単一中心の観測であるが、数十ナノ径レベルでの粒子を分散して個々の粒子からの発光を観測することはできたが、研究期間中には単一発光中心の観測には至っていない。ナノ粒子での研究のもう一つの目的はバイオマーカーとしての応用や磁気センサーとしての応用が挙げられる。バイオマーカーとしては 800 nm 付近での励起と発光が要求されるが、その領域での室温での発光中心の観測に成功し、量子情報分野以外でも幅広い分野での応用が期待される。

3. 今後の展開

NV 中心のスピンは、量子重ね合わせ状態（コヒーレンス）を保持しておく時間が非常に長いという優れたスピンの特性を有する。今回、電氣的な単一光子発生に成功したが、次の展開としてはスピンの電氣的制御と考えている。核スピンを用いた多量子ビット系における量子情報処理研究の今後の展開としては、4 量子ビット及び次の 5 量子ビットにおける処理の高度化が展開として挙げられる。5 量子ビットの分散処理できる量子レジスタができ、その量子レジスタを光等により量子もつれ状態にすることができればスケーラブルな量子コンピュータ（量子ネットワーク）の構築ができるという理論提案もあり、そのような量子レジスタ間の量子もつれ生成も今後の展開として非常に関心がもたれる。また量子もつれ状態を用いると磁気センサーの高感度化につながると原理的に期待でき、量子情報以外の新たな方向への展開も期待できる。SiC など他の材料への展開は、量子情報分野以外でも磁気センサーやバイオマーカーなどの幅広い分野での応用が期待される。単一への展開は高品質材料が必要であり、長期的な観点から研究を進めていくことを考えている。

4. 自己評価

個別には電流注入による単一光子発生は試行錯誤の末に目標を達成でき論文投稿に至

ることができた。多量子ビット化と量子情報処理では目標である 4 量子ビットでの量子もつれ生成を行うことができた。さきがけ研究期間内に論文発表には至っていないが目標は概ね達成できたと考えている。ダイヤモンド以外のワイドバンドギャップ材料への展開では、単一発光中心の観測という部分については研究期間内に達成していなかったが、SiC で室温においてスピン状態を操作及び光検出でき、大きな一歩を進めることができたと考えている。(サンタバーバラ校の Awschalom 教授グループが 2011 年に SiC 中の発光中心のスピン状態を操作及び光検出したという論文が Nature 誌 (Koehl et al, 479, 84, 2011) に発表されたが、このように単一ではなくても本研究での成果は高く評価されることと考えている。) 超伝導に関しては当初の目標に明示していないテーマであったが、さきがけにより導入した自作装置による成果であり、NV 中心の研究を先駆けて進めていくうちに得られたもので、当初の想定(目標)以上の成果が得られた事例と考えている。

総合的な評価としては、論文の数は少ないかもしれないが、非常に評価の高い学術誌に掲載され、高い評価をいただけたと考えている。まだこれからまとめられるテーマもあり、今後 1, 2 年で更なる成果が発表できるものと考えている。研究環境としては全く自前の装置も実験室もなく、他機関のグループと共同研究を行いながら研究を続けていた状況から、さきがけの支援によりゼロからスタートして自作装置を立ち上げ、また大阪大学への異動もあった状況下、研究期間終盤で徐々に研究も軌道に乗せることができた。かがけた挑戦的な目標の多くを達成し、一部では想定以上の成果もあった。研究期間内で端緒をつかみ今後の研究でまとめられるテーマもあり、真にさきがけ研究の評価がなされるのは少し先になると考えている。

5. 研究総括の見解

水落研究者は、量子暗号通信や量子コンピューティングのための、室温で動作する単一光子発生素子、量子レジスタ、量子中継器などの素子の実現を目指し、ダイヤモンド等のワイドギャップ半導体を光源や中継器に使う研究に取り組みました。とくに固体では実現されていない室温における単一光子発生の電氣的な制御や固体での最高量子ビット数の実現等挑戦的な目標を掲げました。

これまでの量子情報通信技術では、単一光子源として量子ドットや有機分子を用いており、極低温に冷却する必要がありました。ダイヤモンドには窒素と炭素空孔の複合欠陥である NV 中心と呼ばれる発光中心が含まれます。この束縛エネルギーは室温の熱エネルギーより十分大きいので、冷却の必要が無く、室温で単一光子源として動作します。しかし、これまでの研究では、励起にレーザー光を用いるため実用化が困難で、電流注入で動作する素子が望まれていました。水落研究者は、産総研の山崎氏のグループが作成したダイヤモンド LED(高品位の人工ダイヤモンド薄膜を、p型およびn型の人工ダイヤモンドで挟んだ pin 接合 LED)において、電氣的に NV 中心を発光させることに成功し、相関法によって単一光子源として動作することを確認し、室温における単一光子発生の電氣的な制御に世界で初めて成功しました。これは、量子情報通信実現を加速すると期待される大きな成果です。海外の著名誌に掲載され、プレスレクも行われました。本研究成果をもとに、さらなる多量子ビット化へと発展し、さまざまな応用展開が期待できます。水落研究者は、このほか、ダイヤモンド中の単一スピン多量子ビット系におけ

る量子情報処理研究や、NTT 研究所の仙場研究員との共同で行ったダイヤモンド・超伝導量子ビットハイブリッド系の量子状態制御の研究などにも取り組み大きな成果を得ました。

このように水落研究者の研究結果は、量子情報通信、量子情報処理を大きく前進させるものであり、特に優れた成果であると高く評価します。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, S. Yamasaki, “Electrically driven single photon source at room temperature in diamond” *Nature Photonics*, *accepted*.
2. X. Zhu, S. Saito, A. Kemp, K. Kakuyanagi, S. Karimoto, H. Nakano, W. J. Munro, Y. Tokura, M. S. Everitt, K. Nemoto, M. Kasu, N. Mizuochi, K. Semba, “Coherent coupling of a superconducting flux-qubit to an electron spin ensemble in diamond” *Nature*, 478, 221-224 (2011).
3. N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko, J. Wrachtrup, “Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density” *Physical Review B*, 80, 041201(R) (2009). (Editors’ suggestion)
4. G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tessler, V. Jacques, F. Jelezko, J. Wrachtrup, “Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond” *Nature materials*, v. 8, p. 383-387 (2009).

(2)特許出願

研究期間累積件数：1 件（他に国際特許出願予定 1 件）

発 明 者：水落憲和、山崎聡、牧野俊晴、加藤宙光、竹内大輔、小倉政彦

発明の名称：単一光子出力装置、単一光子出力方法、及び単一光子出力装置に用いる半導体の製造方法

出 願 人：大阪大学

出 願 日：2011/7/29

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

主要な学会発表

国際会議の招待講演（下記含め 4 件）

- [1] [Invited] N. Mizuochi, Advances in Photonics of Quantum Computing, Memory, and Communication V at *SPIE Photonics West*, January 21-26, 2012, in San Francisco

国内学会・研究会の招待講演（下記含め 15 件）

- [1] [招待講演] 水落憲和、“単一 NV 中心における多量子ビット化へ向けた研究”、日本物理学会 2011 年秋季大会、富山、2011 年 9 月

受賞

- [1] 丸文研究奨励賞（平成 23 年度）「ダイヤモンドを用いた量子情報素子の研究」（2012 年 3 月）
- [2] 第 25 回ダイヤモンドシンポジウム優秀講演賞「ダイヤモンド半導体を用いた量子情報素子」、（2011 年 12 月）
- [3] 日本物理学会若手奨励賞（第 4 回、領域 4）「同位体制御したダイヤモンドにおけるスピンコヒーレンスの研究」（2010 年 3 月）
- [4] 電子スピンサイエンス学会奨励賞「ダイヤモンド中の単一 NV 中心における多量子ビット化と単一スピンコヒーレンス制御」（2009 年 11 月）

著作物

- [1] 水落憲和、「ダイヤモンド中の NV 中心の単一スピンコヒーレンス制御」、固体物理、2010 年 1 月号、vol. 45、p. 27-36
- [2] 水落憲和、「ダイヤモンド中の単一 NV 中心を用いた量子情報処理」日本物理学会誌、vol. 64, no. 12, 910-918, 2009.