別紙6

「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もな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、さきがけ研究が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、ボルテクス、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。

- 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 う出ロイメージを明確にした提案であるか。
- 4. 選考の経緯

ー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。

ー課題につき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名に入って頂いた。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、光配線集積回路、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、上司の先生にさき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い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(さきがけ3回、CREST1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模様はビデオ撮影し、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、さきがけ 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、さき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

バ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

〇高橋 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L21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L21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(Ga0.5Ge0.5)]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%、 Δ RA = 9.5 m Ω μ m2、10 K ではMR = 129.1%、 Δ RA = 26.4 m Ω μ m²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。

〇片山 竜二 研究者

「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」

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(±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も国際的に評価 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 TiO2 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。

〇川山 巌 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、Ic 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 5µm)、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。

〇寒川 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 AIN 単結晶の作製に取り組みました。これまで AIN 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 AIN 溶液成長における低温成長 温度域(~1000°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 AIN 成長が可能な条件範囲を絞るために Li₃N – AI 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 AIN 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 AIN 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~5µm 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 AIN 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 AIN 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。

〇小林 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、 MnV₂O₄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。

〇須崎 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、LaAIO3/ 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、LaAIO3 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。

〇竹中 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 COMS 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 GeO₂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 GeO2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。

〇中岡 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。

〇浜屋 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 号の電気的検出, ④スピン蓄積信号の電界制御です。

これまでの世界中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、 あくまで低ドープ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る 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のるドーピングを施し、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のるドーピングと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 たことからも伺えます。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。

〇水落 憲和 研究者

「ワイドギャップ半導体中の単ー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気的な制 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 一光子原として動作します。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、電気的に 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気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 イヤモンド中の単ー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	佐藤腾昭	東京農工大学	名誉教授
アレノレルのコロ		不小成土八」	

- 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)
- 慶応義塾大学 理工学部 電子工学科 教授 粟野 祐二 ((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
- 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
- 東北大学 金属材料研究所 教授 高梨 弘毅
- 谷垣 勝己 東北大学 大学院理学研究科 教授
- 立命館大学 理工学部 電子光情報工学科 教授 名西 憓之
- 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)
 - 名古屋大学 大学院工学研究科 教授
- 藤巻 朗
- 外部評価者(所属・役職は選考時点のもの)
- 給木 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)	里動	/	昇	仟
\ T /		/	7	

異動日	研究者	前所属	前役職	異動後所属	異動後役職	
2009 年	片山竜二	東京大学大学院	助教	東北大学	准教授	
4月1日		新領域創成科字研究科		金属材料研究所		
2009 年	海林知昭	東北大学	謙師	東北大学	准教塔	
10月1日		金属材料研究所	바마	金属材料研究所	准我这	
2010 年	采用拍引	九州大学大学院	助教	九州大学大学院システ	准教运	
1月16日	洪崖丛十	システム情報科学研究院	明叙	ム情報科学研究院	准我按	
2010 年	七弦声台	筑波大学大学院	≡≠−□	筑波大学数理物質科学	≡≠6雨	
4月1日	小冶思和	図書館情報メディア研究科	해비변	研究科	해비	
2010 年	山田依於	事合士学生帝社御研究所	特任	上智大学理工学部機能	准教运	
4月1日	中间该怕	泉京八子王座仅侧切九肋	准教授	創造理工学科	准叙授	
2010 年	古体すのフ	物質材料研究機構	主任	物質材料研究機構	主幹	
4月1日	高 简有	磁性材料センター	研究員	磁性材料センター	研究員	
2010 年	小井台	日初四十尚古体可灾武	₽ ₩	筑波大学大学院数	日1 米4	
9月1日	小小小小川	干佃口入子同守切无历	明叙	理物質科学研究科	明叙	
2010 年	北英宇和	筑波大学	≡曲台田	大阪大学大学院基礎工	米 李	
12月1日	小洛恵和	数理物質科学研究科	神印	学研究科物質創成専攻	准仪技	

(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 一 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ニックナノ構 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 巌 (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	さきがけ「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	エ藤 AD	さきがけ「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	さきがけ「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	さきがけ「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	粟野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)
笛つ回	2000年7月7日	東北大学金属材料研究所	甘田 杰茲	確率共鳴と
第 ∠凹	20094 / 月 / 日	4号館会議室	石凸、月膝	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)	川山巌	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)	名西憓之	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ニ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。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X₂YZで表され、L2₁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。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L21/B2 の規則・不規則変態点が低く、L21構 造への規則化傾向が弱い。そのために完全なL2,規則構造を得ることは難しく、DO3、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,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.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探索材料のスピントロ 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

<u>はじめに</u>

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元系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」構造への規則化傾向は弱いため、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元系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元系ホイスラー合金を20種類以上開発した。3元系のホイスラー合金のスピン偏極率が実現したと言える。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Co₂Mn(Ge_{0.75}Ga_{0.25})について報告する。

<u>Co₂MnGeのGa添加による高スピン偏極率の実現</u>

Co₂MnGeは理論的にハーフメタルが示され、キュリー点も 905Kと高くスピントロニクスデバ 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Co₂MnGa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、Co₂MnGe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。

Co₂Mn(Ge_{1-x}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L2₁構造に規則化している。L2₁ 規則度はGa量の増加とともに低下するものの、DO₃ 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×が0.25以下ではL2₁/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 Co₂MnGe 、 Co₂MnGa 、 Co₂Mn(Ge_{0.75}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AI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 した後にAI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、AI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AI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 探索材料のスピントロ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。

<u>Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})を用いたCPP-GMR素子</u>

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AI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。





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L2₁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 ィー、光リソグラフィーと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%、ΔRA = 9.5 mΩ・μm²、 10 KではMR = 129.1 %、ΔRA = 26.4 mΩ・μm²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



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。

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。このことより、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。

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 一サ層に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。L2₁構造へ規則化させるために 500°C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

- 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元系合金を取り扱った。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元系の合



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L21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L21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(Ga0.5Ge0.5)]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%、 Δ RA = 9.5 m Ω μ m2、10 KではMR = 129.1 %、 Δ RA = 26.4 m Ω μ m²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. Karthink, 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. Okhubo, and K. Hono "Microstructure and spin polarization of quaternary $Co_2Cr_{1-x}V_xAI$, $Co_2V_{1-x}Fe_xAI$ and $Co_2Cr_{1-x}Fe_xAI$ 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. Takanashi 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"



Acta Mater. 57, 2702–2709 (2009)
 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)
 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 Co₂MnGa_{0.5}Sn_{0.5} Heusler alloy" <i>J. Appl. Phys.</i> 108, 093916 (2010)
 B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono "Enhanced spin polarization of Co₂MnGe 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 ₂ FeSi Heusler alloy" <i>J. Appl. Phys.</i> 109 , 043901 (2011)
 N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, Y. K. Takahashi, and K. Hono "Enhancement of current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance by insertion of Co₅₀Fe₅₀ layers at the Co₂Mn(Ga_{0.5}Sn_{0.5})/Ag intervace" <i>J. Appl. Phys.</i> 109, 07E112 (2011)
 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 Co₂Fe(Ge_{0.5}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、アマナブルラジャニカンス、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: バラプラサッド、アマナブロルラジャニカンス、高橋有紀子、宝野和博 発明の名称: Co 基ホイスラー合金 物質·材料研究機構 出願人: 出願日: 2008年8月1日 発明者: アマナブロルラジャニカンス、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: アマナブロルラジャニカンス、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:

- 「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
- 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(±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、TiO₄/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(±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℃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℃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℃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)ならびにピエゾカ顕微鏡(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φ=0°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 µm 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、±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 μm、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 μm のパターン領域において 波長 820~850 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、410~425 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 μm 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、 θ =55°・ ψ =12°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TM₀導波モードに結合し、発生した高調波のTM₀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 π /A_{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の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d33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、二次の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 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 ることで、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 イア基板上の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_{*}/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が、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が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(±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も国際的 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TiO2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の所属の移動があり、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. <u>Ryuji Katayama</u>, 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, <u>Ryuji Katayama</u> 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)

- <u>Ryuji Katayama</u>, 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)
- 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. <u>Ryuji Katayama</u>, "Modulation spectroscopic investigation on lattice polarity of GaN," the Asia Core Workshop on Wide Band Gap Semiconductors, Gyeongju, Korea, Oct. 23-25, 2009.
- <u>Ryuji Katayama</u>, 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.
- Yujiro Fukuhara, <u>Ryuji Katayama</u> 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 巌

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 カ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 5.6×10⁸ 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

<u>合の小さいLSATに変更することにより、ナノブリ</u> <u>ッジ作製における歩留まりおよび再現性が飛躍</u> <u>的に向上した</u>。また、I-V特性に関しても、<u>従来</u> <u>のフラックスフロー型からIc近傍で急峻に電圧</u> <u>状態に遷移するRSJタイプのI-V特性を示すナノ</u> <u>ブリッジの作製が可能</u>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、<u>印</u> 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。

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1 LSAT 基板上に作製したナノブ リッジの I-V 特性





<u>秒の分解能で計測できる</u>。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、<u>光応答時間は照射するレーザーパ</u> <u>ワーに依存し 0.5~4ps程度</u>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<u>ジョセフソン磁束のフロー速度が 3×10⁶m/sと見積もることができ</u> 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 4µV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へ <u>ルツ放射当時測定に成功</u>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。

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 1.5µm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、 <u>1.5µmでは計測範囲(約 1ns)内での高速応</u> <u>答が見られなかった</u>。このことは、電圧発生の 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



図3 マイクロブリッジの光応答





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<u>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</u> 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。



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 1.5µm 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東量子(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、Ic 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 5µm)、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, Chambery, 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ーの高集積化により、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

AlGaN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№ ガス を供給していた。この方法では、溶液とガス の界面(気一液界面)における窒素の固溶度 が溶液中の窒素濃度の上限値を与えること 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一液界面付近 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




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AIN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Li₃N、Be₃N₂、NaN₃、Mg₃N₂、Ca₃N₂、 TiNなどが挙げられる。しかし、これらの窒化物からAI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AIN溶 液成長における低温成長温度域(~1000°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Li₃N(融点:815°C)を窒素原料として使用することとした。

次にAIN成長が可能な条件範囲を絞るためにLi₃N-AI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Li₃AIN₂などの異相が析出しないAIN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AIN、LiAI、およびAIN、Li₃AIN₂、LiAI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AI組成かつ高温域においてAIN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LiAIはその融点が~720°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AIN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。

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: Al/Li₃N =

4/1、熱処理温度:1250-1200°C、冷却速度:-5°C/h、 雰囲気:常圧N,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AIN単結晶を用いた。ここで用いた種結晶 はB. M. Epelbaum氏(Univ. Erkangen, 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~5µm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AIN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



(a) Cleaved surface

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。

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AIN溶液成長技術の実現性を確認することに成功した。

266



(3)AIN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~10⁹cm⁻²であるが、~5µm成長 した時点で~10⁸cm⁻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 AIN 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°C)では高温成長(~1700°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。

溶液	原料相(AI/N)	雰囲気[atm]	成長温度[⁰C]	成長時間[h]	成長速度[µm/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 ₃ N (–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]

表1	各種溶液成長における成長条件と成長速度の比較	交
----	------------------------	---

3, 今後の展開

これまでの研究により固体ソース AIN 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 AIN 基板を供給す



ることが可能となる。まず、AlGaN 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 AIN 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 AIN 基板を用いること により、AlGaN 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AIN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(~10⁸ 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、AINの成長としては、比較的低温(~ 1200°C)で高品質(貫通転位密度~10⁸ 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AIN単結晶の作製に取り組みました。これまでAIN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AIN溶液成長における低温成長温度域(~1000°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AIN成長が可能な条件範囲を絞るためにLi₃N-AI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AIN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AIN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~5μm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AIN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AIN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 AIN using AI and Li₃N solid sources", Appl. Phys. Express 4 (2011) 095501.

- 2. <u>Y. Kangawa</u>, N. Kuwano, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, "Microstructure of bulk AIN 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 Li3N-Al system for AlN growth", Phys. Status Solidi C **8** (2011) 1581
- Y. Kangawa, K. Kakimoto, "AIN synthesis on AIN/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. <u>寒川義裕</u>、柿本浩一、"固体原料を用いたAIN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)
- Y. Kangawa, B. M. Epelbaum, K. Kakimoto, "Two-phase-solution growth of AIN on self-nucleated AIN crystal", 7th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS-7), Koyasan, 2011. (招待講演)
- 3. <u>Y. Kangawa</u>, K. Kakimoto, "AIN synthesis on AIN/SiC template using Li-Al-N solvent", 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, 2009
- 4. <u>Y. Kangawa</u>, "Possibility of AIN growth using Li-AI-N solvent", 6th International Workshop on Bulk Nitrides Semiconductors (IWBNS-6), Ruciane Nida, Poland, 2009 (招待講演)
- Y. Kangawa, T. Nagano, K. Kakimoto, "Possibility of AIN 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MnV₂O₄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 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×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

$$S = \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{tot}} \mu_{H} \qquad (1)$$

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 κ_{el} / κ_{tot} >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の予測のもと研究を行ってき ました。層状ニオブ酸化物SrNbO₃₄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 4 ビスマスの熱ホール効果の温度依 存性

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 mΩcm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 μV/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 次元的伝導 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NbO₆八面体が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。NbO₆八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、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。



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が、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歩進めたと 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、MnV₂O₄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 SrNbO3.4+d (d~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:O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 - クリーンエネルギーをめざして - 第4章6(シーエムシ 一出版)、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、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

ニ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 <u>T. Susaki</u>, Phys. Rev. B **82**, 033408 (2010))。

ー般に、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 Al₂O₃(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)/Al₂O₃(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 <u>T. Susaki</u>, 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 <u>T. Susaki</u>, 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



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。



凶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。

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



い仕事関数が実現することが分かった。このようなふるまいは、SrTiO₃(100) 基板の終端面 を SrO に変更してLaAlO₃ を堆積させると、TiO₂ 終端面での結果とは全く異なり、比較 的低い仕事関数がLaAlO₃ の厚みによらずに観察され、14 unit cell 程度のLaAlO₃ 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、TiO₂ 終端面での LaAlO₃ 堆積依存性については、導電性 Nb:SrTiO₃ 基板に直 接LaAlO₃ 膜を堆積させた際の仕事関数の変化と、Nb:SrTiO₃ 基板上に絶縁性 SrTiO₃ バッ ファを成長させた上にLaAlO₃ 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、LaAlO₃ 膜を堆積させる前の SrTiO₃ 基板表面の仕事関数は、絶縁性のものの方 が高いものの、LaAlO₃ 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SrTiO₃ の仕事関数の方がLaAlO₃ 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:SrTiO₃ 基板では多くのキャリヤが再構成前から存在し、 LaAlO₃ 膜の分極をある程度は打ち消しているものの、絶縁性SrTiO₃ 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LaAlO₃ 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
 Nb:SrTiO₃(100) 基板に直接、およびこの基板上に絶縁
 性 SrTiO₃バッファを堆積させた後に LaAlO₃ 膜を堆積させた際の仕事関数の変化。



図6 さまざまなLaAlO₃/SrTiO₃(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LaAlO₃/SrTiO₃ 界面。(中央)電荷の 再構成が起こったLaAlO₃/SrTiO₃ 界面。(右)電 荷の再構成が起こったLaAlO₃/Nb:SrTiO₃ 界 面。

3, 今後の展開

ストイキオメトリー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、Fe₃O₄ 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

ニ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 LaAIO₃(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、LaAIO3 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
 - <u>T. Susaki</u>, 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).
 - K. Matsuzaki, H. Hosono, and <u>T. Susaki</u>, "Layer-by-layer epitaxial growth of polar MgO (111) thin films", Phys. Rev. B 82, 033408 (2010).
 - 3. <u>T. Susaki</u>, 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. <u>T. Susaki</u>, A. Makishima, and H. Hosono, "Work function engineering via LaAlO₃/SrTiO₃ polar interfaces", Phys. Rev. B **84**, 115456 (2011).



K. Matsuzaki, H. Takagi, H. Hosono, and <u>T. Susaki</u>, "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: JST
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 Filims 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GeO₂/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GeO₂/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GeO₂/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 Gen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充分に議論がされてこなかった。本研究では、熱酸化GeO2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GeO₂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GeO2/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GeO₂/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、Gen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 化素子については充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充 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COMS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GeO₂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 GeO2 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-semiconductorfield-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、量子ドット一電極間にトンネル 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ケ ード領域であり、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ケード 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アモンドの大きさは、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



図3: (a)AuGe ベース横型素子の微分コンダクタンス (4K)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。

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。



【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 ー光子発生を示す。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字型の特徴的なシフト 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、 この特徴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



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

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。



3, 今後の展開

本さき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 オ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

- 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.
- 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)
- 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.
- 中岡俊裕、渡邉克之, 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、渡邉克之, 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
- 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、渡邉克之, 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^{~1018}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≧10¹⁹cm⁻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立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 ≧10¹⁹cm⁻³)を施し、チャネルは半導体(不純物濃度≦10¹⁸cm⁻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のるドーピングと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、本さき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)]. るドーピングを施していないFM/n-Si(~10¹⁵cm⁻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、る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[~]6・m×200・m、チャ ネル膜厚が[~]200 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= ± 0.1 ・A時の 3 端子電圧(*V*₂₃)の面直磁場(*B*₂)依存性で



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、~10¹⁵cm⁻³ ≦ n ≦10¹⁸cm⁻³の 非縮退系半導体Siで検討.

ある. この温度におけるSiチャネルのキャリア濃度は 1×10¹⁵ cm⁻³と見積もられている. I_{21} = + 0.1・Aでは, ± 100 Oe以下の B_2 領域において明瞭な電圧降下(~25・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効果を電気的に検出した 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・Aでは, B_2 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・AではSiの伝導帯からCoFe合金のスピン



偏極バンドヘスピンが引き抜かれるた めにスピン蓄積(・・)を生じる(上:スピ ン引き抜き条件)が、ム=-0.1 ·Aでは、 CoFe合金のスピン偏極したバンドから Siの伝導帯ヘスピン偏極電子が注入さ れてスピン蓄積(・・)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(・・)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(・・)が非常に小さい場合、ス ピン引き抜き条件(1/1>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 ・・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(L,<0)では、Si 側の・・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・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、



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.

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(・。)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(|・V₂₃|)と₄₁の関係である. 予想通り、スピン注入条件(41<の)であっても電流量の絶対値を増大するとSi中の・・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.本研究では先ず、前項で検出された「スピン信号(・V₂₃)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、・..・を・iの抵抗率、・..・を ・iのスピン拡散長、|_{L1}|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



モデルからSi中のスピン蓄積電圧は、 $|\cdot V_{23}| = (P \times \cdot ... \times \cdot ... \times |I_{21}|) \times (1/2A)$ 、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が、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($|I_{21}|^{-} \cdot A - V - V$)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、電気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(1×10¹⁵ 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しる確保するた 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)にムューVsp特性のバック ゲート電圧(V₂)依存性を示す. バックゲート電圧(V₂)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タュの増大を確認した. このようなMOSFETを利用して, レ。を 8.0 V印 加し, J₁ = -1.0・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(V₂₃)のB₂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25K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、|・レッュ|の制御を試みた.図 4(d)には、V₆を54 V印加してI₀ = -1.0 ·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|・V₂₀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 × 10¹⁵ cm⁻³. (b) MOSFET動作の確認. (c), (d) V_G =8.0 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、新しい半導体スピンデ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,本さき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気的検出,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ンデ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、さきがけ 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と評 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気的検出, ④スピン蓄積信号の電界制御です。

これまでの世界中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、あくまで低ドープ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も伺えます。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。

6, 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- Y. Ando, K. Kasahara, Y. Maeda, Y. Baba, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and <u>K. Hamaya</u>, "Temperature evolution of spin accumulation detected electrically in a nondegenerated silicon channel", Phys. Rev. B 85, 035320 (2012).
- Y. Ando, Y. Maeda, K. Kasahara, S. Yamada, Y. Hoshi, K. Sawano, K. Izunome, A. Sakai, M. Miyao, and <u>K. Hamaya</u>, "Electric-field control of spin accumulation signals in silicon at room temperature", <u>Appl. Phys. Lett. 99</u>, 132511 (2011).
- Y. Ando, K. Kasahara, K. Yamane, Y. Baba, Y. Maeda, Y. Hoshi, K. Sawano, M. Miyao, and <u>K. Hamaya</u>, "Bias current dependence of spin accumulation signals in a Si channel detected at a Schottky tunnel contact", <u>Appl. Phys. Lett. 99</u>, 012113 (2011).
- 4. Y. Maeda, <u>K. Hamaya</u>, S. Yamada, Y. Ando, K. Yamane, and M. Miyao, "High-quality epitaxial CoFe/Si(111) heterojunctions fabricated by low-temperature molecular beam epitaxy", <u>Appl. Phys. Lett. 97</u>, 192501 (2010).
- Y. Ando, <u>K. Hamaya</u>, 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", <u>Appl. Phys. Lett. 94</u>, 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. <u>浜屋宏平</u>, "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.



- <u>K. Hamaya</u> 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. <u>浜屋宏平</u>,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.
- <u>K. Hamaya</u>, 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. <u>K. Hamaya</u> and M. Miyao, "Epitaxial growth of ferromagnetic Heusler-alloy thin films for SiGe spintronic applications", ISTDM 2010, May 2010, Stockholm, Sweden.

など

1. <u>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)</u> 『金属-半導体ナノ接合を利用したスピンデバイスの研究』

2. <u>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)</u> 『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』

(受賞)

- 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 ン伝導の電気的検出』
- 4. <u>第 23回 安藤博記念学術奨励賞 [(財)安藤研究所](2010.6.19 受賞)</u> 『量子ドットスピントランジスタに関する研究』
- 5. <u>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)</u> 『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、コバルトドープニ酸 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ドープTiO₂のデバ イス化に関する研究

<u>・スパッタ法による室温強磁性を示すルチル</u> 型CoドープTiO₂の作製

これまで良質なCoドープTiO₂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ドープTiO₂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(SiO₂/TiO₂)でCoドープTiO₂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ドープTiO₂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ドープTiO2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 プTiO。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より 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ドープTiO,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 10¹⁹ cm⁻³以上の高い 電子濃度を蓄積することができ、室温で



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)。

強磁性を誘起することができた(図 2)。この結果は、室温強磁性を電気的に誘起した世界 で初めての観測で、半導体スピントロニクスの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ドープTiO₂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 に起因することを示していることから、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。

・X線磁気円二色性分光法によるCoドープTiO2の磁化の評価

X線磁気円二色性分光法は、磁東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ドープ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 が磁東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ドープ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、バルクの磁化は磁東計で得られた磁化 と同等の値であることがわかった。すなわち、Coドープ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ドープTiO2の電子状態の光照射効果

アナターゼ型Coドープ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3d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ン的なピーク を示した。同じく紫外領域で、O 2p軌道からMn 3a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 $\mu_{\rm B}$ /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、コバルトドープニ酸化チタンの室温強磁性の室温 における電気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 での磁化の電気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年にコバルトドープニ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 な電気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 気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、TiO2: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。TiO2: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 などで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

 T. Yamasaki, <u>T. Fukumura</u>, Y. Yamada, M. Nakano, K. Ueno, T. Makino, M. Kawasaki, Co-doped TiO₂ films grown on glass: room-temperature ferromagnetism accompanied with anomalous Hall effect and magneto-optical effect, Appl. Phys. Lett. 94, 102515-1-3 (2009)
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 CuScO2 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 $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ 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 $(Zn,Co)Fe_2O_4$ 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:	這一一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一個一
発明	月の名	3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)

〇成果発表

·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)

〇受賞

・(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、 電気的制御、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気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へ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 ppb(10¹³



図1、ダイヤモンド中の № 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.

/cm³)以下にしなくてはならない。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



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 電気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¹³C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 W 中心の EL 像. いくつも の単一の W 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ーラブルな素子と 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き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

Ⅳ 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、電気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気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出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ると考えている。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気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、室温で単一光子原として動作します。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 エ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 気的に 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気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

- <u>N. Mizuochi</u>, 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.
- X. Zhu, S. Saito, A. Kemp, K. Kakuyanagi, S. Karimoto, H. Nakano, W. J. Munro, Y. Tokura, M. S. Everitt, K. Nemoto, M. Kasu, <u>N. Mizuochi</u>, K. Semba, "Coherent coupling of a superconducting flux-qubit to an electron spin ensemble in diamond" *Nature*, 478, 221-224 (2011).
- 3. <u>N. Mizuochi</u>, 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)
- G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, <u>N. Mizuochi</u>, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, 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:<u>水落憲和</u>、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.

