

電気二重層トランジスタを利用した光誘起近藤効果の普遍性の研究

Study on universality of photoinduced Kondo effect using electric double layer transistor

研究代表者 福岡工業大学工学部 教授 北川二郎

Jiro Kitagawa

We have proposed the photoinduced Kondo effect as a new method for the optical control of magnetism. In order to assess the universality of this effect, we have investigated the device based on the electric double layer transistor (EDLT). In the device, a Ce or Yb based semiconductor is required, for which the metal organic decomposition method is employed. CeTiO₃, CeCrO₃ and CeMnO₃ thin films were synthesized, however, in each case a compound containing Ce⁺³ ion could not be obtained. We have succeeded in obtaining YbMnO₃ film and characterized the EDLT on YbMnO₃. We have observed no electric-field-induced carriers in the device, the reason of which would be due to the surface roughness of thin film. We additionally tried a carrier doping through a plasma processing.

要旨

我々は光誘起近藤効果という新しい磁気的光制御法を提案している。この効果の普遍性を確かめるために、本研究助成では電気二重層トランジスタを援用した方法を提案し、その実現可能性を調べた。提案した方法で光誘起近藤効果を観測するにはCeやYbを含む希土類半導体薄膜が必要であり、金属有機化合物分解法によってCeTiO₃, CeCrO₃, CeMnO₃薄膜を合成した。しかしCeが+4価の物質しか得られなかった。YbMnO₃薄膜合成には成功し、電気二重層トランジスタを作製して電界誘起キャリアの観測を試みたが、成功しなかった。これは膜質がよくなかったためと考えている。また、プラズマ窒化法によるキャリアドーピングも試みた。TiO₂膜のプラズマ窒化を行ったが、成功しなかった。

1. まえがき

磁性の光制御は光磁気デバイスに実用化され、高度情報化社会を支えている。既存の光磁気デバイスでは、希土類元素と遷移金属元素を含んだ強磁性金属薄膜に光を照射するが、光の役割は熱的な消磁にある。我々は、強相関希土類電子系でよく観測される近藤効果に着目し、光誘起近藤効果という磁気の新しい光制御法を提案した⁽¹⁾。これは光の熱効果に依らない制御方法である。この効果を示す物質開発を行った結果、CeZn₃P₃という希土類半導体が光誘起近藤効果を示す可能性を見出した⁽¹⁾。光によ

る磁気制御において、光照射密度は記録時に10⁶ W/cm²と極めて大きい。光誘起近藤効果の発現には、10 W/cm²もあれば十分であり、光磁気記録装置や光変調器などの省電力化が期待できる。そのほか、量子回路への応用で大きなインパクトを与えることができる。

光誘起近藤効果は新しい物理現象で、その普遍性を確かめることが次の展開となる。安価な連続光半導体レーザを光源にすると、光誘起近藤効果の発現には光キャリア寿命の長い物質を探す必要があり難しい。そこで我々は、電気二重層トランジスタ

(EDLT: electric double layer transistor) を援用すること

で、安価な連続光半導体レーザを光源にしても、光誘起近藤効果を発現できると期待した。本研究目的は、EDLTと光照射を組み合わせ、光誘起近藤効果の普遍性を

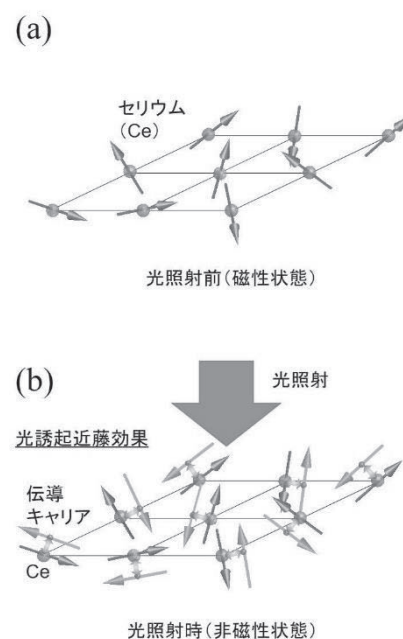


図1 光誘起近藤効果の模式図

確認することである。

2. 光誘起近藤効果と提案した EDLT デバイス

我々が提案した光誘起近藤効果の核は光キャリアドーピングによる近藤効果の誘起である。そのため、図1 (a)のようにCeを含む半導体を考える。この半導体はCeの局在電子スピンのため磁性状態である。この半導体にエネルギーギャップよりも大きな光子エネルギーをもつ光を照射すると、伝導キャリアを光ドーピングすることができる。このとき、近藤効果が発現すればこの半導体は非磁性になる(図1 (b))。

本研究では、図2のようなEDLTと光を組み合わせた手法を提案した。希土類半導体薄膜上にソースとドレインを設け、希土類半導体薄膜上にイオン液体を塗布し、ゲート電極を設ける。ゲート電極に電圧を印加し、例えば正に帯電したとする。すると、イオン液体内で図2のようにイオンが移動し、半導体薄膜側に負の電荷が蓄積され、キャリアをドープすることが可能となる。イオン液体を用いると、イオン液体とゲート電極、イオン液体と半導体薄膜界面にできる電気二重層の厚さは極めて薄いため、静電容量を大きくすることができる。したがって、わずかなゲート電圧でも高濃度にキャリアを電界誘起することが可能となるのが大きな特徴である。希土類薄膜をガラス基板などの透明基板上に成膜できれば、デバイス裏面より光アクセスが可能となる。こうして、電界誘起キャリアのアシストがあるので、光キャリア寿命が短くても、連続光半導体レーザーによる研究を可能とする。

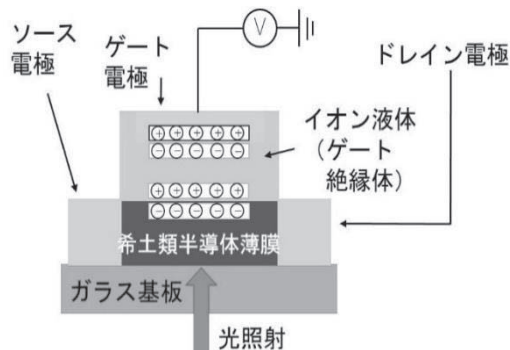


図2 本研究で提案した電気二重層トランジスタを援用した光誘起近藤効果の探索

EDLTの作製には、希土類(Ceなど)半導体薄膜が必要である。通常は無機材料薄膜合成法には、スパッタ装置やパルスレーザー蒸着装置などの高価な装置が用いられている。本研究では金属有機化合物分解法という、有機溶剤の塗布と焼成だけを用いた安価な手法で薄膜合成を行う。ただし、金属有機化合物分解法で合成できるのは酸化物に限られる。まずはEDLTの作製・評価方法の確立と、金属有機化合物分解法で合成できる希土類半導体を開発することを行った。

3. 研究結果

3.1 EDLTの作製・評価法の確立

EDLTの作製や $I-V$ 測定系のノウハウを蓄積するため、超伝導の電界誘起の報告例⁽²⁾があるSrTiO₃基板を用いてトランジスタを作製して評価を行った。EDLT作製手順は以下のとおりである。まず、真空蒸着装置(SANYUELECTRON, SVC-700)を用いて、パターン加工されたメタルマスクによりソース・ドレイン電極及び4個の電圧端子をSrTiO₃基板上に蒸着した。電極金属には金を使用した。蒸着した電極に線径40 μmの銅線を銀ペーストにより配線した。イオン液体を入れる容器には、テフロンスペーサーを内径3.2 mm、外径5 mmに加工したものを用いた。容器は電極の中心に絶縁ワニスにより接着した。ゲート電極として白金網を採用した。容器にイオン液体DEME-TFSIを垂らし、その上に白金網を浸した。DEME-TFSIを使用したのは、比較的広い電位窓を有するためである。

まずゲートリーク電流の評価を行った。図3にその結果を示す。ドレイン電圧 $V_D = -0.5$ Vを印加して測定した。ゲート電圧 V_G の掃引速度を遅くする

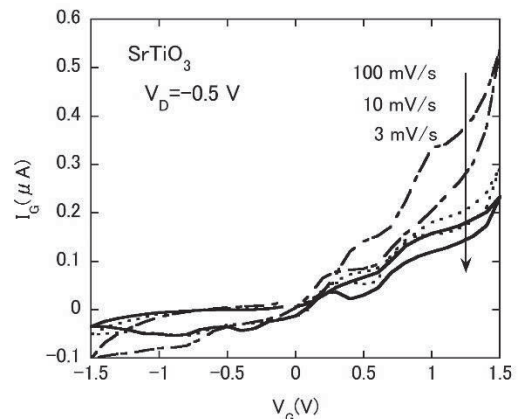


図3 SrTiO₃基板上に作製したEDLTの I_G-V_G 特性

と、リーク電流の低下が見られた。これはイオン液体の誘電分極による影響と思われる。ゲートリーク電流は、1.5 Vで0.2 μ Aと、まずまずの値を示した。次にドレイン電圧の掃引速度を3 mV/sに固定して I_D - V_D 特性測定を行なった。 V_G を0~2 Vの範囲で I_D - V_D 特性を測定したが変化はなかった。これはゲート電圧によりSrTiO₃にキャリアが蓄積されなかったことを意味している(図4)。

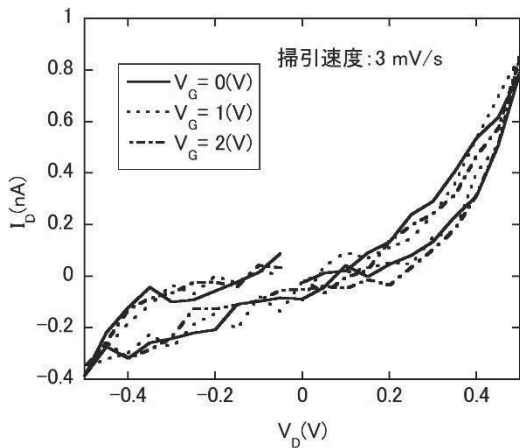


図4 SrTiO₃基板上に作製したEDLTの I_D - V_D 特性

次に希土類酸化物を金属有機化合物分解法で成膜することを試みた。LaMnO₃を成膜対象に選択した。La₂O₃ ((株)高純度化学研究)とMn₂O₃ ((株)高純度化学研究所)の2種類のMOD (Metal Organic Decomposition)材料を目的物質のモル比になるように混合して用いた。分析天秤で必要な質量を測り、サンプル菅瓶に入れ、ミックスローターを使って混合した後、スピンドーターで石英基板に塗布した(2000 rpm, 20秒)。その後800 $^{\circ}$ C, 1時間電気炉で焼成した。図5にX線回折パターンを示す。LaMnO₃のシミュレーションパターンとよく一

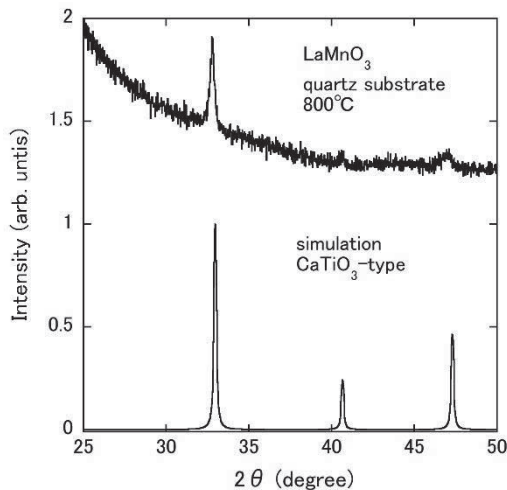


図5 LaMnO₃薄膜のX線回折パターン

致しており、LaMnO₃の成膜に成功した。FE-SEMによる直接観測で膜厚評価を試みた。図6(a)にSEM像を示す。 μ mスケールでは平坦な膜ができていることがわかる。図6(b)は断面SEM像で、250 nm程度の膜厚になっていることがわかった。膜の平坦度はnmスケールには収まっていないと思われる。

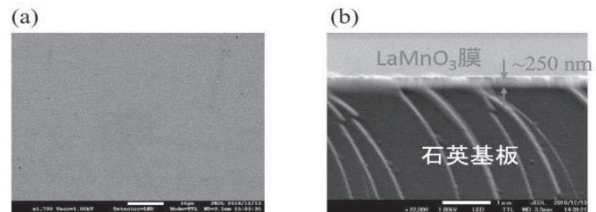


図6 LaMnO₃薄膜のSEM像

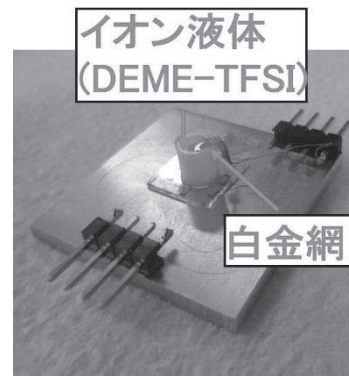


図7 LaMnO₃薄膜上に作製したEDLT

LaMnO₃薄膜上に作製したEDLTの写真を図7に示す。このEDLTのゲートのリーク電流評価とソース・ドレイン間の I_D - V_D 特性のゲート電圧依存性を測定した。図8は、ゲートのリーク電流を示している。ドレイン電圧 V_D は-0.5 Vに設定した。ゲート電圧の掃引速度にリーク電流は依存し、ヒステリシスも観測された。ヒステリシスはイオン液体の誘電緩和を反映していると思われる。掃引速度をできるだけ遅くすれば、ヒステリシスとリーク電流が抑制されることがわかる。図9は I_D - V_D 特性のゲート電圧依存性を示す。ゲート電圧が正の場合であるが、負の場合も同様な実験結果が得られた。 I_D - V_D 曲線は線形性がよく、オーミック領域にあることがわかる。傾きがLaMnO₃の伝導度に相当するが、ゲート電圧を印加してキャリアをドーピングしていると思われるが全く変化していない。傾きから見積もられる電気抵抗はソースとドレイン間のテスターで測定した抵抗と一致しており、測定は正しく行われている。したが

って、我々の作製したデバイスではうまく電界誘起キャリアドーピングが行われていないと考えられる。

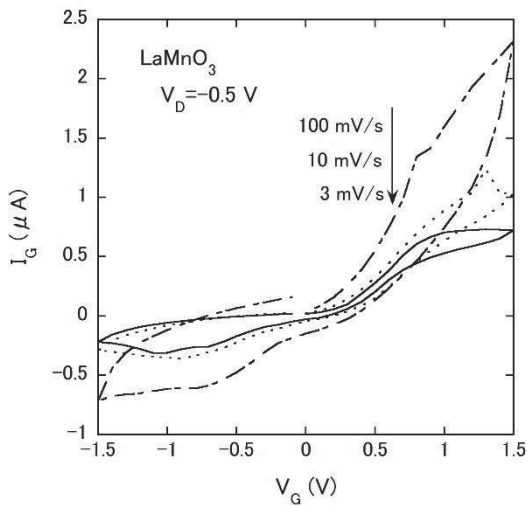


図8 LaMnO₃薄膜上に作製したEDLTの I_G - V_G 特性

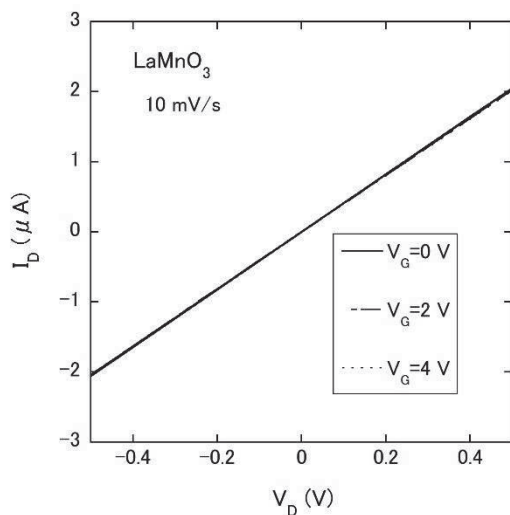


図9 LaMnO₃薄膜上に作製したEDLTの I_D - V_D 特性

3.2 CeTiO₃

CeO₂ ((株) 高純度化学研究) と TiO₂ ((株) 高純度化学研究) の2種類のMOD材料を用いて成膜を試みた。CeO₂, TiO₂を1:1のモル比で混合し、スピコーターにて石英基板上に1000 rpm, 20秒で塗布した。電気炉により700℃, 800℃, 900℃で1時間焼成した3種類の試料を用意した。図10にX線回折パターンを示す。回折ピークは焼成温度を上げるごとに強くなっていったが、CeTiO₃ではなく、CeTiO₄が合成されていることがわかる。近藤効果を誘起させるにはCeが+3価である必要が

あり、CeTiO₄ではCeの価数が+4であるため近藤効果を誘起できない。そこで、CeTiO₄を水素還元など行ってCeTiO₃に変えることが可能か調べた。

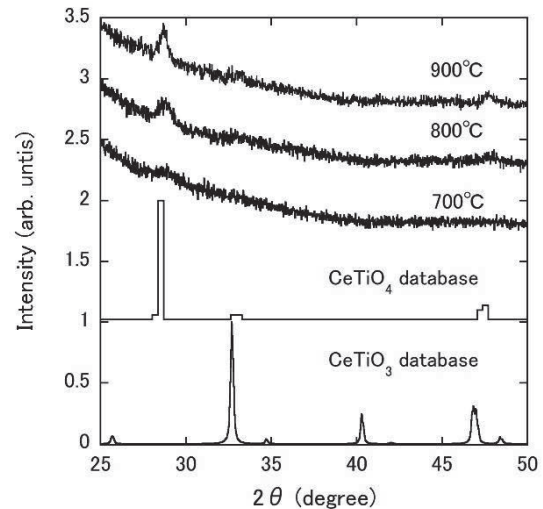


図10 CeTiO₃薄膜のX線回折パターン

まず900℃で焼成した試料に対してCaH₂を用いた還元を試みた。CeTiO₃試料とCaH₂を真空封じ後に電気炉にて300℃で24時間焼成した。X線回折測定結果を図11に示す。還元後に測定した試料にはCeTiO₄のピークが残っている。この試料に対して、FE-SEMによるSEM像観察で膜質評価を試みた。図12にSEM像を示す。(a)は900℃で焼成した

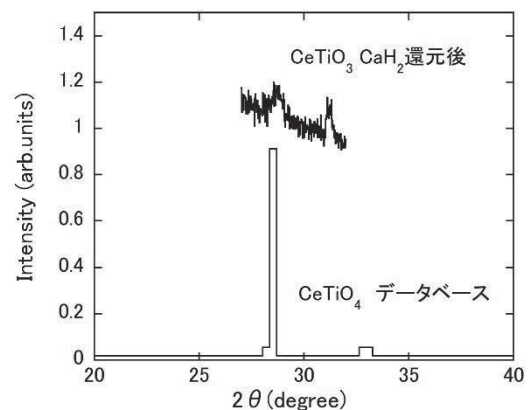


図11 CaH₂還元後のCeTiO₃薄膜のX線回折パターン

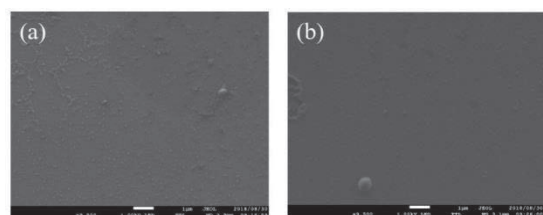


図12 (a) 900℃で焼成したCeTiO₃薄膜のSEM像 (b)CaH₂還元後のSEM像

直後の試料, (b)は CaH_2 と反応後の試料である. 両者を比較すると, CaH_2 反応後では薄膜の凹凸が少なくなっていることが分かる.

次に 900°C で焼成した試料に対して Ca を用いた還元を試みた. 900°C で焼成した試料と Ca 0.67 g を真空封じ後に電気炉にて 700°C で 96 時間還元反応させた. X線回折測定結果より CeTiO_3 のピークは見られなかった. 最後に水素ガスで還元を行った. 電気炉にて 900°C で 1 時間焼成した試料を作成後, 水素還元炉にて 900°C , 1 時間で還元を試みた. X線回折測定結果から有益なピークを確認することはできなかった.

3.3 CeCrO_3 および CeMnO_3

まず CeCrO_3 の合成を次のように試みた. CeO_2 ((株)高純度化学研究)と Cr_2O_3 ((株)高純度化学研究)のMOD材料を $1:0.5$ のモル比で混合し, スピンコーターで石英基板上に 1000 rpm , 20 秒で塗布した. その後, 電気炉にて 900°C で 1 時間焼成した. X線回折パターンは, CeCrO_3 のシミュレーションパターンとは一致せず, CeO_2 の回折ピークが確認された.

CeMnO_3 も次のように合成を試みた. CeO_2 ((株)高純度化学研究), Mn_2O_3 ((株)高純度化学研究)を $1:0.5$ のモル比で秤量し混合した後, スピンコーターで 2000 rpm , 20 秒で塗布した. その後, 電気炉にて 800°C で 1 時間焼成した. X線回折パターンは CeO_2 のデータベースパターンとよく似たパターンが得られ, 原料が混ざっているだけで反応していないと考えられる. CeO_2 と Mn_2O_3 を $1:0.5$ のモル比で混合しても, 酸素が過剰なため, 焼成を水素還元雰囲気中で行ってみた. 石英基板上に先ほどと同じ条件で塗布し, 塗布後水素還元炉にて $800^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間で焼成還元を行なった. X線回折測定をしたところ, 回折ピークが出ず, CeMnO_3 を合成できていないと思われる.

3.4 YbMnO_3

金属有機化合物分解法において, Ce 化合物合成時に CeO_2 を使用するため, どうしても Ce は $+4$ 価になりやすい. 他の希土類を見た場合, 近藤効果は Yb でも $+3$ 価になれば, 観測されている. 金属有機化合物

分解法では, Yb 化合物の場合は Yb_2O_3 を使用するため, Yb は $+3$ 価になりやすい. そこで, YbMnO_3 という既知の物質の合成を行い, EDLTの作製・評価まで行った.

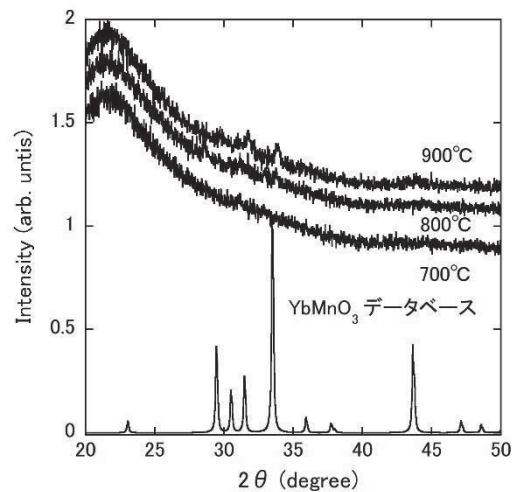


図13 YbMnO_3 薄膜のX線回折パターン

YbMnO_3 は, Yb_2O_3 ((株)高純度化学研究)と Mn_2O_3 ((株)高純度化学研究)のMOD材料を $1:1$ のモル比で混合し, スピンコーターで石英基板上に 1000 rpm , 20 秒で塗布した. その後, 電気炉で 700°C , 800°C , 900°C で 1 時間焼成した. X線回折測定結果を図13に示す. 700°C で焼成した試料では回折ピークがほとんど観測されなかったが, 焼成温度を上げるごとに回折ピークが強くなり, 900°C で焼成した試料はデータベースパターンと一致した回折ピークを示した.

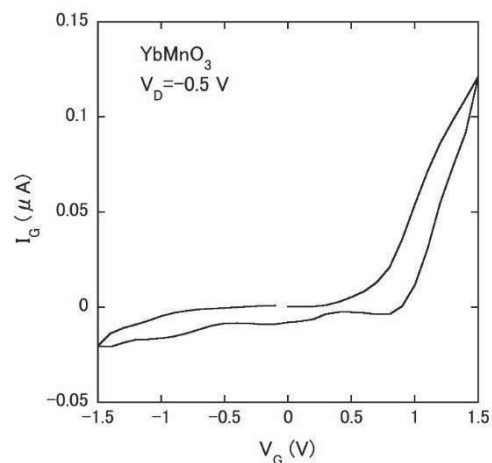


図14 YbMnO_3 薄膜上に作製したEDLTの I_g - V_g 特性

YbMnO₃薄膜上に作製したEDLTのゲートのリーク電流評価とソース・ドレイン間の I_D - V_D 特性のゲート電圧依存性を測定した。図14は、ゲートのリーク電流を示している。ドレイン電圧 V_D は-0.5 Vに設定した。ゲート電圧の掃引速度は3 mV/sである。弱いヒステリシスが観測されたが、リーク電流は比較的低い値が得られた。図15は I_D - V_D 特性のゲート電圧依存性を示す。電圧の掃引速度は10 mV/sである。ゲート電圧が正の場合であるが、負の場合も同様な実験結果が得られた。 I_D - V_D 曲線は非線形性を示したが、傾きから見積もられるYbMnO₃の伝導度は極めて低いと思われる。また、ゲート電圧を印加しても I_D - V_D 曲線は全く変化していないことから、我々の作製したデバイスではうまく電界誘起キャリアドーピングが行われていないと考えられる。

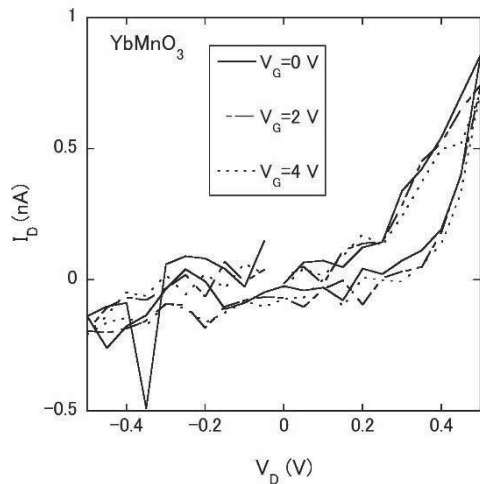


図15 YbMnO₃薄膜上に作製したEDLTの I_D - V_D 特性

3.5 プラズマ窒化によるキャリアドーピングの試み

これまでに金属有機化合物分解法で合成できたLaMnO₃やYbMnO₃では、EDLTによる電界誘起キャリアの観測に成功しなかった。これは金属有機化合物分解法による薄膜の膜質がエピタキシャル成長膜に比べて悪いためであると考えた。そこで、EDLTの方法以外で、キャリアドーピングを行えないか試みた。先にも述べた水素還元反応はうまくいかなかったもので、ここでは、プラズマ窒化反応を採用した。これにより酸窒化物が合成できればキャリアがドーピングできる。

酸窒化物の代表的な合成方法は、アンモニア発生、特殊な装置が必要、高温高压が必要という問題点を

どれか抱えている。プラズマ窒化はバルク試料が合成できないが、それ以外の問題点はない。図16には温度 vs 圧力のグラフにおいて、それぞれの合成方法の位置付けを示している。プラズマ窒化は他の合成方法に比べて低温低压で合成可能であることがわかる。以上の様に、プラズマ窒化の優位性は極めて高い。プラズマ窒化には酸化物薄膜が必要であり、それを金属有機化合物分解法で安価に実現できる。

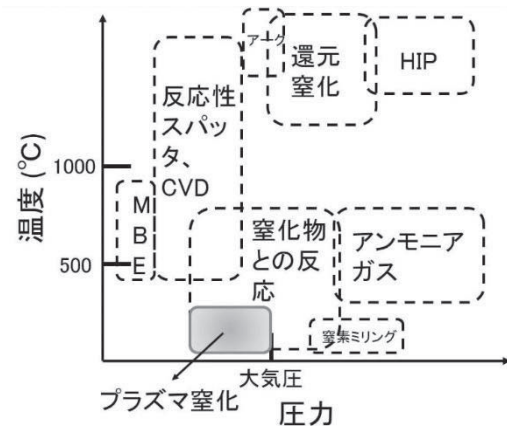


図16 代表的な酸窒化物合成方法の温度 vs 圧力図における比較

高周波放電による低压プラズマ窒化装置と誘電体バリア高周波放電による大気圧プラズマ装置を立ち上げた後、大気圧プラズマ装置を用いて試験的に、Ti板に対し窒化が可能か調べた。H₂100%プラズマを5分間照射した後、N₂100%プラズマを30分間照射した。図17に処理前と処理後のTi板を示す。プラズマ窒化処理後Ti板の色が変色したため、FE-SEM測定を行った。図18にプラズマ照射前後のTi

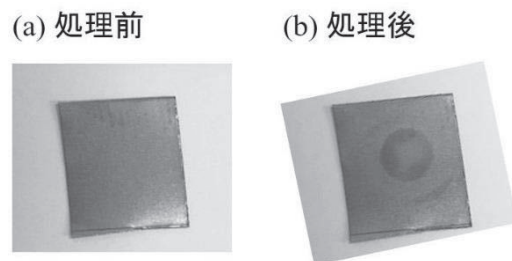


図17 プラズマ窒化処理前(a)と処理後(b)のTi板
プラズマ照射したところ プラズマ照射なし

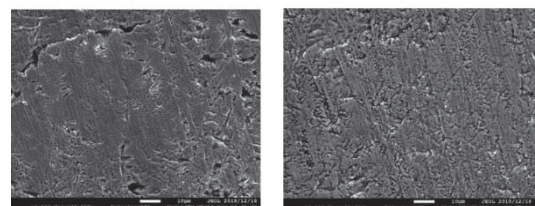


図18 プラズマ窒化処理前(a)と処理後(b)のTi板の反射電子像

板の電子像を示す。プラズマ照射の有無による電子像の大きな違いはなかった。EDX 組成分析結果から、原子数比で、プラズマ照射したところは $Ti_{0.92} N_8$ (2), 照射していないところは, $Ti_{1.00}$ となった。したがって, Ti 板のプラズマ窒化には成功したといえる。

次に, プラズマ窒化の報告 (3) がある TiO_2 でプラズマ窒化を試みるため, TiO_2 膜を金属有機化合物分解法で成膜した。 TiO_2 MOD 溶液をスピンドーターで 1000 rpm 20 s の条件で石英基板に塗布し, 電気炉で 700, 800, 900 °C で 1 時間焼成した 3 種類の試料を用意した。 図 19 に 700, 800, 900 °C 焼成試料の X 線回折パターンを示す。 TiO_2 にはアナターゼ型, ブルッカイト型, ルチル型の 3 種類の結晶構造があり, それぞれの回折パターンも示している。 700 °C 焼成試料はアナターゼ型, 800 °C 焼成試料はブルッカイト型, 900 °C 焼成試料はアナターゼ型が主で少しルチル型が混入していると考えられる。 これ以降 700 °C 焼成試料を用いてプラズマ窒化を行った。

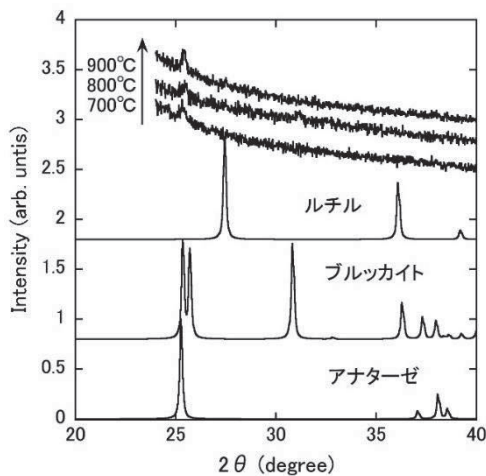


図19 TiO_2 薄膜の X 線回折パターン

TiO_2 膜に対して低圧プラズマ窒化を出力 150 W, 1 時間で行った。基板自体にバイポーラ電源を用いてマイナスの電圧 (-120V) を印加した。 図 20 に X 線回折測定結果を示す。プラズマ窒化前の回折パターンも示している。窒化前と窒化後の X 線回折結果に変化が見られないことから, TiO_2 はアナターゼ型のものであることが分かる。次に大気圧プラズマ窒化を窒素ガス割合 100 %, 印加電圧 8.0×10^3 V で 4 時間行った。 TiO_2 はもともと透明であるが, 窒化後も透明なままであった。また, X 線回折

結果は図 20 と同じ結果であり, TiO_2 はアナターゼ型のものであることが分かった。

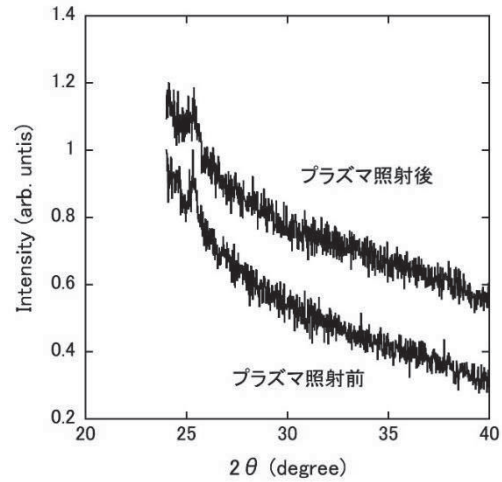


図20 低圧プラズマ照射後の TiO_2 薄膜の X 線回折パターン

4. まとめ

EDLT と光照射を組み合わせると, 光誘起近藤効果の普遍性を確認することを目指して以下のような研究結果を得た。

- $LaMnO_3$ と $YbMnO_3$ に対しては, 金属有機化合物分解法で成膜できることがわかった。 EDLT を作製し, ゲートのリーク電流を評価したところ, リーク電流は十分に抑制できていた。 ともに, I_D - V_D 曲線はゲート電圧の正負に関わらず, ゲート電圧依存性がなく, 電界誘起キャリアの観測には成功しなかった。 $LaMnO_3$ の形状観察を FE-SEM で行い, ナノメートルスケールでは膜表面の凹凸が大きいと思われ, このことが, 電界誘起キャリアを観測できなかった原因だと考えている^[1]。

- $CeTiO_3$, $CeMnO_3$, $CeCrO_3$ の成膜を試みたが, いずれも成功しなかった。 特に, $CeTiO_3$ では $CeTiO_4$ ができてしまい, 光誘起近藤効果に必要な Ce^{+3} 価の状態にはなっていない。 $CeTiO_4$ を還元して $CeTiO_3$ にするために水素ガス還元, CaH_2 や Ca を用いた還元を行ったが, いずれも成功しなかった^[1]。

- EDLT の方法以外で, キャリアドーピングを行えないか試みた。 本研究では, プラズマ窒化反応を採用した。 Ti 板の誘電体バリア放電による大気圧プラズマ窒化を行い, 窒化された可能性がある。 しかし, プラズマ窒化の報告のある TiO_2 では, 誘電体バリア放電による大気圧プラズマ窒化と低圧プラズマ窒化

を行ったが、変化がなかった。

・今後の課題としては、EDLTと金属有機化合物分解法の組み合わせを用いる場合には、膜質の向上が望まれる。そのためには基板依存性を詳細に調べる必要がある。また、プラズマ窒化を用いたキャリアドーピングでは、プラズマの出力を上げる必要がある。

発表論文

- [1] 「光誘起近藤効果の探索」北川 二郎, 片岡 大和, 石橋 耕蓉, 奥田 滉太, 亀田 久司, 山口 大輝 日本物理学会 第74回年次大会 九州大学 14aS-PS-50 2019年3月.

参考文献

- (1) J. Kitagawa, D. Kitajima, K. Shimokawa, and H. Takaki, *Phys. Rev. B*, vol.93, 035122, (2016).
- (2) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, vol.7, 855-858, (2008).
- (3) D. J. V. Pulsipher, I. T. Martin, and E. R. Fisher, *Applied Materials and Interfaces*, vol.2, 1743-1753, (2010).