

半導体と強磁性体からなる複合ナノ構造の形成と機能制御

- *MnAs* 微粒子を含む半導体ヘテロ構造におけるスピン依存トンネル現象 -

東京大学大学院 工学系研究科電子工学専攻 修士課程 2年
Pham Nam Hai (ファム ナム ハイ)

1. 研究の背景

1.1 半導体スピントロニクス

半導体と強磁性体は情報化社会を支える材料としてそれぞれ大きな役割を果たしている。半導体は集積回路や光通信素子などの様々なデバイスに応用されている。これらの半導体デバイスにおいては機能が高速な電子の電荷によって支えられているため、動作が大変高速である。一方、強磁性体はハードディスクなどの情報記録媒体に広く利用されており、これらの磁性体デバイスには電子のスピンが持つ「不揮発性」という特徴が生かされている。もし半導体と強磁性体の特徴を融合することができれば、半導体の高速性と強磁性体の不揮発性を両方持ち併せたような大変魅力的なデバイス、例えば高速大容量の不揮発性ランダムアクセスメモリ、再構成可能な論理回路や集積化型磁気光学デバイスなどが実現できると期待される。半導体と強磁性体を組み合わせることによって新しい機能を実現しようという試みは「半導体スピントロニクス」と呼ばれ、この分野の研究は近年盛んに行われている。

電子のスピン自由度を半導体中で用いるために、最も重要な研究課題は次の三つである：1)半導体にスピン偏極電流を注入すること、2)必要に応じて、半導体中のスピン偏極電流を制御すること、3)そのスピン偏極電流を検出すること。上記の1)と3)を実現するには、半導体と整合性が良い強磁性材料を開発する必要がある。その候補として強磁性半導体が研究されている。強磁性半導体とは半導体の非磁性原子の一部が磁性原子に置換された材料であり、半導体でありながら強磁性を持つものである。たとえば III-V 属半導体 GaAs に Mn を数%程度ドーピングすることによって強磁性を持つ半導体 GaMnAs が得られる¹。

1.2 室温強磁性半導体の実現の難しさ

ところが、強磁性半導体のキュリー温度（強磁性が発現する最高の温度）が室温よりかなり低いため、現状では実用に向かない。多くの研究者の努力によって強磁性半導体のキュリー温度が少しずつ向上しているが、現在に確立された室温強磁性半導体はまだ存在していない。室温強磁性半導体の実現の難しさの理由は次の二点によるものである。

- 半導体に大量の磁性原子をドーブできない。たとえば GaAs に最大 9%の Mn しかドーブできない。それ以上ドーブする場合、*MnAs* 微粒子という析出物が発生してしまう。

- たとえ磁性原子をドーブできたとしても、すべての磁性原子が強磁性に貢献するわけではない。例えば、GaMnAs においては、格子の位置に入らずに、格子間に位置する Mn が存在して、その格子間 Mn 原子は強磁性状態を逆に弱めてしまう。

1.3 半導体基板上に「強磁性金属/半導体」多層構造を作製することの難しさ

キュリー温度の問題を解決するためには、キュリー温度が高い強磁性金属を半導体基板の上に成長しようという研究も行われている。たとえば、GaAs と Si 基板上に MnAs という化合物金属の単結晶が成長できる²⁻⁴。しかし、一般に強磁性金属の結晶構造（例えば MnAs は六方晶）は半導体の結晶構造（例えば GaAs は閃亜鉛鉱型）と異なるため、強磁性金属/半導体/強磁性金属という多層構造の作製は極めて難しい。従って、強磁性金属を利用して、1)スピン注入と 3)のスピン検出を同時に実現することが難しい。

1.4 強磁性化合物金属の微粒子を利用する発想とその理由

この状況を打開する材料として、本研究は「強磁性化合物金属の微粒子」を含む半導体グラニューラー材料、具体的に GaAs 中に MnAs 微粒子が分布するグラニューラー材料系(以下 *GaAs:MnAs* と記する)に着目する。*GaAs:MnAs* 材料の特徴は次の通りである。

- *MnAs* 微粒子が金属であるため、キュリー温度が高い (315 K)。
- 半導体との整合性が極めて良いため、ヘテロ構造の作製が容易である。
- *MnAs* 微粒子のサイズが 5-10 nm 程度と小さいため、クーロンブロッケード効果を利用して、電流スイッチング機能を実現できる。

従って、*GaAs:MnAs* 系は強磁性半導体を持つ「半導体との整合性が良い」と強磁性金属を持つ「高いキュリー温度」を持ち合わせる材料といえる。

2. 研究の目的

本研究の目的は *GaAs:MnAs* グラニューラーを含むヘテロ構造において、*MnAs* 微粒子のスピン注入・スピン検出機能およびクーロンブロッケード効果を同時に実現することである。具体的には、

- ① MnAs/半導体/*GaAs:MnAs* からなる磁気トンネル接合(magnetic tunnel junction; MTJ)素子におけるトンネル磁気抵抗効果(tunneling magnetoresistance; TMR)を実現する。これによって、*MnAs* 微粒子のスピン注入・スピン検出機能を実証する。
- ② MnAs/半導体/*GaAs:MnAs*/半導体からなる二重トンネル接合において、クーロンブロッケード(Coulomb blockade; CB)効果に起因する TMR 比の印加バイアス電圧に対する振動を実現する。これによって、*MnAs* 微粒子を含むヘテロ構造において、クーロンブロッケード効果を利用できることを実証する。

図 1(a)に磁気トンネル接合(MTJ)の構造を示す。MTJ は強磁性体/絶縁障壁層/強磁性体によって構成される三層構造である。この構造においてキャリアを面直方向、つまり絶縁障壁をトンネルするように流す。このとき、面直方向のトンネル抵抗が両磁性層の磁化の向きが平行の時に低くなり、また反平行の時に高くなる。この現象をトンネル磁気抵抗効果(TMR)という。現在、TMR を利用してデータを記録する次世代の不揮発性メモリ MRAM (Magnetic Random Access Memory)の開発が活発に行われている。TMR の大きさは両磁性電

極の磁化が平行の時の抵抗をそれぞれ R_P, R_{AP} とした時、

$$TMR \text{比} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1)$$

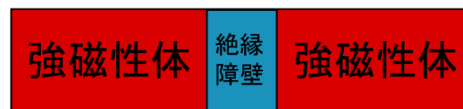
で表される。図 1(b)に電子がトンネルする時の両磁性電極におけるアップスピン、ダウンスピンの状態密度を示す。 a_1, a_2 は各磁性層におけるマジョリティスピン電子の全体に占める割合である。電子がスピンの向きが同じバンド間でのみ遷移が許される。平行磁化のときのコンダクタンスを G_P 、反平行磁化のときのコンダクタンスを G_{AP} とするとトンネルコンダクタンスは状態密度の積に比例するため、

$$G_P \approx a_1 a_2 + (1 - a_1)(1 - a_2) \quad (2)$$

$$G_{AP} \approx (1 - a_1)a_2 + a_1(1 - a_2) \quad (3)$$

と表せる。(2)と(3)から、 $G_P > G_{AP}$ つまり $R_P < R_{AP}$ であることが分かる。従って、**TMR** 効果を確認できれば、強磁性電極のスピン注入及びスピン検出効果を証明することができる。

(a)



(b)

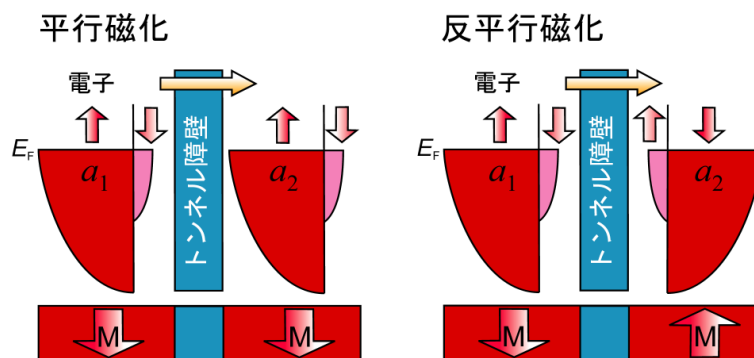


図 1(a) 磁気トンネル接合の構造 (b) 平行と反平行磁化における両電極のスピン偏極状態密度。一般に平行磁化状態のときの方が反平行磁化状態のときよりトンネル確率は大きくトンネル抵抗は低くなる。

一方、一個の電子が数 nm オーダーの微粒子に閉じ込められるとき、電子間のクーロン反発によって次の電子が微粒子にトンネルできなくなるクーロンブロック効果が生じる。図 2 に CB 効果が発生する時の MnAs 薄膜/GaAs/AlAs/MnAs 微粒子/AlAs/GaAs:Be (後述) からの二重トンネル接合における TMR 比の電圧依存性のシミュレーションを示す。TMR 比がバイアスに対して、振動することが分かる。また、振動のピークがクーロン階段に対応する。従って、**TMR** の振動を確認することによって、**CB** 効果を証明することができる^{5,6}。

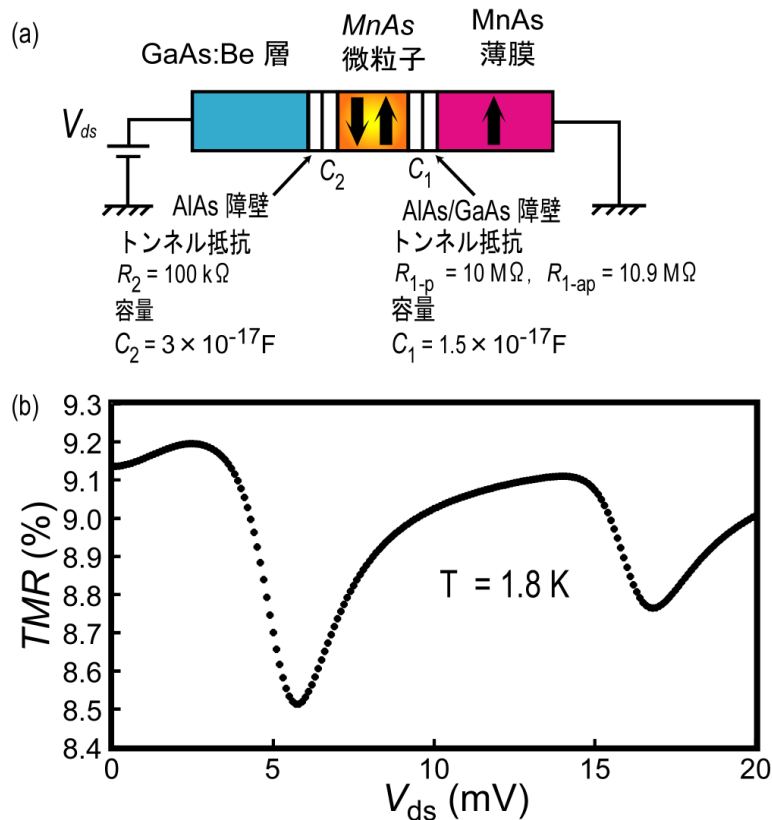


図 2 (a) GaAs:Be/AlAs/MnAs 微粒子/AlAs/GaAs/MnAs 薄膜からなる二重トンネル接合のモデルと (b) TMR のバイアス依存性の計算結果。TMR 比がバイアス電圧に対して振動する。この振動がクーロンブロッケード効果に起因するクーロン階段に対応する^{5,6}。

3. 磁性ヘテロ構造の作製

本研究において p+GaAs(001)基板の上に MnAs 薄膜/GaAs/AlAs/GaAs:MnAs 微粒子/AlAs(オプシオン)/GaAs:Be 層へテロ構造を分子線エピタキシー法(Molecular beam epitaxy; MBE)を用いて作製した。まず、p+GaAs(001)基板の上に 20 nm ~ 200 nm GaAs:Be バッファーを成長した。次に基板温度を 280°C に下げて、AlAs(0 nm ~ 2.5 nm)、Ga_{1-x}Mn_xAs (5 nm ~ 10 nm、x = 4 ~ 9%)、AlAs (1.5 nm ~ 5 nm)、GaAs(1 nm)を成長した。このとき、基板温度が低いため、閃亜鉛鉱型 GaMnAs の混晶が容易に成長できる。次に基板温度を一気に 580°C 上昇させ、20 分間熱処理を行った。その際、準安定であった GaMnAs 混晶の中に相分離が起こり、最も安定な六方晶の MnAs 微粒子が GaAs 中に形成された。AlAs 層は Mn 原子が GaMnAs 層から拡散することを防ぐ。この自己形成過程において 1) 微粒子の大きさが GaMnAs 層の厚さで決まる。2) 微粒子の密度がドーピングした Mn 量で決まる。3) 微粒子の成長方向の位置が両 AlAs 層によって制御できる。4) 熱処理温度が 1 nm の GaAs の再構成表面を観測することによって制御できる。最後に基板温度を 250°C に下げて、20 nm MnAs 強磁性薄膜を成長した。

図3に MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.2 nm) / GaAs:MnAs (5nm, Mn 4.8%) / AlAs (1.5 nm)ヘテロ構造(サンプル A)を成長するプロセスとその反射高速電子線回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction; RHEED)パターンを示す。どんな成長段階においても明瞭なストリーク状の回折パターンが現れ、良好な結晶性を示唆する。

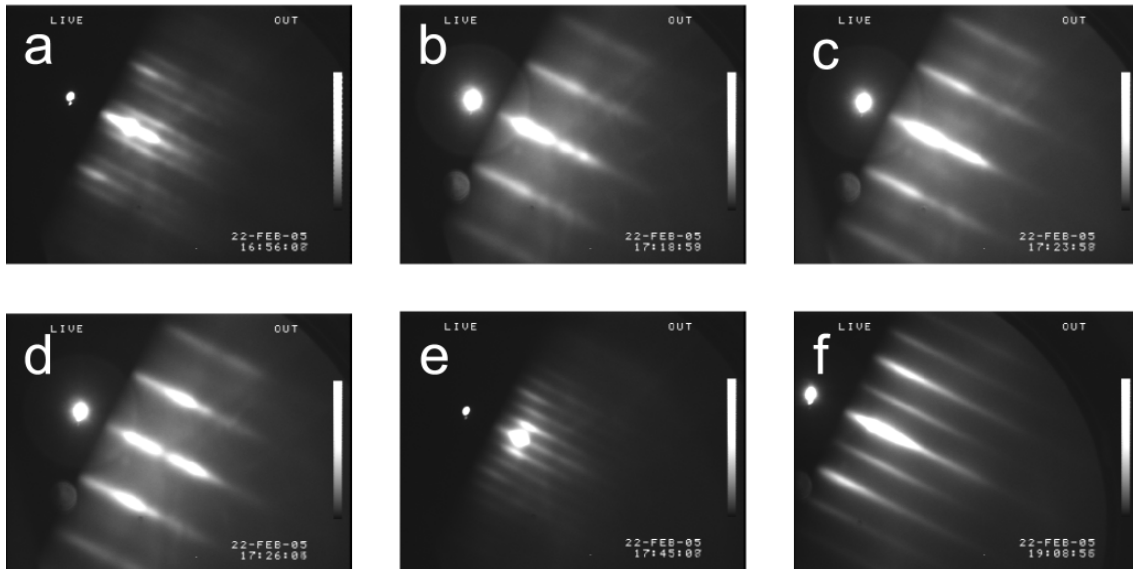
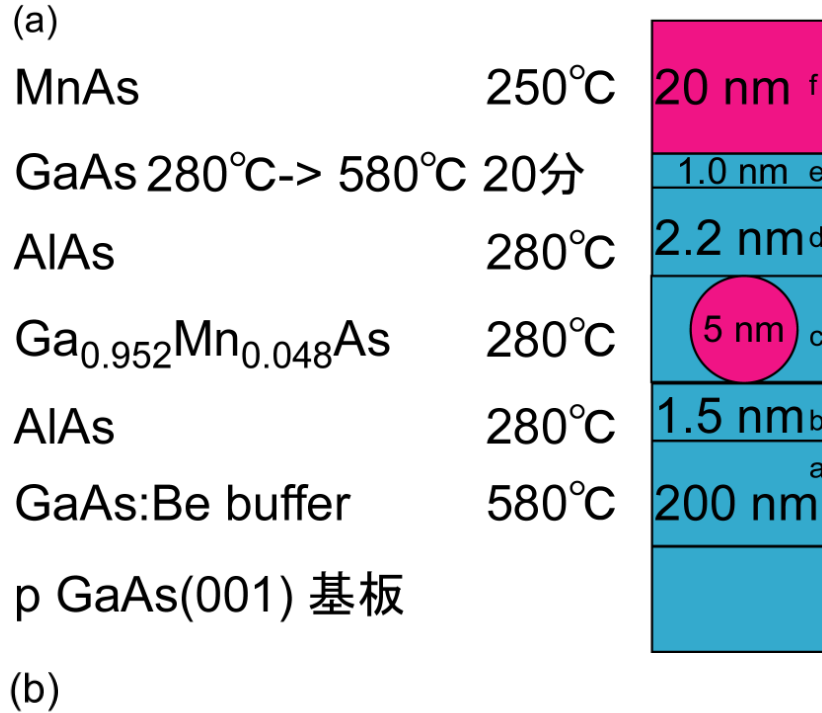
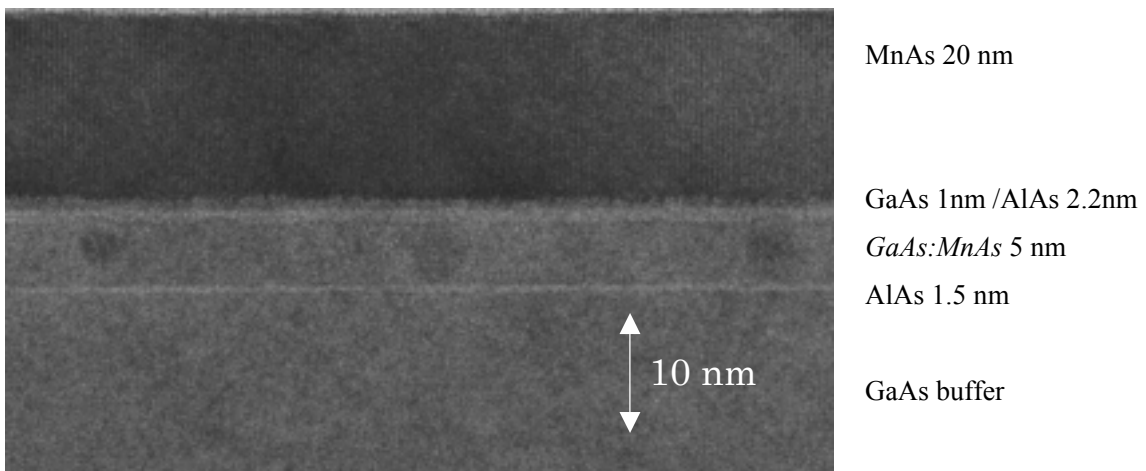


図3. (a) MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.2 nm) / GaAs:MnAs (5 nm, Mn 4.8%) / AlAs (1.5 nm)ヘテロ構造(サンプル A)の成長プロセス (b) 各成長段階における RHEED 回折パターン。

図4にサンプルAと MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.9 nm) / GaAs:MnAs (10nm, Mn 9%) ヘテロ構造からなるサンプルBの透過電子顕微鏡像(Transmission Electron Microscope; TEM)を示す。サンプルAにおいて直径5 nmの MnAs 微粒子が GaAs 層中に形成されていることが分かる。またサンプルBにおいて、直径10 nm程度の大きな MnAs 微粒子が形成されたことが分かる。いずれも無転位で単結晶性を確保しており、III-V 属半導体と強磁性金属 MnAs からなる複合ナノ構造のエピタキシャル成長に成功した。

(a)



(b)

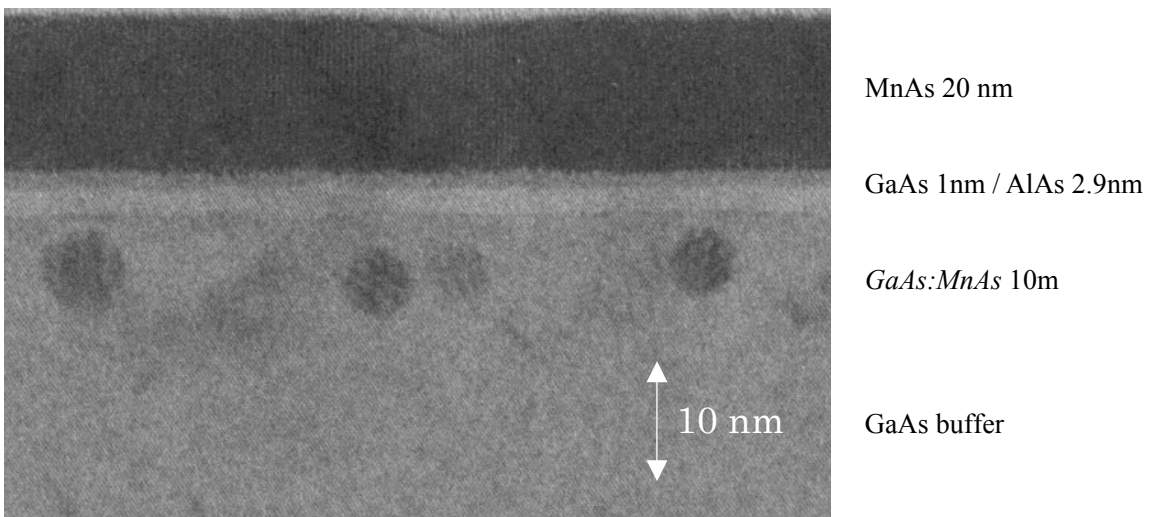


図4. (a) MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.2 nm) / GaAs:MnAs (5 nm, Mn 5%) / AlAs (1.5 nm) からなるサンプルAと(b) MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.9 nm) / GaAs:MnAs (10 nm, Mn 9%) からなるサンプルBの透過電子顕微鏡像(TEM)。

4. TMR 効果の出現

サンプル A を直径 $20\ \mu\text{m}$ の円形メサに加工した MTJ 素子における TMR 曲線（トンネル抵抗の印加磁場依存性）を図 5 に示す。この TMR は、GaAs(1nm)/AlAs(2nm)障壁を介して、上部の MnAs 層と下部の GaAs:MnAs 中の MnAs 微粒子の間のキャリアのスピンの依存トンネル伝導によって生じたものである。平行磁化状態と反平行磁化状態のトンネル抵抗の変化率を表す TMR 比は 4.5%であった。マイナーループは GaAs:MnAs 層の磁化反転を示している。2.2 kG 付近の急峻なトンネル抵抗の変化は MnAs 層の磁化反転によるものである。図 6 にこの素子における TMR 比の印加バイアス電圧依存性を示す。TMR 比が半減するバイアス電圧 V_{half} は 1200 mV に達した。従来の強磁性半導体ヘテロ構造 (GaMnAs/III-V/GaMnAs) を用いた MTJ では V_{half} が 40-50mV 程度であるが、これに比べて本素子の V_{half} はきわめて大きく半導体ベースの TMR デバイスとして非常に優れたバイアス特性を持つ。また、最適化された構造を持つサンプル B に対しては、さらに高い TMR 比(18%)が得られた。図 7 にサンプル B における TMR 比の温度依存性を示す。TMR が室温まで出現したことが分かる。

以上のように、本研究は初めて強磁性化合物金属の微粒子のスピンの注入及びスピンの検出効果を実現した⁷⁻¹⁰。

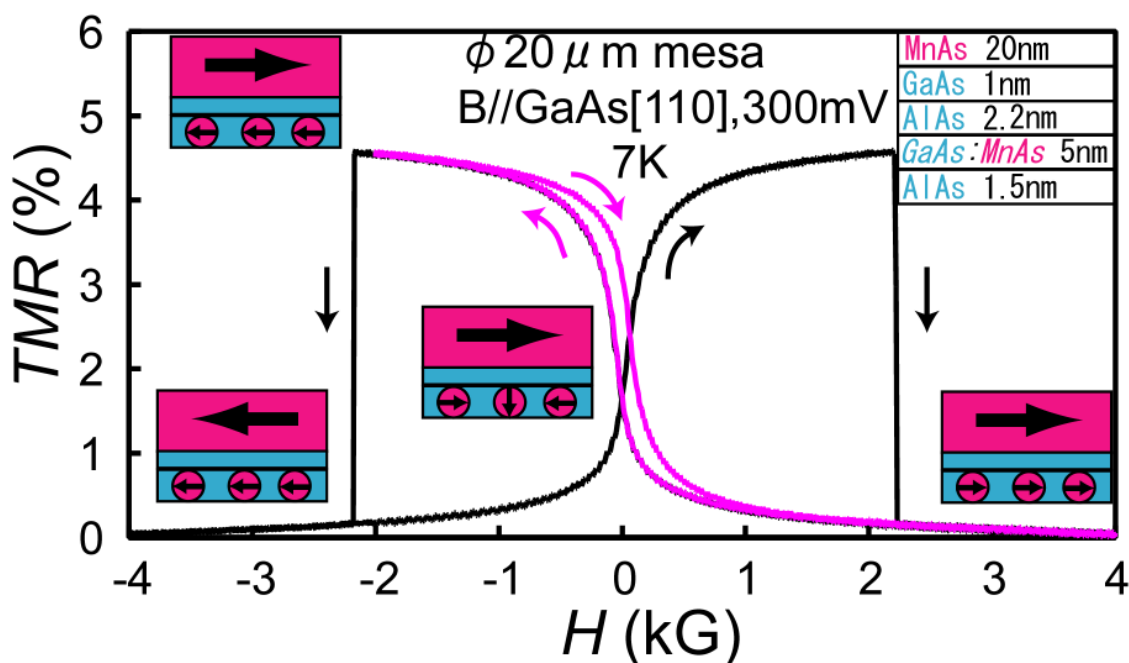


図 5. MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.2 nm) / GaAs:MnAs (5 nm, Mn 5%) / AlAs (1.5 nm) (サンプル A) を加工した直径 $20\ \mu\text{m}$ MTJ 素子における TMR 特性（測定温度は 7 K）。メジャー・ループ（黒）とマイナーループ（赤）の両方を示している。

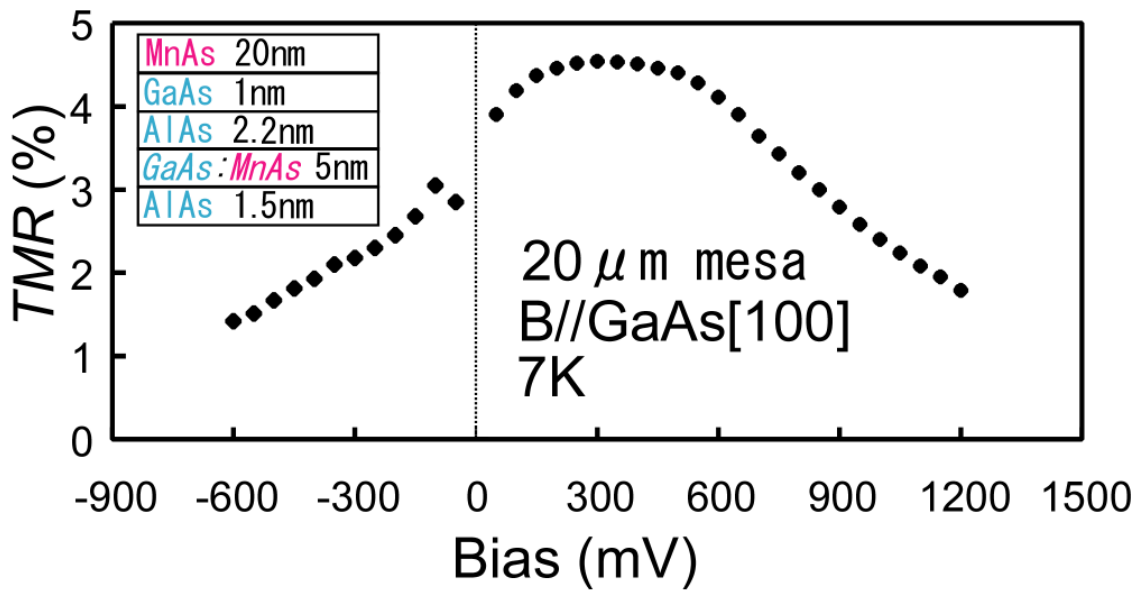


図 6. サンプル A の TMR 比のバイアス電圧依存性 (7 K)。TMR 比が半減する電圧 V_{half} は正バイアス側 (電流が上部電極から下部電極へ流れる方向) で 1200 mV と非常に大きい。

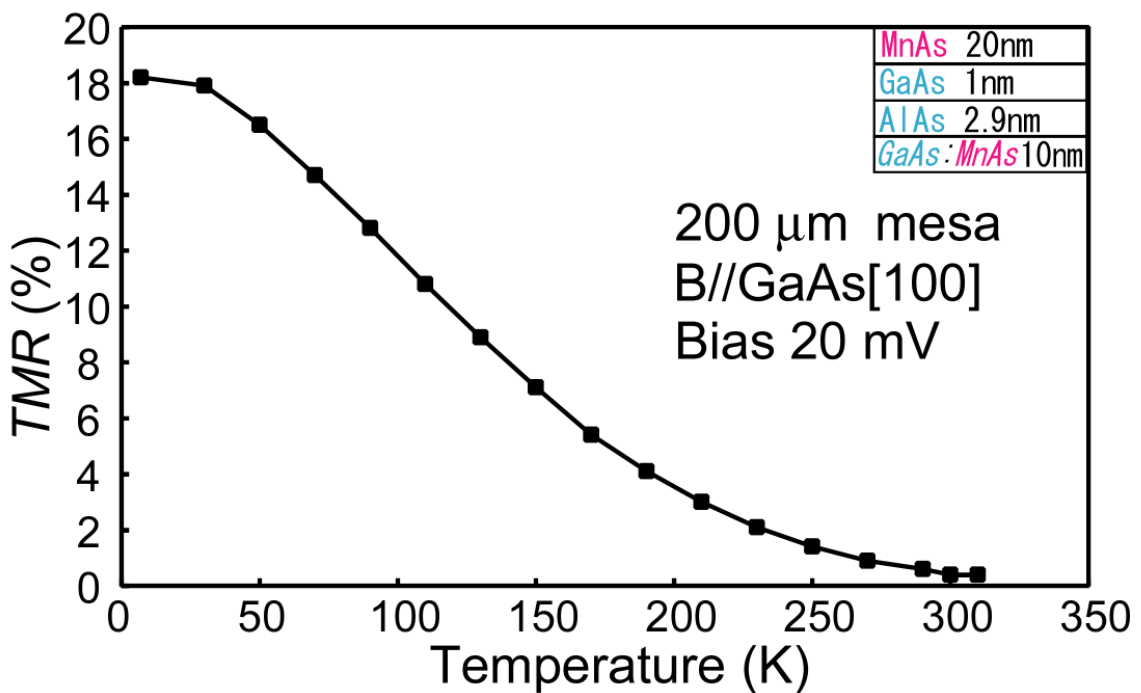


図 7. MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2.9 nm) / GaAs:MnAs (10 nm, Mn 9%) からなるサンプル B における TMR 比の温度依存性。TMR 比が室温までに観測される。

5. CB 効果の出現

5.1 CB 効果に起因する TMR 振動¹¹

MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (5 nm) / GaAs:MnAs (5 nm, Mn 4.8 %) / AlAs (2.5 nm) / GaAs:Be 200 nm の二重トンネル接合構造を持つサンプル C を作製した。このサンプルを直径 20 μm の円形メサに加工して、1.8 K において TMR 比のバイアス依存性を測定したところ、図 8 に示す TMR 振動を観測した。振動の peak-peak 間隔から、微粒子の容量が約 1.5×10^{-17} F と見積もることができた。この結果より MnAs 微粒子を含むヘテロ構造において、初めて CB 効果を観測できた。

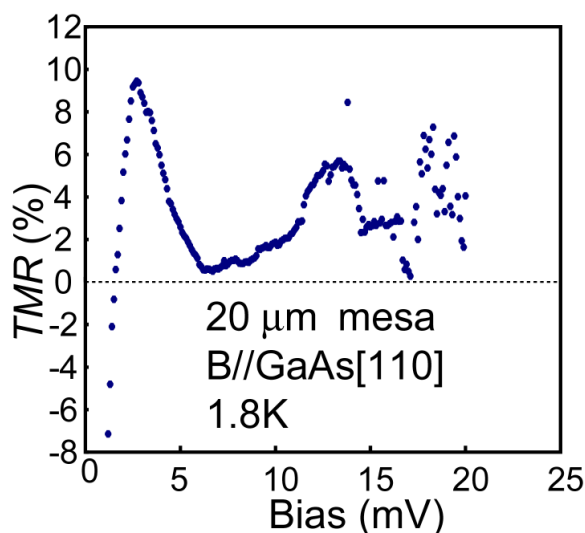


図 8. MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (5 nm) / GaAs:MnAs (5 nm, Mn 4.8 %) / AlAs (2.5 nm) / GaAs:Be 200 nm の二重トンネル接合構造 (サンプル C) における TMR 振動。

5.2 電界誘起抵抗効果¹²

MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2 nm) / GaAs:MnAs (10 nm, Mn 9 %) のサンプル D に対して、パルス電流を印加したところ、素子の抵抗が不揮発性的に変化する電界誘起抵抗効果を見出した。図 9 にパルス電流による抵抗変化を示す。電流が MnAs 薄膜から基板に流れるとき、電流の符号が正と定義する。パルス電流を 0 mA から +20 mA まで増大させた時、素子の抵抗が $I_{\text{pulse}} = +16$ mA あたりに突然に増大した。パルス電流を 0 mA まで戻しても、抵抗値が高いままだった。次にパルス電流を 0 mA から -20 mA まで増大させたとき、 $I_{\text{pulse}} = -10$ mA のところ、抵抗が元の抵抗に減少した。

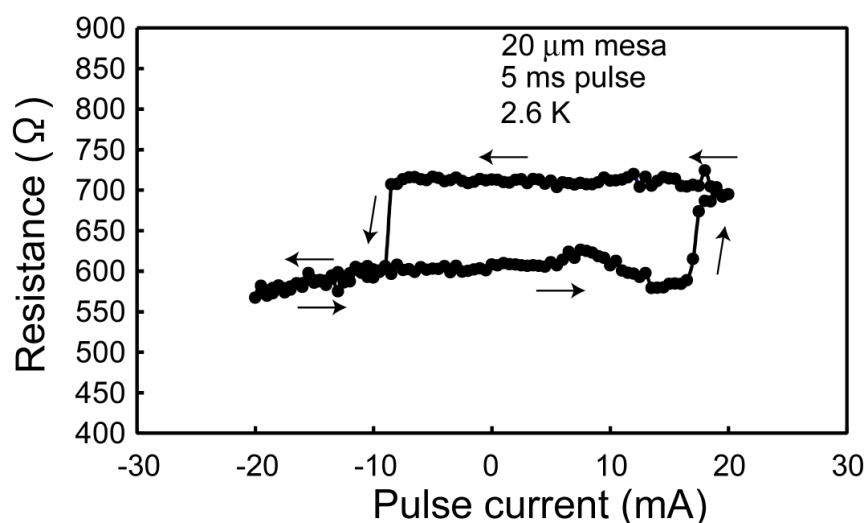


図 9. MnAs (20 nm) / GaAs (1 nm) / AlAs (2 nm) / GaAs:MnAs (10 nm, Mn 9 %) からのサンプル D におけるパルス電流による不揮発的な抵抗変化。

以上の現象を CB 効果を用いて説明することができる。図 10 に CB 効果による抵抗変化のメカニズムを示す。GaAs マトリックス中には MnAs 微粒子の形成に参加しなかった残留 Mn 原子が存在している。残留 Mn の準位が GaAs の価電子帯上端より 110 meV 高いところにあるため、低温において正孔を放出せずに中性状態にある。また、GaAs:Be 下部電極と GaAs マトリックスの間には空乏層が存在している。ヘテロ構造に正の電圧を印加すると、GaAs:Be 下部電極から電子が空乏層をトンネルして、Mn 準位にくる。その結果、GaAs 中に残留している Mn 原子が負に帯電するようになる。この状態において、MnAs 微粒子にトンネルしようとする電子と Mn 原子に局在している電子との間にクーロン反発力が働くため、MnAs 微粒子に電子がトンネルしづらくなる。従って、素子の抵抗が高くなる。次に、素子に負のバイアスを印加すると、Mn 準位が高エネルギー側に移動して、GaAs:Be のフェルミ準位に到達すれば電子が GaAs:Be 下部電極に容易にトンネルできる。その結果、Mn 原子が元の中性状態に戻る。この状態においては電子が MnAs 微粒子にトンネルしやすいため、抵抗が低い。MnAs 微粒子のサイズが非常に小さいため、クーロンブロック効果によってわずかな空間電荷でも MnAs 微粒子を流れる電流を変調できることが分かる。以上の電界誘起抵抗効果が強相関材料や遷移元素の酸化物においても観測されていて、次世代の不揮発性メモリ (Resistive RAM; ReRAM) にも応用できると期待されている¹³。しかし、それらの材料が半導体基板との整合性が低く、動作電圧も高い。それに対して、本研究で作製した GaAs:MnAs 材料は半導体基板と整合性が良く、動作電圧が低い (< 2 V)。従って、GaAs:MnAs を用いることによって、半導体デバイス技術と親和性が良い ReRAM 構造が作製できる。

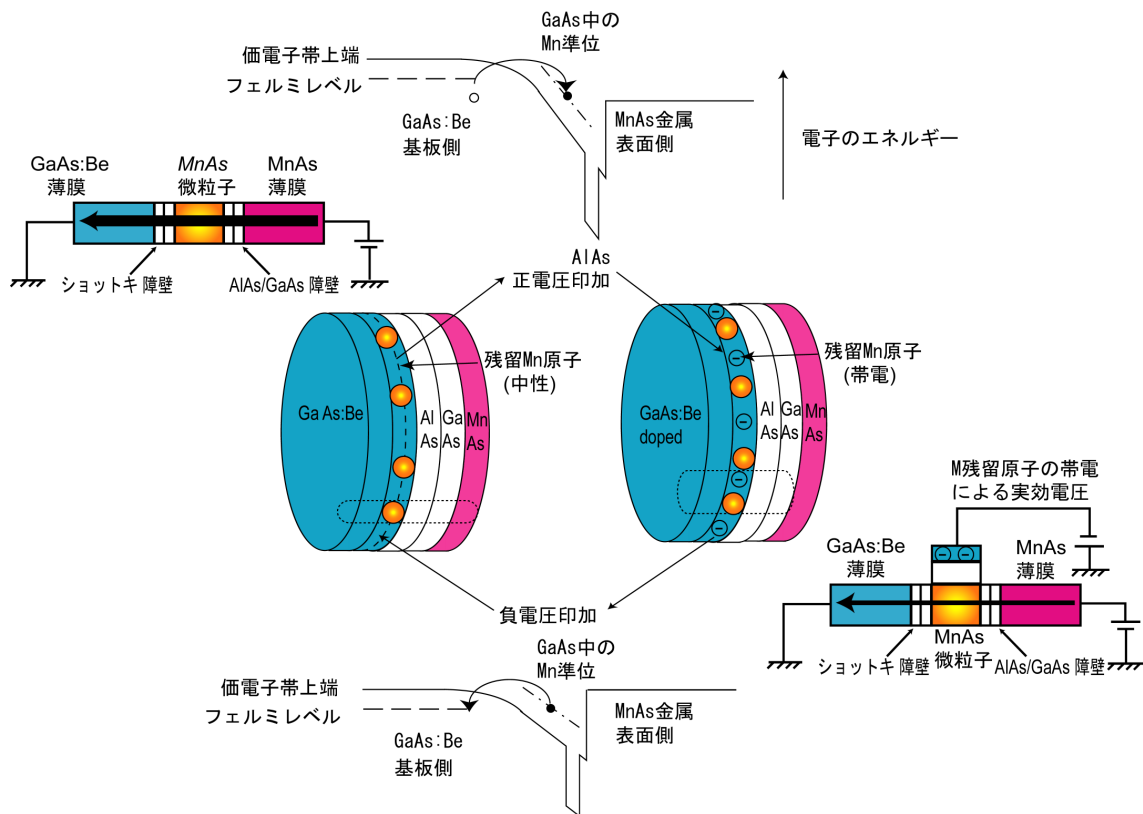


図 10. 電界誘起抵抗効果の発生メカニズム。正の電圧を印加すると、GaAs:Be 下部電極から GaAs マトリックス中に残留している Mn 準位に電子がトンネルしてくる。残留 Mn が帯電している状態では電流が流れにくい。次に負の電圧を印加すると、Mn 原子から GaAs:Be 下部電極に電子が逃げ出して、Mn 原子がまた中性状態に戻る。この状態では電流が流れやすい。

6. 結論と今後の展開

本研究において、半導体との整合性が良いかつキュリー温度が高い強磁性材料 *GaAs:MnAs* グラニューラーを含むヘテロ構造において、初めてトンネル磁気抵抗効果を確認した。これによって *MnAs* 微粒子のスピンの注入・検出機能を実現した。さらに、クーロンブロック効果に起因する TMR 振動や電界誘起抵抗効果を観測し、*MnAs* 微粒子の CB 効果を利用する可能性を示した。以上のように、強磁性半導体と強磁性金属の特長を組み合わせる「半導体：強磁性金属微粒子」材料のスピンの依存伝導特性を明らかにした。本研究の内容がまだ基礎的な段階にあるが、今後の応用は次のような展開が期待できる。

- 1) 半導体中に析出できる化合物強磁性金属の種類が非常に豊富である。それらの化合物強磁性金属のキュリー温度は室温より十分高いものが多いため、室温動作の材料が期待できる。
- 2) 粒子サイズが小さく、CB 効果が発現するため、単電子デバイスに応用できる。例えば、電界誘起抵抗効果を利用すれば、高速な半導体ベースの不揮発性メモリの実現が期

待できる。また、TMR 効果と CB 効果を組み合わせれば、様々な再構成可能な論理回路が実現できる¹⁴⁻¹⁷。

- 3) 半導体量子構造と組み合わせることによって、さらに新しいデバイスができる。例えば、InAs 量子ドットと強磁性微粒子を結合させれば、量子コンピュータが実現できる¹⁸。

参考文献

- ¹ H. Ohno, *J. Magn. & Magn. Mater.* **200**, 110 (1999); M. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 16**, 2267 (1998).
- ² M. Tanaka, J. P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, and G. M. Routhberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 12**, 1091 (1994)
- ³ K. Akeura, M. Tanaka, T. Nishinaga, and J. D. Boeck, *J. Appl. Phys.* **79**, 4957 (1996)
- ⁴ M. Tanaka, K. Saito, and T. Nishinaga, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 64 (1999)
- ⁵ K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takahashi and H. Jujimori, *J. Phys. D* **35**, 3422 (2002)
- ⁶ F. Ernult, K. Yamane, S. Mitani, K. Yakushiji, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3106 (2004)
- ⁷ P. N. Hai, M. Yokoyama, S. Ohya, M. Tanaka, “Spin polarized tunneling in III-V based heterostructures with a ferromagnetic MnAs thin film and GaAs:MnAs nanoclusters”, *Physica E* in press.
- ⁸ P. N. Hai, M. Yokoyama, M. Tanaka; 12th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS12); PC1-093, Albuquerque, New Mexico, USA, July 2005.
- ⁹ Pham Nam Hai, 横山正史, 田中雅明; 平成 17 年春季応用物理学会関連連合講演会; 29p-YD-13, 埼玉大学, 2005 年 3 月
- ¹⁰ P. N. Hai, M. Yokoyama and M. Tanaka; 24th Electronic Materials Symposium (EMS 24); C4, Matsuyama, Ehime, Japan, July 2005.
- ¹¹ 未発表
- ¹² 未発表
- ¹³ 日経エレクトロニクス, 2006/01/02 号, 86~89 ページ
- ¹⁴ P. N. Hai, S. Sugahara, M. Tanaka; The third international school and conference on spintronics and quantum information technology (Spintech III); P. 140, Awaji Island, Hyogo, Japan, August 2005.
- ¹⁵ Pham Nam Hai, 菅原聡, 田中雅明; 平成 17 年春季応用物理学会関連連合講演会; 29p-YD-12, 埼玉大学, 2005 年 3 月
- ¹⁶ Pham Nam Hai, 菅原聡, 田中雅明; 平成 17 年秋季応用物理学会関連連合講演会; 10a-ZQ-1, 鳥取大学, 2005 年 9 月
- ¹⁷ Pham Nam Hai, 菅原聡, 田中雅明; “単電子スピントランジスタを用いる再構成可能な論理回路”, PCT 特許出願中
- ¹⁸ D. Loss and D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **57**, 120 (1998)