

平成21年 5月20日現在

研究種目：若手研究(A)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18686026  
 研究課題名(和文) 有機金属気相選択成長を用いた1次元ナノスピフォトディテクタの研究  
 研究課題名(英文) Study on One-Dimensional Nano-Spin Photo-Detectors Fabricated by Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy  
 研究代表者  
 原 真二郎 (HARA SHINJIRO)  
 北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授  
 研究者番号：50374616

研究成果の概要： 位置およびサイズを精密に制御して、強磁性体ナノ構造を半導体ウェハ上に作製する「選択形成技術」を初めて開発した。強磁性体ナノ構造の結晶成長条件(温度・原料ガス供給比等)依存性を明らかにして、ナノ構造の成長方向制御を実現すると共に、磁気物性評価と合わせてナノ構造の磁化方向制御技術を確立した。また原子レベルで急峻・平坦な強磁性体/半導体界面・表面を持つナノ構造を作製し、コアとなる化合物半導体ナノワイヤの組成制御を実現した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2007年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	20,700,000	6,210,000	26,910,000

研究分野： 結晶成長・電子材料物性工学  
 科研費の分科・細目： (分科)電気電子工学・(細目)電子・電気材料工学  
 キーワード： 有機金属気相成長, 選択形成, 強磁性体, III-V族化合物半導体, ヘテロ接合, ナノクラスター, ナノワイヤ, スピントロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

現在のIT技術を支える大規模集積回路、レーザ等の半導体デバイスは、電流の担い手(キャリア)である電子の電荷により、固体デバイスとしての機能を制御している。しかし希薄磁性半導体材料により近年具現化されつつある半導体スピントロニクス研究では、物質の磁性の起源である電子のスピン物性を、従来の半導体デバイスの機能に融合する

ことを目指し、スピンFET等の高機能素子実現に向けた研究が盛んに行われている。一方半導体ナノテクノロジー分野では、数10 nmサイズの半導体ナノワイヤの研究が2000年頃から急速に盛んになり、近年極微細ロジック回路等が試作され、にわかに注目を浴びている(例えばY. Huang *et al*, Science, **294**, 1313 (2001); X. Duan *et al*, Nature, **421**, 241 (2003))。こうした研究以前、ナノ構造形成手法としてトップダウン型ナノテクノ

ロジと呼ばれる微細加工技術が産業化レベルで開発されてきた。しかし加工寸法限界（～数10 nm）から、原子を1つ1つ積み上げるビルドアップ型ナノテクノロジーが、幅広い分野で今後の産業技術として必要不可欠となっている。

## 2. 研究の目的

以上の背景の下本研究では、1次元のナノ領域に電子を閉じ込める半導体ナノワイヤに、電子のスピン制御を可能とする強磁性体を融合した1次元強磁性体/半導体複合ナノワイヤを提案し、将来の基幹ナノテクノロジー技術となるビルドアップ型結晶成長手法の早期の確立を目指す。研究期間内では具体的に次の点を目的として研究を推進する。

- (1) InP 薄膜上の半導体ナノワイヤに MnAs 材料系強磁性体を複合した新しい 1 次元ナノワイヤ構造を提案し、有機金属気相 (MOVPE) 選択成長法を用いたビルドアップ型形成手法を実現する。
- (2) 以上の技術を利用して初めて実現可能な 1 次元ナノスピントロニクス素子への指針を検討し、新たに発現する機能を探索する。具体的な素子として、ナノワイヤ中の量子ドットと強磁性体から成るスピントロニクス素子を利用して円偏光を選択的に検出するスピントロニクス素子を提案・試作し、その基礎物性評価を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 半導体ウェハ上への強磁性体/半導体複合ナノ構造の結晶成長手法

現有の強磁性体/半導体結晶成長用有機金属気相成長 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) 装置を用いて、ナノ構造の作製を行った。ナノ構造作製のための基本工程を図 1 に示す。半導体ウェハには、主に (111)B 面方位の InP、GaAs 基板を用いた。まず厚さ～30 nm 程度の SiO<sub>2</sub> 薄膜をプラズマパターニング (もしくはプラズマCVD) によりウェハ全面に堆積し、電子線リソグラフィによって所望の部分の SiO<sub>2</sub> 薄膜を除去し、開口部のみ半導体ウェハ表面を露出させる。実験に用いた典型的なパターンウェハの模式図と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を、それぞれ図 1(a) 及び 1(b) に示す。このパターンウェハを用いて MOVPE 法による薄膜結晶成長を行うと、SiO<sub>2</sub> 薄膜がマスクとして働き、SiO<sub>2</sub> 上には結晶成長を起こさず、開口部のみ半導体ナノワイヤ (図 1(c)) を作製できる。この手法を通常「MOVPE 選択成長法」と呼ぶが、これまでこうしたビルドアップ型形成手法

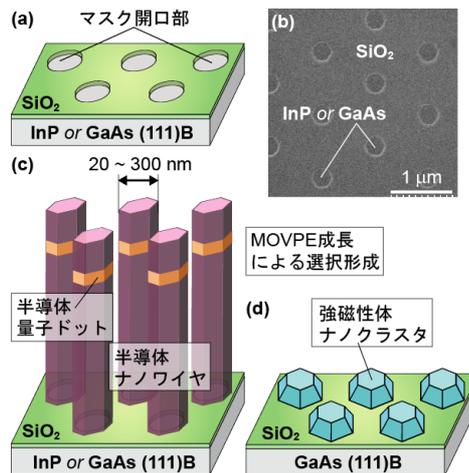


図 1 MOVPE 選択成長法による、半導体/強磁性体ナノ構造作製工程の概要

により、強磁性体ナノ構造の形成位置・サイズ制御を可能とする技術 (図 1(d)) は皆無であった。従ってまず、均一な強磁性体/化合物半導体複合ナノワイヤの作製技術確立を目指し、具体的には、成長温度 (T<sub>g</sub>) や供給原料ガス分圧比 (V/Mn 比・V/III 比) 等の結晶成長条件に対する形成様式の依存性実験を行い、横方向サイズ (直径) 20～300 nm、縦方向サイズ (高さ) 0.5～2.0 μm、周期 (Pitch) 0.4～2.0 μm の半導体ナノワイヤ及び、強磁性体ナノクラスター (Nanoclusters: NCs) 周期配列構造を MOVPE 選択成長するための結晶成長条件の検討・最適化を行った。化合物半導体材料はデバイス応用上重要な GaAs、InAs、InP、AlAs をベースとした三元混晶半導体、磁性体材料はこれまで様々な知見が得られており、強磁性遷移温度 (T<sub>c</sub>: キュリー温度) が 318 K である、Mn 系強磁性体材料 MnAs を使用した。

### (2) ナノ構造観察および物性評価手法

作製した半導体ナノワイヤ及び、強磁性体ナノ構造に関して、結晶学的な構造評価・観察を行った。SEM による構造観察を行い、ナノ構造のサイズ・アスペクト比や、化合物半導体および強磁性体材料特有の結晶フェーズの面方位関係等を評価した。また専門的分析機関へ外注し、透過型電子顕微鏡 (TEM) による詳細な格子像観察・結晶構造評価 (電子線回折測定)・固相組成分析を行った。

さらに強磁性体 MnAs ナノクラスターに関しては、原子間力顕微鏡 (AFM) と組み合わせられた磁気力顕微鏡 (MFM) を用いて磁区構造評価を行い、外部印加磁場強度 (0～2500 Gauss) に対する依存性を評価した他、磁気異方性 (結晶磁気異方性・形状磁気異方性) に関する評価等を行った。また一部のサンプルについては、研究協力者との連携により、強磁性共

鳴 (FMR) 測定及び、磁気抵抗 (MR) 効果測定といった基礎物性評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 研究の主な成果

##### ① 半導体ウェハ上への強磁性体 MnAs ナノクラスタの選択形成技術の開発

半導体ウェハ上で形成位置・サイズ制御された強磁性体 MnAs ナノクラスタの作製自体が、全く初めての試みであるため、MOVPE 結晶成長の予備実験として、初めに選択形成用 SiO<sub>2</sub> マスクを用いない通常のウェハ上での、いわゆる自己形成ナノクラスタに関する結晶成長条件依存性評価、結晶面方位評価を行った。実験には主に InP (111)B ウェハ上に成長した GaInAs 薄膜を基板として用いた。鍵となる結晶成長条件、T<sub>g</sub> および V/Mn 比に対する依存性から得た知見から、Mn 原料に対する V 族 (AsH<sub>3</sub>) ガスの供給分圧が比較的高い V/Mn 比 = 1125 の条件下で、直径 100 nm 前後でサイズの揃ったナノクラスタを高密度に形成可能であることを見出した (図 2(a) 及び 2(b))。図 2(c)–2(e) は、サンプルの断面 TEM 観察結果である。結晶格子像から MnAs 表面および MnAs/GaInAs 界面とも、原子レベルで極めて平坦・急峻であり、また電子線回折測定と合わせて、NiAs 型六方晶 MnAs の c 軸 <00(0)1> 方向が下地である閃亜鉛鉱型 GaInAs/InP 層の <111>B 方向と平行であることを明らかにした。以上のように、半導体ウェハ上で結晶軸の揃った高均一・高密度強磁性体ナノクラスタを、自己集合的に形成する技術を確立した。

以上の知見を元に、次に選択形成の結晶成

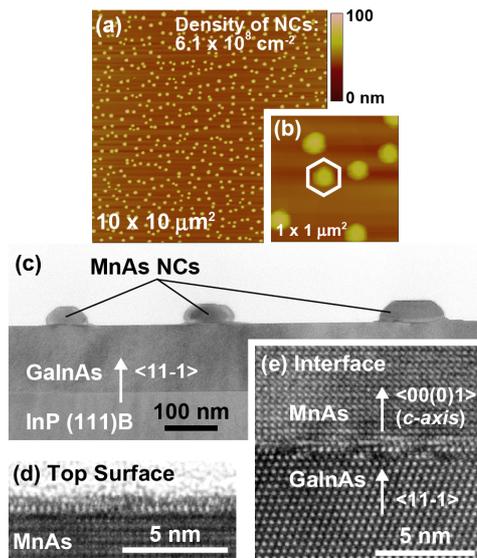


図 2 GaInAs/InP (111)B 面上に自己集合的に形成された MnAs ナノクラスタの表面 AFM 像と結晶構造観察

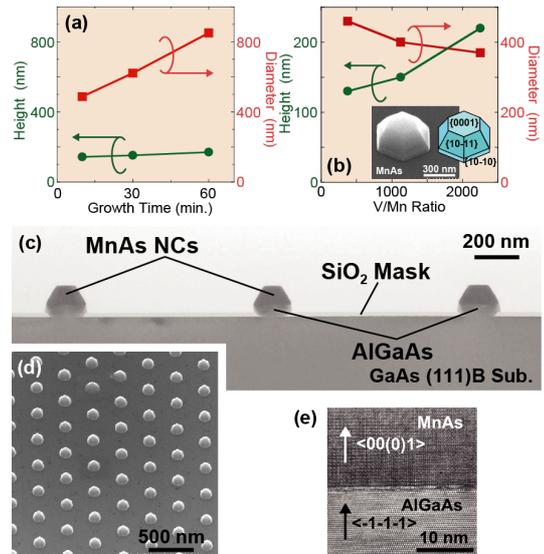


図 3 SiO<sub>2</sub>/GaAs (111)B 面上に選択形成した MnAs ナノクラスタの作製条件依存性と MnAs/AlGaAs ナノクラスタの構造評価

長条件依存性を評価した。先ほどの自己形成では成長温度 T<sub>g</sub> < 700°C 程度、高均一ナノクラスタを作製した図 2 では T<sub>g</sub> = 650°C であったが、SiO<sub>2</sub> マスクを用いた選択形成では、MOVPE 成長としては比較的高い 850°C 前後の成長温度が必要であることを明らかにした。T<sub>g</sub> < 750°C の条件下では、V/Mn 比を増加することにより (375 → 1125) その堆積密度は減少するものの、SiO<sub>2</sub> マスク上に意図しない微結晶の堆積が生じるが、T<sub>g</sub> > 750°C の成長温度は InP ウェハに適さないため、実験では主に GaAs (111)B ウェハを用いた。初めに強磁性体/化合物半導体複合ナノワイヤの作製に必須である、MnAs ナノクラスタの成長方向制御を検討した。V/Mn 比が比較的低い条件下 (~375) では、成長時間に対し横方向成長が支配的であり、ナノクラスタの高さは約 180 nm で飽和する (図 3(a))。一方図 3(b) に示す通り、V/Mn 比を増加すると (375 → 2250)、c 軸方向の成長が促進されナノクラスタの高さが増加する (180 → 300 nm)。c 軸方向の成長速度に依存するが、MnAs ナノクラスタの断面 TEM 観察の結果、MnAs 上面 {00(0)1} 面に対し 60° の傾斜を持つ側面ファセット {10(-1)1} 面の下部に、垂直な {10(-1)0} 面を確認した。また MFM による磁区構造評価の結果、外部磁場を全く印加しない、いわゆる "as-grown" のサンプルにおいて、MnAs ナノクラスタは室温で自発磁化を示し、単磁区・多磁区・還流磁区と考えられる主に 3 つの磁区構造が観察された。

また MOVPE 成長時に Ga 原料の供給が全く無い状況にも関わらず、Mn 原料のエッチング効果によると考えられる、意図しない GaAs 層が MnAs 層下に形成されることが判明し、MnAs ナノクラスタの均一性低下の要因であるとの知見を得た。従って次に、より熱的に

安定な AlGaAs ナノピラーを、バッファとして MnAs ナノクラスタ成長前に選択形成し、ナノクラスタの高均一化を実現する手法を確立した。図 3(c) 及び 3(e) はサンプルの断面 TEM 観察結果、図 3(d) は SEM による全体の鳥瞰像である。図 2 で示した自己形成ナノクラスタ同様、MnAs 表面および MnAs/AlGaAs 界面とも、原子レベルで極めて平坦・急峻であり、また、サイズの揃った極めて均一性の高い MnAs/AlGaAs ナノクラスタ (直径~140 nm) の選択形成が、本手法により可能であることを確認した。さらにデバイス応用に必須である、ナノワイヤの縦方向に MnAs/半導体/MnAs ダブルヘテロ接合構造を作製する条件を検討した。原子レベルで平坦な MnAs の c 面上では、半導体薄膜の成長自体が極めて困難であるとの知見を得ていたが、表面拡散長が比較的短い AlAs 薄膜を用いて成長条件を最適化することにより、MnAs/AlAs/MnAs ナノクラスタを作製した。

## ②形状異方性 MnAs ナノクラスタによる磁化方向制御技術の開発

以上の(1)–①節では、等方的な六角形 MnAs ナノクラスタを扱ってきたが、NiAs型六方晶 MnAs は 3 つの等価な a 軸をウェハ面内に有するため、このままでは、結晶方位に起因する結晶磁気異方性によって、ナノクラスタの磁化方向を制御することが困難である。従って次に、形状そのものに異方性を有する MnAs ナノクラスタを作製し、その磁区構造評価および磁化方向制御を行った。図 4(a) 及び 4(b) は、実験で使用した典型的な形状異方性 SiO<sub>2</sub> マスクパターンと、それを用いて選択形成した MnAs/AlGaAs ナノクラスタ構造の表面 SEM

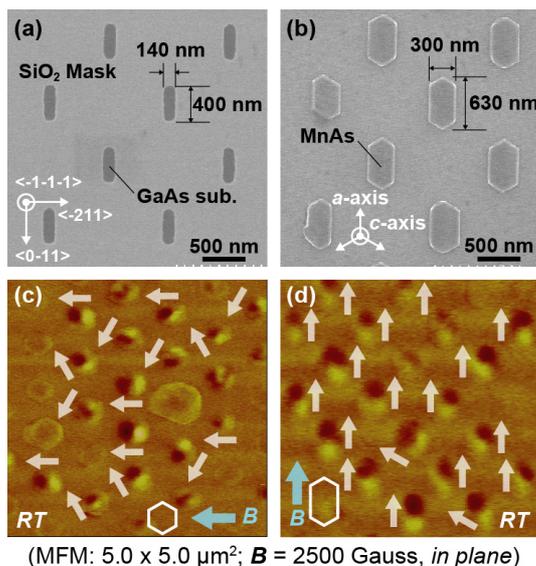


図 4 形状異方性 MnAs ナノクラスタの選択形成と表面 MFM 像による磁化方向観察

像であり、アスペクト比 2.1 の高均一ナノクラスタを確認した。このサンプルに対し、外部磁場 2500 Gauss を印加した後、室温で MFM による磁区構造評価を行った結果、例えば、等方的な MnAs ナノクラスタの場合 (図 4(c))、単磁区のナノクラスタの磁化方向 (図中、白色矢印) は磁場印加方向に揃う傾向にあるものの、1 つの a 軸方向に完全に揃えることは困難であったが、形状異方性 MnAs ナノクラスタの場合 (図 4(d))、磁化方向はほぼ同じ方向に制御可能であった。これは、磁化容易軸である a 軸に起因した結晶磁気異方性に加え、強磁性体のサンプル形状に起因する形状磁気異方性により磁化方向が制御された結果と考えられる。さらに単磁区化するナノクラスタの割合の外部印加磁場強度依存性 (0 → 2500 Gauss) を評価したところ、外部磁場 2500 Gauss で単磁区化する割合が等方的な MnAs ナノクラスタで約 43% であったのに対し、形状異方性 MnAs ナノクラスタの場合約 80% であり、本サンプル構造の導入は磁化方向及び磁区構造制御に有効であった。

## ③高均一化合物半導体ナノワイヤの固相組成制御

強磁性体/化合物半導体複合ナノワイヤのコアとなる半導体ナノワイヤとして、InP (111)B ウェハ上の GaInAs ナノワイヤの作製を行い (図 5(a))、顕微フトルミネセンス測定による固相組成評価及び、固相組成の制御を目的とした SiO<sub>2</sub> マスクパターン依存性を評価した。典型的な成長温度は T<sub>g</sub>=650°C であった。三角格子状に配列した SiO<sub>2</sub> マスク開口部の周期が 0.6、1.0、3.0、6.0 μm と異なるサンプルを準備し、GaInAs ナノワイヤ構造の <111>B 方向の成長速度を評価した。今回の MOVPE 結晶成長条件において、In 原料は SiO<sub>2</sub> マスク表面から容易に脱離する一方、気相拡散に加えて表面拡散がナノワイヤ成長に寄与する Ga 原料の供給分圧が、GaInAs ナノワイヤの成長速度を律速することが判明した。この時、成長速度の SiO<sub>2</sub> マスク開口部周期依存性を評価した結果、周期が短くなる程 (6.0 → 0.6 μm)、成長速度が増加する傾向にあることが判明した。図 5(b) はナノワイヤ成長速度の開口部周期 (Pitch) 依存性を示している。図 5(b) の傾向は、図 5(c) に示す通り、顕微フトルミネセンス測定によって GaInAs ナノワイヤのバンドギャップエネルギーから見積もった、Ga 原子の固相組成が示す傾向と極めてよい一致を示した。また図 5(b) 及び 5(c) 中の "x<sub>supply</sub>" は、III 族原料 (Ga 及び In) 供給分圧全体に対する Ga 原料供給分圧比であり、様々な原料供給条件下において良い一致が見られる。以上の成果から、強磁性体/化合物半導体複合ナノワイヤ中に形成する量子ドット・量子井戸層材料として用いる

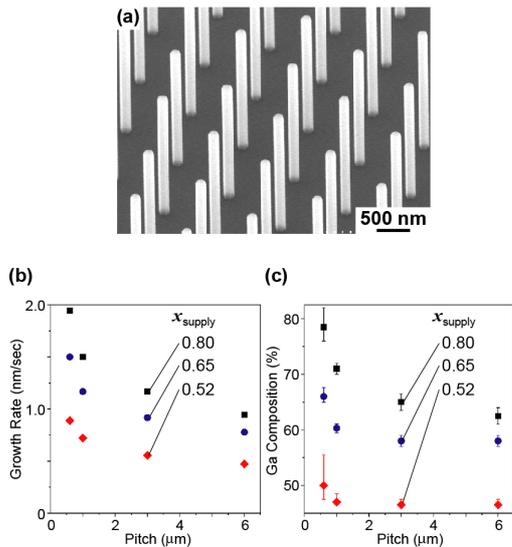


図5 高均一化合物半導体 GaInAs ナノワイヤの作製と固相組成制御

GaInAs層の固相組成制御が可能となる。

#### ④MnAs ナノクラスタの基礎物性評価 (海外研究機関との研究協力)

(1)-①節で示した自己形成及び選択形成 MnAs ナノクラスタに対し、海外研究機関との研究協力により、MR効果測定及びFMR測定を実施した。本研究期間では主に、MR効果の自己形成 MnAs ナノクラスタ密度依存性を評価し、また選択形成 MnAs ナノクラスタに対する FMR測定を実施した。近年、MR効果が半導体ウェハ上におけるナノクラスタの密度や配置方法に強い依存性を示し、ナノクラスタによるMR効果の制御・設計が可能であるとの理論計算結果が報告され(例えば C. Michel *et al.*, Applied Physics Letters, **92**, 223119 (2008))、これによる新しい磁気抵抗素子応用が期待されている。初めに GaInAs/InP (111)B面上の自己形成 MnAs ナノクラスタ及び、GaAs (111)B面上の選択形成 MnAs ナノクラスタに対し、FMR効果の印加磁場方向依存性(室温)を評価した結果、MnAsの磁化困難軸であるc軸が半導体の<111>B方向と平行であること、またFMRスペクトルにおいてMnAsの磁化容易軸である3つのa軸に起因する60°の対称性が確認でき、(1)-①節で述べた結晶構造分析結果と良い一致を示した。次に自己形成ナノクラスタに対し、MR効果のナノクラスタ密度依存性を評価した結果、測定温度 50 K 前後、印加磁場強度 10 T の条件下で、MR効果は密度に対する強い依存性を示した。ナノクラスタ密度が  $2.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  のときMR比は 20% 程度であったが、 $6.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  と比較的高密度のサンプルでは 83%もの正のMR効果が確認され、半導体上の MnAs ナノクラスタによる MR効果の制御を実験的に示した。

#### (2) 国内外における位置づけとインパクト

半導体ナノ構造の MOVPE 成長技術やスピントロニクス素子に関する研究開発は、国内外を問わずこれまで盛んに行われてきたが、強磁性体ナノ構造の半導体ウェハ上への選択形成技術は、本研究代表者が初めて開発した他に類を見ない技術である。本技術を用いることにより、例えば半導体ウェハ上の磁気抵抗素子の集積化において、縦方向・横方向の素子配置が可能となり、集積素子設計の点で設計自由度の向上が見込まれる。また本技術は、従来の半導体材料等の固体デバイスの研究開発から、製品の生産・製造まで全ての分野で用いられている MOVPE 技術をベースとしているため、半導体エレクトロニクスにおける汎用性も高い。

今回の研究課題の推進により、海外研究機関との研究交流・研究協力がさらに進展した。研究期間の最終 2008 年度に、研究協力先の 1 つであるドイツ・ギーセン大学物理学部の Peter J. Klar 教授の研究室に在籍する博士課程学生 1 名が、本研究代表者の研究室に 3 ヶ月間滞在し、新しい磁気抵抗素子に関する研究を開始した。今回の滞在は、ドイツ・DAAD 側から申請した JSPS 日本学術振興会・外国人特別研究員(欧米短期)事業の採択によるが、今後の研究交流・研究協力についても既に確認しており、さらなる展開が見込まれる。

#### (3) 今後の展望

本研究課題で得られた成果からさらに発展させ、現在 Si (111) ウェハ上の強磁性体/化合物半導体複合ナノワイヤ作製技術の確立を試みており、半導体ナノワイヤに対しては既に選択形成可能である。これにより今後、スピン偏極したキャリアを量子構造を内包した半導体ナノワイヤに注入する、半導体ナノスピントロニクス素子を Si ウェハ上に集積することが可能となる。従来、異なる結晶構造あるいは、大きな格子定数差(格子不整合)の材料系同士の結晶成長は極めて困難であり、基板となるウェハに格子整合した結晶薄膜材料の選択が必須であった。しかし本研究結果で示した通り、半導体ウェハ上に結晶構造が異なる強磁性体ナノ構造の選択形成が可能であり、将来、異種材料からなる多種多様な高機能ナノ構造素子の集積化技術へと発展する可能性がある。

また上記、海外研究機関との研究交流・研究協力を今後さらに推進する。半導体ウェハ上における強磁性体ナノクラスタの密度や配置方法の設計により素子を試作し、MR効果の制御を実験的に確認すると共に、新しい磁気抵抗素子の提案・試作を目指す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- (1) Toshitomo Wakatsuki, Shinjiroh Hara, Shingo Ito, Daichi Kawamura and Takashi Fukui: "Growth Direction Control of Ferromagnetic MnAs Grown by Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 4, pp. 04C137-1-04C137-5 (2009) 査読有
- (2) Takuya Sato, Yasunori Kobayashi, Junichi Motohisa, Shinjiroh Hara and Takashi Fukui: "SA-MOVPE of InGaAs Nanowires and Their Compositions Studied by Micro-PL Measurement", Journal of Crystal Growth, Vol. 310, No. 23, pp. 5111-5113 (2008) 査読有
- (3) Shinjiroh Hara, Daichi Kawamura, Hiroko Iguchi, Junichi Motohisa and Takashi Fukui: "Self-Assembly and Selective-Area Formation of Ferromagnetic MnAs Nanoclusters on Lattice-Mismatched Semiconductor Surfaces by MOVPE", Journal of Crystal Growth, Vol. 310, Nos. 7-9, pp. 2390-2394 (2008) 査読有

[学会発表] (計 17 件)

- (1) Shingo Ito: "Magnetic Domain Characterization of MnAs Nanoclusters Formed on GaAs (111)B Surfaces by Selective-Area MOVPE", the 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2008), 30 October 2008, JAL Resort Sea Hawk Hotel, Fukuoka, Japan
- (2) Shinjiroh Hara: "Structural and Magnetic Characterizations of Ferromagnetic MnAs/GaAs Nanoclusters Formed by Selective-Area MOVPE", the 14th International Conference on Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIV), 3 June 2008, Arsenal, Metz, France
- (3) Shinjiroh Hara: "Self-Assembly and Selective-Area Formation of Ferromagnetic MnAs Nanoclusters on

Lattice-Mismatched Semiconductor Surfaces by MOVPE", the 13th Biennial US Workshop on Organo-Metallic Vapor Phase Epitaxy (USOMVPE-13), 13 August 2007, Grand American Hotel, Salt Lake City, Utah, USA

[その他]

ホームページ等

<http://www.rciqe.hokudai.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原 真二郎 (HARA SHINJIRO)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号：50374616

### (2) 研究分担者

該当しない

### (3) 連携研究者

該当しない

### (4) 研究協力者

クラー ピーター (KLAR PETER)

ギーセン大学 (ドイツ)・物理学部・教授

研究者番号：なし

クルーク・フォン・ニーダ ハンス-アルブ

レヒト (KRUG von NIDDA HANS-ALBRECHT)

アウグスブルグ大学 (ドイツ)・物理学部・博士研究員

研究者番号：なし

以上