

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04558

研究課題名(和文)新規ハーフメタル三元遷移金属カルコゲナイドの作製とスピントロニクスへの応用

研究課題名(英文) Realization and application to spintronics of novel half metallic ternary transition-metal chalcogenides

研究代表者

金澤 研 (Kanazawa, Ken)

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：60455920

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：反強磁性半導体MnTeや強磁性化合物CrTeの遷移金属カルコゲナイドに異種の磁性元素を添加することで、その磁性が大きく変化し、新規な強磁性や磁気異方性が発現することを明らかにした。特にヒ化ニッケル型MnTeにFeを添加することで、新規な垂直磁気異方性が現れ、伝導特性もその磁性を大きく反映することを示唆する結果が得られた。また、MnFe/CrTe積層構造で、層界面の磁性相互作用に起因する交換バイアス効果が発現することも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属カルコゲナイドに異種磁性元素を添加することで、その磁性が大きく変化し、新規な強磁性や磁気異方性が発現することが明らかとなった。また、これらの物質が半導体基板上に結晶性良く成長可能であることも観察された。これらの結果は、この物質群が今後、研究がさらに進むことで、スピン自由度を半導体デバイスに付加することで高性能化を実現する「半導体スピントロニクス」に必要な磁性制御可能なスピン注入源等への応用が期待できることを示唆する結果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we fabricated ternary transition-metal chalcogenides films, which consist of a magnetic semiconductor such as antiferromagnetic MnTe or ferromagnetic CrTe and another doped magnetic element. And we clarified that the magnetic doping induced drastic changes of magnetism such as ferromagnetic transition temperature and magnetic anisotropy. In particular, the Fe-doping in MnTe could induce the realization of novel perpendicular magnetic anisotropy to the film plane and electric conduction property, which is well corresponding to the magnetic property. Furthermore, we found that the exchange bias effect was induced at the interface of the MnTe/CrTe multi-layered structure.

研究分野：半導体スピントロニクス

キーワード：磁性半導体 金属化合物 スピントロニクス 分子線エピタキシー 遷移金属カルコゲナイド ハーフメタル 遷移

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

「半導体スピントロニクス」では、既存の半導体デバイス動作の担い手として主に用いられてきたキャリアの電荷に加えてスピン(磁性)の性質を積極的に利用することで、不揮発性演算素子やスピン偏極LEDのようなより高度なデバイスを実現できる、と期待されている。その実現には、スピンの向きが揃ったキャリアの流れ(スピン流)を生成し、半導体素子へ注入、検出するための材料が必要となる。高効率なスピン注入を実現する電極材料の有力な候補としてハーフメタル磁性体がある。ハーフメタルでは、図1に示すようにフェルミエネルギー近傍で一方の極性をもつスピンのみが有限な状態密度を有しているため、理論上スピン分極率 100% ($P=1$) の伝導キャリア生成が実現される。理論研究においてはハーフメタル状態を実現できる物質群として、ホイスラー合金、希薄磁性半導体、遷移金属化合物(酸化物、プニクタイト、カルコゲナイド)等が候補として報告されている。しかしながら、現在までに実験的にハーフメタル性が確認された物質の大部分はホイスラー合金系であり、他の物質群での報告はほぼないというのが現状であった。

いわゆる「三元遷移金属カルコゲナイド」物性研究分野の特徴としては、第一原理電子状態計算を用いた物性シミュレーション研究が先行しているという現状である。特に大阪大学の赤井らのグループによって様々な物質によってハーフメタルの性質が予測されており、本課題で取り扱う(Cr,Fe)Te および(Mn,Cr)Te では、それぞれ反強磁性ハーフメタル、フェリ磁性ハーフメタルが実現されるといわれている。これらはもちろん新規な物質であり、実現されれば学術的に興味深いのは言うまでもないが、テクノロジーの観点からも、このような物質では巨視的な磁化が小さく通常の強磁性体と比べ漏れ磁場の影響を軽減されることから、特に極微細デバイスへの応用が期待されている。

実験的に行われている研究としては、MnCrTe を対象としたものが主であり、Si(100)基板上へのMBE成長[3]およびサファイア基板上へのレーザーアブレーション法等で作製されている。しかしながらそれらの作製方法の特性上、一様な単結晶を有している試料は得られていなかった。

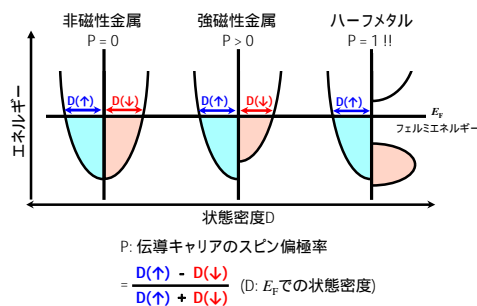


図1 ハーフメタルの状態密度

2. 研究の目的

本研究では、半導体スピントロニクスにおけるスピン流注入源等への応用が期待される遷移金属カルコゲナイド、主に分子線エピタキシー(MBE)法を用いて作製されたMnTe、CrTeにCr、Mn、Fe等の異種磁性元素をドーピングすることによって実現される新規物質系を対象として、その磁気特性および伝導特性の詳細を明らかにすることを目的とした。それに加え、実際にそれらの物質を電極として用いたトンネル磁気接合やスピン偏極発光ダイオード等の半導体スピントロニクスデバイス構造を作製し、その動作特性を詳細に測定することで、新規磁気工学への応用に向けた知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

これらはきわめて新規な物質群であり、半導体スピントロニクス材料へと応用するためには第一に物質の本質を理解することが必要不可欠である。そのため、まずは一様な結晶構造、元素分布をもつ薄膜の成長条件の探索を行う。特に着目する成長条件は、i) 成長時の基板温度、ii) 遷移金属とTeとの分子線供給量比、iii) ポストアニーリング効果(低温成長 高温アニール)の確認、である。これらの薄膜に対し、結晶構造解析(XRD, TEM)、磁化特性(SQUID)、磁場中物性測定システムによる伝導特性(抵抗値、ホール伝導、磁気抵抗)の評価を行い、より高性能(高 T_C 、高スピン偏極)を有する遷移金属カルコゲナイドの実現に向けたMBE成長条件の最適化を目指す。

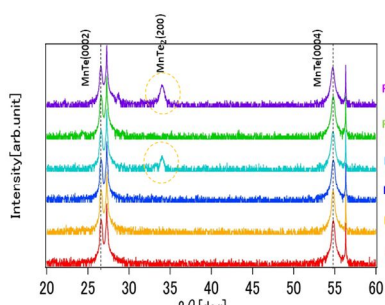
4. 研究成果

(1) NiAs型MnTeの磁化特性に対するFe添加の影響

本研究で作製したMnFeTe薄膜に対するXRD測定の結果では、すべての試料でNiAs-MnTe(0002n)からの回折ピークが主に観測されたことから、結晶性の良いNiAs-(Mn,Fe)Teがそのc軸を成長方向として形成されていることが示唆された。特に、Fe低組成(<5%)の試料においては、基板とNiAs-MnTeからの回折ピークのみが観測されたことから、極めて結晶性の良い試料が作製できたと考えられる。また、Fe組成5%の試料に対して行ったTEM-EDSの結果から、基板と下地層の間に急峻な界面を形成しており、六方晶を形成していることが確認できた。SQUIDによる2KでのM-H測定の結果では、Fe組成2%、5%の試料ではヒステリシスが観測され、磁

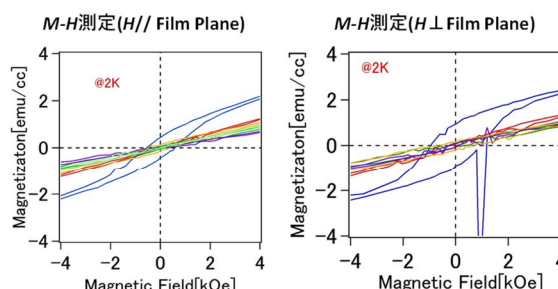
性領域の存在が示唆された。さらに、室温である 300 K の $M-H$ 測定においても Fe 組成 5% の試料ではヒステリシスが観測され、先行研究の ZB-(Mn, Fe)Te よりも高い温度領域まで強磁性領域が存在することが明らかとなった。 $M-T$ 測定の結果ではブロッキングが観測されたことから、この強磁性領域は薄膜中に局在するいわゆる強磁性クラスターとして存在すると考えられる。また、磁化測定の結果では、外部磁場を試料面に対して平行に印加した時よりも、垂直に印加した時の方が保磁力やブロッキング温度が高くなる傾向も見られた。

また、Fe5% 試料の表面垂直磁場に対する縦抵抗変化率の測定を行った結果、 ± 3 kOe 付近に頂点をもつヒステリシスが観測された。この磁場の値は $M-H$ 測定での保磁力と良く一致しており、試料中を流れるキャリアの伝導が NiAs-(Mn, Fe)Te の磁化特性の影響を大きく受けている可能性が高いと考えられる。以上の結果は、反強磁性半導体である NiAs - MnTe を母体として異種の磁性元素である Fe を添加することで、新たな磁気秩序を形成し、さらにはその磁化によって伝導特性を制御できるという可能性を示している。今後、さらに高い強磁性転移温度の実現を目指した試料作製方法の最適化や、本系における磁性発現、および、それが伝導特性に与える影響のメカニズムの詳細が解明されることで、半導体スピントロニクスへの応用への実現につながる事が期待される。



- 全ての試料で NiAs-MnTe(000n) からの回折ピークを観測
- Fe=7.5, 20% の試料では異相 MnTe₂(200) ピークを観測

図 2 Fe-添加 MnTe の X 線回折



- 面直磁場 ($// <0001>$ MnTe) に対して敏感に応答
- NiAs 型 (Mn, Fe) Te の磁気異方性を反映していると考えられる

図 3 Fe-添加 MnTe の磁化特性測定結果

(2) MBE 法による FeTe 薄膜の作製と FeTe/MnTe 層構造における交換バイアスの発現

本研究では p-FeTe₂ が結晶成長可能な成長条件の探索を行い、先行研究で確認された強磁性試料の磁性の起源を明らかにすることを目的とした。さらに、作製した FeTe 薄膜試料の中で比較的結晶性の優れた試料に対して、さらなる結晶性と磁化特性の向上を目的にアニール処理を施し、室温強磁性 FeTe 薄膜の作製を試みた。

FeTe 薄膜試料の作製は MBE 法を用いて行い、GaAs(001) 基板上へ積層させた。成長温度 T_s は 100, 200, 300, 370, 400, 500 と異なる 6 種類の FeTe 薄膜を作製した。FeTe 層の成長は分子線供給比 $[Fe]:[Te] = 1:10$ の条件下で行った。成長温度 T_s が 300, 370, 400 の試料に対しては、超高真空下で各試料の成長温度 T_s より高い温度で 30 分間のアニール処理を施した。作製した試料の結晶構造および結晶性の評価には高速電子線回折 (RHEED) と X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を、磁化特性の評価には超伝導量子干渉デバイス (SQUID) を用いて測定および観察を行った。

XRD 測定の解析結果より作製した FeTe 薄膜試料は成長温度 T_s により異なる結晶構造を有していることが分かった。成長温度 T_s が 200 以下では多結晶 m-FeTe₂、300 では単結晶の m-FeTe₂、370 以上では単結晶の p-FeTe₂ に対応する回折ピークが現れた。アニール処理を施していない、成長温度 T_s が 370 と 400 の試料では異相によるピークの出現が確認され、TEM-EDS 観察の結果においても異相析出の可能性が示唆された。しかし、アニール処理により p-FeTe₂ の結晶性が良くなる傾向が見られた。磁化測定の結果では m-FeTe₂ が結晶成長している FeTe 薄膜試料は線形な $M-H$ 曲線を示した一方で、 $M-T$ 曲線からは m-FeTe₂ 界面または表面に強磁性的な領域が存在していることが示唆された。また、この強磁性領域に起因した反強磁性秩序が現れていると考えられる。p-FeTe₂ の単結晶が結晶成長している FeTe 薄膜試料は強磁性的な磁気特性を示しており、p-FeTe₂ は強磁性的な磁気秩序を有していると考えられる。さらに、磁化測定の結果に表れた FeTe 薄膜試料の磁気異方性は p-FeTe₂ の結晶磁気異方性に起因している可能性が高いと考えられる。アニール処理では試料中の p-FeTe₂ の結晶粒径の増大と結晶性の向上が、強磁性転移温度 T_c の上昇と 2 K での保磁力の増大に影響していると考えられる。

スピン注入源となり得る強磁性物質の探索のほかに、半導体スピントロニクス素子の実現に必要なとされるのがスピン注入源の磁化方向の制御である。磁化方向の制御の方法の一つとして、反強磁性体と強磁性体の界面に生じる交換バイアスによる強磁性層の磁化方向のピン留めがある。本研究では反強磁性半導体としてよく知られている NiAs-MnTe と強磁性 FeTe 層の界面に生じる交換バイアスを用い、強磁性 FeTe 薄膜の磁化方向の制御を試みた。

具体的には、MnTe/FeTe 二層膜試料の作製は MBE 法を用い、GaAs(111)A 基板上に成長温度 370 で MnTe 層を 60 分間積層させた後、FeTe 層を 60 分間積層させた。各磁性層の積層は分子線供給

量比[X] : [Te] = 1 : 10 (X=Mn, Fe)のTe-rich条件下で行った。作製した試料の結晶構造および結晶性の評価には反射高速電子線回折(RHEED)とX線回折(XRD)を、磁化特性の評価には超伝導量子干渉デバイス(SQUID)を用いて測定および観察を行った。

MnTe/FeTe 二層膜の XRD 測定の解析結果から FeTe 層は p-FeTe₂(00n)面、MnTe 層は NiAs-MnTe(000n)面と WZ-MnTe(00n)面が面直方向へ結晶成長していることが分かった。MnTe 層が GaAs 基板と FeTe 層の間に存在していることにより、ここで作製された FeTe 層の p-FeTe₂ は GaAs 基板上に直接成長した p-FeTe₂ よりも結晶性が向上していると考えられる。試料の結晶性の良さは高い強磁性転移温度 T_C にも現れた。しかしながら、500 °C でのアニール処理では MnTe 層の NiAs-MnTe の結晶性が向上していることを示唆する結果が示唆された。磁化測定の結果では MnTe/FeTe 二層膜試料の *M-H* 曲線には交換バイアスが確認された。交換バイアスの消失温度と NiAs-MnTe のネール温度が近いことより、今回観測された交換バイアスが反強磁性 NiAs-MnTe と強磁性 p-FeTe₂ の界面に生じていると考えられる。アニール処理によりを施した試料では交換バイアスの減少している。これは界面での異相析出や磁性元素の拡散、弱磁場での NiAs-MnTe のスピントロップによる影響だと考えられる。

以上の結果は、室温強磁性半導体である p-FeTe₂ の磁化方向の制御が可能であることを示している。今後、試料作製方法の最適化による MnTe 層の結晶性の向上および p-FeTe₂ と交換バイアスの磁気異方性のメカニズムが解明されることで、半導体スピントロニクス素子の実現につながるかと期待される。

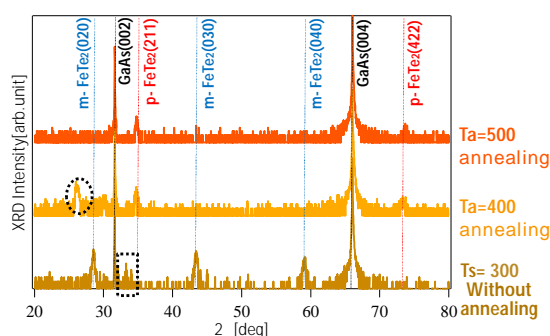


図 4 FeTe 薄膜結晶へのアニール効果

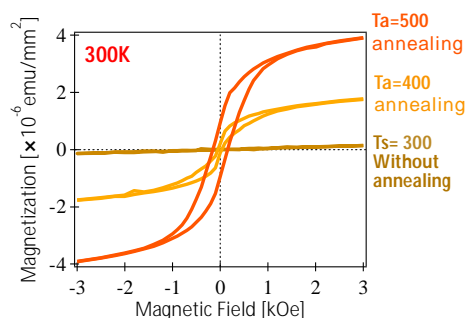
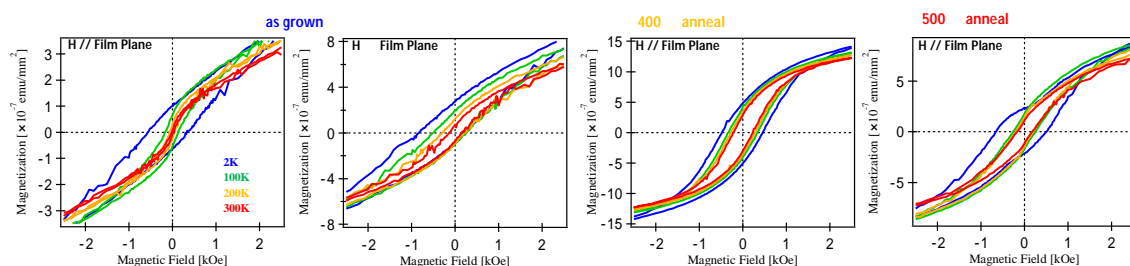


図 5 図 4 FeTe の磁化特性のアニール効果



本研究で作製したすべての試料 (MnTe/FeTe層構造) でヒステリシスの負磁場側へのシフト (交換バイアス) を確認した

図 6 MnTe/FeTe 層構造での交換バイアス

(3) MBE 法による Cr 添加 NiAs 型 MnTe 薄膜の作製と磁化特性評価

MnCrTe 薄膜の作製は、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)法によって行い、GaAs(111)A 基板上へ積層させた。成長温度 (T_S) は先行研究で行われた 370 °C での作製に加えて、400 °C、500 °C と異なる温度で試料を作製した。GaAs 基板上に下地層である MnTe を分子線供給量比 [Mn]:[Te]=1:10 という条件のもとで堆積させ、その後 Cr を Mn との分子線供給量比 [Cr]:([Mn]+[Cr]) = 7 - 25%の間で添加した (Mn,Cr)Te 薄膜を作製した。その中で異相の析出が見られたいくつかの試料に対しては 500 °C のアニール処理を施した。

XRD 測定の解析結果より、双方の基板温度で作製した試料はすべてにおいて主に NiAs 型 (Mn,Cr)Te がその c 面を成長面として成長していることが確認できたことから、全体として MnCrTe 薄膜は結晶性および表面の平坦性よく成長できたと考えられる。また、WZ-MnTe のピークが見られたいくつかの試料に対して 500 °C でのアニール処理を施したところ、ほぼすべての試料において WZ-MnTe 由来のピークが消失した。このことから、MnCrTe を作製した際に析出した WZ-MnTe はアニール処理によって消失し、NiAs 型構造としての結晶性が改善されたと考えられる。また、Cr 組成 6.7%、基板温度 370 °C で作製した試料に対して行った TEM-EDS の結果から、大部分で NiAs-MnTe と同様の結晶構造を有する領域が形成していることが確認できた。

SQUID による *M-H* 測定では、基板温度 400 °C で作製した Cr 組成 7.12% の試料以外のすべての試料で 2K、300K の測定でヒステリシスに開きが見られた。これは、本研究室の先行研究で報告さ

れた Cr の添加量依存性に加えて、MBE 成長時の基板温度も MnCrTe 薄膜の磁化特性に影響を与えていることを示唆している。基板温度 400 で作製した Cr 組成 9.09%の試料についての電気伝導測定を行った結果、2K において蝶型のヒステリシスを示す負の磁気抵抗が見られた。この頂点間の磁場は $M-H$ 測定における保磁力とよい一致を示しており、試料中を流れるキャリアの伝導特性が NiAs-(Mn,Cr)Te の磁化特性の影響を大きく受けている可能性が高いと考えられる。以上の結果は、反強磁性半導体である NiAs-MnTe を母体として異種の磁性元素である Cr を添加することで、新たな磁気秩序を形成し、さらにはその磁化によって伝導特性を制御できるという可能性を示している。今後、さらなる物性研究によって半導体スピントロニクスへの応用への実現につながることを期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Saha Indrajit, Tomohiro Yuta, Kanazawa Ken, Nitani Hiroaki, Kuroda Shinji	4. 巻 49
2. 論文標題 Structural and Magnetic Properties of Nitrogen Acceptor Co-doped (Zn,Fe)Te Thin Films Grown in Zn-Rich Condition by Molecular Beam Epitaxy (MBE)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 5739 ~ 5749
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-020-08311-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saha Indrajit, Kanazawa Ken, Nitani Hiroaki, Kuroda Shinji	4. 巻 580
2. 論文標題 Impact of growth conditions on the structural and magnetic properties of (Zn,Fe)Te thin films grown by molecular beam epitaxy (MBE)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126492 ~ 126492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2021.126492	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安齋廷玄, 金澤研, 黒田眞司
2. 発表標題 MBEによりGaAs(001)基板上に成長したFeTe薄膜へのアニール効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安齋廷玄, 金澤研, 黒田眞司
2. 発表標題 磁性半導体MnTe/ FeTe二層膜構造における交換バイアスの発現
3. 学会等名 第26回半導体スピン工学の基礎と応用
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢加部哲徳、金澤研、黒田眞司
2. 発表標題 MBEによるCr添加NiAs型MnTe薄膜の作製とその磁化特性
3. 学会等名 第26回半導体スピン工学の基礎と応用
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金澤研。佐藤直哉、黒田眞司
2. 発表標題 Fe添加NiAs型MnTe薄膜のMBE成長とその磁性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安齊 廷玄, 金澤 研, 黒田眞司
2. 発表標題 MBE法を用いたGaAs(001)上へのMn添加FeTe薄膜の作製とその磁化特性
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安齊 廷玄, 金澤 研, 黒田眞司
2. 発表標題 MBE法によりGaAs(001)基板上へ作製したFeTe薄膜の磁化特性の成長温度依存性およびアニール処理の効果
3. 学会等名 第25回半導体におけるスピン工学の基礎と応用 (PASPS-25)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢加部哲徳, 金澤研, 黒田眞司
2. 発表標題 MBEにより成長したCr添加NiAs型MnTe薄膜への成長温度とアニール処理の影響
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安齋廷玄, 金澤研, 黒田眞司
2. 発表標題 MBE法により作製した磁性半導体二層構造MnTe/ FeTe界面での交換バイアスの発現
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/index.html 筑波大学 数理物質系 黒田・金澤研究室 https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kuroda_lab/index.html 筑波大学 研究者総覧 TRIOS https://trios.tsukuba.ac.jp/ 筑波大学 数理物質系 重川研究室 https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/index.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------