

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360129

研究課題名(和文) シリコン上の強磁性体/半導体ナノワイヤによるスピン偏極発光素子の研究

研究課題名(英文) Study on Spin-Polarized Light-Emitting Diodes using Ferromagnetic/Semiconducting Nanowire Hybrids on Si Substrate

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円、(間接経費) 4,530,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ウェハ上でナノ構造の作製位置・サイズ制御可能とする、独自の選択形成技術を駆使し、一次的に電子を閉じ込める垂直自立型半導体ナノワイヤ(NW)に、電子のスピン制御を可能にする強磁性体MnAsナノクラスター(NC)を積層した複合NWを実現した。母体のNWとして種々の半導体材料を検討し、半導体NWへのスピン偏極電子・正孔の注入を可能にする縦型MnAs/InAsヘテロ接合NWを実現した。二端子デバイスプロセスを確立し、MnAs/GaAs-NWによるプロトタイプ素子の電流-電圧特性を評価した結果、複合NWがp型電導特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We realized vertical free-standing semiconducting nanowires (NW) hybridized with ferromagnetic MnAs nanoclusters (NC), which enables us to confine carriers one-dimensionally and control carrier spins, by utilizing our unique selective-area growth method. The dependences of MnAs NC formation on various NW templates were investigated. We observed that MnAs layers were grown on the top {111}B surface of InAs NWs with a diameter of about 80 nm, and into the host NWs from the side walls to form MnAs/InAs hetero-junctions, which enable us to realize spin-carrier injection to NWs, and in which most of the c-axes of hexagonal NiAs-type MnAs layers were approximately parallel to the <111>B directions of InAs NWs. We developed two-terminal device processes to realize spin-polarized light-emitting diodes. I-V characteristics of the prototype MnAs/GaAs hybrid NWs showed p-type conductivity possibly owing to thermal diffusion of Mn atoms into the host GaAs NW surfaces during the MnAs NC formation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電子・電気材料工学

キーワード：半導体ナノワイヤ 強磁性体ナノ構造 選択成長 スピン偏極発光素子 ボトムアップ形成 複合ナノ構造 半導体ナノテクノロジー スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

現在の情報技術 (IT) を支える大規模集積回路 (LSI)・レーザー等の半導体デバイスは、電流の担い手である電子の電荷により制御されているが、強磁性体/半導体複合薄膜材料や希薄磁性半導体材料等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に融合することを目指し、MOS 電界効果型スピントランジスタ (スピン MOSFET)・スピン発光ダイオード (スピン LED) 等の高機能素子実現に向けて研究が盛んである。また従来の半導体ナノテクノロジー分野では、トップダウン型微細加工がナノ構造形成手法として産業化レベルで開発されてきた。しかし加工による損傷や加工寸法の限界等の課題から、原子を 1 つ 1 つ積み上げるいわゆる、ボトム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。そうした中、半導体技術ロードマップ (ITRS) においてもシリコン (Si) LSI 技術の次世代を担う技術として予測され、2000 年頃から急速に研究が盛んになった垂直自立型半導体ナノワイヤ (直径 ~ 数 10 nm) が、論理回路・縦型 MOSFET・ナノ LED・高効率太陽電池等の試作により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); T. Kuykendall *et al.*, *Nature Mater.*, **6**, 951 (2007)]

2. 研究の目的

以上の背景の下本研究では、ナノ領域に電子を閉じ込める半導体ナノワイヤ (NW) に、電子のスピン制御を可能とする強磁性体ナノクラスタを複合した 1 次元強磁性体/半導体ヘテロ接合 (異種材料接合) NW によるナノスピン発光素子を提案し、Si ウェハ上で位置・サイズ制御可能な全く新しいボトムアップ型結晶成長手法の確立を目的とする。

以上述べた目的を達成するため、3 年間の研究計画で具体的に次の点を主な目的として研究を推進した。

- (1) Si (111) ウェハ上で位置・サイズ制御された化合物半導体 NW に強磁性体ナノ構造を積層した、新しいヘテロ接合 NW 作製のための有機金属気相選択成長 (MOVPE 選択成長) 法の基盤を確立する。
- (2) 具体的なプロトタイプ素子として、量子ドットを内包する化合物半導体 NW に MnAs 系強磁性体ナノクラスタ (NC) によるスピン注入源を積層し、量子ドットへのスピン偏極キャリアの注入により発光の偏光制御を実現する、1 次元ナノスピン発光ダイオードを提案・試作し、その基礎物性・特性を評価する。
- (3) Si (111) ウェハ上で 1 次元ナノスピン発光素子を作製するためのデバイスプロセス技術を確立する。

3. 研究の方法

1 次元ナノスピン発光素子 (図 1) 実現に向けた、独自のボトムアップ型結晶成長手法の確立を目標に、研究期間内では以下に述べる方法で研究を推進した。

(a) 強磁性体/半導体ヘテロ接合 NW の集積技術の開発

電子線描画により開口パターンニングを施した二酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>) マスクウェハ上の MOVPE 選択成長により、まず強磁性体 NC を化合物半導体 NW に積層する基盤技術を確立する (母体となる NW 作製の基本工程は次頁図 2(a)・(b))。実験には現有の磁性体/半導体結晶成長用 MOVPE 装置を用い、これまでの実験的知見が豊富なガリウム砒素 (111)B (GaAs (111)B) および Si (111) ウェハを用いた。事前の SiO<sub>2</sub> マスクパターンにより、マスク開口部領域にのみ NW 構造を選択形成する。成長温度・原料ガス供給混合比 (V/III 比・V/Mn 比) 等の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) 20~100 nm、縦方向サイズ (高さ) 0.5~2 μm、周期 0.4~3 μm の周期配列構造の MOVPE 選択成長技術確立を目指した結晶成長条件調査・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、ガリウムリン (GaP)、インジウム砒素 (InAs) 系混晶半導体、磁性体材料はこれまで様々な知見が得られている Mn 系強磁性体材料、マンガン砒素 (MnAs) を用いた。半導体 NW 上の MnAs-NC 形成について詳細な情報を得るため、テンプレートとして用いる半導体 NW 材料として、GaAs、GaAs/AlGaAs (アルミニウムガリウム砒素) コア・シェル、GaAs/GaAsP (ガリウム砒素リン) コア・シェル (以上、成長温度 750°C)、および InAs-NW (以上、成長温度 580°C) を用いて実験を行い、NW に対し結晶軸が揃った MnAs-NC を積層するため結晶成長条件の最適化を行った。MnAs-NC の作製工程では、通常 V 族原料として必要な AsH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ガスの供給を止める独自の成長シーケンス、いわゆる「エンドタキシ」と呼ばれる成長様式を用いた。

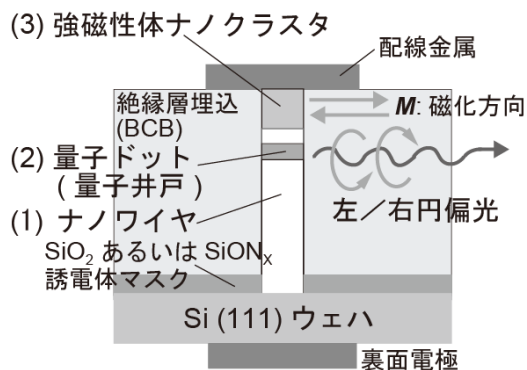


図 1: ナノスピン LED 断面模式図

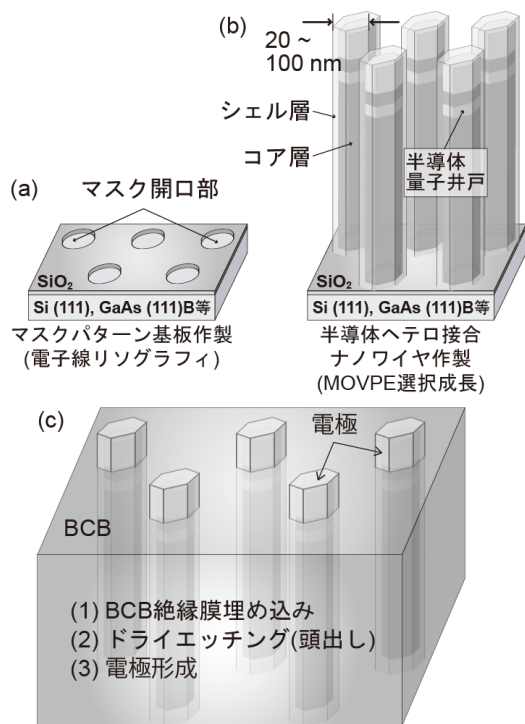


図 2: 選択形成とデバイスプロセス図

**(b) 構造評価・物性評価およびナノデバイスプロセス技術の開発**

作製した NW 構造の観察には、主に走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、電子線回折測定による詳細な結晶構造分析、ヘテロ界面の格子像観察を行うと共に、NW・NC 内部での固相組成線分布を評価するためナノ電子ビーム EDX 分光分析を行った。

素子試作に向けた二端子デバイスプロセス技術の開発では、主に垂直自立型 NW 構造で鍵となる、BCB (ベンゾシクロブテン) 樹脂のスピンコートによる絶縁膜埋め込み、その後、NW 上部の一部を「頭出し」する絶縁膜のドライエッチングプロセス、および電極形成技術を重点的に検討し、二端子デバイスプロセスを確立した (図 2(c))。試作した二端子 MnAs/GaAs 複合 NW 素子に対して電流-電圧特性 (I-V 特性) 評価を行い、海外研究協力先との連携により磁気抵抗効果測定を実施した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

①半導体 NW 上の強磁性体 MnAs-NC 形成

量子井戸を内包する NW 構造作製の前段階として、GaAs/GaAsP コア・シェル型 NW 作製に関する結晶成長条件の取得を行い、これをテンプレートとして MnAs-NC の作製を行った。これまでの実験的知見が豊富な GaAs (111)B ウェハを用いた。従来の GaAs-NW 上の MnAs-NC 形成による複合構造では、図 3、

特に挿入図の上面からの SEM 像および、図 4(a)の断面 TEM 像で示す通り GaAs-NW の六角柱の稜線に沿って MnAs-NC が配列して形成されるが、GaAs/GaAsP コア・シェル型 NW では、NW の稜線および側面と同時に NW 上面、つまり GaAsP (111)B 面上にも NC が形成されるとの知見を得た。As 系材料のみによる混晶半導体から成る GaAs/AlGaAs コア・シェル型 NW では、GaAs-NW と同様の傾向にあった。

②二端子デバイスプロセスの開発とデバイス特性評価

素子試作に向けて、二端子素子構造のデバイスプロセス技術を開発した。詳細な電気特性評価のため、p 型および n 型 GaAs (111)B ウェハ上に MnAs/GaAs 複合 NW を作製した。BCB 樹脂をスピンコーティングにより塗布後、300°C・15 分間の熱処理により固化した。CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 混合ガスによる反応性イオンエッチング (RIE) を行い、約 100 nm 程 NW の頭出しを行った (図 4(b)) 後、上部電極として、Cr(30 nm)/Au(50 nm) 薄膜を堆積した (図 4(c))。最後にウェハ裏面に電極を形成するが、p 型では同様に Cr/Au 薄膜、n 型では Au/Ge/Ni/Au 薄膜を堆積した。

以上のように二端子のプロトタイプ素子として作製した MnAs-NC/GaAs-NW に対して、形成された NC の NW への影響を早期に評価する目的で、作製した複合構造の電流-電圧特性 (I-V 特性) を評価した。いずれの場合も、成長温度は 600°C、NW の周期 a を 0.5 μm (●)、

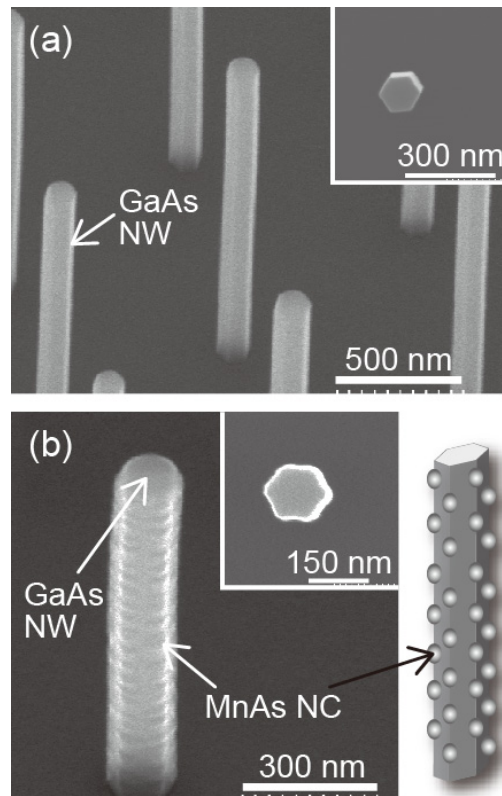


図 3: MnAs/GaAs 複合 NW の SEM 像

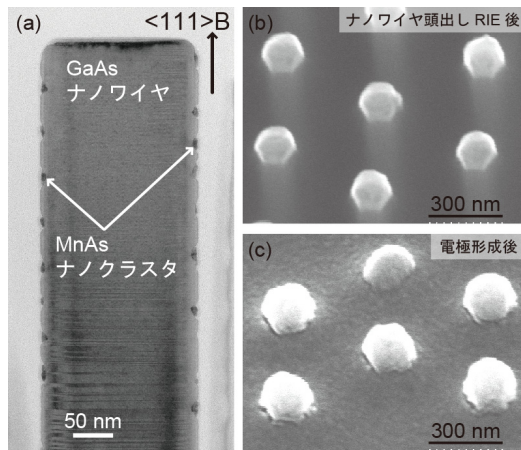


図 4: 断面 TEM 像と電極形成プロセス

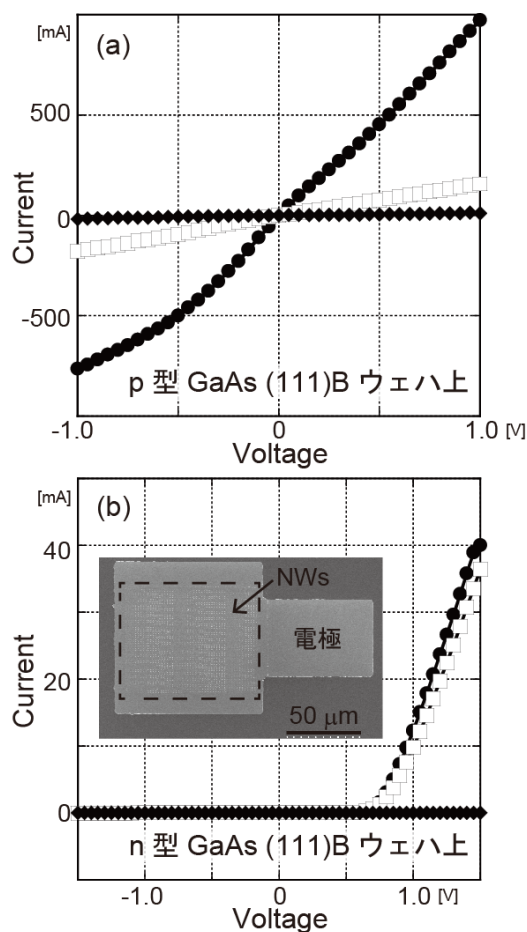


図 5: MnAs/GaAs 複合 NW の I-V 特性

1.0  $\mu\text{m}$  ( $\square$ ), 3.0  $\mu\text{m}$  ( $\blacklozenge$ ) と変化させた。その結果、p 型 GaAs (111)B ウェハ上の構造は、室温で数  $\text{M}\Omega$  の高抵抗であるが、近似的にオーム性の線形特性を示す (図 5(a)) 一方、n 型ウェハ上では、図 5(b) に示す通り、明瞭な整流性を有するダイオード特性を示すことが判明した。以上の結果は、MnAs-NC/GaAs-NW が p 型の電導特性を示し、n 型 GaAs (111)B ウェハ上では基板との間で pn 接合構造が形成されることを示している。本研究で得られた結

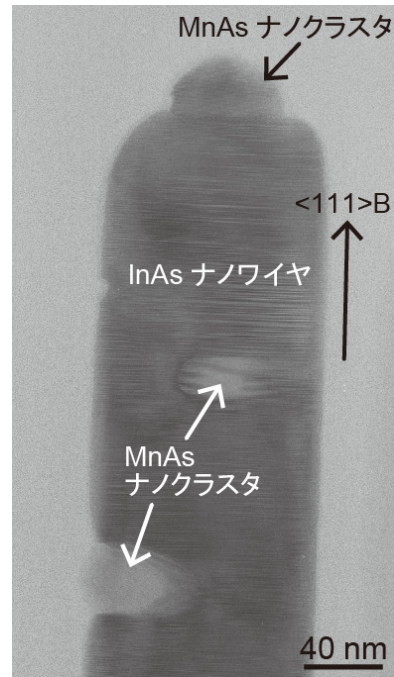


図 6: InAs-NW 上の MnAs 成長

果は、プレーナ薄膜上の自己形成 MnAs-NC に関する本代表者の実験的知見から [例えば M. T. Elm *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **107**, 013701 (2010)], 結晶成長中、GaAs-NW に Mn が熱拡散し、GaAs-NW 表面近傍に p 型 GaMnAs 層が形成されたことに起因すると推察される。図 5(b) の挿入図は、電極形成後の MnAs/GaAs 複合 NW 素子アレイの SEM 像である。また本構造に対しては、海外研究協力先との連携により磁気抵抗 (MR) 効果評価を実施したが、数 10  $\text{M}\Omega$  の高抵抗を示し、残念ながら良好な MR 特性を確認するに至っていない。

### ③ スピン偏極キャリア注入に向けた MnAs/InAs ヘテロ接合 NW の作製

以上項目①の結晶成長実験の結果等を踏まえて素子構造の改良を行い、InAs-NW 上の MnAs-NC 複合構造の作製を実施した。母体の InAs-NW を 580°C の温度で MOVPE 選択成長後、490°C で MnAs-NC を形成した構造に対して断面 TEM 観察による構造評価を行った結果を図 6 に示した。従来の GaAs-NW 上の NC 形成による構造と異なり、六角柱 NW の側面 (稜線) と同時に NW 上面、つまり InAs (111)B 面上にも、比較的均一性良く NC が形成されるとの知見を得た。この傾向は GaAs/GaAsP コア・シェル型 NW と同様であるが、詳細な結晶構造評価の結果、確認された全ての構造で、InAs-NW 側面の MnAs-NC の c 軸は NW の  $\langle 111 \rangle\text{B}$  方向と直交、NW 上面の NC の c 軸は  $\langle 111 \rangle\text{B}$  方向と平行であることを確認した。

縦型ヘテロ接合 NW の作製と素子試作を目指して、さらに InAs-NW 上の MnAs-NC 複合構造を中心に実験を行った。InAs-NW の選択形成後、エンドタキシにより 580°C の比較的

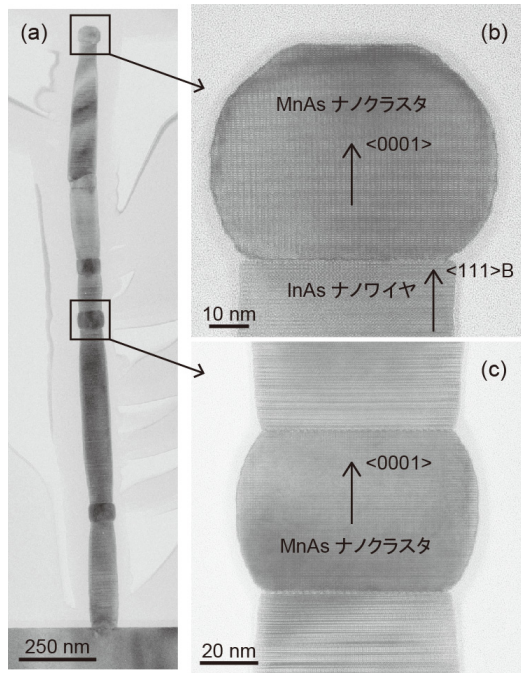


図 7: MnAs/InAs ヘテロ接合 NW

高温で MnAs-NC を形成した。TEM による断面構造観察の結果を図 7 に示す。その c 軸が NW の <111>B 方向とほぼ平行な MnAs-NC が InAs-NW の上面およびほぼ中央部に形成される。MnAs-NC の c 面結晶ファセットが比較的安定なため、これまで強磁性体上の半導体成長自体が極めて困難であったが、本手法により今回初めて縦型 MnAs/InAs ダブルヘテロ接合 NW を実現した。この構造によりスピンの偏極キャリアの半導体 NW への注入が可能となる。GaAs-NW 上では側面に形成された NC の c 軸は比較的ランダムに傾斜していたため、InAs-NW 導入による低抵抗化と共に、より高効率なスピン偏極キャリア注入や顕著な MR 効果を期待できる。本構造を用いたデバイスプロセスと電気特性評価用プロトタイプ素子の試作を進めており、海外研究協力先と特性評価実験を推進中である。

また、母体となる半導体 NW チャンネル材料の選択形成は、その組成にも依存するため、インジウムガリウム砒素 (InGaAs) 系三元混晶半導体に関する実験を並行して推進した。その結果、NW の成長ダイナミクスは、原料ガス供給混合比、いわゆる V/III 比と、III 族組成比 (In と Ga の構成比) に強く依存することを見出し、InGaAs-NW の高さおよび直径の高精度な制御を実現した。

#### ④絶縁体基板上の NW 形成技術

これまでの半導体ナノエレクトロニクスにおける従来技術では、高価な半導体ウェハが母体として必須で、高品質なナノ構造作製には基板結晶との面方位関係が重要であった。本研究では将来のグリーンナノテクノロジーへのさらなる技術展開を見据えて、最終的に希

少金属を含む半導体ウェハを不要とし、安価な非晶質ガラスウェハ上で NW 素子を実現する技術開発も推進した。ガラスウェハ上に堆積した非晶質酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 中間膜の結晶化と、それを基板とした垂直自立型半導体 NW 形成技術の確立を目指した実験結果を以下に示す。

垂直自立型 NW のガラスウェハ上の選択形成に向けた参考実験として、プレーナ Si (111) ウェハ上に絶縁体である非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を 5 nm 堆積した構造をウェハとして用いて結晶成長実験を行った結果、絶縁膜上においても NW 成長直前の熱処理により、ランダムな配置ではあるが、直径約 100 nm の AlGaAs-NW を選択形成することに初めて成功した。

次に非晶質ガラスウェハ上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を堆積したウェハを用いて NW 作製実験を行い、TEM による詳細な結晶構造評価を実施した。その結果、非晶質ガラスウェハ上に堆積した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜は、熱処理 (900°C 以上) により、多結晶ではあるが部分的に結晶化することを見出し、ガラスウェハ上でも六角柱 AlGaAs 半導体ナノ構造の選択形成が可能となった。結晶化後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶構造は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  であることを確認した。NW 構造の均一性向上に向け、熱処理条件の最適化、結晶化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の表面処理技術、 $\text{SiO}_2$  マスクパターンの設計等を検討中である。

#### (2) 今後の展望

垂直自立型 NW の上部 {111}B 面上に強磁性体 MnAs-NC を積層した縦型 MnAs/InAs ダブルヘテロ接合 NW を実現する技術を開発したが、当初の計画以上に素子作製における課題解決に時間を要した。今後、素子構造の最適化により NW へのスピン偏極キャリア注入を実現し、NW スピン LED および、本研究課題推進中に着想した新たな素子応用である NW 磁気センサー等、当初の目標である 1 次元ナノスピントロニクス素子実現に向けた技術開発を見込んでいる。これまで長年に渡って培った海外研究協力先との連携が重要であるが、本国際連携に対しては、日本学術振興会・二国間交流事業 (共同研究) への本代表者の提案が採択され、本研究課題の海外研究協力者でもある M. T. Elm 博士を相手国側共同研究代表者として、平成 26 年度~27 年度の 2 年間の計画で研究交流を実施している。現在既に、とりわけ MnAs/InAs ヘテロ接合 NW を用いた素子試作と特性評価等を中心に実験を進めており、本共同研究により今後効率的に研究を継続することで素子を実現する。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- (1) Y. Kohashi, S. Hara, and J. Motohisa: "Composition-Dependent Growth Dynamics of Selectively Grown InGaAs Nanowires", *Mater. Res. Express*, Vol. 1, No. 1, 015036 (11pp.) (2014)

- DOI:10.1088/2053-1591/1/1/015036
- (2) S. Hara, H. Fujimagari, S. Sakita, and M. Yatago: "Difference in Formation of Ferromagnetic MnAs Nanoclusters on III-V Semiconducting Nanowire Templates", **(Invited Paper)** in "Nanoepitaxy: Materials and Devices V", edited by N. P. Kobayashi, A. A. Talin, A. V. Davydov, and M. S. Islam, *Proc. SPIE*, Vol. 8820, 88200V (12pp.) (SPIE, Bellingham, Washington, 2013)  
http://dx.doi.org/10.1117/12.2023173
- (3) S. Hara, S. Sakita, and M. Yatago: "Selective-Area Growth and Electrical Characterization of Hybrid Structures between Semiconducting GaAs Nanowires and Ferromagnetic MnAs Nanoclusters", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 11, 11PE01 (7pp.) (2012)  
DOI:10.1143/JJAP.51.11PE01
- (4) M. T. Elm, P. J. Klar, S. Ito, S. Hara, and H.-A. Krug von Nidda: "Effect of the Cluster Magnetization on the Magnetotransport at Low Temperatures in Ordered Arrays of MnAs Nanoclusters on (111)B GaAs", *Phys. Rev. B*, Vol. 84, No. 3, 035309 (8pp.) (2011)  
http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035309

〔学会発表〕(計64件)

国際会議34件、国内会議等30件

- (1) S. Hara: "Bottom-Up Formation of Vertical Free-Standing Semiconductor Nanowires Hybridized with Ferromagnetic Nanoclusters", **(Invited Paper)** the 8th International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2013), Las Vegas, Nevada, USA, December 2-6, 2013, L1-4, p. 224
- (2) M. Fischer, S. Sakita, M. T. Elm, P. J. Klar, and S. Hara: "Selective-Area Growth of MnAs Nanoclusters for New Planar Magnetoelectronic Devices", the 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), Kanazawa, Japan, June 17-20, 2013, P1-55, p. 101 **(Best Poster Award)**
- (3) S. Hara and M. Yatago: "Hybrid Structure of Semiconducting Nanowires and Ferromagnetic Nanoclusters Grown by Selective-Area Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy", **(Invited Paper)** the 2012 Material Research Society (MRS) Spring Meeting, San Francisco, California, USA, April 9-13, 2012, AA2.6.

〔図書〕(計2件)

- (1) 原 真二郎: 「強磁性体／半導体複合ナノワイヤ」, 第I編第8章(分担執筆), 「ナノワイヤ最新技術の基礎と応用展開」, pp.

91-102, 監修: 福井 孝志, シーエムシー出版, ISBN: 978-4-7813-0760-2, 2013年3月1日発行(総ページ数241pp.)

- (2) J. Motohisa, K. Tomioka, B. Hua, K. S. K. Varadwaj, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui: "III-V Semiconductor Nanowire Light Emitting Diodes and Lasers", *Advances in III-V Semiconductor Nanowires and Nanodevices*, Chapter 8, pp. 145-157, edited by Jianye Li, Deli Wang and Ray R. LaPierre, Bentham eBooks, eISBN: 978-1-60805-052-9, Bentham Science Publishers Ltd., 2011(総ページ数178pp.)

〔産業財産権〕  
該当無し

〔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  
本久 順一 (MOTOHISA, Junichi)  
北海道大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号: 60212263

- (3)連携研究者  
該当無し

- (4)海外研究協力者  
クラーク ピーター・ジェンス (KLAR, Peter Jens)  
ユストゥス・リービッヒ大学ギーゼン(ドイツ)・第1実験物理研究所・教授  
研究者番号: 該当無し

エルム マティアス・トーマス (ELM, Matthias Thomas)  
ユストゥス・リービッヒ大学ギーゼン(ドイツ)・第1実験物理研究所・博士研究員  
研究者番号: 該当無し

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: 該当無し

以上