

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月29日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656012

研究課題名（和文） 磁性体中のキャリアのバイポーラ拡散を利用したスピン流発生

研究課題名（英文） Spin-current generation based on ambipolar diffusion in magnetic materials

研究代表者

吉野 淳二 (Yoshino Junji)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90158486

研究成果の概要（和文）： 多数スピンのキャリアと少数スピンのキャリアのタイプが異なる物質では、温度勾配に起因する両極性拡散により発生する両者のスピン流が逆方向を向くことから、有効なスピン流の発生源となるとの我々の予測に基づき第一原理電子状態計算による物質探索と実験的な検証を行うことを目指した。電子状態計算の結果、Mn, Fe, Co を添加した GaAs, 及び Mn を添加した InAs/GaSb 超格子も有力であることを見出した。しかし、実験的な検証を得るには至らなかった。

研究成果の概要（英文）： We have made search to obtain novel materials which have electron conduction in majority spin band and hole conduction in minority band, which offer a novel method for achieving effective spin current generation by temperature gradient, based on first principle electronic structure calculation. Our theoretical studies suggest that Mn, Fe and Co doped GaMnAs and Mn-doped InAs/GaSb superlattices are the good candidates for the purpose. However, experimental evidence has not been obtained yet.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：スピントロニクス・熱電材料

1. 研究開始当初の背景

電子が、電荷に加えてスピンを有することに起因して、電子の流れにスピンの流れが伴うことを利用して新しいエレクトロニクスを構築しようとするスピントロニクスの研究が精力的に進められていた。一方、あらゆるエネルギーは最終的に熱と変わるため、産業や個人の家庭に於いても膨大なエネルギーが、利用されることなく捨てられている。このような無尽蔵に近い低温排熱というエネルギー源が利用できれば、持続可能な社会

の実現に資するとして、熱電材料に注目が集まっていた。

一方、磁気トンネル接合において大きなペルチェ効果が、また温度勾配下に置かれた磁性体に於いて、2つのスピン・バンドに異なる熱起電力が発生するスピン・ゼーバック効果が発見され、スピン・カロリトロニクスという言葉も提案されるなど、磁性体における熱電現象に注目が集まっている。しかし、これらの現象は、熱電材料の研究者には、極めて奇異で、且つ新鮮に見える。なぜなら、磁

性体では、非磁性の導体と比較して、スピ
ンに依存する散乱が付加されるため良い熱電
材料とはならないこと、複数のバンドが電気
伝導に寄与するとき、各バンド発生する起電
力は、等しいということが常識であったから
である。これらの現象の起源の解明の研究は
まだ端緒についたばかりで、十分な理解には
至っていない。

2. 研究の目的

導電性の物質に温度勾配を与えると、キャ
リアが高温側から低温側に拡散するため試
料両端に起電力が発生するゼーベック効果
が観測される。従来、熱電材料としては不
適当とされてきた磁性体において、最近、巨
大な熱電能や温度勾配下に置かれた磁性体
の2つのスピン・バンドに異なる電位勾配が
発生するスピン・ゼーベック効果が発見さ
れ、磁性体における熱電現象に注目が集ま
っている。

我々は2つの
スピン・バンド
の電気伝導が、
それぞれホール
と電子に支配さ
れる物質では、
キャリアの両極
性拡散によって、
スピン・ゼーベ
ック効果と全く
異なる原理に基
づき、大きなス
ピン流を発生し

得る可能性を予言した。即ち、図1に示す
ような電子構造を有する物質では、多数ス
ピンキャリアの電子と少数スピンキャリアの
ホールの両方が高温側から低温側に拡散す
る。この時、電子とホールは、逆のスピ
ンを輸送するため、スピン流が有効に発生
することが期待できる。本研究では、我々
のこの着想に基づき、大きなスピン流を
発生するための新しい観点での材料探索を
行うと共にその応用を検討することを目指
した。

3. 研究の方法

本研究では、磁性体中のキャリアのバイ
ポーラ拡散を利用して純スピン流を高効率
に発生することを目指している。そのため
には、ホイスラー合金系、及び遷移金属添
加閃亜鉛型半導体において半金属的電子
構造に近い電子状態を持つことが期待さ
れる物質群を候補材料として、まず、LAP
W法に基づく第一原理電子状態計算パケ
ージであるWien2kを用いて、電子状態
計算を行い、候補材料の絞り込みを行う。
また、候補材料について実験的に逆スピ
ン・ホール効果の測定からスピン流の評
価を行い、高効率な純スピン

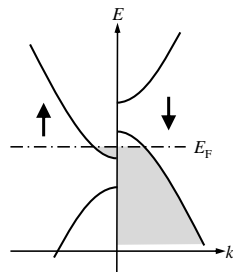


図1 本研究で探索する電子構造

流の生成を実現するための物質を見いだす
と共に、それらの指針に基づき新しい物質
系の設計を行うとともに応用する新しい
デバイスの検討を行う。

4. 研究成果

(1) 電子状態計算に基づく物質探索

① Half-Heusler 系

XYZの3種の元素から構成されるNiMnSb
をはじめとするHalf-Heusler系化合物は、
豊富な元素の組み合わせがあり、網羅する
ことは困難であるため、本研究では、X、Y
として3d遷移金属をZとして、As、Sb、Ge、
Snに限定した。さらに、これらの物質群で
は、価電子の合計が18の場合に禁止帯を生
じることが知られているため、本研究で目
指す半金属的電子構造が期待される価電子
数19の物質について電子構造計算を行っ
た。単位胞の体積に対する構造最適化のみ
を行い、単位胞内部の原子位置の最適化は
行っていない。

代表的な電子構造として、図2は、ZをSb
に固定して、2種の3d遷移金属の組み合
わせを変化させた物質群の電子構造を示
すが、この物質群では、本研究で期待し
ている電子構造は得られなかった。

② 遷移金属添加半導体系

(Ga, Mn)Asをはじめとする3d遷移金属を
添加したIII-V族半導体では、強磁性が発
現し、精力的な研究が行われてきたが、そ
の電子構造、従って、強磁性の起源に関し
ては依然として議論の対象となっている。
これまでこれらの物質群に対する電子状態
計算は、多くなされてきたが、ここでは、
バイポーラ拡散という観点から電子構造
の検討を行うため、Ga原子4個、As原子
を4個から構成される面心立方格子内の1
個のGaを3d遷移金属で系統的に置換し
た構造に対する電子構造計算を行った。図
2は、本研究の対象という観点か

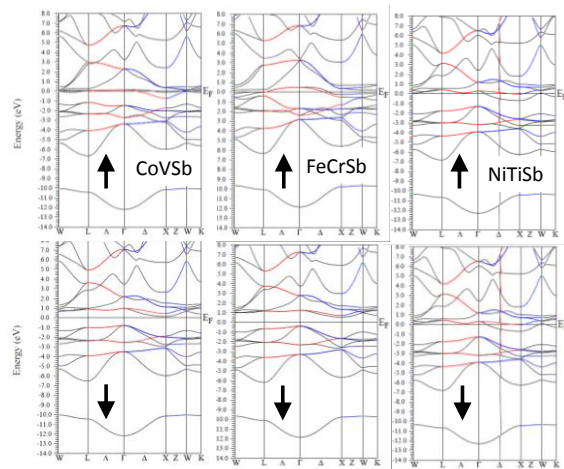


図2 価電子総数19のhalf-Heusler化合物の電子構造。

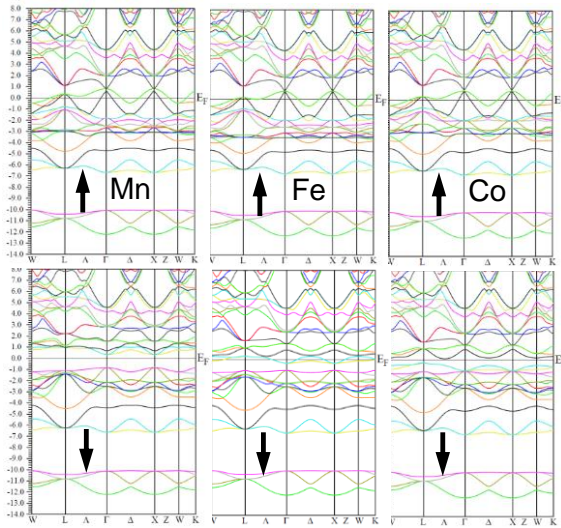


図3 3d 遷移金属添加 GaAs の電子構造. 3d 遷移金属濃度は、25%.

らセミ金属に近い電子構造を示した Mn, Fe, Co 添加の場合の結果を示す. 特に Fe 添加において、期待される電子構造が得られた. さらに遷移金属濃度の効果を調べるため、通常の閃亜鉛鉱型構造のブラベ格子の $2 \times 2 \times 2$ で構成されるスーパーセルに対して磁性不純物を 1 個添加する低濃度における計算も行った. 不純物濃度は、 $1/8$ の約 3.1% となるが、図 4 に示すように電子状態の特徴は、維持されている.

③ 遷移金属添加タイプ III 型超格子系

本研究の推進過程で、当初の計画にはなかった、単一の物質ではなく、超格子構造に基づく新たな材料系を想起した. InAs/GaSb 超格子では、InAs の伝導帯下端が GaSb の価電子帯上端よりもエネルギー的に低いため、伝導電子は、InAs 層にホールが GaSb 層に存在する電子とホールが空間的に分離された特異な電子構造を有する. Mn を II-VI 族半導体に添加した希薄磁性半導体では、Mn の d 電子は、価電子帯上端とは、反強磁性的に、伝導帯下端とは、強磁性的な相互作用を示すこと

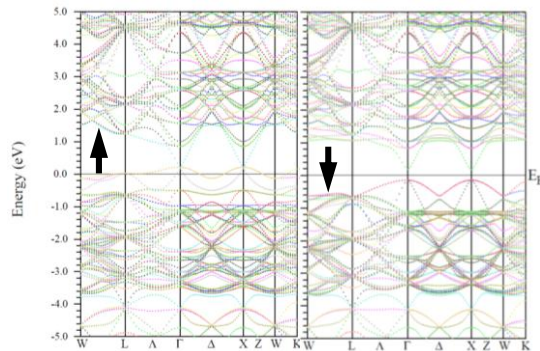


図4 $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルに Mn を 1 個添加した場合の電子構造. Mn 濃度約 3.1 %.

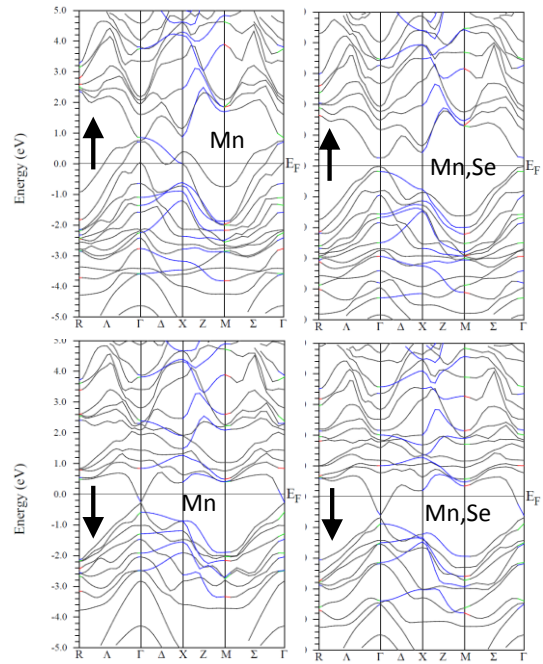


図5 Mn 添加, 及び Mn, Se 共添加 $(\text{InAs})_3(\text{GaSb})_1$ 超格子の電子構造.

が知られている. この点から、 $(\text{InAs})_n(\text{GaSb})_m$ に 3d 遷移金属を添加した系では、本研究で目指す電子構造を有することが期待されるため、新たな候補材料と考え電子状態計算の観点から検討を行った. これまでの InAs/GaSb 超格子に関する報告では、InAs 層の厚みが 10 nm 以下で禁止帯が生じることが報告されている. しかし、単位胞の大きい電子構造計算は、我々の計算機環境では困難であるため、本研究では、 $(\text{InAs})_3(\text{GaSb})_1$ 、 $(\text{InAs})_5(\text{GaSb})_3$ 、 $(\text{InAs})_7(\text{GaSb})_5$ の構造に限定して計算を行った. InAs 層の中央の In を Mn で置換した構造を仮定して、計算を行った. 得られた電子構造は、周期に強く依存せず、何れも類似した電子構造を示すので、図 5 に代表的な $(\text{InAs})_3(\text{GaSb})_1$ の結果を示す. 左側は、Mn 単独の添加、右側は、Fermi 準位の制御のために Se の共添加を行った場合の結果である. この結果から、適当な不純物添加による電子濃度の制御により、意図した Fermi 準位が制御できることが示唆される.

(2) 実験的検討

① $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ の熱電効果

ここでは、 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ の熱電効果の測定結果について述べる.

試料とした $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ は、分子線エピタキシー法を用いて半絶縁性 GaAs(001) 基盤上に Mn 組成を 3.5-8.3% の範囲で変化させて作製した厚みが 50~100 nm の薄膜を用いた. このウェファを光学リソグラフィを用いて

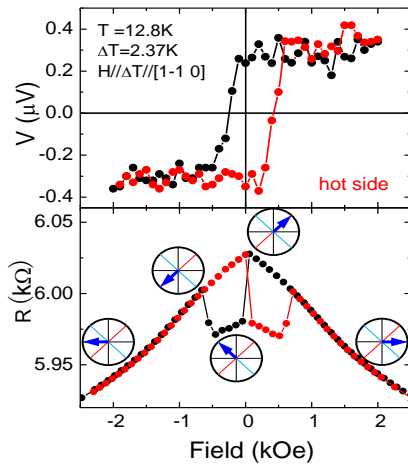


図 6 高温端の Pt 電極両端に発生した電圧 (上) と電圧端子に発生する異方性磁気抵抗 (下)

$[1\bar{1}0]$ 方向に沿って幅, 1 mm, 長さ 8mm のホールブリッジを形成した. 電圧端子の間隔は 2 mm である. さらに, 逆スピンホール効果を利用してスピン蓄積・空乏を観測するためにホールブリッジに直交する方向に幅, 0.2mm, 厚さ 15~40 nm の Pt 膜を形成した. このようにして作製した試料にチップ抵抗をヒータとしてホールブリッジに沿って温度勾配を印加した.

図 6 は, チャンネル平行方向に印加する磁場を掃引した時, Pt 電極両端に発生する電圧 (上) と同じ条件下で測定した磁気抵抗 (下) を示す. 磁場掃引に伴い Pt 電極の両端に電圧が発生し, 磁化の反転に伴いその電圧の符号も反転することを示している. 図 6 下図には, 磁気抵抗 (AMR) の振る舞いから予測される磁化の向きをポンチ絵で示しているが, Pt 電極に発生する起電圧は, ほぼ, この磁化の向きとの対応から, スピン・ゼーベック効果と同様な挙動を示している.

次に, 強磁性と起電力の関係を調べるため,

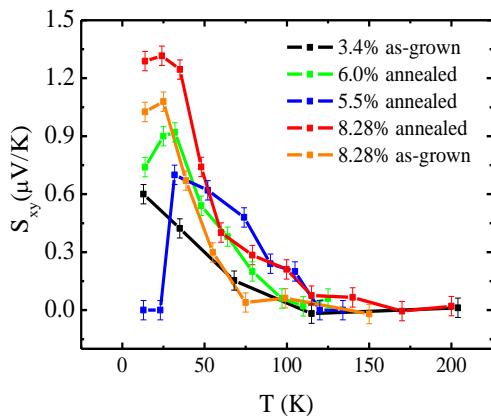


図 7 Pt 電極両端に発生する起電力の温度依存性

起電力の温度依存性を調べた. 図 7 は, Mn 濃度の異なる試料の Pt 電極両端に発生した電圧の温度依存性を示す. 強磁性転移温度は, 100K 近傍であることから, Pt 電極両端に発生する電圧は, 強磁性転移温度以下で増大し, 30K 近傍で極大を示す試料が多いものの, 測定温度範囲では極大を示さない試料もあり, より精密な測定が望まれる. 一方, 我々の試料より Mn 濃度が高い (Ga,Mn)As におけるスピンゼーベック効果の報告では, 逆スピンホール効果による電圧が, GaAs の熱伝導率の振る舞いと相似形を示すこと報告されている. 我々の結果では, 上述のように試料依存性が大きく, 今のところ断言できる状況にない. ただし, 我々が, 観測した Pt 電極両端に発生する起電力は, その振る舞いから, これまで報告のある (Ga,Mn)As におけるスピン・ゼーベック効果の可能性が高い.

(Ga,Mn)As は, 磁性金属と異なり, 局在スピン濃度とキャリア濃度を変化出来るという特徴を持っていることから, スピン・ゼーベック効果の起源の解明を行う上で興味深い資料と考えている. 図 8 は, この特徴を活かして調べた, Pt 電極に発生する電圧の試料の Mn 濃度, 及びキャリア濃度依存性を示している. これより, Pt 電極両端に発生する電圧は, Mn 濃度, 及びキャリア濃度共に, ほぼ正の相関を示すことがわかる. 一方, 通常の熱起電力は, ホール濃度とともに減少する負の相関を示すので, Pt 電極に発生する起電力の起源は, メカニズムは通常の熱電現象とは大きく異なることが示唆される.

② (Ga, Mn)As 超薄膜の電子状態

(Ga, Mn)As では, 磁性原子である Mn の濃度

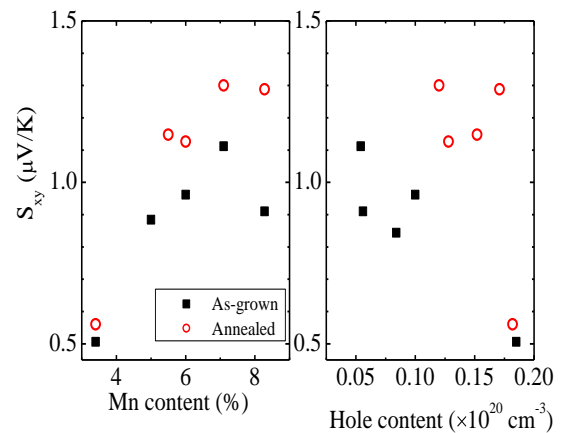


図 8 Pt 電極両端に発生する起電力の (Ga,Mn)As 試料の Mn 濃度, 及びキャリア濃度依存性. 白抜き記号は, 熱処理後のデータを示している.

が、わずか1~2%程度で強磁性が発現するため強磁性の発現機構に関する研究が精力的に行われた。その結果、価電子帯を構成するAsのp軌道とMnのd軌道が交換相互作用に起因するとするpd-Zenerモデルが有力視されたが、その後、光学特性やトンネルスペクトル等の結果から、Fermi準位が禁止帯内に存在するという矛盾する報告がなされ、議論が再燃している。我々は、(Ga, Mn)As超薄膜の磁気特性および磁気輸送特性が、膜厚10nm以下の領域で膜厚に強く依存する現象を見出し、その起源の解明は、(Ga, Mn)Asの電子構造を理解するうえで、熱電物性の解明とともに重要と考えている。ここでは、(Ga, Mn)As超薄膜構造の電子状態をkp摂動法を用いて理論的に検討した結果を述べる。

(Ga, Mn)Asの膜厚が大きいのでここでは、第一原理計算ではなく、kp摂動法を用いて(Ga, Mn)AsとGaAsの超格子の電子構造計算を行い、全エネルギーの磁荷方向依存性から磁気異方性定数を、Boltzmann方程式に基づく半古典近似により異方性磁気抵抗を求め、実験結果と比較を行った。計算結果は、超格子構造やホール濃度変化により、Fermi準位が、密に詰まったバンドを横切ることに対応してき、磁気異方性定数や異方性磁気抵抗が大きく振動的に変化するのに対して、実験値は、緩やかな依存性を示すのみであるため、両者の一致は、よくないことが明らかとなった。

(3)まとめと今後の展望

スピン・ゼーベック効果と異なる新しい原理に基づくスピン流発生のための材料探索を行い、FeおよびCo添加GaAs、及びMn添加InAs/GaSb超格子が有望な材料系であることを理論的に示すことができた。しかし、残念ながら研究期間内に実験的な検証を行うことができなかつたため、この成果を基に、今後、実験的な検証を進めるとともに、その応用を拓くことにつなげていきたい。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計5件)

1. 古川直寛, 新井亮, 加来滋, 吉野淳二, GaMnAs/InGaAs/GaMnAs MTJのトンネルスペクトルによるGaMnAsの電子構造の解明, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年03月27日~2013年03月30日, 神奈川工科大学(神奈川県)
2. 野崎大樹, 堀井達哉, 加来滋, 吉野淳二, GaMnAsの磁気異方性と異方性磁気抵抗の膜厚依存性, 第17回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-17), 2012年12月19~20日, 九州大学(福岡県)

3. 野崎大樹, 堀井達哉, 加来滋, 吉野淳二, GaMnAsの異方性磁気抵抗の膜厚依存性, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012年09月11日~2012年09月14日, 愛媛大学(愛媛大学)

4. 竹内祐太, 加来滋, 吉野淳二, GaMnAsにおけるスピンゼーベック効果の観測, 第59回応用物理関係連合講演会, 2012年3月16~18日, 早稲田大学(東京都)

5. 竹内祐太, 加来滋, 吉野淳二, GaMnAsにおけるスピンゼーベック効果の観測, 第16回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-16), 2011年11月28日, 東京工業大学(東京都)

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉野 淳二 (Yoshino Junji)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90158486