

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600034

研究課題名(和文) 強磁性体ナノワイヤのボトムアップ形成による低消費電力磁気メモリの研究

研究課題名(英文) Study on low-power-consumption magnetic memory devices created by bottom-up formation of ferromagnetic nanowires

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：次世代低消費電力メモリとして期待される3次元レーストラック磁気メモリ素子応用に向け、素子を構成する横型及び縦型ナノワイヤ(NW)を実現する独自のボトムアップ作製技術を提案し、試作したNW構造の磁気物性を明らかにすると共に、電極形成のためのナノデバイスプロセス技術等を開発した。MnAs結晶面の性質から、依然強磁性体単体の縦型NWの実現は困難であるが、横型強磁性体NW、縦型強磁性体/半導体ヘテロ接合NW、横型NWスピバルブ素子等、種々のNW構造を試作した。海外研究協力先との連携の下、外部磁場と形状磁気異方性によるNW内の磁区構造制御や、抵抗値ジャンプに対する磁化の熱的擾乱の寄与等を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have proposed our novel bottom-up formation method to create lateral and vertical nanowires (NW), which are promising for the application to low-power-consumption three-dimensional magnetic racetrack memory devices in next generation. Magnetic properties of various types of the NWs were investigated, and nanodevice fabrication processes were developed. It was still difficult to create vertical ferromagnetic MnAs NWs. However, we successfully fabricated various types of NW structures, e.g., lateral ferromagnetic NWs, vertical MnAs/InAs heterojunction NWs, and lateral NW spin-valve devices. Under the international cooperative research with our German colleague, we succeeded in controlling magnetic domain structures in the NWs by the applied external magnetic fields and magnetic shape anisotropy and understanding the contribution of thermally activated switching in the magnetic domain structures to the observed magnetic random telegraph noise.

研究分野：電子材料工学

 キーワード：強磁性体ナノワイヤ 選択成長 3次元磁気メモリ 強磁性体/半導体複合ナノ構造 ボトムアップ形成
 ナノテクノロジー 有機金属気相成長 スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

磁性の起源である電子や原子核のスピン物性と従来の半導体素子との More Than Moore の融合化技術を目指して、強磁性体/半導体複合材料や希薄磁性半導体等により具現化されつつある半導体スピントロニクス分野では近年、社会要請に応える低消費電力・グリーンナノエレクトロニクス技術として、磁性金属ナノワイヤ (NW) 中の磁壁電流駆動による横型レーストラック磁気メモリ (Racetrack Memory: RM) や、磁性金属ナノドットの磁化方向制御によりトランジスタに拠らない論理演算を可能とした磁気量子セルラオートマタ (MQCA) 等が提案され、従来技術とは一線を画した機能素子実現を目指す研究が盛んに行われている。[例えば S. S. P. Parkin *et al.*, *Science* **320** (2008) 190; A. Imre *et al.*, *Science* **311** (2006) 205] ここではパーマロイ (NiFe 合金) 薄膜を真空蒸着等により堆積後エッチングを行う、従来のトップダウン型微細加工技術によりナノ構造を作製している。従って一般に、エッチング端面の乱れ、結晶性・ヘテロ接合界面状態の劣化等、ナノデバイスを実用化する上で多くの課題が残る。従来技術による研究は、東北大・東京大・東京工業大・IBM・カリフォルニア大等で盛んであり、電界・光により磁性を誘起する新しい物理現象、磁気メモリ、スピン流による熱電変換素子、強磁性体 (MnAs 等) グラニューラ薄膜材料による巨大磁気抵抗

(GMR) 素子、偏光を制御したスピン LED 等、日米欧を中心に世界中で魅力的な研究開発が行われているが、結晶成長手法のみによるボトムアップ型磁性体ナノ構造集積という視点の報告は皆無で、本代表者が先駆けて開発する独自のナノテクノロジーである (図 1)。

2. 研究の目的

以上の背景の下、本研究では、これまで困難であった低消費電力 3 次元 RM 素子の実現に絞り、本代表者が独自に開発した強磁性体ナノクラスタ (NC) のボトムアップ型形成手法を応用した横型および縦型 NW 作製技術の開発と、それを用いたプロトタイプ素子の試作を目的とする。本研究の 3 年間の限られた期間内では、次の具体的な目的に沿って研究を推進した。

- (1) 半導体 {111} 面方位基板上的選択形成による横型および縦型強磁性体 MnAs NW のボトムアップ型形成手法を確立する。
- (2) 強磁性体 NC の多段連結による横型 NW (図 1(i)) と 3 次元素子実現の上で鍵となる垂直自立型 (縦型) NW (図 1(ii)) との複合構造によるプロトタイプ素子を作製し、磁壁電流駆動特性等の基礎物性評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 横型強磁性体 NW のボトムアップ選択形成技術の確立

電子線 (EB) リソグラフィにより開口部パターンを作製した非晶質膜 (SiO_2 または SiON_x) マスク (厚さ ~ 30 nm 前後) 基板上的有機金属気相選択成長 (SA-MOVPE) 法により、まず強磁性体 MnAs NC の多段連結構造による横型 NW を作製する技術を確認する。実験には現有の磁性体/半導体結晶成長用有機金属気相成長 (MOVPE) 装置を用い、基板としてこれまでの知見が豊富な GaAs (111)B および Si (111) 面方位基板を用いる。強磁性体として用いる MnAs は NiAs 型六方晶の結晶構造を有し、磁化容易軸である 3 つの等価な a 軸が 120° の角度を成すため、主に図 1(i)-(a) および (b) の 2 種類の横型素子構成要素を計画している。六角錘台という構造的特徴を活かし、NC 同士の連結による狭窄構造 (図 1(i)-(c)) とそれによる磁壁伝播のピンング制御や、磁気抵抗 (MR) 効果測定と比較試料として、NC 間に設けた空間ギャップを非磁性金属で埋めた構造 (図 1(i)-(d)) 等、種々の横型 NW 構造を作製し基礎物性評価を行う。

(2) 縦型強磁性体 NW のボトムアップ選択形成技術の確立

NiAs 型六方晶 MnAs の選択成長では、c 軸方向 ($\langle 0001 \rangle$) が GaAs 基板表面の法線方向 ($\langle 111 \rangle$ B) と平行に六角錘台形 NC を形成する。ウェハ面内にある a 軸方向、つまり横方向に NC が成長するか、面直の c 軸方向である縦方向に成長するかは、主に Mn と As 原

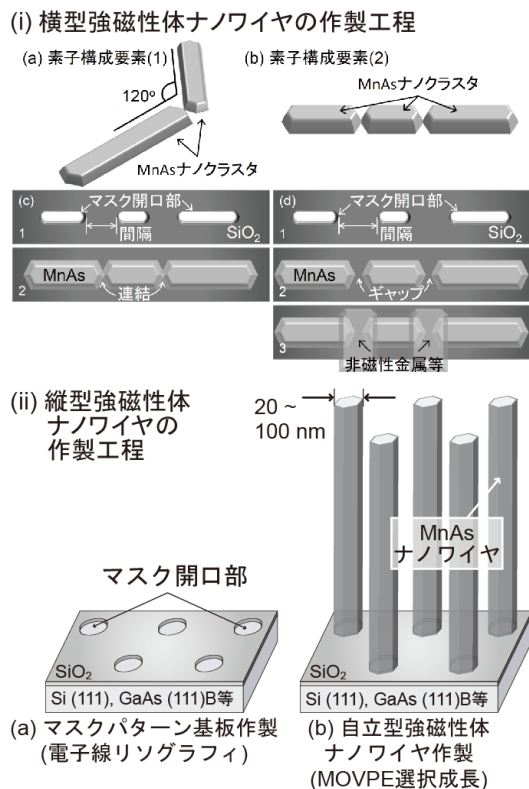


図 1: 3 次元レーストラックメモリに向けた横型および縦型強磁性体ナノワイヤ (NW) のボトムアップ作製

料ガスの供給分圧比 (V/Mn 比) に強く依存するが、従来の結晶成長条件とマスク開口部パターンでは、高さ 200~300 nm 程度の NC しか作製できない。[T. Wakatsuki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C137 (2009)] これは NC 上面に形成される c 面ファセットが安定で、c 軸方向の成長速度が極めて遅いためである。従ってマスク開口部の周期(間隔)を通常(0.6~3.0 μm) よりもさらに小さくし、半ば強制的に、安定な結晶ファセット上の成長核形成を促すことにより、縦方向の成長速度を増加させて縦型 NW を実現する。縦方向 (<0001> 方向) の成長速度を促進するためのマスク開口部パターン設計・リソグラフィ条件・結晶成長条件 (V/Mn 比・成長温度等) の最適化を行い、垂直自立型 (縦型) NW (図 1(ii)) の作製技術確立を目指す。当初計画の通り MnAs NC の c 面成長を促進することがやはり困難な場合、その代替案として、垂直自立型半導体 NW をテンプレートとした強磁性体複合縦型半導体 NW 等も検討する。

(3) NW の構造評価・磁気物性評価とナノデバイスプロセス技術の開発

電子顕微鏡による構造観察、連結部分の結晶性評価、さらに磁気力顕微鏡 (MFM) による磁化特性評価等とのフィードバックにより、多段連結した NC 間の連結度合い (前頁図 1(i)-(c))、隣接する NC 間の距離 (前頁図 1(i)-(d)) 等の構造パラメータをマスク開口部パターンの設計と共に最適化する。

横型/縦型 NW の 2 端子電極形成プロセス、横型/縦型 NW 間の配線設計・形成技術等を確立し、電気的特性評価と合わせて素子構造の最適化を目指す。

4. 研究成果

(1) 主な研究成果

(i) 隣接 MnAs NC 間ギャップを非磁性金属で埋めた横型スピバルブ構造のボトムアップ選択形成と評価

初めに MR 効果測定のため、2 つの形状異方性 MnAs NC (長さ 950 および 600 nm、幅は共に約 160 nm) を近接配置した構造を選択形成し、横型素子用電極形成プロセス技術の確立後、隣接 NC 間の空間ギャップ約 10 nm を非磁性金属 Au で埋めた横型 NW による GMR 素子構造を作製した (図 2(a)挿入図)。MFM 観察の結果、2 つの形状異方性 NC は室温で単磁区を持つことを確認した。さらに海外研究協力先との連携により、外部印加磁場 ± 10 T の交番掃引による MR 効果測定等を行った。外部磁場の印加方向を横型 NW の <-110> 方向と平行 (図 2) および垂直 (<-211> 方向) とした場合の電気抵抗の印加磁場強度依存性を評価した結果、従来のスピバルブ構造と同様、磁場掃引方向に依存した 2 つの MnAs NC 内の磁化方向回転 (スイッチ) に起因する急峻な MR ジャンプ現象を確認した。磁化方向スイッチに伴う MR 値の変化は 1 -

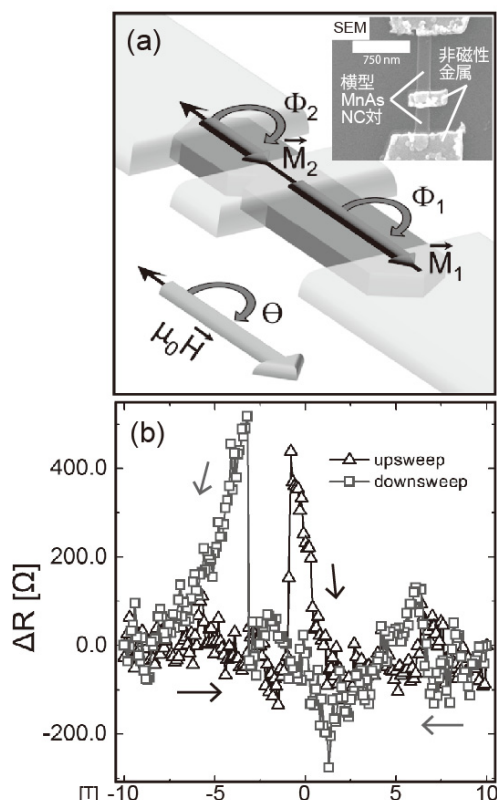


図 2: 隣接 MnAs ナノクラスタ (NC) 間のギャップを非磁性金属で埋めた横型ナノワイヤ (NW) 構造

2%程度と実用上極めて小さいが、2 つの隣接 NC 間の空間ギャップが約 10 nm と比較的大きいこと、また MnAs NC 成長時に生じる Mn 原子の熱拡散により GaAs (111)B 基板表面近傍に形成される p 型伝導層を流れるリーク電流の寄与が比較的大きいこと等が主要因であり、今後素子構造を最適化することで MR 効果の大幅な改善が期待できる。[5. 主な発表論文等・雑誌論文(4)参照]

(ii) 種々の横型 NW のボトムアップ選択形成と評価

プラズマ化学気相堆積法により GaAs (111)B 基板上に SiO₂ 膜を 20 nm 堆積後、EB リソグラフィとドライエッチングにより GaAs 表面を露出させた、長さ 500 nm・幅 100 nm の周期的開口パターンを有するマスク基板を作製し、SA-MOVPE 法による横型 NW 構造の作製を行った。周期的開口部にのみ AlGaAs をバッファ層とした六角錐台型 MnAs NC 列を形成し、隣接する NC 端面の接合により横型 MnAs NW を作製した。MnAs の成長時間が 10、15 分と比較的短い場合、格子不整合系にも関わらず<-110>方向の長さ 5.0 μm (最長)、幅 300 nm の横型 NW を実現し、NC の多段連結による狭窄構造を有する NW 構造を作製した。1000 Gauss の外部磁場を<-110>方向に印加後、磁気力顕微鏡により種々の NW の磁区構造を室温で評価した結果、長さ 1.5 μm の構造では全て単磁区を示す一

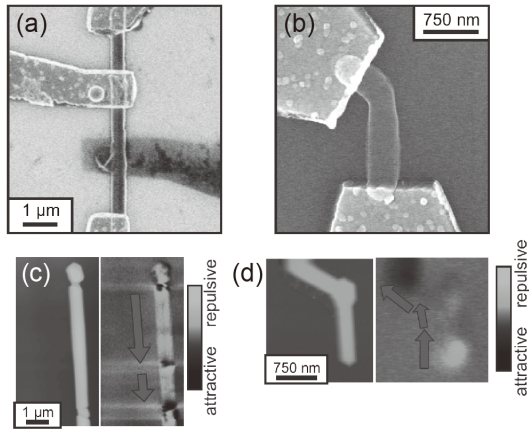


図 3: 2 種類の横型ナノワイヤ (NW) のボトムアップ作製と磁区構造評価

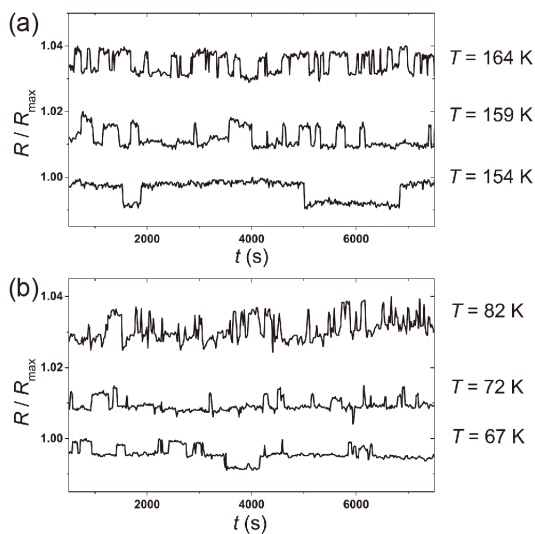


図 4: 横型ナノワイヤ (NW) で観測された磁気ランダムテレグラフノイズ (MRTN) の温度依存性

(a)は図 3(a)、(b)は図 3(b)の構造に対応)

方、長さ $2.0 \mu\text{m}$ 以上の NW では $\langle -110 \rangle$ 方向に多磁区を形成することが分かった。NW の幅が 700 nm 以上の場合、 $\langle -110 \rangle$ 方向と垂直な $\langle -211 \rangle$ 方向に多磁区を形成するが、 2000 Gauss の外部磁場を印加した結果、単磁区に変化した。この結果は、横型 MnAs NW の磁区構造を外部磁場と NW の形状磁気異方性により制御可能であることを示している。[同・雑誌論文(3)参照]

ただし選択形成した横型強磁性体 NW のサイズ均一性は依然として低く、作製条件の最適化が必要である。図 1(i)に示した通り、格子不整合系の MnAs による横型 NW を、周期的開口パターンを持つ SiO_2 マスク GaAs (111)B 基板上に作製する場合、開口パターンは 1 本の線状と共に、隣接する比較的短い線状開口パターンに形成する形状異方性 MnAs ナノ構造の連結も利用するが、開口部間隔・線状パターン周期および MnAs の成長温度の最適化後、MnAs の成長時間を 10、15、20 分

と長くするに従い、隣接する MnAs の連結が促進され、成長時間 20 分の場合、比較的均一性の高い幅 350 nm 、長さ $10 \mu\text{m}$ の横型 NW を作製できた。NW 幅が従来の 300 nm から増加し、横型 NW 上に多結晶を示唆する多数の NC 構造の形成も確認されたが、MFM 観察の結果、印加磁場ゼロの条件下で、 $\langle 0-11 \rangle$ 方向のみならず $\langle -211 \rangle$ 方向にも多磁区が形成されると共に、NW 上の NC は全て単磁区を有することが判明した。

試作した横型 NW (図 3(a), (c): 幅 450 nm 、電極間長さ $3.0 \mu\text{m}$) および 120° 屈曲した構造 (図 3(b), (d)) の電気抵抗の時間依存性評価を行った結果、特定の狭い温度領域で抵抗値の急峻な不規則ジャンプを確認した (図 4)。外部印加磁場を 0 から 10 T に増加すると、 3 T 以上で抵抗値の不規則ジャンプ現象は観測されないため、異種材料接合 (MIS 界面等) に形成される界面準位におけるキャリアの充放電に起因するものではなく、NW 内部の磁区間に形成される微小磁区の熱的擾乱による磁化方向回転 (スイッチ) に起因する熱励起 MR ジャンプと考えられる。[同・雑誌論文(2)参照]

(iii) Si(111)基板上の横型 NW のボトムアップ選択形成と評価

これまでの GaAs (111)B 基板を用いた MnAs NC の選択形成実験から、MnAs 成長中、比較的高い成長温度 ($800 - 850^\circ\text{C}$) に起因して、半絶縁性 GaAs 基板の表面近傍に Mn 原子が熱拡散することで Mn 原子がアクセプタ不純物として取り込まれ p 型 (GaMnAs) 伝導層が形成されるとの知見を得ており、横型素子構造では MnAs NC 間の電流と共に、この p 型層を流れるリーク電流が観測される。[M. T. Elm *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 013701 (2010)] 上記(1)-(i)項の横型素子構造で観測された磁化方向スイッチに伴う 1 - 2% の比較的小さな MR 変化の一因にもなっており、半

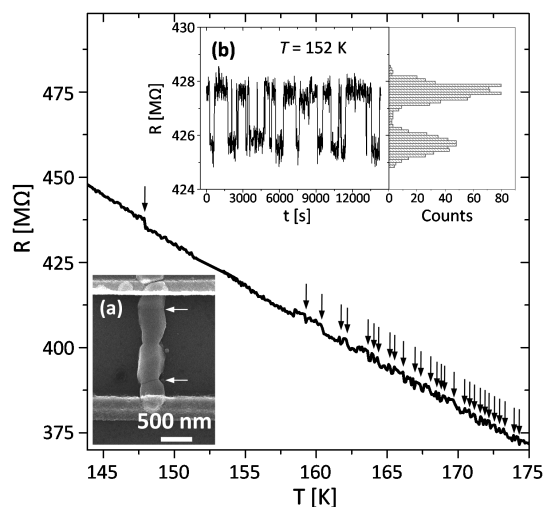


図 5: Si(111)基板上の横型ナノワイヤ (NW) のボトムアップ作製と磁気ランダムテレグラフノイズ (MRTN)

絶縁性半導体基板と MnAs NC 間の電氣的絶縁を目的として、n 型 Si (111) 基板上に堆積した非晶質 Al_2O_3 絶縁膜の熱処理による結晶化と、それを基板として用いた MnAs NC 選択形成技術の開発を行った。非晶質 Al_2O_3 絶縁膜に水素雰囲気中で 975°C 、10 分間の熱処理を施すことで $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の多結晶膜が形成される。さらに透過型電子顕微鏡による格子像観察の結果、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\langle 111 \rangle$ 方向は Si 基板の $\langle 111 \rangle$ 方向と平行であることが判明した。結晶化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (111) 基板上に AlGaAs バッファ層を有する形状異方性 MnAs NC の多段連結構造を選択形成後、2 端子電極を形成し電気抵抗の温度依存性を測定した結果、やはり $145 - 175\text{ K}$ の狭温度領域で抵抗値の急峻な不規則ジャンプを確認した (図 5)。電気抵抗測定を行った構造と同程度の NC 連結構造の MFM 観察結果等から、構成する NC は単磁区もしくは 2 つの磁区を有することが判明しており、ここで観測された抵抗値の不規則ジ

ャンプ現象も上記(1)-(ii)項と同様の熱励起 MR ジャンプによるものと考えられる。[同・雑誌論文(1)参照]

(iv) 縦型 InAs NW をテンプレートとした強磁性体複合縦型 NW のボトムアップ選択形成と評価

縦型 NW の作製では、依然として MnAs の c 面 ($\langle 0001 \rangle$ 方向) の成長速度が著しく遅く MnAs 単体での縦型 NW 作製は困難だが、半導体 InAs NW との異種材料接合により、縦型 MnAs/InAs ヘテロ接合 NW の作製に成功した。[図 6(a)-(c): 本 NW 構造の作製については R. Kodaira *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. in press* (2016) の掲載が決定] 1 本の MnAs/InAs NW および比較用の InAs NW の物性評価に向け電極形成を行った後 (図 6(d))、海外研究協力先と連携して MR 効果測定を行った。MnAs NC を含まない InAs NW テンプレート構造においては、 60 K 以下の低温度域で複雑な磁気輸送特性を観測しており、現時点では、弱アンダーソン局在に起因する負の MR 効果、普遍的伝導度ゆらぎ (UCF) に伴う MR 振動等によるものと考えている。また MnAs/InAs NW について、測定に用いた構造では電極間に 2 つの MnAs NC を持つが (図 6(d))、電気抵抗の温度依存性評価の結果、 10 K 程度の低温度域において、2 つの MnAs NC の磁化方向スイッチ (平行/反平行) に伴うと考えられる急峻な抵抗値ジャンプ現象を確認している。さらに MR 効果測定では、 20 K 以下の低温度域で負の線形 MR 効果を観測している (図 7)。他機関による先行研究の結果等から、外部印加磁場により揃った磁気ポーラロンによる効果とも考えられるが、上述したいずれの物理現象も今後の詳細な分析が必要である。

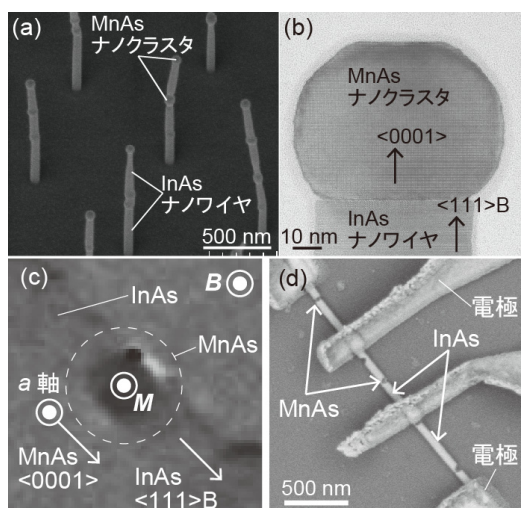


図 6: 縦型 InAs ナノワイヤ (NW) をテンプレートとした強磁性体複合縦型 NW のボトムアップ作製と磁気物性評価

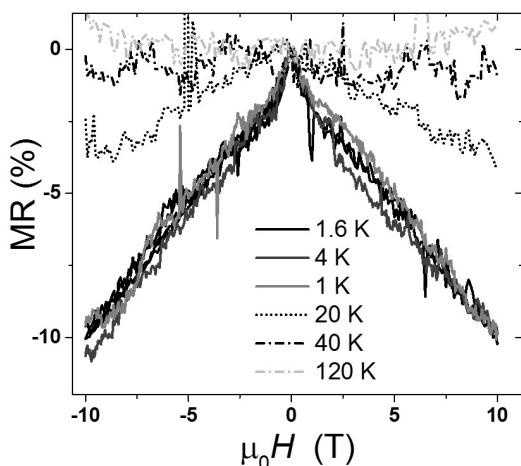


図 7: 縦型 MnAs/InAs ヘテロ接合ナノワイヤ (NW) の磁気抵抗効果

(2) まとめ

本研究期間内で、NW サンプル作製に用いる MOVPE 装置の不具合等の問題が生じたが、特異な MR 効果を示す種々の新奇強磁性体 NW 構造を作製し、海外研究協力先との効果的な連携により、これまで得られなかった興味深い磁気輸送特性等に関する知見が得られた。電気的特性等で観測された現象の一部について結論付けるためには、今後さらに詳細な分析が必要である。また、強磁性体 MnAs 単体の縦型 NW の実現に依然課題が残るが、当初計画した縦型強磁性体 NW の作製が困難な場合においても、例えば実現した横型強磁性体 NW と垂直自立型半導体 NW をチャンネルとする縦型トランジスタ (FET) の複合による 3 次元素子構造等の代替案を検討することで、今後の 3 次元 RM 素子作製と特性評価が可能と考えている。

なお本代表者と海外研究協力者の共著解説論文において、技術動向と本研究で応用した選択形成技術の独自性について紹介したので参照されたい。[同・雑誌論文(5)参照]

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- (1) S. Sakita, S. Hara, M. T. Elm, P. J. Klar: “Selective-Area Growth and Magnetic Characterization of MnAs / AlGaAs Nanoclusters on Insulating Al₂O₃ Layers Crystallized on Si (111) Substrates”, Appl. Phys. Lett., Vol. 108, No. 4, pp. 043108-1 – 043108-5 (2016) 査読有
DOI: 10.1063/1.4941082
- (2) M. Fischer, M. T. Elm, H. Kato, S. Sakita, S. Hara, P. J. Klar: “Analysis of Magnetic Random Telegraph Noise in Individual Arrangements of A Small Number of Coupled MnAs Nanoclusters”, Phys. Rev. B, Vol. 92, No. 16, pp. 165306-1 – 165306-7 (2015) 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.165306
- (3) H. Kato, S. Sakita, S. Hara: “Selective-Area Growth and Magnetic Characterization of Lateral MnAs Nanowires”, J. Cryst. Growth, Vol. 414, pp. 151-155 (2015) 査読有
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.09.020
- (4) M. Fischer, M. T. Elm, S. Sakita, S. Hara, P. J. Klar: “Magnetoresistance Effects and Spin-Valve Like Behavior of An Arrangement of Two MnAs Nanoclusters”, Appl. Phys. Lett., Vol. 106, No. 3, pp. 032401-1 – 032401-5 (2015) 査読有
DOI: 10.1063/1.4906036
- (5) M. T. Elm and S. Hara: “Transport Properties of Hybrids with Ferromagnetic MnAs Nanoclusters and Their Potential for New Magnetoelectronic Devices”, (**Review Paper**) Adv. Mater., Vol. 26, No. 48, pp. 8079-8095 (2014) 査読有
DOI: 10.1002/adma.201403136

[学会発表] (計39件)

国際会議 2 2 件 (内、招待講演 5 件)

国内会議 1 7 件 (内、招待講演 1 件)

- (1) S. Hara: “Axial Heterojunctions in Free-Standing Ferromagnetic MnAs / Semiconducting InAs Nanowires”, (**Invited Lecture**) the 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / the 9th International Conference on Plasma-Nano Technology and Science (ISPlasma 2016 / IC-PLANTS 2016), Nagoya, Japan, March 6-10, 2016, 08aD06I.
- (2) K. Kabamoto, R. Kodaira, S. Sakita, S. Hara: “Backscattered Electron and Magnetic Force Microscopy Analyses of MnAs / InAs Heterojunction Nanowires”, the 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama, Japan, November 10-13, 2015, 12C-6-5.
- (3) H. Kato, S. Sakita, S. Hara: “Magnetic

Characterization of Lateral MnAs Nanowires Selectively Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy”, the 17th International Conference on Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XVII), Lausanne, Switzerland, July 13-18, 2014, Wed-Poster-2-47.

- (4) M. Fischer, S. Sakita, H. Kato, M. T. Elm, S. Hara, P. J. Klar: “Magnetotransport Measurements on Individual MnAs Nanoclusters and Nanocluster Arrangements”, the 2013 Material Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA, December 1-6, 2013, U5.05.

[図書] (計0件)

[産業財産権] (計0件)

[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

該当無し

(3)連携研究者

該当無し

(4)海外研究協力者

クラー 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)・物理化学研究所・博士研究員

研究者番号：該当無し