

平成21年 6月 2日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360021
 研究課題名（和文） BEEM/STMによる磁性体/半導体ナノ構造におけるスピン依存現象の観測と制御
 研究課題名（英文） Observation and control of spin dependent transport phenomena in magnetic/non-magnetic semiconductor nanostructures by using BEEM/STM techniques
 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：

磁性体/半導体のナノ構造の性能改善を目指して、BEEM/STM技術を用いてそのスピン依存トンネル現象を観測から界面のスピン状態に関する知見を得ること、さらに新しいハーフメタル型磁性体を用いたナノ構造の構築を目指して研究を行った。その結果、特にGaAs(001)c(4x4)構造が、2種の構造を有するとの認識に立ち、ハーフメタル型の電子構造を有するという理論予測のあるため新しい磁性材料として期待が持たれているzb型MnAsおよびCrAsのGaAs(001)表面上への成長の初期過程を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2007年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：スピントロニクス，スピン依存トンネル現象，STM/STS，ハーフメタル

1. 研究開始当初の背景

巨大磁気抵抗(GMR)効果の発見や半導体スピントランジスタの提案が契機となり、スピンの自由度を利用する新しいエレクトロニクス(スピントロニクス)に対する期待が高まっていた。特に、磁気トンネル接合(MTJ)を用いた磁気センサやMRAM(磁気抵抗効果を利用するRAM)の実用化がなされ、さらにMTJの最も重要な性能となる磁気抵抗比が、単結晶MgO絶縁層の採用により、飛躍的な向上が実現された、一方、高効率な偏極スピン電子の注入という観点で

ハーフメタルの電子構造を有する物質群の開発に注目が集まりつつあり、特に半導体への偏極スピン電子の注入の観点から、第1原理計算に基づく閃亜鉛鉱型(zb)構造を有するハーフメタルの電子構造を有する新物質の提案がなされ、その実現に向けての研究が進められたが、十分な成功に結びついていなかった。

このような状況の下で、磁性体と絶縁体・半導体界面のスピン状態の原子レベルの評価と制御が、注目されつつあった。

2. 研究の目的

本研究では、BEEM/STM 観測技術を活用して半導体/磁性体ヘテロ接合系のスピン依存伝導を支配する要因を明らかにすることを最終的な目標として、スピン偏極 BEEM/BEES 観測技術の向上を図り、BEEM/BEES 観測技術を利用してスピン依存トンネル現象における界面の役割を明らかにすると共に、それらの機能を促進するための界面の制御を実現することを目的とした。具体的には、半導体/ハーフメタル界面を主たる研究対象として、GaMnAs, MnAs, およびホイスラー型構造を有するハーフメタル物質を取り上げ、まず、それらと半導体から構成される TMR 構造等の形成を検討し、それらの BEEM/STM 関連技術を用いて電子構造のスピン依存トンネル現象における界面の影響を調べ、最終的にその制御法を明らかにすることを目標とした。

3. 研究の方法

(1)BEEM/BEES 測定系の性能向上

既設の STM/BEEM 測定系のプリアンプを初めとするエレクトロニクス改良により、S/N 比の向上を実現する。

(2)TMR 構造の BEEM/BEES 測定

GaMnAs を磁性層とする磁気トンネル接合 (MTJ) の STM/STS 測定、および BEEM/BEES 測定を通して、GaMnAs の微視的な電子構造、および磁性/非磁性界面の電子状態を明らかにすると共に、ミクロなトンネル磁気抵抗 (TMR) 特性とマクロの TMR 特性の違いの起源を明らかにして TMR 特性改善のための指針を得る。

(3)新しいハーフメタル型電極の開発とそれを用いた MTJ の TMR 特性の改善

第一原理電子状態計算からハーフメタル型電子構造を有するという予測のある zb 型構造を有する MnAs, および CrAs の形成を目指して、GaAs 基盤表面の表面状態制御と各種の結晶方位の基盤上への MnAs, と CrAs の成長の成長初期過程の STM 観測を行う。さらに、各種のハーフメタルの電子構造を有する物質の GaAs 基盤上への成長を試み、その界面状態を STM/BEEM を用いて評価する。

4. 研究成果

(1)BEEM 測定系の改良

現有の BEEM/BEES 測定系のプリアンプ、電源、アースラインの再検討・改善により、およそ 1 桁の S/N 比の向上を実現した。

(2)GaAs(001) c(4x4) α 表面上の MnAs および Mn の成長初期過程の解明

zb 型構造をもつ MnAs や CrAs が、ハーフメタル型のバンド構造を有するという理論予測がなされ、この予測に基づき結晶成長の試みが行われたが、zb 型構造を有する薄膜が成長の報告は、これまで成功されておらず、増して構造や詳細な物性については、ほとんど理解が進んでいない。本研究では、GaAs(001) c(4x4)構造が、最表層が、Ga-As のヘテロダイマーで構成される c(4x4) α 構造と最表層が、As-As ホモダイマーで構成される c(4x4) β 構造の 2 種類の構造が存在するという認識に基づき c(4x4) α 単一構造を有する表面を作製して、その表面上への MnAs の成長初期過程を高速反射電子線回折 (RHEED) と STM を用いて調べた。

これまでの我々の予備研究において、GaAs(001)表面の再構成が 2x4 構造から c(4x4)に変化する 500°C直下の温度で、1 時間程度の熱処理を行うとテラス幅の広い c(4x4) α 単一構造が得られ、この表面を c(4x4) β 構造が安定となる 400°C以下に降温しても c(4x4) β 構造への変化は極めて遅く 1 時間以上にわたり c(4x4) α 構造が維持されるという結果が得られている。そこで、この知見に基づき、MnAs の成長温度である 200~300°Cの温度領域で准安定な c(4x4) α 構造を用意して、その表面上への As 雰囲気下での Mn の堆積を試みた。

その結果、MnAs の被覆率 1 層以下の極めて成長の初期に於いて、供給した Mn 量から予測される被覆率より大幅に被覆率が增大する被覆率異常が起こることを見いだした。この被覆率の異常に、c(4x4) α 再構成表面の非対称な Ga-As ヘテロダイマー構造から c(4x4) β 構造の対称な As-As ホモダイマーへの変化を伴うことから、Ga-As ヘテロダイマーが、As-As ホモダイマーへの構造変化において余分となり放出される 3/8 層分の Ga が成長に寄与することに起因することを明らかにした。また、この過程において同時に c(4x4)構造では、表面の 1/4 の割合で存在する欠損ダイマーが、Mn 被覆量の増大と共に減少し、MnAs の被覆率約 0.5 分子層で表面第一層がほぼ全面が覆われると同時に欠損ダイマーが消失し、この第 1 層上には MnAs は、NiAs 型として成長することを見いだした。さらに、これらの現象が、エレクトロンカウンティングモデルの観点から理解できること、即ち、欠損ダイマー数の減少は、Ga より価電子数が 1 個少ない Mn の割合が増大すると、エレクトロンカウンティングモデルを満たすために形成されていた欠損ダイマー数が減少しなければならないことにより、さらに第 2 層における zb 構造から NiAs 構造への移行は、Mn 数の更なる増大により、zb 構造とエレクトロンカウンティングモデルを両立する構造の実現が不可能となるこ

とから理解できることを示した。

MnAs 成長時の起こるこの $c(4 \times 4)\alpha$ 構造から $c(4 \times 4)\beta$ 構造への急速な構造変化は、Mn 吸着が、触媒的な作用を果たすことにより変化を促進する働きをもつためと考えられる。そこで、Mn 吸着の作用を明らかにするため、 $c(4 \times 4)\alpha$ 表面上の Mn の初期成長表面の観測を行った。その結果、MnAs の成長の極めて初期に観測される α 構造から β 構造への急速な変化は観測されず、被覆率は、Mn 堆積量を直接反映するものとなっており、被覆率異常は観測されなかった。即ち、Mn の表面吸着が Ga のさらに、Mn 単独の成長であるにもかかわらず、一見奇妙であるが、成長は、zb 分子層に相当する約 0.28 nm のステップの 2 次元的な成長を示すことを見いだした。さらに、Mn 0.5 ML 堆積時から、ダイマーで構成される閃亜鉛鉱様の表面状態から、平坦な金属的な表面状態に移行することを見いだした。この Mn の 0.5 層程度の堆積時に見られる zb 様構造から金属的な構造への変化は、従来報告されている GaAs(001) $c(4 \times 4)$ 表面上の NiAs 型 MnAs の成長に於いて、成長に先立つ 1 原子層程度の Mn の堆積が、MnAs の結晶方位に影響を与えるテンプレート効果や GaAs への Mn の原子層ドーピングの Mn 蒸着量の最適値と密接な関係があると考えられる。

(3) 硫黄終端 GaAs(001) 表面上の MnAs の成長初期過程の観測

GaAs(001) 表面を硫化アンモニウム溶液中で終端した表面上の MnAs を成長すると zb 構造を有する MnAs ドットが形成されるという報告の真偽を検討するため、まず、室温の硫化アンモニウム溶液中に 1 時間保持した表面上への MnAs の成長を試みた。しかし、硫化アンモニウム溶液中で処理した GaAs(001) 表面上には、STM 観測により 1 nm 程度の大きな凹凸が存在することが明らかとなった。また、この表面上の MnAs の成長では、RHEED 観測により成長の極めて初期から NiAs 型 MnAs の微小結晶の生成を示す 3 次元的なスポットを示すことから従来の報告の状況が再現できないことが明らかとなった。そこで、STM レベルの硫黄終端 GaAs 表面を実現するために、通常の GaAs の成長温度に於いて GaAs のバッファ層を堆積して、原子レベルの表面平坦性を実現した後、室温で硫黄蒸気中に保持することにより硫黄終端化した表面を作製した。その結果、硫黄蒸気処理による硫黄終端 GaAs(001) 表面は、RHEED 観測により明瞭な (2×6) 再構成を示すことを、さらに STM 観測により原子レベルで平坦な硫黄終端化表面が得られていることを確認した。次いで、このようにして得た硫黄蒸気処理による硫黄終端化

GaAs(001) 表面上への MnAs の成長を試みたところ、RHEED 観測では、MnAs の被覆率 2 分子層の領域まで zb 型構造を示唆する 3 次元のスポットのパターンのみが観測されること、さらに、この領域では、STM では、ドットの形成が確認されるとともに、下地に大きな変化が見られないという結果から、被覆率が、2 分子層以下の領域では、zb 型構造を有する MnAs ドットの形成の可能性が示唆された。しかし、ドット上の STS 観測では、ハーフメタルの電子構造の実現を示唆するメタリックな STS 信号は得られなかった。

(4) GaAs $c(4 \times 4)$ 表面上の CrAs の初期成長表面の観測

GaAs(001) $c(4 \times 4)$ 表面上の CrAs の成長に関しては、これまで、膜厚が薄い領域では zb 構造の成長層が形成できるという報告と成長初期から MnP 型の構造で成長が起これるとする一見矛盾する 2 つの報告がなされている。そこで、GaAs(001) $c(4 \times 4)$ 表面が 2 種の構造を有する点に注目し、 $c(4 \times 4)\alpha$ 表面上の CrAs の初期成長表面を RHEED と STM を用いて調べた。その結果、MnAs 成長の場合には、 $c(4 \times 4)\alpha$ 構造から $c(4 \times 4)\beta$ 構造への構造変化に伴う被覆異常は観測されるが、第一層の成長は、2 次元的な成長様式を示すのに対して、CrAs の成長では、成長核の間隔が極めて近く、第 1 層の成長が完了する前に 2 層の成長が始まる 3 次元的な成長を示すこと、さらに、第 2 層以上では、c 軸が面内に平行で、基盤の GaAs の $[1-10]$ 方向を向いた MnP 型 CrAs が形成されることを見いだした。これらの結果は、少なくとも $c(4 \times 4)\alpha$ 表面上では、zb 型 CrAs 薄膜の堆積は困難であることを示唆している。

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 4 件)

① D. Komamiya, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Initial growth mechanism of Mn and MnAs on GaAs $c(4 \times 4)$ reconstructed surfaces, *Journal of Crystal Growth*, 311, 2135-2138 (2009), 査読有

② J. Okabayashi, Y. Ueno, and J. Yoshino, Size control of nanoscaled MnAs dots fabricates on sulfur-passivated GaAs(001), *Physica status solidi C*, 2008, 査読有

③ T. Arai, M. Suzuki, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Initial growth of MnAs on GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ reconstructed surface, *Physica E*, 40, 332-334 (2007). 査読有

④ T. Arai, M. Suzuki, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Structure transition between two

GaAs(001)-c(4x4) surface reconstruction in As₄ flux, J. Crystal Growth, 301-302, 22-25 (2007), 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

① D. Komamiya, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Mn deposition on GaAs(001)-c(4x4) α reconstructed surfaces, A scanning-tunneling-microscopy study, 15th International conference on molecular beam epitaxy, 2008.8.5, Vancouver, Canada.

② D. Komamiya T. Arai, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Initial growth mechanism of Mn and MnAs on GaAs c(4 × 4) reconstructed surfaces, 27th Electronic Materials Symposium, 2008.7.11, Izu, Shizuoka.

③ 植野友理子, 荒井俊昭, 岡林潤, 吉野淳二, 硫黄蒸気処理による硫黄終端 GaAs(001)面上に形成した MnAs ナノドットの STM/STS, 応用物理学会第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008.3.28, 日大船橋.

④ 駒宮大介, 植野友理子, 岡林潤, 吉野淳二 GaAs(001)c(4x4) α 再構成表面への Mn 吸着過程, 応用物理学会第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008.3.28, 日大船橋.

⑤ J. Okabayashi, T. Arai, Y. Ueno, and J. Yoshino, Morphology and local electronic properties in nanoscaled MnAs dots on sulfur-passivated GaAs (001), 第 12 回「半導体スピン工学の基礎と応用」研究会, 2007.12.20, 大阪.

⑥ J. Okabayashi, Y. Ueno, and J. Yoshino, Surface Phase Transition Triggered by MnAs Deposition on GaAs(001) c(4x4), The 34th International conference on Compound Semiconductors, 2007.10.15, Kyoto.

⑦ 植野友理子, 岡林潤, 吉野淳二, GaAs(001)面上に形成した MnAs ナノドットの STM/STS 観測, 応用物理学会第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007.9.8, 北海道工業大学.

⑧ Y. Ueno, T. Arai, J. Okabayashi and J. Yoshino, Shape control in nanoscaled MnAs dots on sulfur-passivated GaAs (001), 26th Electronic Materials Symposium, 2007.7.5, Shiga.

⑨ 荒井俊昭, 岡林潤, 植野友理子, 吉野淳二, GaAs (001)上への MnAs の界面形成過程の観察, 日本物理学会春季大会, 2007.3.18, 鹿児島大学.

⑩ T. Arai, Y. Ueno, M. Suzuki, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Anomalous behavior in MnAs initial growth on GaAs (001)-c(4x4) reconstructed surface, Second

International Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics, 2007.1.24, Tokyo.

⑪ T. Arai, M. Suzuki, Y. Ueno, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Structure transition between two GaAs(001)-c(4x4) surface reconstructions in As₄ flux, The 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2006. 9.3, Tokyo.

⑫ T. Arai, M. Suzuki, Y. Ueno, J. Okabayashi, and J. Yoshino, Initial growth of MnAs on GaAs(001)-c(4x4) reconstructed surfaces, The 14th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, 2006.9.3, Tokyo.

⑬ T. Arai, Y. Ueno, M. Suzuki, J. Okabayashi and J. Yoshino, Initial-growth observation of MnAs on GaAs (001) and (111)B surface, 25th Electronic Materials Symposium, 2006.7.5, 伊豆長岡.

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：9 0 1 5 8 4 8 6

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし