

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560331

研究課題名（和文） 強磁性半導体をベースとしたスピントラップ型磁気トンネルデバイスの研究

研究課題名（英文） Study on spin-filter magnetic tunnel junction devices based on ferromagnetic semiconductor

研究代表者

浅田 裕法 (ASADA HIRONORI)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：70201887

研究成果の概要（和文）：p型伝導を示す強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ と強磁性EuS障壁からなるスピントラップ型磁気トンネル接合(SF-MTJ)の成長と特性評価を行った。その結果、分子線エピタキシー法による $\text{BaF}_2(111)$ 基板上へのフルエピタキシャルSF-MTJ ($\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{EuS}/\text{GeTe}$ および $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{GeTe}/\text{EuS}/\text{GeTe}$)の成長に成功するとともに、MR比は小さいもののホールによるスピントラップ効果を確認した。また、成長方向を変える目的から $\text{InP}(001)$ 基板上へのエピタキシャル積層膜を得た。

研究成果の概要（英文）：We have grown a spin-filter type magnetic tunnel junction (SF-MTJ) combining the ferromagnetic semiconductor EuS barrier with the p-type ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and evaluated spin-filtering effect. Fully epitaxial SF-MTJs ($\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{EuS}/\text{GeTe}$ and $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{GeTe}/\text{EuS}/\text{GeTe}$) were successfully grown on $\text{BaF}_2(111)$ substrates by molecular beam epitaxy and the spin-filtering effect by hole is observed, though the MR ration was small. In order to change the growth direction, that is transport direction, epitaxial multilayers on $\text{InP}(001)$ substrates were obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2010年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 2011年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

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：スピントラップ、強磁性半導体、強磁性トンネル接合、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

キャリアのもつ電荷機能とスピン機能を利用した材料・デバイスの研究が盛んに行われている。特に、キャリア誘起による強磁性半導体は局在スピンとキャリアスピンの

相互作用により電界や光による磁気特性制御や巨大磁気光学効果、低電流密度でのスピントルク磁化反転など次世代スピントロニクス材料として期待されている。スピントロニクス材料の一つである磁気トンネル接合

(MTJ)素子は強磁性金属と絶縁層(Al_2O_3 や MgO)を用いて構成されている。この絶縁層を強磁性絶縁体で置き換えると、絶縁層のスピン分裂によりアップスピンとダウンスピンに対する障壁の高さが異なることから、両者のトンネル確率に差が生じる。このような効果はスピンフィルタ(SF)効果と呼ばれ、高バイアス時にMR比が増大することなどが報告され、高効率スピン注入源として注目され始めていた。SF-MTJにおいて高い磁気抵抗(MR)比を得るには大きなスピン分裂をもつ強磁性絶縁層を用いることで実現される。このような絶縁材料としてキュリー温度は17 Kと低温ではあるもののEuSがある。このEuSと金属磁性体からなるSF-MTJについては幾つかの報告がなされていたが、フルエピタキシャル成長した素子における報告例はなかった。一方、強磁性半導体をベースとしたMTJにおいてはこれまで培われた半導体成長技術により、きれいな界面をもつMTJの作製が期待されるとともに半導体デバイスとの整合性が高いという利点がある。これまでに我々はEuSと極めて近い格子定数を持つGeTeベース強磁性半導体の研究を行っており、高い遷移金属固溶性を持つことやキャリア濃度の広範囲な制御が可能であることを示すとともに、エピタキシャル薄膜のMBE成長に成功していた。しかしながら、強磁性半導体を用いたSF-MTJの報告例はなく、MTJの実験的報告についても極めて少ないのが現状であった。

2. 研究の目的

GeTeベース強磁性半導体はEuSと同じ結晶構造を持ち、格子定数も極めて近いことからフルエピタキシャル成長したSF-MTJの作製が期待される。本課題では、EuSを障壁層とし、GeTeベース強磁性半導体を電極層としたフルエピタキシャルSF-MTJを作製し、MR効果について研究することを目的とする。MTJ素子においては、磁化の反平行状態の実現が不可欠であり、そのためには2つの磁性層の保磁力差や磁性層間の交換力の低減が重要である。そこで、まず、各層の成長条件について、特に磁気特性の成長条件依存性について検討する。次に、様々な積層構造(EuS絶縁層厚や強磁性半導体層の物性パラメータなど)を作製し、磁気特性およびMR特性を調べる。また、 BaF_2 基板は(111)面への成長であることや劈開性や潮解性があり加工が難しいことから、(001)面を持つ新たな基板へのエピタキシャル薄膜の成長について検討するとともに、(001)方向へのSF-MTJ素子を作製し、MR特性について調べる。

3. 研究の方法

薄膜成長にはMBEを用いた。特に、今回、

絶縁障壁層であるEuSは数nmオーダーの極薄膜を成長する必要があることから、低レートで安定な成膜が得られるKセルで構成されたMBEを用いた。また、新たな基板として $\text{InP}(001)$ および $\text{GaAs}(001)$ について検討を行った。これには、Kセルおよび電子ビーム蒸着を有するMBEにより $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 単層の作製条件について検討した後、前述のMBEによりEuSの成長およびSF-EuSの成長を行った。素子は、フォトリソグラフィおよびドライエッチングにより作製した。また、上下電極を電気的に分離するための絶縁層には SiO_2 スパッタ膜を用いた。

評価としては、結晶性および表面状態の評価にはXRD、AFMおよびSEMを、組成分析にはEPMAを用いた。磁気特性はSQUID磁力計により評価した。電気的および磁気輸送特性は電磁石と冷凍機から構成された装置を用いてホール測定および磁気抵抗測定を行うことで評価した。

4. 研究成果

(1) $\text{BaF}_2(111)$ 基板におけるSF-MTJの成長とMR特性

BaF_2 基板をMBEチャンバーに挿入後、 500°C 、10分のサーマルクリーニングを行った。その後、バッファ層(下部電極を兼用)として $\text{GeTe}(400\text{ nm})$ を 250°C で成長させた後、機能部である $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(100\text{ nm}, x=0.15)/\text{EuS}(1\sim 20\text{ nm})/\text{GeTe}(20\text{ nm})$ を成長させた。成長温度はそれぞれ 250 、 200 および 150°C である。今回は拡散を抑制する目的から上層ほど成長温度を低くした。図1に各層成長後のRHEED像を示す。それぞれ(a) GeTe バッファ層、(b) $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、(c)EuS、および、(d) GeTe である。EuS成長後は、ストリークパターンが弱くなっているが NaCl 構造を反映している。EuSの膜厚が3 nm以上になるとRHEED像は3次元的成長を示すスポットへと変わった。また、上部

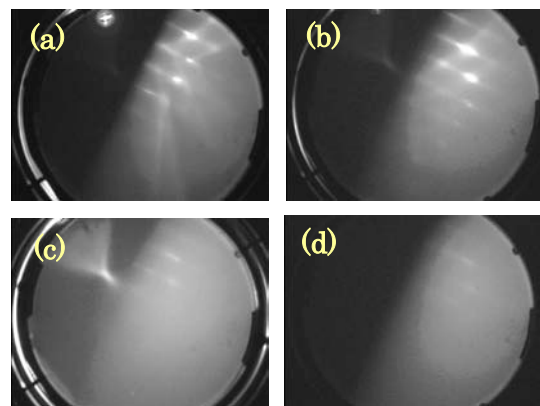


図1 (a) GeTe バッファ層、(b) $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、(c)EuS、及び、(d) GeTe 成長後のRHEEDパターン。

GeTe 成長後は基板温度が低いため弱いストリークパターンとなった。しかしながら、今回、フルエピタキシャル SF-MTJ の成長に成功した。次に素子化を行い、電気伝導および磁気輸送特性評価を行った。図 2 に EuS の厚さが 2 nm の場合の電流-電圧特性を示す。トンネル電流の特徴である非線形な I-V 曲線を描いている。そこで Simmons' の式を用いて、障壁の高さと幅を見積もった。図中の実線は障壁高さ 1.43 eV、障壁幅 2.1 nm としたときの計算結果である。これまでの報告による GeTe および EuS のバンドギャップと電子親和力から見積もられる障壁高さは、バンド分裂を考慮しない場合で $1.0 \sim 1.3 \pm 0.3$ eV であり、それと比べると少し高い値となった。図 3 に磁気輸送特性の測定結果を示す。それぞれ磁場を (a) 膜面直および (b) 膜面内方向に印加した場合であり、測定温度は 11 K である。MR 比は磁場が 6 kOe のときの抵抗を基準として計算した。図からわかるように、両者とも凸形状をしている。磁気抵抗比は 4.2% と小さいものの、磁場を膜面直方向に印加し

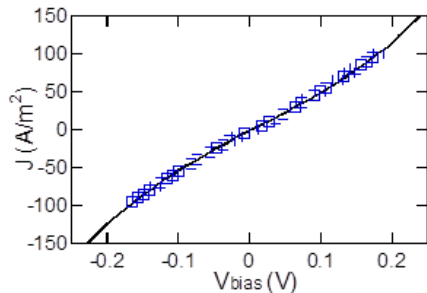


図 2 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{EuS}(2 \text{ nm})/\text{GeTe}$ SF-MTJ 素子の I-V 特性。実線は Simmons' の式を用いたフィッティングの結果。

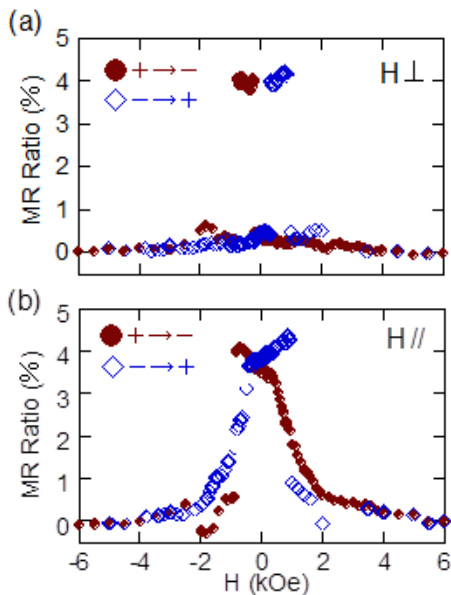


図 3 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{EuS}(2 \text{ nm})/\text{GeTe}$ SF-MTJ 素子の MR 特性(測定温度: 11 K)。それぞれ磁場を (a) 膜面直、および、(b) 膜面内に印加。

た場合、磁場の増減に対して急峻な抵抗変化を示している。このように”ホール”によるスピンフィルタ効果を初めて得ることができた。また、今回の素子においては図 4 に示すように EuS 単層膜のキュリー温度より高い温度 (30 K) においても MR 効果を観測した。これは、Co/EuS 積層膜において観察されている”magnetic proximity effect”によるものと考えられる。また、価電子帯のスピン分裂の大きさを見積もるため赤井准教授の協力により EuS のバンド計算を行った。図 5 にその結果を示す。伝導体に比べるとわずかに小さいものの、価電子帯においても大きなバンド分裂を持つことがわかった。以上のことから、MR 比が低い原因として EuS と $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の磁化の反平行状態がきちんできていないことが挙げられる。

そこで、EuS と $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 間に非磁性である GeTe (4 nm) を挟んだ $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{GeTe}/\text{EuS}(2 \text{ nm})/\text{GeTe}$ の作製を行った。成長温度は GeTe バッファー層: 200 °C、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{GeTe}/\text{EuS}$: 150 °C、GeTe: 100 °C である。このため、今回は上層の GeTe 成長後にはストリークパターンは消失した。図 6 に抵抗値の温度依存性を示す。スピンフィルタ層である EuS のキュリー温度を越えたところで最も抵抗値が高くなり、その後減少するところで最も抵抗値が高くなり、

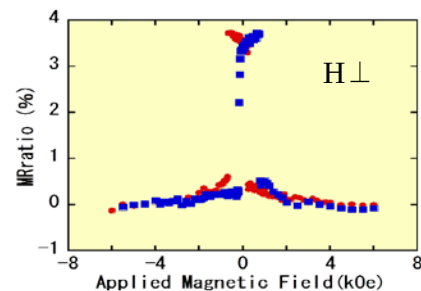


図 4 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}/\text{EuS}(2 \text{ nm})/\text{GeTe}$ SF-MTJ 素子の MR 特性(測定温度: 11 K)。磁場は膜面直方向に印加。

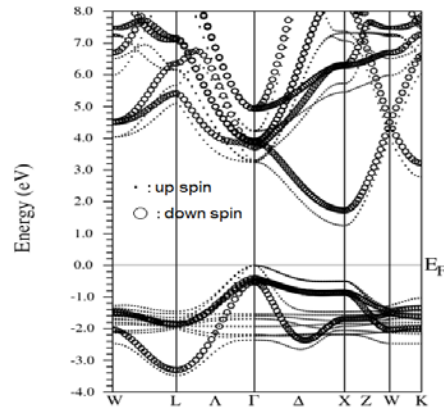


図 5 EuS のバンド計算結果。

その後減少する傾向が得られていることがわかる。これはスピン分裂の消失による抵抗値の増大とその後の熱励起によるトンネル電流の増大で説明できることから、トンネル障壁がきちんと形成されていること、および、若干の上昇はみられるもののEuSのキュリー温度がほぼ単層膜の場合に近いことが確認できた。図7にMR比の温度依存性を示す。挿入図は測定温度7 KにおけるMRの磁場依存性である。温度依存性からはEuSのキュリー温度付近でスピンフィルタによるMRが消失していることがわかる。また、SQUIDにより測定したM-H曲線は、MR曲線同様、零磁場付近で最も大きく変化しており、対応した結果となっている。しかしながらMR曲線の形状はなだらかであり、M-H曲線からも明瞭な2段のヒステリシスループは得られなかった。

このことから両磁性層の異方性の方向を制御するためGe_{1-x}Mn_xTeの成長温度を270 °Cと高くしたGe_{1-x}Mn_xTe/GeTe/EuS/GeTe積層膜を作製した。図8にSQUID磁力計による磁化測定の結果を示す。測定温度は6 Kであり、磁界の印加方向は膜面内方向である。挿入図はその微分曲線である。図より、微分曲線には大小2つのピークがみられ、わずかではあるが、ヒステリシス曲線が2段になっていることがわかる。また、EuS上にGe_{1-x}Mn_xTeを

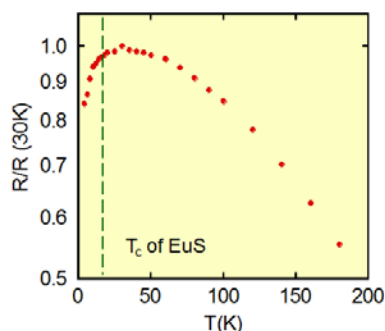


図 6 Ge_{1-x}Mn_xTe/GeTe/EuS(2 nm)/GeTe SF-MTJ における抵抗の温度依存性。

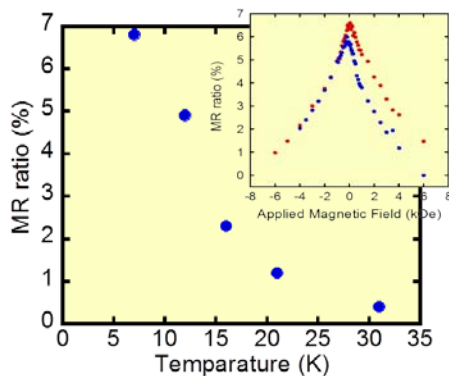


図 7 Ge_{1-x}Mn_xTe/GeTe/EuS(2 nm)/GeTe SF-MTJ におけるMRの温度依存性。挿入図は7 KにおけるMRの磁場依存性。

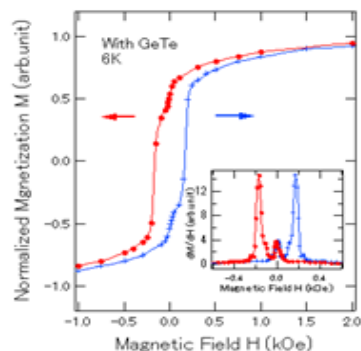


図 8 Ge_{1-x}Mn_xTe/GeTe/EuS/GeTe 積層膜の M-H 曲線。挿入図はその微分曲線。

積層した構成においてもわずかではあるが、2段のヒステリシスが得られた。これらの膜についても輸送特性を測定したが、非線形なI-V特性を示さずスピンフィルタ効果を得ることができなかった。素子化の歩留り向上が必要である。

(2) (001)基板へのエピタキシャル SF-MTJ の成長

成長方向を変えることおよび加工性向上の観点からInP(001)基板へのMBE成長を試みた。まず、各単層膜についてのエピタキシャル成長条件について検討した。リン(P)の離脱を防ぐ目的から、サーマルクリーニング時にTe照射を行うことでエピタキシャル成長に成功した。図9に(a)Te照射ありの場合と(b)Te照射なしの場合のサーマルクリーニング後のAFM像を示す。平均面粗さRaはそれぞれ(a)0.268 nmと(b)0.488 nmであり、Te照射により表面の荒れが抑制されていることがわかる。これはRHEED像を反映しており、Te照射ありの場合にシャープなストリークを得た。図10にTe照射ありの場合の(a)Ge_{1-x}Mn_xTeおよび(b)GeTeをバッファー層としたときEuS膜成長後のRHEED像を示す。成長温度はそれぞれ280 °Cと180 °Cである。(a)ではストリークパターンが、(b)ではストリークスポットパターンが得られた。Ge_{1-x}Mn_xTeにおいてはXRDからも基板面方向のみのピークが得られた。しかしながら、BaF₂基板に比べ、平均面粗さRaが大き

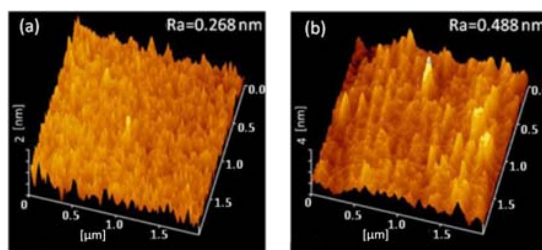


図 9 (a)Te照射ありと(b)Te照射なしの場合のサーマルクリーニング後のInP基板のAFM像。

く、キュリー温度も低い。これまでに成長温度やMn/Te供給比、バッファ層について検討してきたが、さらに詳細に検討することで結晶性の向上を目指す。EuSにおいては格子定数が近くピークが被るためXRDでは基板のピークのみが観察された。SQUIDにより5 Kで測定した磁化曲線は強磁性を示しており、電気抵抗は極めて高かった。以上の結果をもとにGeTe/EuS/Ge_{1-x}Mn_xTe積層膜の成長を試みた。RHEED像がGeTe成長後のストリークからEuS成長後はスポットになったもののエピタキシャル成長に成功した。

また、GaAs(011)上についてもGe_{1-x}Mn_xTeの成長を試みた。ZnTeをバッファ層にすることでエピタキシャル成長に成功した(図11)。今後、こちらについてもInP基板と比較しながら、成長条件の検討による結晶性の改善と積層化を進めていく。

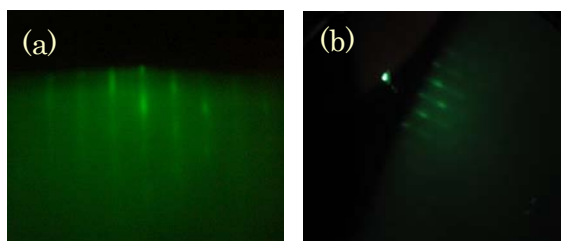


図10 (a) Ge_{1-x}Mn_xTe、及び、(b)GeTe バッファ層を用いたときの EuS 成長後の RHEED パターン。

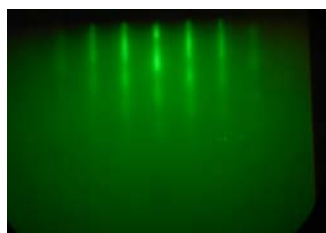


図11 ZnTe バッファ層を用いた Ge_{1-x}Mn_xTe 成長後の RHEED]パターン(基板:GaAs(001))

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計7件)

- ①谷村英昭、村田駿司、松本直樹、仙波伸也、浅田裕法、” MBE法によるInP基板上への強磁性半導体Ge_{1-x}Mn_xTe薄膜の成長”、第4回化学工学会学生会宇部大会、2012年3月3日、宇部高専(山口)。
- ②H. Asada, Y. Fukuma, M. Jomura, T. Nishihata, S. Senba, N. Matsumoto, T. Koyanagi, and K. Kishimoto, ” Transport properties of (Ge, Mn)Te/GeTe/EuS/GeTe quasimagnetic tunnel junctions grown by molecular beam epitaxy”, 56th annual conference on magnetism and magnetic materials, 2011年11月2日、スコッツデール(アメリカ合衆国)。

- ③楽松達也、兼友亮典、浅田裕法、小柳剛、” Ge_xMn_{1-x}TeのMBE成長におけるTe/Mn供給比依存性”、平成23年度電気・情報関連学会中国支部連合大会、2011年10月22日、広島工業大学(広島)。
- ④西畑広、上村光弘、仙波伸也、浅田裕法、小柳剛、岸本堅剛、” GeMnTe/GeTe/EuS/GeTe スピンフィルタ型MTJの作製”、日本磁気学会学術講演会、2010年9月5日、つくば国際センター(茨城)。
- ⑤西畑広、上村光弘、仙波伸也、浅田裕法、小柳剛、” GeMnTe/GeTe/EuS/GeTe積層膜の作製と磁気特性”、平成21年度電気・情報関連学会中国支連合大会、2009年10月17日、広島市立大学(広島)。
- ⑥兼友亮典、山内慎也、浅田裕法、小柳剛、” InP基板上へのGeMnTe成長における初期Te供給条件の検討”、平成21年度電気・情報関連学会中国支連合大会、2009年10月17日、広島市立大学(広島)。
- ⑦M. Jomura, Y. Watanabe, H. Asada, Y. Fukuma, S. Senba, K. Kishimoto, T. Koyanagi, ” GeMnTe/EuS/GeTe spin filter tunnel junction grown by molecular beam epitaxy”, International Conference on Magnetism 2009, 2009年7月27日、カールスルーエ(ドイツ)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅田 裕法 (ASADA HIRONORI)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：70201887

(2) 研究分担者

仙波 伸也 (SENBA SHINYA)
宇部工業高等専門学校・電気工学科・准教授
研究者番号：40342555

(3) 連携研究者

小柳 剛 (KOYANAGI TSUYOSHI)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：90178385