

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560375

研究課題名(和文) スピンフィルタ二重障壁構造の作製とホールスピン注入源の開発

研究課題名(英文) Study on double spin-filter tunnel barrier growth and hole spin injector

## 研究代表者

浅田 裕法 (ASADA, HIRONORI)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70201887

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子線エピタキシャル法によりp型伝導を示すGeTeと強磁性EuS障壁からなる二重スピンフィルタ(SF)構造の成長を行い、フルエピタキシャルGeTe/EuS/GeTe/EuS/GeTe積層膜を得た。InP(100)基板においてはEuS(111)が優先配向面であったが、Teをドーピングすることで基板面方位に成長できることがわかった。また、半導体基板であるInP(100)基板に、単層SF構造(GeTe/EuS/GeTe)においてSF効果が得られた障壁層厚程度のEuSを直接成長させたEuS/GeTe(100)フルエピタキシャル膜を得た。

研究成果の概要(英文)：We have grown a double spin-filter structure combining the ferromagnetic semiconductor EuS barrier with the p-type semiconductor GeTe by molecular beam epitaxy and obtained fully epitaxial GeTe/EuS/GeTe/EuS/GeTe multilayers. On InP(100) substrates, thought the EuS film exhibits (111) orientation growth, it is found that Te doped EuS grows in the substrate orientation. A thin EuS layer, which has the almost same thickness as the spin-filter tunnel barrier, has directly grown on semiconductor InP(100) substrates and the fully epitaxial EuS/GeTe(100) multilayer is obtained.

研究分野：磁気工学

キーワード：スピンフィルタ 強磁性半導体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、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(スピンエレクトロニクス)が盛んに行われている。半導体スピンエレクトロニクス実現には、半導体中への高効率スピン注入源の開発が重要な課題となっている。トンネル障壁を利用したスピン注入の一つとしてトンネル障壁層に強磁性絶縁体を用いたスピンフィルタ(SF)型強磁性トンネル接合素子(MTJ)がある。SF-MTJにおいては高バイアスにおけるMR比の増大が報告されたことから、高バイアス印加を必要とするスピン注入源として注目された。しかしながら、SF効果を用いた研究の多くは強磁性あるいは非磁性金属との組み合わせであった。このようなデバイスをオール半導体で構成することは、これまで培われてきた半導体エピタキシャル成長技術により、スピン注入において重要となる良好な界面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。我々はこれまでにキュリー温度は17 Kと低温ではあるものの大きなスピン分裂をもつ強磁性絶縁層EuSと強磁性半導体(Ge,Mn)Teにおいて、ホールによるスピンフィルタ効果を得ていた。一方、AlAsを障壁層、GaMnAsを井戸層とした二重障壁共鳴トンネル素子構造において、共鳴準位の磁気的な差が確認され、スピン依存型共鳴トンネル素子という新たなデバイスの可能性が示された。SF-MTJの報告例は少なく、スピンフィルタ二重障壁構造の実験的検証としては我々が知る範囲ではEuSの成長温度を室温と77 Kとすることで保磁力差を得た多結晶EuSを用いたEuS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EuS構造における報告のみであった。また、ホールによるMTJ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を電極層ならびに中間層に用いたフルエピタキシャルGeTe/EuS/GeTe/EuS/GeTeスピンフィルタ構造の成長ならびに電気伝導・磁気輸送特性の評価を目的とする。このような構造においては両EuS障壁層の磁化の平行・反平行状態を実現することが不可欠である。このため、成長条件や素子構成を検討し、保磁力差を得るための検討を行う。また、ホールスピン注入源としての基礎的検討のため、半導体基板上への成長と評価を行う。

### 3. 研究の方法

薄膜成長には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、高温Kセルで構成されたMBEを用いた。保磁力差をつけるために成長温度や層構成、ならびに

反強磁性膜(MnTe)等との積層化について検討した。また、半導体基板(InP)上へのEuSの成長について検討を行った。電気的特性評価用の素子は、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、上下電極を電氣的に分離するための絶縁層にはSiO<sub>2</sub>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

保磁力差を得るための手法として、EuTeが反強磁性であることに着目し、Teを供給することでEuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>を作製し、磁気特性について検討を行った。その結果、BaF<sub>2</sub>(111)基板上にTe濃度x=0.19(x線ピークのシフト量より算出)までのEuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>のエピタキシャル膜の成長に成功した。キュリー温度は約10 Kと低くなったものの強磁性を示し、保磁力H<sub>c</sub>はEuS(H<sub>c</sub>=20 Oe)に比べ、110 Oeと増加した。次に、InP(100)基板上へのEuS膜の成長について、サーマルクリーニングや成長温度の検討を行った。成長温度を上げるにつれ多結晶から単結晶成長したものの(111)面が優先配向面であることがわかった。これは、InPが閃亜鉛鉱構造であるのに対し、EuSがNaCl構造であるためと考えられる。そこで、磁気特性変調と基板面方位への配向性の改善を目的としてInP基板においてもEuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>の成長について検討した。図1に各成長温度におけるEuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>の(a)X線回折パターンと(b)半値幅のTe濃度依存性を示す。図(a)より基板面方位である(100)面へエピタキシャル成長していることがわかる。これは、

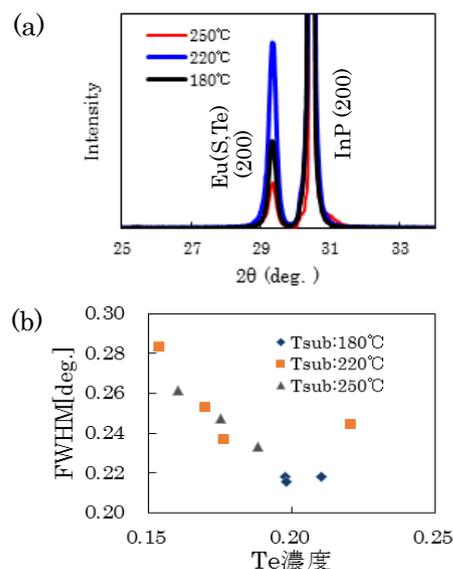


図1 EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>の(a)X線回折パターンおよび(b)半値幅のTe濃度依存性。

Te 添加によりマイグレーション効果が増加したためと考えている。成長後の RHEED パターンについても EuS の場合はスポッティになるのに対して、EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> においてはストリークとなった。今回、Te 濃度 x=0.22 までエピタキシャル成長することができ、図(b)に示すように x=0.20 のとき最も小さな半値幅が得られた。しかしながら、磁気特性を評価結果、InP(100)基板上的 EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> については EuS との保磁力差は得られなかった。

反強磁性体 MnTe は、NiAs 型が安定相であるが、閃亜鉛鉱型 MnTe のバンドギャップは 2.92 eV と NiAs 型 (1.3 eV) に比べ大きい。そこで Te 供給量 (Mn 供給量は固定) ならびに成長温度をパラメータとして閃亜鉛鉱型 MnTe の成長を試みた。図 2 に Te/Mn 供給比=4 のときの X 線回折パターンを示す。基板は BaF<sub>2</sub>(111)である。このときの MnTe 成長後の RHEED はストリークを示しており、Te の組成量を調整することでエピタキシャル閃亜鉛鉱型 MnTe が得られた。この試料の分光光度計による透過特性を図 2(b)に示す。これより評価したバンドギャップは 3.01 eV であった。

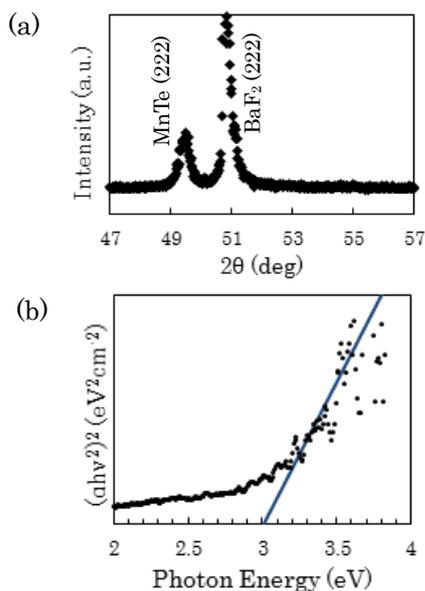


図 2 MnTe の(a)X 線回折パターンおよび (b)分光光度計による透過特性。

EuS を 2 層にした二重スピンフィルタ構造である GeTe/EuS/GeTe/EuS/GeTe 積層膜の成長を行った。EuS/PbS/EuS 積層膜においては、EuS 間に反強磁性的結合が働くことが報告されていることから、GeTe の膜厚を 0.75~2 nm で変化させた。SQUID により磁気特性を評価したところ、層間結合に反強磁性的振る舞いはみられなかった。次に、各 EuS 層の保磁力差を得る目的から、BaF<sub>2</sub>(111)ならびに InP(100)基板上に、上層の EuS 層の成長温度を下層と変え室温で行った GeTe/EuS/GeTe/EuS/GeTe、EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> との積層構造である GeTe/EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>/GeTe/EuS/GeTe、片方の層を反強磁性である MnTe

と積層した GeTe/EuS/GeTe/EuS/MnTe/GeTe の各積層膜の成長を行った。一例として、BaF<sub>2</sub>(111)上に作製した GeTe(膜厚:200)/EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>(2)/GeTe(2)/EuS(2)/GeTe(100 nm)における各層成長後の RHEED パターンを図 3 に示す。EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 成長後の RHEED はスポッティであるが、最上層の GeTe 成長後はストリークパターンを示しており、フルエピタキシャル成長しているといえる。しかしながら、磁化の平行状態を現す 2 段のヒステリシスはみられなかった。そこで、格子定数が近く強磁性半導体である (Ge,Mn)Te を用いた GeTe/EuS/GeTe/EuS/(Ge,Mn)Te/GeTe 積層膜の成長を行った。図 4 に磁場を面内に印加したときのヒステリシス曲線を示す。明瞭な反平衡状態の実現はできなかったが、それぞれの磁気異方性の方位を反映したと考えられるなだらかな成分と急峻な成分がみられた。

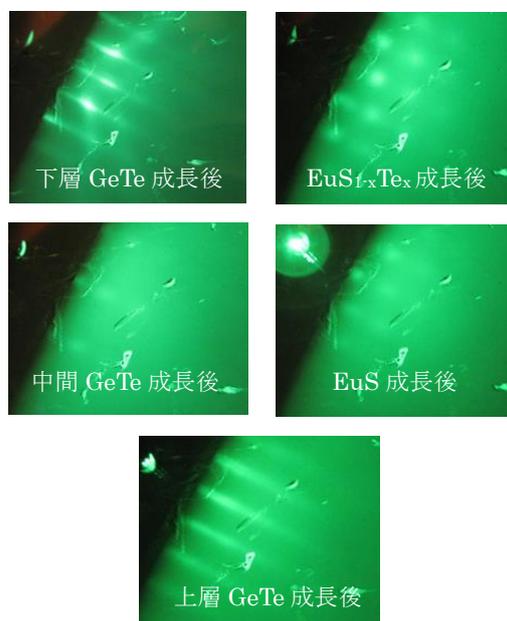


図 3 GeTe(200)/EuS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>(2)/GeTe(2)/EuS(2)/GeTe(100 nm)積層膜における各層成長後の RHEED 像。

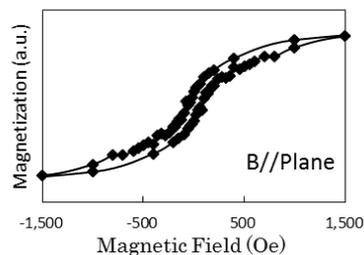


図 4 GeTe/EuS/GeTe/EuS/(Ge,Mn)Te/GeTe 積層膜の磁化曲線(測定温度: 5 K)。

これらの積層膜に加え、GeTe/EuS/GeTe 構造をデバイス化し、輸送特性を評価した。GeTe/EuS(膜厚: 3 nm)/GeTe 構造においては非線形 I-V 特性とスピンフィルタ効果に特有なトンネル抵抗の温度依存性を得た(図 5)。しかしながら、二重構造においては、スピン

フィルタ効果を得ることはできなかった。デバイス作製プロセスなどについて、さらなる検討が必要である。

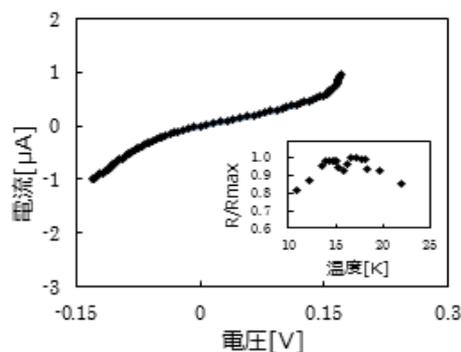


図5 GeTe/EuS(膜厚 3 nm)/GeTe 積層膜の I-V 特性. 挿入図は抵抗の温度依存性.

半導体へのスピン注入源として用いるため III-V 族半導体 InP(100) 基板上に直接 EuS を成長した EuS/GeTe 積層膜の作製を試みた。図6に 2 nm と単層 EuS スピンフィルタ構造でスピンフィルタ効果が得られたときの障壁層と同程度の膜厚である 2 nm の EuS を堆積させたときの (a) 各層成長後の RHEED パターンと (b) X 線回折パターンを示す。図より EuS 成長後は弱いストリークを GeTe 成長後はストリークを示した。このとき、X 線回折パターンより GeTe は (100) 面に成長しており、バッファ層としても有効であることがわかった。一方、EuS を 72 nm と厚く堆積した試料においては EuS 成長後の RHEED はスポットとなり、GeTe は (111) へ成長した。以上のことから、EuS 障壁層はバッファ層としても有効であり、EuS/GeTe はホールスピン注入源として期待できることがわかった。

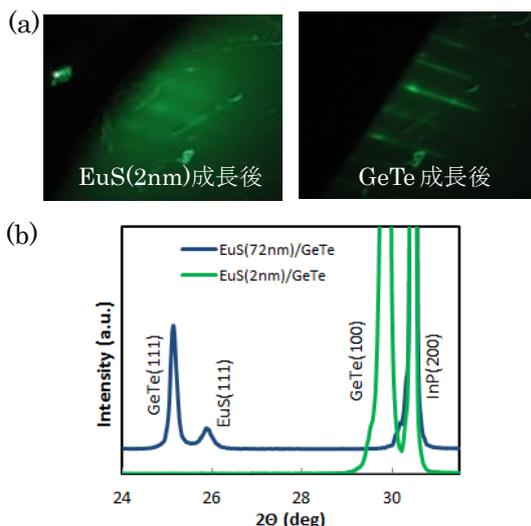


図6 InP 基板上への EuS/GeTe 積層膜の (a) RHEED 像と (b) X 線回折パターン.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① S. Senba, M. Matsumoto, H. Asada, Y.

Fukuma, K. Kishimoto, T. Koyanagi, "Characterization of epitaxial EuS(111) thin films on BaF<sub>2</sub>(111) and SrF<sub>2</sub>(111) substrates grown by molecular beam epitaxy", Journal of the Korean Physical Society, **62**, pp.2109-2112 (2013). [DOI: 10.3938/jkps.62.2109] 査読有.

〔学会発表〕 (計 8 件)

- ① S. Senba, Y. Ueda, R. Kakimaru, S. Sakawaki, H. Asada, K. Kishimoto, T. Koyanagi, "Influence of substituting Te for S on magnetization of EuS thin films", 20th International Conference of Magnetism, July 6, 2015, Barcelona (Spain).
- ② 坂脇生哉, 浅田裕法, 富田知大, 仙波伸也, 岸本堅剛, 小柳剛, "InP 基板状への GeTe 成長における EuS バッファ層の効果", 2014 年度応用物理・物理系中国四国支部合同学術講演会, 2014 年 7 月 26 日, 島根大学(島根県・松江市).
- ③ 前川亮介, 富田知大, 仙波伸也, 西村謙祐, 浅田裕法, 岸本堅剛, 小柳剛, "MBE 法による BaF<sub>2</sub>(111) 基板上への閃亜鉛鉱 MnTe の成長", 2014 年度応用物理・物理系中国四国支部合同学術講演会, 2014 年 7 月 26 日, 島根大学(島根県・松江市).
- ④ 植田義幸, 松本直樹, 今泉悠祐, 仙波伸也, 浅田裕法, 岸本堅剛, 小柳剛, "MBE 法による InP(100) 基板上への Te ドープ EuS 薄膜の成長", 2013 年度応用物理・物理系中国四国支部合同学術講演会, 2013 年 7 月 26 日, 香川大学(香川県・高松市).
- ⑤ Y. Ueda, T. Rakumatsu, N. Matsumoto, Y. Kawano, S. Senba, H. Asada, Y. Fukuma, K. Kishimoto, T. Koyanagi, "MBE growth of ferromagnetic EuS thin film on InP(100) substrate", The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, September 24, 2012, 奈良県新公会堂(奈良県・奈良市).
- ⑥ 今泉悠祐, 植田義幸, 松本直樹, 仙波伸也, 浅田裕法, 岸本堅剛, 小柳剛, "InP 基板上への EuS 薄膜の成長と結晶性評価", 2012 年度応用物理学会中国四国支部学術講演会, 2012 年 7 月 28 日, 山口大学(山口県・宇部市).
- ⑦ 植田義幸, 松本直樹, 仙波伸也, 浅田裕法, 岸本堅剛, 小柳剛, "MBE 法による Te ドープ EuS 薄膜の成長", 2012 年度応用物理学会中国四国支部学術講演会, 2012 年 7 月 28 日, 山口大学(山口県・宇部市).
- ⑧ S. Senba, N. Matsumoto, M. Jomura, H. Asada, Y. Fukuma, T. Koyanagi, K. Kishimoto, "Characterization of epitaxial EuS(111) thin films on BaF<sub>2</sub>(111) and

SrF<sub>2</sub>(111) substrates grown by molecular beam epitaxy", 19th International Conference on Magnetism, July 10, 2012, Busan(Korea).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

## 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