

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 16 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390052

研究課題名(和文) 室温スピン注入を実現するInPベーススピントロニクス

研究課題名(英文) InP-based semiconductor spintronics

研究代表者

内富 直隆 (Uchitomi, Naotaka)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20313562

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：InPベーススピントロニクスを実現するために、Mn添加ZnSnAs₂とIII-V半導体のヘテロ接合形成の可能性について調べた。磁性半導体を含む磁性量子ナノ構造では、InP基板に格子整合するAl_{0.48}In_{0.52}As、Ga_{0.47}In_{0.53}Asと、ZnSnAs₂薄膜とMn添加ZnSnAs₂薄膜とのヘテロエピタキシャルの可能性について検討し、InAlAs/ZnSnAs₂:Mnの磁性量子井戸構造の作製を実証した。室温強磁性の起源を調べるために3次元アトムプローブや3次元蛍光X線ホログラフィーの測定を来ないスピノーダル分解相の可能性やAs面の揺らぎなど強磁性に影響する実験結果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Ferromagnetic semiconductors with two criteria such as room-temperature ferromagnetism and process compatibility with current semiconductor technology have been required for realizing spintronics devices. In order to realize the InP-based spin spintronic devices, we demonstrated the fabrication of the magnetic quantum nanostructures consisting of Al_{0.48}In_{0.52}As and ZnSnAs₂:Mn, together with Al_{0.48}In_{0.52}As/ZnSnAs₂ and Ga_{0.47}In_{0.53}As/ZnSnAs₂ structures. These materials are lattice-matched to InP substrates. Atomic-scale Mn distributions in ferromagnetic ZnSnAs₂:Mn thin films grown on InP substrates have been studied by applying three-dimensional atom probe (3DAP) microscopy. It is found that Mn atoms in cross-sectional 3DAP maps show the presence of inhomogeneities in Mn distribution. The high Mn concentration regions are expected to be coherently clustered MnAs in the zinc-blende structure, resulting in the formation of Mn-As random connecting patterns.

研究分野：半導体工学

キーワード：磁性半導体 多元化合物

1. 研究開始当初の背景

Si 半導体集積回路では、最小寸法の微細化限界が顕在化し、Beyond-CMOS 技術の研究・開発が活発化している。そのような先行技術の候補として、これまで電子の電荷を利用してきたデバイスに、新たに電子のスピン自由度もあわせて制御する“スピントロニクス”の研究が活発化している。磁気抵抗効果型ランダムアクセスメモリ (MRAM) の開発は、強磁性トンネル接合 (MJT) 素子の磁化状態をメモリとする金属スピントロニクスの代表例である。それと平行して、半導体スピントロニクスの研究が進められている。半導体スピントロニクスでは、光との相互作用を積極的に取り入れ制御できることが特長で、電子と光と磁性の3要素を融合させた高機能なデバイスの実現が期待される。すなわち、エレクトロニクス+フォトニクス+マグネティクス=半導体スピントロニクスの新分野の開拓が目的である。従って、半導体スピントロニクスでは、従来の半導体プロセス技術と整合性があり室温で強磁性を示す半導体材料の探査が重要となってくる。これまでの研究から II-IV-V2 型化合物半導体 ZnSnAs_2 薄膜は、InP (001) 基板と擬格子整合し高品質なエピタキシャル界面を作製することができ、Mn を添加することにより室温で強磁性を発現する磁性半導体であることを確認している。InP 基板は半導体レーザや高速電子デバイスに応用され、Mn 添加 ZnSnAs_2 薄膜は InP プロセスと整合性が良いことから、InP ベーススピントロニクス素子への展開が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、InP ベーススピントロニクスを実現するために、Mn 添加 ZnSnAs_2 ($\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$) と III-V 半導体のヘテロ接合形成の可能性について調べる。磁性半導体を含む磁性量子ナノ構造を作製するために、InP 基板に格子整合する半導体薄膜の $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ について、 ZnSnAs_2 薄膜と Mn 添加 ZnSnAs_2 薄膜とのヘテロエピタキシャルの可能性について検討する。さらに、InP ベーススピントロニクスのプロトタイプとして、 $\text{InAlAs}/\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 構造の磁性量子井戸構造の作製を試みる。これらの結晶成長とデバイス応用のために必要な薄膜結晶成長技術の最適化と薄膜のプロセス技術について検討を行う。併せて、II-IV-V2 半導体の強磁性の起源については III-V 族半導体に比べて理解が進んでいない。興味深いのは、磁性原子 Mn の置換サイトが II 族と IV 族サイトにあり、従来から研究が進んでいる II-VI 族と III-V 族希薄磁性半導体の結果を重ね合わせることで解析を進めることができる。このような研究を進めるために、高度な解析手法として3次元アトムプローブ法や3次元蛍光 X 線ホログラフィー法などを採用し原子レベルの観点から強磁性の発現メカニズムを考察する。

3. 研究の方法

II-IV-V2 族化合物半導体 ZnSnAs_2 薄膜は、分子線エピタキシー (MBE) 法によりインジウムリン (InP) 基板上に作製する。これまで報告されているバルク結晶の ZnSnAs_2 はバンドギャップが 0.73eV、格子定数が $a=5.852\text{\AA}$ 、 $c=11.705\text{\AA}$ であり InP 基板の格子定数 $a=5.8694\text{\AA}$ と極めて近く、ほぼ格子整合する磁性半導体薄膜を作製することができる。II-IV-V2 族 ZnSnAs_2 と III-V 族 InGaAs あるいは InAlAs とのヘテロエピタキシャルについては、分子線エピタキシーによる成長条件を調べ、基板温度 300°C 近傍で Zn, Sn, As, In, Al, Ga のビームフラックス条件と基板温度の関係を明らかにし、RHEED 解析システムを用いて成長条件の最適化を行う。このようにして成長した Mn 添加 ZnSnAs_2 膜と InGaAs および InAlAs とのヘテロエピタキシャル膜について、結晶構造、電気的特性などを調べる。これらの最適条件を用いて、 $\text{InAlAs}/\text{ZnSnAs}_2$ 量子構造、および $\text{InAlAs}/\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 磁性量子構造の作製を行う。本実験では、InAlAs 層を障壁層とすることを想定している。このような II-IV-V2 磁性半導体を用いたデバイス応用を目指した磁性量子構造の試みは初めてである。一方、 $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 薄膜の室温強磁性の起源を理解するために、 $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 薄膜の熱処理効果の研究や、3次元アトムプローブ法を用いた原子分布の解析を行った。

4. 研究成果

(1) $\text{InAlAs}/\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}/\text{InAlAs}$ 磁性多重量子井戸構造の作製

Fig. 1 は、InP 基板上に低温分子線エピタキシー法 (MBE) によって成長した ZnSnAs_2 緩衝層および InAlAs 層の高分解能 X 線回折パターン (HR-XRD) である。シミュレーションパターンもあわせて示す。ベガード則を仮定すると、InAlAs 層の Al 組成は 0.45 と見積もることができる。この HR-XRD のフリンジパターンは ZnSnAs_2 薄膜に起因するもので、良好な結晶性と界面状態を示している。Fig. 2(a) は、 $\text{ZnSnAs}_2/\text{InP}$ 上に成長した 260nm 厚の InAlAs 層の断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。電子ビームは $\langle 110 \rangle$ InP 方向から入射している。この TEM 像から InAlAs は ZnSnAs_2 緩衝層にエピタキシャル成長しているが、あわせて貫通転位も見られる。ここで、InAlAs の格子定数は 5.879\AA と算出される。Fig. 2(b) は、 $\text{InP}/\text{ZnSnAs}_2$ ヘテロ界面近傍の TEM 像である。これから界面層は非常に急峻でありフラットネスも良好であることが確認できる。一方、Fig. 2(c) では、V 型の双晶欠陥が観測される。このような欠陥は結晶成長時に発生していることから、格子不整合が一因として考えられる。この傾斜角度は 54° を示している。この結果から、界面近傍に擬整合した InAlAs が応力緩和していると考えられる。しかし、このような転位の発生は今後 Al 組成の精密

制御により消滅させることが可能であると考えている。Fig.3 は Mn を添加した $\text{ZnSnAs}_2/\text{InAlAs}$ 多重量子井戸構造の高分解能 X 線回折パターンである。Fig4(a)-(b)は、それぞれ $\text{InAlAs}/\text{ZnSnAs}_2/\text{InAlAs}$ 多重量子構造と $\text{InAlAs}/\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}/\text{InAlAs}$ 磁性多重量子井戸構造の TEM 像を示す。InAlAs 層は 25nm であり、 $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 層の Mn 組成比は 3% であり、InP 基板側から 4, 6, 9nm と膜厚を変えて結晶成長している。これらの TEM 観察から MnAs などの 2 次相は観測せず、良好な量子井戸構造が実現されていることが確認できる。しかし最上層の InAlAs 層には V 型欠陥などが現れ、 ZnSnAs_2 層が厚くなるに従い欠陥の発生する傾向が見て取れる。一方、 ZnSnAs_2 や $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 層にはそのような欠陥の発生はなく良好な結晶性が実現している。今回の研究から、低温 MBE 成長で III-V 族半導体と II-IV-V₂ 族半導体のヘテロエピタキシャル界面が良好に成長することを確認でき、室温強磁性半導体を組み込んだ磁性量子ナノ構造について初めて検証することができた。

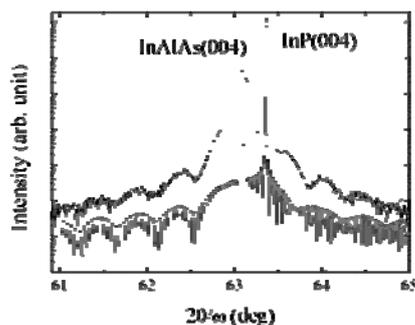


Fig.1 InAlAs/ZnSnAs₂/InP(001)構造の高分解能 X 線回折パターン (ω -2 θ スキャン) とシミュレーションパターン

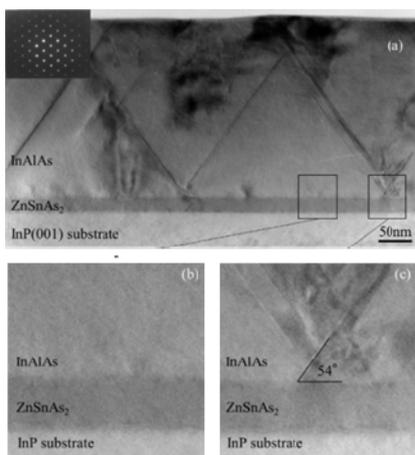


Fig.2 (a) InAlAs/ZnSnAs₂/InP(001) ハイブリッド構造の断面 TEM 写真. (b) InAlAs/ZnSnAs₂/InP の界面近傍の TEM 写真. (c) V 字型欠陥近傍の TEM 写真.

このように、室温強磁性半導体 $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ からなる新たなエピタキシャル結晶工学技術を構築し、半導体スピントロニクス実現に向けた研究を展開していく。

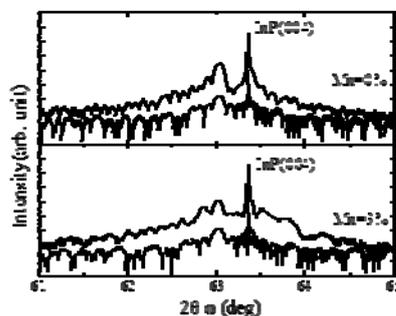


Fig.3 InP(004) 近傍の Mn0% と 3% を添加した $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}/\text{InAlAs}$ 多重量子井戸構造の高分解能 X 線回折パターン (ω -2 θ パターン)。併せてシミュレーション結果も示す。

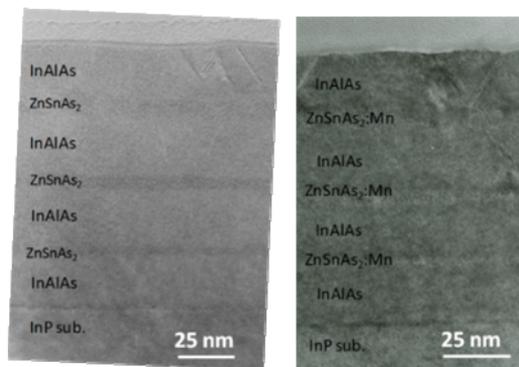


Fig.4 InAlAs/ZnSnAs₂ 多重量子井戸構造と InAlAs/ZnSnAs₂ 多重量子井戸構造の断面 TEM 像

(2) $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 薄膜の熱処理効果

III-V 族磁性半導体 GaMnAs の場合では、分子線エピタキシー成長の基板温度 (一般に 300°C 前後) よりもわずかに高い温度で熱処理することにより劇的に強磁性転移温度を向上させることができることが報告されている。これは、一般に GaMnAs 薄膜中にドナーとして存在する格子間 Mn 原子を表面側に熱拡散することにより、実質的にホール濃度を増加させホールキャリアを介在とした強磁性を向上させる効果であると解釈されている。一方、多元磁性半導体ではこれまで熱処理効果に依存する強磁性の振る舞いについて研究された例がない。これは、III-V 族磁性半導体と比較してサンプルの作製が難しいことによる。本研究物質である $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ 薄膜は分子線エピタキシーで成長できることから、III-V 族磁性半導体と同様な熱処理効果を研究することができ、工学的にも物質科学的にも興味深い。また、スファライト型 ZnSnAs_2 は構造的に III-V 族半導体と類似していることから、これまで研究されている GaMnAs の結果と比較することが可

能である。本研究では、Mn 原子を 12cat%含む ZnSnAs₂ 薄膜を基板温度 300 度で成長し、5mm×5mm 角に分割した試料を用いて熱処理実験を行った。熱処理温度は、310, 320, 340 400°C について調べた。熱処理の際には ZnSnAs₂ 表面から As の脱離を防ぐためにフェースツーフェースで GaAs 基板を密着させ、熱処理時間を 2 時間とした。その後、ホール測定と VSM による磁気特性を測定した。Fig. 5 は、磁化の熱処理温度依存性を示す。300°C から少し高い 310°C で磁化は上昇しその後熱処理温度とともに低下している様子がわかる。熱処理温度 400°C では、磁化特性は消失する。Fig. 6 は熱処理温度に依存したキュリー温度の変化を示す。この温度範囲では、ほとんど熱処理温度に依存しないキュリー温度を示す。一方、ホール測定によって求められるホール濃度は 310°C で幾分増加する傾向があるが、熱処理温度とともに減少する。これらの実験結果は、従来 III-V 族磁性半導体で報告されているものとは異なる結果を示す。このような結果は、次の 3 次元アトムプローブを用いた実験結果を参考にすると、閃亜鉛鉱構造を維持したスピノダル分解相および磁氣的パーコレーションと関係づけられる興味深い結果となっている。

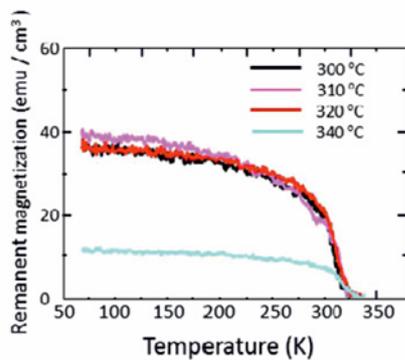


Fig. 5 12 cat% Mn-doped ZnSnAs₂ thin films の磁化の熱処理温度依存性 熱処理温度は 300–400°C) 400°C では磁化が消失している。

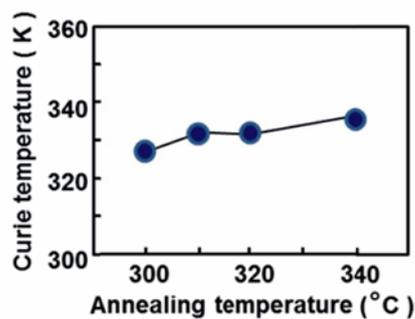


Fig. 6 ZnSnAs₂:Mn 薄膜のキュリー温度の熱処理温度依存性

(3) 3 次元アトムプローブによる ZnSnAs₂:Mn

薄膜の原子レベル分析

MBE 成長した ZnSnAs₂:Mn 薄膜の強磁性の起源を探るために、原子レベルの空間分解能と高い検出感度を有する 3 次元アトムプローブ (3DAP) を用いた評価を行った。3APD は針状に加工した試料を作製し、針状試料に 10kV 程度の正電圧をかけたときに生じる電界蒸発現象を利用する。電界蒸発したイオンは 2 次元検出器により原子配列が決定され、飛行時間からイオン種も決定することができる。このような方法で ZnSnAs₂:Mn 薄膜の Zn, Sn, As, Mn について結晶中の原子分布を求めた。Fig. 7 は、3DAP で検出した ZnSnAs₂:Mn 試料の原子分布を示す。試料の直径は 60nm で InP 基板上的 ZnSnAs₂ は 16nm, ZnSnAs₂:Mn は 80nm に対応している。各ドットは原子 1 個を表し、それぞれの原子については色分けして示した。このようにして得られたデータから、InP 基板、ZnSnAs₂ 緩衝層、その上部の ZnSnAs₂:Mn 層が明確に観察されていることがわかる。Fig. 8 は、InP 基板表面からの原子分布の距離依存性を示す。基板から ZnSnAs₂ 緩衝層が成長し、およそ 16nm で ZnSnAs₂:Mn 層を確認できる。この測定から ZnSnAs₂ 緩衝層では Sn 組成が多く見えるが、

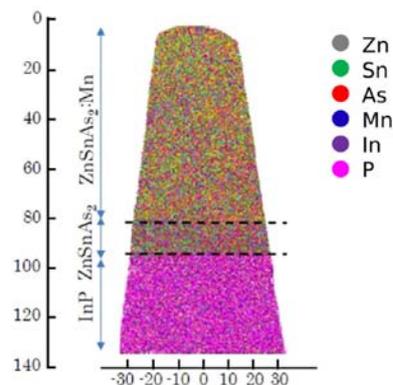


Fig. 7 アトムプローブ法によって得られた ZnSnAs₂:Mn 試料のデータセット

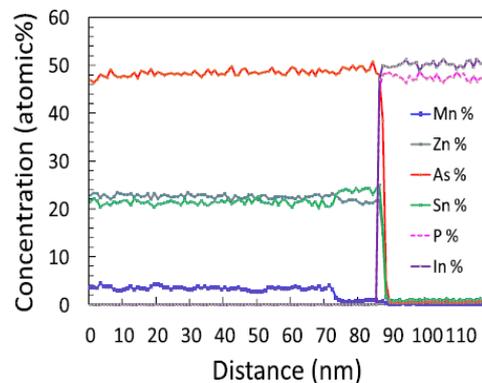


Fig. 8 ZnSnAs₂:Mn/ZnSnAs₂/InP 試料の深さ方向の原子分布測定結果

Mn を添加することで Sn 原子が減少し、Zn 原子は増加しているように見える。この結果から、Mn 原子は、主に ZnSnAs_2 の Sn サイトを置換していると考えられる。これまでの実験結果からも Mn 原子の Sn サイトへの置換が示唆されてきたが 3DAP によってこの現象が明らかになった。これは、強磁性を考えると重要な手掛かりになるものと考えている。さらに、Fig.9 は、Fig.7 で得られた原子分布の測定結果にもとづいて、試料断面方向で原子分布を見たものである。各ドットは 1 原子に対応する。この図から分かることは、母体結晶である ZnSnAs_2 を構成する Zn, Sn, As については均一に分布していることがわかる。一方、Mn 原子についてみれば、おおよそ 10nm 程度の濃度の大きな部分が点在することがわかる。このような形状は、これまで第一原理計算のモンテカルロ法で行われた GaMnAs , GaMnN の Mn 分布の結果をよく反映している。このような第一原理による計算では、Mn が不均一に分布するスピノーダル分解相を明らかにしており、 $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ についてもスピノーダル分解相が現れており、Mn-As の母体結晶構造を反映する閃亜鉛構造で結晶が構成されるものと考えられる。したがって、室温強磁性の起源として、Mn-As-Mn などのネットワークが関連して、それらの強磁性転移温度が反映されている可能性を示唆している。強磁性の起源についてはさらに第一原理計算などにより深く解明することを考えているが、一方で、本研究結果から、 ZnSnAs_2 をベースにした半導体スピントロニクスデバイスへの応用に向けた研究の方向付けができたものと考えている。

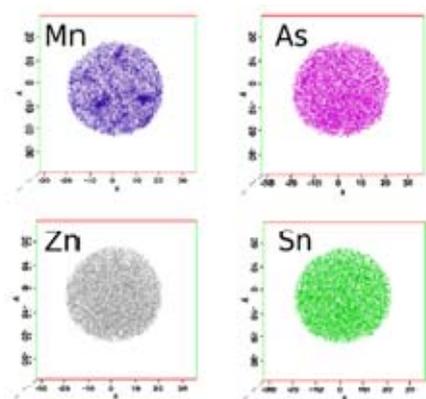


Fig.9 アトムプローブ法で得られた Zn, Sn, As, Mn の原子分布

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 8 件)

(1)Naotaka Uchitomi, Hideyuki Toyota, Toshio Takahashi
Crystalline Quality and Structure of

MBE-Grown Ferromagnetic Semiconductor $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ Thin Films Revealed by High-Resolution X-ray Diffraction Measurements

Zeitschrift für Physikalische Chemie 230 #4 499-508 2016 DOI 10.1515 (査読有)

(2)Kouichi Hayashi, Naotaka Uchitomi, Keitaro Yamagami, Akiko Suzuki, Hatyato Yoshizawa, Joel T Asubar, Naohisa Happo, Shinya Hosokawa

Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs_2 thin films revealed by x-ray fluorescence holography

Journal of Applied Physics 119 125703 (2016) doi: 10.1063/1.4945004 (査読有)

(3)Naotaka Uchitomi, Hiroaki Inoue, Takahiro Kato, Hideyuki Toyota, and Hiroshi Uchida

Inhomogeneous distribution of manganese atoms in ferromagnetic $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ thin films on InP revealed by three-dimensional atom probe investigation Naotaka Uchitomi,

Journal of Applied Physics 117, 17B905 (2015); doi: 10.1063/1.4914065 (査読有)

(4)Vusala Jafarova, Suma Huseynova, Guseyn Orudzhev, Naotaka Uchitomi, Kazuki Wakita, Nazim Mamedov,

Ab-initio study of ferromagnetism in Mn-doped ZnSnAs_2

Phys. Status. Solidi C, 1-4 (2015) DOI: 10.1002/pssc.201400355 (査読有)

(5)Hiroto Oomae, Akiko Suzuki, Hideyuki Toyota, Shin'ichi Nakamura, Naotaka Uchitomi

Low-temperature heteroepitaxial growth of InAlAs layers on $\text{ZnSnAs}_2/\text{InP}(001)$

Phys. Status. Solidi C, 1-4 (2015) DOI: 10.1002/pssc.201400246 (査読有)

(6)Takahiro Kato, Takashi Uchiyama, Hideyuki Toyota, Naotaka Uchitomi

Growth and characterization of Ga doped ZnSnAs_2 thin films on InP substrates

Phys. Status. Solidi C, 1-4 (2015) DOI: 10.1002/pssc.201400295 (査読有)

(7)N. Uchitomi, H. Oomae, H. Toyota, K. Yamagami, T. Kambayashi,

Magnetic, electrical and structural properties of annealed ferromagnetic $(\text{Zn, Sn})\text{As}_2:\text{Mn}$ thin films on InP substrates: comparison with undoped ZnSnAs_2

EPJ Web of Conference 75, 03007 (2014)
DOI:10.1051/epjconf/20147503007 (査読有)

(8)H. Oomae, H. Toyota, S. Emura, H. Asahi, N. Uchitomi

XAFS studies of diluted magnetic semiconductor Mn-doped ZnSnAs₂ thin films on InP substrates

EPJ Web of Conference 75, 09004 (2014)
DOI:10.1051/epjconf/20147509004 (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

(1)Naotaka Uchitomi, H. Toyota, T. Takahashi, K. Hayashi, S. Hosokawa, N. Happo

Crystalline quality and structure of MBE-grown ferromagnetic semiconductor ZnSnAs₂:Mn thin films revealed by X-ray fluorescence holography and X-ray crystal truncation rod scattering measurements 588. WE-Heraeus-Seminar, Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scale using modern X-ray and Neutron Techniques April 20 -30 ,2015, The Physikzentrum Bad Honnef (Germany)

(2)N. Uchitomi, H. Yoshizawa, H. Toyota, M. Yamazaki

Room-temperature ferromagnetic properties of InMnAs thin films grown on InP
28th International Conference on Defects in Semiconductors, July 27 - 31, 2015 Helsinki Finland

(3)Tastuya Terauchi, Hiroaki Inoue, Hideyuki Toyota, Naotaka Uchitomi,
Characterization of (Zn,Ga,Sn)As₂ thin films grown by MBE on GaAs

The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnology June 16-19, 2015 Niigata

(4)Naotaka Uchitomi, Hideyuki Toyota, Hiroaki Inoue, Hiroshi Uchida

3DAP Analysis of Ferromagnetic ZnSnAs₂:Mn Thin Films (MO-4)

The 4th International GIGAKU Conference in Nagaoka
June 19-21, 2015 Nagaoka

(5)Kensou Takahashi, Naotaka Uchitomi, Tatsuya Terauchi, Masahiro Kato, Hiroaki Inoue, Hideyuki Toyota

MBE Growth and Characterization of ZnSnAs₂ Thin Films Heavily Doped with Group III Atoms

The 4th International GIGAKU Conference in Nagaoka

June 19-21, 2015 Nagaoka

(6) H. Inoue, T.Kato, H. Toyota, H. Uchida and N. Uchitomi Characterization of Ferromagnetic ZnSnAs₂:Mn Thin Films using Laser-assisted Three-dimensional Atom Probe Technique

19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (Niigata, Japan 2014/9/1-5), P7-101

(7) H. Inoue, T.Kato, H. Toyota, H. Uchida and N. Uchitomi Characterization of Ferromagnetic Semiconductor ZnSnAs₂:Mn Thin Films using Laser-assisted Three-dimensional Atom Probe Technique
The 19th Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors, (Tokyo, Japan, 2014/12/15-16), 0-25

[図書] (計 1 件)

(1)Chemical Research and Applications, Chalcopyrite, Chemical Composition, Occurrence and Uses
Ed. Deborah Cronin, Nova Science Publishers, Inc. 2014, PP.51-93 (ISBN: 978-1-63321-188-9)

“MBE-Grown ZnSnAs₂ Epitaxial Films: A Ferromagnetic Semiconductor Host Prospect”

J. T. Asubar, H. Oomae, N. Uchitomi

[その他]

ホームページ等

<http://opt.nagaokaut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

内富 直隆

(UCHITOMI NAOTAKA)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：20313562

(2)研究分担者 該当なし

(3)連携研究者

豊田 英之

(TOYOTA HIDEYUKI)

長岡技術科学大学・工学部・技術職員

研究者番号：90467085

神保 良夫

(JINBO YOSHIO)

長岡技術科学大学・工学部・教務職員

研究者番号：10134975