

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630150

研究課題名(和文) III-V族化合物半導体ベーススピントランジスタの開発

研究課題名(英文) III-V semiconductor-based spin transistors: fabrication technique

研究代表者

中根 了昌 (Nakane, Ryohso)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50422332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、III-V族化合物半導体チャネルを持つスピン電界効果型トランジスタを実現することを最終目的として、自己整合技術に応用可能な強磁性体メタルソースドレイン電極のアニールによる作製とその物性評価をおこなった。

InGaAs基板上にMnを堆積して作製した合金は、多相となり、強磁性相はなかった。MnP基板上にMnを堆積して作製した合金はエピタキシャル成長をした単相の強磁性体となり、非常に有望であることがわかった。ただし、断面観察と原子分布解析によって、平坦性が良好ではなく、また横方向の半導体との接合においてボイドが存在することがわかったため、これらの問題点を解決する課題は残った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to fabricate ferromagnetic electrodes/III-V semiconductor structure which is applicable to the source and drain contacts of spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistors fabricated with the self-aligned process. Fabrication of ferromagnetic alloys was performed by annealing of metal/semiconductor structures, and the resulting alloys were analyzed.

In the case of Mn/InGaAs structures, ferromagnetic alloys were not obtained for all the fabrication conditions. In the case of Mn/InP structures, single-phase ferromagnetic alloy MnP was obtained for some annealing conditions, which were characterized by X-ray reflective diffraction and magnetic hysteresis. However, the MnP films do not have flat surfaces and there was a void in the vicinity of the MnP/InP interface in the lateral direction. Thus, these issues should be overcome by optimizing fabrication process.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピントロニクス 強磁性薄膜 電子材料 半導体デバイス

1. 研究開始当初の背景

高性能化に限界の見え始めた集積電子デバイスの更なる発展を目指した研究が活発化している。これらの研究の目的は、これまで集積電子デバイスでは使用されなかった材料、構造、新規自由度などを利用した新規半導体電子デバイスを創製して、それらをシリコンプラットフォーム上で融合することにより、これまでの延長線上では考えられない圧倒的な集積回路の高性能化や高機能化を達成することである。こうしたデバイスの一つに、集積回路との融合が可能な「能動」電子デバイスである「スピン電界効果型トランジスタ」の実現を目指す。このデバイスは電界効果型トランジスタのソースドレイン電極を強磁性体に置き換えた構造しており、相対磁化方向に依存した出力特性の変調(巨大磁気抵抗効果)によって、デバイスの超低オフリーク電流や再構成可能な論理回路などを実現可能であることが計算によって示されている。

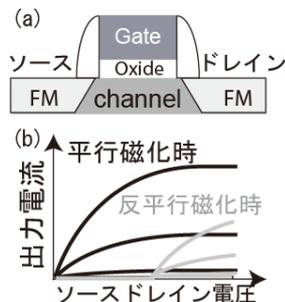


図1 本研究で最終的に実現を目指すスピン電界効果型トランジスタ(a)基本構造：FMは強磁性体を表す。(b)磁化状態で変調するトランジスタ出力特性

2. 研究の目的

本研究では、これらの一つである電子のスピン偏極を用いたIII-V族化合物半導体ベースの新規スピントランジスタの実現を最終的な目標とする。はじめに、半導体上に堆積した金属をアニールする方法によって、メタル強磁性体ソースドレイン電極形成と、ソースドレイン/チャンネルショットキー接合エンジニアリングを行う。次に、自己整合プロセスを用いた短チャンネル電界効果型トランジスタを作製して、二次元反転チャンネルを介したスピン依存伝導特性(巨大磁気抵抗効果)を発現する。

3. 研究の方法

本研究では、金属薄膜堆積したIII-V族化合物半導体基板をアニールすることにより合金化を行い、エピタキシャル強磁性薄膜を形成する条件を見出し、その合金の結晶構造と磁性について明らかとする。最終的に作製する電界効果型トランジスタの高出力特性とスピン偏極電子流の高い注入/検出効率を

達成するために、強磁性合金作製条件の中から強磁性体/III-V接合における電子に対する低ショットキー障壁高さの条件を見出す。次に、アニールと未反応金属の選択エッチングを利用して、強磁性合金をソース・ドレイン電極に持つ短チャンネルスピン電界効果型トランジスタを作製して、移動度などのトランジスタ特性を解析する。チャンネルを介したスピン偏極電子流の伝導による巨大磁気抵抗効果の発現は、一定バイアス電圧を印加した状態で磁気抵抗を測定することにより確認を行う。

このIII-V族化合物半導体基板への金属の堆積とアニールによる合金化、ソースドレイン電極への応用に関しては、近年のNi-InGaAs合金ソースドレイン電界効果型トランジスタを参考にしている。

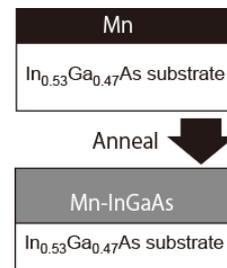


図2 Mn薄膜とInGaAsを用いた強磁性合金作製方法。

4. 研究成果

有機金属気相成長法によってInP(001)基板上に500nmエピタキシャル成長したアンドープIn_{0.53}Ga_{0.47}Asを化学薬品によって表面処理をおこない、硫黄終端表面を形成した。すぐに真空チャンバーに導入して、30nmのMn薄膜を全面成膜した。表面平坦性の確保、あるいは表面酸化を防ぐ目的でTaキャップ層をしたサンプルも作製した。アニールには2種類の方法を試行した。一つ目は、真空チャンバー内でヒーターによりアニールを行う方法、2つ目は真空から取り出した後に窒素雰囲気中のランプ加熱によって急速加熱(RTA)を行う方法である。2つの方法共にアニール温度 T_A は200-400の条件でおこなった。アニール後のサンプルはHClエッチングを行い、未反応金属を取り除いた。図3に真空中 $T_A=250, 310, 370$ で30分間アニールを行ったサンプルのX線回折パターンを示す。図中A、B、C、Dで示したピークは、Mn_{1-x}As_yの様々な相であることが分かったが、特定はできなかった。また、これらのサンプルでは明確な強磁性は得られなかった。

次に、本研究で参考としているエピタキシャルNi-InGaAs非磁性合金と同様の合金化を促すことができれば、六方晶NiAs型の強磁性MnAsが形成できると考え、Mn_xNi_{1-x}薄膜を20nm堆積してアニールをおこなうこととした。この時、アニール方法は上述の2種類を試行したが、窒素雰囲気でのアニール時の

表面酸化を防ぐ目的で際表面に Ni 薄膜を 3nm 堆積した。条件をそろえるため、真空中でアニールを行うサンプルも同様の構造とした。

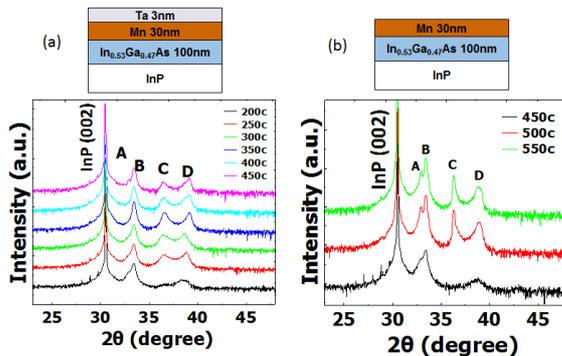


図 3 InGaAs 上に a)Mn30nm/Ta3nm、b)Mn30nm を堆積してアニールしたサンプルのアニール前の構造と X 線回折パターン。温度はアニール温度を示す。ABCD は多数の Mn_{1-x}As_x 非磁性相。

図 4 に Ni/Mn_xNi_{1-x} ($x=0.09-0.5$) /InGaAs 構造を窒素雰囲気中でアニールした後の -2 XRD 回折パターンを示す。この測定では、光源-サンプル-検出器を結ぶ面内に散乱ベクトルを持つ配置で行っている。 $x=0.09$ と 0.2 では明瞭な六方晶 NiAs 型の MnAs(101)ピークが見られるが、 x の増加とともにピーク強度が小さくなっているのがわかる。ここには示していないが、これら 2 つのサンプルでは、小さな MnAs(202)ピークが得られ、特に $x=0.09$ では、非磁性 Ni-InGaAs のピークも得られた。結晶構造が六方晶 NiAs 型であることは、散乱ベクトルを様々な角度に変化した時に得られた -2 XRD 回折パターンからも確認を行った(ここには示していない)。

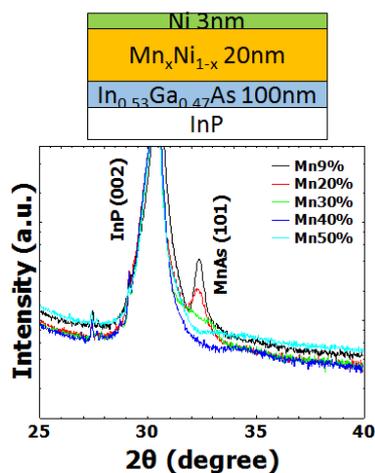


図 4 Ni/Mn_xNi_{1-x}/InGaAs(001) 構造をアニールした後の -2 X 線回折パターン。この $x=0.09$ 、 0.20 サンプルの磁性を明らかにするため SQUID 磁力計を用いて磁化曲線を測定したが、10-300K の温度領域において明瞭なヒステリシス曲線は得られなかった。従って非磁性合金であると判断し

た。この原因について考察した。図 4 に示す Mn-InGaAs 合金は、六方晶の格子定数比が $c/a=1.29$ であるのに対して、文献のバルク MnAs では $c/a=1.53$ である。MnAs はキュリー温度近くの振る舞いから、格子定数や結晶歪と強磁性が強く結びついていることは良く知られている。例えば、キュリー温度近くで磁化の減少の原因となる斜方晶 MnP 型の MnAs は体積が 3% 程度しか変化しないにも関わらず非磁性金属となる。こうしたことから、今回作製した Mn-InGaAs 合金は、格子定数比 c/a の著しい変化によって強磁性が消失していると推測した。

InGaAs では単一相の強磁性体を得ることができなかったため、Mn 薄膜/InP(001)基板構造をアニールして合金化する方法を試行した。Semi-insulating InP(001)基板を化学薬品によって表面処理をおこない、硫黄終端表面を形成した。すぐに真空チャンバーに導入して、20nm の Mn 薄膜を全面成膜した。サンプルを真空から取り出した後に窒素雰囲気中のランプ加熱によって急速加熱 (RTA) をおこなった。アニール T_A は 300、450、アニール時間は 5、10、30、60 分の条件でおこなった。アニール後のサンプルは、作製直後と未反応金属を HCl エッチングで取り除いた後の 2 つについて評価を行った。

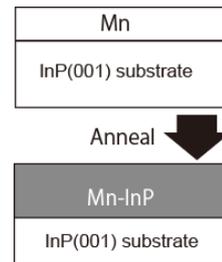


図 5 Mn 薄膜と InP を用いた強磁性合金作製方法。

図 6 に窒素雰囲気中で 60 分アニールした後の -2 XRD 回折パターンを示す。この測定では、光源-サンプル-検出器を結ぶ面内に散乱ベクトルを持つ配置で行って

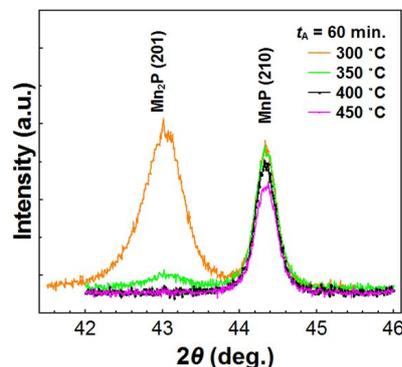


図 6 Mn/InP(001) 構造をアニールした直後の -2 X 線回折パターン。

る。300、350 では、反強磁性体 Mn_2P (201) と強磁性体 MnP (201)の2相が見られるが、400、450 では強磁性体 MnP (201)のみが得られた。ここには示していないが作製した MnP 合金が InP 基板の上にエピタキシャル成長していることを、様々な角度の散乱ベクトルと基板面内回転をおこなった θ -2 θ XRD 回折パターンから明らかとした。

次に、300 でアニールしたサンプルについて HCl エッチングを行い、XRD 回折パターンで評価を行った。図7に示すように、エッチングによって反強磁性 Mn_2P 層のみが取り除かれることが明らかとなった。このことは、作製した強磁性体 MnP を用いて自己形成技術でスピン電界効果型トランジスタを作製可能であることを示している。

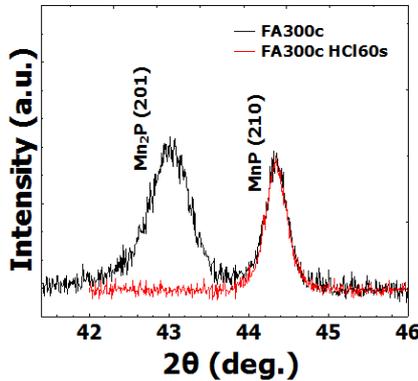


図7 $\text{Mn}/\text{InP}(001)$ 構造を350 でアニールしたサンプルの -2 X線回折パターン。黒実線：アニール直後、赤実線： HCl で60秒エッチング後。

作製した MnP 合金の磁性を明らかにするため SQUID 磁力計を用いて 10-300K の温度領域で磁化曲線を測定した。外部磁場は面内 $\text{InP}[110]$ 方位に印加した。図8(a)にアニール温度 400、アニール時間 5、10、30、60 分の条件を用いて作製したサンプルの磁化曲線を示す。磁化曲線は MnP が強磁性体であり、高磁場側で磁化が飽和するものと仮定して、 InP 基板の反磁性成分を除去している。アニール時間が増えるに従い飽和磁化が上がり、残留磁化が下がり、ヒステリシス曲線の形状が変化していることがわかる。詳細な磁性を明らかにする目的で、磁化の温度依存性を 10-300K の温度範囲で測定した。外部磁場は面内 $\text{InP}[110]$ 方位に 100Oe 印加した。図8(b)にアニール温度 400、アニール時間 60 分の条件を用いて作製したサンプルの磁化の温度依存性を示す。図中、黒実線が測定値、赤実線が $S=1/2$ のブリルアン関数でフィッティングした結果である。測定値はフィッティング関数とよく一致をしている。フィッティング結果からキュリー温度は 300K と見積もられた。これはバルクのキュリー温度 290.5K と良い一致であることから、異相の無い強磁性 MnP であると考えられる。

アニール条件 400 で作製した MnP 合金

と InP からなるショットキー障壁を調べるために、ドーピング濃度 10^{17}cm^{-3} の n 型

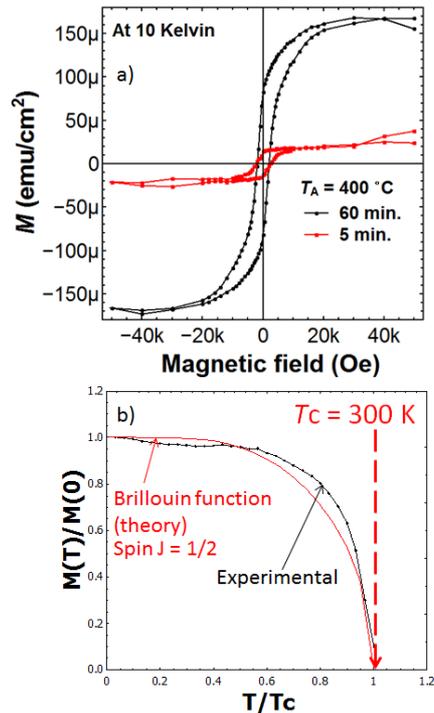


図8 $\text{Mn}/\text{InP}(001)$ 構造を 400 でアニールしたサンプルの a)面内 $\text{MnP}[001]$ 方向に平行に磁場を印加して 10K で測定した磁化曲線、b)面内方向に磁場を 100Oe 印加して 10-300K の温度領域で測定した磁化の温度依存性。

$\text{InP}(001)$ 基板上にショットキーダイオードを作製して評価を行った。図9に室温における I-V 特性を示す。整流性がそれほど小さくなく、アニール時間が 10 分と 60 分では特性が変化しないことがわかる。定量的な評価は

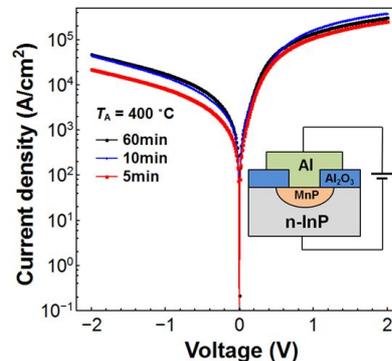


図9 n 型 $\text{InP}(001)$ 基板上に、アニール条件 400、アニール時間 5、10、60 分で作製した MnP/InP ショットキーダイオードの室温における IV 特性。デバイス断面構造とバイアス方向は図中に示してある。

行っていないが、他の材料系のショットキダイオードから推察すると、InP 伝導帯に対するショットキー障壁高さは 0.2-0.3eV 程度と見積られる。この程度の比較的低いショットキー障壁高さであれば、メタルソースドレイン電界効果型トランジスタの電極として使用できると考えられる。

作製した MnP 合金/InP 接合の構造を評価するために高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM 法)とエネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いて、接合断面観察と原子分布の評価をおこなった。観察は図 9 に示したショットキーダイオードについておこなった。図 10 に HAADF 像と EDX マッピングを示す。これらから表面マスクの Al₂O₃ 膜との接合境界にポイドがあり、この部分に特に Mn が分布していることがわかる。それ以外の領域では、平坦ではない Mn 分布がみられる。これらのことから、アニールによって MnP は層状に形成が進行するのではなく、ある程度核形成などを伴いながら 3 次元的に形成される部分があることがわかる。また、全体的に基板表面からかなり深い位置に Mn が存在していることがわかる。文献によれば、このような Mn/InP 構造を大気などの酸素残留雰囲気アニールした場合には、図 11 のように、表面には In₂O₃、Mn₃O₄、Mn₂P など形成され、基板接合領域に MnP が形成される。従って、今回は N₂ 雰囲気とはいえ、幾らかの酸素が石英炉芯管に残留した状態でアニールを行っていたために基板から表面への In の拡散と酸化が進行して IP 基板界面に MnP が形成されたと考えられる。それは、EDX 分析において、基板以外に全く In が検出されなかったことと(ここには

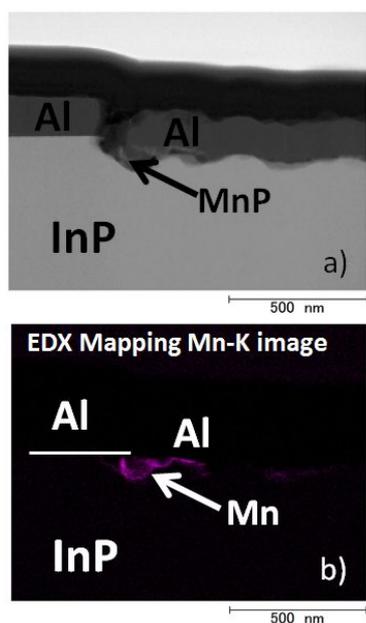


図 10 ショットキーダイオードの断面
a)HAADF、b)EDX 組成分析

示していない) MnIn_x といった合金が XRD パターンで検出されなかったことと整合をする。また、In₂O₃ や Mn₃O₄ が図 10 において見られないのは、アニール後の HCl エッチングによって除去されたものと考えられる(図 11)。

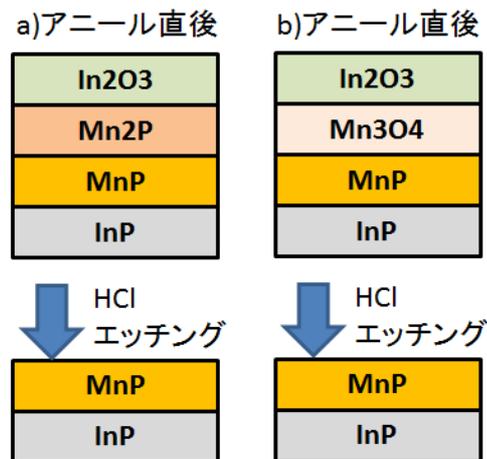


図 11 すべての実験結果より推察される Mn-InP 合金の形成と HCl エッチングの効果。アニール温度が a)350 以下、b)400 以上、の場合。

本研究は、メタルソースドレイン電極を持つスピン電界効果型トランジスタの自己形成技術による作製を目指して、強磁性合金を金属/半導体構造をアニールする方法によって作製して、その結晶構造、磁性、断面構造、原子分布を調べた。Mn/InP 構造をアニールした場合は、強磁性体 MnP の形成と合金/半導体接合の低いショットキー障壁高さが得られたが、断面構造より反応が不均一であることが示唆された。特に、表面マスク層である Al₂O₃ との接合近傍にポイドが形成されたことは、電界効果型トランジスタへの応用を考えた場合に解決をしなければならぬ問題である。このためには、様々なアニール温度で作製したサンプルの断面構造の観察や、2 ステップでのアニール条件、表面キャップ層の導入、などをおこない、最適な作製条件を見出す必要がある

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 0 件)
[学会発表](計 1 件)

G. Song, R. Nakane, and M. Tanaka, "Structural, magnetic, and electrical properties of thermally-formed MnP electrodes on InP(001)", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 愛知, 2015 年 9 月 13 日, E13p-2J-2.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中根 了昌 (Ryohso Nakane)

東京大学・大学院工学系研究科・特任准教授

研究者番号：50422332