

社3人再教育 ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学 第2学期 第1回

2024年10月7日実施

1B-1-B

ナノ混晶・超構造デバイスデザイン

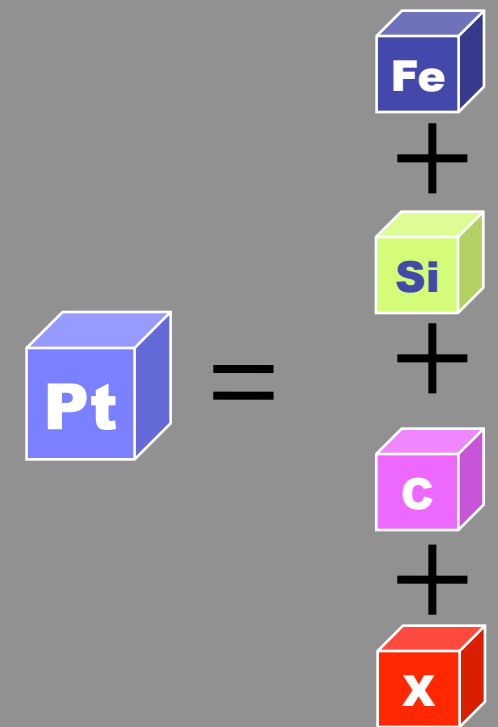
大阪大学工学研究科

株式会社アカデメイア

赤井久純

ナノ混晶・超構造デザインの必要性

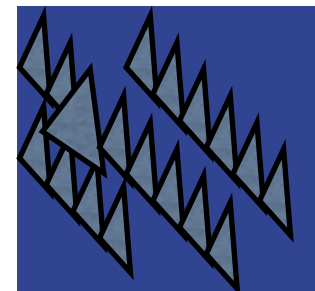
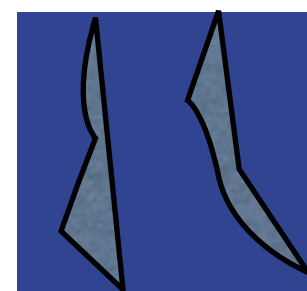
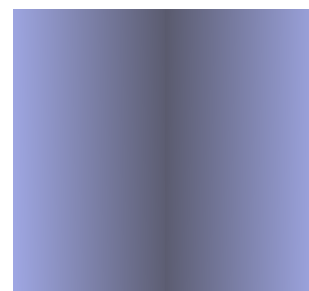
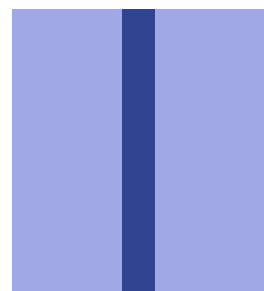
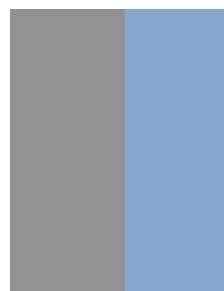
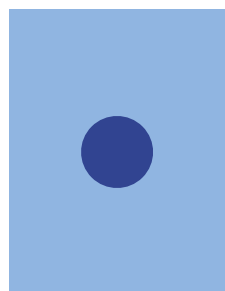
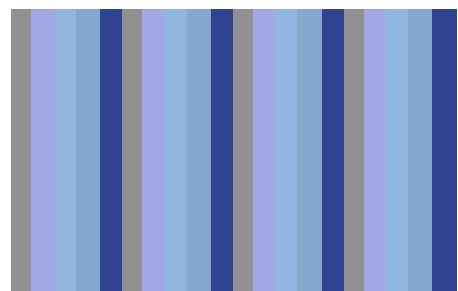
- 単体の数は有限
 - 性質は一意的
 - 性格の良い単体は少ない
 - 安定性、環境調和、資源量、...
- 混晶合金・超構造の数は無限
 - 様々な性質を創出
 - 構造材料、機能性材料、デバイス材料
 - 無害で資源量の多い単体をベースにできる



混晶を用いたナノ構造

ナノサイズで組成制御された混晶とそれらの作る構造

- 超格子、量子ドット、接合構造
- デルタ・ドーピング、変調ドーピング
- 析出ナノ構造
- 自己組織化構造
- ナノ粒子、ナノワイア



デザインのねらい

物性

- 電氣的性質
 - 熱電材料
- 磁氣的性質
 - 磁化、 T_c 、磁氣異方性
- 光學的性質
 - 光学応答、磁氣光学効果
- 化学的性質
 - 触媒作用、表面反応
- 熱力学的性質

機能

- 高効率エネルギー変換材料・素子
- 環境調和材料
- スピントロニクス材料
 - **MRAM**
 - 磁氣光学素子
- ハーフメタル
 - **GMR, TMR, MRA**
- ヘテロ接合
- 新機能FET
- 量子ビット

ナノ混晶・超構造デザインの手法

- 第一原理電子状態計算(**ab-initio**)
 - 密度汎関数法に基づく局所密度近似(**LDA**)
- グリーン関数法(**KKR**)
- コヒーレントポテンシャル近似(**CPA**)

前半復習

KKR-CPA-LDA

例えばMACHIKANEYAMA (AkaiKKR) コード

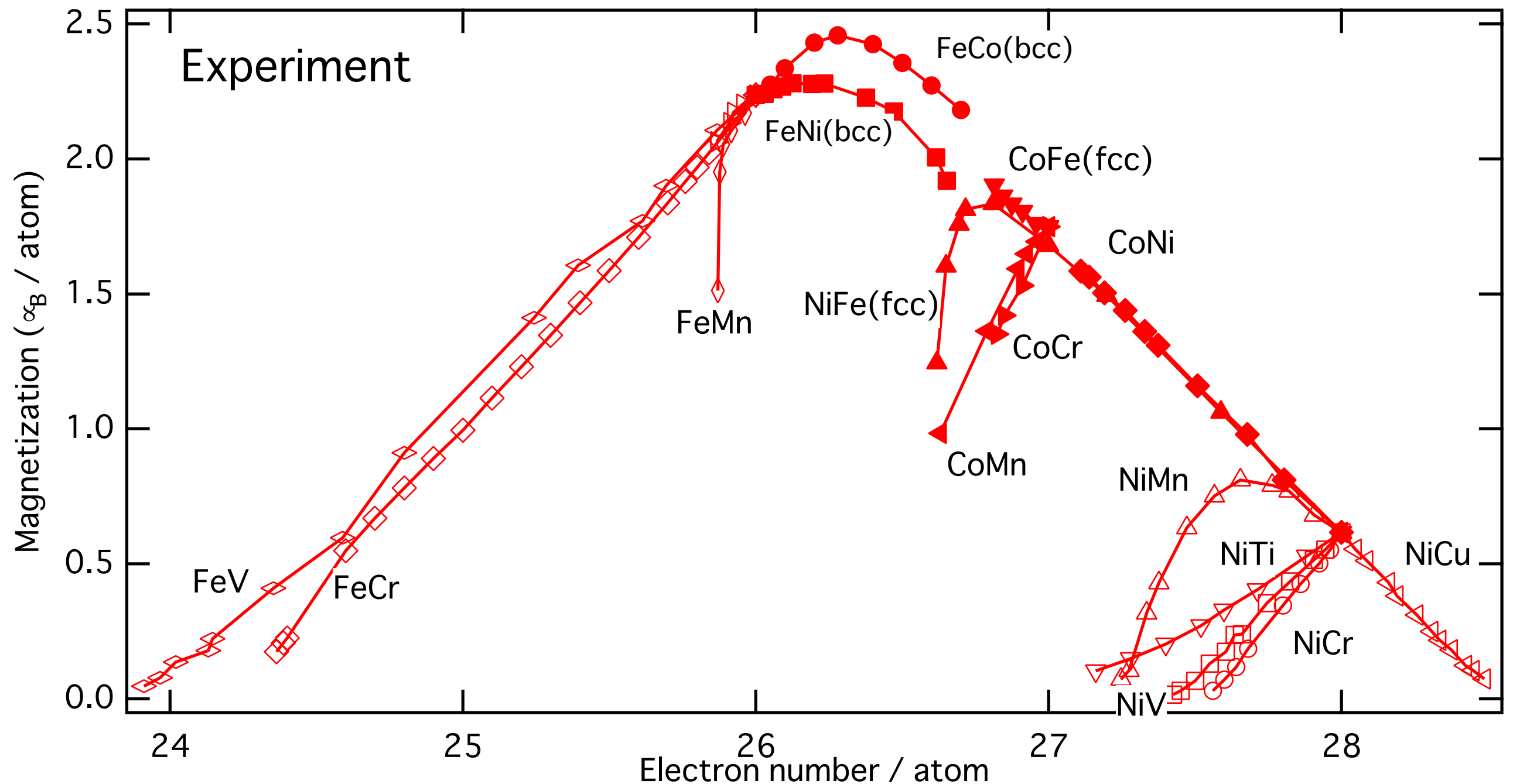
<http://kkp.issp.u-tokyo.ac.jp>

ナノ混晶・超構造デザインの例

- 内挿や外挿がきかない古典的な例（ナノ混晶でも超構造でもないが...）
- 希薄磁性半導体ヘテロ構造
- ハーフメタリック反強磁性半導体**GMR**素子
- 新しい**GMR**デバイス構造

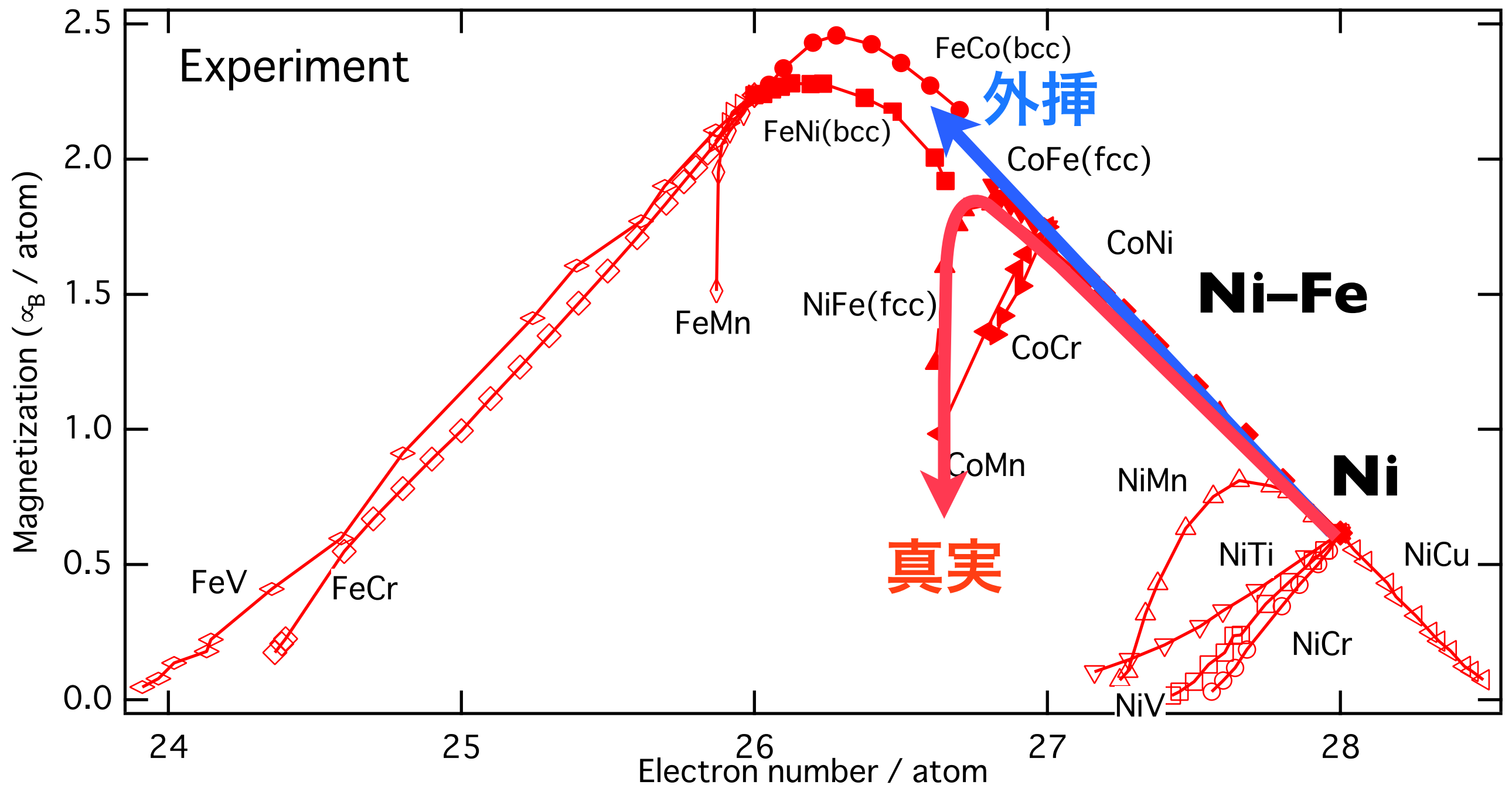
内挿外挿が働かない古典的な例

● スレーター・ポーリング曲線



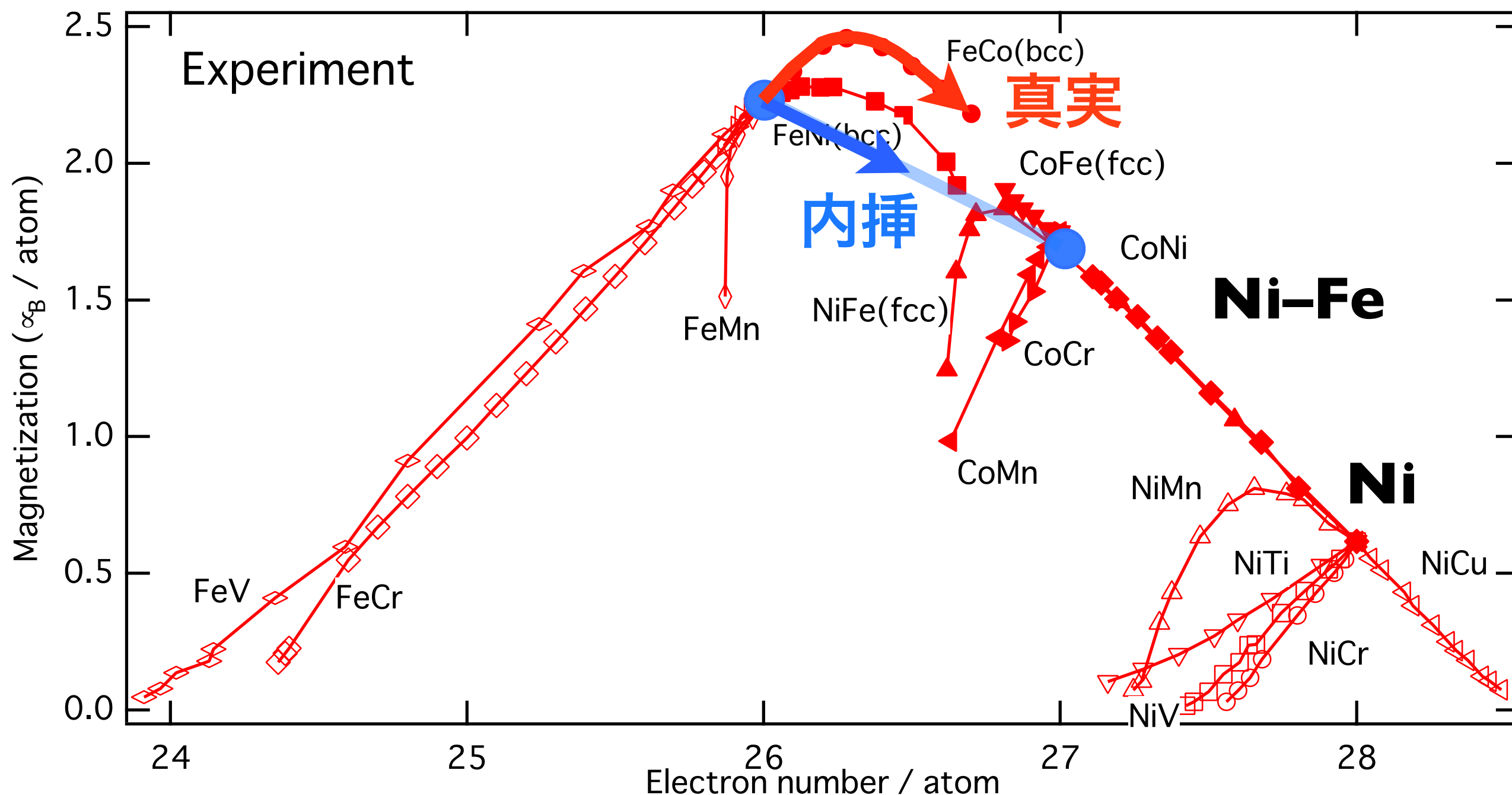
外挿では予測できない

● NiにFeを混ぜていくと磁化はどのように変化するか？



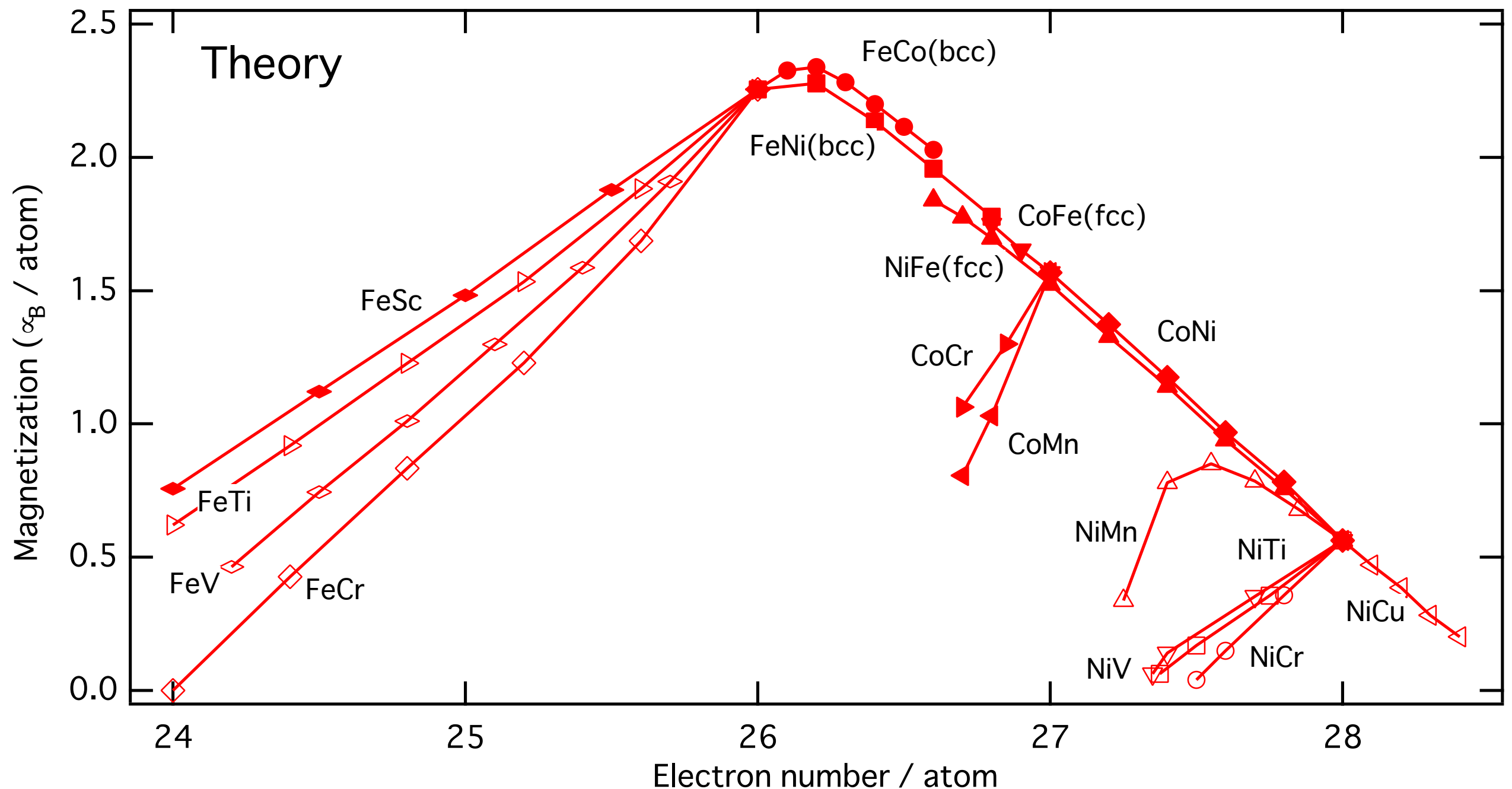
内挿では予測できない

- FeにCoを混ぜていくと磁化はどのように変化するか？



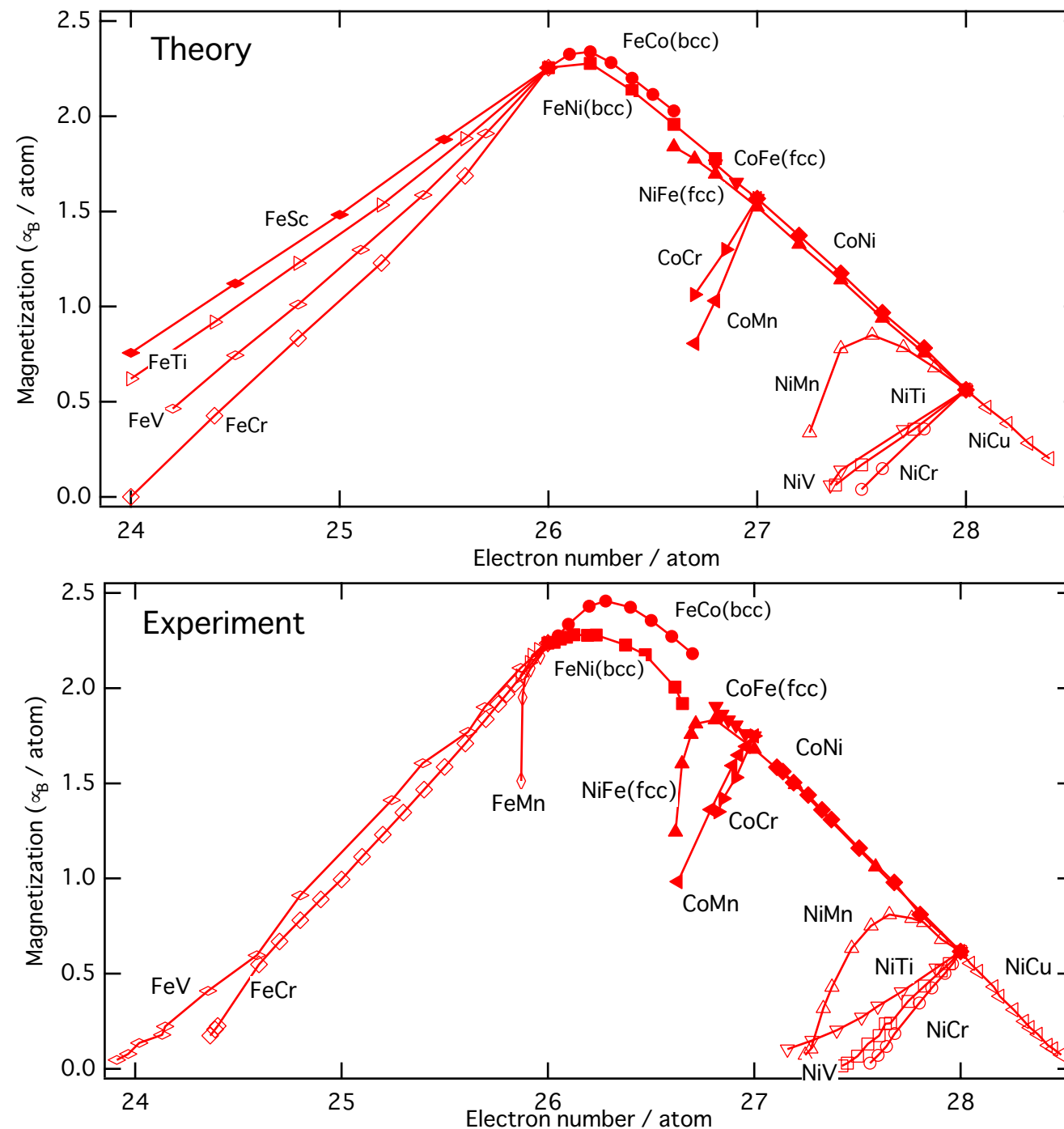
量子シミュレーションをしてみると

- 計算されたスレーター・ポーリング曲線



量子シミュレーションは現実を予測するか？

●スレーター・ポーリング曲線 実験と理論



希薄磁性半導体とヘテロ界面

- 希薄磁性半導体
- III-V族化合物半導体
 - (Ga,Mn)As, (In,Mn)As,...
- II-VI族化合物半導体
 - (Zn,Co)O, (Zn,Cr)S,...
- キャリア誘起磁性メカニズム？
 - 2重交換相互作用
 - pd混成

高い T_c を得るための工夫

- d電子数
- 軌道の対称性
- キャリア制御
- 磁性イオンのパーコレーション確保
- 次元性

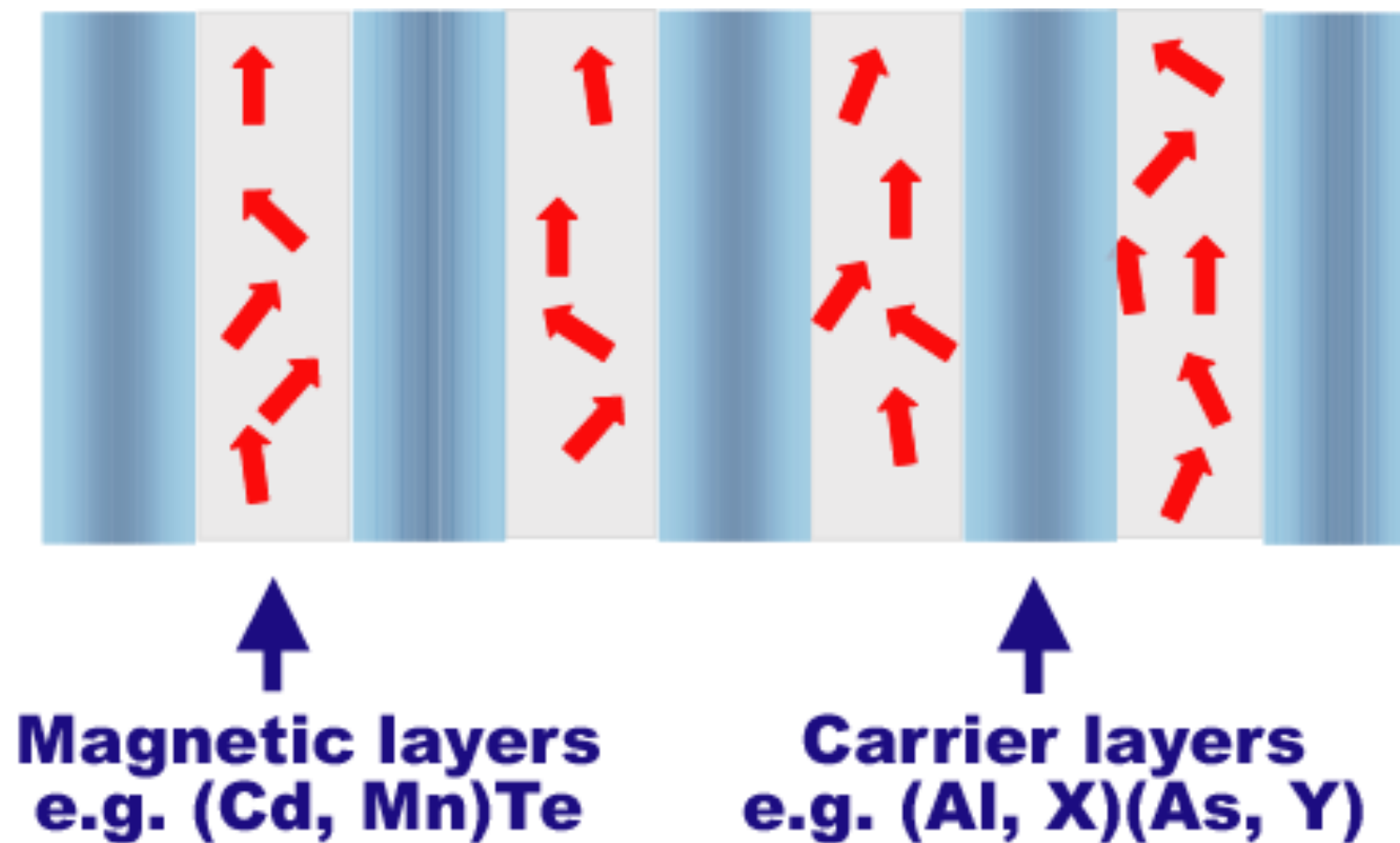
困難

キャリア誘起磁性の超構造による制御

- **II-VI/III-V超構造**
 - 磁性層とキャリア層
- **III-V/III-V超構造**
 - **(In,Mn)As/(Al,Be)Sb界面**
 - **GaAs:Mn/(Al,Ga,Be)As界面**
- **自然の超構造—カルコパイライト**
 - **(Cd,TM)GeP₂, (Zn,TM)GeP₂**
 - **Cu(Al,TM)S₂**

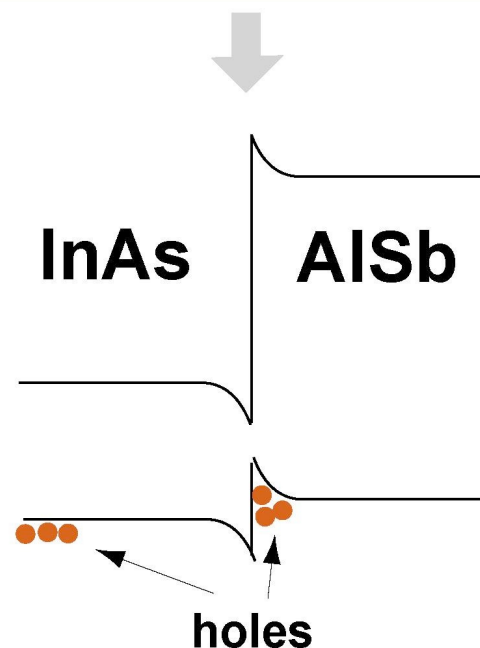
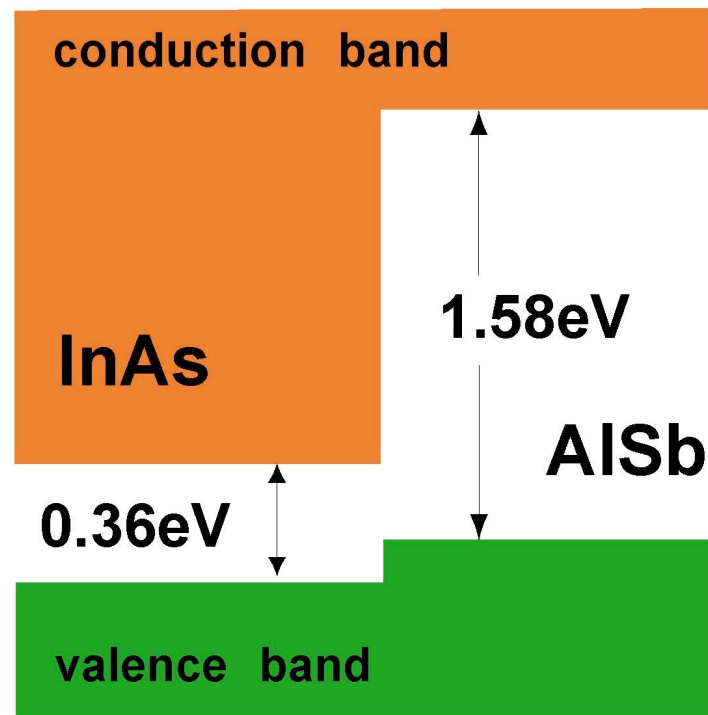
II-VI/III-V超構造

- (Cd,Mn)Te/(Al,C)(As,C)
- もっとうまいシステムはないか



III-V/III-V超構造

Band alignment

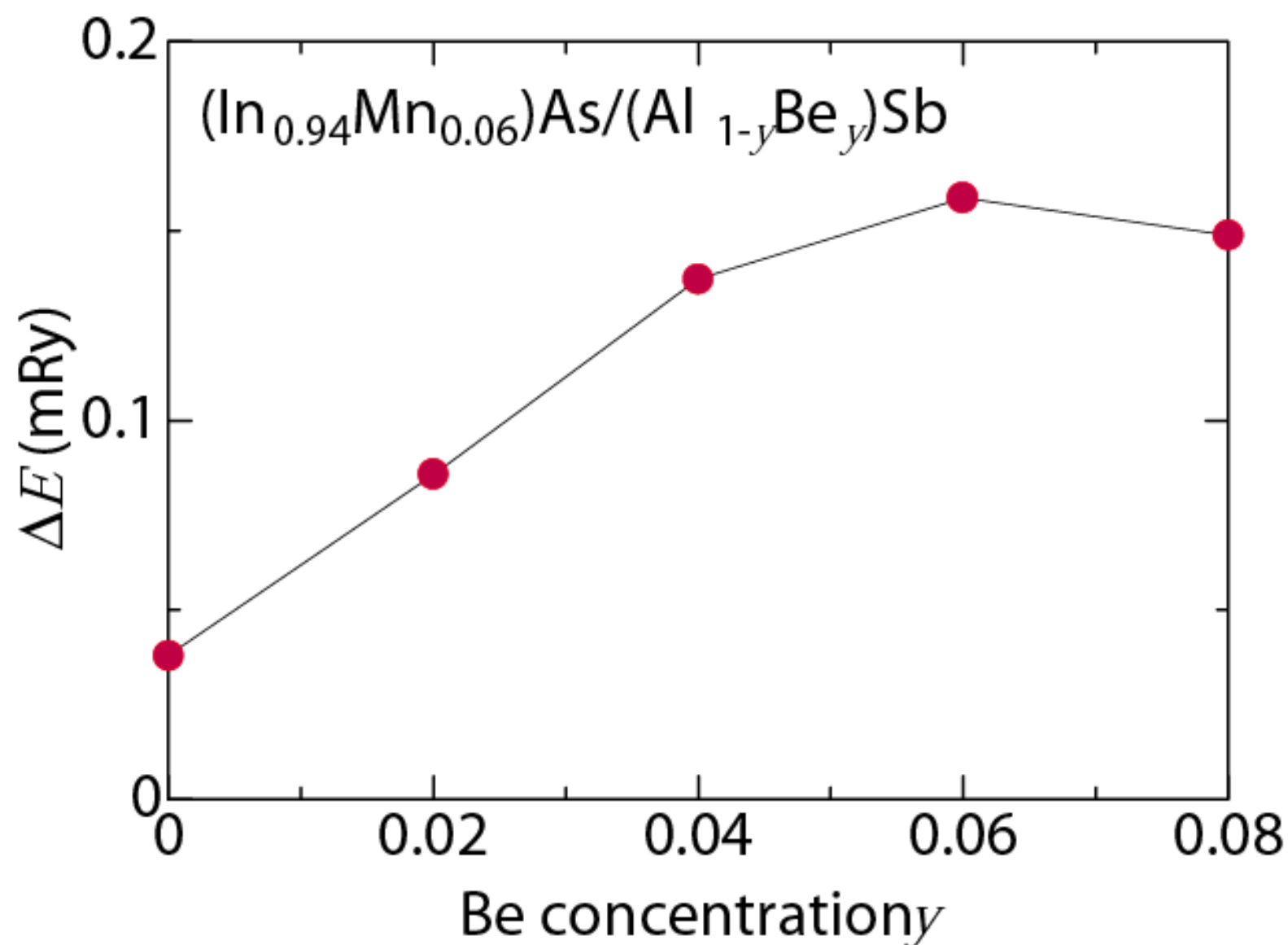


界面近傍における
ホール分布

ホールドーピング
(Al,Be)Sb

強磁性安定性 (T_c) のBe濃度依存性

(In,Mn)As/(Al,Be)Sb

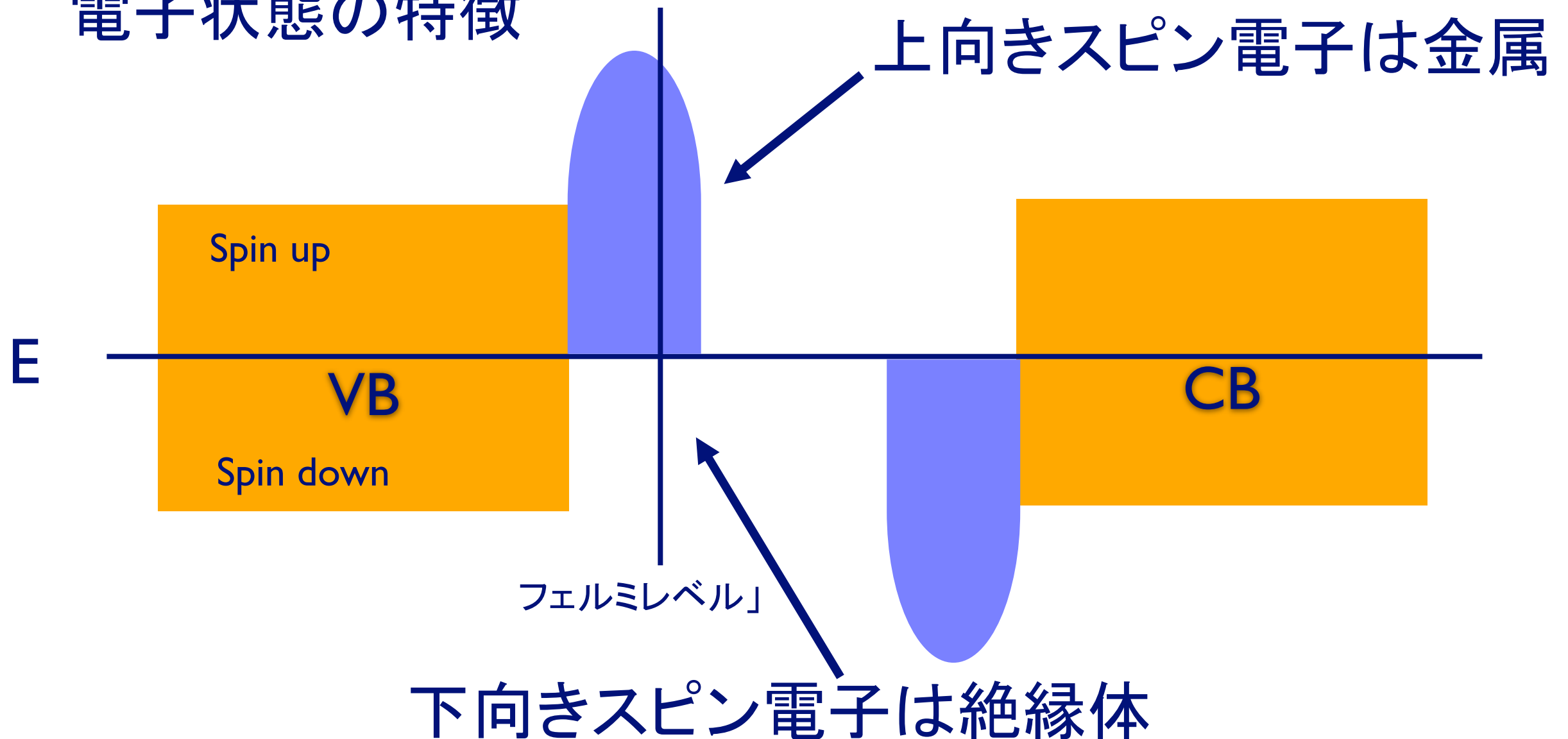


ハーフメタリック希薄磁性半導体

有望なスピントロニクス材料

例 (Ga,Mn)As, (Zn, Cr)Te

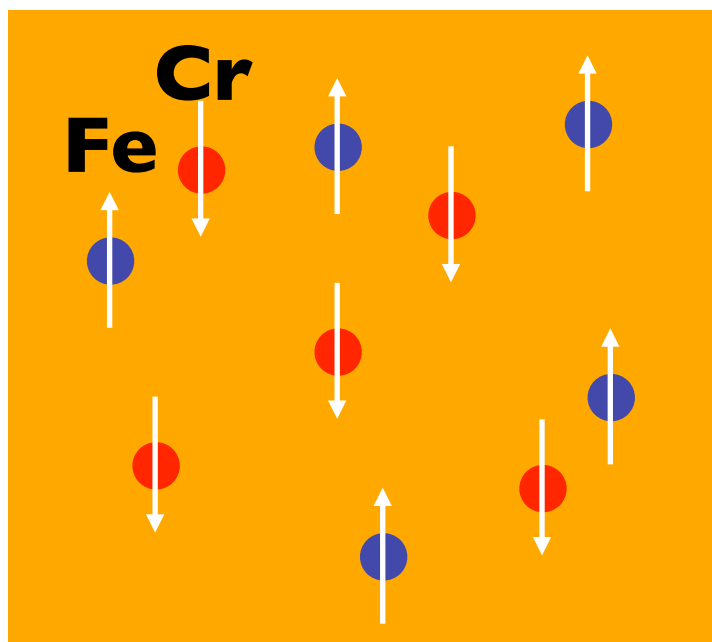
電子状態の特徴



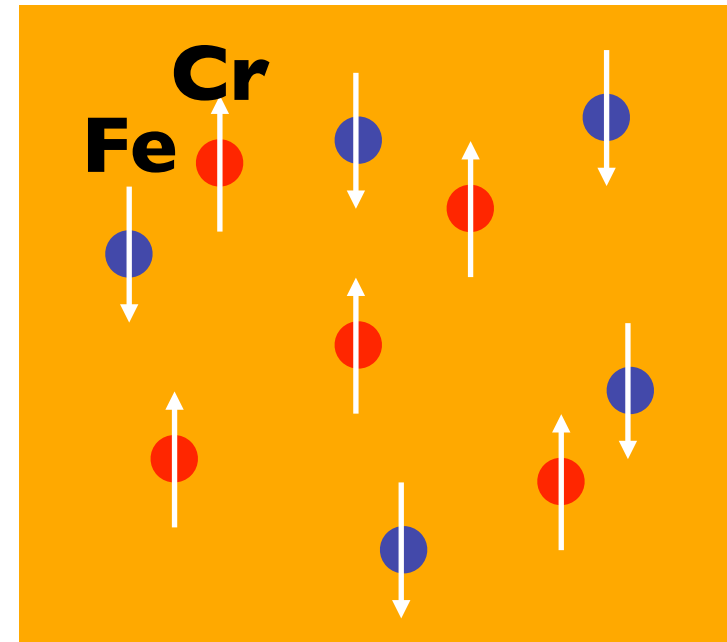
ハーフメタリック反強磁性半導体

- 半導体
- 2種類の磁性イオンが共存
- 不規則固溶体
- 磁化ゼロ
- ハーフメタル

普通の反強磁性とは異なり
それぞれの磁気モーメント
を反転したものはもとの状
態と同じではない



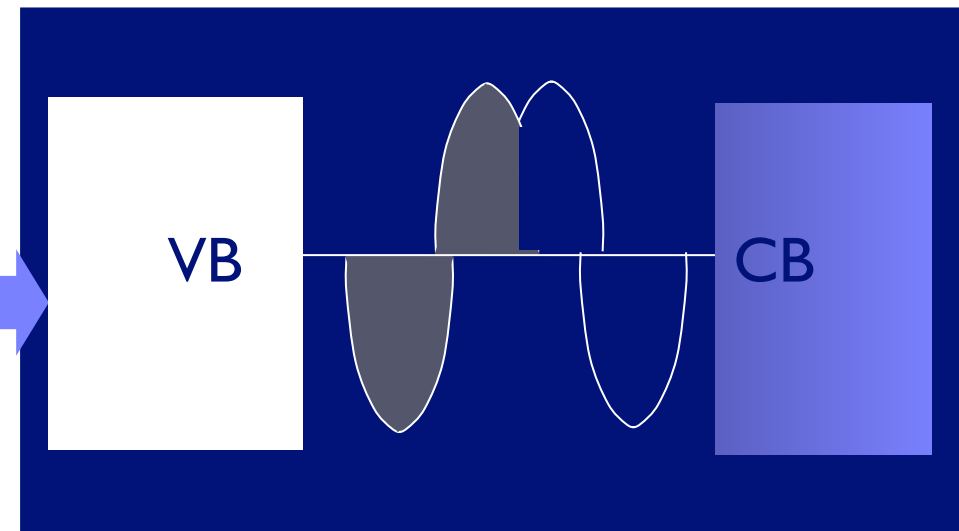
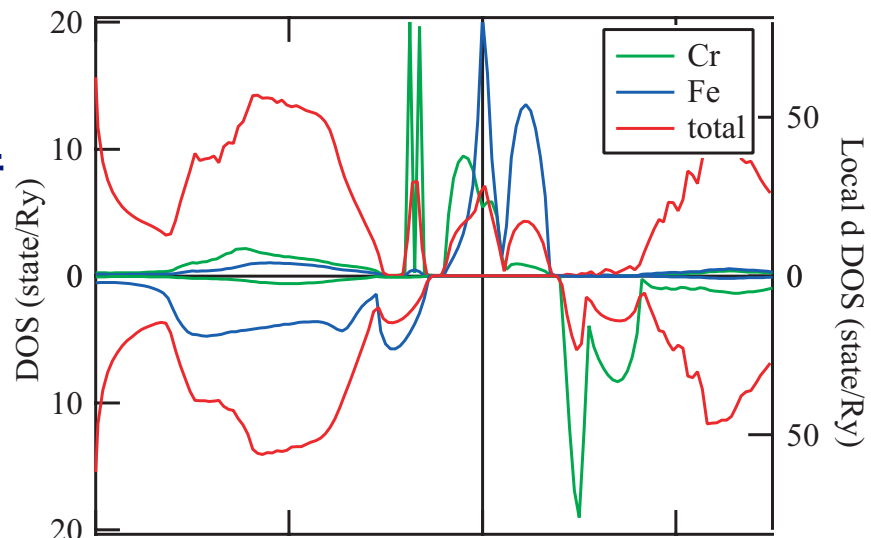
≠



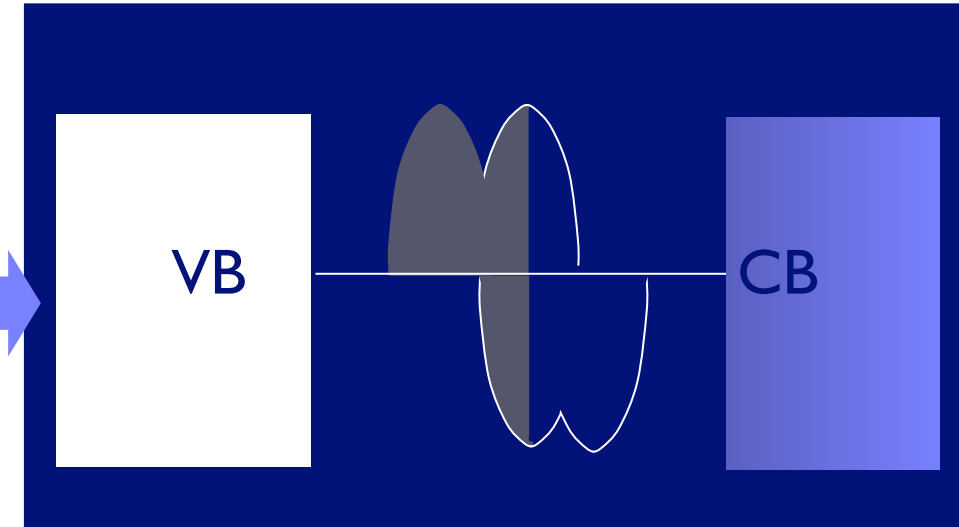
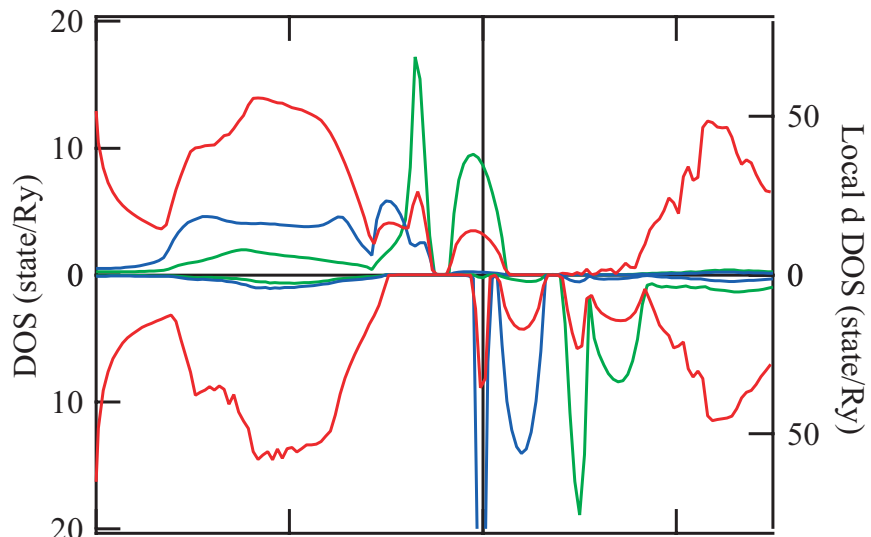
(ZnCrFe)S

(Zn_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05})S

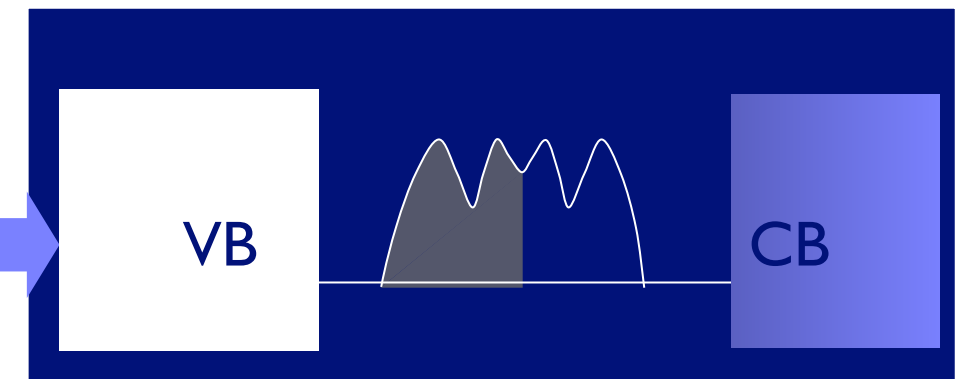
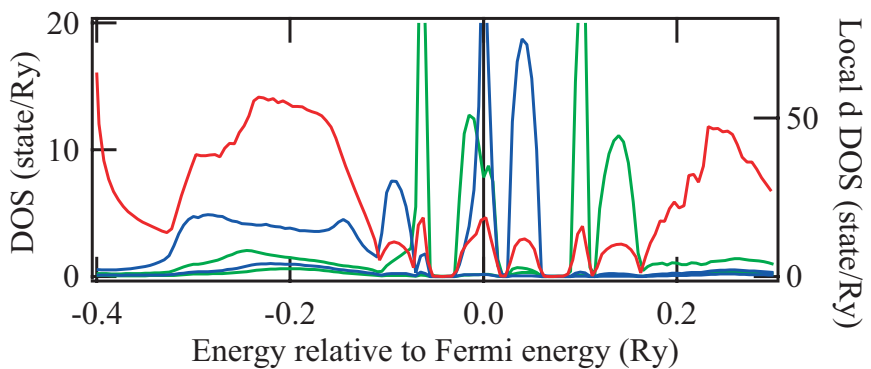
CrとFeが反平行
磁気モーメント
AP



CrとFeが平行磁
気モーメント
P



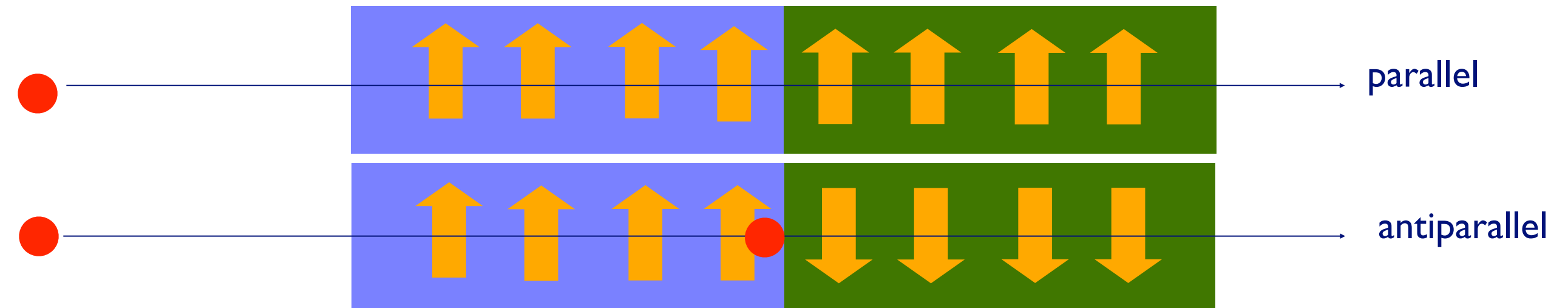
常磁性状態
D



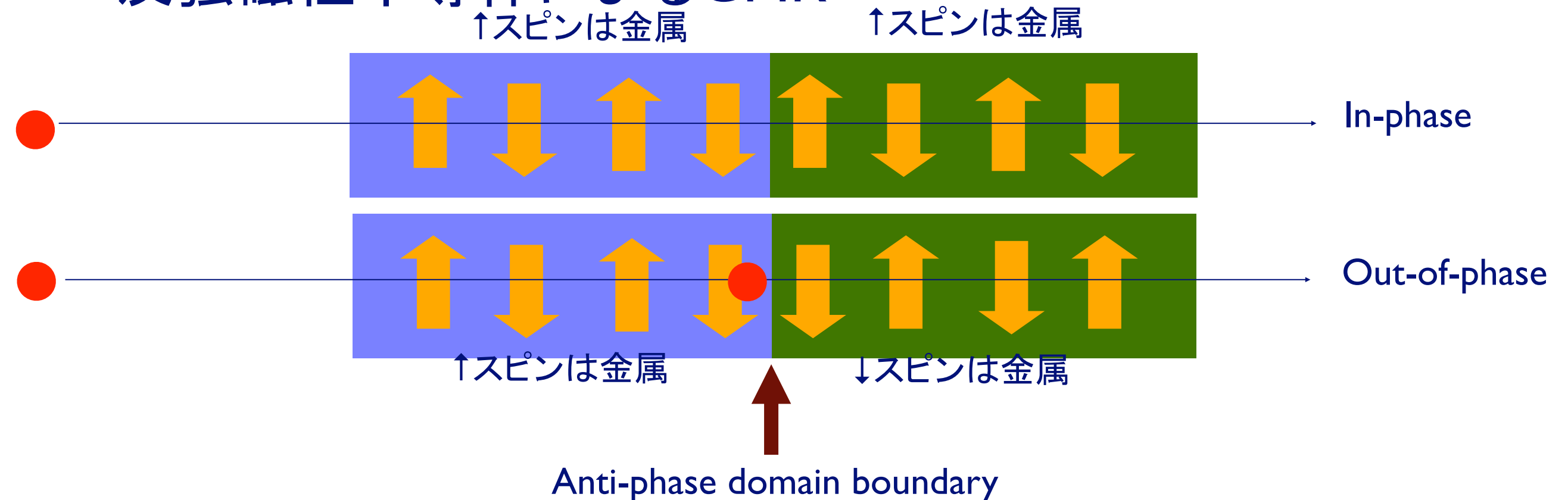
DOS

磁気抵抗効果

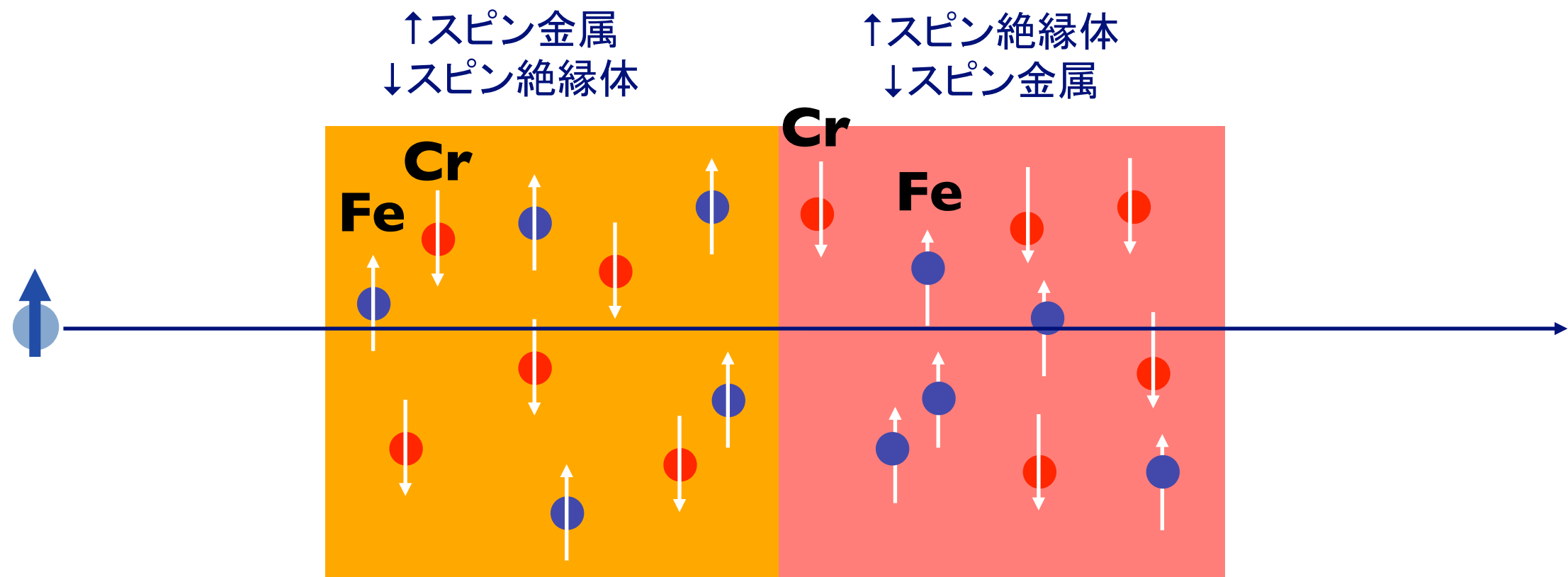
従来のGMR



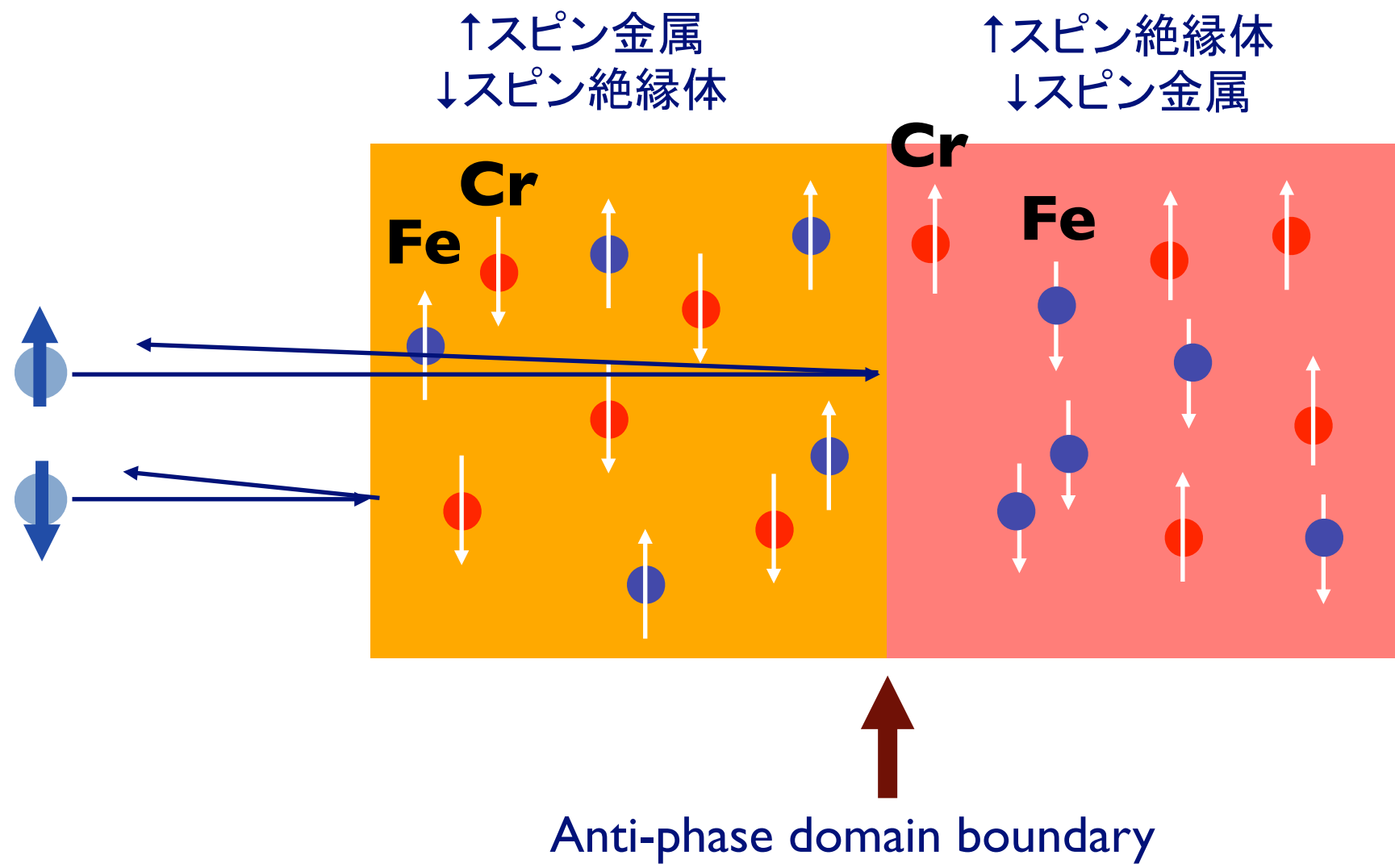
反強磁性半導体によるGMR



反強磁性半導体のアンチフェーズドメイン境界

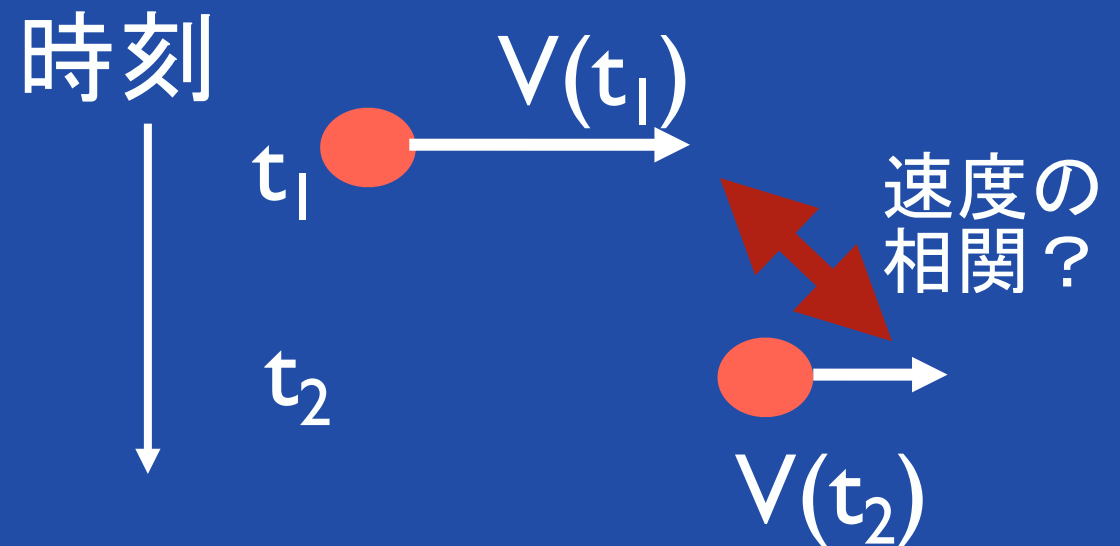


反強磁性半導体のアンチフェーズドメイン境界



スピントロニクス材料の電気伝導の計算法

- DC伝導度
- AC伝導、光学伝導
- ホール伝導



久保グリーンウッド公式（線形応答理論）
微小電場によって生じる微小電流を電場の
1次の範囲で計算する。

➡ 電流・電流相関関数の計算

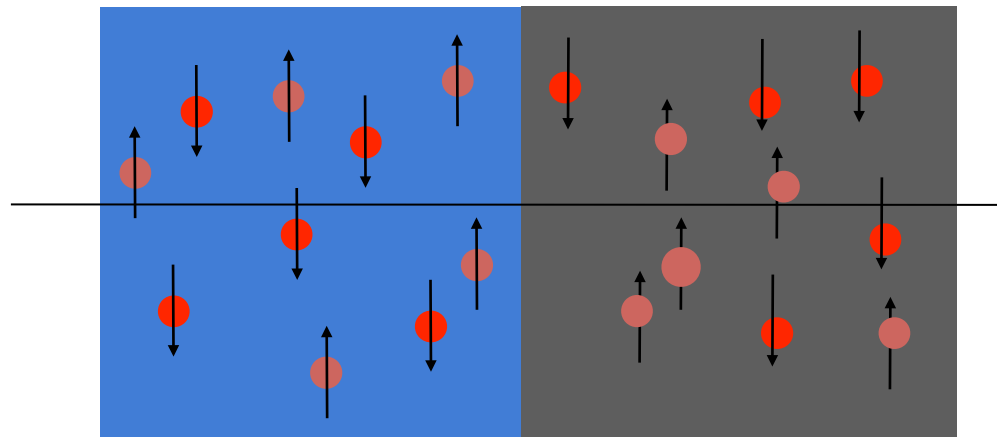
グリーン関数法(KKR法)ではこれを直接計算することができる

➡ 電気伝導度（揺動散逸定理）

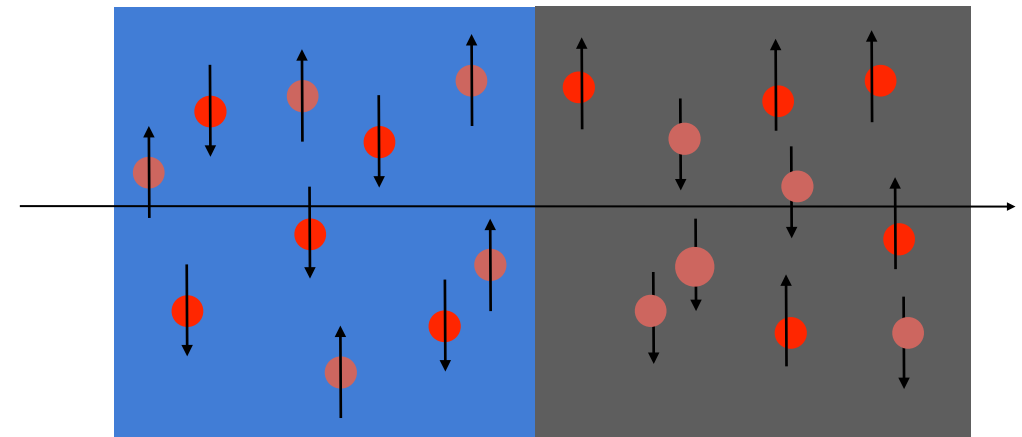
(Zn,Cr,Fe)SのDC伝導

アンチフェーズドメイン境界が存在すると大きな電気抵抗を生じる

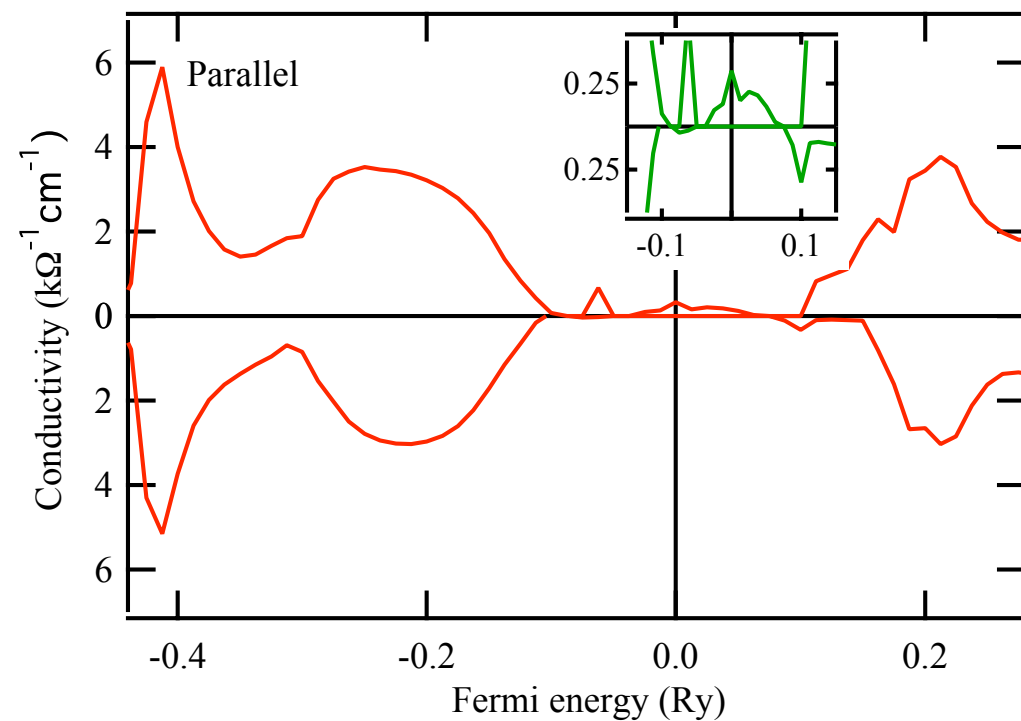
$1.36 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$



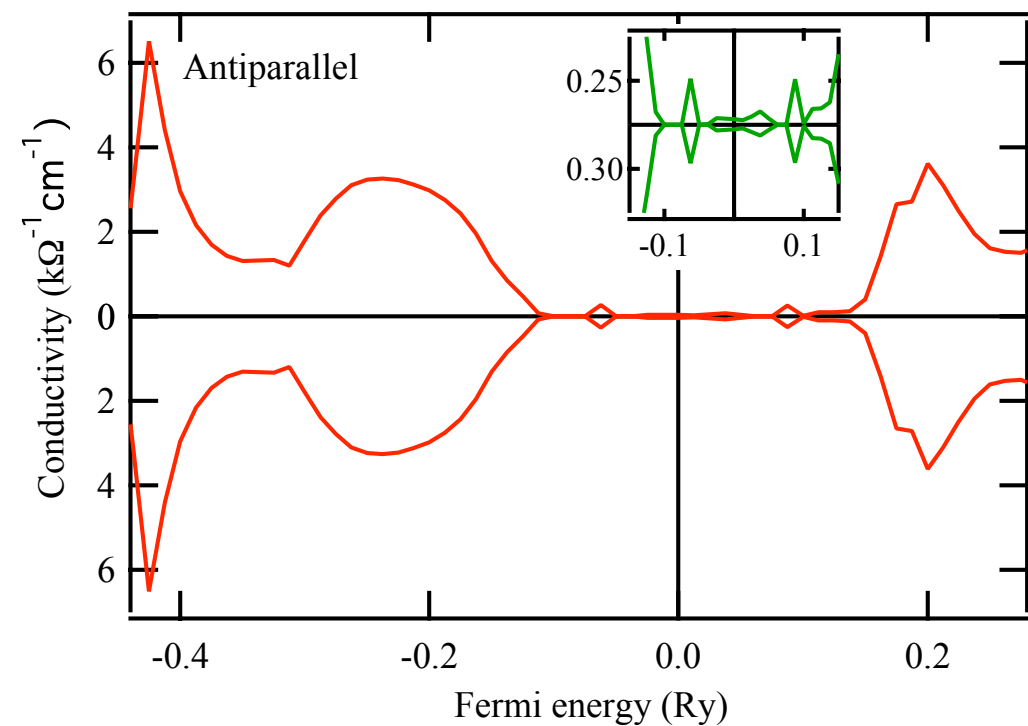
$6.79 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$



Parallel coupling



Anti-parallel coupling



FeSe と CrSeの混晶

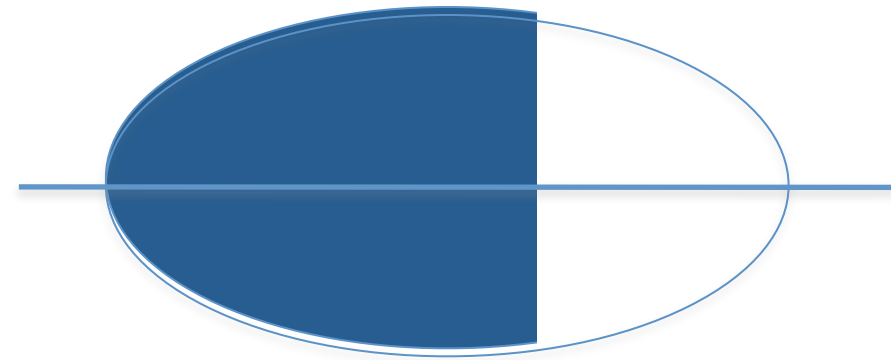
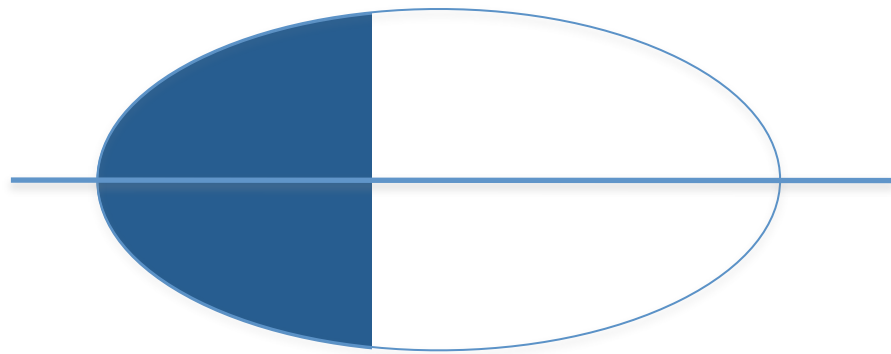
FeSe

+

CrSe

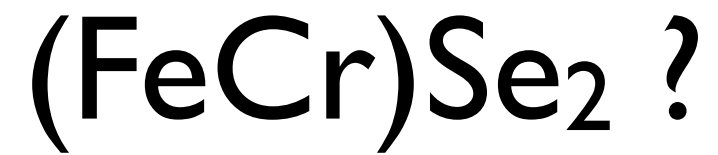
NiAs型反強磁性体

NiAs型反強磁性体

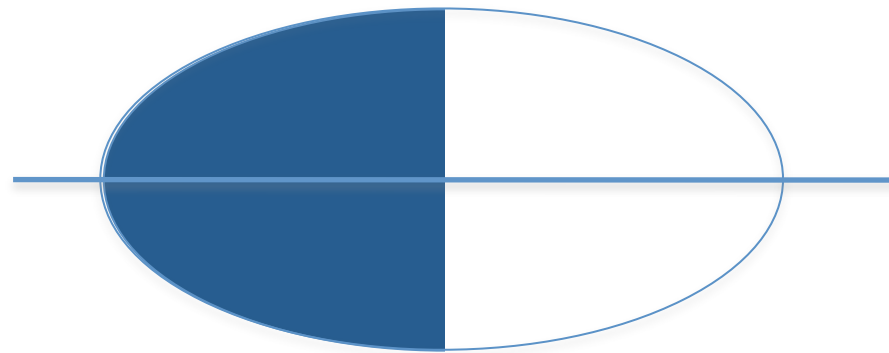
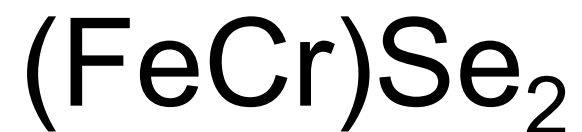


未知物資

(FeCr)Se₂ ?



質問: $(\text{FeCr})\text{Se}_2$ はNiAs型反強磁性体か？

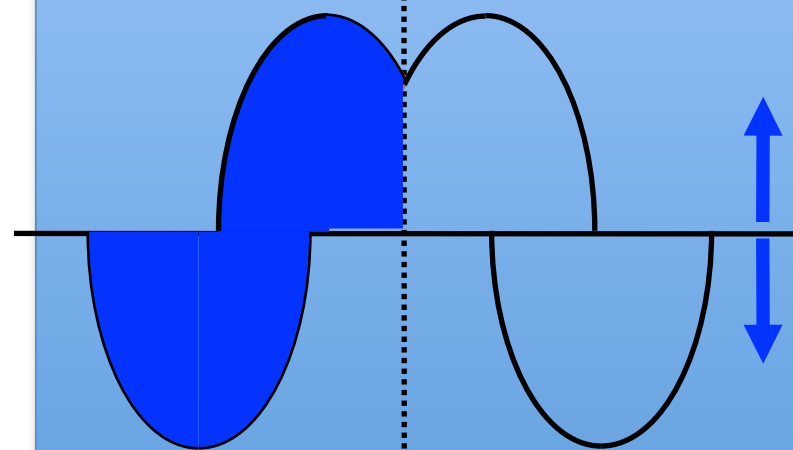


否！ 反強磁性ハーフメタル



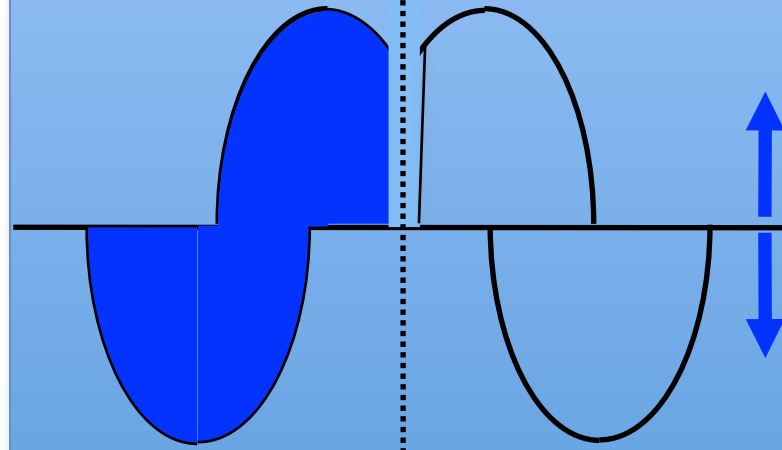
NiAs型 反強磁性ハーフメタル

反強磁性ハーフメタル



予想

モット絶縁体



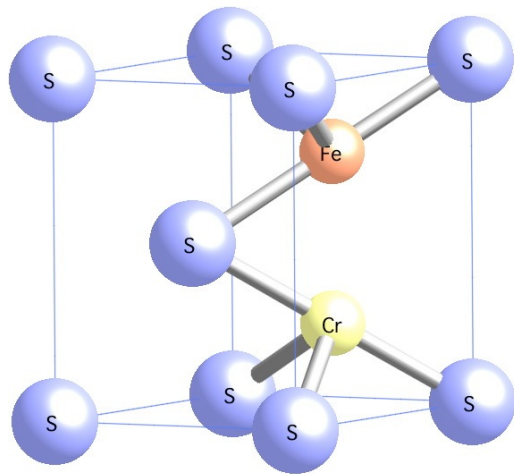
?

単スピン超伝導体

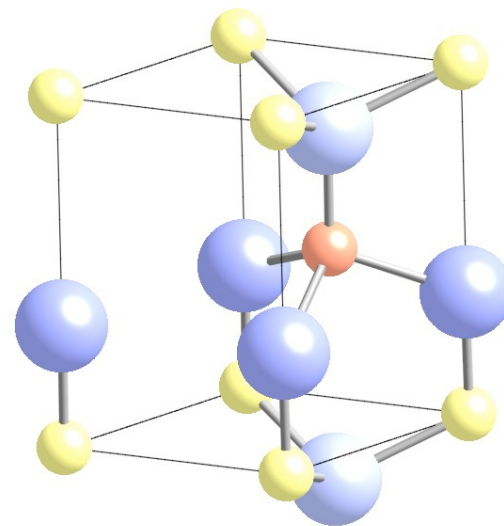
?

新しいタイプの反強磁性ハーフメタル: (AB)X₂

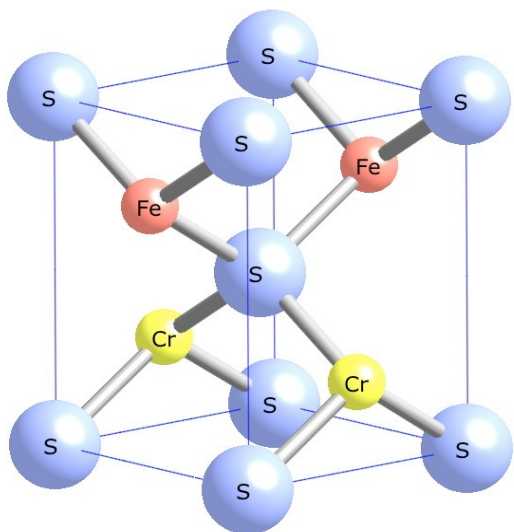
- A, B 遷移金属, X カルコゲン、プニクトゲン,
- A, B は有効d電子数の和が10になるように選ぶ: 一方は5より小, 他方は5より大
- 例 (FeCr)Se₂
- 結晶構造: NiAs型, 閃亜鉛鉱型, カルコパイライト型, ウルツ鉱型, 岩塩型



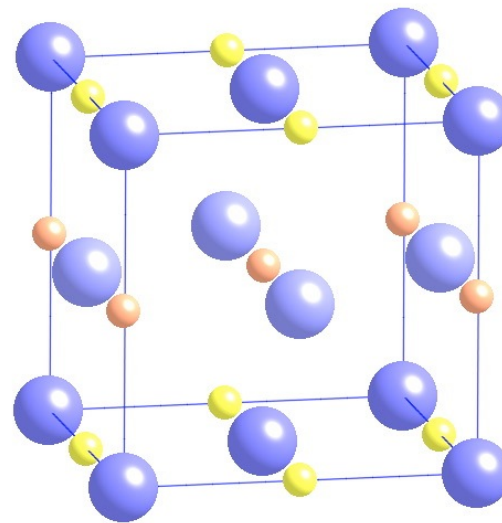
NiAs型



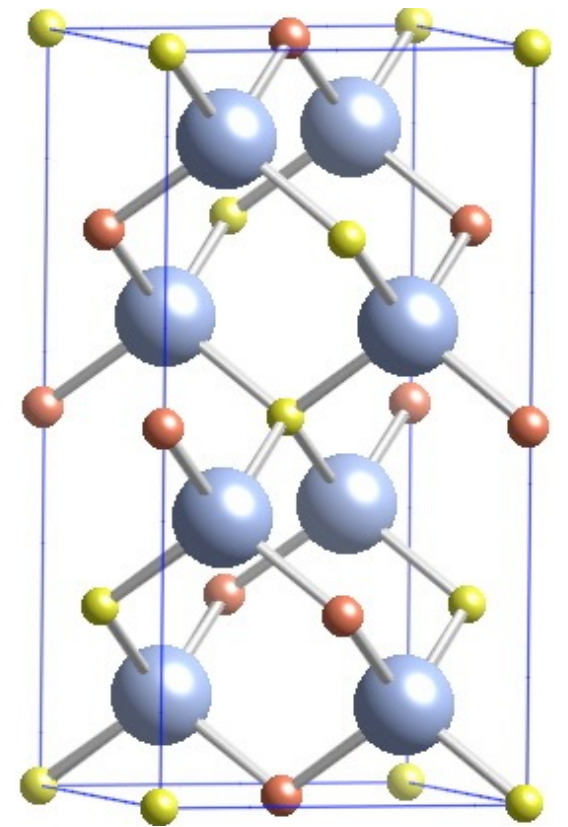
ウルツ鉱型



閃亜鉛鉱型



岩塩型



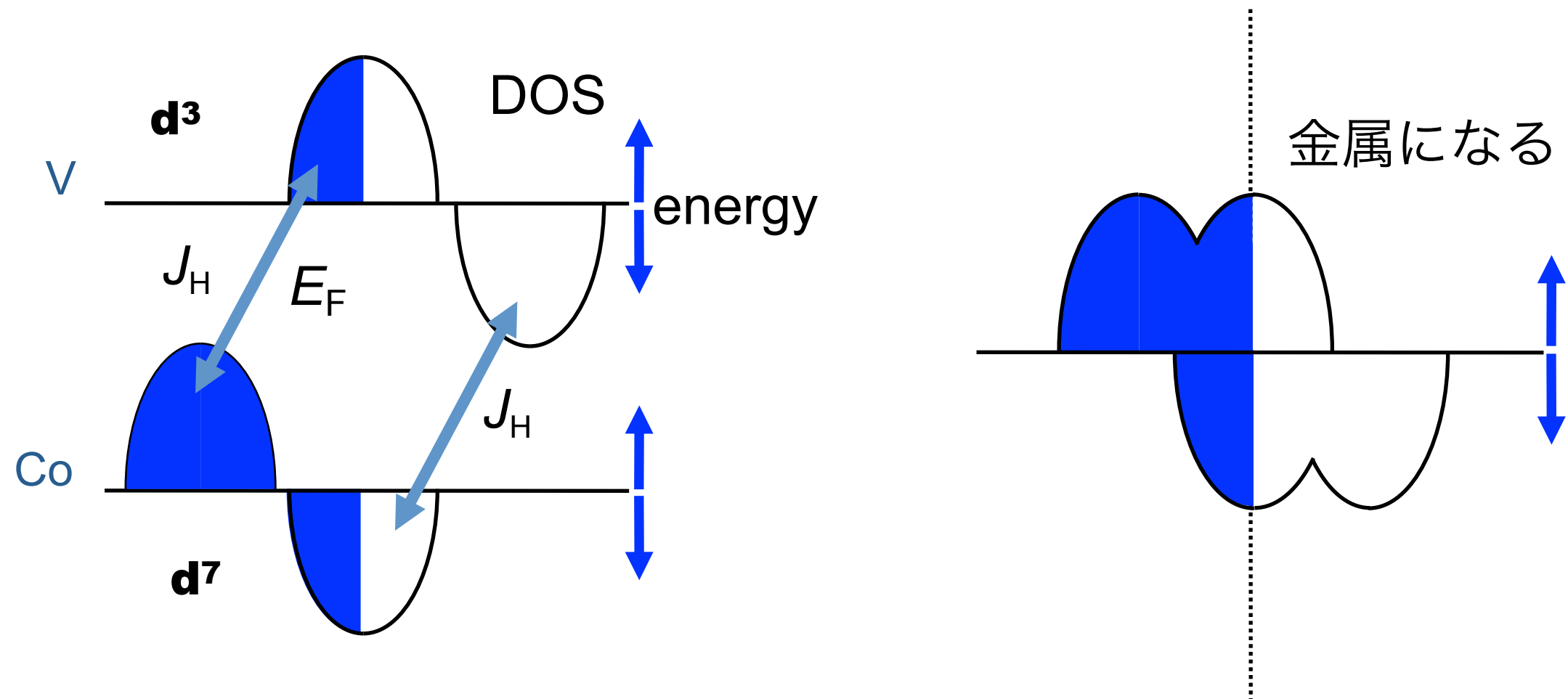
カルコパイライト型

反強磁性ハーフメタル

(この場合の反強磁性：特別なフェリ磁性)

- 2種類の磁性イオンがあり
- 一方は5以上の有効 d電子数, 他方は半分以下の有効d電子数

強磁性結合をすると

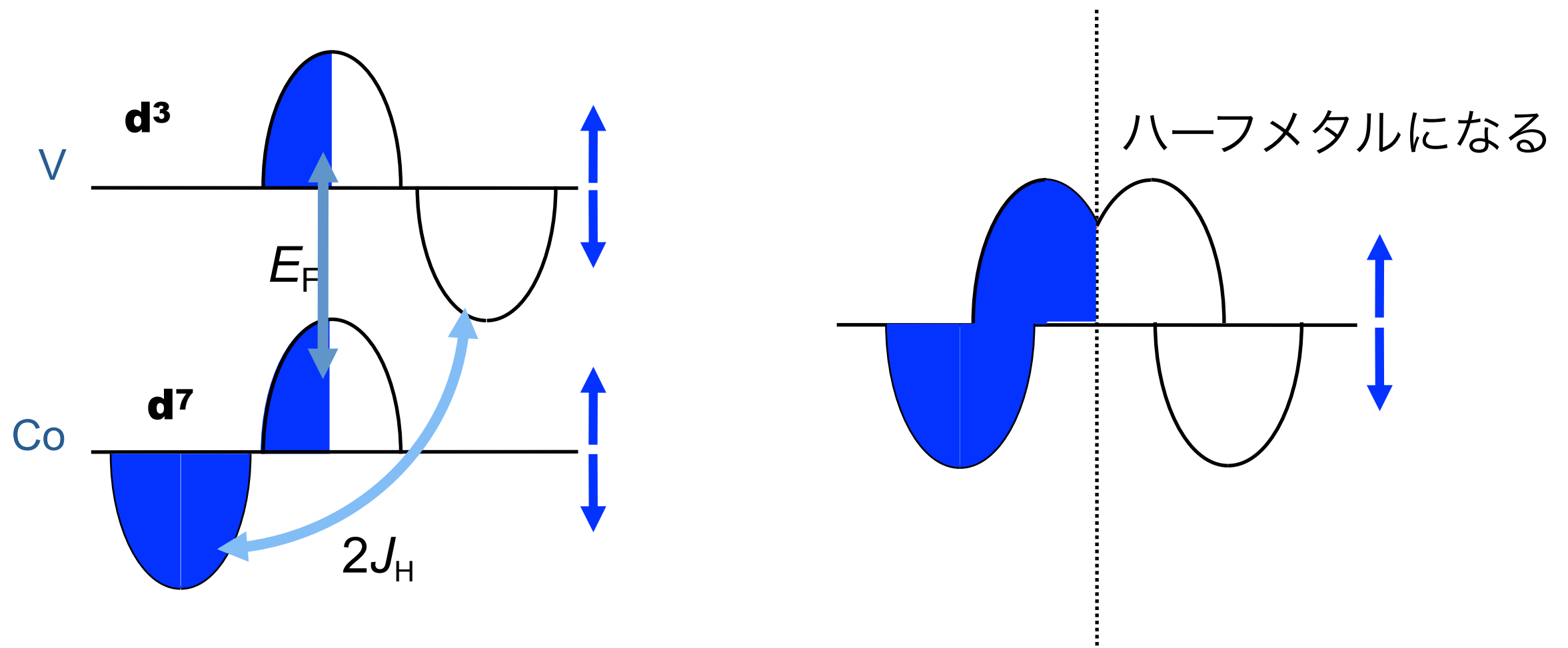


エネルギーの利得は超交換相互作用（縮退がない状態間の混成）

反強磁性ハーフメタルになる機構

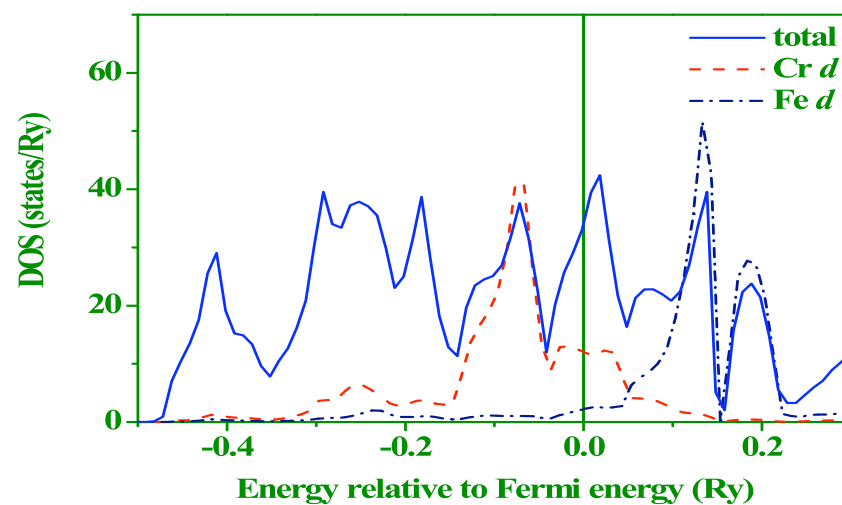
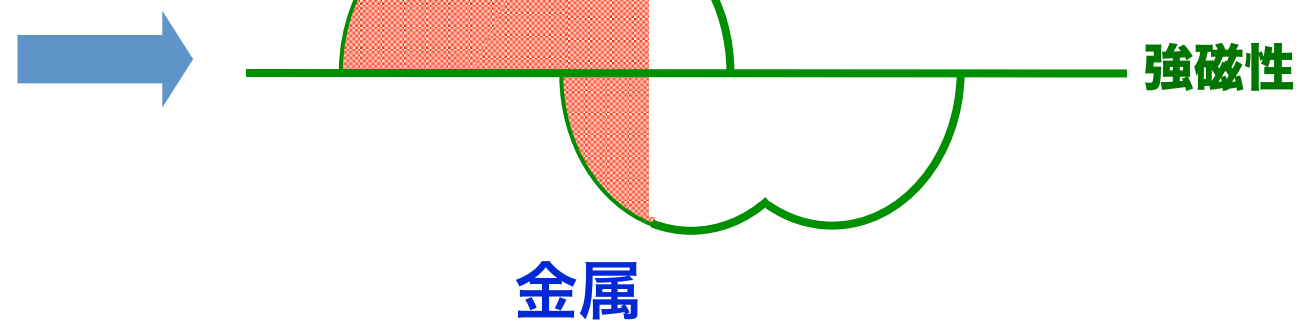
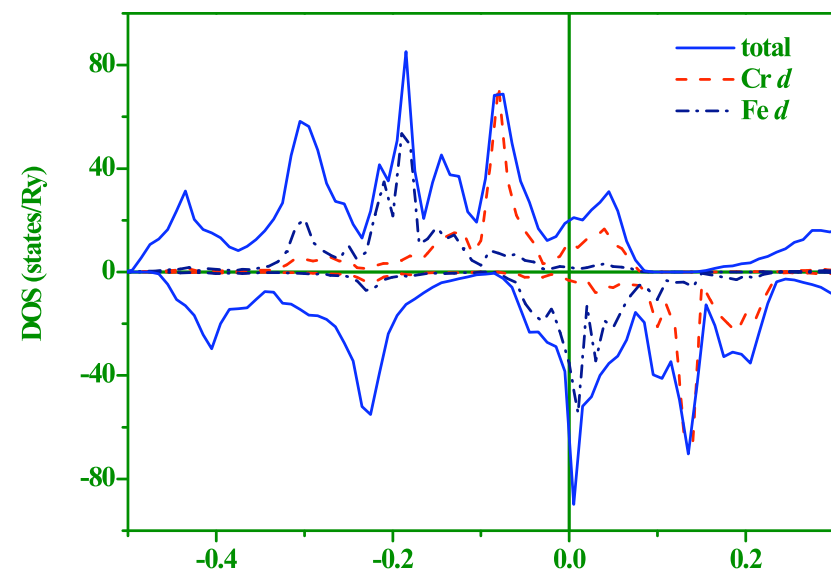
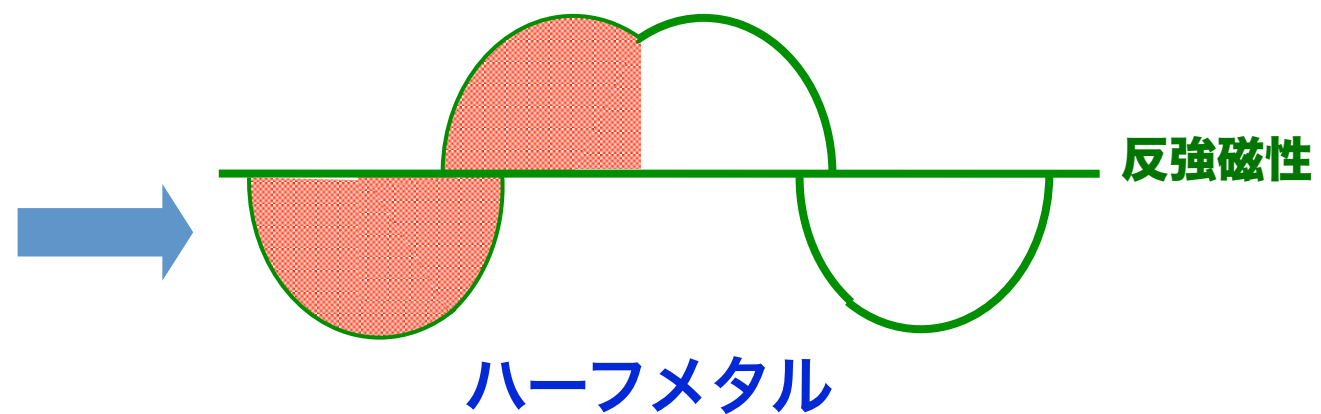
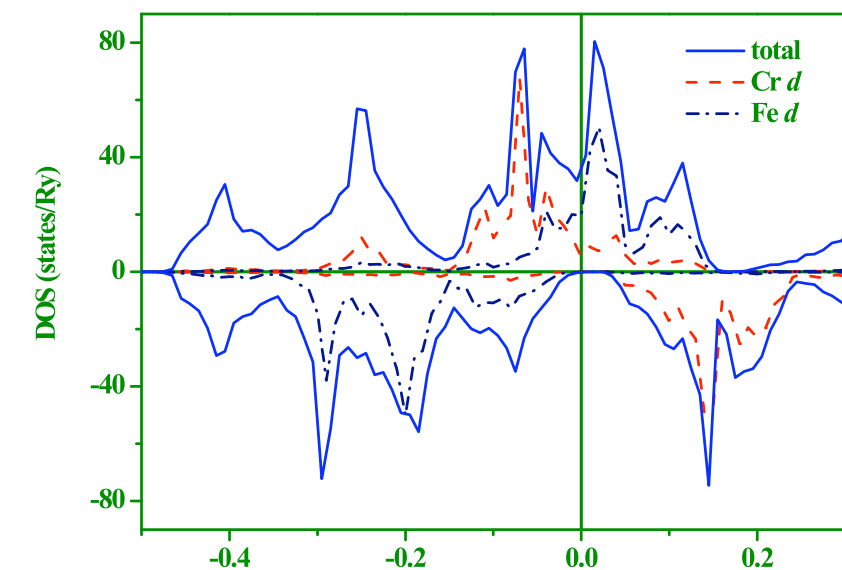
●反強磁性的に結合すると

反強磁性的結合



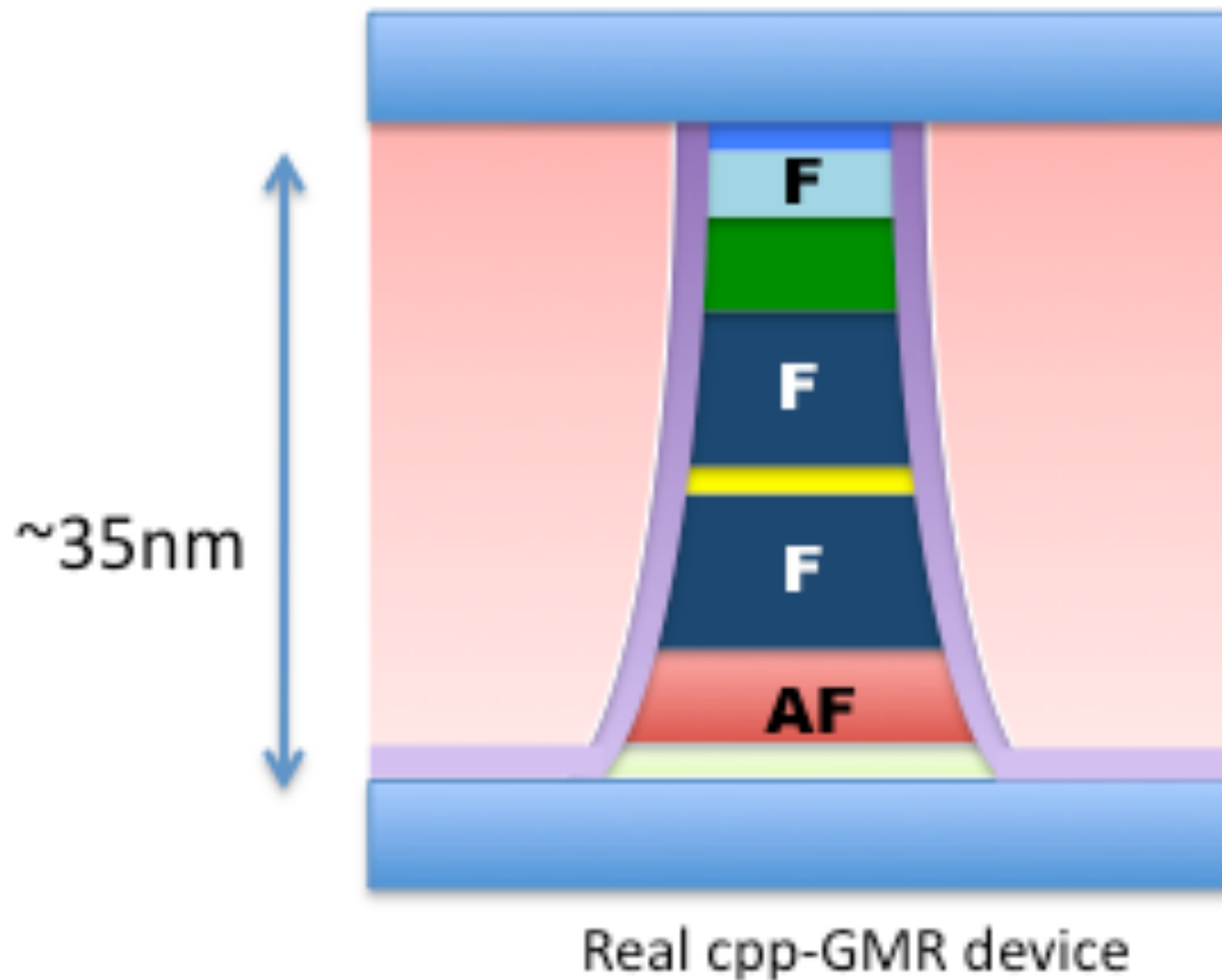
エネルギーの利得は2重交換相互作用（縮退がある状態間の混成）

NiAs型 (FeCr)Se₂



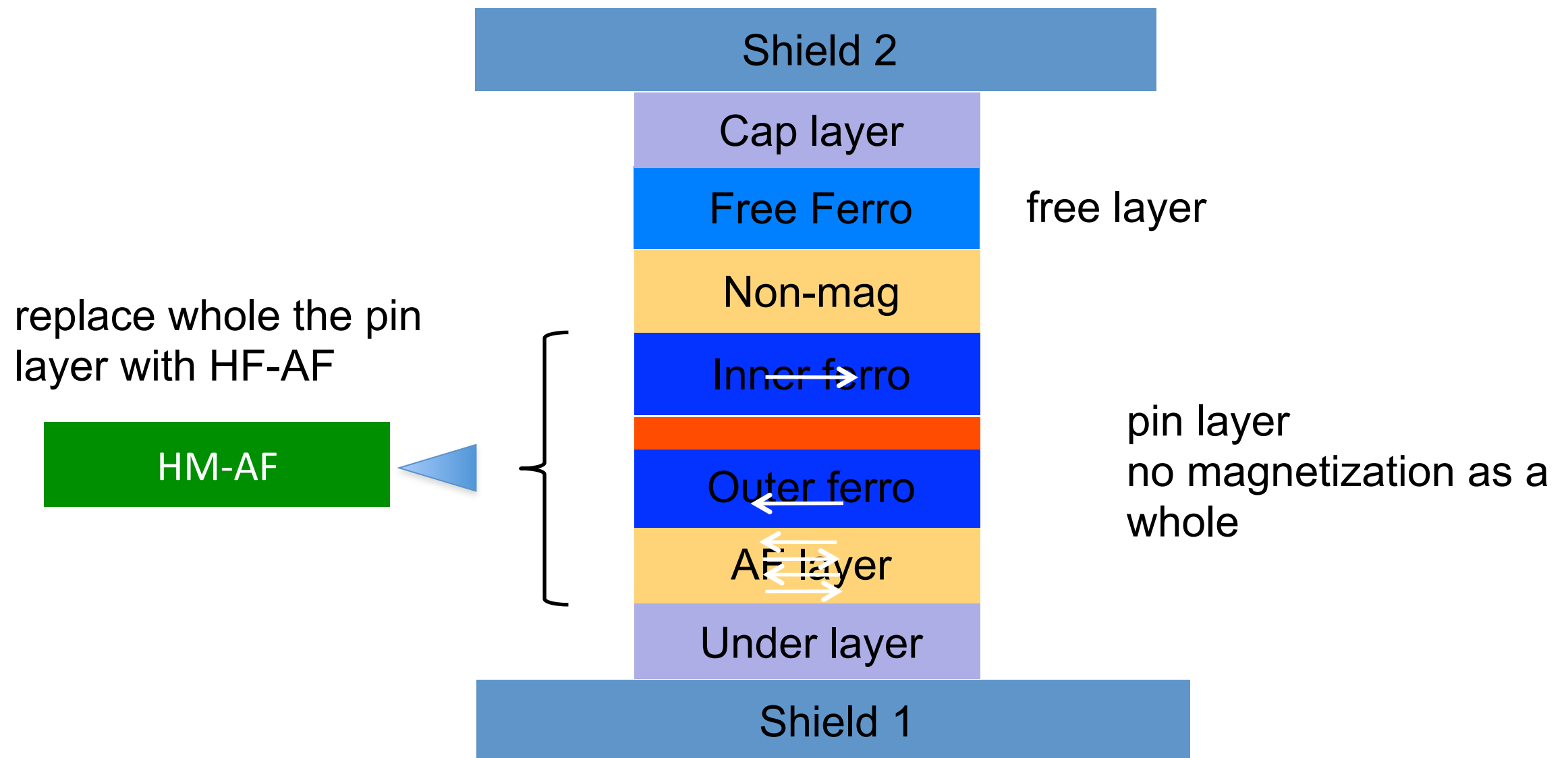
GMR センサー

実際の構造

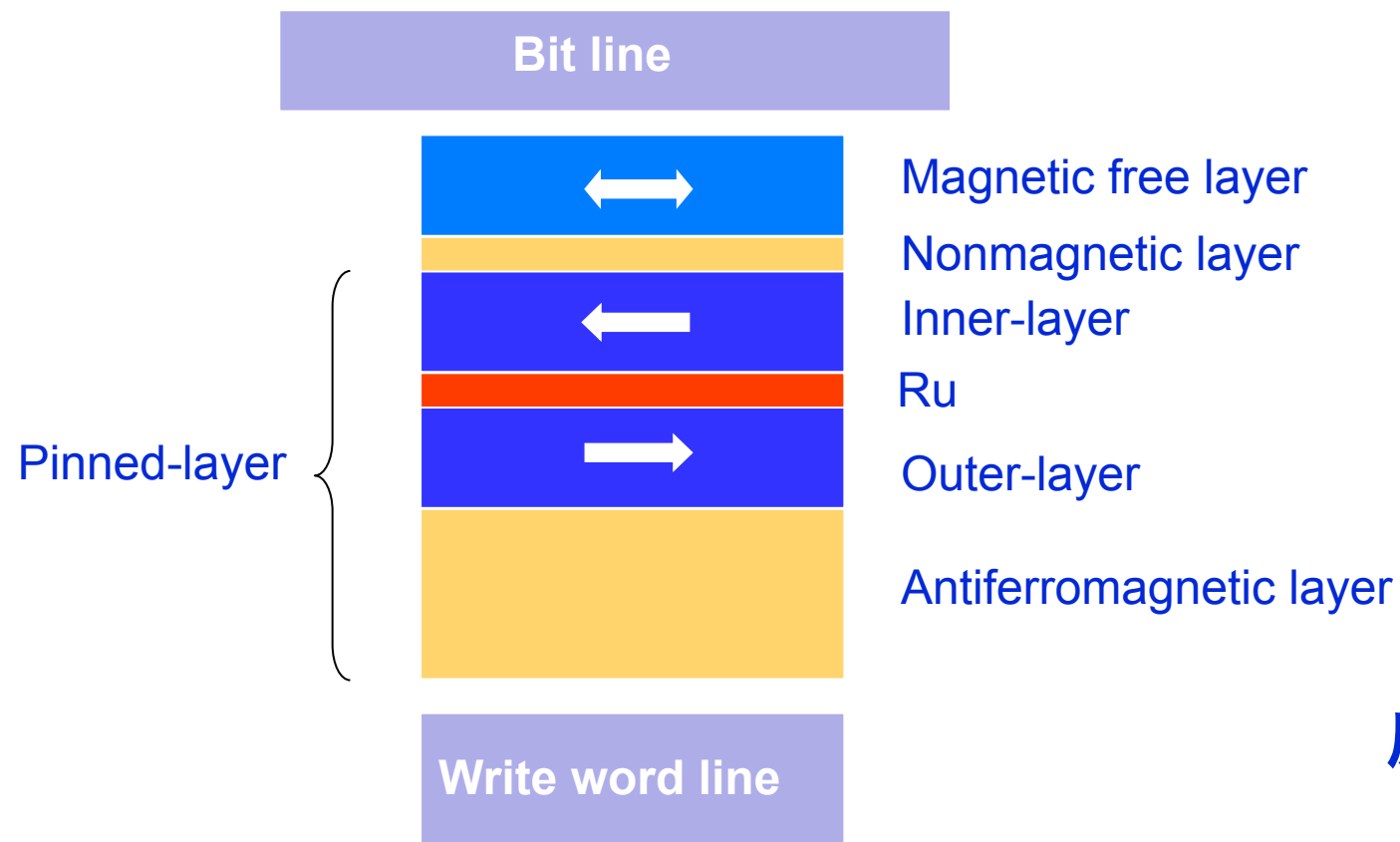


GMR/TMR センサーの模式図

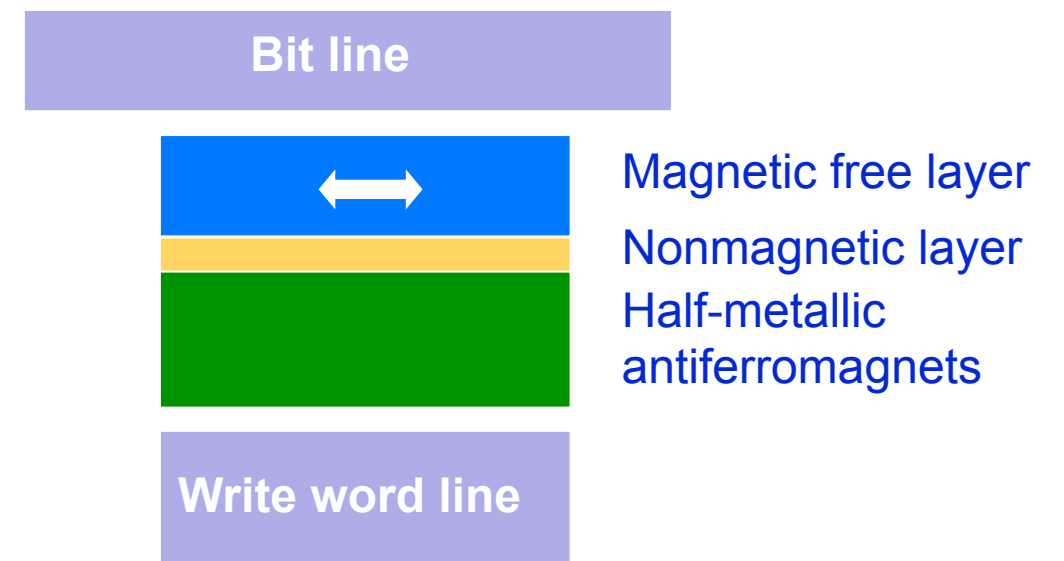
- Pin layer is arranged so as to have no magnetization



反強磁性ハーフメタルを用いたGMR/TMR素子



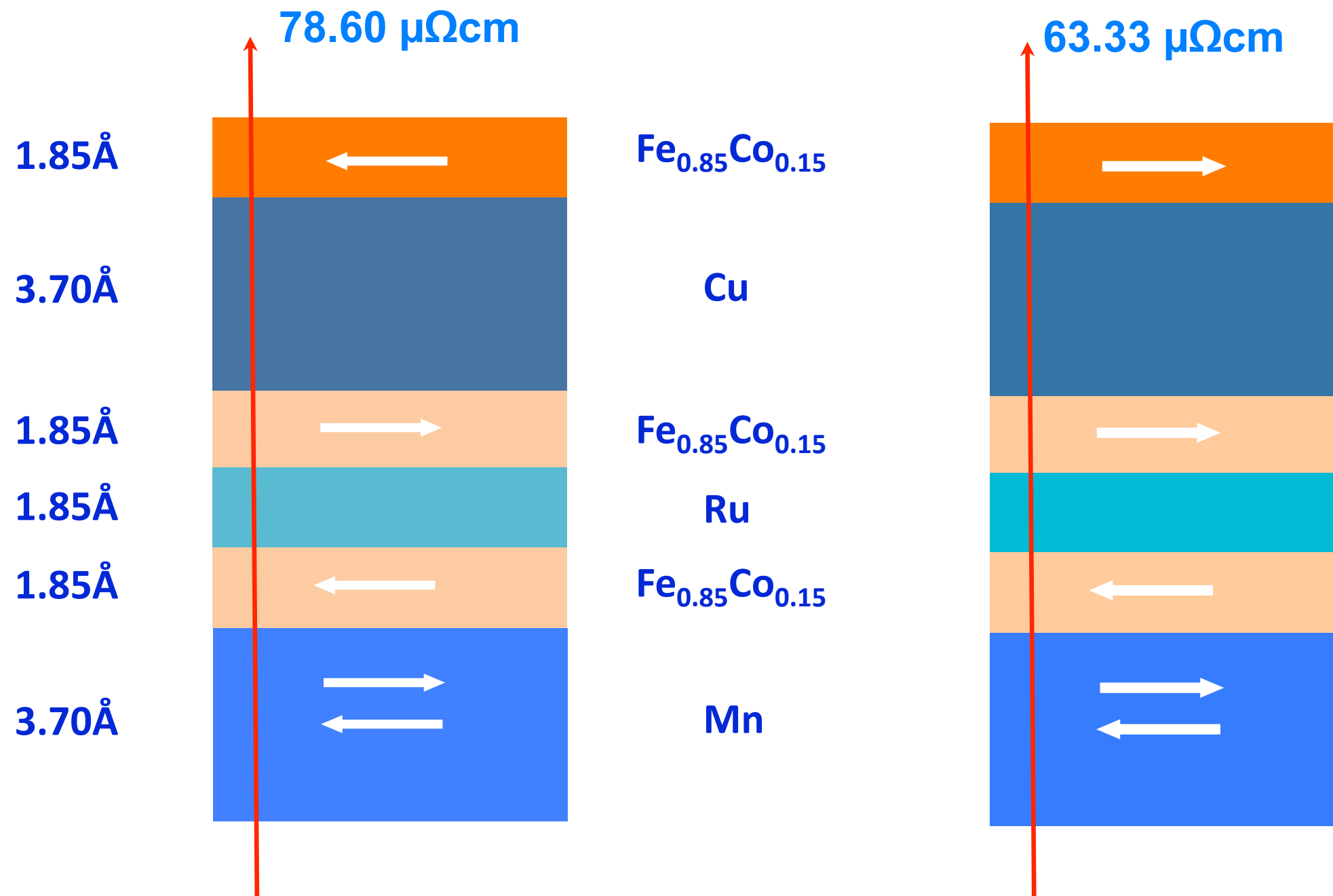
現在使われている構造



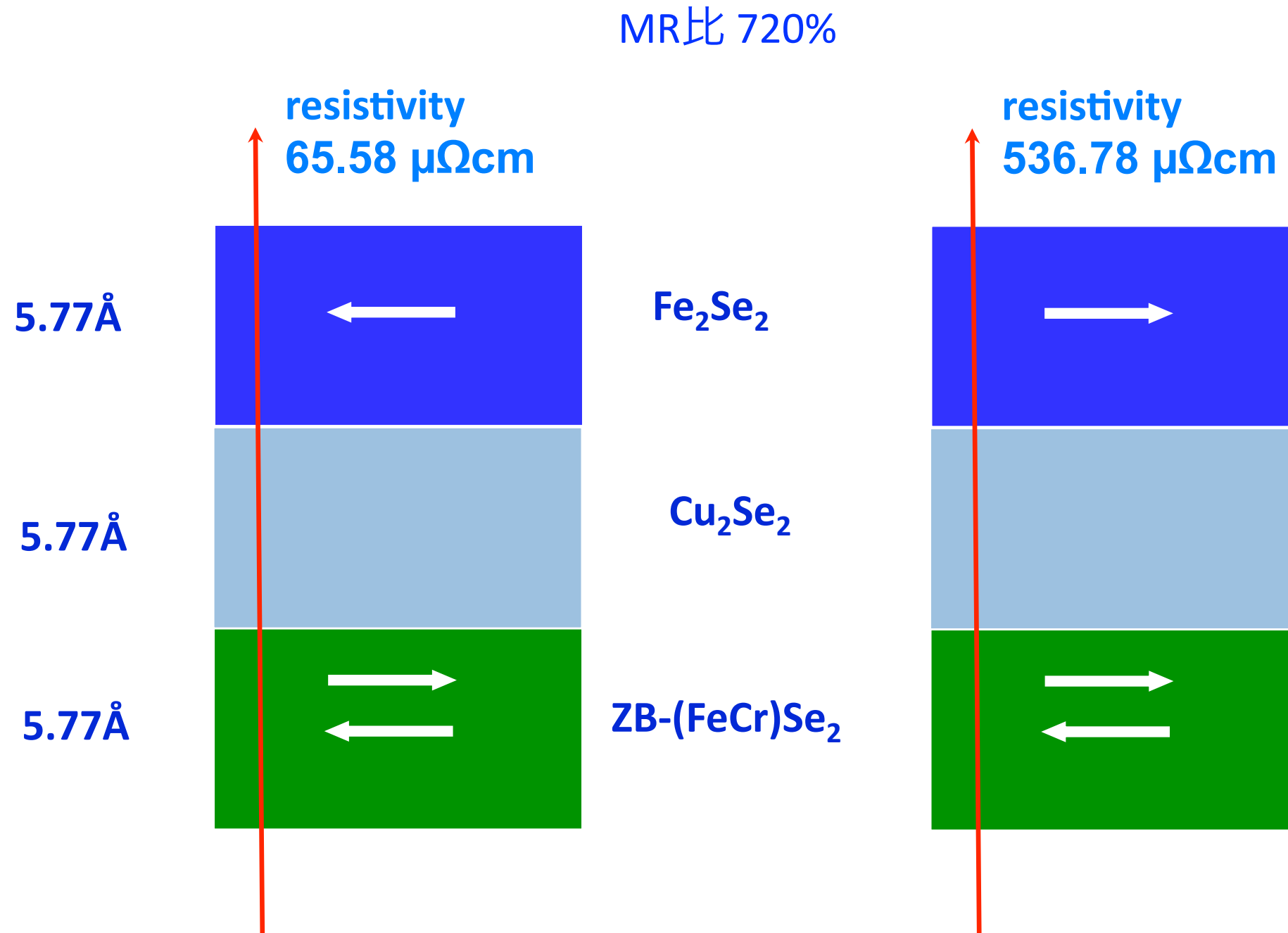
反強磁性ハーフメタルを用いた構造

通常の構造のGMR素子のMR比

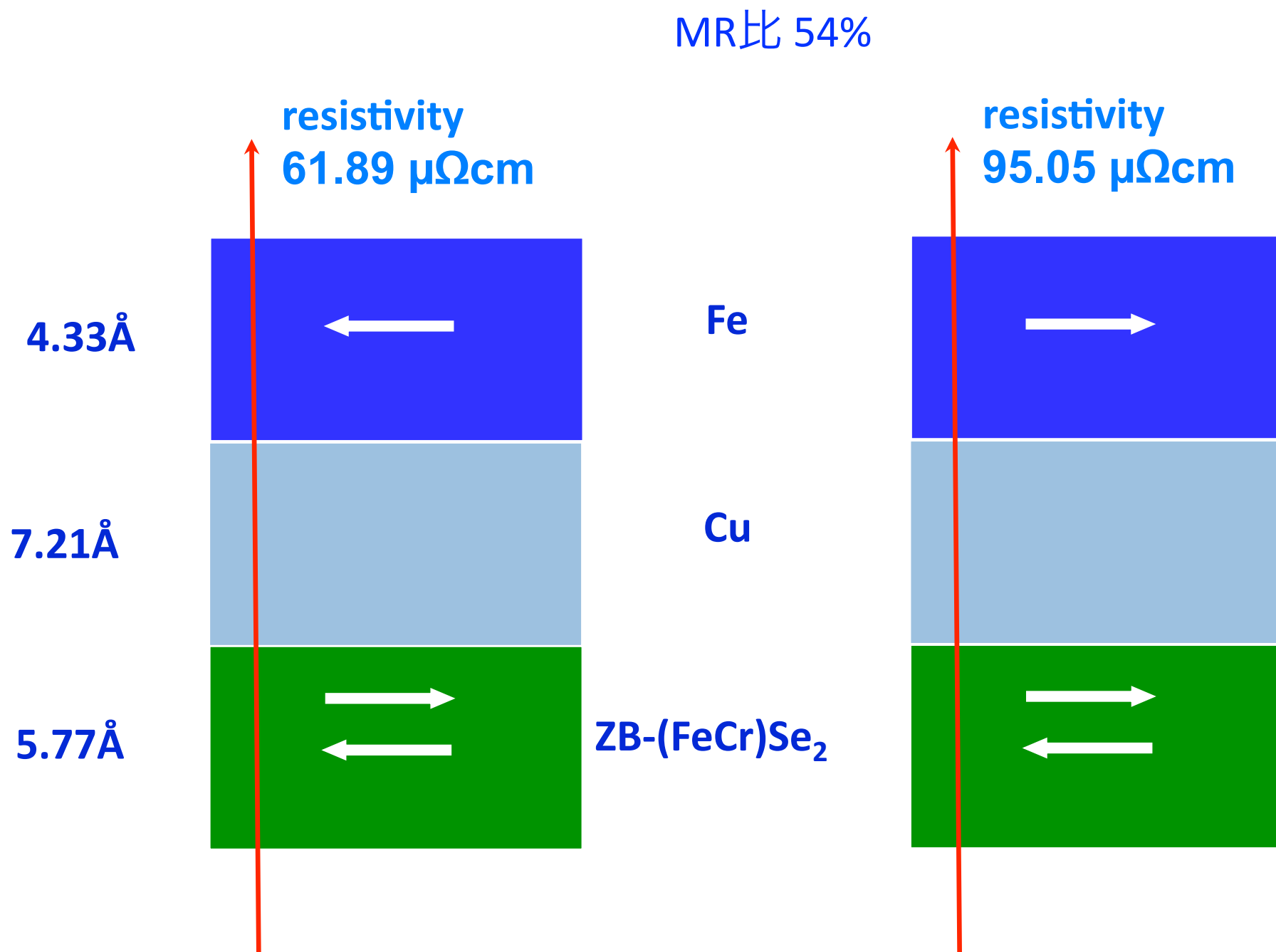
MR比 19%



反強磁性ハーフメタルを用いたGMR素子

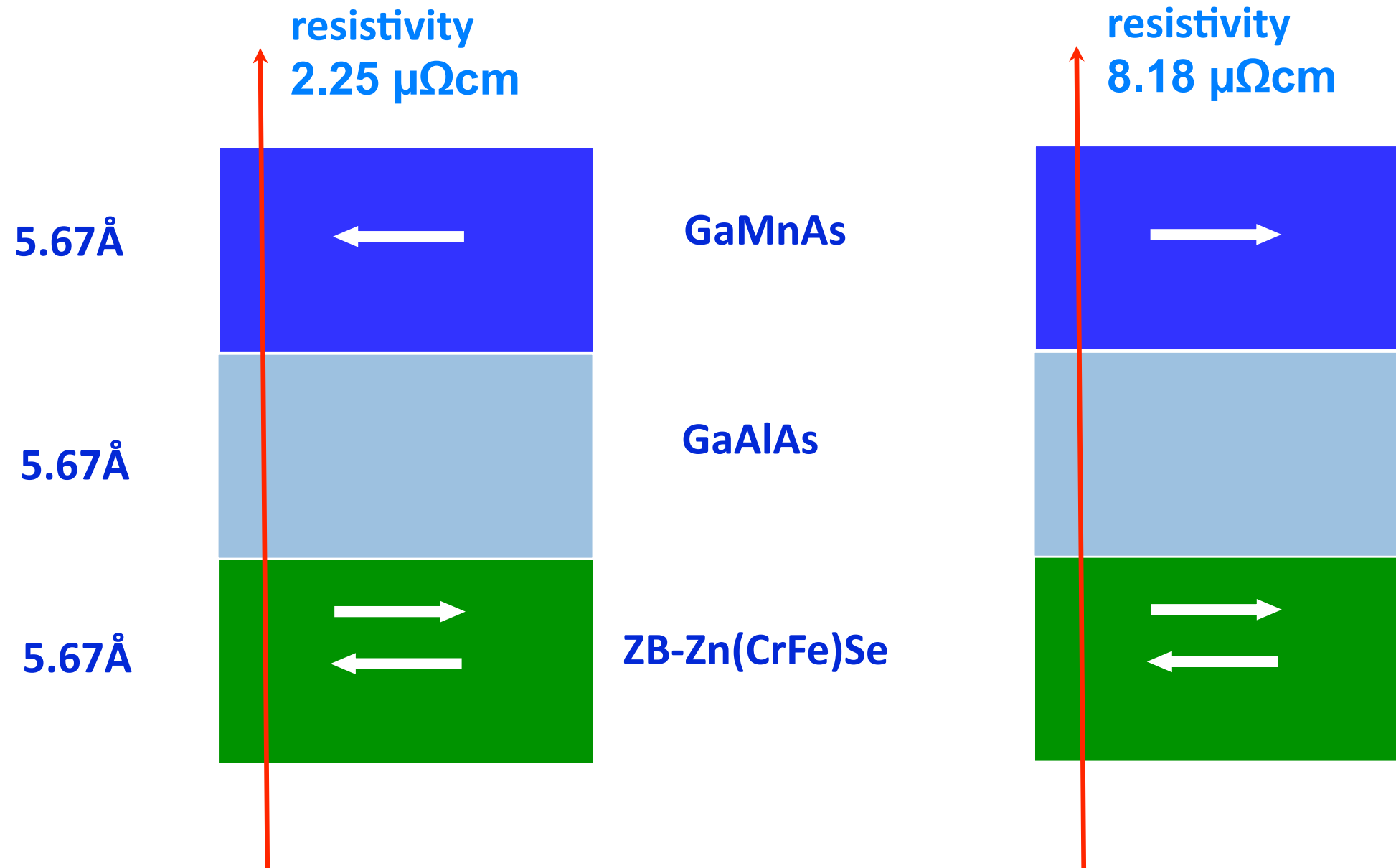


自由層、スペーサー層に Fe, Cuを用いると

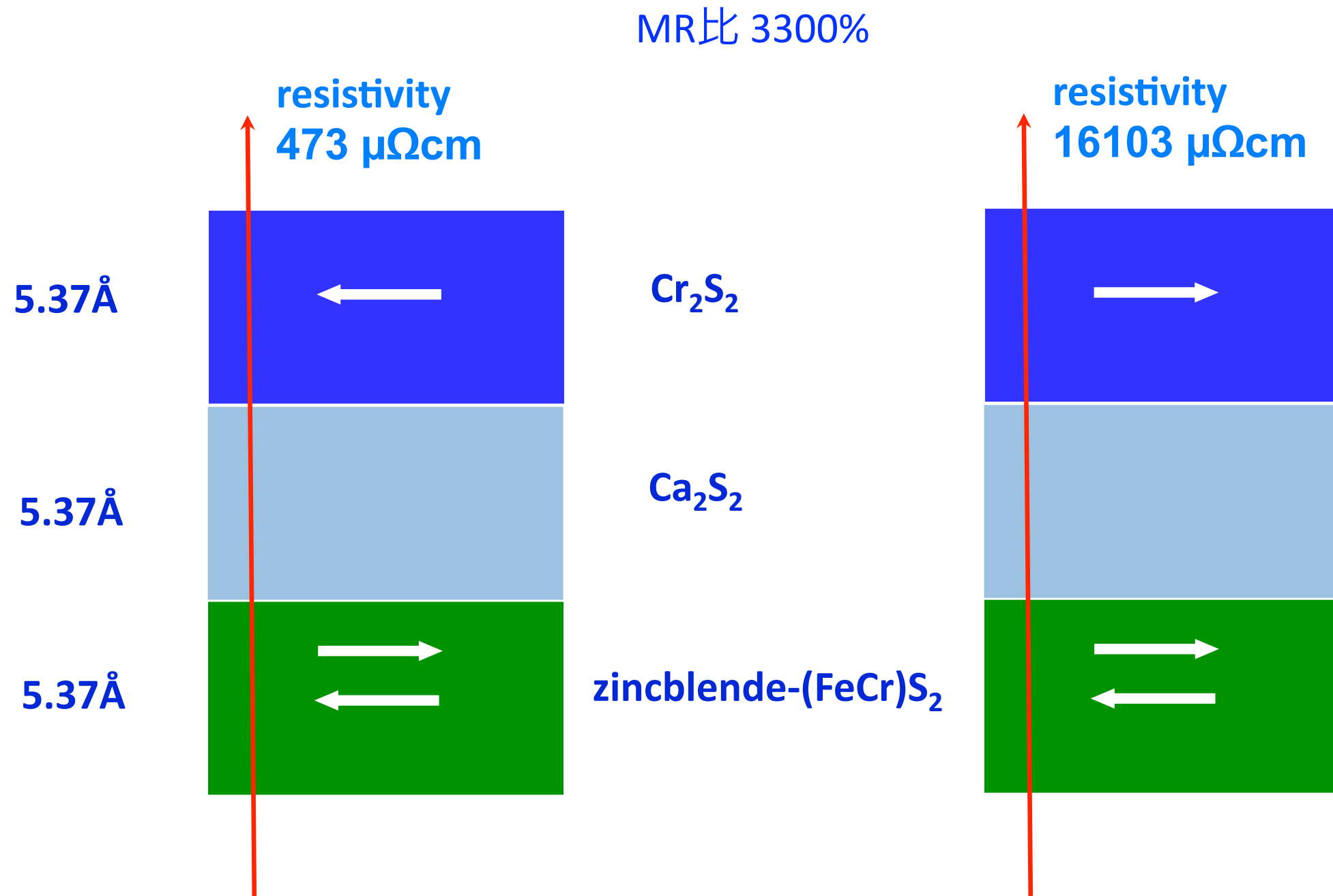


希薄反強磁性半導体を用いた場合

MR比264%



反強磁性ハーフメタルを用いたTMR デバイス



新しいタイプのGMR素子

- 外場の攪乱を受けない
 - すぐれた**MRAM**特性
- 形状磁気異方性が小さい
 - 電流によるスピン反転が可能
- 漏れ磁場を作らない
 - 高集積化
- 単一磁性イオンによる強磁性ハーフメタルよりはるかに

まとめ

- 混晶や合金の**電子状態計算**を用いて様々な構造材料や機能性物質、それらを用いたデバイス等をデザインすることができる。
- これらの電子論的性質の多くは**ナノスケール**から**サブミクロンスケール**において発現する。
- **不規則性**が本質的に重要な場合がある。
- 古典的な合金の例、希薄磁性半導体ヘテロ構造、ハーフメタリック反強磁性半導体、反強磁性ハーフメタルとそれを用いた**GMR素子**