ナノ超構造スピントロニクス 半導体ナノスピントロニクス デザイン

阪大工:佐藤和則

半導体スピントロニクス マテリアルデザインのねらい

■高いT_Cをもつ希薄磁性半導体の設計

- □ 希薄磁性半導体の強磁性のメカニズムの解明
- □ 希薄磁性半導体のキュリー温度の計算法の開発
- □ 設計指針の提案と実験との比較

□ 高濃度添加→high-*T*c

First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, RMP 82 (2010) 1633.

■ ブレークスルーを求めて

- □ 高濃度添加は可能か? ⇒ 非常に難しい
- □ 磁性不純物を高濃度に添加するには?
- □ 磁性不純物の不均一分布を利用できるのでは?

Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals, T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, P. N. Hai, H. Katayama-Yoshida, RMP 87 (2015) 1311

ブレークスルーを求めて

IV. DMSの熱力学的不安定性

- a) 高濃度添加は非常に難しい
- b) 混合エネルギーの第一原理計算
- V. 磁性不純物の高濃度添加法
 - a) 同時ドーピング法
 - 磁性不純物 + ドナー不純物
 - b) 不純物拡散のシミュレーション
- VI. 不純物の不均一分布を利用する
 - a) 希薄磁性半導体の相分離現象と磁性
 - b) 超常磁性ブロッキング現象
 - c) Layer-by-layer結晶成長を用いたナノ超構造形成

VII.全体のまとめ

IV.DMSの熱力学的不安定性

o (Al, Cr)N



Fig. 1. Energy-filtered electron micrographs showing Cr segregation in Al(Cr)N films grown at 700 $^{\circ}$ C: (a) 7% Cr-doped AlN; (b) 2.5% Cr-doped AlN.

• (Ga, Cr)N



FIG. 3. (a) HRTEM image and (b) energy-filtered TEM image showing Cr distribution in GaN film grown at 775 and 825 °C, respectively. EELS line profile analysis of Cr is shown as inset.

o (Ge, Mn)



• (Ga, Mn)N



Fig. 3. Bright field TEM micrographs of: (a) sample A and (b) sample B. Note the presence of nm scale clusters in sample B.

Experiments. Singh et al., APL 86 (2005)12504, Gu et al., JMMM 290-291(2005)1395. T. Devillers et al., PRB 76 (2007) 205306. Ploog et al., J. Vac. Sci. Tech. B21 (2003) 1756 Martinez-Criado et al., APL 86 (2005) 131927.

熱平衡の状態ではMnの
 溶解度は非常に低い
 ⇒ 非平衡結晶成長法
 TEM, EELSによる観測
 強い不均一性



FIG. 2. (Color) Color map of the highest doped GaN sample ([Mn] =11%). Red, blue, and green correspond to the Mn $K\alpha$, Ga $K\alpha$ fluorescence line, and inelastic (Compton) scattering signal, respectively. Ga (in black) and Mn (in red) profiles along the white scan line are shown in the lower part.



(Ga, Mn)As, (Zn, Cr)Teの自由エネルギー

3 (a) (Ga,Mn)As 0 [K] 2 300 [K] ree energy [mRy] 600 [K] 0 900 [K] -1 -2 1200 [K] -3 0.2 0.4 0.6 0.8 0 Impurity concentration 10 0 [K] (b) (Zn,Cr)Te 5 1000 [K] Free energy [mRy] 2000 [K] 0 3000 [K] -5 4000 [K] -10 0.2 0 0.6 0.8 0.4

Impurity concentration

 $F = E_M - TS$ T: 温度S: エントロピ-

2元合金の自由エネルギーF

S = -k_B[(1-c)log(1-c)+clogc] ■ 共通接線がひける

→ 接点の濃度の2相に分離





V. 同時ドーピング法

■山本、吉田ら ... JJAP 36 (1997) L180.

□ ワイドギャップ半導体の単極性

- □ 低抵抗の**p-GaN**
- n-typeドーパント(Si, O)の同時添加
 - O(Si) : Mg = 1:2
 - 固溶度の上昇
 - 活性化率の上昇
 - 移動度の改善





Fig. 1. Crystal structures of supercells of GaN with codoping of (a) SiG_a and two MgG_a and (b) O_N and two MgG_a. Lattice parameters are twice those of the conventional unit cell for undoped GaN.¹³

Fig. 3. Total DOS of (a) undoped GaN, (b) GaN:SiGa and 2MgGa and (c) GaN:O_N and 2MgGa.

Table I. The calculated difference in Madelung energies, $\Delta E_{\rm M}$, between undoped and doped GaN. units: eV.

between undeped and deped outre anice ere								
	undoped	p-t	ype	n-type				
	—	Be	Mg	0	Si			
ΔE _M	-	+16.3	+9.52	-3.26	-8.57			

Table II. The calculated difference in the Madelung energies, ΔE_{M} , between undoped GaN and doped and codoped GaN. units: eV. For detailed explanation, see text.

	undoped	Mg	2Mg	Si, 2Mg	O, 2Mg
$\Delta E_{\rm M}$	-	+9.52	+18.4	+12.0	+17.4

磁性半導体での同時ドーピング K. Sato et al., JJAP 46 (2007) L1120

□ 同時ドーピング法

- 磁性不純物(アクセプター)+ドナー不純物
- 混合エネルギーの低下
- 均一に高濃度までのドーピングが可能



L. Bergqvist et al. PRB 83 (2011) 165201. H. Fujii et al., APEX 4 (2011) 043003.

S. Fujimoto et al., Physica B (2011) accepted.

DMSの混合エネルギーの計算

 $Mixingenergy = \Delta E = E[Ga_{1-c}Mn_cN] - c \times E[MnN] - (1-c) \times E[GaN]$



K. Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L1120

(Ga, Mn)N, (Ga, Mn)Asへのキャリア添加



■ 電子添加で強磁性は不 安定化する

同時ドーピングで磁性
 不純物を高濃度添加し
 た後に同時ドーパント
 を取り除く必要がある。

 拡散の容易な格子間不 純物が有効





H. Fujii et al. APEX 4 (2011) 043003.

- △E > 0
 相分離
 スピノダル分解
 △E < 0
 - △E<0 □ 均一に固溶



 $\Delta E = E[Ga_{1-c}Mn_cAs + Li_y]$ -c × E[MnAs + Li_y] - (1 - c) × E[GaAs + Li_y]



Figure 6.42. Summary of the self- and impurity-diffusion coefficients in GaAs. See Table 6.5 for the literature references.

"Atomic diffusion in semiconductors" sec. 6

(ed. D. Shaw, Plenum press, 1973)

GaAs中不純物の 拡散係数

- GaAs中の格子間Li
 - □ 超高速拡散
 - 同時ドーピングによる結晶 成長後に低温アニールにより除去する
 - 置換位置のMnによるLiの捕 獲
 - Mn濃度が高いときLiは外に 出てこられない?
- GaMnAs中の格子間Mn
 低温アニーリングがよく働く

Hayashi et al., APL 78 (2001) 1691 Potashnik et al, APL 79 (2001) 1495 Edmonds et al., PRL 92 (2004) 037201

置換位置Mnクラスターと格子間Li,格子間 Mnの結合エネルギー



- VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)
- GGA, GGA+U
- 250 原子スーパーセル
- $E_{binding} = E_{separated} E_{bound}$



格子間不純物の束縛エネルギー

L. Bergqvist et al. PRB 83 (2011) 165201.

		128 atom super-cell		250 at		
Type of cluster	Int. atom	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	,
Single Mn	Mn	0.608	0.566	0.616	0.564	inev
	Li	0.169	0.204	0.183		
Mn dimer	Mn	1.500	1.059	1.456	0.934	
	Li	0.424	0.389	0.465		
Mn trimer	Mn	2.039	1.168	2.296	1.571	
	Li	0.581		0.704		
Mn quartetto	Mn	2.063	1.092	2.898	1.778	
	Li	0.514		0.865		

■ 大きいクラスターほど結合エネルギーが大きい

■ Liの束縛はMnに比べて小さい →同時ドーパントとして有望¹⁵

拡散のモンテカルロシミュレーション



低温アニーリングのシミュレーション

	アニール深さ ~ (D t) ^{1/2} (µm)						 濃度が半分になる深 さ 		
格子間Li			格子間 Mn			~ (D _{eff} ×時間) ^{1/2}			
Mn _{sub} 濃度	444 (K)	500 (K)	571 (K)	444 (K)	500 (K)	571 (K)	conc.		
1%	8.53	41.36	174.17	0.00	0.03	0.39	$\int c_o/2$		
2%	3.90	20.63	99.66	0.00	0.02	0.19	\rightarrow $\sqrt{\frac{1}{\sqrt{Dt}}}$ $\sqrt{\frac{1}{\sqrt{Dt}}}$		
5%	1.24	7.09	37.99	0.00	0.01	0.07	0 depth		
7%	0.80	4.65	25.60	0.00	0.00	0.05	 ■ 1007 == 1007 ■ 典型的な膜厚 		
15%	0.28	1.73	9.99	0.00	0.00	0.02	~数十から数百ナノ▲ 格子間Liを熱処理に		
30%	0.12	0.71	4.21	0.00	0.00	0.01	よって取り除き強磁性 を回復させる。 ₄₇		

c₀

Ⅴ. 同時ドーピング法まとめ

1. GaAsにMnとLiを同時添加する

□ 混合エネルギーの低下
 □ Mnの高濃度ドープ
 □ 同時ドーパントによる補償のため強磁性は消滅

2. 低温アニーリング

□ Li_{int}の拡散と除去 □ Mnのみを高濃度に含むGaMnAsが残る □ High- T_C GaMnAs

Ⅵ▲不均一分布の利用



Fig. 1. Energy-filtered electron micrographs showing Cr segregation in Al(Cr)N films grown at 700°C: (a) 7% Crdoped AIN; (b) 2.5% Cr-doped AIN.



Fig. 2. Energy-filtered electron micrographs showing Cr distribution for 4% Cr-doped AIN grown at different substrate temperatures: (a) 700 °C; (b) 800 °C.

Gu et al., JMMM 290-291(2005)1395.



→強磁性発現せず

自己組織化ナノ構造

相分離の制御で磁性を制御する。

A. Bonanni, Semicond. Sci. Technol. 22 (2007) R41

不純物間に働く有効対相互作用



1

ij : Effective pair interaction between site i and j

 σ_i : Occupation number



В

$$V_{ij} = \frac{-2}{\pi} \operatorname{Im} \int_{0}^{\varepsilon} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon} \operatorname{Tr} \left[\Delta_{i} (\varepsilon) \tau_{ij} (\varepsilon) \Delta_{j} (\varepsilon) \tau_{ji} (\varepsilon) \right]$$

$$\begin{cases} \Delta_{i}(\varepsilon) = X_{A}^{i}(\varepsilon) - X_{B}^{i}(\varepsilon) \\ \tau_{ij}(\varepsilon) = \sum_{\vec{k}} [t^{-1}(\varepsilon) - g(\vec{k}, \varepsilon)]^{-1} \exp\{i \vec{k} \cdot (\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j})\} \end{cases}$$

X: single site scattering-matrix \vec{R} : lattice vector τ : scattering path operatorg: KKR structure constant

Ducastelle and Gautier, J. Phys. F6 (1976) 2039Turchi et al., PRL 67 (1991) 1779.**20**

 $V_{ij} = V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}$

不純物の不均一分布のシミュレーション

(Zn, Cr)Te, Cr 5%



- 三次元的拡散を許した場合の
 スピノダル分解
 - □ 小さいクラスターの形成
 - □ クラスター間の相互作用は小さい
 - High-Tcは期待できない
- 1層ずつ成長させた場合の
 スピノダル分解
 - □ 1次元的構造
 - □ 比較的大きなクラスター
 - □ 形状異方性

(Ga, Mn)N, Mn 5%

K. Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L948 T. Fukushima et al., Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L416 現実物質の複雑性を取り入れた 物性シミュレーション 21

Layer by layer 結晶成長



超常磁性ブロッキング現象



ブロッキング現象のシミュレーション

K. Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L682



定量的な予測は難しいが、クラスターが成長すると ブロッキング温度が高くなることが示唆される。

ナノ磁性体の生成



相分離現象を利用してナノ構造 を 自己組織化により生成する

- Seedingによる位置制御 濃度と成長速度制御による 形状制御
 - 自己組織化による半導体ス ピントロニクスデバイスプ ロセスの可能性

H. Katayama-Yoshida et al., Phys. Stat. Sol. (a) 204 (2007) 15

VII.半導体ナノスピントロニクスデザイン

- 希薄磁性半導体の電子状態と磁性
 - □ d状態の占有数、二重交換vs_•超交換
- 平均場近似によるTcの見積もり
 - □ 深い不純物バンド:二重交換相互作用(**7c~**√c)
 - □ 局在モーメント: **p-d**交換相互作用(**7c~c**)
- モンテカルロシミュレーションによるTc見積もり
 - □ 交換相互作用の第一原理計算とモンテカルロ法をもちいた精度のよい**Tc**の見積もり
 - \square 均一な不純物分布の場合、低濃度で T_c は低い(磁気的パーコレーション)

高濃度ドーピングのための同時ドーピング法のデザイン

- □ 混合エネルギーの計算
- □ 格子間不純物を用いる → 熱処理による除去と強磁性の復活
- □ トラップがあるときのランダムウォークシミュレーションによるアニーリング深さの見積もり

クラスタリングの影響

- 相分離のモンテカルロシミュレーション
- Layer by layer growth の状況下では比較的大きな1次元的構造が現れる
- ブロッキング現象をもちいたDMSのデザイン
- □ ナノ磁性体の形状と位置の制御