



ダイヤモンド半導体のスピンデバイス応用に向けた取り組み

ダイヤモンド半導体は、半導体物性とスピン物性が共に優れていることから、スピントロニクスにおける次世代基盤材料として期待されています。本稿では、ダイヤモンド半導体へのスピン注入の実現という課題に対し、強磁性金属とダイヤモンド半導体の接合界面に形成されるショットキー障壁をトンネル障壁として活用するアプローチに着目し、パーマロイ合金をショットキー電極としたダイヤモンド半導体ショットキーバリアダイオードにおける電流輸送機構の解明に取り組んできた成果について紹介します。

キーワード：#ダイヤモンド、#ショットキーバリアダイオード、#トンネル効果

スピントロニクスにおけるダイヤモンド半導体の魅力

ダイヤモンドは誰もが知る宝石であり、その輝きは古くから人類を魅了し続けてきました。このような宝飾品としての魅力に加え、ダイヤモンドは半導体としても優れた物性を持っており、近年では「究極の半導体」としても大きな注目を集めています。そもそもダイヤモンドは炭素からなる絶縁体であり、そのままでは半導体として利用することはできません。しかし、高温高压合成法や化学気相成長（CVD）法によって人工的にダイヤモンドをつくる過程で、炭素の一部をボロンで置換する高度な不純物制御を行うことで、ダイヤモンドはp型（正孔が多い）半導体としての機能を獲得します。ダイヤモンド半導体は、バリガ性能指数*1がすでに産業的成熟が進んでいるSiC（炭化ケイ素）やGaN（窒化ガリウム）を凌駕しており、パワーデバイス用の次世代基盤材料としての応用が期待されています。

上記の魅力に加え、ダイヤモンドはスピン物性も優れているため、スピントロニクスへの応用も期待されています。「スピン」とは磁性の起源となるスピン角運動量を指し、「スピントロニクス」とはスピンとエレクトロニクスの融合により、電荷を情報担体とする従来のデバイスでは実現困難な新機能の創出をめざす研究分野です。一般に、スピンは時間の経過や伝播の過程で失われる非保存量であるため、電荷と比べて取り扱いが難しいという課題があります。ダイヤモンドは、小さなスピン軌道相互作用や低い核スピン密度など、他の半導体と

比べてスピンのデコヒーレンス源が少ないため、半導体の中でもっともスピンを長寿命に扱える可能性を秘めています。実際に、ダイヤモンド中に存在する窒素と原子空孔の複合体であるダイヤモンドNVセンタは単一スピンを持っており、固体材料の中で最長クラスであるミリ秒オーダーの室温スピンコヒーレンス時間を示します。この特性を活用した量子センサや量子ネットワークの研究は、ダイヤモンドスピントロニクスの先駆的研究として位置付けられます。一方で、ダイヤモンドNVセンタに束縛されたスピンではなく、偏極したスピンを持った電荷の流れ、すなわちスピン流をダイヤモンド半導体中に生成できれば、スピン流を媒介として空間的に離れたダイヤモンドNVセンタ間のスピン状態を操作できるようになる可能性があります⁽¹⁾。ダイヤモンド半導体は、スピン拡散長*2が半導体中でもっとも長いと期待されており、このような量子機能を室温で実現し得る数少ない基盤材料の1つです。しかし、ダイヤモンド半導体のスピン拡散長の真の値はまだまだ明らかになっておらず、スピン拡散長をはじめとする基礎的なスピン物性の解明はスピンデバイス応用を見据えたうえで不可欠です。したがって、ダイヤモンド半導体は、産業的にも学術的にも極めて価値の高い研究対象であるといえます。

半導体中にスピン流を生成し、検出するための信頼性の高い測定法として、非局所スピンバルブ測定法があります（図1）。スピンバルブとは、スピン注入・検出電極とスピンチャンネルで構成されるデバイスであり、通常、スピン注入・検出電極には強

か 野 慎
た に や す よ し た か
谷 保 芳 孝
ひ ら ま か ず ゆ き
平 間 一 行

NTT 物性科学基礎研究所

磁性金属が用いられます。また、半導体のスピンチャンネルへのスピン注入のためには、強磁性金属と半導体の間にトンネル障壁を挿入し、トンネル効果*3によってトンネル障壁を通過するスピンを持った電荷の量、言い換えると界面抵抗を制御する手法が定石となっています⁽²⁾。そこで、私たちは、強磁性金属とダイヤモンド半導体の接合界面に形成されるショットキー障壁*4をトンネル障壁として利用することに注目し、ニッケルと鉄を8：2の割合で混合した強磁性パーマロイ合金をショットキー電極としたダイヤモンド半導体ショットキーバリアダイオードの評価を行ってきました。本稿では、その成果について紹介します。

p型ダイヤモンド半導体のマイクロ波プラズマCVD成長

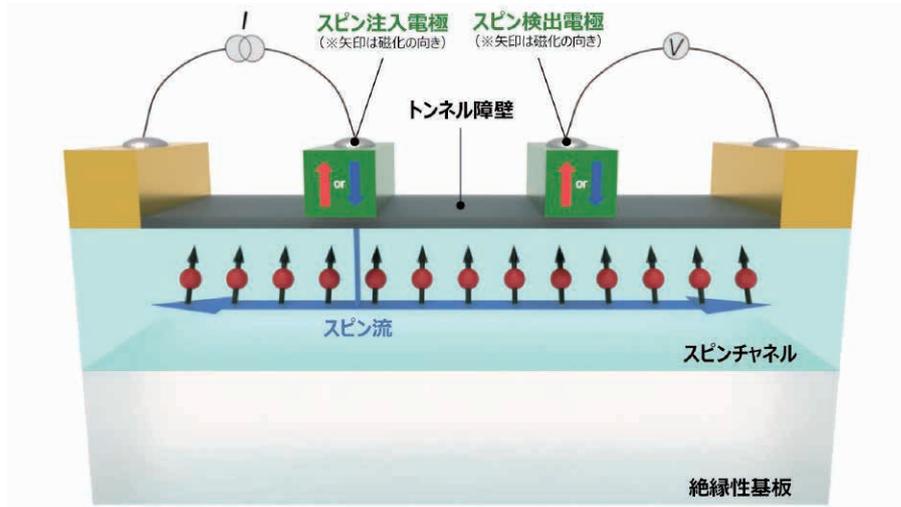
p型ダイヤモンド半導体の結晶成長法の中でも、マイクロ波プラズマCVD法は不純物濃度を高精度に制御したp型ダイヤ

*1 バリガ性能指数：パワーデバイス用途の半導体の性能指数。キャリア移動度、絶縁破壊電界、誘電率によって決まります。

*2 スピン拡散長：偏極したスピンの物質中を伝播する過程で減衰して消失するまでの距離。

*3 トンネル効果：量子力学において、粒子の波動関数が古典的には越えられないポテンシャル障壁を有限の確率で透過する現象。半導体および超伝導体におけるトンネル現象の研究は1973年のノーベル物理学賞の対象となり、巨視的量子系におけるトンネル現象の研究は2025年のノーベル物理学賞の対象となりました。

*4 ショットキー障壁：金属と半導体を接触させたとき、両者のフェルミ準位が一致するまで電荷移動が生じ、その結果として半導体側に形成されるポテンシャル障壁。



スピン注入電極とスピン検出電極の磁化が平行配置（↑↑または↓↓）のとき、スピン検出電極で検出されるスピン電圧が小さく、反平行配置（↑↓または↓↑）のとき、スピン電圧が大きくなる。この差異が、いわゆる非局所磁気抵抗（ $\Delta V/I$ ）であり、スピン注入・検出の証左となる。

図1 非局所スピンバルブ測定のご概念図

ンド半導体をつくるのに適した手法です。私たちは、マイクロ波プラズマCVD装置を用いて、高品質なp型ダイヤモンド半導体をダイヤモンド基板上に成長させる技術を持っています（図2）。結晶成長開始前のCVDリアクタ内は、真空度を約 1.0×10^{-7} Torr（大気圧の約76億分の1）以下に保っており、結晶成長に影響を及ぼすH₂O（水蒸気）やO₂（酸素分子ガス）などの意図しない不純物ガスが気相中にほとんど存在しないクリーンな環境を実現しています。結晶成長開始時には、CVDリアクタ内に原料ガスとしてH₂（水素分子ガス）、CH₄（メタンガス）、およびC₃H₃B（トリメチルボロンガス）を導入します。結晶成長中の真空度は約25 Torrに保持されており、周波数2.45 GHz・最大出力1.5 kWのマイクロ波を投入することで、ダイヤモンド基板上にプラズマが生成されます。このプラズマによって、原料ガスはラジカルと呼ばれる反応性の高い活性種に分解されます。これらのラジカルが800℃～1000℃に加熱されたダイヤモンド基板表面に供給されると、ダイヤモンドを構成する炭素のsp³結合成分だけが基板表面で選択的に成長し、

CVDリアクタ

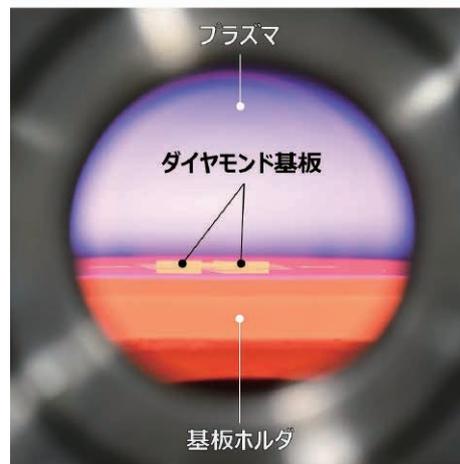


図2 覗き窓から観察したp型ダイヤモンド半導体の結晶成長中の様子

その炭素の一部がボロンで置換されることでp型ダイヤモンド半導体がダイヤモンド基板上に形成されます。

パーマロイ合金をショットキー電極としたダイヤモンド半導体ショットキーバリアダイオード

続いて、p型ダイヤモンド半導体上にパー

マロイ合金を電子線蒸着法により堆積し、パーマロイ合金とダイヤモンド半導体の接合界面付近の結晶構造やパーマロイ合金の磁気特性を評価しました。図3(a)は、作製した構造を断面方向から観察した透過型電子顕微鏡（TEM）像を示しています。p型ダイヤモンド半導体は、炭素原子がsp³結合によって規則正しく配列した結晶構造を持っていることが分かります。また、パー

マロイ合金とダイヤモンド半導体の接合界面はナノメートルレベルで急峻であり、スピン注入効率の低下を引き起こす界面反応層の形成は確認されませんでした。図3(b)は、パーマロイ合金の磁気ヒステリシス曲線を示しています。十分に大きな正磁場を印加した場合、磁化は約820 emu/cm³で飽和しています。これは、パーマロイ合金中のスピンが同一方向にそろい、材料全体として大きな磁気モーメント（磁石としての強さと向き）を持っていることを示しています。一方で、正磁場から負磁場へと磁場を徐々に変化させると、負磁場に転じた後に磁化が急峻に正から負へ反転する挙動

が観測されました。これは、パーマロイ合金中のスピンの向きが一斉に反転したことを意味しており、スピンバルブに用いられるスピン注入・検出電極として不可欠な磁気特性を持っていることを示しています。

続いて、パーマロイ合金とダイヤモンド半導体の積層構造を、図4(a)に示すショットキーバリアダイオードに加工しました。図4(b)は、ボロン濃度が $8.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ （炭素原子約22万個に対してボロン原子がわずか1個）となるように制御されたp型ダイヤモンド半導体を用いたショットキーバリアダイオードの電流密度-電圧特性を示しています。順バイアス下 ($V < 0$) では電

流密度が急峻に増加しており（電流オン）、逆バイアス下 ($V > 0$) では電流密度がほぼゼロに抑えられています（電流オフ）。つまり、本デバイスは電子回路の教科書に載っているような典型的なショットキーバリアダイオードの整流特性を示しています。さらに、このデバイスの静電容量-電圧特性から、ショットキー障壁高さは約1.96 eVと見積もられました。以上の結果から、図4(c)のエネルギーバンド図に示すように、パーマロイ合金とダイヤモンド半導体の良質な接合界面に起因したショットキー障壁が形成されていることが確認されました⁽³⁾。

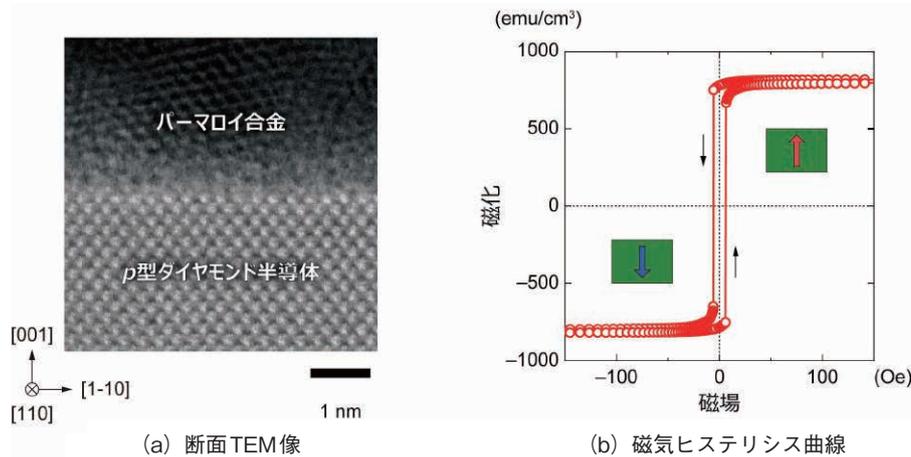


図3 パーマロイ合金とダイヤモンド半導体の積層構造の結晶構造および磁気特性

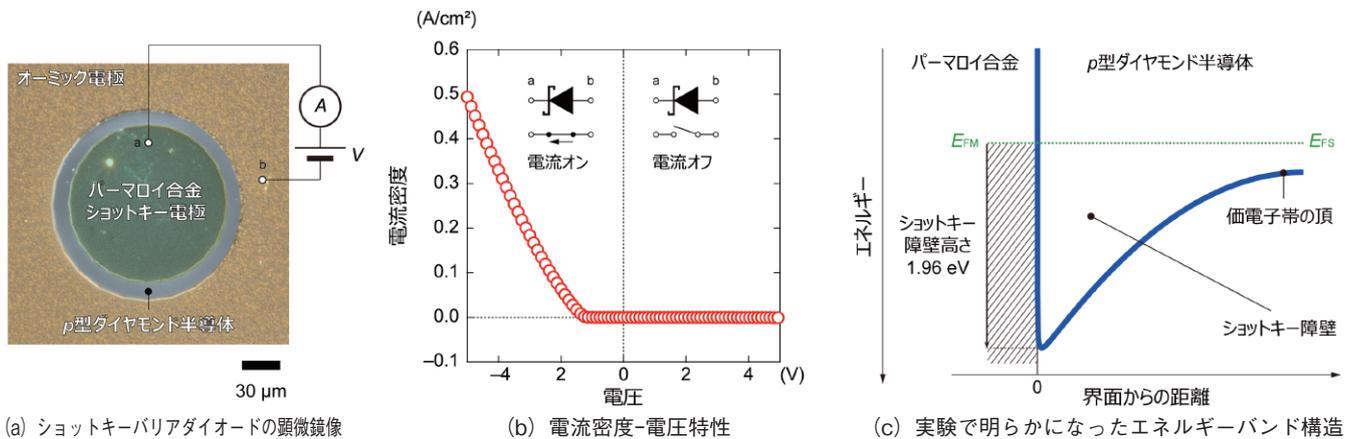


図4 パーマロイ合金をショットキー電極としたダイヤモンド半導体ショットキーバリアダイオードの実現

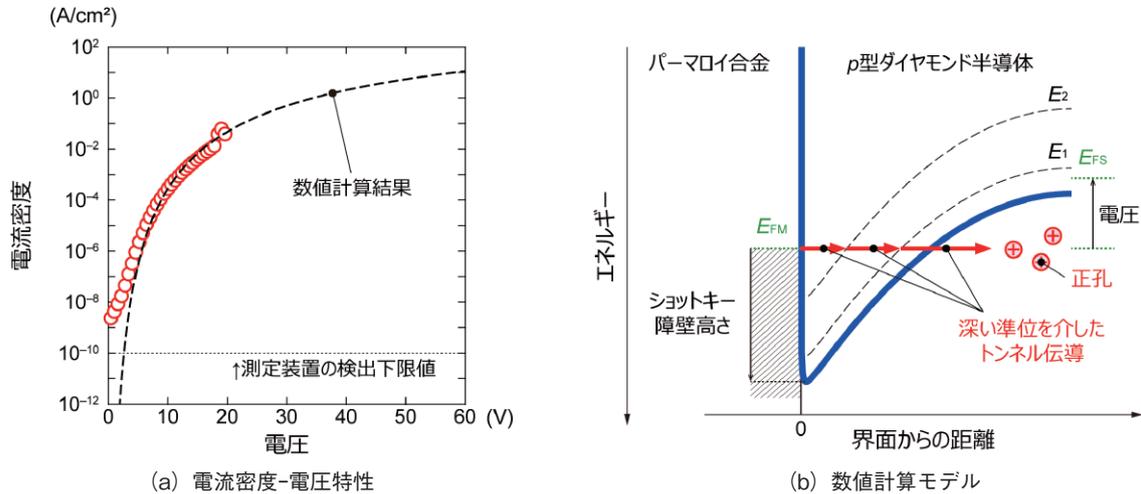


図5 逆バイアス下における電流輸送機構の解明

ショットキー障壁を介した電流輸送機構の解明

続いて、スピンのパーマロイ合金からp型ダイヤモンド半導体へと注入される方向に相当する逆バイアス下 ($V > 0$) における電流輸送機構を調べました。図4 (b)と同じショットキーバリアダイオードに高い逆バイアスを印加したところ、図5 (a)に示すように電流が徐々に流れ始めることが分かります。この電流の起源を検討するため、図4 (c)のエネルギーバンド構造を基にして、図5 (b)の数値計算モデルを構築しました。このモデルでは、p型ダイヤモンド半導体の価電子帯の頂よりも上に存在する深い準位を介したトンネル伝導の寄与を考慮しています。深い準位には、ボロンのアクセプタ準位 ($E_1 = 0.37 \text{ eV}$) および先行研究で報告されているボロンダイマーに起因した準位 ($E_2 = 1.21 \text{ eV}$)⁽⁴⁾を仮定しました。このモデルを用いて計算した逆方向電流密度-電圧特性を図5 (a)の黒破線で示していますが、実験結果とよく一致していることが分かります。すなわち、パーマロイ合金からp型ダイヤモンド半導体へと流れる電流の支配的な輸送機構は、深い準位を介したトンネル伝導であることを初めて見出しました。以上の結果から、パーマロイ合金と

ダイヤモンド半導体の接合界面に形成されたショットキー障壁は、スピン注入用のトンネル障壁として利用の可能性が期待されます。

今後の展開

本稿では、ダイヤモンド半導体のスピンドバイスへの応用に向けた取り組みの一環として、パーマロイ合金をショットキー電極としたダイヤモンド半導体ショットキーバリアダイオードにおける逆バイアス下の電流輸送機構の解明に関する成果を紹介しました。今後、得られた構造をスピバルブへと加工し、スピン注入の実証や、それに伴うダイヤモンド半導体のスピン物性解明に向けて取り組んでいきます。

参考文献

- (1) M. W. Doherty, C. A. Meriles, A. Alkauskas, H. Fedder, M. J. Sellars, and N. B. Manson: "Towards a room-temperature spin quantum bus in diamond via electron photoionization, transport, and capture," *Phys. Rev. X*, Vol. 6, No. 4, 041035, 2016.
- (2) A. Fert and H. Jaffrès: "Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor," *Phys. Rev. B*, Vol. 64, No. 18, 184420, 2001.
- (3) M. Kawano, C. Cunha, K. Hirama, K.

Kumakura, and Y. Taniyasu: "Ferromagnetic permalloy/p-type boron-doped diamond Schottky barrier diodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 126, No. 1, 012107, 2025.

- (4) P. Muret, J. Pernot, A. Kumar, L. Magaud, C. Mer-Calfati, and P. Bergonzo: "Deep hole traps in boron-doped diamond," *Phys. Rev. B*, Vol. 81, No. 23, 235205, 2010.



(左から) 河野 慎 / 谷保 芳孝 / 平間 一行

ダイヤモンド半導体は、私たちの豊かな未来を支えるうえで鍵を握る次世代半導体材料です。NTT物性科学基礎研究所では、スピンの活用も視野に入れた基礎研究を通じて、世界が驚くようなエポックメイキングな成果の創出をめざしていきます。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
多元マテリアル創造科学研究部
薄膜材料研究グループ