

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13785

研究課題名(和文) 二次元層状物質を用いたドーピングフリー強磁性半導体の開発

研究課題名(英文) Doping-free ferromagnetic semiconductor based on 2D layered materials

研究代表者

宗田 伊理也 (Muneta, Iriya)

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号：90750018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性半導体は磁性不純物をドーピングすることで半導体を強磁性にしている。キュリー温度を上げるためには、磁性不純物濃度を増大させる必要があるが、一方で電子移動度の低下をまねいてしまう。遷移金属カルコゲナイドMoS₂は、シリコンを超える次世代半導体としての期待があり、多結晶グレイン境界や格子欠陥を含むと強磁性を示すことが知られており、ドーピングフリー強磁性半導体として期待ができる。本研究では、まずスパッタ法により、多結晶MoS₂の成膜に成功し、アトミックスケールの層状構造が形成されていることを確認した。さらに、磁化測定を実施し、大きい飽和磁化を観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属カルコゲナイド層状物質MoS₂は、典型的な磁性不純物を含まず、通常の単結晶では非磁性(反磁性)である。多結晶や格子欠陥など、構造を変化させるだけで強磁性を示すようになるなど、物質の知られざる性質をつまびらかにすることが出来た。遷移金属カルコゲナイド層状物質群は、ツイスト2層構造や1次元ヘテロ構造、ファンデアワールスレゴブロックなど、同一の物質であっても構造やナノスケールの形状パターンの組み合わせにより、その性質が大きく変化する例がいくつも挙げられている。本研究が新たな材料物質の設計トレンドの形成に一役担うだけの意義のあるものであると考える。

研究成果の概要(英文)：Ferromagnetic semiconductors are made by doping magnetic impurities in semiconductors. To get high Curie temperature materials, high density of magnetic impurities is necessary. However, this loses electron mobility. Transition-metal chalcogenide MoS₂ is expected to be a next generation semiconductor beyond silicon, and it is known that poly-crystalline grain boundary and defects in lattice structures result in the showing of ferromagnetism. Thus, poly-crystalline MoS₂ is anticipated to be a doping-free ferromagnetic semiconductor. In this study, I successfully formed poly-crystalline MoS₂ thin layer by sputtering, and conformed the formation of the atomic-scale layered structure in MoS₂. Moreover, magnetization measurement was performed and large saturation magnetization was successfully observed in the poly-crystalline MoS₂ thin layer.

研究分野：電子工学

キーワード：スピントロニクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強磁性半導体は強磁性を示す半導体であり、半導体にスピンの不揮発性を導入する材料群として有望視されている。強磁性半導体は磁性不純物をドーピングすることにより半導体を強磁性にしているため、高いキュリー温度を得るには、磁性不純物の濃度を上昇させる必要がある。しかしながら、強磁性化のためにドーピングすることで、電子(正孔)の移動度が低下するという課題があった。

遷移金属カルコゲナイド MoS_2 は、層状構造を有し、微細化シリコンデバイスを超える次世代半導体材料として注目されている。この物質は、単結晶では非磁性(反磁性)であるが、多結晶グレイン境界や格子欠陥を含むと強磁性を示すことが報告されており、強磁性半導体としても期待できる。磁性不純物をドーピングせずに強磁性を示す物質であり、また、1 nm 以下の原子スケール薄膜であっても高い移動度を示すことから、高い移動度を持ち、かつ、高いキュリー温度の強磁性半導体であると期待し、研究に着手した。

他グループにおいて、遷移金属カルコゲナイド MoS_2 に、フッ素原子を吸着させたり、局所的に格子構造を転移させるなどして、 MoS_2 を強磁性にする研究がなされており、それぞれ高いキュリー温度が報告されている。しかしながら、これらの強磁性を示す MoS_2 が報告されている論文では、ナノパーティクル状の遷移金属カルコゲナイドを用いていることが多く、電子デバイス化や集積回路への応用は容易ではない。基板に薄膜を成膜し、電子デバイスを作製することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究で実績のある酸化膜付き Si (001) 基板を用い、スパッタ法により、遷移金属カルコゲナイド MoS_2 薄膜を成膜する。また、フッ素を MoS_2 薄膜に吸着させる方法として、表面がフッ素終端している CaF_2 (111) 基板を用い、この基板の上に MoS_2 をスパッタ法により成膜する。これら試料について、構造評価、および、物性評価を実施する。

3. 研究の方法

Si (001) 基板については、まず劈開後、硫酸と過酸化水素水の混合液で洗浄後、超高真空スパッタにより、 MoS_2 を堆積した。スパッタターゲットとしては、バルクの MoS_2 (純度 3N) を砕いて焼結したものをを用いた。スパッタ成膜時の基板の温度をさまざまに変え、結晶の質が異なる一連の試料を作製した。さらに、スパッタ成膜後に、アニールを実施し、結晶の質を高めた。また、 MoS_2 薄膜上に、原子層堆積(ALD)法により、 Al_2O_3 層をパッシベーション層として堆積した。 CaF_2 (111) 基板についても、スパッタ法により MoS_2 薄膜を成膜し、成膜後アニールを施し、結晶の質を高めた。作製した試料について、原子間力顕微鏡で表面の平坦性を、超電導量子干渉計で磁化を測定した。

作製した試料について、Raman 分光により、 MoS_2 の結晶構造を調べた。また、X 線光電子分光で、化学結合の状態や組成比の検討、及び、不純物の混入の可能性を確認した。さらに、透過型電子顕微鏡により、アトムスケールで断面の格子構造を観察した。原子間力顕微鏡により、 MoS_2 薄膜表面の平坦性を測定した。磁化測定については、超電導量子干渉計を用いて、試料の磁化を直接観測することを試みた。また、磁気力顕微鏡により、表面の磁気勾配を測定することも試みた。

4. 研究成果

SiO_2/Si 基板上に成膜した MoS_2 薄膜について：

(1) 透過型電子顕微鏡像により、 MoS_2 薄膜の断面を観察したところ、原子スケールで平坦な層状構造が形成されていることが分かった。 MoS_2 をターゲットに用いたスパッタ堆積法が、層状物質をミリメートルスケールの基板上に均質に形成する方法として優れていることを示している。観測された断面格子像によると、横方向のグレインサイズは、数ナノメートルと推測でき、シート状の格子構造のラフネスは 1nm 程度と見積もられる。

(2) 原子間力顕微鏡測定による表面モルフォロジーを見積もったところ、スパッタ堆積時の基板の温度によって、表面の平坦性が異なっていることが分かった。基板温度が高温の 590 度の試料より、基板温度が 450 度の方が、表面が平坦であることが分かった。基板温度が高すぎると MoS_2 薄膜表面の硫黄の離脱が起き、表面の平坦性が低下していると考えられる。

(3) Raman 分光測定により、結晶のフォノンの固有振動数に対応した波数において、ラマン散乱が観測される。スパッタ堆積の MoS_2 薄膜において、Raman 散乱が観測され、六方晶層状構造の MoS_2 が形成されていることが分かった。また、強磁性の起源となる空孔や 1T 局所格子構造によるピークは観測されなかった。このことから、これらが試料結晶に含まれていないことが分かった。従って、観測された強磁性は、グレイン端・境界に起源があると考えられる。

(4) X 線光電子分光測定により、スパッタ堆積の MoS_2 の構造解析、組成解析などを実施した。まず、Mo の 3d 電子、硫黄 S の 2p 電子の光電子スペクトルを解析すると、バルクの MoS_2 に類似のスペクトル形状をしていることが分かった。次に、Mo/S 組成比を分析したところ、1.9 となり、アニールを施したことにより、完全な単結晶の 2.0 に近い値となることが分かった。最後に、3d 遷移金属の 2p 電子の光電子スペクトルを分析したところ、ピークは見られなかった。不純物として Fe や Co などの磁性不純物が含まれていないことを確かめることができた。

(5) 磁化測定を実施したところ、アニール前の試料群において、飽和磁化がスパッタ時の基板温度に依存して異なっており、最適な基板温度が見出された。基板温度が室温の場合、飽和磁化は低い。基板温度の上昇とともに飽和磁化が増大、500 度を超えると、減少した。一方、アニールを施した試料においては、アニールを施さなかった試料に比べ、飽和磁化が一桁程度増大した。アニールを施した方が飽和磁化が大きくなることが明らかとなった。

MoS_2 の磁化を測定する際、 MoS_2 の膜厚が数 nm と非常に薄いため、分厚いシリコン基板の反磁性の影響が大きくなってしまい、 MoS_2 の強磁性が埋もれて正確性に欠くという問題があった。そこで、下地として用いるシリコン基板を厚さの薄いものにしたところ、 MoS_2 の強磁性が大きい場合に強磁性が優勢となって直接的に観測することに成功した。今後は、さらに薄いシリコン基板を用い、定常的に MoS_2 の強磁性を直接的に観測することを試みる予定である。

$\text{CaF}_2(111)$ 基板上に堆積した MoS_2 について：

二次元層状半導体の主な物質である MoS_2 をスパッタ堆積法を用いて CaF_2 基板上に堆積した。堆積時の基板温度は 450 度とした。堆積後の基板を目視すると黄色の薄膜が形成されていることが分かった。さらに、透過型電子顕微鏡による断面観察の結果、層状構造の MoS_2 膜が形成されていることを確認することができた。原子間力顕微鏡を用いて表面の凹凸を観測した結果、表面のラフネスは 1nm 程度と推察される。スパッタ堆積した薄膜における Raman 分光測定の結果、 CaF_2 のピークと、 MoS_2 のピークが観測され、 MoS_2 の六方晶八二カム構造が形成されていることを確認した。以上のことから、 CaF_2 基板上に MoS_2 をスパッタ法で堆積することが可能であることが分かった。磁気力顕微鏡を用いて CaF_2 基板上の MoS_2 薄膜 MFM の表面の磁気勾配の測定を実施した。形状像と似た表面のパターンを観測することに成功した。このパターンが磁気的な相互作用によるものであるかどうかを確認するために、非磁性体カンチレバーを用いて同様な測定を実施したところ、何も観測されなかった。これにより、磁気力顕微鏡で観測されたパターン像は磁気的な相互作用である可能性が高いことを確認することが出来た。これが真に CaF_2 上の MoS_2 の磁性によるものであるかどうかは、今後、さらなる検証が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shirokura Takanori, Muneta Iriya, Kakushima Kuniyuki, Tsutsui Kazuo, Wakabayashi Hitoshi	4. 巻 115
2. 論文標題 Strong edge-induced ferromagnetism in sputtered MoS2 film treated by post-annealing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 192404
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5118913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Iriya Muneta, Naoki Hayakawa, Takanori Shirokura, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Hitoshi Wakabayashi
2. 発表標題 Ferromagnetic tunnel devices with two-dimensional layered material MoS2
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takanori Shirokura, Iriya Muneta, Kuniyuki Kakushima, Kazuo Tsutsui, Hitoshi Wakabayashi
2. 発表標題 Edge induced ferromagnetism in sputtered MoS2 film controlled by annealing
3. 学会等名 The 80th JSAP Autumn meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 I. Muneta, Daniai B. Z., N. Hayakawa, K. Kakushima, K. Tsutsui and H. Wakabayashi
2. 発表標題 Magnetic Force Microscopy Image Measured on MoS2 Thin Film Sputtered on CaF2 (111) Substrate
3. 学会等名 10th International School and Conference on Physics and Applications of Spin Phenomena in Solids (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白倉 孝典, 宗田 伊理也, 角嶋 邦之, 筒井 一生, 若林 整
2. 発表標題 スパッタMoS2薄膜における磁気特性の成膜温度依存性
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関