

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02560

研究課題名(和文) 単一W原子を磁性ドーパントとする単結晶Siスピングラスの創出と磁気特性の解明

研究課題名(英文) Formation of single-crystal Si spin glass with a single W atom as a magnetic dopant and elucidation of its magnetic properties

研究代表者

岡田 直也 (Okada, Naoya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：10717234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、WSin膜のW原子濃度： $\sim 1017 - 1022 / \text{cm}^3$ へとSiリッチ化して、W原子を希薄化するために、WSin膜の形成技術を発展させた、クラスターエピタキシー法を利用する。W原子濃度の制御のために、Siエピタキシャル成長速度とMSinクラスター合成速度の基板温度依存性を明らかにし、そのうえで、Si基板表面上へのWSin膜のエピタキシャル成長を実証した。さらに、WSin膜のみならず、他の遷移金属種のMoSin膜の形成を実証した。また第一原理計算からSi結晶中におけるMSinクラスターの荷電状態を調べ、Mに応じてキャリアタイプを制御できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではWSin膜の強磁性特性の発現の実証には至らなかったが、本研究で実証できたSi結晶中のW濃度の制御方法は、Si結晶を利用した新しい概念のスピン伝送路や、量子ビット生成デバイスとしてのポテンシャルを有している。さらに他の応用可能性として、不揮発メモリデバイス向けのスピントラップ薄膜、微細CMOSのソース/ドレイン向けの接合薄膜、高効率太陽電池材料向けの多重励起子生成薄膜、などが挙げられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we form the WSin film with a W atom concentration of $\sim 1017-1022/\text{cm}^3$. For this purpose, the cluster epitaxy method, which is a WSin film formation technology, is used. In order to control the W atom concentration, we clarified the substrate temperature dependence of the Si epitaxial growth rate and the MSin cluster synthesis rate, and then demonstrated the epitaxial growth of WSin films on the Si surface. Furthermore, we demonstrated the formation of not only WSin films but also MoSin films as other transition metal species. We also investigated the charge state of MSin clusters in Si crystals from ab initio calculations, and showed that the carrier type can be controlled depending on M.

研究分野：半導体工学

キーワード：スピン 遷移金属 シリサイド エピタキシャル成長 CVD シリコン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、デジタル情報の処理量や蓄積量は爆発的に増大し続けている。それに対応していくために、電子情報機器を構成する論理回路や半導体メモリなどの集積電子デバイスには、飛躍的かつ持続的な性能向上が必要とされ、微細化や三次元集積化のみならず、新しい動作方式や新しい物質の導入が求められている。この要求に対して申請者は、金属と半導体との中間的な性質を有する新しい材料「 MSi_n 膜」を新たに合成して、CMOS 回路を高性能化する研究を進めてきた。この研究の中で、 WSi_n 膜 (M : タングステン (W), $n=8-12$) は、アモルファス状態ではセミメタル特性を示すのに対し、Si(100)基板上でクラスター構造を維持しながらエピタキシャル成長することで、高キャリア濃度 ($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$) の狭バンドギャップ ($\sim 0.6 \text{eV}$) n 型半導体になることを実証している。膜中の W 原子濃度は $\sim 10^{22} / \text{cm}^3$ に相当し、既存のドーピング技術では到達できない高い濃度となる。一方、従来のイオン注入や熱拡散の手法で、Si 結晶中に高濃度の W を導入した場合には、通常、熱平衡状態になり、W の凝集や W シリサイドへの相分離が起きる。このエピタキシャル成長した WSi_n 膜は、 $\sim 10^{22} / \text{cm}^3$ の高い W 濃度を保有した非平衡状態の結晶構造である。膜中では、単一の W 原子と、それを覆い囲む複数個の Si 原子が $d-p$ 混成軌道による共有結合を形成しており、半導体的な非局在電子状態の Si ネットワークの中に、W 原子の d 軌道由来の局在電子状態が共存している。W は偶数電子系元素であり、通常、スピン 0 の基底状態を持つため、 WSi_n 膜は磁性研究の対象物質から外れているように見える。しかし、 WSi_n 膜は、Si を母体とした構造と半導体的特性を有しており、外部電界によるフェルミレベル制御やドーピングによるキャリア濃度制御が可能であり、 WSi_n 膜に過剰電子や正孔の注入が可能である。さらに、 WSi_n 膜の形成手法は、W 原子の濃度制御性が高く、膜中の W 原子間距離を任意に変えることができる。これらの特徴は、W 原子の荷電状態の可制御性と、奇数電子の発現によるスピン誘起の実現可能性を示唆している。

2. 研究の目的

そこで本研究では、W 原子を磁性ドーパントとする単結晶 Si スピングラスの創出と強磁性の発現を目的とする。そのために、(1) Si 結晶中に単一の W 原子を、隣接する W 原子の波動関数が相互作用する、ある一定の原子間距離で分散配置すると共に、(2) それら W 原子の荷電状態を制御して、 WSi_n 膜のスピン状態と W 原子濃度の依存性を明らかにする。(1) には、申請者が独自開発した WSi_n クラスターの形成手法と、それを発展させた「Si epitaxy with in-situ single WSi_n cluster doping (クラスターエピタキシー法)」が有効である。これらの手法により、単結晶 Si 中に単一 W 原子を任意濃度 ($\sim 10^{17} - 10^{22} / \text{cm}^3$) で添加した WSi_n 膜 ($n: \sim 6 - 10^5$) を形成する。さらに、第一原理計算により、様々な M の荷電状態やバンド構造の推定を行う。

3. 研究の方法

本研究では、 WSi_n 膜の組成比 n を、これまでの 6-12 (W 原子濃度: $\sim 10^{22} / \text{cm}^3$) の制御範囲から、 $\sim 6 - 10^5$ (W 原子濃度: $\sim 10^{17} - 10^{22} / \text{cm}^3$) へと大幅に Si リッチ化して、磁性ドーパントとなる W 原子を希薄化する。これには、 WSi_n クラスターの形成技術を発展させた、クラスターエピタキシー法を利用する。まずは、W 原子濃度の制御のために、Si エピタキシャル成長速度と MSi_n クラスター合成速度の基板温度依存性を明らかにすることが、クラスターエピタキシー法を確立する上で最重要課題となる。これは、既設の成膜装置を活用して検証する。 WSi_n 膜の結晶性評価には、ラマン散乱分析、および TEM 分析を用い、W 原子濃度の評価には、RBS、SIMS、

TEM-EDX、および、XPS 分析を用いる。さらに、磁気抵抗評価により WSi_n 膜の強磁性と W 濃度の依存性を明らかにしていく。W 原子でのスピン誘起が実現困難な場合には、遷移金属種 M を変えることで、スピン状態を制御する。現に、これまでに、 MSi_n クラスタでは、 M の種類と n の数によって電子状態が変化することが、理論と実験から証明されている。さらに、第一原理計算から様々な M の荷電状態を推定し、膜中の極性形成の観点から最適な M を探し出す。

4. 研究成果

気相中で原料ガスを反応させて、薄膜の前駆体となる数～十数個の原子から構成されるクラスタを合成する。これらを下流側に配置した基板上に堆積、凝集して、薄膜を形成する。 WSi_n クラスタの合成には、加熱された気相中での SiH_4 と WF_6 の反応を用いた。この時、 SiH_4 圧力を十分に高い条件に設定しておく、 WSi_n クラスタが基板に到達するまでに SiH_4 と十分な回数で衝突する。その結果、形成される膜は同じ組成 n の WSi_n クラスタ群で構成される。この n は、ガス温度によって、12 以下の広い範囲内で制御できる。この手法を発展させて、Si がエピタキシャル成長する基板温度 ($> \sim 450$) にすることで、エピタキシャル Si 結晶中に、 WSi_n クラスタを任意濃度で埋め込むことを試みた。まず、 WSi_n 膜の成長速度と基板温度の依存性を調べた。図 1 (a) に示すように、基板温度 550 において、急激に成膜速度が増大した。この結果は、基板温度 500 以下の範囲では、基板表面上ではなく気相中での SiH_4 と WF_6 の反応が支配的であり、基板温度 550 以上の範囲において、基板表面上での Si 堆積および Si エピタキシャル成長が支配的に進んでいることを示唆している。これらのサンプルを断面 TEM 分析により確認したところ、図 2 (b) に示すように、Si 基板上的エピタキシャル構造を確認した。

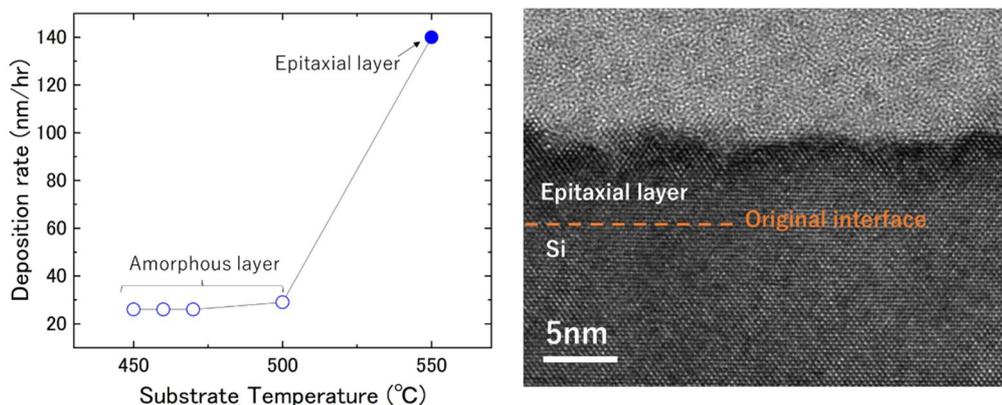


図 1 (a) WSi_n 膜の成長速度と基板温度の依存性、および (b) Si 上エピタキシャル WSi_n 膜の断面 TEM 像

次に、 WSi_n 膜の磁性をスクリーニングするために、磁気光学 Kerr 効果測定を行った。偏光レーザを磁性材料へ入射させて反射光の楕円偏光を計測することで、外部面直磁場 (1.5T) に対する WSi_n 膜の磁化特性を評価する。成膜温度を変えて形成した WSi_n 膜の Kerr 効果測定結果を図 2 に示す。保磁力を示唆する僅かなヒステリシス特性が観測されたものの、外部磁場に対して、 WSi_n 膜中でスピンの揃うような明瞭な磁化特性は得られなかった。Si 結晶中における W 原子の分散配置や原子間距離のより精密な制御が必要と考える。

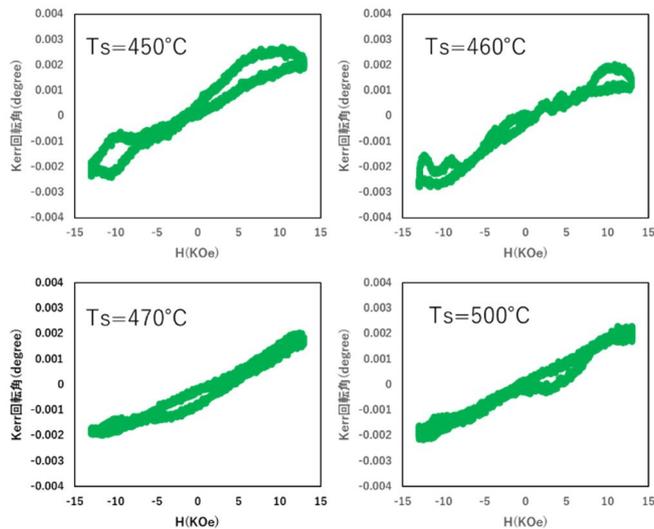


図2 . Kerr 効果測定による WSi_n 膜の磁化特性

さらに、遷移金属種 M を変えた MSi_n 膜の形成を検討した。 WSi_n 膜の原料ガス WF_6 と同じフッ素系ガスである MoF_6 を利用することで、 $MoSi_n$ 膜の形成を試みた。Si 表面上における SiH_4 と MoF_6 の反応機構は自明ではなく、まずは、 SiH_4 と MoF_6 の流量比の変化による $MoSi_n$ 膜の n 値の制御性の初期検討を行った。図3に SiH_4 / MoF_6 流量比と $MoSi_n$ 膜の n 値の関係を示す。 SiH_4 / MoF_6 流量比が ≤ 1 の範囲では、Si 基板表面上で選択的に Mo 薄膜が堆積して、 SiO_2 表面上には堆積しない。これは、Si 基板表面上における SiH_4 と MoF_6 の反応が支配的であり、Si 基板表面が MoF_6 の還元反応に寄与していることを示している。また、この時の Mo 薄膜中の Si 含有量は XPS の検出限界以下であった。対照的に、 SiH_4 / MoF_6 流量比が >1 の範囲では、Mo 薄膜中の Si 含有量が急激に増大し、さらに堆積の選択性が失われ、Si および SiO_2 の表面上に $MoSi_n$ 膜が形成された。これは、 SiH_4 / MoF_6 流量比が >1 の範囲では、 SiH_4 と MoF_6 の気相反応が支配的であることに起因する。 SiH_4 / MoF_6 流量比が $>10^3$ の範囲では、 n 値は ~ 9 まで到達し、組成が Si リッチ化した。これは、 SiH_4 と WF_6 の反応機構に類似した振る舞いである。以上の結果より、 WSi_n 膜のみならず、遷移金属種 M を変えた MSi_n 膜の形成可能性を示すことができた。特に、遷移金属の原料ガスにフッ素系ガスを利用することで、 WSi_n 膜の成膜の知見を活かすことができる。

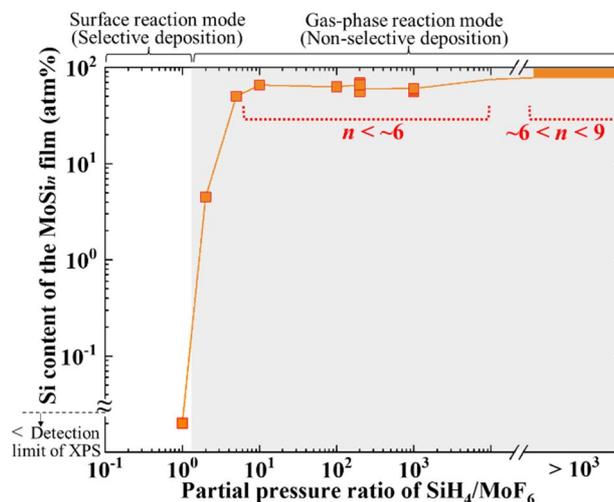


図3 . SiH_4 / MoF_6 流量比と $MoSi_n$ 膜の n 値の関係

さらに、第一原理計算から、Si 結晶中における MSi_n クラスターの荷電状態を推定した。図 4 のように、モデル構造として、Si ダイヤモンド格子の中に MSi_n クラスター ($n=10$) を包含させた。代表的な結果として図 4 に、 $TiSi_{10}$ クラスターを Si 結晶中に包含させた状態密度分布を示す。伝導帯端付近に d - sp 混成軌道由来のドナー状態を形成した。一方、Si 結晶の格子位置に Ti 原子を置換した場合には、このようなドナー状態を形成せず、ミッドギャップに状態を形成してしまう。この比較結果からも、Si 結晶中に MSi_n クラスターが特異的な荷電状態を形成することがわかる。表 1 に、様々な MSi_n クラスターが Si 結晶中に包含された場合のキャリアタイプについて纏める。単純な M 原子置換ドーピングと比較して、 MSi_n クラスターでは M の種類に応じて、 n 型や p 型に制御可能である。

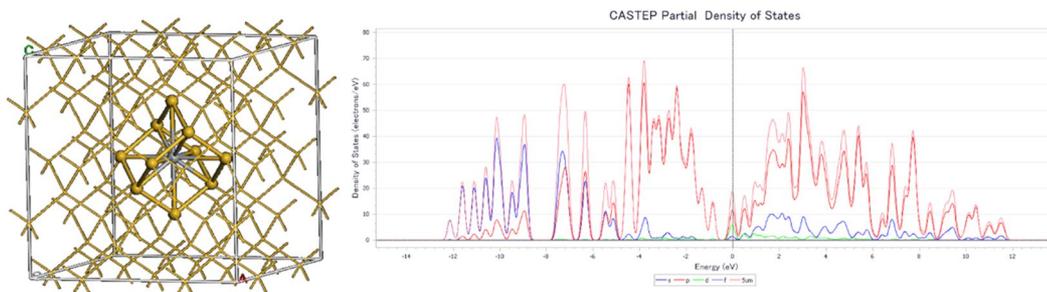


図 4 . $TiSi_{10}$ クラスターを Si 結晶中に包含させたモデル構造と第一原理計算より求めた状態密度分布

表 1 . 第一原理計算より求めた、様々な MSi_n クラスターが Si 結晶中に包含された際のキャリアタイプ

Doping	Transition metal M	Carrier type	Doping	Transition metal M	Carrier type
MSi_n cluster	Ti	n	M atom	Ti	-
	Zr	n			
	Hf	n			
	Re	n			
	Ta	-			
	Mo	p			
	W	p		W	-
	Ru	p			
	Co	p			
	Ir	p			
	Pt	p	Pt	-	

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	内田 紀行 (Uchida Noriyuki) (60400636)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究グループ長 (82626)	

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