

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600092

研究課題名(和文) 鉄酸化物薄膜を用いた完全磁性pn接合ダイオードの創製

研究課題名(英文) Fabrication of completely ferromagnetic pn junction diode based on iron oxide thin films

研究代表者

関 宗俊 (Seki, Munetoshi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40432439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：スピン整流素子の実現に向けて、パルスレーザー堆積法を用いて高スピン偏極率を有する酸化鉄薄膜の作製を行った。まず、2段階レーザーアブレーション法により、酸化鉄n型半導体であるSi置換Fe₂O₃薄膜を作製した。この試料は室温で強磁性的挙動を示し、室温でのスピン偏極率31%が得られた。また、p型透明半導体Si置換FeOの単結晶薄膜の作製にも成功した。この薄膜は反強磁性体であるが、Fe₃O₄/Si:FeOの二重構造において、Fe₃O₄からSi:FeOへ室温でスピン注入が可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Epitaxial thin films of iron oxides with high spin polarization were fabricated using pulsed laser deposition toward the spin rectifying devices. Single crystalline-Si-substituted Fe₂O₃ thin films were formed using two-step laser ablation technique. They exhibited ferromagnetic behavior and spin polarization of 31% at room temperature. We also succeeded in fabricating the epitaxial thin films of p-type transparent Si:FeO using pulsed laser deposition. In the double layer structure of Fe₃O₄/Si:FeO, spin-polarized carriers were injected into the Si:FeO layer from the Fe₃O₄ ferromagnetic layer at room temperature.

研究分野：機能材料科学

キーワード：酸化鉄 パルスレーザー堆積法 強磁性半導体 酸化物スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

素子微細化の限界を迎えつつある現在、従来の Si テクノロジーでは実現不可能な高機能性を発現する革新的な材料の創製が望まれている。また同時に、深刻化する環境・エネルギー・資源の問題を解決しうる材料技術の創出も求められている。このような背景から、筆者は酸化鉄を研究対象として、室温で機能するエネルギー材料やエレクトロニクス素子の研究開発を推進してきた。その中でも特に近年、室温で n 型強磁性半導体である Fe_3O_4 (マグネタイト、黒錆び) のエピタキシャル薄膜において、その Fe イオンの価数を制御することにより、p 型化することに成功した。そこで、この成果を更に発展させ、n 型でスピン分極率が 100% (ハーフメタル特性) であると理論的に予言されている Fe_3O_4 と組み合わせれば、完全磁性 pn ダイオードの実現が可能になるとの考えに至った。スピントロニクス分野において、不揮発性メモリの等の受動デバイスの開発では、既に多くの実用例があるように一定の成功を収めている。しかしながらスピンを用いた基本計算、即ちスピンの整流・増幅・スイッチング等を可能にする能動デバイス (スピンドायオード、スピントランジスタ) の開発においては、未だ決定的な物質系は見出されていないのが現状である。フェライト pn ダイオードは、これらのスピンの基本演算を可能にする building block であり、様々な新規スピントロニクスデバイスの創成への道を開くものである。

2. 研究の目的

本研究では、1. 背景で述べたスピン整流素子の実現に向けて、高スピン偏極率を有する酸化物薄膜の創製を目的とした。

3. 研究の方法

薄膜試料はすべてコンビナトリアル・パルスレーザー堆積(PLD)装置を用いて作製した。試料の結晶構造は X 線回折(XRD)装置によって調べた。また、電気磁気測定には米国カンタム・デザイン社製の超電導量子干渉素子(MPMS-9T)と物理特性評価システム(PPMS-14T)を使用した。試料中のイオン価数状態と価電子帯頂上付近における電子状態は X 線光電子分光(XPS)装置を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) n 型強磁性酸化鉄 $\text{Si}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜

本研究で重要となるのは、酸化鉄薄膜の室温における高スピン偏極率の実現である。そこでまず、高スピン偏極 n 型酸化鉄薄膜の作製を行った。上述した Fe_3O_4 はハーフメタルとして注目されているが、キャリア濃度が非常に高く ($\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上) 金属的な挙動を示し、pn 接合を作製しても接合界面において空乏層の形成が期待できない。また、極めて酸

化されやすく安定性に乏しいため、酸化物ヘテロ接合をベースとした機能性素子応用に不向きである。そこで本研究では、化学的安定性にすぐれた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (酸化第二鉄、ヘマタイト) を母体材料として試料作製を行った。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はネール温度 950K の反強磁性絶縁体である。Fe イオンは全て安定な +3 価となり、それらの局在電子スピンの超交換相互作用で反強磁性的に結合することにより、安定な磁気構造・磁場応答性と高い絶縁性が実現している。本研究では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への Si^{4+} 添加に伴う電荷補償効果によって Fe_3O_4 と同様の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の価数揺動状態を誘起することにより、Fe イオン間のスピンホッピング伝導の発現を狙った。本研究では、Si 含有/非含有の二種のターゲットを用いた二段階 PLD 法により薄膜を作製した。まず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 単結晶基板に約 40nm の膜厚の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜を成長させた。次いで、Si 添加のターゲットを用いて蒸着した。成長温度が 700 の場合、Si-Fe の相互拡散によって Si は膜中で均一に分散し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のコランダム型結晶構造を維持した高品質な半導体結晶相が得られた。電気特性の温度依存性から、この薄膜は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に特有の異方的スピン配列(A-type)を反映した二次元ホッピングを示すことが分かった。また試料は室温で強磁性的な挙動を示した。さらに、スピン伝導特性を評価してハーフメタル特性を調べた。即ち、Nb ドープ SrTiO_3 層または Li ドープ NiO 層上に $\text{Fe}_{3-x-y}\text{Ge}_x\text{Mo}_y\text{O}_4$ 薄膜を成長させて Schottky 接合を形成し、その磁気抵抗(MR)の温度依存性を調べた上で理論式 $\text{MR}(\%) = [1 + P(\mu_B B/k_B T)]^{-1} \times 100$ (μ_B : 磁化, B : 磁場, k_B : Boltzmann 定数)よりスピン偏極率(P)を決定した。その結果、室温でのスピン偏極率は 31.3%と算出された。これは Fe_3O_4 薄膜の報告値よりも著しく高い値となっている。

(2) p 型酸化鉄(Ge, Mo, Fe) $_3\text{O}_4$ 薄膜

研究代表者が開発した $(\text{Ge, Fe})_3\text{O}_4$ では、 Ge^{4+} が非磁性($S=0$)であるため、Ge-rich の p 型組成で Ge 添加により Néel 温度が 330K まで下がってしまい、それに伴い異常 Hall 係数が減少、すなわちスピン偏極率が低下する。そこでまず Ge の置換量を減らして新たに磁性イオン $\text{Mo}^{4+}(S=2/2)$ を導入した薄膜 ($\text{Fe}_{3-x-y}\text{Ge}_x\text{Mo}_y\text{O}_4$; $0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.2 \leq y \leq 1.0$) の作製を試みた。試料は PLD 法により作製し、製膜中の基板温度、酸素圧力はそれぞれ 700、 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ とした。試料の XPD パターンから、全ての組成域において、反強磁性絶縁体 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8(\text{Kamiookite})$ 相が析出することが分かった。また、Seebeck 係数および Hall 係数測定から、 $x=0.2, y \geq 0.6$ の領域で試料が p 型伝導を示すことが分かった。しかしながら、室温における異常 Hall 係数は Fe_3O_4 薄膜や上記の $(\text{Ge, Fe})_3\text{O}_4$ 薄膜よりも小さく、スピン偏極率が著しく低下していることが示唆された。これは反強磁性相 (Kamiookite) の影響

によるものと考えられる。

(3) p 型ワイドギャップ酸化鉄 Si:FeO 薄膜

p 型 Ge,Mo 置換 Fe₃O₄ では Ge の高い揮発性や安定性の高い Kamiokite 層の析出のため、薄膜組成の制御が極めて困難であることが問題となっている。筆者はこの薄膜に代わる新たな p 型強磁性酸化鉄を追求する中で、p 型ワイドギャップ酸化鉄 Si:FeO の薄膜化に成功した。FeO (酸化第一鉄、ウスタイト) は岩塩型結晶構造を持つ代表的な二元系酸化物である。地球のマントルや外殻を構成する主成分として地質学上きわめて重要な物質であるだけでなく、近年は、スピントロニクスから触媒工学などの広範な分野において研究対象として大きな注目を集めている。その物性に関しては未解明な部分が多いが、カチオン欠損 (酸素過剰) によって p 型伝導を示すことが一般的に知られている。また、バンド計算に基づく理論的研究によって、そのバンドギャップは 2.5 ~ 4.0eV になると予測されている。したがって、FeO は透明 p 型酸化物半導体の候補材料と考えることができる。しかしながら、FeO には化学的安定性に乏しいという欠点がある。常温常圧下では、純粋な岩塩型構造の FeO 結晶相はナノクラスターやナノアイランド等のナノ構造の中でしか存在しえないという報告もある。したがって、FeO 薄膜のエピタキシャル成長に関する報告は殆ど無い。FeO は 575 以下でスピネル相 (Fe₃O₄) と Fe に分解してしまうという特徴がある。また、酸素が存在すると簡単に酸化されて Fe₃O₄ や α -Fe₂O₃ になってしまう。このような不安定性を低減するため、我々は Si を添加した薄膜 Si:FeO の作製を試みた。Si で鉄を一部置換した Fe₃O₄ (Si:Fe₃O₄) は、高温高圧下 (~1200、~10GPa) でしか安定に存在しえないため、上記のようなスピネル相の析出が抑制されると期待できる。さらに、Si⁴⁺ で FeO 中の Fe²⁺ が置換されると、電荷補償の効果でイオン比 [Fe²⁺]/[Fe³⁺] が増大し、その結果、FeO の耐酸化性が向上すると考えられる。また我々は、この Si:FeO に MgO を加えた薄膜も作製した。MgO は FeO と同じ岩塩型の結晶構造を持ち、そのバンドギャップは 7.8eV である。したがって、FeO と MgO は完全固溶体を形成し、MgO 量によって薄膜のバンドギャップや伝導特性が系統的に変化し、pn 接合素子形成に向けて重要な因子 (バンド位置、キャリア濃度等) の制御が可能になる。PLD により作製された薄膜の結晶構造はターゲット中に含まれる Si 量によって大きく変化し、ターゲットの元素比 Si/[Fe + Si] が 0.08 となると Si:FeO の単結晶薄膜が成長することが分かった。また、MgO を添加した (Si:FeO)_{1-x}(MgO)_x (SFMO; 0 ≤ x ≤ 1) の薄膜の格子定数は Vegard 則にしたがって変化し、XRD パターンではピークの分裂が見られないことから、完全固溶体が形成されていることが分かる。また、Si:FeO は Fe₂O₃ や Fe₃O₄

とは異なり、可視域で比較的高い透明性を示す。光吸収係数の測定結果から、Si:FeO の光学ギャップは約 2.7eV となり、薄膜中の MgO 量の増大によって、Si:FeO の透明性が更に向上し、エネルギーギャップが増加することが分かった。また、ギャップの組成依存性では大きなポウイング特性 (ポウイングパラメータ: 6.7eV) がみられた。一般的に、固溶体のバンドギャップポウイングは、成分間の電気陰性度の差や価電子帯上端または伝導帯下端のバンドオフセットに強く影響を受けることが知られている。FeO と MgO の価電子帯上端のバンドオフセットは約 4.5eV であり、この大きなオフセットが SFMO における巨大ポウイング特性をもたらしていると考えられる。また、X 線光電子分光 (XPS) および紫外光電子分光 (UPS) の測定結果から、フェルミ準位は、価電子帯の上端付近に位置し、SFMO が p 型半導体であることが示唆された。また、UPS スペクトルでは、1eV および 5eV 付近にピークがみられる。光イオン化断面積の違い (励起エネルギー依存性) から、UPS では O 2p 軌道が強調され、XPS では Fe 3d の寄与が大きくなる。したがって、UPS でみられる 5eV 付近のピークは O 2p 状態に起因し、XPS スペクトルにおいて強調される 1eV 付近のピークは Fe 3d 軌道に由来するものであることが分かる。また、特に 1eV 付近の状態は、電子状態計算結果との比較から、主に Fe²⁺ の t_{2g} 軌道からなると考えられる。表面が酸化された状態の試料では、1eV 付近のピーク強度が減少するが、これは Fe²⁺ が Fe³⁺ に酸化され t_{2g} 軌道の電子 (down スピン) の数が減少することを反映している。また、SFMO 薄膜は全ての組成 (0 ≤ x ≤ 0.9) でゼーベック係数が正となり、p 型半導体であることが示された。また、電気抵抗率の温度依存性は、高温領域 (200 ~ 400K) ではアレニウス則で $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$ でフィッティングできるが、この活性化エネルギー E_a はバンドギャップ E_g と同様の組成依存性を示し、価電子帯状態のポウイング特性を反映していると考えられる。一般的に、p 型酸化物半導体の電気伝導率は n 型酸化物に比べて低いため、電極やホール注入型の電子デバイスへの応用が困難である。SFMO の室温における電気抵抗率はアクセプター元素をドーピングしていない場合でも 0.1 ~ 7.8 S/cm であり、この値は、他のノンドープの p 型酸化物と比べてもかなり高い値となっている。また、磁気測定の結果、Si:FeO は反強磁性体であることが分かった (ネール温度 ~ 190K)。したがって、Si:FeO 単層では磁性 pn 接合に応用することができない。そこで、極薄の Si:FeO 層 (膜厚 ~ 10nm) の上に Fe₃O₄ を堆積させ、Si:FeO へのスピン注入を試みた。前述した Schottky 障壁を介したスピン伝導特性の評価により、スピン偏極率 33% が得られ、比較的高効率で Fe₃O₄ から Si:FeO へスピン偏極したキャリアが注入されていることが分かった。これまでに、この

p-Fe₃O₄/Si:FeO 層と n-Si:Fe₂O₃ との pn 接合構造を作製し、スピン伝導特性の評価を試みたが、整流性は得られなかった。これは、接合界面で Fe²⁺/Fe³⁺ の混合価数状態 (金属状態) が実現し、空乏層が形成されないためだと考えられる。今後は、この価数揺動を抑えるべく、極薄絶縁バリア層を導入し、Fe²⁺-rich 層 (p 型層) と Fe³⁺-rich 層の空間分離を行うことが課題となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

S. Kawabe, M. Seki, and H. Tabata, "Evaluation of hydration in a water-soluble polymer by terahertz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **108**, 081103 1-4 (2016).

H. Yamahara, M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H. Nasu, K. Horiba, H. Kumigashira, and H. Tabata, "Spin-glass behaviors in carrier polarity controlled Fe_{3-x}Ti_xO₄ semiconductor thin films," *J. Appl. Phys.* **117**, 224509 1-5 (2015).

M. Adachi, M. Seki, H. Yamahara, H. Nasu, and H. Tabata, "Long-term potentiation of magnonic synapses by photocontrolled spin current mimicked in reentrant spin-glass garnet ferrite Lu₃Fe_{5-2x}Co_xSi_xO₁₂ thin films," *Appl. Phys. Exp.* **8**, 043002 1-4 (2015).

M. Adachi, H. Matsui, M. Seki, H. Yamahara, and H. Tabata, "High-temperature terahertz absorption band in rare-earth gallium garnet," *Phys. Rev. B* **91**, 085118 1-7 (2015).

M. Takahashi, T. Ohshima, H. Yamahara, M. Seki, and H. Tabata, "Highly spin-polarized current in Co-substituted Fe₃O₄ epitaxial thin films," *J. Appl. Phys.* **116**, 213907 1-3 (2014).

M. Seki, M. Takahashi, M. Adachi, M. Yamahara, and H. Tabata, "Fabrication and characterization of wüstite-based epitaxial thin films p-type wide-gap oxide semiconductors composed of abundant elements," *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112105 1-4 (2014).

[学会発表] (計 12 件)

M. Seki, "α-Fe₂O₃-based tunable ferromagnetic semiconductors with high spin polarization at room temperature," *2nd Annual World Congress of Smart Materials 2016 (WCSM-2016)*, March 6, 2016, Singapore, Singapore.

M. Seki, "Iron oxide-based photoelectrode for high-efficiency solar water splitting," *Energy, Materials, Nanotechnology Bangkok meeting*, November 13, 2015, Bangkok, Thailand.

M. Seki, "Heterostructures of functional iron oxides," *RIKEN CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces*. 2015 年 11 月 6 日、理化学研究所大河内記念ホール (埼玉県和光市)

M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H.

Yamahara, and H. Tabata, "Photoelectrochemical Water Splitting without External Applied Voltage Using Iron Oxide Electrodes," *The 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2015 (Nano S&T 2015)*, September 25, 2015, Xian, China.

M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H. Yamahara, and H. Tabata, "High spin polarization at room temperature in iron oxide-based ferromagnetic semiconductors," *Energy Materials Nanotechnology 2015 (EMN 2015)*, May 5, 2015, Phuket, Thailand.

M. Seki and H. Tabata, "Enhanced photoactivity of α-Fe₂O₃ electrode by bandgap engineering and surface plasmon technique for high-efficiency water splitting," *Annual World Congress of Nano Science & Technology - 2014 (Nano S&T 2014)*, October 30, 2014, Qingdao, China.

関 宗俊 「酸化鉄 (鉄さび) 半導体の電子・光機能制御」日本学術振興会 ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会 定例研究会「酸化物材料の最近の進展」2014 年 9 月 26 日、京都大学東京オフィス (東京都品川区)

関 宗俊 「フェライトエンジニアリング: ありふれた元素でつくる室温スピン・光・電子機能材料」第 3 回 Core-to-Core 若手研究者育成プログラムセミナー 2014 年 7 月 11 日、東京大学 (東京都文京区)

M. Seki, "Iron oxide engineering for solar energy harvesting and room temperature spintronics," *Netherlands-Japan Workshop on Oxide Electronics and Related Sciences*, June 4, 2014, Enschede, Netherlands.

関 宗俊, 石田 丈, 那須 英和, Sathe Ameya, 村田 哲也, 川辺 駿佑, 山原 弘靖, 田畑 仁 「二段階 PLD 法による Si 添加 α-Fe₂O₃ 薄膜の形成と電気・磁気特性の制御」第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 14 日、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

関 宗俊, シャモハディ アミン, 高橋 雅尚, 足立 真輝, 那須 英和, 山原 弘靖, 田畑 仁 「P 型透明酸化物半導体 Si:FeO のエピタキシャル薄膜の形成」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日、東海大学 (神奈川県平塚市)

山原 弘靖, 足立 真輝, 高橋 雅尚, 関 宗俊, 堀場 弘司, 組頭 広志, 田畑 仁 「スピン型フェライト (Fe,Ti)₃O₄ 薄膜のキャリア極性制御」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日、東海大学 (神奈川県平塚市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

関 宗俊 (SEKI, Munetoshi)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号 : 4 0 4 3 2 4 3 9