

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289086

研究課題名(和文)エピタキシャルフェライトヘテロ構造の創製とスピン機能デバイスへの応用

研究課題名(英文) Fabrication of epitaxial Ferrite thin films on Si substrates and their application to spintronic devices

研究代表者

中根 了昌 (Nakane, Ryosho)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50422332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：スピン自由度を利用したスピン電界効果型トランジスタの特性を最大限に発揮するための要素技術として、ハーフメタル特性をもつニッケルフェライト、コバルトフェライトに着目して、これらの薄膜の作製法を確立すると共に超薄膜における物性を明らかとした。1つの研究項目として、シリコン基板上に良好な特性をもつニッケルフェライト薄膜を作製して、良好な物性とSiO_xを形成しない作製条件を見出した。また、コバルトフェライトの磁気特性と構造との相関関係を明らかとして、デバイスに必要な特性を有する膜厚条件を見出した。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are 1) to fabricate Ni- and Co-ferrite thin films on Si substrates, which can be applied to Si-based spin metal-oxide field-effect transistors, and 2) to clarify the relation between their structures and magnetism, particularly very thin film thickness enough for electron tunneling.

We established a technique to fabricate Ni-ferrite thin films on Si(111) structures, which do not have a interfacial SiO_x layer and have a good magnetic properties. We also revealed that the relation between the crystalline properties and magnetism of Co-ferrite films with various thicknesses, by analyzing X-ray magnetic dichroism signals with an established analysis method.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：電子材料 結晶成長 磁性材料 電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

高性能化に限界の見え始めた集積電子デバイスの更なる発展を目指した研究が活発化している。これらの研究の目的は、これまで集積電子デバイスでは使用されなかった材料、構造、新規自由度などを利用した新規半導体電子デバイスを創製して、それらをシリコンプラットフォーム上で融合することにより、これまでの延長線上では考えられない圧倒的な集積回路の高性能化や高機能化を達成することである。こうしたデバイスの一つである、集積回路との融合が可能な「能動」電子デバイスである「スピン電界効果型トランジスタ」の実現を目指す。このデバイスは電界効果型トランジスタのソースドレイン電極を強磁性体に置き換えた構造しており、相対磁化方向に依存した出力特性の変調(巨大磁気抵抗効果)によって、デバイスの超低オフリーク電流や再構成可能な論理回路などを実現可能であることが計算によって示されている。

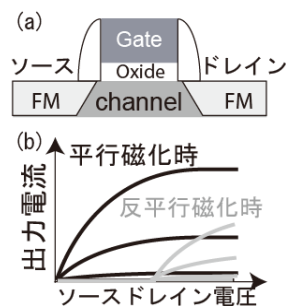


図1 本研究で最終的に実現を目指すスピン電界効果型トランジスタ(a)基本構造：FMは強磁性体を表す。(b)磁化状態で変調するトランジスタ出力特性

2. 研究の目的

本研究では、電子のスピン偏極を用いたシリコンベースの新規スピントランジスタの実現を最終的な目標とする。具体的なスピン電界効果型トランジスタの構造と出力特性について図1に示した。ソースドレインに記載のFMは強磁性体を示している。平行/反平行時の出力特性の変化は、ソース電極で生成されたスピン偏極電子がシリコンチャンネル中を進み、ドレイン電極によるスピン検出(巨大磁気抵抗効果)が行われることがその原理である。従って、デバイス出力特性の磁化方向による変調を最大限に高めるためには、スピン偏極率の高い電子の生成と検出を行うことが必要であり、ハーフメタル特性を持つフェライトによるスピントラップ効果を利用することが有望である。また、スピントラップ特性を最大限に高めるためにはヘテロ界面にSiO₂を持たないエピタキシャルフェライト/シリコン構造が必要であり、またスピントラップを起こす程度の数nmの膜厚においてもフェライトの磁性が劣化していないことが求められる。

こうした背景から、本研究ではCo_{1-x}Ni_xFe₂O₄を利用した、エピタキシャルCo_{1-x}Ni_xFe₂O₄/Al₂O₃/Si構造を作製する条件を見出すこと、また薄膜フェライトの物性を明らかとすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではSi基板上にエピタキシャルフェライト構造を作製することが必要である。この際に、Si基板と上部酸化膜層の界面がSiO₂を持たないことが求められる。この目的の為に、他のグループにより報告のある、固相成長Al₂O₃のSi(111)基板上への作成と、その上にエピタキシャルAl₂O₃バッファ層/フェライト層を作製することとした。

Si(111)基板をRCA洗浄した後に、塩酸過水によって意図的に表面にSiO₂層を形成した。その後、基板を超高層真空分子線エピタキシー装置に投入して、200の予備加熱を30分行った。基板温度が室温になったときにKセルを用いてAl薄膜を0.4-1nm堆積した。この基板をパルスレーザー堆積(PLD)装置に真空一貫で搬送を行い、基板温度を800-850、30分間アニールすることにより、固相成長によってエピタキシャルAl₂O₃バッファ層を作製した。この表面にPLD法を用いてO₂圧1×10⁻⁵Paと単結晶Al₂O₃ターゲットによって1nm程度のAl₂O₃層をエピタキシャル成長した。PLD法に用いたレーザーの条件は、波長266nm(YAG四倍高調波)、周期10Hz、パルス幅10nsec、である。これは後述のフェライトにおいても同様である。

このテンプレート上にPLD法によって様々な条件をもちいてフェライト薄膜を成長した。作製条件は、基板温度、アルゴン全圧と酸素分圧、焼結体ターゲットかメタルターゲットのどちらを用いるか、である。

エピタキシャル層の形成は、薄膜作製時における高速反射電子回折(RHEED)、X線反射回折(XRD)によっておこなった。表面平坦性は原子間力顕微鏡(AFM)によって行った。SiO₂の形成はX線光電子分光(XPS)をもちいて評価した。この実験にはx=1のNiFe₂O₄を利用した。これは、Co 3s軌道とSiO₂を示すSi 2p軌道のスペクトルがオーバーラップするためである。磁気特性の評価にはSQUID磁力計を用いた。超薄膜における構造と磁性の関係は、軟X線磁気円二色性(XMCD)により行った。

4. 研究成果

4.1 固相成長Al₂O₃とエピタキシャルAl₂O₃層

研究成果では、SiO₂形成の無い結晶成長条件を見出すためのNiFe₂O₄薄膜と、界面近傍での構造と磁性について明らかとするためのCo_{1-x}Ni_xFe₂O₄薄膜について、サブセクションをわけて記載をする。固相成長Al₂O₃とエピタキシャルAl₂O₃薄膜の作製条件は両者において同様であり、ここに記載をする。

図2(a)(b)に固相成長Al₂O₃のRHEEDパターンを示す。内側に見えるストリークはSi

基板由来のものであり、外側に見えるストリークがエピタキシャル γ -Al₂O₃ 薄膜由来である。パターンは6回対称であり、面内2ドメイン構造を示唆している。このパターンから γ -Al₂O₃ は Si[111]//Al₂O₃ [111] は2つのドメイン共に共通であり、1つのドメインが面内 [1-10]Si//[1-10]Al₂O₃、他方のドメインが面内に30度回転したエピタキシャル関係であることがわかった。これらは報告のある他グループの結果と一致をした。

この表面に成長した γ -Al₂O₃ 薄膜の RHEED パターンを図2(c)(d)に示す。Si 基板のパターンは消失しているが、 γ -Al₂O₃ のパターンはストリークが強くなり、Si 基板とのエピタキシャル関係は変化が無いことがわかった。

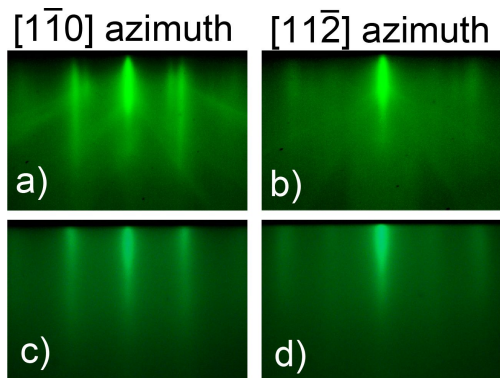


図2 a)b)固相成長 γ -Al₂O₃ の RHEED パターン。c)d) エピタキシャル成長 γ -Al₂O₃ の RHEED パターン。

4.2 エピタキシャル NiFe₂O₄ 薄膜

上記 γ -Al₂O₃ 表面に PLD 法によりフェライト薄膜を成長した。紙面の都合上、詳細は記述しないが、NiFe₂O₄ 焼結体ターゲットを用いた場合には、どの作製条件においても SiO₂ が形成された。以下に、NiFe₂O₄ ターゲットを用いた結果について記述する。

基板温度(150-550℃、100℃刻み)、アルゴン圧10Pa、酸素分圧(P_{O₂}=10⁻⁵-10⁻²Pa)において結晶成長をおこなった。表1に RHEED パターンの結果をまとめた。表中、Streaks はストリークパターン、S&S はストリークとスポットパターン、Rings はリングパターン、を示す。これらから、基板温度が高く酸素分圧が低い場合には酸素欠乏により表面が荒れてスポットが現われ、基板温度が低い場合は酸素過剰になり多結晶となることがわかった。図3(a)(b)に基板温度 250℃、P_{O₂}=10⁻⁴Pa、(c)(d)に基板温度 350℃、P_{O₂}=10⁻⁴Pa の条件下での RHEED パターンを示す。

	150	250	350	450
10 ⁻² Pa			Streaks	Streaks
10 ⁻³ Pa		Streaks	Streaks	S&S
10 ⁻⁴ Pa	Streaks	Streaks	S&S	S&S
10 ⁻⁵ Pa	Rings	Rings		

表1 NiFe₂O₄ 薄膜の RHEED パターン

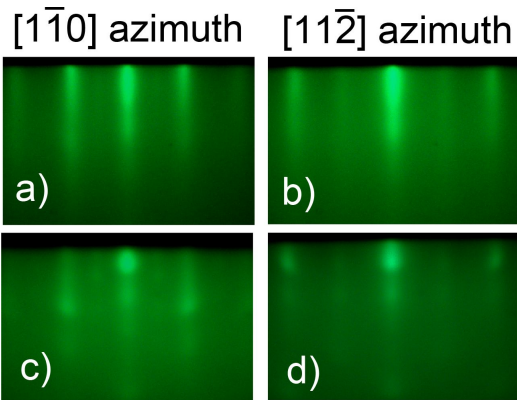


図3 (a)(b) 基板温度 250℃、P_{O₂}=10⁻⁴Pa、(c)(d)350℃、P_{O₂}=10⁻⁴Pa の条件下で作製した NiFe₂O₄ 薄膜の RHEED パターン。

表2に AFM 像から見積もられた表面ラフネス(RMS:単位は nm)を示す。これらは表1の RHEED との相関がみられた。表1においてストリークとスポット(S&S)と記載された条件(基板温度 450℃、P_{O₂}=10⁻⁴、10⁻³Pa)では RMS が大きく、予想通り表面が荒れている。また、表1でリング(Rings)と記載された条件(基板温度 150℃、P_{O₂}=10⁻⁵、10⁻⁴Pa)では、比較的小さな RMS ではあるが、表面にパーティクルが沢山存在していた。

	150	250	350	450
10 ⁻² Pa				0.321
10 ⁻³ Pa		0.325	0.264	0.567
10 ⁻⁴ Pa	0.437	0.315	0.764	0.553
10 ⁻⁵ Pa	0.454	0.427		

表2 NiFe₂O₄ 表面の RMS 値(単位 nm)

作製したサンプルの γ -Al₂O₃/Si 界面に SiO_x が形成されているのかを、Si 2p 軌道の XPS スペクトルによって評価をおこなった。図4に基板温度 250℃、P_{O₂}=10⁻⁴Pa、基板温度 350℃、P_{O₂}=10⁻³Pa の条件下で作製したサンプルのスペクトルを示す。束縛エネルギー99-100eV の範囲に見える大きな2つのピークは Si 基板由来の価数 0 に対応する。それより高い束縛エネルギー側は図に記載の様に SiO_x の形成を示している。図中では 250℃ のサンプル

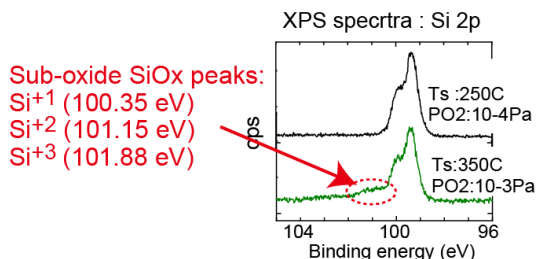


図4 作製したサンプルの Si 2p 軌道の XPS スペクトル。

ルは SiO_x の形成が無く、350 のサンプルでは SiO_x の形成があると判断した。このような方法で評価したまとめを表3にまとめる。図中、黒丸が SiO_x が形成された条件である。

	150	250	350	450
10 ⁻² Pa				
10 ⁻³ Pa				
10 ⁻⁴ Pa				
10 ⁻⁵ Pa				

表3 XPS で評価した SiO_x の有無。 SiO_x 有、 SiO_x 無し。

XRD を用いて、Al₂O₃ と NiFe₂O₄ の基板垂直方向の間隔の見積もりと、面内方向のエピタキシャル間隔を調べた。図5にθ-2θ法によって測定した XRD パターンを示す。RHEED パターンから予想された通り、基板面垂直方向に Al₂O₃ [111]、NiFe₂O₄ [111] が平行であることが明らかとなった。Al₂O₃ は2つのピークを持つが、固相成長と PLD 堆積した Al₂O₃ の格子定数の違いであると考えられる。これは RHEED パターンにおける両者のストリーク位置のずれと定性的に一致する。2つの Al₂O₃ 層の(111)面の間隔は0.4452 nm、0.4381 nm と見積もられ、これらはバルク材料よりも2-3%小さい値であった。NiFe₂O₄ 層の(111)面の間隔は0.4803 nmであり、ほぼバルクと同じ値であった。

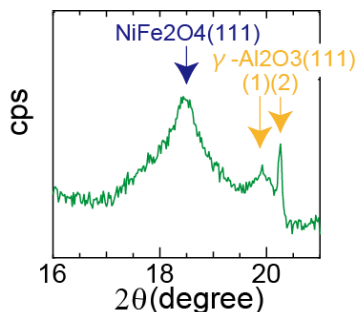


図5 θ-2θ法によって測定した、サンプルの XRD パターン。

図6にサンプルの面内回転をしながら測定した Si(311)、Al₂O₃(444)、NiFe₂O₄ (311)の XRD パターンを示す。これによって、RHEED パターンから予想されたように、面内に2つのドメインを持つことが明らかとなった。図中にはこの2つのドメインに対して、Domain1 ([1-10]Si//[1-10] Al₂O₃, NiFe₂O₄)、Domain2(Domain1 における Al₂O₃, NiFe₂O₄ を面内で30度回転したエピタキシャル関係)と表記してある。これは、報告のあるエピタキシャル CoFe₂O₄/ Al₂O₃/Si(111)構造と同様の方位関係であり、Si(111)基板を利用したことがその原因であると考えられる。

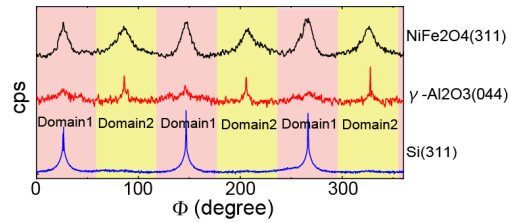


図6 サンプル面内方向(φ)を回転して測定した XRD パターン。測定した面は図中に記載した。

SQUID 磁力計を用いて、基板面内の磁化測定を300Kにおいて行った。図7に典型的な磁化曲線を載せる。サンプル作製条件によって磁化曲線の形状にはほとんど変化が無かった。また、10kOeにおける値から飽和磁化を見積もったところ、160-180emu/cc とバルクの60%程度の値であった。このような小さな飽和磁化は超薄膜のフェライトにおいて多数報告があることから、3nm と膜厚が薄いことが原因の一つと考えられる。

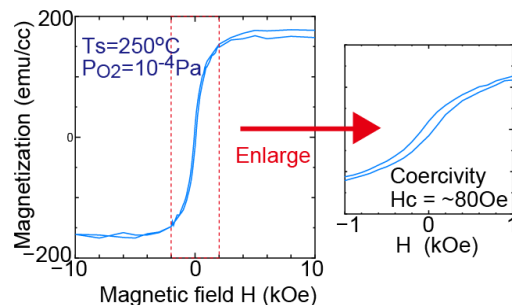


図7 面内方向に磁場を印加して300Kにおいて測定した磁化曲線。

記載した結果を総合的に評価して、「SiO_x が界面に形成されない」、かつ「エピタキシャル NiFe₂O₄ 薄膜が作製される」条件として、基板温度250、350、P_{O2}=10⁻⁴Paを見出した。この条件で作製したスピニフィルタ構造は、シリコンベーススピニ電界効果型トランジスタ应用到非常に有望である。

4.3 エピタキシャル Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ 薄膜

フェライトのスピニフィルター効果は、これまでの報告では期待されるほどの値を示していない。この原因として、トンネル電流が流れる程度の超薄膜(4nm以下)において、フェライトのスピニ型構造のディスオーダーが指摘されている。これは、酸素の8面体と4面体配位に存在する金属原子(カチオン)のディスオーダーであり、具体的には、CoやNiがすべて8面体配位に入る逆スピニ型から、それらの原子が4面体配位に入る正スピニに変化することによって、スピニフィルター効果が劣化するというものである。このことを確かめるために軟X線円二色性(XMCD)によって、フェライトの構造規

則性と磁性について調べた。

フェライトの内因性によっておこる構造規則性を明らかとするために、この実験に用いたサンプルは界面に SiO_x が形成されない条件を放棄して、フェライトの結晶性を高めることを優先した。この目的の為に、PLD 法による作製では、基板温度 550、酸素圧 10Pa、Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ 焼結体ターゲットを用いた。これまでの報告に指摘のあるように、薄膜時の性質、すなわち γ -Al₂O₃ とのヘテロ界面における構造不規則性と磁性が評価のターゲットとなる為、1.4, 2.3, 4, 11nm の膜厚を作製した。紙面の都合上、以下では CoFe₂O₄ について記載を行う。

図 8 に 11nm の CoFe₂O₄ 薄膜を作製した直後の RHEED パターンを示す。シャープなストリークと高次のラウエから、非常に結晶性の高いサンプルであることがわかる。

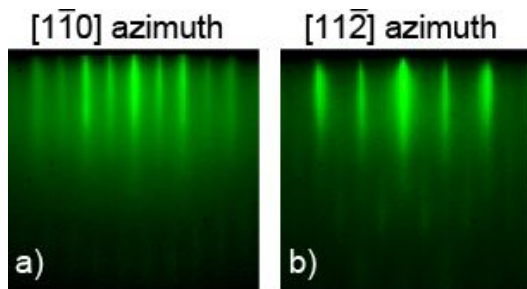


図 8 11nm 膜厚の CoFe₂O₄ を作製した直後の RHEED パターン。

NiFe₂O₄ 薄膜の時と同様に、AFM、XRD による表面と構造評価を行った。結晶表面は RMS0.3nm 程度の平坦性であった。また、面内ダブルドメイン構造のエピタキシャル関係は NiFe₂O₄ と変化が無かった。

XMCD の測定は SPring-8 BL23SU において行った。磁場方向は面に垂直方向に印加した。XMCD シグナルは、XAS シグナルによる強度比の校正と極性の異なる印加磁場方向の 2 つのシグナルを用いて見積もりを行った。

図 9 に Fe、Co の L₂,L₃ 吸収端における XAS シグナルと XMCD シグナルについて示す。測定温度は 300K、磁場の大きさは 7T である。XAS と XMCD シグナルの概形としては、報告のあるシグナルと同様であった。一方で、

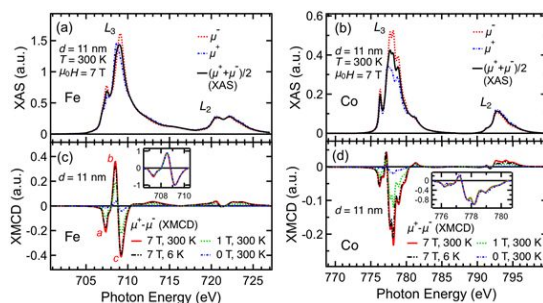


図 9 300K、7T における XAS、XMCD シグナル

膜厚に依存したシグナルの変化が明瞭にみられる。これを数値計算によりフィッティングを行い、Fe カチオンにより求めた構造規則性との関係をグラフを図 10 に示す。ここで示している構造規則性パラメータ y は、 $[\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y]_{Td}[\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y]_{Oh}\text{O}_4$ によって定義した。Td は四面体配位にあるカチオン、Oh は八面体配位にあるカチオンを示す。構造パラメータ y は明らかに膜厚とともに減少しており、特に 4nm 以下では膜厚に対する減少率が大きい。このことは、4nm 以下では正スピネル構造が増加していることを示している。

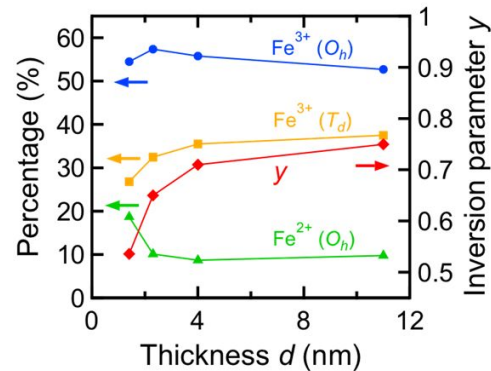


図 10 Fe の XMCD シグナルから見積もられた Fe イオンの価数とサイト占有率。

この様な薄膜における構造不規則性の原因として、下地とのヘテロ界面に形成されるアンチフェーズドメイン (APD) 密度の膜厚に依存した変化が指摘されている。具体的には結晶成長時に導入される APD 密度は薄膜の時に高く、膜厚とともに減少をして、構造不規則性はこの密度の大きさに比例する、という内容である。このことを確かめるために、11nm のサンプルの断面透過型電子顕微鏡像を観察した (ここには示していない)。この像を解析することにより、本研究のサンプルはヘテロ界面近傍において APD 密度が特に高いという特徴を有していないことが明らかとなった。従って、図 10 に示す構造不規則パラメータは APD の導入による効果ではなく、ヘテロ界面における下地との格子不整合の緩和などを原因としてしていると考えられる。

この構造不規則性と磁性について、特定のエネルギーにおける XMCD シグナルの磁場依存性を取得して詳しく調べた。図 11 に示すのは、XMCD シグナルをフェライト 1 ユニットの emu/cc に換算して、7T における値をプロットしたものである。磁化の大きさは膜厚とともに減少をしており、特に 4nm 以下ではその減少率が大きいことがわかる。これは図 10 に示す構造規則性と相関があると考えられる。また、ここには示していないが 1.4nm のサンプルは 300K においてヒステリシスカーブが無く直線的であり、また低温 (6K) においてもほとんど磁化の大きさが変化

しなかった。このことは、カチオン原子のスピンの交換相互作用が、厚膜と薄膜で変化することを示している。図10の構造不規則性を考慮すると、このことは膜厚が薄い場合には正スピネル構造が増加して、複雑なスピングラスの交換相互作用を誘起していると考えられる。もう一つ指摘しておきたい重要な結果は、膜厚を2.3nmにするとXMCDのヒステリシスが現われること、すなわちフェリ磁性が現われることである。これは、1.4nmからたった1nm程度膜厚を増加することにより磁性が変化することを示しており、図10の構造規則性の変化と併せて大変興味深い知見である。この様な1nm程度のフェライトの磁性と構造規則性については、これまで明らかとされておらず、本研究で初めて明らかとされた。これは、本研究で用いたSPring-8における超好感度なXMCD測定に寄るところが大きい。

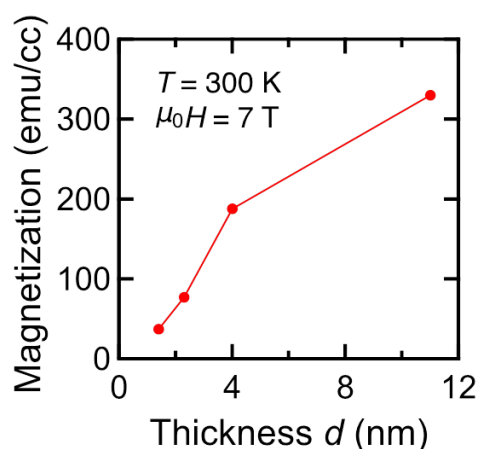


図11 XMCDの磁場依存性から見積もられた7Tにおける磁化の大きさの膜厚依存性

以上の結果を統合して、超薄膜のフェライトのスピフィルター効果の減少は内因性の構造不規則性を原因としていることが明らかとなった。良好な磁性を保つこととあわせて、スピフィルター効果を十分に発現するためには膜厚が4nm以上必要であることを明らかとした。

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0件)

〔学会発表〕(計3件)

- 1) Yuuki Wakabayashi, Yosuke Nonaka, Yukiharu Takeda, Shoya Sakamoto, Keisuke Ikeda, Zhendong Chi, Goro Shibata, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Masaaki Tanaka, Atsushi Fujimori, and Ryosho Nakane, "Electronic structure and magnetic properties of magnetic dead layers in

epitaxial CoFe₂O₄/Al₂O₃/Si(111) films studied by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD)", 第64回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 横浜市, 2017年3月14 - 17日, 17a-501-5.

- 2) R. Nakane and M. Tanaka, "Growth, structure, and magnetic properties of epitaxial NiFe₂O₄ films grown on Si(111) substrates", 61ST annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, New Orleans, Louisiana, USA, Oct. 31 - Nov. 4, 2016, BE-14.
- 3) R. Nakane and M. Tanaka, "Epitaxial NiFe₂O₄ films grown on Si(111) substrates", 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟市, 2016年9月13 - 16日, 13a-A22-3.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中根了昌 (NAKANE Ryosho)

東京大学大学院工学系研究科・特任准教授
研究者番号: 50422332