

機関番号：82626

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19048030

研究課題名（和文） シリコンベース素子を用いたスピン注入効率の最適化

研究課題名（英文） Development of Si-based Spintronic Devices

研究代表者

秋永 広幸 (AKINAGA HIROYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノ電子デバイス研究センター・副研究センター長

研究者番号：90221712

研究成果の概要（和文）：

スピントロニクスとシリコンテクノロジーとの融合を推進するため、シリコンベース強磁性体の開発、強磁性体金属/シリコンヘテロ構造におけるスピン偏極電子注入の実証を目指した。その結果、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N が高いスピン偏極度(0.59)と大きな磁気モーメント(約 2.45 $\mu$ B/Fe)を持つことを実験的に明らかにし、Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub> エピタキシャル接合からなる強磁性共鳴トンネルダイオードの動作実証にも成功した。

研究成果の概要（英文）：

To promote integration of 'spintronics' and 'the silicon technology', we are focusing on the actualization of a highly effective spin-injection in the silicon-based device with the aims of "Development of silicon-based ferromagnets", "Demonstration of the spin-injection in ferromagnetic metal / silicon heterostructures". We have succeeded in showing that  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N possesses the high spin polarization (0.59) and the large magnetic moment (2.45 $\mu$ B / Fe). The successful operation of epitaxial CaF<sub>2</sub> / Fe<sub>3</sub>Si / CaF<sub>2</sub> ferromagnetic resonant tunneling diode was also demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,300,000	0	7,300,000
2008年度	9,200,000	0	9,200,000
2009年度	9,200,000	0	9,200,000
2010年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	33,000,000	0	33,000,000

研究分野：ナノエレクトロニクス

科研費の分科・細目：

キーワード：MBE/エピタキシャル、磁性、スピントロニクス、ナノ材料、半導体物性

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、金属系スピントロニクス研究分野と半導体系スピントロニクス研究分野の分野交流が始まったばかりであった。また、半導体スピントロニクス分野においても、活用されている材料は化合物半導体ばかりであった。その理由は、Fe, Co, Ni 等主な強

磁性体金属の薄膜成長が、格子定数の観点から整合性の高い GaAs をはじめとする III-V 族化合物半導体上で行われていたこと、また、VI 族半導体は磁性元素との反応性が強すぎてドーピングを試みても容易に合金化してしまうこと等であった。即ち、本研究課題で取り上げたシリコンテクノロジーとス

ピントロニクスとの融合は、情報処理回路で実用化されている半導体技術の主たる材料系が化合物半導体ではなくシリコンであるという観点から大いに期待されてはいたものの、技術的課題が多く実行に移されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、スピントロニクスとシリコンテクノロジーとの融合を推進するため、シリコンベース素子を用いたスピン注入効率の最適化に焦点を絞り、シリコンベース強磁性体の開発、強磁性体金属/シリコンヘテロ構造におけるスピン偏極電子注入の実証、スピン流を用いたシリコンベースデバイス機能の実証を目指して研究開発を行うこととした。スピントロニクスをシリコンベース半導体テクノロジーに適用し、さらにプロトタイプデバイスを作製することによってその技術的課題を抽出することを本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

当研究課題の目的を達成するために、以下の具体的な研究手段を講じた。

(1) シリコンあるいはシリコンカーバイドなど IV 族半導体に遷移金属をドーピングする技術を開発し、それら IV 族半導体そのものをスピン偏極電子源とすることができるかどうかを調べる。

(2) 強磁性体金属とシリコンとの界面に絶縁体薄膜を導入する技術を開発し、熱的に安定な MIS 接合を作製するとともに、トンネル現象を用いたスピン偏極電子注入を実現する。

(3) (2)番にて開発した MIS 接合を用いて、そのスピン注入効率を最大・最適化するとともに、シリコンベース共鳴トンネルトランジスタやスピン発光素子等に適用し、素子特性に与えるスピン依存現象の解析と技術的課題の抽出を行う。

これらを通じて、beyondCMOS 世代を担うナノエレクトロニクス研究開発の種と、強磁性体金属からなる各種ストレージデバイスの微細化を進める上で必要不可欠なシリコンベース半導体素子との接合に関する学理・技術に関する現実的知見を得ることを目指すこととした。

## 4. 研究成果

### (1) SiC ベース強磁性体作製の試み

熱拡散及びイオン注入によってシリコンベース強磁性半導体の合成を目指した。注目した材料は、炭化シリコン(4H-, 3C-SiC)である。この系では、理論的に強磁性体になる可能性が指摘されている。4H-SiC では、Mn が格子間位置に入ってしまう、強磁性シグナ

ルの観測には至らなかった。一方、3C-SiC においては、Si を Mn が置換していることが実験的に確認され、強磁性的な振る舞いも観測されたが、その 3C-(Si,Mn)C が強磁性を示しているか否かについての確証には至らなかった。

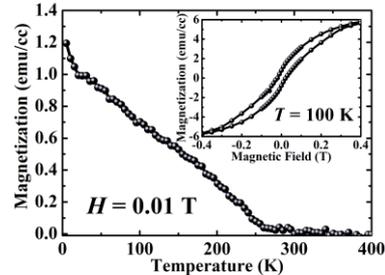


図 1、3C-(Si,Mn)C で観測された強磁性的振る舞い。磁場は試料薄膜面に垂直に印加。

### (2) Fe/Si 界面の極微酸化膜が Fe 磁気特性に与える影響【当初予期せぬ成果】

数十 nm の Fe 薄膜を Si 基板上に作製した際、温度によって符号を変える極めて特異な交換結合が Fe 薄膜の M-H 曲線に現れることを見出した。Fe 薄膜の厚みや純度、また、成膜直前の Si 基板の前処理条件を変え、この交換結合の大きさに与える影響を詳細に調べた結果、Si 基板上に存在する自然酸化膜(膜厚 1nm 程度)が Fe と反応することによって交換結合の起源となっているのではないかということが明らかになった。

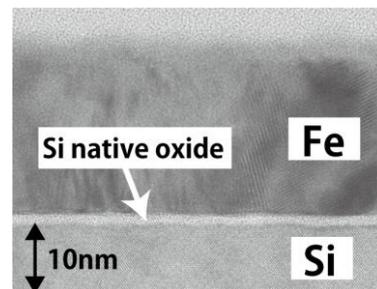


図 2、自然酸化膜が存在する Si 基板に成膜した Fe 薄膜の断面透過型電子顕微鏡像。この薄膜は、2 K で 10 Oe の負の交換結合磁界を示した。

本成果は、当初研究計画にはなく、予備的な実験の過程で得られたものであった。しかしながら、「スピントロニクスをシリコンベース半導体テクノロジーに適用し、さらにプロトタイプデバイスを作製することによってその技術的課題を抽出する」という本研究課題の目的に対して、極めて直接的な知見を与えるものなので、本報告書に記載した。

(3)  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜成長とその物性評価

$\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N は Si 基板との格子不整合率が 1.3%と小さく、また、理論計算から電気伝導度のスピン分極率が高いと期待される材料である。しかし、磁化曲線から算出した  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜の飽和磁化の大きさが、成長基板との格子不整合率の減少にしたがって増大するとの論文もあり、格子整合した LaAlO<sub>3</sub>(LAO)(001)基板上に作製した  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 薄膜では、Fe 原子 1 個当たりで 2.9  $\mu_B$  まで増大したと報告されている。この値は理論計算で期待される結果の 2.59  $\mu_B$  を大きく上回り、磁気モーメントが増大する根拠も説明が無い。さらに、薄膜試料の体積算出時の誤差も考えられるため、信憑性に乏しいと考えられる。このように、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N は強磁性体の最も基本的な物性である、磁気モーメントの値に関して不明確な点が残っている。そこで、高品質な薄膜成長を行い、実験的にスピン偏極率および磁気モーメントを評価した。

固体 Fe および NH<sub>3</sub> を用いた MBE 法により、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N エピタキシャル膜を MgO 基板上に形成し、点接触アンドレーエフ反射測定から、実験的にスピン偏極度を評価した。図 3 および 4 は、Nb 針/Fe<sub>4</sub>N 薄膜コンタクトを用いて得られた  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N および  $\alpha$ -Fe それぞれのコンダクタンス曲線である。この図より、7.8 K にてスピン偏極率は 0.59 となり、同じ温度における Fe のスピン偏極度 0.49 よりも高い値であることを明らかにした。

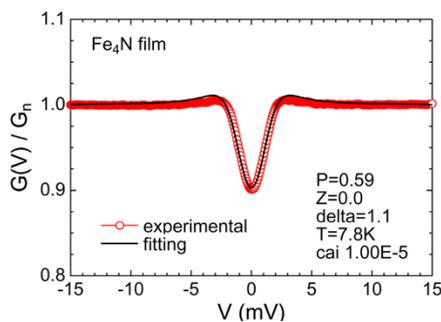


図 3、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N のコンダクタンス曲線。

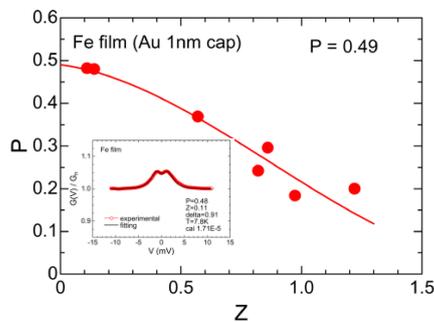


図 4、 $\alpha$ -Fe のコンダクタンス曲線。

次に、X 線磁気円二色性(XMCD)特性から磁気モーメントを算出した。 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N との格子不整合率が 0%の LAO(001)基板と、格子不整合率 11%の MgO(001)基板上に、MBE 法により、Au(3 nm)/ $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (10 nm)/LAO(001)、Au(3 nm)/ $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N (10 nm)/MgO(001) をエピタキシャル成長した。Au は、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 膜の酸化を防ぐために堆積した。逆格子マッピング XRD の結果から、これらの試料には格子歪みは存在せず、単相の Fe<sub>4</sub>N 薄膜のエピタキシャル成長に成功したことが示された(図 5)。

図 6 は、LAO 基板および MgO 基板上にエピタキシャル成長した Au キャップ付き  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の 300K における XMCD スペクトルである。外部磁場を 3T 面直方向に印加した状態で、磁化が飽和していることを確認している。磁気光学総和則の適用により  $M_S$  を算出した結果、Fe 原子当たり約 2.45  $\mu_B$  となった。成長基板の違いによる差が無いことから、 $M_S$  の大きさは格子不整合率の大きさに依存しないといえる。また、この値は  $\alpha$ -Fe の 2.2  $\mu_B$  に比べて十分に大きいことも明らかになった。

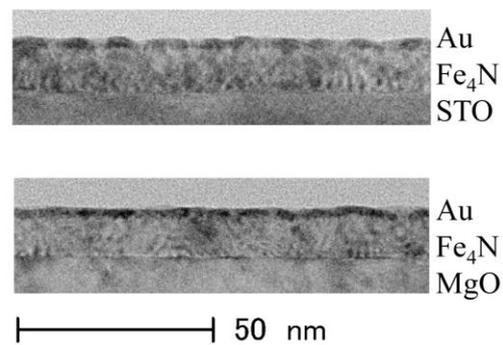


図 5、STO および MgO 基板上にエピタキシャル成長した  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 膜の断面 TEM 像。

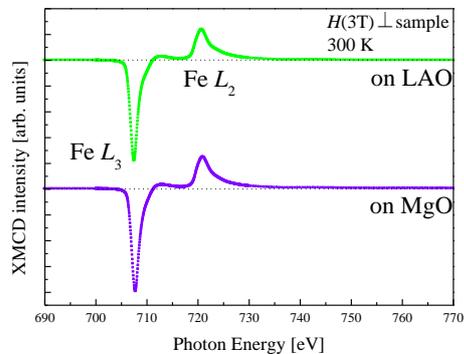


図 6、 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N の XMCD スペクトル。

(4)  $\text{CaF}_2/\text{Fe}_3\text{Si}/\text{CaF}_2$  強磁性共鳴トンネルダイオード

強磁性金属  $\text{Fe}_3\text{Si}$  と絶縁体  $\text{CaF}_2$  は、 $\text{Si}(111)$ 基板上にエピタキシャル成長が可能な材料であり、また、 $\text{Fe}_3\text{Si}$  のフェルミ準位から  $\text{CaF}_2$  の障壁高さは  $2.5\text{eV}$  である。この値は半導体ヘテロ構造に比較して格段に大きく、これらのヘテロ構造を用いた強磁性共鳴トンネルダイオード(FM-RTD)では、室温で動作可能なスピンフィルターが形成できると考えられる。まず、 $n^+\text{-Si}(111)$ 基板上に  $\text{CaF}_2(5\text{nm})/\text{Fe}_3\text{Si}(4\text{nm})/\text{CaF}_2(5\text{nm})$ ヘテロ接合からなる2重障壁型のFM-RTDを形成し電流電圧特性に現れる微分負性抵抗から、量子化準位の存在を確認することを試みた。図7に、フォトリソグラフィと選択エッチングにより作製した直径  $6\mu\text{m}$  のFM-RTDの電流電圧特性の例を示す。ここで、 $n^+\text{-Si}(111)$ 基板から電子を注入する向きを正バイアスとする。図に示す通り、 $\text{Si}$ 基板側から電子を注入する際に、明瞭な微分負性抵抗(NDR)が室温で得られた。また、NDRのピーク・バレー比は1000に達した。

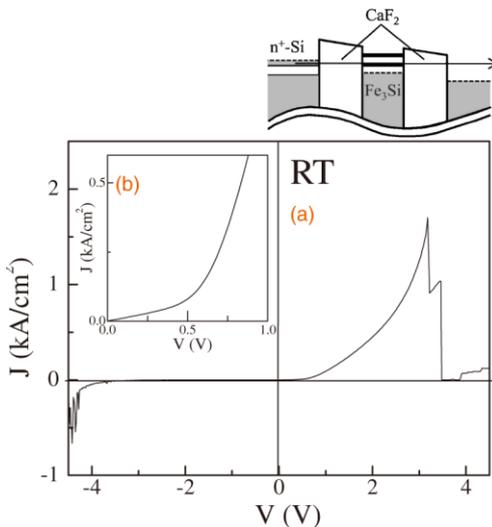


図7、室温で測定したFM-RTDの電流電圧特性の例。 $n^+\text{-Si}(111)$ 基板からFM-RTDに電子を注入する向きを正バイアスとする。

しかし、電流電圧特性の再現性が悪く、室温でNDRを発現するFM-RTDの数が極端に少ないという問題があった。これは、試料内に発生したピンホールに起因するリーク電流によると考えられた。そこで、FM-RTDの微細化を行った。具体的には、 $\text{Si}(111)$ 基板を  $\text{SiO}_2$ 膜で覆い、 $200\text{nm}$ の円形領域のみ  $\text{Si}(111)$ 面を露出して、その部分にFM-RTDを成長するLocal-Epitaxy法による低温MBE法である。このような方法で形成したFM-RTDでは、作製した約4割のRTDで、

電流電圧特性に明瞭なNDRが室温で得られるまで、特性が向上した。さらに、量子井戸の膜厚を  $4\text{nm}$ 、 $5\text{nm}$ 、 $8\text{nm}$ と系統的に変えた試料を作製し、NDRが現れる電圧が、量子井戸膜厚  $d$ の2乗に反比例するとの結果を得た(図8)。以上の結果から、得られたNDRは共鳴トンネルによると言える。

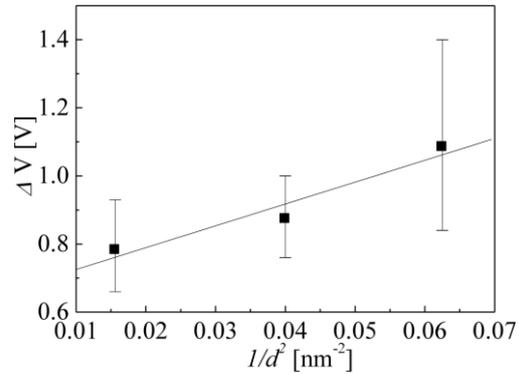


図8、共鳴電圧間隔の量子井戸膜厚依存。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計22件)

- ① K. Ito, G. H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, T. Suemasu, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Ye, A. Kimura, and H. Akinaga, "Spin and orbital magnetic moments of molecular beam epitaxy  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  films on  $\text{LaAlO}_3(001)$  and  $\text{MgO}(001)$  substrates by x-ray magnetic circular dichroism," Applied Physics Letters, 査読有, **98**, 102507 (2011).
- ② K. Ito, G. H. Lee, M. Suzuno, H. Akinaga, and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy of ferromagnetic  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  thin films on  $\text{LaAlO}_3(100)$ ,  $\text{SrTiO}_3(100)$  and  $\text{MgO}(100)$  substrates," Journal of Crystal Growth, 査読有, **266**, 012091 (2011).
- ③ K. Harada, K.S. Makabe, H. Akinaga, and T. Suemasu, "Room temperature magnetoresistance in  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Fe}_3\text{Si}$  MTJ epitaxially grown on  $\text{Si}(111)$ ," Journal of Physics: Conference Series, 査読有, **266**, 012088 (2011).
- ④ K. Harada, K. S. Makabe, H. Akinaga, and T. Suemasu, "Magnetoresistance characteristics of  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Fe}_3\text{Si}$  heterostructures grown on  $\text{Si}(111)$  by molecular beam epitaxy," Physics Procedia, 査読有, **11**, 15 (2011).
- ⑤ K. S. Makabe, M. Suzuno, K. Harada, H. Akinaga, and T. Suemasu, "Improved Reproducibility in  $\text{CaF}_2/\text{Fe}_3\text{Si}/\text{CaF}_2$  Ferromagnetic Resonant Tunneling Diodes on  $\text{Si}(111)$  Substrates by Selected-Area Molecular Beam Epitaxy," Japanese Journal

- of Applied Physics, 査読有, **49**, 060212 (2010).
- ⑥ K. Sadakuni, T. Harianto, H. Akinaga and T. Suemasu, “CaF<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub> Ferromagnetic Resonant Tunneling Diodes on Si(111) by Molecular Beam Epitaxy,” Applied Physics Express, 査読有, **2**, 063006 (2009).
- ⑦ A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Ranajikanth and K. Hono, “Spin polarization of Fe<sub>4</sub>N thin films determined by point-contact Andreev reflection,” Applied Physics Letters, 査読有, **94**, 202502 (2009).
- ⑧ G.S. Song, M. Kobayashi, J. Hwang, T. Kataoka, M. Takizawa, A. Fujimori, T. Ohkochi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, F. Takano, and H. Akinaga, “Soft X-ray Absorption and Photoemission Studies of Ferromagnetic Mn-Implanted 3C-SiC”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **47**, 7113 (2008).
- ⑨ T. Harianto, K. Sadakuni, H. Akinaga, and T. Suemasu, “Fabrication and Current–Voltage Characteristics of Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si Magnetic Tunnel Junction.” Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **47**, 6310 (2008).
- ⑩ W. Wang, F. Takano, M. Takenaka, H. Akinaga, and H. Ofuchi “Anomalous temperature-dependent exchange-bias in Fe films deposited on Si substrates with the native oxide layer”, Journal of Applied Physics, 査読有, **103**, 093914 (2008).
- ⑪ F. Takano, W. Wang, H. Akinaga, H. Ofuchi, S. Hishiki, and T. Ohshima, “Characterization of Mn-doped 3C-SiC prepared by ion implantation”, Journal of Applied Physics, 査読有, **101**, 09N510 (2007).
- ⑫ W. Wang, F. Takano, H. Akinaga, and H. Ofuchi, “Structural, magnetic and magnetotransport properties of Mn-Si films synthesized on 4H-SiC(0001) wafer”, Physical Review B, 査読有, **75**, 165323 (2007).
- [学会発表] (計 45 件)
- ① K. Ito, G.H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, Mao Ye, T. Suemasu, A. Kimura, and H. Akinaga, “XMCD measurement of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N thin films on LAO(001) and MgO(001) substrates by molecular beam epitaxy,” AD-07, April 26, 2011, Taipei.
- ② H. Akinaga, H. Shima, K. Sadakuni-Makabe, K. Harada, K. Itoh, and T. Suemasu, “Spintronic Materials and the Application to Si-based Devices (INVITED)”, International Conference of AUMS, Dec. 6, 2010, Jeju Island, Korea.
- ③ K. Sadakuni-Makabe, M. Suzuno, K. Harada, H. Akinaga, and T. Suemasu, “Fabrication of Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub> Heterostructures Ferromagnetic Resonant Tunneling Diode by Selected-Area Molecular Beam Epitaxy,” APAC Silicide 2010, 25-AM-IV-3, July 25, 2010, Tsukuba.
- ④ K. Harada, K. M. Sadakuni, M. Suzuno, H. Akinaga, and T. Suemasu, Room temperature magnetoresistance in Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si MTJ epitaxially grown on Si(111),” International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, PE-11, July 13, 2010, Sendai.
- ⑤ K. Sadakuni-Makabe, M. Suzuno, K. Harada, H. Akinaga, and T. Suemasu, “CaF<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub> heterostructures resonant tunneling diodes on Si(111) by selected-area molecular beam epitaxy,” International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications SB-04, July 16, 2010, Sendai.
- ⑥ K. Ito, A. Narahara, H. Akinaga and T. Suemasu, “Molecular beam epitaxy and magnetoresistance in Fe<sub>4</sub>N/MgO/Fe<sub>4</sub>N magnetic tunnel junction,” 18th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, Mo-eP82, July 20, 2009, Kobe.
- ⑦ K. Sadakuni, T. Harianto, H. Akinaga and T. Suemasu, “Fabrication of Fe<sub>3</sub>Si/CaF<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>Si ferromagnetic resonant tunneling diodes on Si(111) by molecular beam epitaxy,” 18th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, Tu-eP30, July 21, 2009, Kobe.
- ⑧ H. Akinaga, F. Tanano, H. Shima, and T. Suemasu, “Development of Silicon-based Spintronic Materials and Devices (INVITED)”, Asian Magnetic Conference 2008, Dec.12, 2008, Busan, Korea.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

秋永 広幸 (AKINAGA HIROYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノ電子デバイス研究センター・副研究センター長

研究者番号：90221712

### (2) 研究分担者

末益 崇 (SUEMASU TAKASHI)

国立大学法人筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：40282339

### (3) 連携研究者 特になし