

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007 ~ 2008

課題番号：19760209

研究課題名 (和文) スピントロニクスデバイス材料の高精度熱化学計算

研究課題名 (英文) Highly accurate thermodynamic calculation of spintronics device materials

研究代表者

大野 宗一 (OHNO MUNEKAZU)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30431331

研究成果の概要：

スピン注入デバイスの実現化に有力な候補である強磁性 Fe/III-V 半導体ハイブリッド構造の相平衡を、第一原理計算及び CALPHAD 法から計算した。Al-As-Fe-Ga-In 系を対象として、各二元系及び三元系のモデリングを行い、特に Fe/InAs 構造と Fe/GaAs 構造作製時に形成される化合物の解明や、結晶成長の最適温度に関する知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	0	2,700,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	150,000	3,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料，スピン注入

1. 研究開始当初の背景

電子の有する電荷と同時に”スピン”という性質を積極的に利用し、既存のものとは異なる新しいデバイスを探るスピントロニクス分野の急速な発展が社会的に要求されている。スピンデバイス実現化の鍵となるのは、強磁性体から半導体チャンネル層へスピンを注入する効率を如何に高くするかにある。Fe/AlGaAs 系で 30%、Fe/InAs 系で最大 40%のスピン注入効率が報告されており、これらの系はデバイス実用化の有力候補として重要視されている。

スピン注入効率は強磁性体/半導体界面の

状態、特に界面に生成される微量の化合物によって大きく左右される。しかしながら、現段階では、一般にそのような化合物がいかなる条件で生成するのかについて詳細は明らかにされておらず、デバイス作製時のプロセス・パラメーターは試行錯誤的に決定されている。スピントランジスタ実現化へ向けて、界面にどのような生成物がいかなる条件でできるかを解明するとともに、そのプロセス・パラメーターを最適化するための指針を得ることが急務の課題である。系の相平衡・状態図 (相図) 及び熱力学量といった情報が、この指針を与えることは広く認知されてい

るが、スピントロニクス分野において重要な多元系の状態図が決定されていない。

2. 研究の目的

本研究では、Fe/半導体界面において形成される化合物を同定・予測するとともに、プロセス条件最適化の指針を示すことを目的として、スピンドバイス実現化の有力候補とされる系である Al-As-Ga-Fe-In 系の CALPHAD(Calculation of Phase Diagram) モデリング及び熱力学計算を遂行した。CALPHAD 法は、実験及び理論データをもとに物質の自由エネルギーを定量化する方法であり、多元系状態図を極めて高精度に予測する。

本研究で対象とする五元系の計算に必要な二元系、三元系及び四元系のリストを図 1 に示す。ここで、黒色の背景で区別した系は過去に CALPHAD モデリングが報告されていない系、あるいは再モデリングが必要な系であり、本研究で新たに計算可能にした系である。そして、Fe-In-As 三元系及び Fe-Ga-As 三元系に焦点を当て、以下の内容を試みた。

- ・ Fe/InAs 界面において形成される化合物の同定とその形成条件の解明
- ・ Fe/InAs 及び Fe/GaAs 構造のための最適なフィルム成長温度の決定

これらは、現在まで多元系状態図が決定されていないことにより未解決のままであったが、本研究では熱力学計算を最大限に活用してその解決を試みた。

3. 研究の方法

CALPHAD 法においては、対象とする相の自由エネルギーを、比較的シンプルな形式の自由エネルギーモデルを用いて、平衡状態図における相境界線、活量、生成エンタルピー等の熱力学量に関する実験データにもとづいて定量化する。一般に、二元系及び三元系のモデリングを高精度に行うことで、四元系以上の多元系相平衡は精度良く再現されることが知られており、本研究においても二元系のモデリングを極めて高精度に遂行することが鍵となる。

図 1 に示すように、本研究では、Fe-As 系のモデリングを行う。この系の化合物の自由エネルギーを高精度に記述するために、それらの生成エンタルピーを第一原理エネルギー計算から算出した。密度汎関数法に基づくエネルギー計算を CALPHAD 法にカップリングすることで、本系の熱力学的状態を記述した。

さらに、Fe-Ga 合金においても数種類の金属間化合物が存在し、その生成エネルギーを第一原理計算から算出することを試みた。し

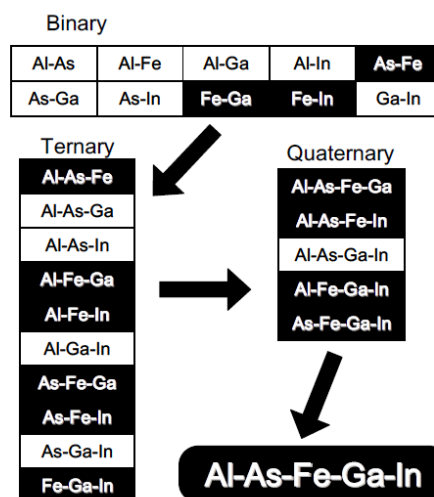


図 1. Al-As-Fe-Ga-In 系における sub-system のリスト。黒色で示した系が本研究で対象とした系。

かしながら、本系は本申請直後に、海外の研究者らによって CALPHAD モデリングが報告されたため、そのモデルを用いることにした。

Fe-In 二元系においては、化合物は存在せず、報告されている相境界線等の相平衡データのみを用いて、CALPHAD モデリングを行った。

上記の二元系合金のモデリングにより、Al-As-Ga-Fe-In 系における全ての熱力学パラメーターが算出された。本研究では、各二元系の内挿法により、三元系状態図を求めた。特に、As-Fe-In 系及び As-Fe-Ga 系を対象として、スピントロニクスデバイス材料製造において鍵となる等温断面図を算出し、プロセス・パラメーターの最適化を計った。

4. 研究成果

(1) As-Fe 二元系の CALPHAD モデル

As-Fe 二元系においては、As₂Fe, AsFe, AsFe₂ の三種類の化合物が室温で安定であり、これら化合物の自由エネルギーを高精度に記述する必要がある。As-Fe 系の CALPHAD モデリングは、文献[1]に報告されているものの、これら化合物の生成エネルギーに関して、報告されている実験データ[2]と極めて大きな差が生じている。特に、文献[2]の実験データは、AsFe₂ の生成エンタルピーを極めて小さく見積もっており、この自由エネルギーからは室温において、AsFe₂ 相が安定相として存在しないことが示される。従って、その実験データのみに基づいて行われた文献[1]の CALPHAD モデリングも、その精度に疑問が残る。そこで、本研究では、これら化合物の生成エネルギーを第一原理計算から算出し、本二元系の熱力学状態を高精度に記述する

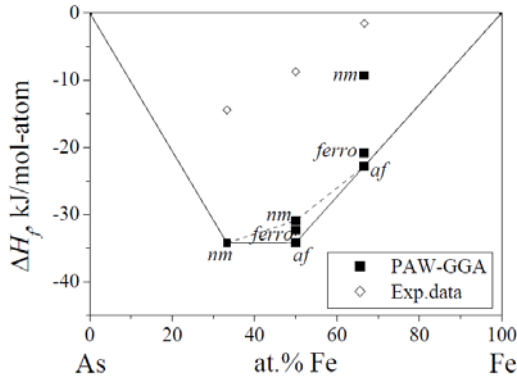


図 2. As-Fe 化合物の生成エネルギーの計算結果 (■). 各化合物において異なる磁気構造のエネルギーをプロットしている.

ことを試みた.

AsFe 二元系において, 室温で安定な固相は, α As, As_2Fe , AsFe, $AsFe_2$ そして αFe である. これらの 0 K における全エネルギーを密度汎関数法のコード, ABINIT によって算出した. Projector Augmented Wave(PAW)法を用い, Generalized Gradient Approximation(GGA)による計算を行った.

本系の化合物は, 磁性を有する. AsFe は反強磁性体であり, Fe 原子は helimagnetic 構造を示す. そのネール温度は 77 ± 1 K と報告されている. $AsFe_2$ 相も同様に反強磁性体であり, そのネール温度は 323 から 368K の間である. そこで, 各化合物の反強磁性, 強磁性, 非磁性構造の計算を行い, 最安定磁気構造を

表 1. 格子定数及び磁気モーメントの計算結果

	Exp. data	PAW-GGA		
		nm	ferro	anti-ferro
α As	a	4.132	4.188	-
	θ	54.12	54.26	-

As_2Fe	a	5.300	5.311	-
	b	5.985	5.985	-
	c	2.882	2.887	-
	M	-	-	-
	(nm)			

AsFe	a	5.454	5.309	5.391
	b	3.325	3.375	3.314
	c	6.029	5.963	5.991
	M	0.5 ± 0.1	-	2.18
	(helimagnetic)			0.25

$AsFe_2$	a	3.634	3.579	3.625
	c	5.985	5.741	5.830
	M	(I) 1.28, (II) 2.05	-	5.89
	(anti-ferro)			(I) 1.36, (II) 2.25

αFe	a	2.867	-	2.827
	M	2.22	-	2.20
	(ferromagnetic)			-

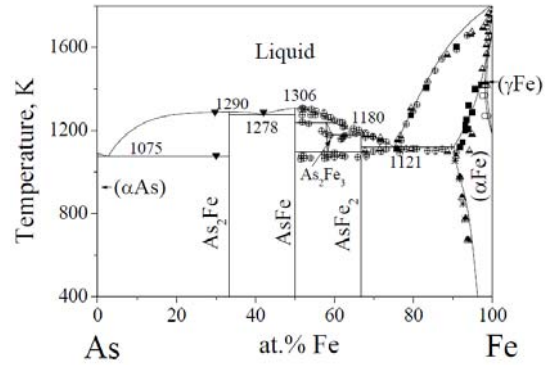


図 3. As-Fe 二元系平衡状態図の計算結果. 実験データもあわせてプロットしている.

求めた.

全ての相に計算において, cut-off エネルギー, k 点サンプリング, smearing 定数に関する収束テストを行い, 全て 0.5 kJ/mol-atom 以内の精度でエネルギーを算出するようにパラメーターを設定した. そして, 原子構造及び格子定数に関するエネルギー緩和計算を行い, 安定構造を求めた. 表 1 に示すように, 計算された格子定数及び磁気モーメントは精度良く実験結果と符合している.

図 2 に本第一原理計算から算出された化合物の生成エネルギーを示す. さらに, 文献 [2] の実験データもプロットしている. これらの値は全て本計算結果よりも小さな生成エネルギーを示している. 先に述べたように, 文献 [2] の実験データは報告されている本系の相平衡と矛盾する. この結果から, 本第一原理計算の値を用いた CALPHAD モデリングの必要性が示された. 重要なことは, 図 2 において, 非磁性 As_2Fe , 反強磁性 AsFe 及び $AsFe_2$ 構造の生成エネルギーが convex 曲線上に位置しており, これは平衡状態図から予想される相安定性の傾向と一致することである.

本研究では, 上記の第一原理計算の結果を CALPHAD モデリングに用いる. CALPHAD 法は, 298 K 以上の温度領域を対象としており, 本来 298 K における化合物の生成エンタルピーが必要である. 一方, 本電子論結果は 0 K における生成エネルギーを表している. しかしながら, エンタルピーにおける PV 項は, 生成エネルギーのオーダーと比べて無視できるほど小さい. また, As-Fe 系化合物の 298 K における格子振動エネルギーの寄与は, Debye model から無視し得るオーダーであることが示された.

そこで, 図 2 に示した生成エネルギーを用い, さらに報告されている As-Fe 二元系の実験データを全て活用して, 本系の自由エネルギーを定量化した. 最終的に算出された As-Fe 系二元系状態図を図 3 に示す. ここで,

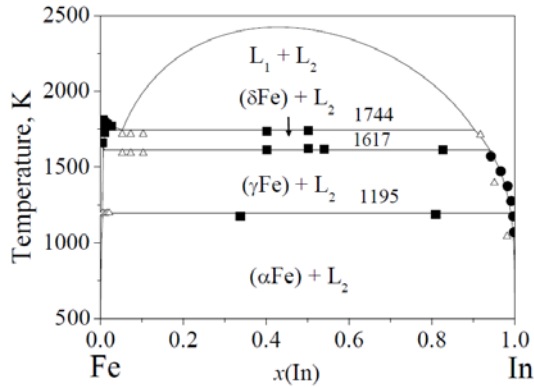


図 4. Fe-In 二元系平衡状態図の計算結果. 実験データを色のシンボルでプロットしている.

様々な種類のデータ点は過去に報告されている全ての実験データを表している. 本計算から算出された相境界線は実験データと極めて精度良く一致していることが分かる. さらに, 化合物の比熱の温度依存性や活量の値などに関しても, 実験事実と良く一致している.

上記の内容は, 口頭発表で報告し, さらに Journal of Crystal Growth に掲載されている.

(2) Fe-In 二元系の CALPHAD モデル

Fe-In 系においては化合物が存在せず, 液相が溶解度ギャップを有することが特徴的である. 本系の CALPHAD モデリングは過去に報告されていないため, 本研究において新たにモデルを構築した.

報告されている全ての相境界線の実験データを用いて, Fe-In 系における全ての相の自由エネルギーを定量化した. 計算された Fe-In 二元系平衡状態図を図 4 に示す. 図中にプロットしているシンボルは, 実験データである. 本計算結果が実験事実と符合していることが分かる.

(3) As-Fe-Ga 三元系相平衡と Fe/GaAs 構造における結晶成長

本研究で求めた二元系モデルから内挿法により As-Fe-Ga 三元系の平衡状態図を算出した. その例として, 298 K における等温断面図を図 5 に, 473 K における等温断面図を図 6 に示す. この図から, GaAs は Fe と直接平衡せず, その間には種々の化合物を形成することが分かる. 特に重要なことは, 473 K の等温断面図において Ga-rich 側に液相が現れており, GaAs は液相と平衡している.

Beyers らによれば, 半導体上に薄膜を成長させる際に, 液相の形成が伴えば, 金属レイヤーの熔融・再凝固が界面において生じることが指摘されている. 図 6 の結果は, その再

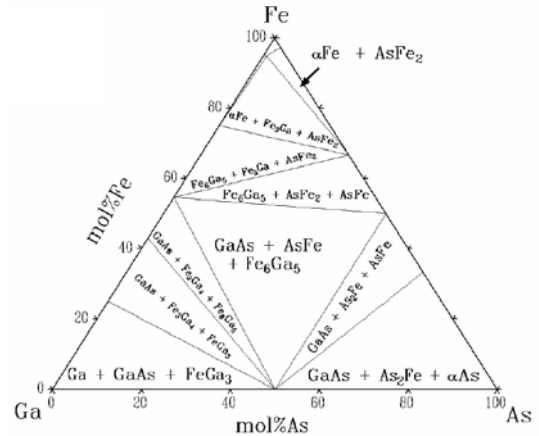


図 5. As-Fe-Ga 三元系における 298 K の等温断面図

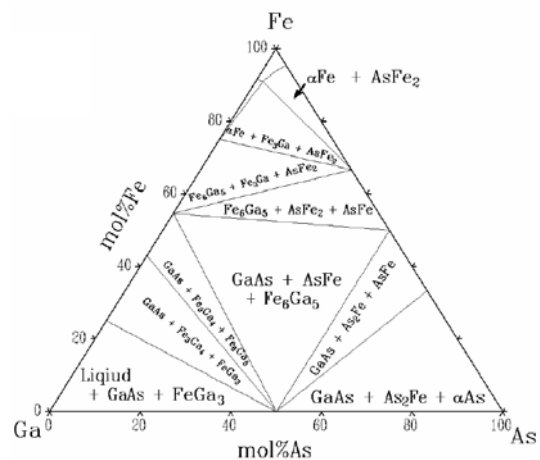


図 6. As-Fe-Ga 三元系における 473 K の等温断面図

凝固の際に, FeGa₃ 化合物が形成することを示唆している.

一般に結晶成長は, 欠陥の少ない薄膜構造を形成することを目的として, 比較的高温で行われる. しかしながら, 約 305 K 以上で, Ga-rich 側に液相が形成することが本計算から求めた. 従って, GaAs 上に Fe 薄膜を形成する際には, 室温程度の温度での成長が効果的であることが示される. ただし, 本計算では, As-Fe-Ga 系に存在する三元化合物の存在が考慮されておらず, より適切な相平衡を記述するためには, その三元化合物の自由エネルギーを定量化する必要がある.

(4) As-Fe-In 三元系相平衡と Fe/InAs 構造における結晶成長の最適温度

(1) 及び (2) で説明した As-Fe と Fe-In 二元系モデルに基づいて, As-Fe-In 系三元系の計算を行った. その結果, 本系における不変系反応, 液相面などを記述し, 報告されている相平衡の実験事実と精度良く一致することが示された.

既に述べたように, デバイス作製条件は現

在のところで試行錯誤で決められている。一般に、Fe 薄膜を半導体上に成長させる際には 420-450 K の温度範囲が用いられる。これは、Fe 薄膜中の欠陥を減少させることを目的の一つとしている。しかしながら、InAs 上に Fe 薄膜を 450 K で成長させた際、界面において何らかの化合物が形成し、その結果スピントランジスタの注入効率が低いこと、一方で、298 K で成長させた場合には、化合物を形成せず、40% 近いスピントランジスタの注入効率が示されたことが報告されている[3]。現在のところ、450 K の成長において界面に形成する化合物の種類や Fe 薄膜成長の最適温度は知られていない。

図 7 に示したのは、300 K における As-Fe-In 三元系の等温断面図である。本系においては三元化合物の存在が報告されておらず、300 K における相平衡は、As-Fe 系化合物の生成エネルギーによって支配される。(1) で述べたように本研究では As-Fe 系二元系化合物の生成エネルギーを第一原理計算から高精度に算出しており、さらに As-Fe 二元系の計算精度は実験データによって保証されている。この温度においては、InAs は Fe と直接平衡せず、As₂Fe、AsFe 及び AsFe₂ と平衡していることが分かる。この温度において Fe/InAs 界面に如何なる化合物が形成するかは、拡散対を用いた詳細な実験が必要となるが、この比較的低温では、界面における反応は實質的に進行しないことが予想される。

図 8 に 450 K における等温断面図を示す。Fe と InAs は直接平衡していないことが分かる。重要なことは、AsFe+InAs+Liquid、AsFe₂+InAs+Liquid の三相平衡、そして αFe+Liquid の二相平衡で示されるように、液相が存在している点である。既に述べたように、液相が存在する際には、薄膜成長時に金属レイヤーの融解と最凝固が伴う。図 8 の結果が示すのは、Fe/InAs 界面に液相が形成した際、AsFe₂ 化合物が形成するということである。図 7 及び図 8 の結果は、上述の 300 K 及び 450 K の Fe/InAs 界面作製プロセスにおける界面状態の違いを矛盾無く説明する。

本計算から、InAs が液相と平衡するのは 429.8 K 以上と求めた。従って、本計算から、InAs 上の Fe 薄膜成長の最適温度は 429.8 K 以下であることが示された。これらの知見は、本状態図計算によって初めて得られた知見であり、本 CALPHAD モデリングの有用性が示された。

上記の結果は、Materials Transactions に報告した。

スピントロニクス技術は将来のエレクトロニクスにおける中核的基盤技術となることが期待されており、今後の急速な発展のためには、鍵となる材料の状態図の決定が急務の課題である。技術基盤の確立に向けて、現在イニシアチブが争われているスピントロ

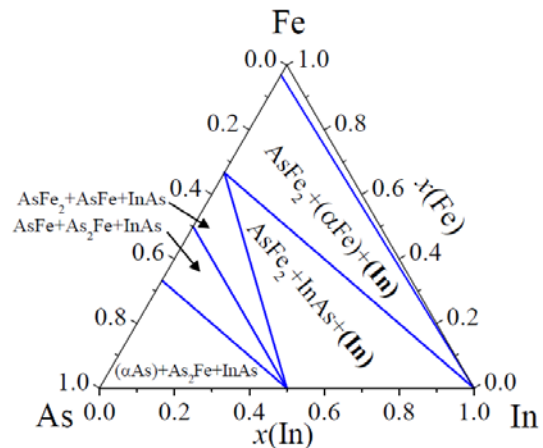


図 7. As-Fe-In 三元系における 300 K の等温断面図

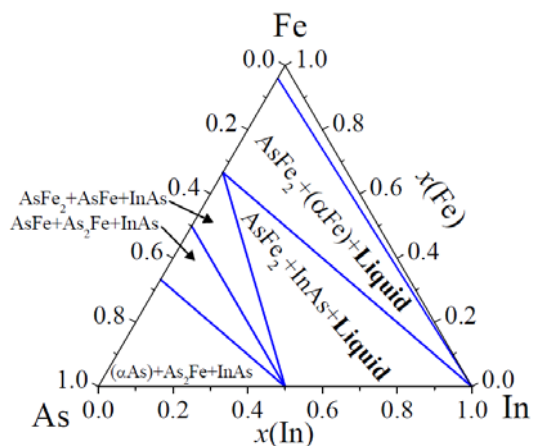


図 8. As-Fe-In 三元系における 450 K の等温断面図

ニクス分野において、その基礎的情報が存在する意義は極めて大きい。特に、本研究で対象とした Fe/GaAs 系、Fe/InAs 系は、スピントランジスタの実用化において最も有力視されている系である。多元系化合物のモデリングなど更なる高精度化を目指した課題があるものの、本系の熱力学計算は今後のデバイス設計に多大な貢献をもたらすと期待できる。

参考文献

- [1] B. Pei et al., Z. Metallkd., 85, 171 (1994).
- [2] P.B. Barton Jr., Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 841 (1969).
- [3] K. Yoh et al., J. Vac. Sci. Technol. B 22, 1432 (2004).

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2件)

- ① Munekazu Ohno and Kanji Yoh, Thermodynamic calculation of phase equilibria in As-Fe-In Ternary System Based on CALPHAD approach, Materials Transactions, 50, 1202-1207, (2009), 査読有り.
- ② Munekazu Ohno and Kanji Yoh, Thermodynamic modeling of the system As-Fe combined with first-principles total energy calculations, Journal of Crystal Growth, 310, 2751-2759 (2008), 査読有り.

[学会発表] (計2件)

- ① 大野宗一, 松浦清隆, 合金凝固過程の定量的フェーズ・フィールド・モデリング, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 両北海道支部合同 平成 20 年度冬季講演大会, 2009 年 1 月 23 日, 室蘭工業大学, 室蘭.
- ② 大野宗一, 合金の相平衡から相変態過程までの理論計算, 日本鉄鋼協会第 154 回秋季講演大会 第 16 回ヤングサイエンティストフォーラム, 2007 年 9 月 19 日, 岐阜大学, 岐阜.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野宗一 (OHNO MUNEKAZU)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30431331

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし