

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686049

研究課題名(和文) スピンフィルター磁性ヘテロ構造の創製と集積デバイスへの応用

研究課題名(英文) Fabrication of spin-filter magnetic-hetero structures and their applications to electronic 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) 19,700,000円、(間接経費) 5,910,000円

研究成果の概要(和文)：本研究での目標であるスピンフィルター磁性ヘテロ構造を創製するために、Si基板上にエピタキシャル薄膜緩衝層を作製することがその基盤となる。この課題について特に取組み、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の電子ビーム蒸着法による作製やパルスレーザー堆積法による作製、それらに加え、意図的に酸化したSi基板上に、パルスレーザー堆積法、或いはKセルによってAl薄膜を堆積して熱により固相成長する方法もおこなった。高速反射電子回折、原子間力顕微鏡、X線光電子分光、による評価をおこなった。これらによって、Si基板を酸化しない結晶相に近い層は作製できたが、化学量論比や緩衝層上に磁性薄膜を作製するまでには至らなかった。

研究成果の概要(英文)：To fabricate spin-filter magnetic-hetero structures, it is essential to fabricate a buffer layer on a Si substrate. In the whole years, I tried to fabricate such a buffer, mainly  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on Si substrates. Direct deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Si was performed using an electron-beam evaporator and a pulsed laser deposition system. In addition, thermal reaction of Al and SiO<sub>2</sub> was also performed after an Al film deposition on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate. Fabricated buffer layers were evaluated using reflective high energy electron diffraction, atomic force microscope, and X-ray photoelectron spectroscopy. From the analysis, it was concluded that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers without SiO<sub>2</sub> interlayers were successfully fabricated on Si substrates, but I could not try to fabricate magnetic multi layers on these buffer layers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：crystal growth spintronics

### 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。本研究では、上記の目的を達成する新規半導体電子デバイスの一つであるキャリアのスピンの偏極を用いたシリコンベースの新規スピン機能半導体電子デバイスの実現を最終的な目標とする。

新規半導体電子デバイス電子デバイスに伝導キャリアのスピンの利用するのであれば、金属強磁性体/非磁性体/金属強磁性体などの磁性多層構造において発現する磁気抵抗が有望である。これは磁性体磁化の相対的方向(平行/反平行)に依存して抵抗が変化する現象である。非磁性体が金属の場合「巨大磁気抵抗効果」、酸化物などの電氣的障壁の場合「トンネル磁気抵抗効果」と呼ばれ、原理的には半導体でも良い。磁気抵抗の大きさは巨大磁気抵抗効果 << トンネル磁気抵抗効果、である。磁性体の相対的磁化方向は電源をオフしても不揮発に保持されるため、これを利用してバイナリービットを抵抗状態によって不揮発に記憶する磁性ランダムアクセスメモリが開発されているが、磁気抵抗素子は単に受動素子であり、集積回路(論理演算回路)の外付け記録メモリとしてしか利用が出来ない。本研究はこれとは異なり、集積回路の高性能化を直接的に推し進め、技術革新を達成するために、シリコン集積回路との融合が可能な「能動」電子デバイスの創製を目指す。

上記の磁気抵抗効果は磁性体を通過した伝導キャリアのスピンの偏極がその原理である。キャリアの伝導が一方のスピンバンド(アップもしくはダウンスピンバンド)しか寄与しない「ハーフメタル磁性体」を通過した電子は一方のスピンしか持たないため、これを磁性多層構造に利用した場合、磁気抵抗変化率は理論上最大限(無限大)となる。従ってデバイス応用を考えた場合、ハーフメタル磁性体を用いてトンネル磁気抵抗効果を発現させることがもっとも有望である。これまで様々なグループの研究によって、ほとんどハーフメタル性を有する強磁性金属とそれを利用したトンネル接合は作製されているが、トンネル磁気抵抗効果は期待されるほどの値が得られていない。これは、酸化物障壁層と反応したり、界面において不純物準位を形成したりと整合性がよくないことが最大の原因である。一方、半導体チャネルを介した磁気抵抗は、磁気抵抗変化が現時点ではデバイスとして使用できる値ではない。これも、半導体と金属の伝導率の違い、バンドオ

フセットの問題、界面での反応など、材料的に整合が良くないことが大きな理由である。

### 2. 研究の目的

本研究では前記の目的を達成する新規半導体電子デバイスの一つであるキャリアのスピン偏極を用いたシリコンベースの新規スピン機能半導体電子デバイスの実現を最終的な目標とする。そのためには、スピン自由度の特徴を最大限に生かすデバイス構想や基盤技術が必要であり、本研究ではこの要請を満たす「磁性材料開拓と磁性ヘテロ構造の創製」を中心としておこなう。

集積回路への応用が可能な高性能なスピン機能デバイスを実現するためには、高い磁気抵抗比を有する磁性多層構造をシリコン基板上に作製する必要がある。この時の要請を以下に示す。

スピン依存現象を極限にまで引き出す、スピン偏極率 100%の伝導キャリアが生成可能なバンド構造を有する磁性体(ハーフメタルな性質を持つ磁性体)。

シリコンとのショットキー障壁が低い、あるいは持たない特性を有する磁性体。また、異種材料との組み合わせによる磁性多層構造において、物性操作によるエネルギーバンドエンジニアリングが可能なこと。さらには磁性エンジニアリングを行うことが可能な磁性体。

高い磁気抵抗効果とエンジニアリングを可能とするコヒーレントトンネル効果を最大限に得るために、異種材料界面での結晶欠陥を極力排した Si 基板上のエピタキシャル磁性ヘテロ構造。また、真性な性質を取り出せるように、磁性体自体の欠陥を低減する高い作製温度。

通常の強磁性金属は、上記の要請をすべて満たすことは難しい。

### 3. 研究の方法

上述の背景により、本研究ではスピネル型の結晶構造を持つフェリ磁性体「フェライト」を用いる。この磁性体は上記の要請をすべて満たすと考えられる。また、非磁性材料として同結晶構造のスピネルやアルミナを用い、エピタキシャル多層構造の実現を目指す。

A) Si 基板上にエピタキシャル成長可能なスピネルやアルミナと混晶フェライトからなる磁性多層構造のシリコン基板上への結晶成長、成長様式などの解明と結晶成長制御、成長条件や組成比変化などによる材料機能探求と基礎的物性の解明、電氣的・磁氣的特性の制御。

B)物性の基礎的知見を元に材料(組成比)を選定してヘテロ構造の創製を行い、高い磁気抵抗効果の発現と物理の解明、デバイス基礎原理の実証。

本研究での目標であるスピフィルター磁性ヘテロ構造を創製するために、Si 基板上にエピタキシャル薄膜を作製することがその基盤となる。

Si 基板上へのヘテロ構造の結晶成長には、超高真空装置にて電子ビーム(EB)蒸着法、スパッタ蒸着法、パルスレーザー堆積(PLD)法、意図的に作製した SiO<sub>2</sub> と堆積した金属を固相成長する方法、を用いる。それぞれの材料などによって最適な蒸着法を探索する。成長中の高速反射電子回折 (RHEED) 観察と成長後の原子間力顕微鏡(AFM)像により、成長方位、成長様式などの評価をおこない、X 線光電子分光法 (XPS) により、構成元素の化学結合状態の評価を行う。これらによって、エピタキシャル結晶成長の最適化を行う。結晶成長パラメーターの主なものは、成長中の基板温度、成長レート、成長中の雰囲気である。

#### 4. 研究成果

研究に用いるスピフィルター磁性構造は酸化物材料を利用しているためであるため、Si 基板直上に作製する緩衝層が結晶成長の要となる。こうしたことから、他のグループにてエピタキシャル成長の報告のある MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といった非磁性絶縁膜を Si 基板上の緩衝層として利用することとした。Si 基板を真空堆積装置に導入する前に、RCA 洗浄法を用いて化学洗浄をおこなった後、酸化剤によって表面に SiO<sub>2</sub> 層を形成した。Si 清浄表面を利用する場合には、真空チャンパー内で 900 °C において過熱をすることにより、表面 SiO<sub>2</sub> 層を除去した。この時、Si 基板表面の RHEED 表面再構成パターンは、Si(001)基板では 2×2、Si(111)基板では 7×7 であった。

はじめに使用した薄膜堆積法は EB 蒸着法とスパッタ蒸着法である。Si(001)基板を用いた場合、RHEED では膜厚の増加と共に Si 基板のパターンが弱くなることが観察された。また AFM による表面観察ではピンホールなどのない非常に平坦な連続薄膜であることがわかった。XPS によって Si が酸化されていないことが確認され、急峻な界面であることが予想された。しかしながら様々な考察から、成長した薄膜はアモルファスであることが推測された。また、スパッタ法では化学量論比の著しいずれが見られた。一方、Si(111)基板を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を成長した場合、基板温度 850 °C 以上においてエピタキシャル成長を確認した(図 1(a))。XPS によって Si が酸化されていないことが確認され、急峻な界面であることが予想された(図 2)。しかしながら、AFM 観察において数 nm のパーティクルの付着が確認されたため、磁性薄膜

を成長する緩衝層としては利用できないことがわかった。最終的に、結晶成長の方法を変更する必要があると結論した。

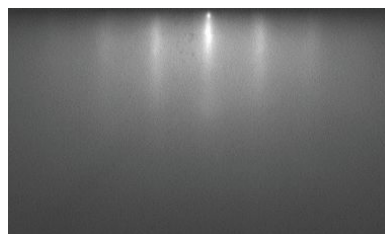


図 1 Si(111)基板上に電子ビーム蒸着法により成長した  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の RHEED パターン。

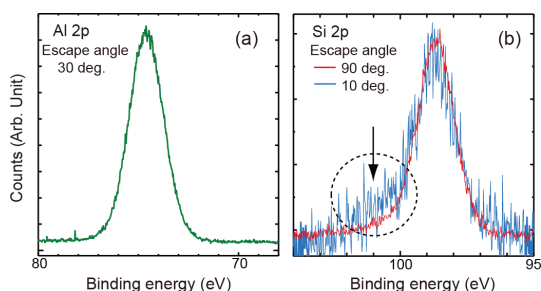


図 2 Si(111)基板上に電子ビーム蒸着法により成長した  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の XPS 測定結果。(a) Al<sub>2</sub>p の XPS スペクトル (b) Si<sub>2</sub>p の XPS スペクトル。脱出角度の異なる (90deg. 10deg.) スペクトルを規格化している。

次に、他のグループにてエピタキシャル成長の報告のある  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を同じ方法にて作製することとした。具体的には SiO<sub>2</sub> 基板上に堆積した Al をアニールして  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を固相成長する方法である。基板は Si(111)を用い、SiO<sub>2</sub> 層は RCA 化学洗浄後に酸化剤を用いて作製した。Al 堆積に PLD 法を使用した。SiO<sub>2</sub> 層を含む基板の RHEED パターンは Si 基板との明瞭な違いが見られず、また Al 堆積後やアニール後にも明瞭な違いが見られなかった。このことは超薄膜であること、或いはアモルファスであることが原因として考えられる。X 線光電子分光法 (XPS) により評価をおこなったところ、結晶相に近い状態は見られているものの、化学量論比も含め、それらを決定づけるまでには至らなかった。また、PLD 法により堆積した Al を用いた固相成長法では、原子レベルでスムーズな表面が得られるものの、数 100nm 程度のパーティクルが存在することが原子間力顕微鏡観察によって明らかとなった。これは、緩衝層上に新たな薄膜を堆積するときに大きな問題となる。酸化剤によって作製した SiO<sub>2</sub> 層は原子レベルで平坦な表面であったため、この問題は堆積した Al を原因としていたと考えた。

PLD 法を用いた場合に発生するパーティクルの問題を解決するために、K セルによって堆積した Al を用いて固相成長を行うこととした。室温にて K セルを用いて Al の堆積を行った後、真空チャンパー内でアニールを行

った。SiO<sub>2</sub>層を含む基板のRHEEDパターンはSi基板との明瞭な違いが見られず、またAl堆積後やアニール後にも明瞭な変化が見られなかった。このことは超薄膜であること、或いはアモルファスであることが原因として考えられる。原子間力顕微鏡で観察を行ったところ、パーティクルの無いスムーズな表面であった。このことはKセルを用いたことによりパーティクルを取り除くことができたと考えられる。XPSにより評価を行ったところ、Si基板とのヘテロ界面にはSiO<sub>2</sub>層は形成されていなかった。ただし、結晶相に近い状態はみられているものの、化学量論比を含め、それらを決定づけるまでには至らなかった。

緩衝層上に磁性薄膜を作製する当初の研究計画通りに進行はしなかった。このことには2つの原因がある。一つは、真空チャンバー内での結晶評価がRHEEDに限られており、Si基板のRHEEDパターンが強いことを原因として作製した薄膜の結晶評価ができなかったためである。もう一つはXPS測定の前にサンプルを大気暴露してしまうことにより、内殻原子の化学シフトが影響を受けたり、酸素の付着により酸素原子の化学結合状態や化学量論比が正確に評価できないことである。これらを解決するためには、真空一貫での他の評価法(低速反射電子回折パターンを用いた評価やオージェ分析、など)を併用する必要があると考えられる。

#### 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1件)

1. Ryosho Nakane, Shoichi Sato, Shun Kokutani, and Masaaki Tanaka, "Appearance of Anisotropic Magnetoresistance and Electric Potential Distribution in Si-based Multi-terminal Devices with Fe Electrodes", *Magnetics Lett.* 3, pp. 3000404/1-4 (2012).

[学会発表](計4件)

1. Ryosho Nakane and Masaaki Tanaka, "Materials and Devices for Semiconductor Spintronics: Si-based Spintronics", 1st Annual World Congress of Advanced Materials-2012 (WCAM2012), Beijing International Convention Center, June. 6-8, 2012, Beijing China, Session 6-3.
2. S. Sato, R. Nakane, M. Tanaka, "Analysis of 3-terminal Hanle signals in Si-based spintronic devices", American Physical Society, Annual APS March Meeting, Baltimore convention center, Hilton Baltimore, Baltimore, Maryland, USA, March 18, 2013, C18.00007.
3. R. Nakane, S. Sato, S. Kokutani, and M.

Tanaka, "Electrical state in spin devices for nonlocal measurements", The 7th International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PASPS VII), Eindhoven University of Technology, the Netherlands, August 5-8, 2012, p-130.

4. 佐藤彰一, 中根了昌, 國谷瞬, 田中雅明, 第16回半導体スピン工学の基礎と応用 (PASPS-16), 2011年11月29日, 東京工業大学博物館・百年記念館 フェライト会議室, E4.

#### 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