

# 修士論文

Fe/Mg/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/Si(001) トンネル接合作製技術と  
Si へのスピン注入

指導教員 中根了昌 特任准教授

平成 30 年 2 月提出

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

37-166448 菅家智一

## 目次

第 1 章 序論	p1
1-1. 半導体スピントロニクス	p1
1-2. Spin-MOSFET	p1
第 2 章 スピン流と電気的検出方法	p3
2-1. スピン分極率とスピン流の定義	p3
2-2. スピン注入	p4
2-3. スピン蓄積	p5
2-4. スピンバルブ効果	p6
2-5. Hanle 効果	p8
2-6. 三端子測定法	p9
2-7. 四端子測定法	p10
2-8. コンダクティビティ-ミスマッチ	p11
第 3 章 先行研究と本研究の目的	p13
3-1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた Si へのスピン注入	p13
3-2. MgO を介したスピン注入	p14
3-3. 室温での SpinMOSFET 動作	p15
3-4. $\text{SiO}_x\text{N}_y$ を介したスピン注入	p16
3-5. 先行研究のまとめ	p17
3-6. 本研究の目的	p17
3-7. 本研究の方法	p17
第 4 章 デバイス作製プロセス	p18
4-1. ジャンクションホールの作製	p18
4-1-1. 熱酸化による $\text{SiO}_2$ 酸化膜の作製	p19
4-2. $\text{SiN}_x$ の作製	p19
4-3. メタルの蒸着	p20
4-4. ジャンクションの作製	p20
4-5. デバイス構造	p20
4-6. XPS 測定用サンプルの作製	p21
第 5 章 トンネル膜の評価	p22
5-1. 評価手法	p22
5-1-1. X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)による評価	p22
5-1-2. 角度分解法	p22

5-1-3. I-V による膜厚の見積もり	p23
5-1-4. インターミキシングの評価	p23
5-1-5. ノイズレベルの評価	p24
5-2. トンネルバリアの評価結果	p25
5-2-1. SiN <sub>x</sub> の作製と評価	p25
5-2-2. SiO <sub>2</sub> の作製と評価	p28
5-2-3. SiN <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> の作製と評価	p31
5-3. まとめ	p34
第 6 章 三端子測定法	p35
6-1. 実験方法	p35
6-2. 実験結果	p36
6-2-1. Al/Mg/Fe/Mg/SiN <sub>x</sub> /Si トンネル接合の三端子測定法による結果	p36
6-2-2. 冷却機構を用いて作製した Al/Mg/Fe/Mg/SiN <sub>x</sub> /Si トンネル接合の三端子測定法による結果	p43
6-3. まとめ	p45
第 7 章 考察 SiON デバイスとの比較	p46
7-1. I-V 特性による比較	p46
7-2. 三端子測定結果の比較	p48
7-3.まとめと考察	p51
第 8 章 まとめ	p53
8-1.トンネルバリアの評価まとめ	p53
8-2.三端子測定結果まとめ	p53
8-3.今後の方針	p53
参考文献	p54
謝辞	p56

## 第1章 序論

### 1-1. 半導体スピントロニクス

近年の情報化社会は1つのチップに集積される半導体の数が18か月で2倍になる Moore の法則に従い発展してきた。この Moore の法則は MOSFET の微細化により、支えられてきた。しかし、MOSFET の微細化には原子の大きさという物理的な限界があり、短チャネル効果、リーク電流などが生じ、微細化の限界に近づいている。そのため、微細化によらない機能の発展が望まれている。

そこで半導体スピントロニクスに注目が集まっている。半導体スピントロニクスとは、電子の電荷を利用することで動作してきた従来の半導体に加えて、電子の「スピン」の特性を用いて新たな機能を付け加えたデバイスである。この半導体スピントロニクスの主な成果は、巨大磁気抵抗効果(Giant Magneto Resistance effect: GMR)<sup>[1]</sup>やトンネル磁気抵抗効果(Tunnel Magneto Resistance effect: TMR)<sup>[2]</sup>がある。これらの効果は磁性体/非磁性体/磁性体の3層からなり、磁性体の磁化の状態によって電気抵抗が変化する現象である。これらの現象の解明により、HDDなどの記憶装置は劇的に向上した。

記憶装置は、情報を磁性薄膜の磁化状態として記録し、これを読み取ることで情報を保存している。記憶装置の初期のものはコイルを用いており、ファラデーの電磁誘導により磁場を電場に変換し、その電場で電子の電荷を制御していた。半導体スピントロニクスの研究が進み GMRと TMR が解明されたことで、磁場と磁性体の磁化の状態が電気抵抗を変化させ、電気信号を制御できる。その結果、磁化状態の読み取り精度が向上し記憶装置が向上した。これらは半導体スピントロニクスの成功の一例といえる。

現在、研究されている半導体スピントロニクスは主に、Datta と Dos が提案したスピン FET と田中と菅原が提案したスピン MOSFET に分類される。<sup>[3]</sup>双方ともトランジスタのソースからスピンを半導体に注入し、ドレインでスピン検出を行う。そのため、強磁性体をソースドレイン部に有する構造となっている。このように双方とも、デバイスの構造は似ているが、動作原理は大きく異なっている。

### 1-2. Spin-MOSFET

ここでは Spin-MOSFET について紹介する。Spin-MOSFET とは MOSFET( metal-oxide-semiconductor field-effect transistor )におけるソース(source)とドレイン(drain)を強磁性体に置き換えたものだ(図 1)。<sup>[4] [5]</sup>ソースとドレインの磁化を平行、反平行にすることで GMR や TMR と同じ原理から MOSFET の相互コンダクタンスを偏重することが出来る。(図 2)つまり、磁化の状態により出力電流を制御することができ、これを MR 比で評価する(MR 比  $= \frac{I_D^P - I_D^{AP}}{I_D^{AP}}$ )。(図 3)よって、再構成可能な論理回路をより少ない素子数で実現できると期待されている。さらに、Si をベースにしたテクノロジーであるため、従来の CMOS テクノロジーと互換性があり、微細化により高密度化高速化を期待できる。

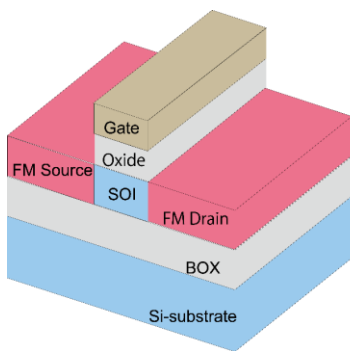


図 1. Spin-MOSFET デバイス構造

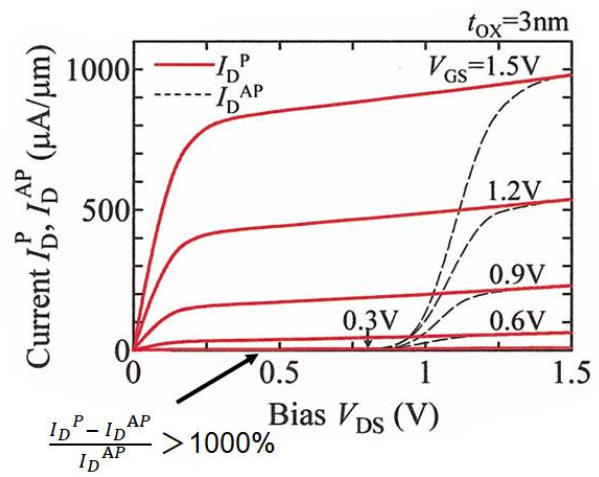


図2. Spin-MOSFET の  $I_D$ - $V_{DS}$  特性

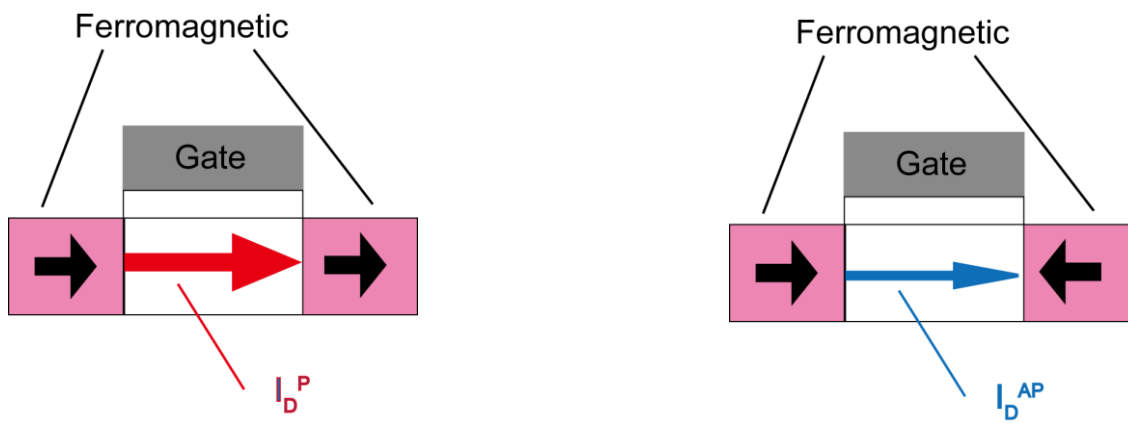


図 3. 平行磁化、反平行磁化の出力電流のイメージ図

## 第2章 スピン流と電氣的検出方法

### 2-1. スピン分極率とスピン流の定義

#### スピン分極率

磁性の根源は原子核の周りを電子が回ることによって生まれる軌道磁気モーメントと、電子自身の回転によるスピン磁気モーメントの2つのモーメントに起因する。後者の電子自身の回転は上向きのスピンと下向きスピンの2つに分けられる。スピン分極率とは状態密度のフェルミ準位における電子の上向きスピンと下向きスピンの分極度合いのことであり、次のように定義される。

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad ①$$

$N_{\uparrow}$  はアップスピン電子(以下↑スピン電子)のフェルミ準位における状態数であり、 $N_{\downarrow}$  はダウンスピン電子(以下↓スピン電子)のフェルミレベルにおける状態数である。一般的に Si などの非磁性体は↑スピン電子と↓スピン電子の数に偏りはなく、図 4 のような左右対称なバンド状態密度になっている。一方で、Fe などの強磁性体は、磁区と呼ばれる微小な領域から構成されている。この磁区内では原子のスピン磁気モーメントが交換相互作用によってスピンの向きが平行に揃う。そのため、↑スピン電子と↓スピン電子に分裂する。よって、電子の数に偏りが生じ、図 5 のような状態密度になる。

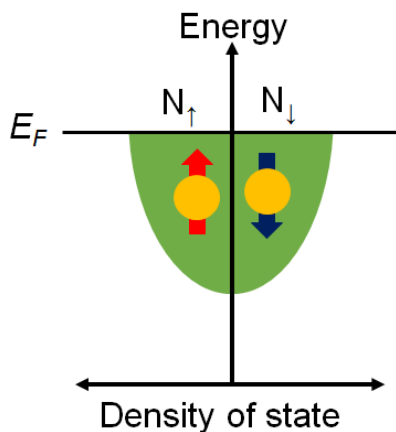


図 4.非磁性体バンド図

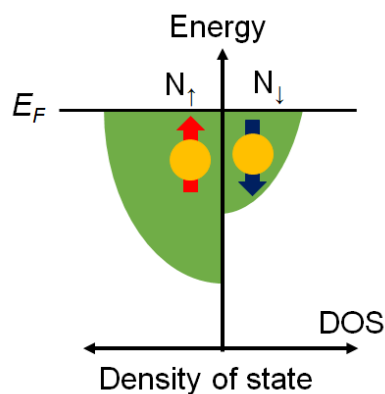


図 5.強磁性体バンド図

## スピン流

次にスピン流の定義について説明する。強磁性体から非磁性体へ電流を流すとき、電気伝導に関する電子はフェルミ準位付近の電子であるため、非磁性体には↑スピン電子と↓スピン電子の数が不均等な電流が流れる。これをスピン偏極電流という。↑スピン電子による電流を  $J_\uparrow$  とし、↓スピン電子による電流を  $J_\downarrow$  と定義すると、電流  $J_e$ 、スピン偏極電流  $J_s$  は以下のように表される。

$$\begin{aligned} J_e &= J_\uparrow + J_\downarrow \\ J_s &= J_\uparrow - J_\downarrow \end{aligned} \quad (2)$$

図6の Charge current のような状態の場合、電流は↑スピン電子、↓スピン電子の和なので電流は流れる。一方で、スピン偏極電流は↑スピン電子、↓スピン電子の数が等しいため、それぞれが打ち消し合いスピン偏極電流は流れない。図6の Spin polarized current の場合、↑スピン電子と↓スピン電子の数に偏りがあるためスピン偏極電流が流れる。図6の Pure spin current の場合、↑スピン電子、↓スピン電子は同じであるが、それぞれの電流の向きが逆方向であるため、打ち消しあい流れない。一方でスピン偏極電流は、流れる。このようにスピン偏極電流のみが流れている電流を純スピン流という。

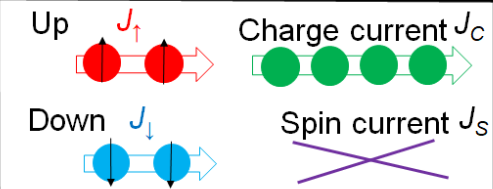
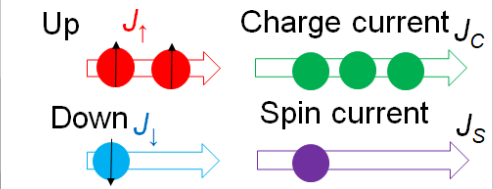
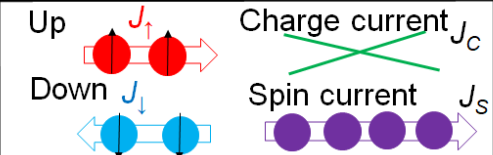
Charge current		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Current flows</li> <li>- Spin current is cancelled</li> </ul>
Spin polarized current		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Current flows</li> <li>- Spin current flows</li> </ul>
Pure spin current		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Current is cancelled</li> <li>- Spin current flows</li> </ul>

図6.スピン流の概念図

## 2-2.スピン注入

強磁性体を介して、非磁性体へ電流を流すことをスピン注入と呼ぶ。(図7)強磁性体に電流を流すと、強磁性体の磁化によって電子のスピンの揃えられ、非磁性体にスピン偏極電流が流れる。このスピン偏極電流が強磁性体から非磁性体へ流れることをスピン注入と呼ぶ。非磁性体は通常、磁化を持たないが、強磁性体/非磁性体の界面付近では↑スピン電子と↓スピン電子の数に偏りが生じる。この、スピン注入されたことにより非磁性体で生じたスピン分極率を  $P_1$ 、強磁性体のスピン分極率を  $P_F$  とすると、

$$P_1 = \alpha \cdot P_F \quad (3)$$

と表される。ここで、 $\alpha$ とは強磁性体から非磁性体へ流れたスピン偏極電流のスピン注入効率を示す。このスピン注入効率 100%に近づけることがより大きい MR を得ることに繋がり、Spin-MOSFET を実現させる必要条件である。なお、先行研究ではスピン注入効率の評価は $\alpha$ ではなく、Si に注入されたスピン分極率  $P_I$ でされているため本研究でも  $P_I$ で評価する。強磁性体から非磁性体へ注入されたスピン電子は、非磁性体内で格子欠陥や不純物により散乱されることで徐々に偏りが緩和される。これをスピントリップと呼ぶ。この結果、 $\uparrow$ スピンと $\downarrow$ スピンの偏りがなくなるため、スピン分極率 0 になる。この、スピン偏極電流が緩和されるまでの時間と距離をスピン緩和時間  $\tau$ 、スピン拡散長  $\lambda$ と呼ぶ。これらもスピン注入を評価する指標となっている。

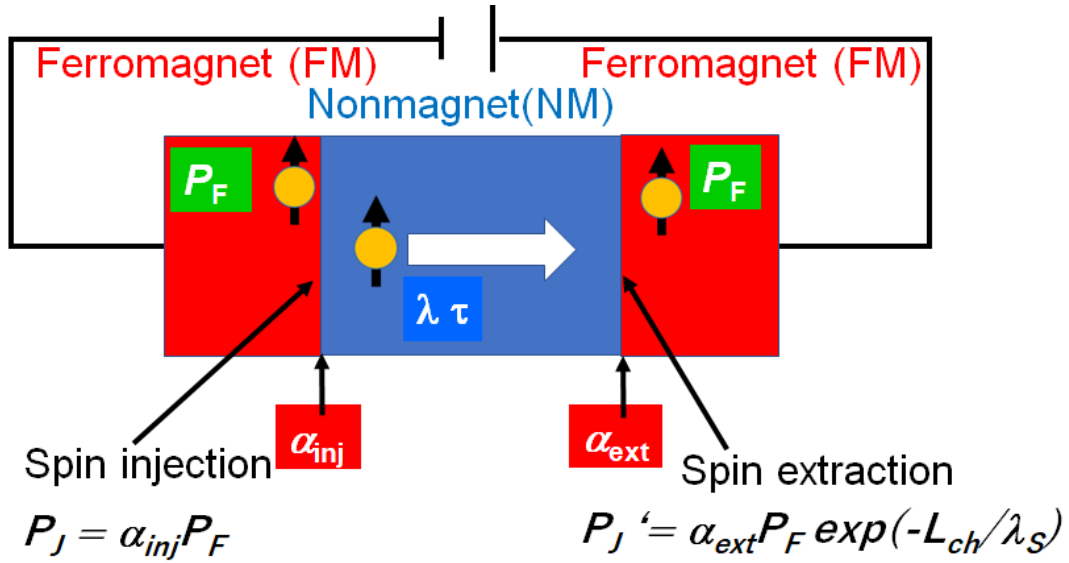


図 7. 強磁性体から非磁性体へのスピン注入

### 2-3. スピン蓄積

強磁性体から非磁性体へスピン注入する際に起こるスピン特有の現象は参考文献[6]で説明されている。この文献[6]の中では理論的考察のために、スピン拡散長が電子の平均自由工程よりも充分長く、強磁性体と非磁性体ともに放物線のバンド構造を持ち、有効質量、フェルミ速度が等しいと仮定されている。さらに、この文献では温度  $T=0[K]$  の場合を仮定し、スピントリップがスピン軌道相互作用と交換相互作用のみで起こるとしている。また、分布関数は $\uparrow$ スピンと $\downarrow$ スピンそれぞれを分けて考える。それぞれの分布関数と、上記の仮定のもと、ボルツマンの輸送方程式を立て、一次関数近似で解くことで以下の関係式が得られた。

$$J_{\uparrow\downarrow} = \frac{\sigma_{\uparrow\downarrow}}{e} \frac{\partial u_{\uparrow\downarrow}}{\partial z} \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 (\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\partial z^2} = \frac{(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})}{\lambda^2} \quad (5)$$

この 2 つの式はスピンの関係式である。 $\sigma_{\uparrow\downarrow}$ は $\uparrow$ スピン電子、 $\downarrow$ スピン電子の伝導率を示し、 $u_{\uparrow\downarrow}$ は $\uparrow$ スピン電子、 $\downarrow$ スピン電子の電気化学ポテンシャルを示す。式②はオームの法則に従っている。式③は強磁性体側から非



磁性体側へ注入された↑スピン電子と↓スピン電子が従う拡散方程式である。

式③を強磁性体と非磁性体の界面で電気化学ポテンシャル $u_{\uparrow\downarrow}$ が等しいという境界条件のもと解くと結果は図8のようになる。[7]

強磁性体と非磁性体を接触させた状態において、外部から電圧を印加すると強磁性体はフェルミレベルにおける↑スピン電子と↓スピン電子の状態密度に差があるため、フェルミレベルにおける↑スピン電子と↓スピン電子の状態密度に差がない非磁性体へ電子が流れると強磁性体と非磁性体界面で↑スピン電子と↓スピン電子が分裂する。これが、図8における $\Delta\mu$ である。この、分裂している状態がスピン蓄積されている状態であり、 $\Delta\mu$ がスピン蓄積を評価する指標となる。図中の黒点線が物質の低効率により生じる電圧降下であり、 $\Delta\mu$ は界面付近で蓄積した電子の内部電界による電圧降下である。

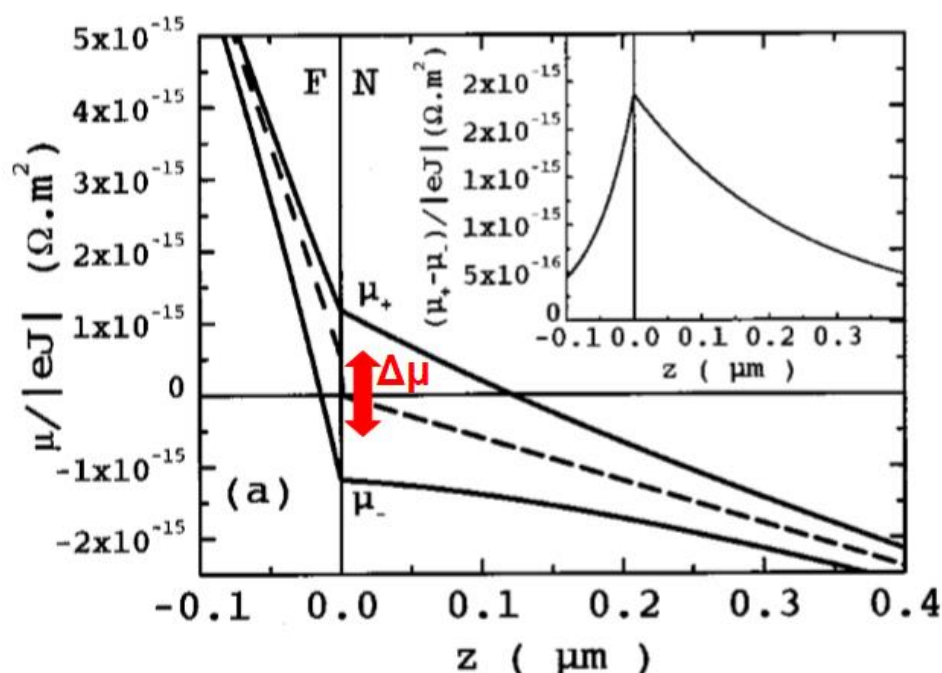


図8.スピン蓄積における↑スピン電子と↓スピン電子の電気化学ポテンシャルの分裂

#### 2-4. スピンバルブ効果

スピン蓄積を評価する指標にスピンバルブ効果がある。スピンバルブ効果とは非磁性体/強磁性体/非磁性体の構造で、二つの強磁性体の磁化の向きを平行・反平行にすることにより、素子の抵抗が変化する現象である。SpinMOSFETにおける相互コンダクタンスの変化もスピンバルブ効果によるものである。強磁性体/非磁性体/強磁性体の構造における電気化学ポテンシャルの変化を図9に示す。[8]平行状態と反平行状態の電気化学ポテンシャルを比較すると、反平行状態の方が大きく電圧降下していることがわかる。よって、反平行状態の方が素子の抵抗が高くなる。

二つの強磁性体の磁化の向きを制御する方法として、保磁力の違いを利用し、外部から磁場をかけることで制御する。その様子を図10に示す。図10(a)のように外部から磁場をかけ、強磁性体の磁化の向きが平行状態から反平行状態になり、逆向きに磁場をかけ、反平行状態から平行状態に戻ることをメジャーループと

呼ぶ。この時の抵抗変化の様子を図 10(b)に示す。一方で、図 10(c)のように外部磁場をかけ、強磁性体の磁化の向きが反平行状態から平行状態になり、逆向きに磁場をかけ、平行状態から反平行状態に戻ることをマイナーループと呼ぶ。このときの抵抗変化の様子を図 10(d)に示す。また、スピバルブ効果は次の式で評価できる。

$$\Delta V = J_c P_{int} P_{det} r_N \exp\left(\frac{-L}{\lambda_{sf}}\right) \quad (6)$$

$J_c$  は印加電流密度、 $P_{int}$  は注入された電流のスピ分極率、 $P_{det}$  は検出電極に流れたスピ流のスピ分極率、 $r_N = \rho \lambda_{sf}$  でスピ抵抗、 $\rho$  は非磁性体におけるスピ電子の抵抗率、 $\lambda_{sf}$  はスピ電子が散乱するまでの距離であるスピ拡散長、 $L$  は強磁性体電極間の長さを示している。この  $\Delta V$  の変化量が抵抗の変化と対応している。

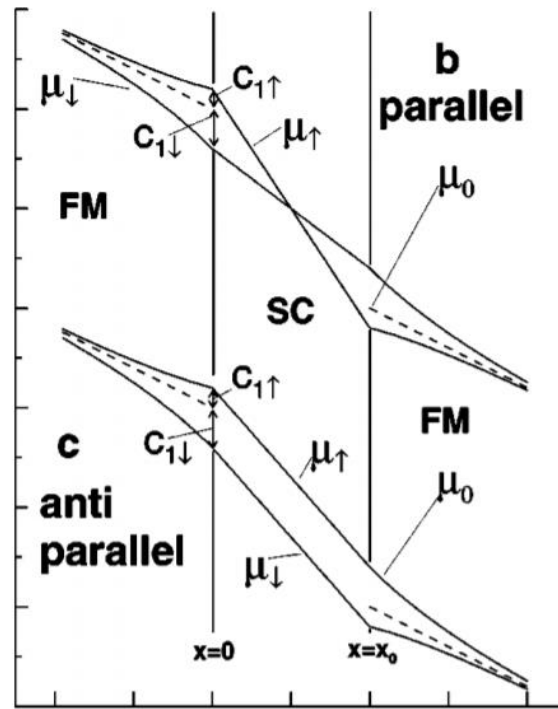


図 9. 平行磁化と反平行磁化における電気化学ポテンシャルの分裂

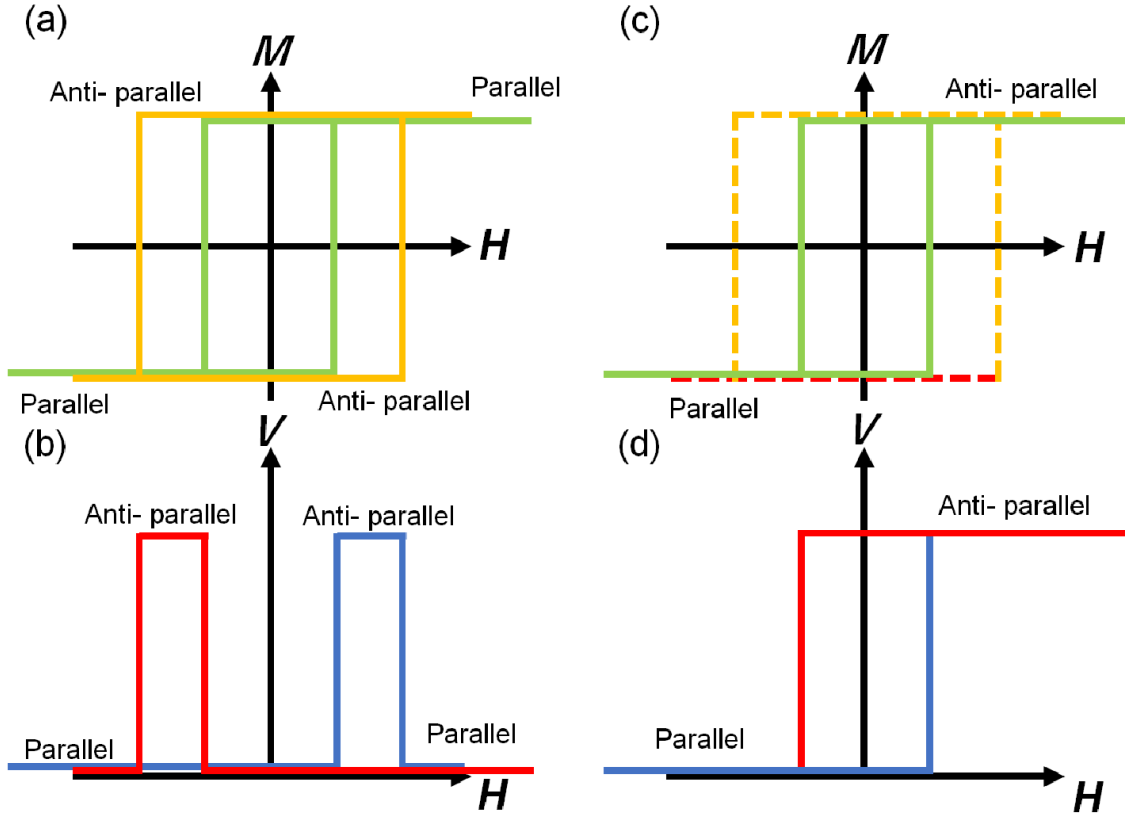


図 10. 強磁性体/非磁性体/強磁性体構造における、磁化曲線と得られるシグナル

#### 2-4. Hanle 効果

Hanle 効果とは、非磁性体に注入されたスピンの向きに対して外部磁場を垂直にかけることで、スピン蓄積電圧が図 11 のように変化する現象である。図中の矢印は磁化の平行と反平行を表している。強磁性体から非磁性体へ電流を流すと、界面でスピン蓄積が起こる。この蓄積された電子のスピンの向きは揃っている。このスピンの向きに対して垂直に外部磁場をかけると、スピンは歳差運動する。これにより、蓄積されたスピン電子のコヒーレンスが揃わなくなり、スピン蓄積電圧は減少する。この現象は、注入されたスピンを用いた測定のため、スピン流の直接的な証拠となる。この変化の過程を以下の式で表す。[9]

$$V(B_{\perp}) = \pm \frac{JP^2}{Ne^2} \int_0^{\infty} P_{(t)} \cos(\omega_L t) \exp(-t/\tau_{sf}) dt$$

$$P_{(t)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$$

$$\lambda_{sf} = \sqrt{D \times \tau_{sf}}$$
⑦

$N$  は電子密度、 $e$  は電荷量、 $\tau_{sf}$  はスピン寿命、 $\omega_L$  はラーモア周波数、 $P(t)$  はガウス分布に従って散乱していく様子を表している。 $\cos$  は外部磁場によるスピンの歳差運動を、 $\exp$  はスピンの緩和を表している。この式を

用いて Hanle 効果を測定し、実験結果をフィッティングすることで主に、スピン分極率、スピン緩和時間、拡散係数、スピン拡散長を求めることが出来る。

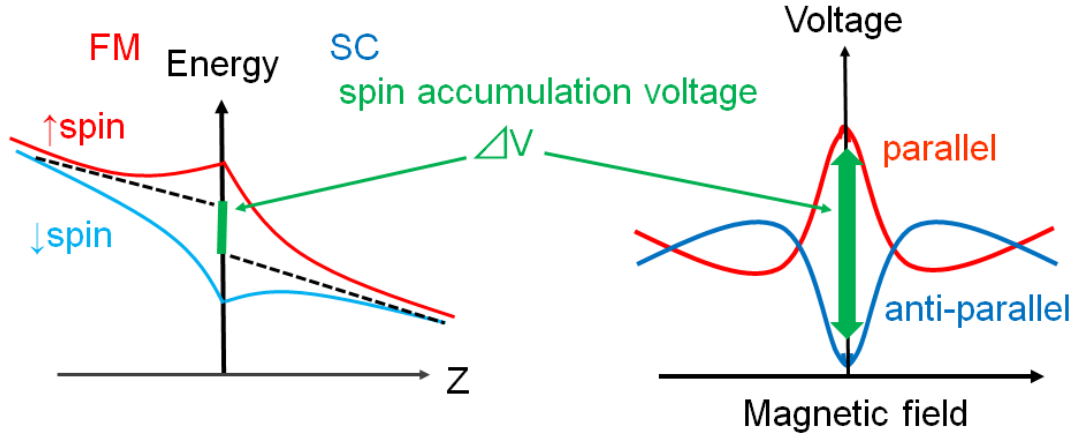


図 11, Hanle シグナルの概念図と電気化学ポテンシャルの様子

## 2-5. 三端子測定法

三端子測定の概略図を図 12 に示す。強磁性体/非磁性体のジャンクションを中心にして、二つの電極で電圧変化を測定する。[10]強磁性体/非磁性体の構造に電流を流すと、強磁性体/非磁性体の界面でスピン蓄積が起こる。この蓄積されたスピンの向きに垂直に磁場をかけることで Hanle 効果が起きる。この Hanle 効果によって生じた電圧降下を二つの電極の電圧と比較する。このスピン蓄積電圧の変化をフィッティングすることでスピン分極率、スピン寿命が測定出来る。フィッティングに用いられる式は以下である。

$$V_{(B)} = \frac{1}{2} J P^2 r_N \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\omega \tau_{sf})^2}}{2 + 2(\omega \tau_{sf})^2}} \quad (8)$$

また、スピン蓄積電圧は次の式で求められる。

$$\Delta V = \frac{1}{2} J r_N P^2 \quad (9)$$

$P$  はスピン分極率、 $r_N = \rho \lambda_{sf}$  はスピン抵抗、 $\rho$  は抵抗率、 $\lambda_{sf}$  はスピン拡散長、 $J$  は電流密度、 $P$  は分極率、 $L$  は強磁性体間の距離、 $\tau_{sf}$  はスピン寿命、 $\omega_L$  はラーモア周波数を表している。

この三端子測定の利点は、強磁性体/非磁性体界面のスピン注入効率を直接評価できる点にある。さらに、後述の四端子測定のデバイスプロセスに比べ、三端子測定は容易にデバイスプロセスが出来る。一方で、三端子測定で Hanle シグナルに加え、スピン注入とは関係のないローレンシアン型のバックグラウンドシグナルが観測されることが知られている。これをブローダー Hanle と呼ぶ。そのため、観測した Hanle シグナルをブローダー Hanle と分けて解析する必要がある。ブローダー Hanle に関して、強磁性体とトンネルバリア界面のデッドレイヤーが起源となっているという報告がある [11]。

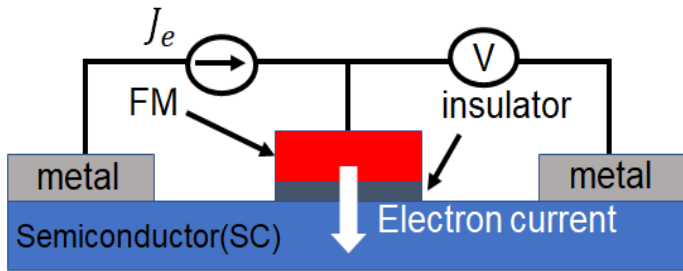


図 12.三端子測定法の概念図

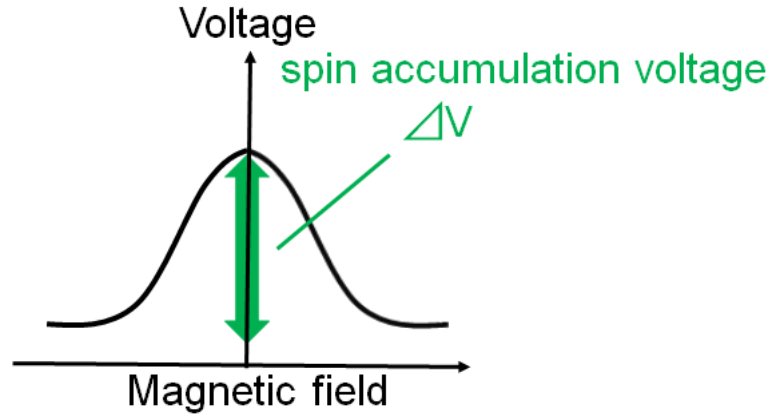


図 13.三端子測定により得られる Hanle シグナルの概念図

#### 2-6. 四端子測定法

次に、四端子測定法の概略図を図 14 に示す。測定原理は、図 14 の電極 2 から非磁性体を介して電極 1 に電流を流す。電極 2 から非磁性体にスピン偏極した電子が流れ込むことで、強磁性体/非磁性体界面で電気化学ポテンシャルにおいて↑スピン電子と↓スピン電子に偏りが生じ、スピン蓄積が起きる。電流はこの電気化学ポテンシャルに沿ってスピンが拡散的に流れる。これをスピン流と呼ぶ。このスピン流が電極 3 と電極 4 に到達し、電極 3 と電極 4 で電気化学ポテンシャルの差を検出する。このとき、電極 3 にスピン蓄積している電子のスピンの向きに対して垂直に磁場をかけることで Hanle 効果が起きる。このときの電位の変化を検出する。この電位の変化を次の式で表せ、フィッティングすることでスピン蓄積電圧、スピン寿命、スピン拡散長、拡散係数を求められる。[11]

$$V_{(B)} = \frac{1}{2} P^2 J_N (1 + \omega_L^2 \tau_{sf}^2)^{-\frac{1}{4}} \times \exp \left( -\frac{L}{\lambda_{sf}} \left( \sqrt{\frac{1 + \omega_L^2 \tau_{sf}^2 + 1}{2}} \right) \right) \times \cos \left( \frac{\arctan(\omega_L \tau_{sf})}{2} \right) + \frac{L}{\lambda} (1 + \omega_L^2 \tau_{sf}^2)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{1 + \omega_L^2 \tau_{sf}^2 - 1}{2}} \quad (10)$$

また、スピン蓄積電圧は以下の式で記述出来る。

$$\Delta V = J_N \lambda P^2 e^{-L/\lambda_{sf}} \quad (11)$$

P はスピン分極率、 $r_N = \rho \lambda_{sf}$  はスピン抵抗、 $\rho$  は抵抗率、 $\lambda_{sf}$  はスピン拡散長、J は電流密度、P は分極率、L は強磁性体間の距離、 $\tau_{sf}$  はスピン寿命、 $\omega_L$  はラーモア周波数を表している。

この四端子測定法のメリットとしては、注入端子と検出端子が別れていることで、スピンの検出端子である強磁性体に直接電流を流すと生じる異方性磁気抵抗効果(AMR 効果)の影響を受けないことが挙げられる。

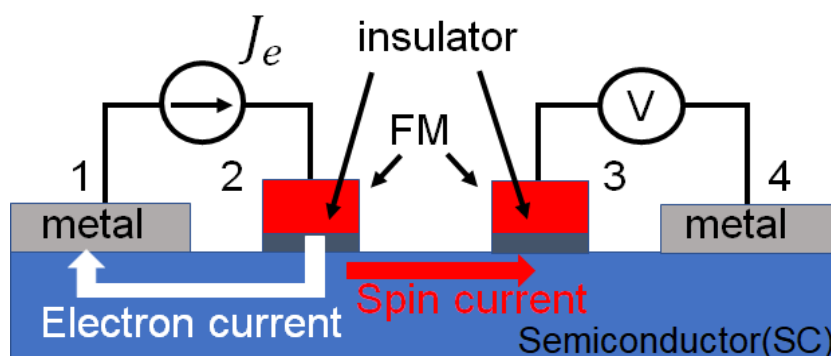


図 14. 四端子測定法の概念図

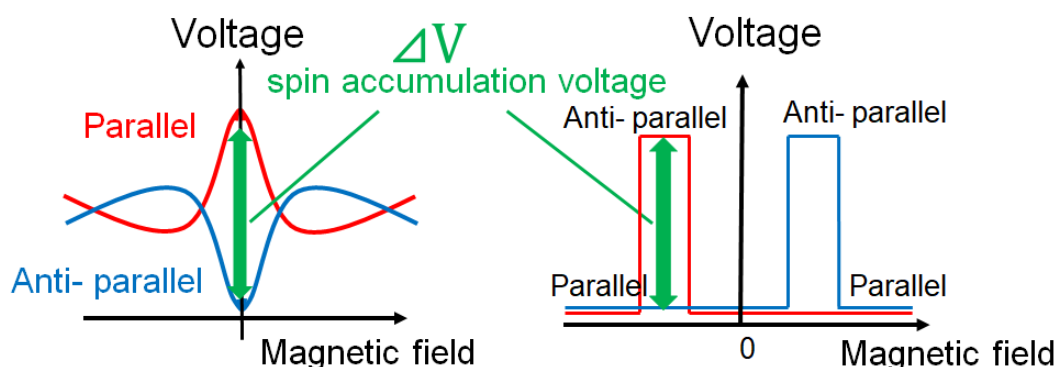


図 15. 四端子測定法により得られる Hanle シグナルとスピンプルブ効果の概念図

## 2-7. コンダクティビティミスマッチ

コンダクティビティミスマッチとは強磁性体から非磁性体へのスピン注入効率を下げると思われる要因の一つである。[7]強磁性体の抵抗は $r_F \sim 10^{-16} \Omega \text{m}^{-2}$  (Fe)、と非磁性体の抵抗は $r_N \sim 10^{-11} \Omega \text{m}^{-2}$  ( $\text{n}^+\text{-Si}$ ) となっており、強磁性体の抵抗と非磁性体の抵抗に大きな差がある。スピン蓄積が起きる要因は $\uparrow$ スピン電子と $\downarrow$ スピン電子の伝導率の違いにより、ポテンシャルに差が生じることでスピン蓄積が起きている。そのため、強磁性体と非磁性体の抵抗が大きく違う場合、 $\uparrow$ スピン電子と $\downarrow$ スピン電子の伝導率の違いが無視されてしまう。その結果、強磁性体から非磁性体に直接電流を流すとスピン蓄積が起こらず、スピン注入をすることが出来ない可能性がある。

この問題の解決策として、絶縁膜をトンネルバリアとして強磁性体/非磁性体間に挟む方法がある。トンネルバリアを電子が通過するトンネル抵抗はトンネルバリアの物質によるフェルミレベルによって決まる。また、強

磁性体のフェルミレベルにおける↑スピン電子と↓スピン電子の状態密度には差がある。よって、↑スピン電子と↓スピン電子がトンネルするトンネル抵抗が異なるため、トンネルバリアを挿入することで、スピンの向きによりトンネル抵抗に差ができる。結果、トンネルバリアを挿入することがで、コンダクティビティミスマッチが改善できる。

トンネルバリアの抵抗値は以下の式を満たす必要がある。

$$r_N \frac{L}{\lambda_{sf}} < r_b < r_N \frac{\lambda_{sf}}{L} \quad (12)$$

$r_b$ はトンネルバリアの抵抗、 $r_N = \rho \lambda_{sf}$ はスピン抵抗、 $\rho$ は抵抗率、 $\lambda_{sf}$ はスピン拡散長、 $L$ は半導体のチャンネル長である。

この式からわかることは、二つの強磁性体間のチャンネル長はスピン拡散長と同じ大きさになり、スピン抵抗とトンネルバリアの大きさが同じ程度になる必要がある。

一方で、トンネルバリアと強磁性体界面でインターミキシングが起こる。これは、強磁性体がトンネルバリアを突き抜け、Si 界面まで貫通する現象のことを指す。これによりスピン注入効率が下げるとされている。よって、インターミキシングが起きていない強磁性体とトンネルバリアの界面の作製が必要となっている。

### 第3章 先行研究と本研究の目的

#### 3-1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた Si へのスピン注入[12]

デバイスの構造は図 16 の通りである。 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  の構造を用いている。図 17 はスピンバルブ効果であり、図 18 は四端子測定法を用いて測定した Hanle 効果である。これらの結果からスピン注入に成功していることがわかる。

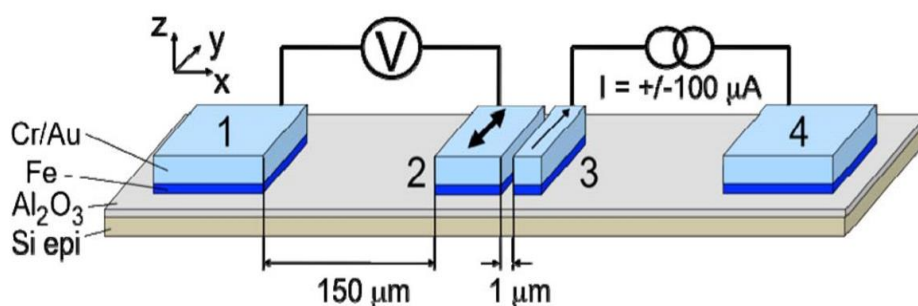


図 16.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたデバイス構造

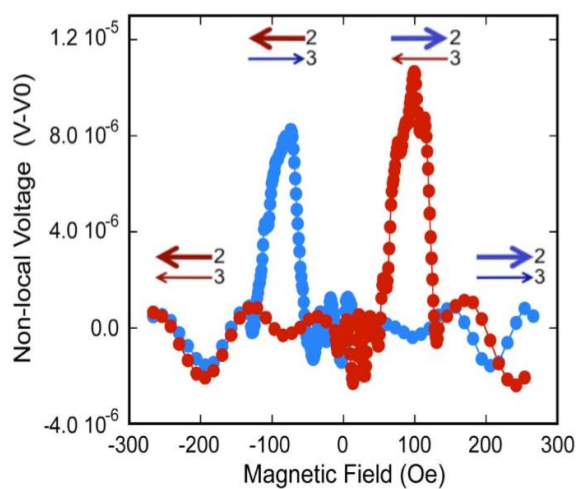


図 17. スピンバルブ効果

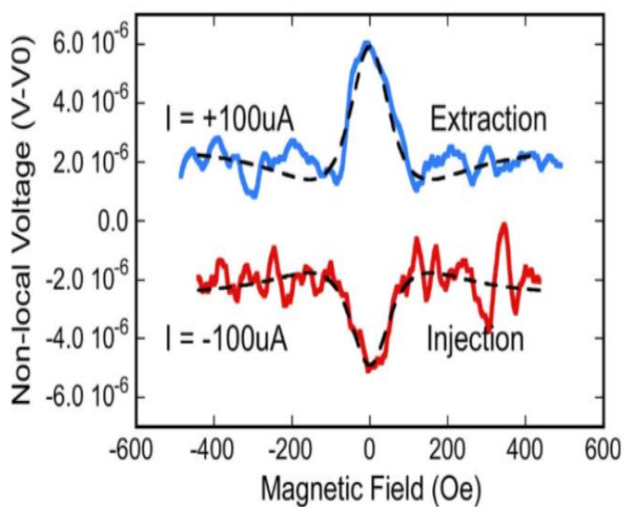


図 18. Hanle シグナル



### 3-2. MgO を介したスピン注入[13]

デバイスの構造は図 19 の通りである。強磁性体に Fe をトンネルバリアに MgO 0.8nm を用いた。また、P ドープ量は  $1 \times 10^{-20}(\text{cm}^{-3})$  としている。ここでは、スピンバルブ効果を測定することに成功した。チャンネル長が  $0.48 \mu\text{m}$  と  $1.08 \mu\text{m}$  のサンプルで  $0.05\text{V}$  の電圧を印加することでスピン蓄積電圧を測定した。チャンネル長  $0.48 \mu\text{m}$  の結果は図 20(a) のようになった。また、チャンネル長別に結果をまとめると、 $L=0.48 \mu\text{m}$  のとき  $P=2\%$ 、 $L=1.08 \mu\text{m}$  のとき  $P=2.8\%$  となった。以上の結果からスピン拡散長  $\lambda=2.25 \mu\text{m}$  となった。次に、同じ構造のダミーサンプルで異方性磁気抵抗効果について実験した。結果は図 20(b) のようになった。青色の線が電極1と電極2で測定したもの、ピンク色の線が電極3と電極4で測定した結果である。以上の結果から異方性磁気抵抗効果のシグナルは見られないので、図 20(a) は異方性磁気抵抗効果の影響を受けていないと主張されている。よって、MgO を介したスピン注入に成功している。一方でスピン注入効率が低い。これはトンネルバリアの欠陥や、トンネルバリアと強磁性体の界面でインターミキシングが起きている可能性がある。

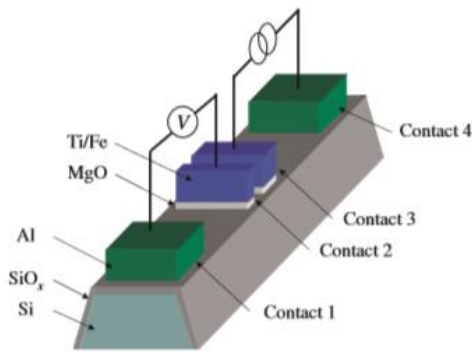


図 19. MgO を介したデバイス構造

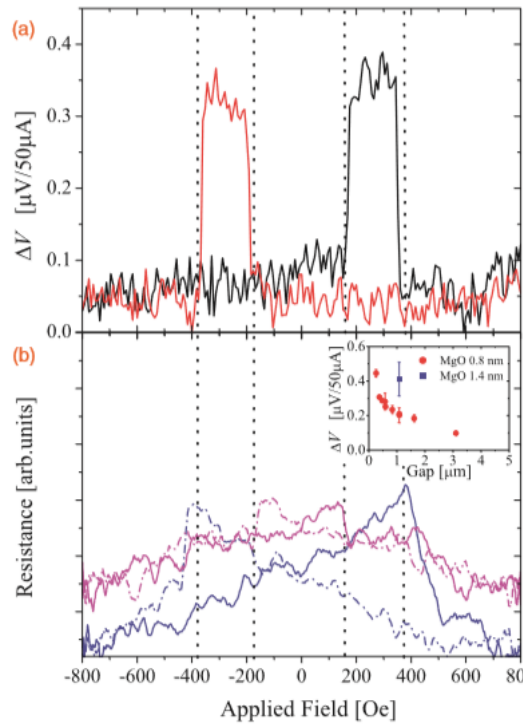


図 20. スピンバルブ効果

### 3-3. 室温での SpinMOSFET 動作[14]

デバイスの構造は Fe/MgO(0.8nm)/Si であり、図 21 の通りである。この構造にゲート電圧 50V、ソースドレイン電圧 4V をかけ、局所二端子測定法を用いて測定している。図 22 はゲート電圧と出力電流の関係である。この結果から室温 SpinMOSFET 動作をしている。一方で出力電流をソースとドレインの磁化状態を平行と反平行にした結果を図 23 に示す。ここから出力電流の差が  $\Delta I_{SD} = I_{SD}^P - I_{SD}^{AP} = 0.68 \mu A$  となった。この結果から MR 比を求めると  $MR = 0.03\%$  となった。さらに、同じ研究グループの先行研究からスピン分極率  $P$ 、スピン寿命  $\tau_{sf}$ 、スピン拡散長  $\lambda_{sf}$  を参考にとすると、 $P = 5\%$ 、 $\tau_{sf} = 0.84 ns$ 、 $\lambda_{sf} = 1.4 \mu m$  となっている。

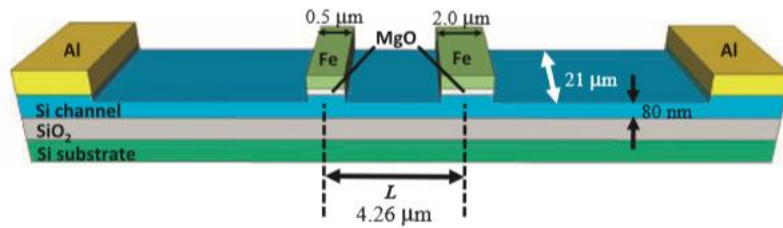


図 21. MgO を用いたバックゲート構造 Spin-MOSFET

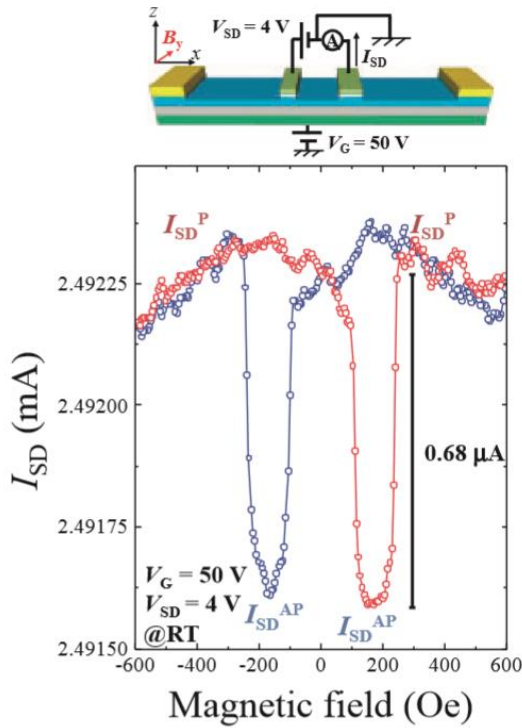


図 22. 外部磁場による出力電流の変化

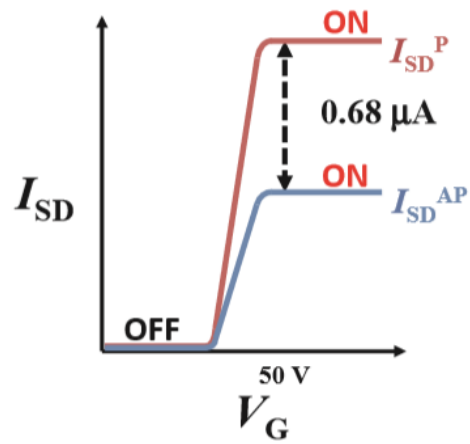


図 23. ゲート電圧による出力電流の変化

### 3-4. SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> を介したスピン注入[15][16]

私たちのグループでは、デバイスの構造に Fe/Mg/SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(1nm)/Si を用いてスピン注入に成功した。デバイス構造は図 24 の通りである。インターミキシングを防ぐため、Fe と SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の間に Mg を挟んでいる。この構造で結果、スピン分極率は  $P_s=16\%$  となり、スピン分極率を向上することが出来た。これは、Fe と SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の間に挟んだ Mg がインターミキシングを防いでいること、プラズマ窒化により、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜が原子層レベルで平坦であるため、界面準位が低くなったことがスピン注入効率の向上の要因だと主張されている。

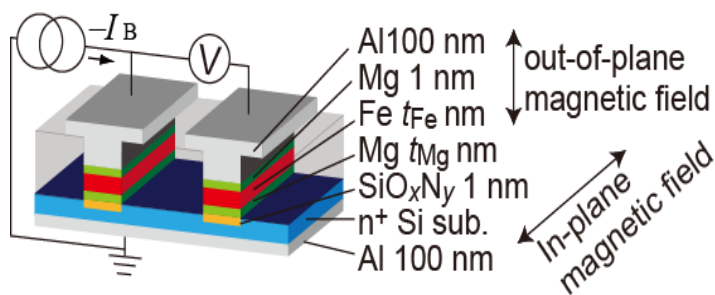


図 24. SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> を用いたデバイス構造

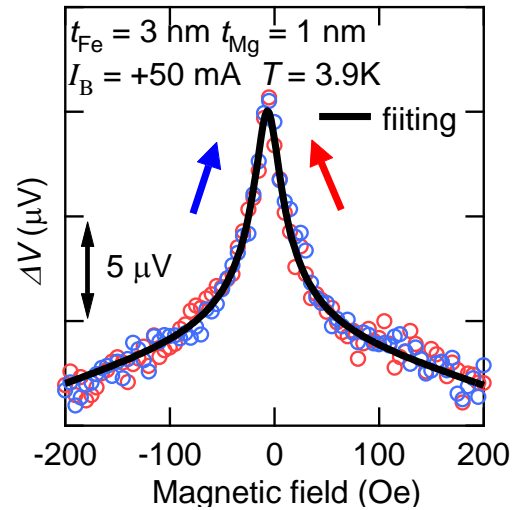


図 25. 三端子測定による Hanle シグナル

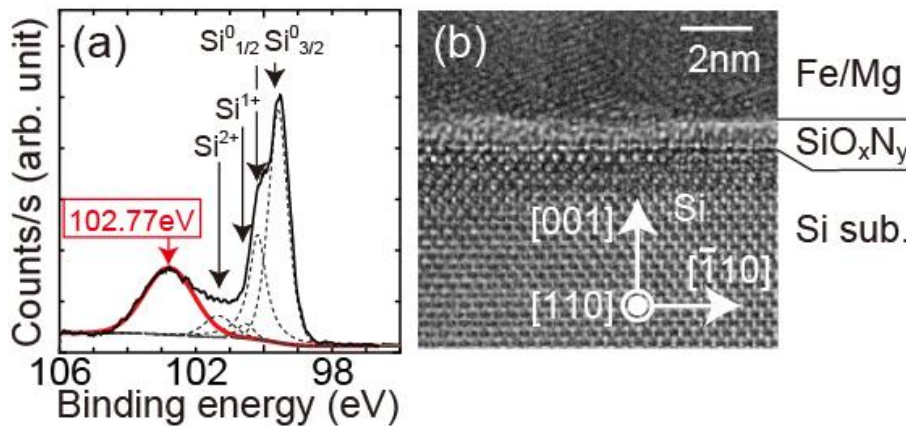


図 26. 電子線分光、TEM による SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の評価

### 3-4. 先行研究のまとめ

先行研究についてまとめる。MOSFET の微細化によらない発展の手段として、Spin-MOSFET に注目が集まっている。Spin-MOSFET の実現に向け、MR 比約 1000%を得る必要がある。しかし、現在の確認されている Spin-MOSFET 動作による MR 比は約 0.03%と、実用段階に至っていない。このように、MR 比が低い理由の一つにスピン注入効率が低いことがあげられる。よって、スピン注入効率の改善が必要となっている。スピン分極率を下げる理由として、これまでに強磁性体と Si の抵抗率の違いにより生じるコンダクティビティミスマッチ、強磁性体とトンネルバリア界面で生じるデッドレイヤー、強磁性体とトンネルバリアが反応して起きるインターミキシングが報告されている。

先行研究において、トンネルバリアに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiOxNy}$  が用いられた例が報告されてきた。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に関して 2009 年以降、新たな報告がなされていない。スピン注入が出来るかはトンネルバリアと Si の界面、トンネルバリアと Fe の界面の状態に起因するものと考えられる。また、 $\text{MgO}$  に関しては Spin-MSOFET 動作は確認されたが、スピン注入効率が低いため実用段階には至っていない。 $\text{SiOxNy}$  に関しては Mg を強磁性体と  $\text{SiOxNy}$  界面に挟むことでよりデッドレイヤーの形成を抑えスピン注入に成功した例が報告され、高いスピン分極率を得た例が報告されている。

### 3-5. 本研究の目的

私たちのグループでは Si を酸素窒化することで作製した  $\text{SiOxNy}$  をトンネルバリアとして用い、スピン注入に成功した。本研究では、 $\text{SiOxNy}$  トンネルバリア中に含まれる酸素原子と窒素原子の比( $x : y$ )を制御することでスピン分極率の向上を目指す。また、トンネル作製技術の確立を目指し、インターミキシングを防ぐため基板温度が極低温状態で強磁性体の成膜、Si 上に  $\text{SiO}_2$  を作製し、窒化することで  $\text{SiN/SiO}_2$  構造を作製し  $\text{SiN}$  に比べ低い界面準位の状態によるスピン注入効率の向上を目指す。

### 3-6. 本研究の方法

本研究では3つ条件でデバイスを作製し、評価した。作製したデバイスの条件は以下の通りである。

表 1. デバイス作製条件

	$\text{SiO}_2$	窒化 温度	RF 電力	窒化 時間	窒化後 アニール	RF ガン 反応管	Fe/Mg 冷却蒸着
サンプル A	なし	870°C	300W	40min	なし	ボロン ナイトライド	なし
サンプル B	なし	250°C	10W	20min	750°C, 90min	石英	あり
サンプル C	750°C, 10sec	500°C	30W	60min	なし	石英	あり

全てのプラズマ窒化は  $\text{N}_2$  ガスを用い、 $2 \times 10^{-2} \text{Pa}$  で窒化した。強磁性体には Fe、トンネルバリアと Fe のインターミキシングを防ぐため間に Mg を挿入した。この構造を用い、I-V 測定、三端子測定、を行うことでスピン分極率の評価、トンネルバリアの評価を行った。

## 第4章 デバイス作製プロセス

### 4-1. ジャンクションホールの作製

デバイス作製にリンドーパ  $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の  $n^+\text{Si}(001)$  基板を用いた。それぞれの電極を独立させるため、Si 基板を熱酸化し、 $\text{SiO}_2$  酸化膜 115nm を形成した。電極を形成するために UV リソグラフィーを用い、電極を形成するポジションに  $\text{SiO}_2$  20nm を残した状態でパターンニングした。超高真空装置にいれる前処理として、レジストの残りなどを洗浄するため  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$  の硫酸化水洗浄し、バッファードフッ酸を用いて、電極に残る  $\text{SiO}_2$  20nm をエッチングし、電極の Si 表面を水素終端にしたパターンを作製した。(図27)

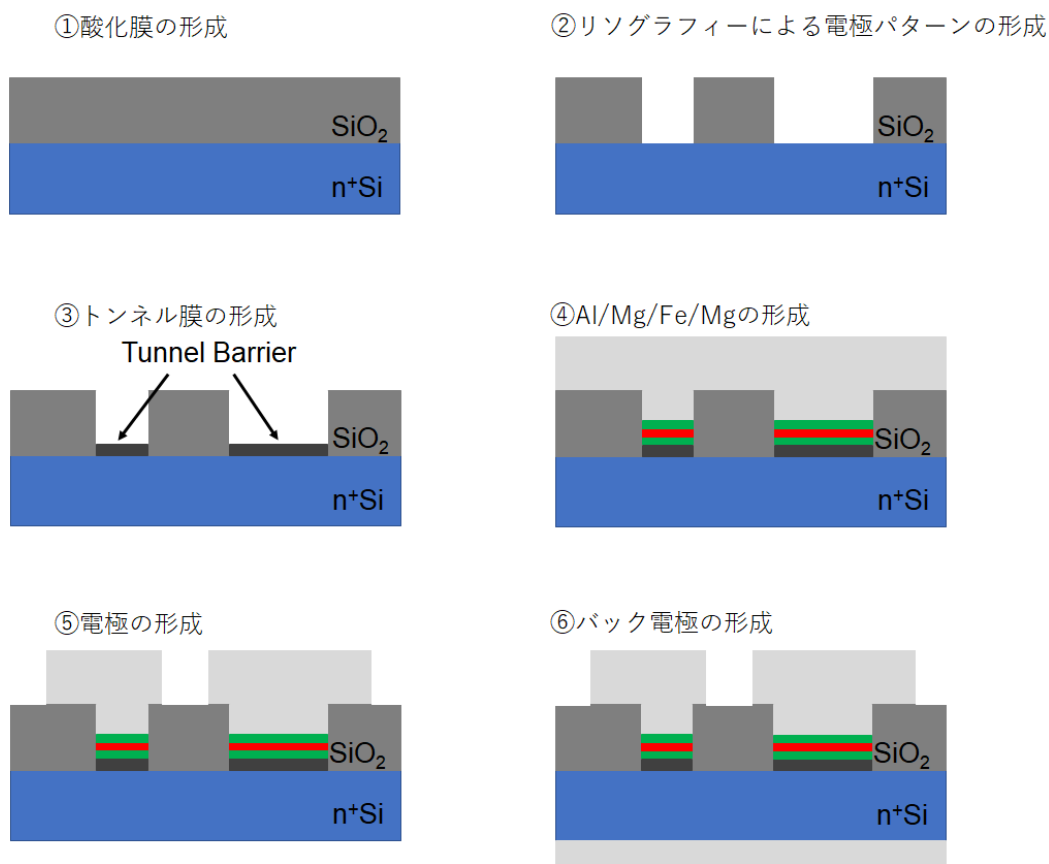


図 27. デバイス作製プロセス

#### 4-1-1. 熱酸化による $\text{SiO}_2$ 酸化膜の作製

拡散炉を用いて上記の処理をした Si 基板を熱酸化することで Si 基板表面に  $\text{SiO}_2$  を作製する。窒素により 3%に希釈した酸素を用い、大気雰囲気中で図 28 のように酸化する。希釈酸素の回り込みによる酸化を防ぐために、Si 基板の両脇に衝立として Si 基板を置いた。熱酸化は一原子層ずつ進行するので、原子層レベルで平坦な膜が得られるとされている。酸化の条件によるパラメータは以下の通りである。

- ・酸化中の温度
- ・酸化時間

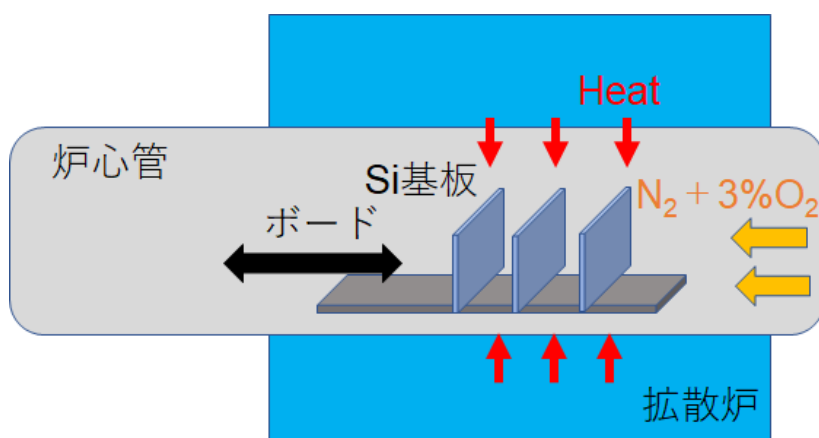


図 28.熱酸化による SiO<sub>2</sub> の作製

#### 4-2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の作製

この基板を超高真空チャンバーで熱処理したあと、RF プラズマガンと N<sub>2</sub> ガスを用いて Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を形成した。本研究における、窒化条件のパラメータは以下の通りである。(図 29)

- RF プラズマガンの反応管の種類(ボロンナイトライド、石英)
- RF 電力
- 窒化時の基板温度
- 窒化後アニールの有無

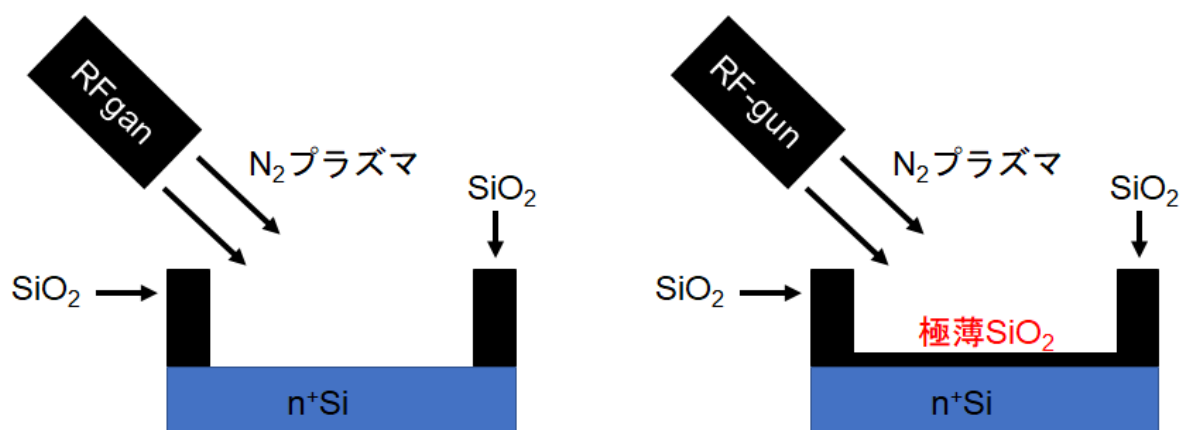


図 29.プラズマ窒化による SiN の作製

#### 4-3. メタルの蒸着

次に超高真空状態で分子線エピタキシー法(MBE)、または電子ビーム蒸着装置(EB 蒸着機)を用いて、Al(10nm)/Mg(1nm)/Fe(3nm)/(Mg(1nm))を Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上に蒸着した。EB 蒸着機では、Fe(3nm)/Mg(1nm)を、液体窒素を用いて Si 基板を冷やし、極低温下にて蒸着した。また、それ以外の条件では室温の状態では MBE に

よって蒸着した。以上から、メタルを蒸着する際のパラメータは以下のとおりである。(図 30)

- ・蒸着装置(MBE、EB 蒸着機)
- ・Fe 蒸着時の基板温度

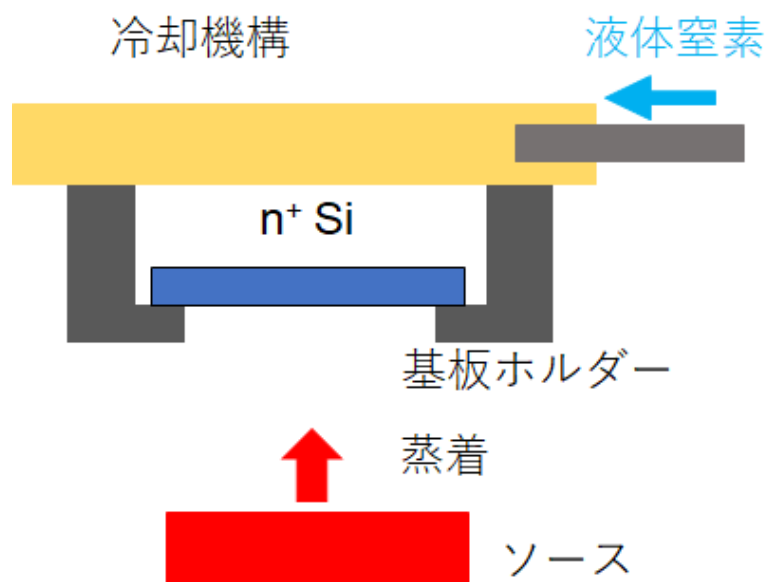


図 30.冷却機構を用いたメタルの蒸着

#### 4-4. ジャンクションの作製

超高真空装置から基板を取り出し、さらに簡易蒸着機で Al を 100nm 蒸着した。次に、UV リソグラフィと H3PO4 を用いて表面の電極を形成した。最後に、表面をレジストで保護し、Ar ミリング、バッファードフッ酸を用いて裏面を洗浄してからバックコンタクトとして Al110nm を蒸着した。デバイス構造は図の通りである。(図 27)

#### 4-5. デバイス構造

作製したサンプルは 3 章 3-6 表 1 に示した通りである。サンプル A は RF ガンの反応管にボロンナイトライドを用いることでより純度の高い  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を作製することを意図した。サンプル B はチャンバー内での汚染を考慮し、基板温度 250°C で窒化した。その後、750°C、90min 窒化することで、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の密度を高くした。さらに、EB 蒸着機で極低温化状態で Fe(3nm)/Mg(1nm) を蒸着することでインターミキシングを防ぐことを意図した。サンプル C は Si 基板を熱酸化により 750°C、10sec で  $\text{SiO}_2$  を作製し、窒化したものである。これは熱酸化により、低い界面準位によるスピン注入を意図した。また、インターミキシングを防ぐため、EB 蒸着機にて極低温化状態で Fe(3nm)/Mg(1nm) を蒸着した。サンプルの構造は以下に示す。(図 31)

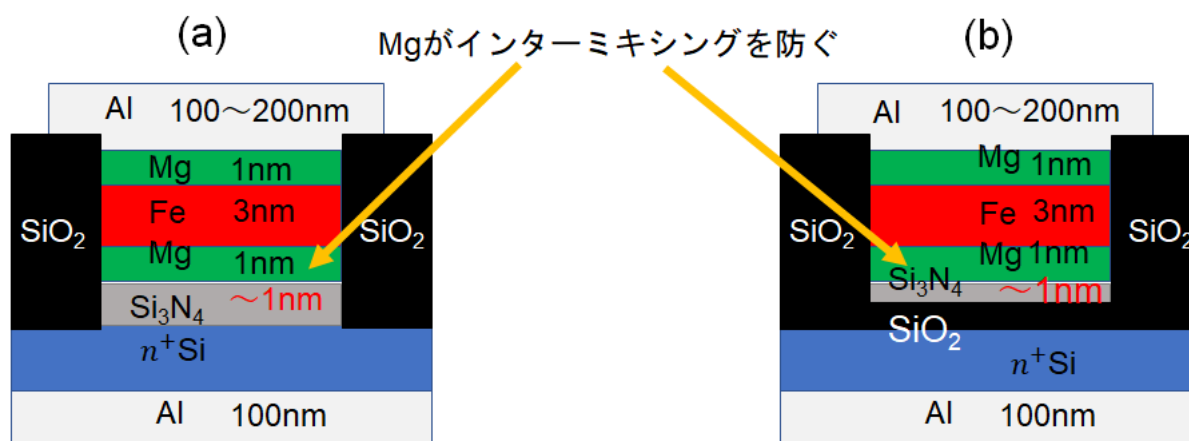


図 31. デバイス構造((a)はサンプル A,B の条件,(b)はサンプル C の条件)

#### 4-5. XPS 測定用サンプルの作製

X 線光電子分光により、トンネルバリアを評価するための作成手順について説明する。

4-1と同様に、リンドーブ  $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の  $n^+ \text{Si}(001)$  基板を  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$  の硫酸化水洗浄し、バッファードフッ酸を用いて、Si 表面を水素終端にした基板を超高真空チャンバーに挿入、または熱酸化後に超高真空チャンバーに挿入した。RF プラズマガンと  $\text{N}_2$  ガスを用いて Si 基板を窒化することにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を作製した。この基板を一度大気注入に取り出し、XPS 装置がある超高真空チャンバーにいれ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を評価した。



## 第5章 トンネル膜の評価

### 5-1. 評価手法

#### 5-1-1. X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)による評価[17]

RF プラズマガンにより窒化され、Si 上に作製した  $\text{SiN}_x$  の組成を X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)により評価した。XPS とは、試料表面に X 線を照射し、そのエネルギーを吸収して原子軌道から飛び出してきた光電子のエネルギーを解析することで、試料の構成元素や、結合状態などを調べることが出来る。XPS により得られる光電子の運動エネルギー  $E_K$  は次のように表される。

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (13)$$

$h\nu$  は X 線による入射光のエネルギー、 $E_B$  は原子軌道から飛び出した電子の束縛エネルギー、 $\phi$  は分光器の仕事関数である。束縛エネルギー  $E_B$  は元素により固有であるので、元素分析が可能である。また、元素の結合状態によって束縛エネルギーがシフトするため結合状態を調べることができる。

#### 5-1-2. 角度分解法[17]

RF プラズマガンにより窒化され、Si 上に作製した  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の膜厚を角度分解光電子分光(Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy: ARXPS)により評価した。XPS では原子軌道から飛び出してきた光電子を検出する検出器の角度を変化させ、試料の検出深さを変えることが出来る。図 33 のように入射角度が浅くなるほど、基板 B 由来の光電子が散乱され、基板 B 由来のシグナル強度  $I_B$  が基板 A 由来のシグナル強度  $I_A$  より相対的に小さくなり、基板 A 表面の情報を得ることが出来る。また、図(9)のように基板 B の上に厚さ  $d$  の基板 A があるとき、基板 B 由来のシグナル強度  $I_B$ 、基板 A 由来のシグナル強度  $I_A$ 、X 線の水平方向からの入射角度  $\theta$  とすると、 $I_B$  と  $I_A$  の比は次の式で表される

$$\frac{I_A}{I_B} = R^\infty \frac{[1 - \exp(-d/\lambda_A \sin\theta)]}{\exp(-d/\lambda_B \sin\theta)} \quad (14)$$

ここで、 $R$  は十分な厚さをもつ基板 A を測定した場合のシグナル強度と十分な厚さをもつ基板 B を測定した場合のシグナル強度の比である。 $\lambda_A$  は基板 A から放出された電子の脱出長、 $\lambda_B$  は基板 B から放出された電子の基板 A 中での脱出長である。基板 A の厚さ  $d$  をパラメーターとして、得られたシグナルを A 層の厚さ  $d$  をフィッティングパラメーターとして式(14)でフィッティングすることにより、基板 A の厚さ  $d$  を見積もることができる。

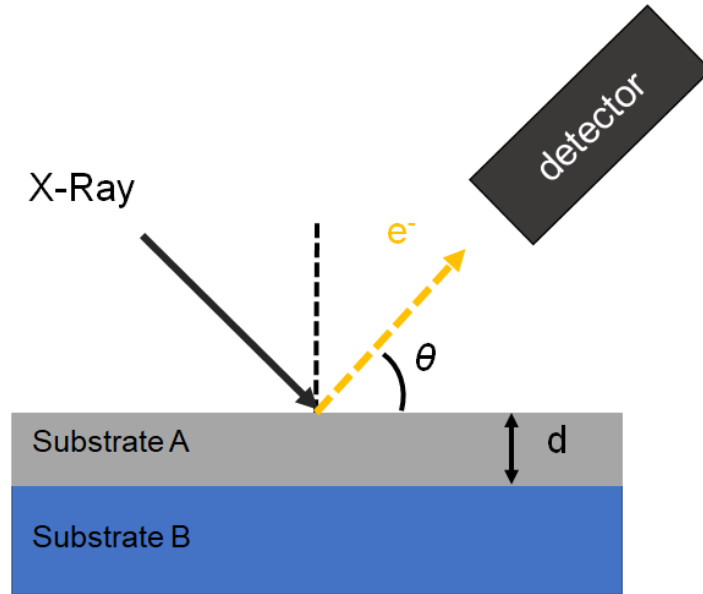


図 33. XPS 測定 of 概略図

#### 5-1-3. I-V による膜厚の見積もり

本研究では、I-V 測定を行い、SiOxNy のトンネルバリアとしての性質を評価した。また、使用した電極は Si 基板本来の抵抗の影響を受けないため面積=25um<sup>2</sup> を用い、室温で測定した。I-V 測定は Al(110nm)/Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)/SiOxNy/Si ジャンクションの結果から膜厚を見積もった。先行研究では窒化時間 120min、RA<sub>Al/SiOxNy/Si</sub>=2.7±0.3kΩum<sup>2</sup>、膜厚 1nm(TEM 画像)であった。これらの値と今回の実験から得られた値を比較した。また、SiOxNy の膜厚の見積もりは以下の式を使用して見積もった。[18]

$$J_{V \approx 0} = \frac{\sqrt{2m^* \phi_B} e^2 V}{s h^2} \exp\left(\frac{-4\pi s \sqrt{2m^* \phi_B}}{h}\right) \quad (15)$$

$\phi_B$  はバリアハイト、 $V$  はトンネルバリアにかかる電圧、 $e$  は電気素量、 $m^*$  はトンネル中の電子の有効質量、 $s$  はトンネルバリアの膜厚、 $h$  はプランク定数である。この式を用いて膜厚を算出した。

#### 5-1-4. インターミキシングの評価

伝導機構を先行研究(図 10)と比較し、伝導機構からインターミキシングの有無を評価した。Mg が Fe と SiOxNy を分け、インターミキシングを防いでいる場合、伝導機構はトンネル特性を持つ。一方で、インターミキシングが起き、デッドレイヤーが形成された場合、オーミック特性を持つ。

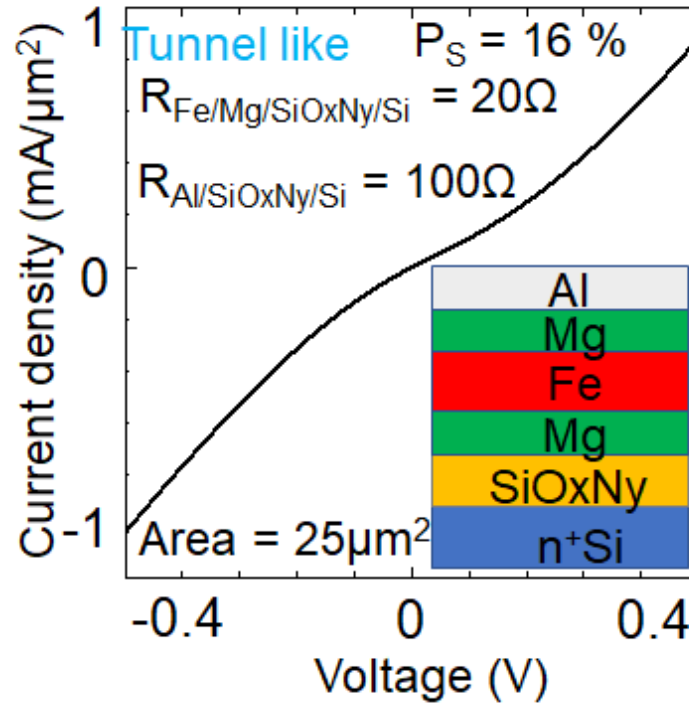


図 34.SiOxNy デバイスの I-V 特性(先行研究)

#### 5-1-5. ノイズレベルの評価

スピン注入の有無を測定するためには Hanle シグナル  $\Delta V$  を測定する必要がある。 $\Delta V$  は以下の式で表される。[19]

$$V_{(B)} = \Delta V \left[ \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\gamma \tau_{sf} H)^2}}{2 + 2(\gamma \tau_{sf} H)^2}} \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \right] \quad (16)$$

$$\Delta V = J r_N P^2$$

$P$  はスピン分極率、 $r_N = \rho \lambda_{sf}$  はスピン抵抗、 $\rho$  は抵抗率、 $\lambda_{sf} = \sqrt{D \tau_{sf}}$  はスピン拡散長、 $\tau_{sf}$  はスピン寿命、 $D$  は拡散定数、 $J$  は電流密度、 $H$  は外部からの印加磁場、 $\gamma$  は磁気回転比を表している。

これらに先行研究の値を代入すると、

$$V_{\text{signal}} = 25 \mu V$$

となった。これより、スピニングナルの大きさは  $25 \mu V$  と大きく変わらない値になることがわかる。測定器のノイズレベル  $0.0006\%$  となっているため、入力電流  $90 \text{ mA}$  の時には  $I_{\text{noise}} = 54 \mu A$  となる。この時、 $\text{Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si}$  の抵抗が  $R_{\text{Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si}} = 25 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$  のとき、 $V_{\text{noise}} = 540 \mu V$  となりスピニングナル

を検出できない。一方で、 $RA_{\text{Fe/Mg/SiOxNy/Si}} = RA = 1.2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  のとき、 $V_{\text{noise}} = 27 \text{ uV}$  となりスピニング信号を検出できる。よって、測定可能条件として  $R_{\text{Fe/Mg/SiOxNy/Si}} \leq RA = 1.2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  を評価する。

## 5-2. トンネルバリアの評価結果

### 5-2-1. SiNx の作製と評価

リンドープ  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の  $n^+\text{Si}(001)$  基板をプラズマ窒化したサンプルを XPS で測定した結果を以下に示す。

窒化条件は以下の通りである。

表 2. 窒化条件

窒化温度	RF 電力	窒化時間	窒素圧力	窒化後アニール	イオントラップ	RF ガン反応管
870℃	300W	40min	$2.0 \times 10^{-2}$ (Pa)	なし	300V	ボロンナイトライド

Si 2p のピークを 図 35(a)、N 1s のピークを 図 35(b) に示す。測定角度は  $\theta = 30 \text{ deg}$  である。

フィッティングの結果、図からは Si 基板由来の  $\text{Si}^0_{1/2}$  のピーク  $100.06 \text{ eV}$ 、 $\text{Si}^0_{3/2}$  のピーク  $99.46 \text{ eV}$  となった。一方で、 $\text{Si}^{4+}$  のピークは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  由来の  $101.86 \text{ eV}$  となった。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  由来の  $\text{Si}^{4+}$  から、Si 基板由来の  $\text{Si}^0_{3/2}$  のピークの化学シフトは  $+2.4 \text{ eV}$  であった。これは文献 [20] より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の Si 2p における化学シフト  $2.7 \text{ eV}$  と整合している。また、図 35(b) より N 1s のピークは  $397.7 \text{ eV}$  である。これも文献 [20] の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  由来の N 1s のピーク  $397.4 \text{ eV}$  と整合している。よって、Si 基板をプラズマ窒化することにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  が作製されたとわかる。

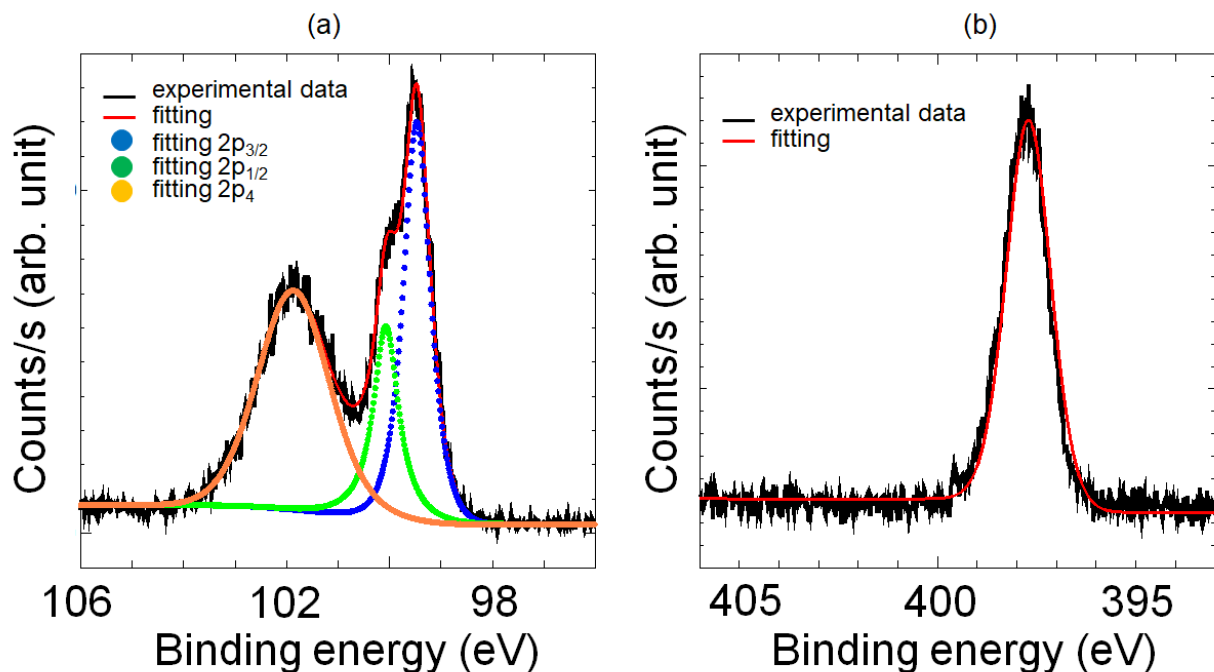


図 35.(a)SiOxNy における Si 2p 軌道の束縛エネルギー、(b)SiOxNy における N 1s 軌道の束縛エネルギー

次にI-V測定の結果を示す。このXPSと同じ窒化条件で作製したSiNx上にAl/Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)を蒸着した。結果を図に示す。バリアハイトは参考文献[21]から1.72eVを用い、上記の式でフィッティングした。結果、見積もられた膜厚は1.02nmとなった。一方で、伝導機構はオーミック特性に近い形となっている。また、得られた伝導特性はオーミック特性に近い特性になった。これは、FeがSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を突き抜けSiに到達するインターミキシングが起きている可能性があると考えられる。

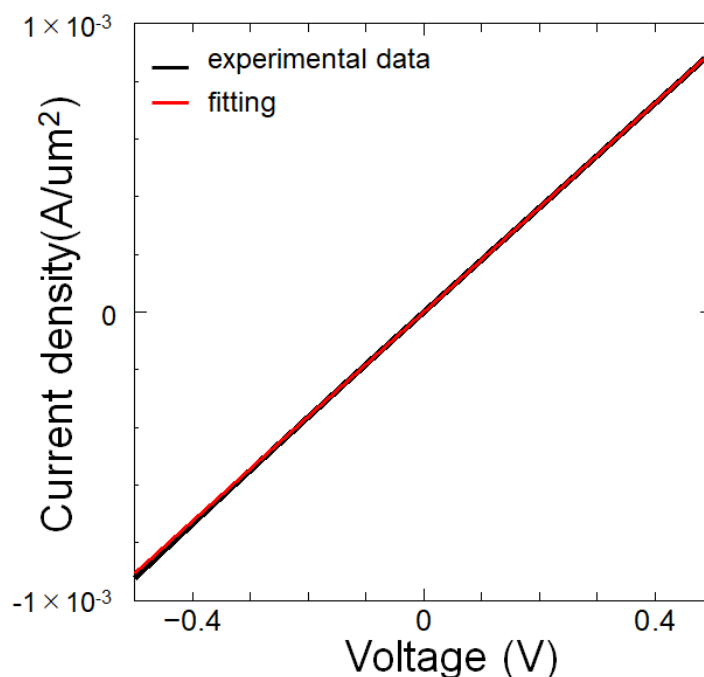


図 36.SiNx 870°C 300W 300V  $2 \times 10^{-2}$ Pa

次に、XPSで測定したサンプルの角度依存性を測定し、膜厚を見積もった。結果を図36に示す。SiNx由来のシグナル強度とSi由来のシグナル強度の比  $I_{\text{SiNx4}}/I_{\text{Si}}$  のと角度  $\theta$  の依存性を示し、フィッティングにより膜厚を求めた。結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の膜厚は1.03nmとなった。SiNx層から放出された電子のSiNx層中での脱出長は  $\lambda_{\text{AA}} = 2.41 \text{ nm}$ 、Si層から放出された電子のSiNx層中での脱出長は  $\lambda_{\text{BA}} = 1.59 \text{ nm}$  を用いた。[22]これは前述のI-Vによる膜厚と整合している。

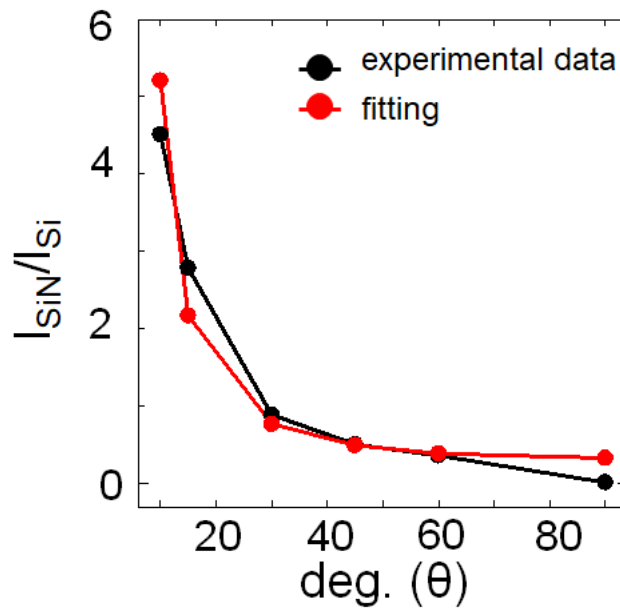


図 37. SiN 870°C 40min 300W 300V 角度依存性

最後に、冷却機構を用いてメタルを蒸着したデバイスの結果を下に示す。以下の条件で Si 表面を窒化した。

表 3.窒化条件

窒化 温度	RF 電力	窒化 時間	窒素 圧力	窒化後 アニール	イオン トラップ	RF ガン 反応管
250°C	10W	20min	$2.0 \times 10^{-2}$ (Pa)	750°C、 90min	500V	石英

冷却機構を用いて基板を冷やしながら Fe(3nm)/Mg(1nm) を作製した。Al(110nm)/Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si の構造で I-V 測定した。その実験結果を図に示す。バリアハイトは参考文献[21]から 1.72eV を用い、上記の式でフィッティングした。結果、見積もられた膜厚は 1.22nm となった。一方で、伝導機構はオーミックに近い形になった。これは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を作製後、750°C でアニールしたことにより Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の密度が高くなり、Fe/Mg と反応しにくくなったこと、Fe/Mg を作製する際に基板を冷却しながら蒸着したことにより反応を抑えられていると考えられる。

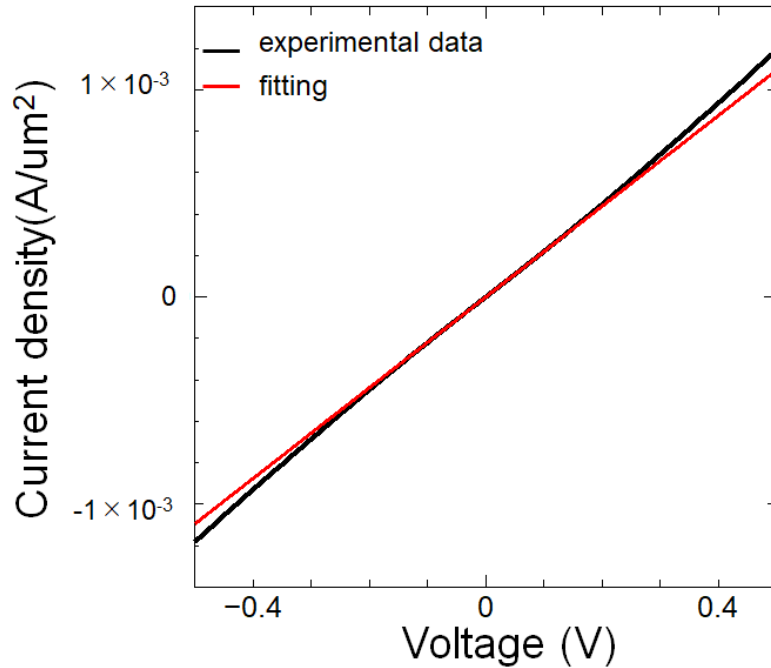


図 38. 250℃窒化 RF10W 750℃ アニール 90min Fe3nm 冷却機構

#### 5-2-2. SiO<sub>2</sub> の作製と評価

第 4 章で記述した方法で SiO<sub>2</sub> を作製した。酸化の条件は、温度 700℃～850℃、酸化時間 10～60sec とした。また、膜厚の見積もりには式⑬に加え、極薄膜 SiO<sub>2</sub> の膜厚を I-V 測定、XPS、C-V 測定により評価し、ジャンクションの電流密度と SiO<sub>2</sub> 膜厚の関係を示した文献[23]に記載される図を用い、電流密度から膜厚を評価した。

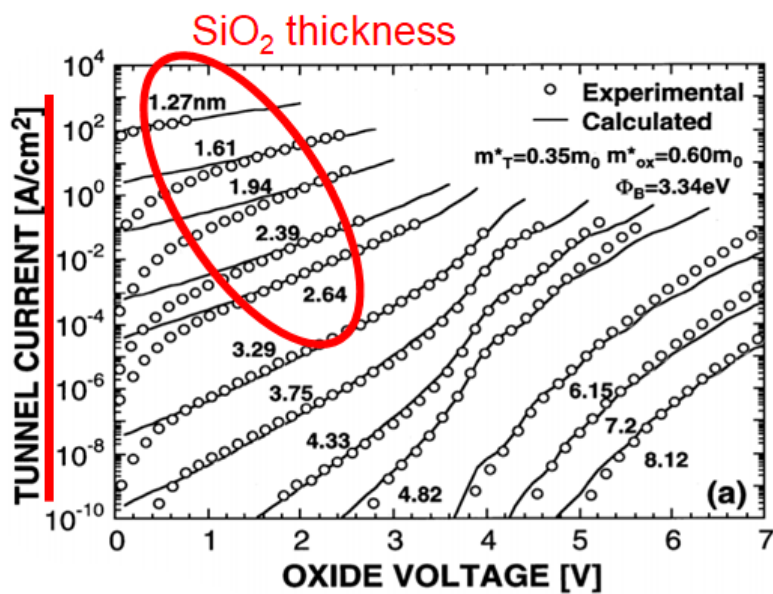


図 39. SiO<sub>2</sub> の膜厚と電流密度の関係

I-V 測定の結果を表にまとめると以下のようになる。

表4. 酸化条件の結果

	膜厚(nm)	バリアハイト(eV)
850℃ 60sec	2.08	2.8
850℃ 40sec	1.6	2.3
850℃ 20sec	1.46	2.11
850℃ 10sec	1.38	2.0
800℃ 20sec	1.47	2.09
800℃ 10sec	1.33	2.06
750℃ 20sec	1.26	2.10
750℃ 10sec	1.22	2.14
700℃ 20sec	1.19	1.99
700℃ 10sec	1.19	2.02

表から 1.1nm～2.1nm の膜厚の SiO<sub>2</sub> が形成されていることがわかる。また、バリアハイトが 1.99eV～2.8eV になっている。酸化時間が 10～20sec と短い時間には、バリアハイトが 1.99eV～2.15eV の範囲で収まっている。これは、基板温度が低い状態で酸化されたことにより、SiO<sub>2</sub> 内に欠陥が出来たことが原因ではないかと考えられる。また、850℃と 800℃酸化では温度と膜厚の関係が逆転している。これは酸化時間が短いことによりわずかな違いで膜厚が変わることを示していると考えられる。次に、V=0 付近の抵抗値に面積をかけ RA( $\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ )に換算し、式⑬から見積もった膜厚の関係を示した。

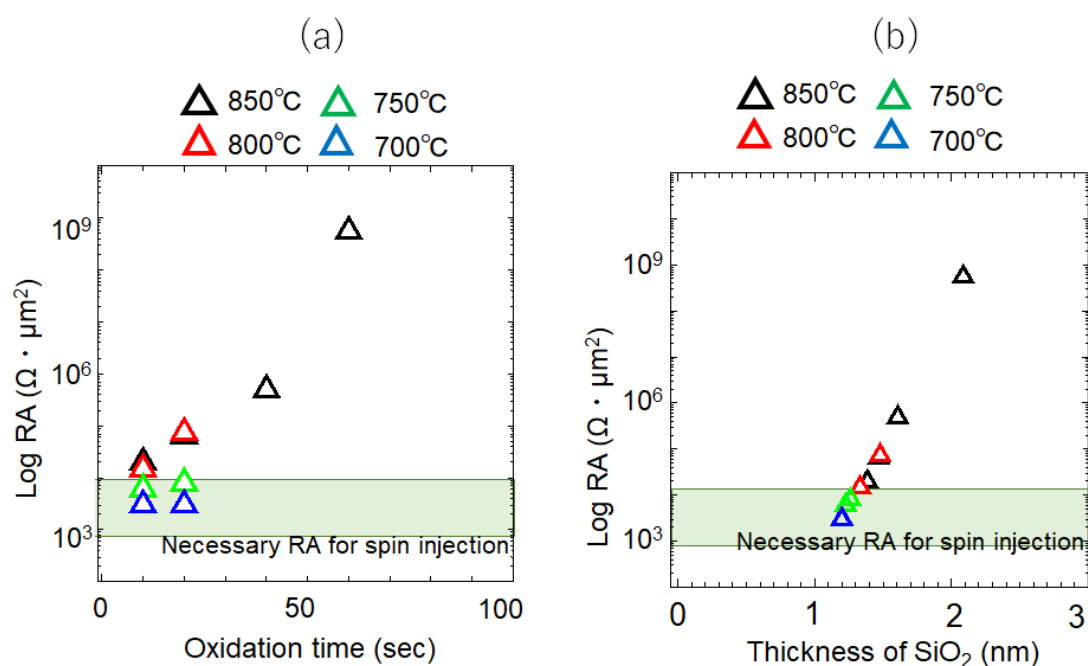


図 40.(a)酸化時間と RA の関係、(b)SiO<sub>2</sub> 膜厚と RA の関係



以上の結果より、温度 700℃で 10sec、20sec 酸化、温度 750℃で 10sec、20sec 酸化の条件が求めている SiO<sub>2</sub>であることがわかる。温度が高い条件で SiO<sub>2</sub>内の欠陥が少なく良質な SiO<sub>2</sub>が出来ると考えられたため、窒化の実験では 750℃を用いる。また、酸化時間のわずかなズレから膜厚が変化することから、10sec の酸化時間を使用した。よって、膜厚 1.22nm、バリアハイト 2.14eV の SiO<sub>2</sub>を作製する。

次に、酸化温度 750℃、酸化時間 10 秒の条件で作製した SiO<sub>2</sub>を XPS で評価する。Si 2p のピークを図 41(a)に示す。測定角度は  $\theta = 30\text{deg}$  である。フィッティングの結果、Si 基板由来の Si<sup>0</sup><sub>1/2</sub>のピーク 99.99eV、Si<sup>0</sup><sub>3/2</sub>のピーク 99.39eV となった。一方で、SiO<sub>2</sub>由来の Si<sup>4+</sup>のピーク 103.29eV となった。SiO<sub>2</sub>由来の Si<sup>4+</sup>から、Si 基板由来の Si<sup>0</sup><sub>3/2</sub>のピークの化学シフトは +3.9eV であった。これは SiO<sub>2</sub>の科化学シフト 4.3eV と整合していない。文献[24]また、測定角度を変え SiO<sub>2</sub>由来のシグナル強度と Si 由来のシグナル強度の比  $I_{\text{SiO}_2}/I_{\text{Si}}$  の角度  $\theta$  依存性を示し、フィッティングにより膜厚を求めた結果を図 41(b)に示す。結果、SiO<sub>2</sub>の膜厚は 0.35nm となった。SiO<sub>2</sub>層から放出された電子の SiO<sub>2</sub>層中での脱出長は  $\lambda_{\text{AA}} = 2.77 \text{ nm}$ 、Si 層から放出された電子の SiO<sub>2</sub>層中での脱出長は  $\lambda_{\text{BA}} = 3.0 \text{ nm}$  を用いた。[24]これは前述の I-V による膜厚と整合していない。

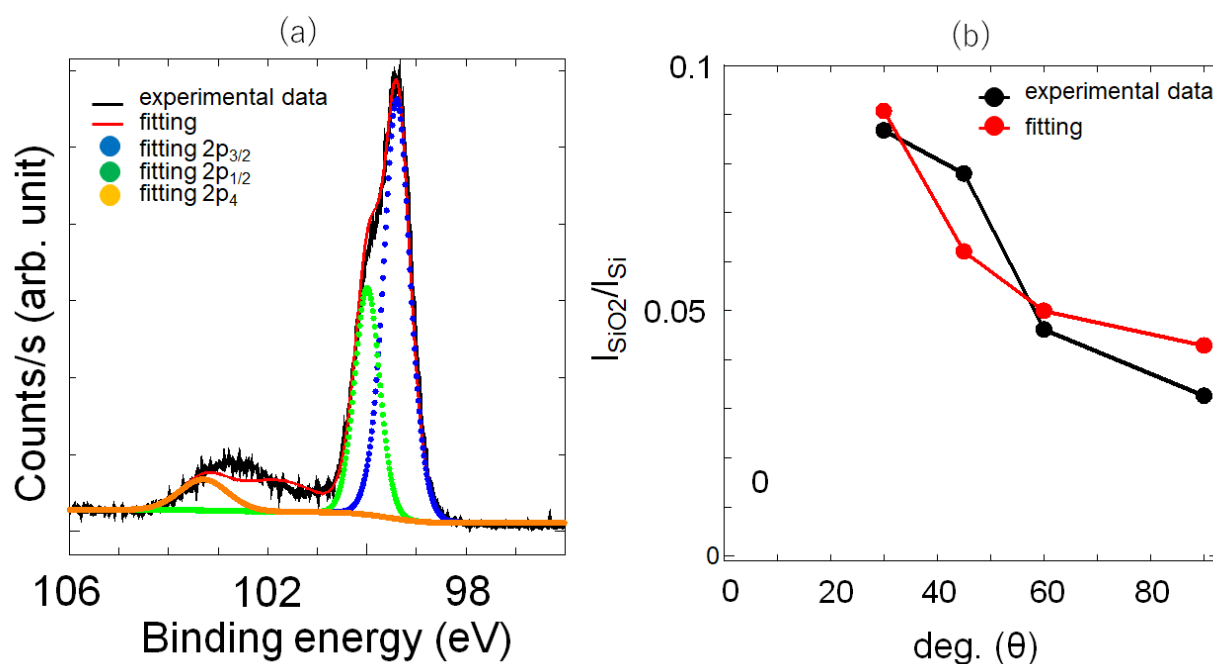


図 41. (a)SiO<sub>2</sub> における Si 2p 軌道の束縛エネルギー、(b)XPS による SiO<sub>2</sub> 膜厚の見積もり

以上をまとめると、化学シフトの値と XPS で見積もった膜厚と I-V 測定で見積もった膜厚が整合していない。これは、熱酸化時の温度が 750℃と低いことに加え、酸化時間 10sec であったことから低い温度で SiO<sub>2</sub>が形成されたため SiO<sub>2</sub>中に欠陥が生じていることが原因ではないかと考える。

### 5-2-3. SiNx/SiO<sub>2</sub>の作製と評価

リンドーブ  $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  の n<sup>+</sup>Si(001)基板を熱酸化にし、750℃,10sec で SiO<sub>2</sub>を Si 上に作製した。さらに、この基板を超高真空チャンバーに入れた。窒化の条件を以下に示す。

表 5.窒化条件

窒化温度	RF 電力	窒化時間	窒素圧力	窒化後アニール	イオントラップ	RF ガン反応管
500℃	30W	60min	$2.0 \times 10^{-2} \text{ (Pa)}$	なし	500V	石英

プラズマ窒化したサンプルを XPS で測定した結果を以下に示す。Si 2p のピークを図 42(a)、N 1s のピークを図 42(b)に示す。測定角度は  $\theta = 30 \text{deg}$  である。フィッティングの結果、図 42(a)からは Si 基板由来の Si<sup>0</sup><sub>1/2</sub> のピーク 99.94eV、Si<sup>0</sup><sub>3/2</sub> のピーク 99.34eV となった。一方で、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由来の Si<sup>4+</sup>のピーク 102.79eV となった。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由来の Si<sup>4+</sup>から、Si 基板由来の Si<sup>0</sup><sub>3/2</sub> のピークの化学シフトは +3.45eV であった。また、測定角度を変え、Si<sup>0</sup><sub>3/2</sub> の Binding energy を 99.40eV に固定した Si<sup>4+</sup>の Binding energy と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由来の Si<sup>4+</sup>から、Si 基板由来の Si<sup>0</sup><sub>3/2</sub> のピークの化学シフトをまとめた結果を表と図に示す。

表 6. XPS 測定による角度依存性の結果

測定角度	Si <sup>4+</sup>	Si <sup>0</sup> <sub>3/2</sub> から Si <sup>4+</sup> 化学シフト
30deg	102.85eV	3.45 eV
45deg	102.85 eV	3.45 eV
60deg	102.91 eV	3.5 eV
90deg	102.91 eV	3.5 eV

これらより、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の深さ方向による違い見られなかった。さらに、すべての角度による化学シフトも大きな変化はなく、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の Si2pにおける化学シフト 2.7 eV よりも、5 章で述べた SiO<sub>2</sub> の Si2pにおける化学シフト 3.9eV に近い結果となった。一方で、N 1s のピークは 397.94eV である。これは文献 [18]の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由来の N1s のピーク 397.4eV と整合している。SiO<sub>2</sub>に近い Binding energy を持っているが、窒素のピークを持っていることから窒化されていることがわかる。また、膜厚方向に深さ分析したが、深さ方向による違いは見られなかった。以上より、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> は形成されずに文献[25]に紹介されているように SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> が形成されたのではないかと推測する。

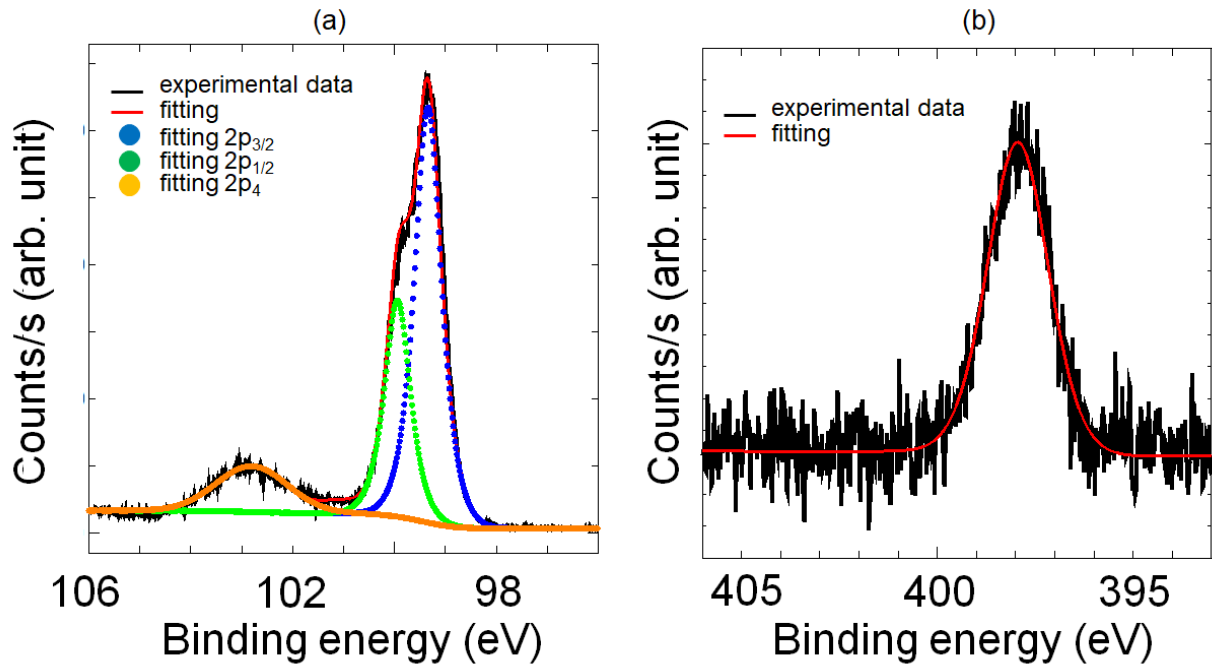


図 42.

- (a) SiNx/SiO<sub>2</sub> における Si 2p 軌道の束縛エネルギー、  
 (b) SiNx/SiO<sub>2</sub> における N1s 軌道の束縛エネルギー

次に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を 40min、RF power =300W で RF プラズマ窒化したことにより作製した Al(110nm)/Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si の構造で I-V 測定した。その実験結果を図 43(a)に示す。バリアハイトは参考文献[21]から 1.72eV を用い、上記の式でフィッティングした。結果、見積もられた膜厚は 1.02nm となった。これは、上記に XPS で見積もられた結果と整合している。一方で、伝導機構はオーミック特性に近い形となっている。これは、Fe が Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を突き抜け Si に到達するインターミキシングが起きている可能性があると考えられる。

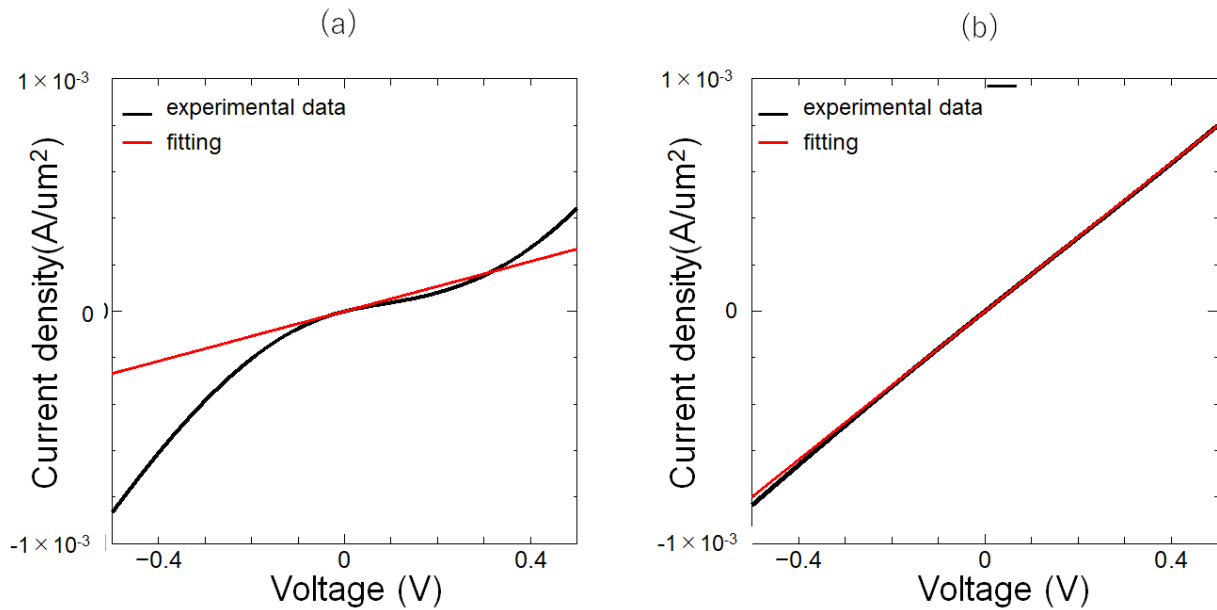


図 43. (a)Al/SiNx/SiO<sub>2</sub>/Si 構造の I-V 特性、  
(b) Al/Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)/SiNx/SiO<sub>2</sub>/Si 構造の I-V 特性

図 44 に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 由来のシグナル強度と Si 由来のシグナル強度の比  $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}/I_{\text{Si}}$  のと角度  $\theta$  依存性を示し、フィッティングにより膜厚を求めた。結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の膜厚は 0.29nm となった。SiNx 層から放出された電子の SiNx 層中での脱出長は  $\lambda_{\text{AA}} = 2.41 \text{ nm}$ 、Si 層から放出された電子の SiNx 層中での脱出長は  $\lambda_{\text{BA}} = 1.59 \text{ nm}$  を用いた。[20]これは後述する I-V による膜厚と整合していない。脱出長に用いた値が実際の材料の値と異なることが原因だと考えられる。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>の構造であるため、深さ方向の脱出長はSiO<sub>2</sub>に近い脱出長になっていると考えられる。

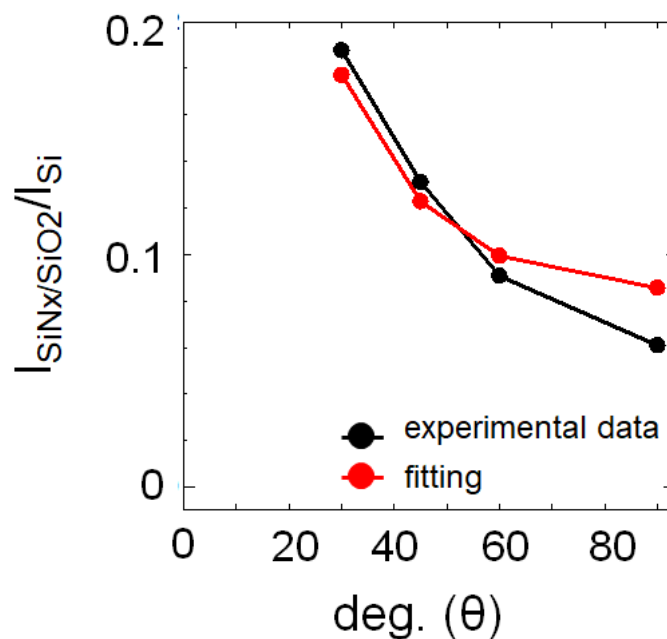


図 44. XPS による SiN/SiO<sub>2</sub> 膜厚の見積もり

### 5-3. まとめ

Si 表面のプラズマ窒化により SiN<sub>x</sub>が形成された。I-V 測定により、伝導特性を調査した結果、室温でメタルを蒸着したサンプルではインターミキシングが起きている可能性がある。一方で、冷却機構を用い、基板温度が低い状態でメタルを蒸着したサンプルは伝導特性が非線形の形になっており、インターミキシングの改善が見られた。以上から、上記の 2 つのサンプルをスピンの実験に用いる。

極薄 SiO<sub>2</sub> を作製し、プラズマ窒化することで SiN/SiO<sub>2</sub> の作製を試みたが、XPS の解析により層分離の改善が見られなかった。さらに、I-V 特性による評価でインターミキシングが確認され、今回作成したサンプルではスピンの実験に適していないと分かった。

## 第6章 三端子測定法

### 6-1.実験方法

第 4 章の手順で作製した Al(110nm)/Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si の構造で 3 端子測定により Hanle シグナルの測定を行った。測定では図 45 のような構造を用いた。電極は直径 d=16.7μm の円形を用いた。図のように、一方の電極に基板の表から裏側に一定の電流を流すことでスピン注入を行い、片方の電極を参考電極として用い、スピン蓄積電圧による電圧変化を測定した。この時、外部からかける磁場を面内方向で  $\theta=0^\circ$  とし、面直方向が  $\theta=90^\circ$  と定義した。得られたシグナルを下記の式でフィッティングすることでスピン分極率 P とスピン寿命  $\tau_{sf}$  を求めた。[26]

$$V_{(B)} = \Delta V \left[ \frac{1 + \sqrt{1 + (\gamma\tau_{sf}H)^2}}{2 + 2(\gamma\tau_{sf}H)^2} \sin^2\theta + \cos^2\theta \right] \quad (17)$$

$$\Delta V = Jr_N P^2$$

P はスピン分極率、 $r_N = \rho\lambda_{sf}$  はスピン抵抗、 $\rho$  は抵抗率、 $\lambda_{sf} = \sqrt{D\tau_{sf}}$  はスピン拡散長、 $\tau_{sf}$  はスピン寿命、D は拡散定数、J は電流密度、H は外部からの印加磁場、 $\gamma$  は磁気回転比を表している。

一方で、先行研究の紹介で述べた通りトンネルバリアと強磁性体の間にデッドレイヤーが形成される。3 端子測定により測定されるバックグラウンドシグナルは起源の 1 つはこのデッドレイヤーにおけるスピン分極率が外部磁場により減少することと文献[27]で主張されている。よって Hanle シグナルを検出するときにこのバックグラウンドシグナルと切り分けてフィッティングする必要がある。バックグラウンドシグナルの式は以下に示す。[26]

$$V = \eta_B V_0 \frac{(H\cos\theta + S)^2 + C^2}{(H\cos\theta + S)^2 + (H\sin\theta)^2 + B^2 + C^2} \quad (18)$$

$\eta_B$  はバックグラウンドシグナルの比、 $V_0$  はトンネルバリアによる電圧降下、H は外部からの印加磁場の大きさ、S、B、C はデッドレイヤー中の内部磁場を表す。上記の二つの式を足し合わせたシグナルが実験により得られた値である。そのため、フィッティングでは、実験結果からバックグラウンドシグナルを引き、Hanle シグナルをフィッティングすることでスピン分極率 P とスピン寿命  $\tau_{sf}$  を求める。

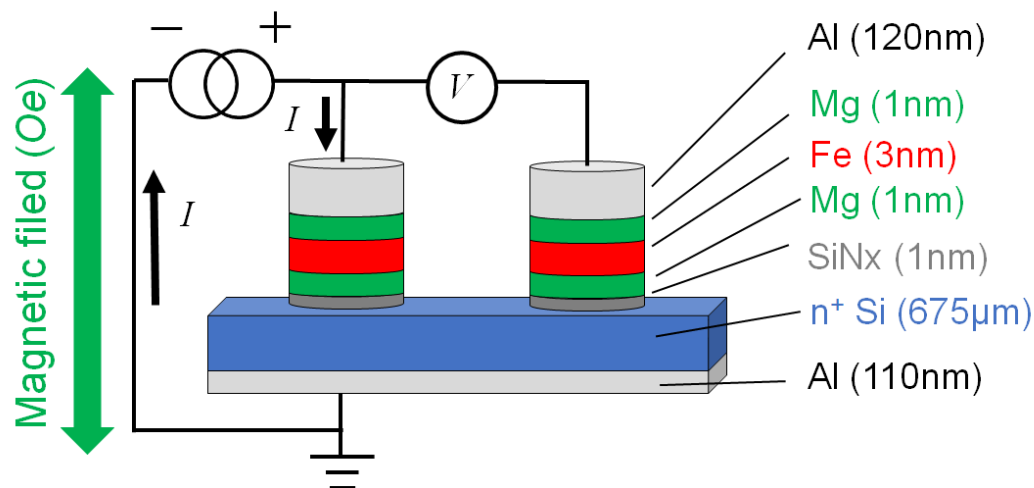


図 45.三端子測定の概略図

## 6-2.実験結果

### 6-2-1. Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si トンネル接合の三端子測定法による結果

窒化条件を以下に示す。

表 7.窒化条件

窒化 温度	RF 電力	窒化 時間	窒素 圧力	窒化後 アニール	イオン トラッパー	RF ガン 反応管
870℃	300W	40min	$2.0 \times 10^{-2}$ (Pa)	なし	300V	ボロン ナイトライド

4 章で紹介したように Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si トンネル接合を作製した。電流 20mA を電極に向けて一定に印加した。よって、これは電子が Si 基板から Fe に流れるので抽出される形になる。電極の面積は直径  $d=16.7 \mu\text{m}$  の円形。測定時の基板温度は 4K であった。結果を図 46 に示す。印加磁場が 0 (Oe)付近でシグナルが確認出来た。このシグナルの半値半幅が 24 (Oe) であることからスピン抽出に成功したと言える。これを、バックグラウンドシグナルと Hanle シグナルに分け、式⑰でフィッティングした結果を図に示す。これから、スピン分極率  $P=11\%$ 、スピン寿命  $\tau = 2.34\text{ns}$  となった。

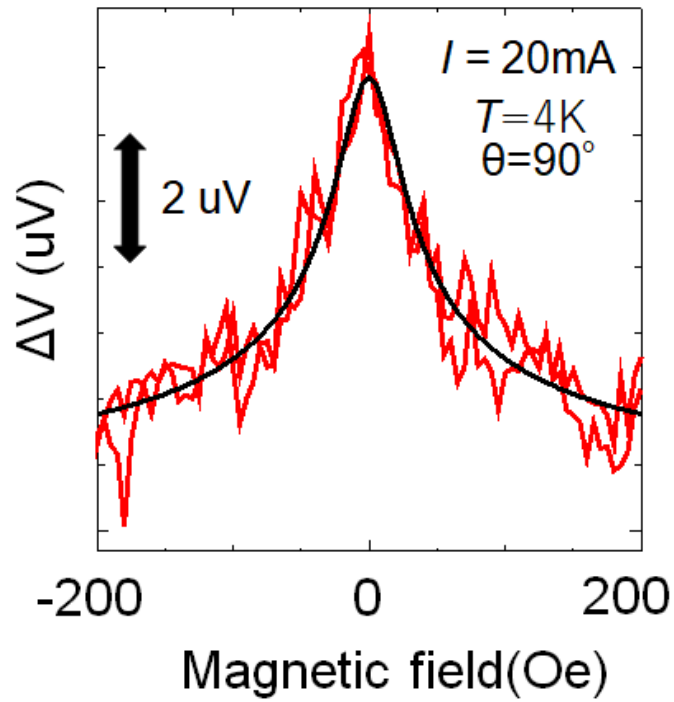


図 46. SiN デバイス Hanle シグナル(スピン抽出)

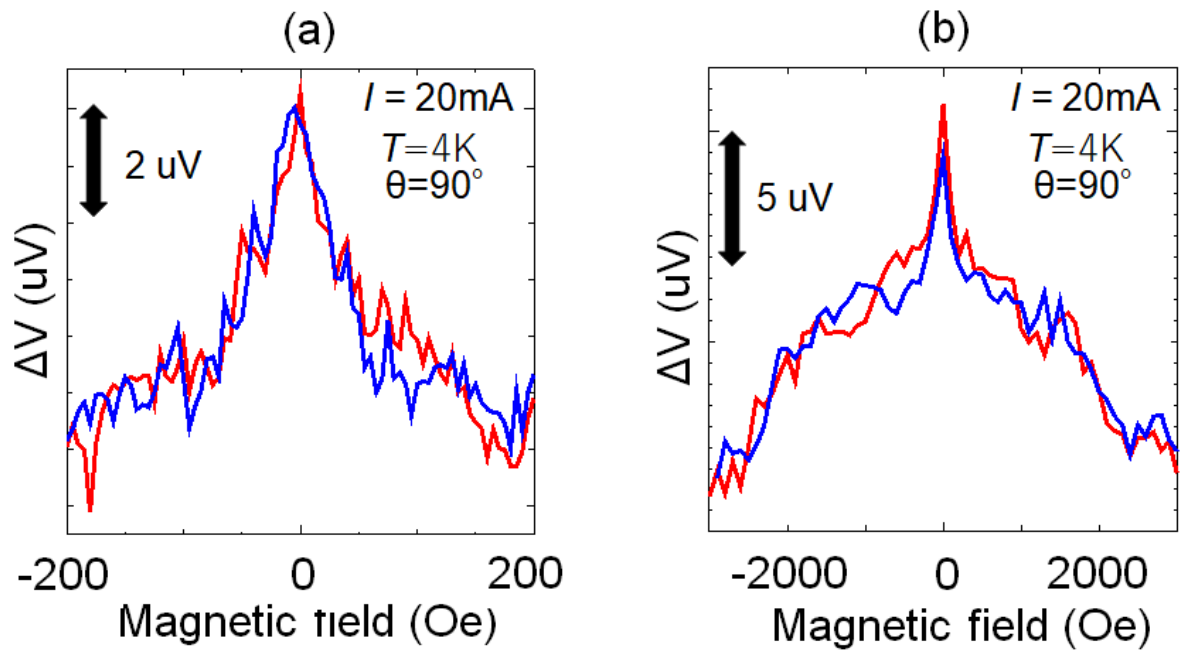


図 47. 電流 20mA 90deg (a) Hanle シグナル 200 (Oe)(スピン抽出)  
 (b)バックグラウンドシグナルと Hanle シグナル(スピン抽出)



また、このサンプルを用いて、測定温度 4K を変えずに印加電流を-20mA にした結果を図 48 に示す。この条件では強磁性体である Fe から非磁性体である Si へ電子が流れるスピン注入の形になる。図 48 に示すように Hanle シグナルが確認された。これをフィッティングした結果、半値半幅 29 (Oe)、スピン分極率 9.4%、スピン寿命 1.98ns であった。このシグナルは SiOxNy をトンネルバリアとして用いた先行研究、MgO をトンネルバリアとして用いた先行研究でも確認されなかった。

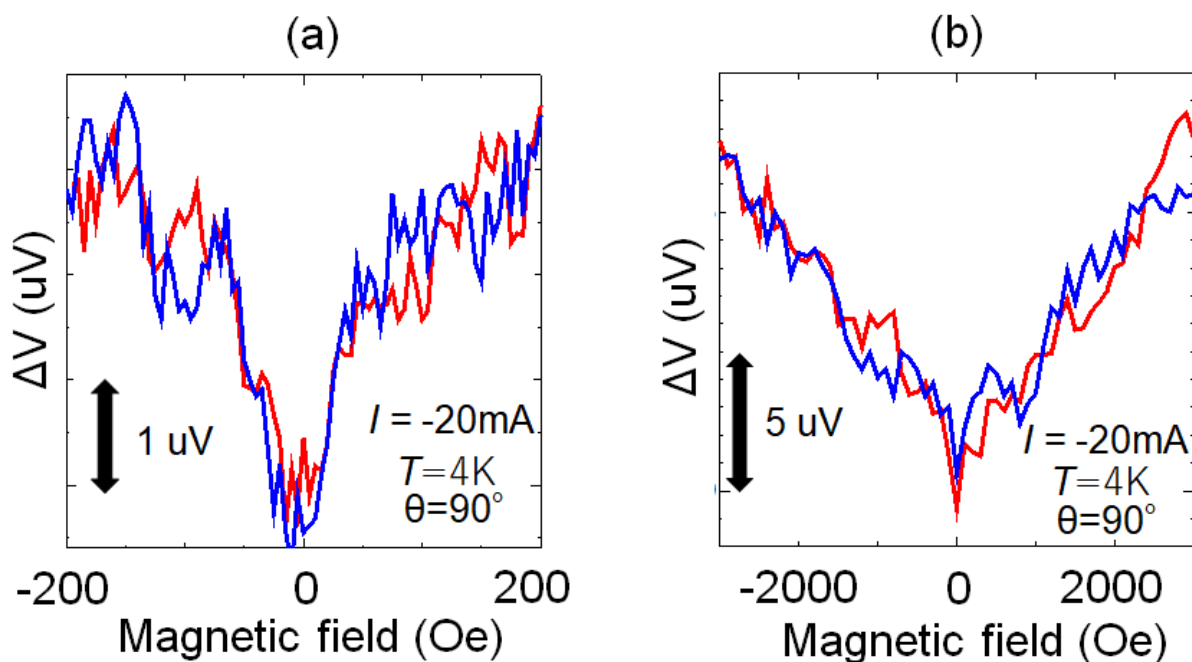


図 47.電流 -20mA 90deg (a) Hanle シグナル 200 (Oe)(スピン注入)  
(b)バックグラウンドシグナルと Hanle シグナル(スピン注入)

ここで、スピン注入とスピン抽出におけるバンド図を図に示す。[26]

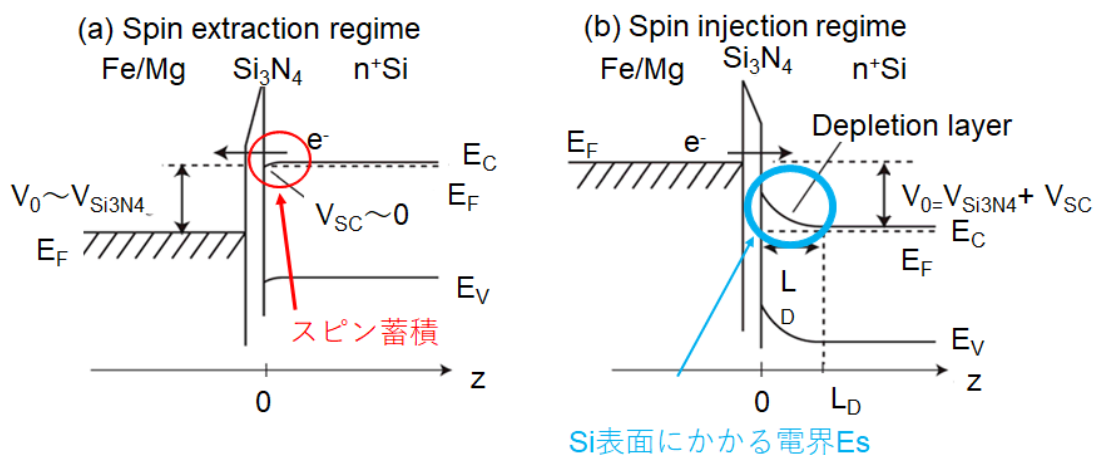


図 49.(a)Spin 抽出におけるバンド図、(b)スピン注入におけるバンド図

図 49(a)がスピン抽出におけるバンド図、図 49(b)がスピン注入におけるバンド図である。図中に記載されている  $E_C$  はコンダクションバンド、 $E_V$  はバレンスバンド、 $E_F$  はフェルミレベル、 $V_0$  印加電圧、 $V_{Si_3N_4}$  は  $Si_3N_4$  における電圧降下、 $V_{SC}$  は Si に電圧降下、 $L_D$  は Si にかかった電界によりコンダクションバンドが下に曲がるデプレッションレイヤーの距離を表している。

この図 49 を用いると、スピン抽出では Si 側からスピン電子が流れ、 $Si_3N_4$  と Si の界面でスピン電子が蓄積され、外部磁場により歳差運動を起こしスピン蓄積電圧の変化が検出される。

一方で、スピン注入側では Fe/Mg からスピン電子が流れる。Si と  $Si_3N_4$  界面には到達したスピン電子は Si にかかった電圧  $E_s$  により流される。よって、外部磁場により歳差運動を起こしても、界面では検出されないため、界面のスピン蓄積電圧の変化を測定する 3 端子測定法では Hanle シグナルが検出出来ないと、この文献[26]では主張されている。この Si にかかる電界  $E_s$  は次に式で定義される。

$$\epsilon_{Si} E_s = \epsilon_{SiN} V_{SiN} / t_{SiN} \quad (19)$$

$\epsilon_{Si}$  は Si の比誘電率、 $\epsilon_{SiN}$ 、 $t_{SiN}$  は  $Si_3N_4$  の膜厚、 $V_{SiN}$  は  $Si_3N_4$  にかかった電圧である。それぞれの値、 $\epsilon_{Si}=11.9$ 、 $\epsilon_{SiN}=6.9$ 、 $t_{SiN}=1.01\text{nm}$ 、 $V_{SiN}=346(\text{mV})$ を代入すると、 $E_s=1.9(\text{MV}/\text{cm})$ であった。また、スピン注入における Hanle シグナルの式である以下に示す。

$$V_{(B)} = \Delta V \operatorname{Re} \left[ \left( \sqrt{\left( \frac{\mu E_s \tau_{sf}}{2\lambda_{sf}} \right)^2 + 1 + i(\gamma \tau_{sf} H) - \frac{\mu E_s \tau_{sf}}{2\lambda_{sf}}} \right)^{-1} \right] \quad (20)$$

$$\Delta V = J r_N P^2$$

$P$  はスピン分極率、 $r_N = \rho \lambda_{sf}$  はスピン抵抗、 $\rho$  は抵抗率、 $\lambda_{sf} = \sqrt{D \tau_{sf}}$  はスピン拡散長、 $\tau_{sf}$  はスピン寿命、 $D$  は拡散定数、 $J$  は電流密度、 $H$  は外部からの印加磁場、 $\gamma$  は磁気回転比を表している。この式にそれぞれの値を代入した結果を図に示す。

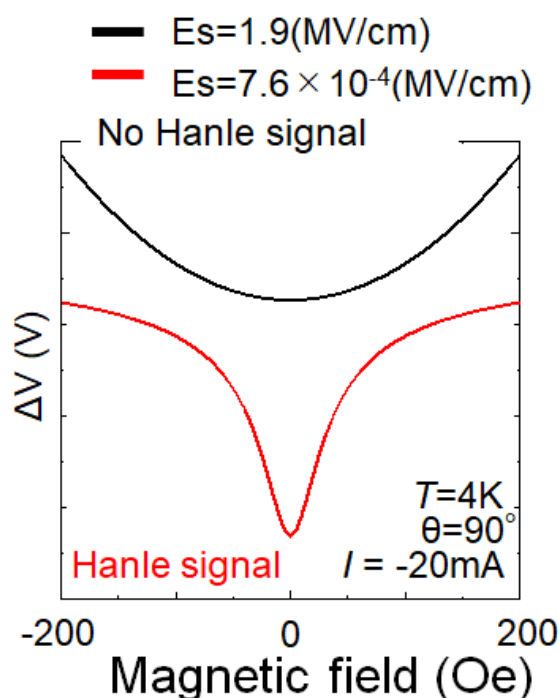


図 50.電界有りの Hanle シグナル計算結果

これより、 $E_s=1.9(\text{MV}/\text{cm})$ では Hanle シグナルは見られないことがわかる。これは電界  $E_s$  により、Hanle シグナルの大きさが小さくなることに加え、Hanle シグナルの半値半幅が広がったことにより、バックグラウンドシグナルとの切り分けが出来なくなったことが原因である。一方で、 $E_s=0.001(\text{MV}/\text{cm})$ を代入した結果を以下に示す。これより、Hanle シグナルが確認できた。よって、今回の条件で Hanle シグナルが見えた原因は、Si 側にかかる電界  $E_s$  が小さいが原因だとわかる。しかし、なぜ電界  $E_s$  が減少したのかは不明であるため、さらなる検証が必要である。

次に、印加磁場を  $\theta=0^\circ$ 、印加電流を  $\pm 20\text{mA}$ 、測定温度  $T=4\text{K}$  の条件で測定した。結果は図 51 のようになった。スピン注入抽出共に  $\pm 1100(\text{Oe})$  付近でシグナルが確認された。先行研究ではこのシグナルは確認されなかった。このシグナルは、 $\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Mg}(1\text{nm})$ をつけた際にインターミキシングが起き、デッドレイヤーが形成されたことによるヒステリシスが観測されたのではないかと考える。

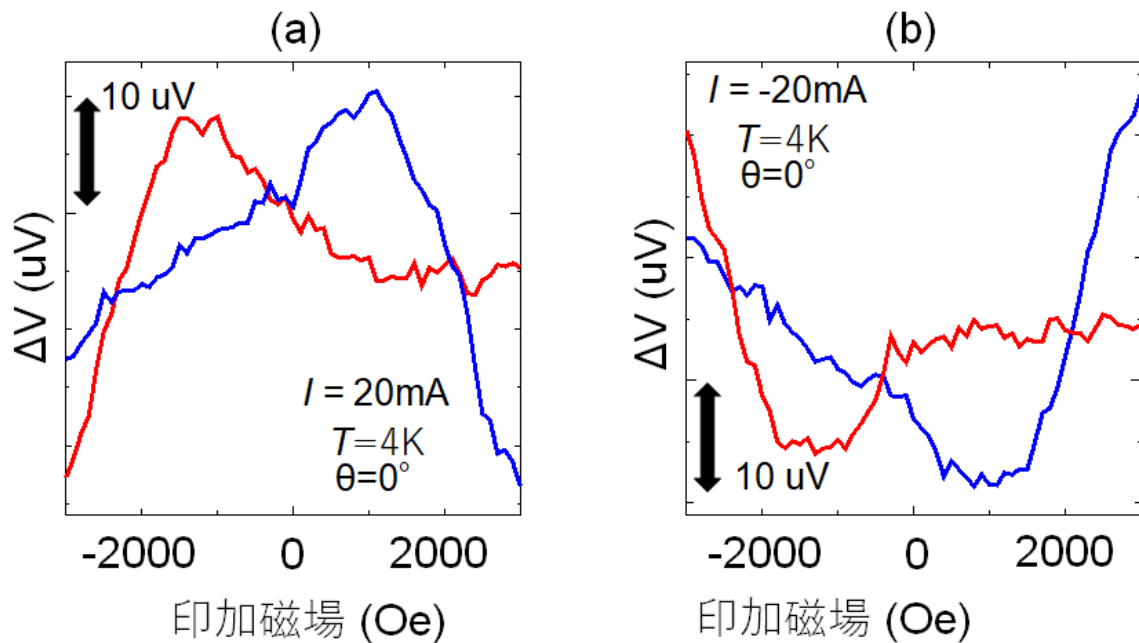


図 51. 0deg (a) 電流 -20mA バックグラウンドシグナル(スピン抽出)  
(b) 電流 20mA バックグラウンドシグナル(スピン注入)

次に同じ条件で窒化したデバイスのスピン分極率  $P$  と  $\tau$  の温度依存性を三端子測定法測定により求めた。測定温度は、4K、50K、100K、150K、225K、300K である。電流は 35mA を流し、スピン抽出をした。結果を図 52、53(a)(b)に示す。Hanle シグナルの変化から、温度が上がることで、シグナルの大きさ  $\Delta V$ 、シグナルの半値半幅が広がっていることがわかる。これらの結果からスピン分極率  $P$ 、スピン寿命  $\tau$ 、の結果をまとめたものを表と図に示す。4K おけるスピン分極率は 12.6%であったのに対し、300K では 4.62%に減少している。ただし、300K のバックグラウンドシグナルは測定途中にサンプルが電流により破壊されてしまい測定していない。スピン寿命は温度が上昇するにつれて減少することが確認できた。文献[28]によると、不純物濃度  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  にドーピングされた Si は、低温領域は不純物散乱、高温領域はフォノン領域による散乱だと主張されている。今回作製したサンプルは  $8 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  ドーピングの Si であるため、文献と同様の理由で散乱が起こっていると考えられる。

表 8. 温度依存によるスピン分極率とスピン寿命の変化

測定温度	スピン分極率(%)	スピン寿命(ns)
4K	12.6	2.35
50K	11.9	2.63
100K	11.3	1.71
150K	10.6	1.36
225K	7.5	1.63
300K	4.62	1.42

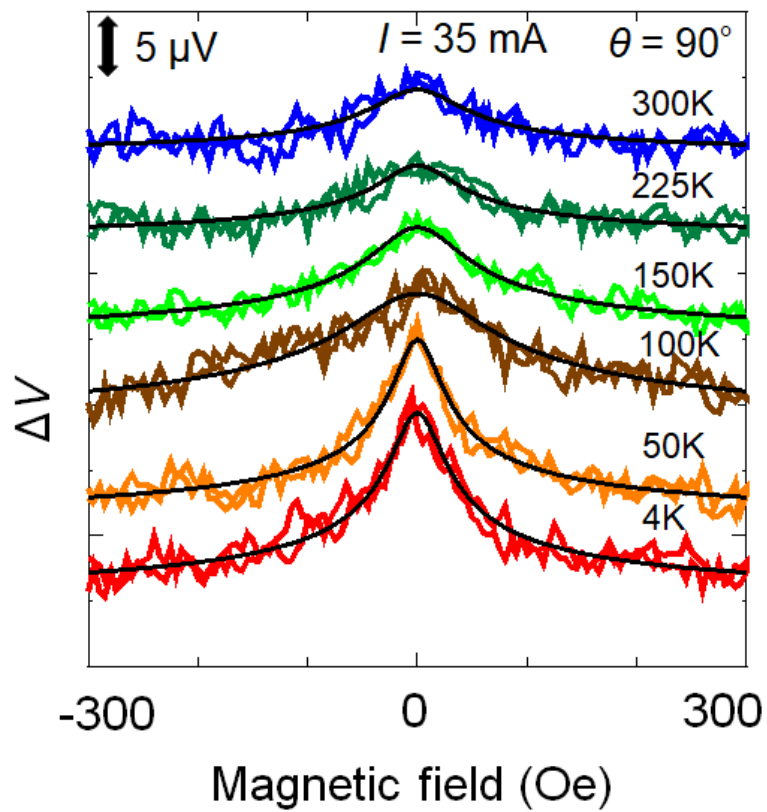


図 52. SiN デバイスによる温度依存性(電流 35mA、スピン抽出)

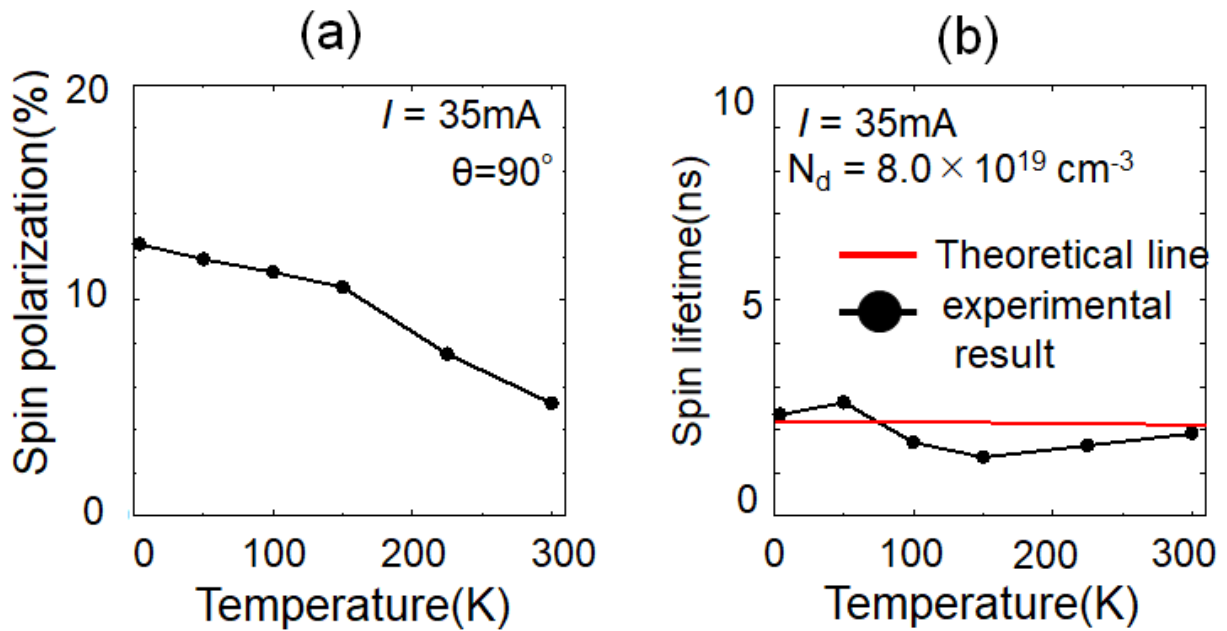


図 53.(a)スピン分極率と温度の関係(b)スピン寿命と温度の関係

## 6-2-2. 冷却機構を用いて作製した Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si トンネル接合の三端子測定法による結果

窒化の条件を以下に示す。

表 9.窒化条件

窒化温度	RF 電力	窒化時間	窒素圧力	窒化後アニール	イオントラップパー	RF ガン反応管
250℃	10W	20min	$2.0 \times 10^{-2}$ (Pa)	750℃、90min	500V	石英

電流 20mA のスピン抽出で測定した。また、電極の面積は直径  $d=16.7 \mu\text{m}$  の円形。測定時の基板温度は 4K であった。結果を図 54 に示す。

$\theta=90^\circ$  のおける  $\pm 200$  (Oe)の測定では Hanle シグナルを確認出来なかった。一方で、 $\pm 3000$  (Oe)の測定では  $\pm 1000$  (Oe)付近でシグナルらしきものが確認された。これは、本来見えるシグナルではないため磁性体のヒステリシスだと考える。さらに考察するために、同じ条件で角度依存性を測定した。

結果を図 55(a)(b)、56(a)(b)に示す。測定角度  $\theta = 0, 30, 45, 90\text{deg}$ 、印加磁場  $\pm 3000$  (Oe)を 100(Oe)の step で測定した。結果、M 字型のシグナルが観測され、スパイク型のヒステリシスと山なりのヒステリシス、2 つのピークが見られた。この山なりのヒステリシスの頂点の磁場と角度の関係を表にまとめる。

表 10.角度依存性のまとめ

測定角度	3000(Oe)から-3000(Oe)	-3000(Oe)から 3000(Oe)
0deg	-800 (Oe)	400(Oe)
30deg	-800(Oe)	500(Oe)
45deg	-1000(Oe)	800(Oe)
90deg	-300(Oe)	500(Oe)

角度により、山なりのヒステリシスがズレていることがわかった。また、面直でもヒステリシスが見える。Fe の場合、面直でヒステリシスを観測するためには約 12k( Oe)程度の磁場をかける必要がある。今回の測定では最大 3000( Oe)なので、山なりのヒステリシスは Fe 由来のものではなく、Fe を蒸着する際にインターミキシングにより形成された磁性を持つデッドレイヤーではないかと考える。

一方で、スパイク型のヒステリシスは面直で確認できなかった。さらに、面内で観測したヒステリシスから保磁力は 15 (Oe)とわかる。よって、これは Fe 由来のヒステリシスだと考える。

以上をまとめると、今回の条件で作製したサンプルでは Fe 層とデッドレイヤー層に別れ、それぞれが磁性を持っていると考えられる。

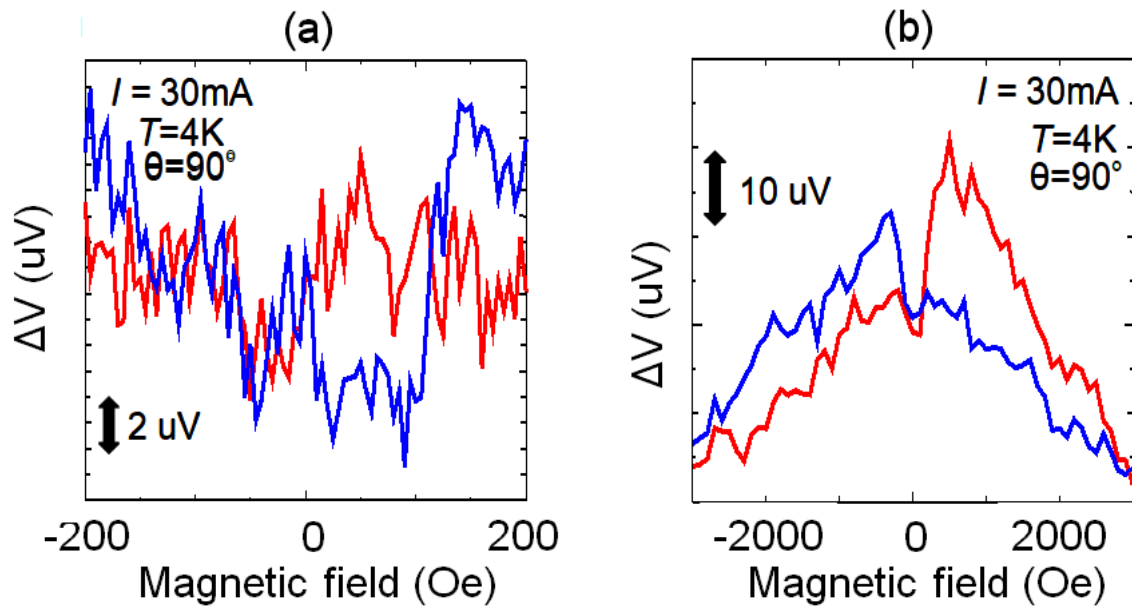


図 54. 冷却機構 Fe/Mg/SiNx/Si デバイス 電流 30mA(スピン抽出) 90deg  
(a) Hanle シグナル、(b)バックグラウンドシグナル

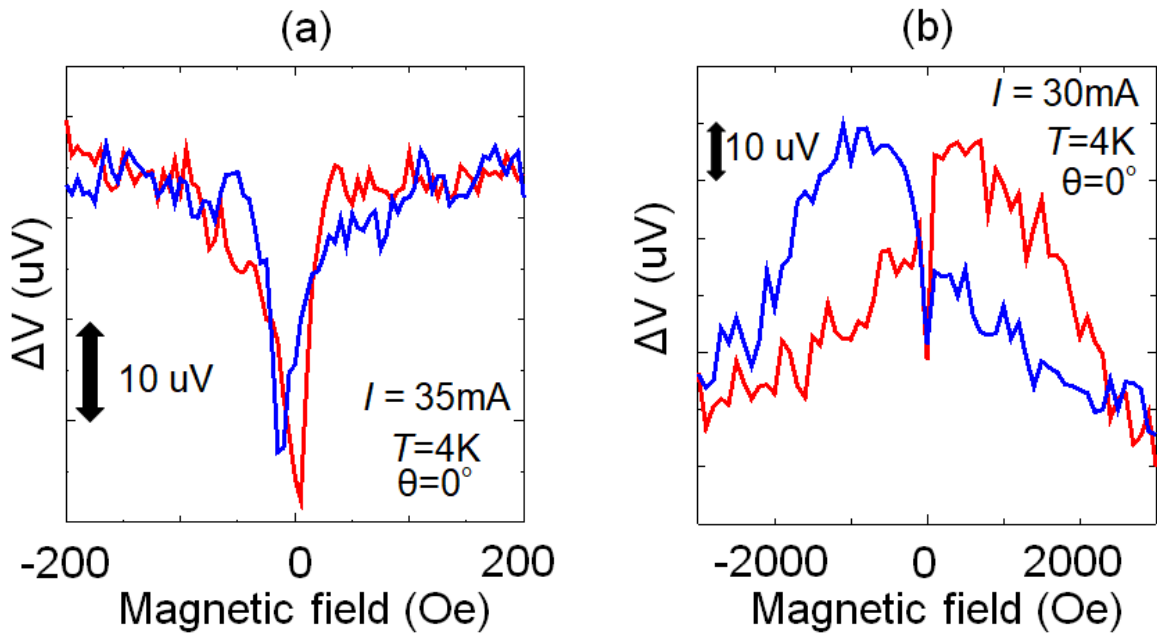


図 55. 冷却機構 Fe/Mg/SiNx/Si デバイス 電流 30mA(スピン抽出) 0deg  
(a)  $\pm 200$  (Oe) 範囲のシグナル、(b)  $\pm 3000$  (Oe) 範囲のバックグラウンドシグナル

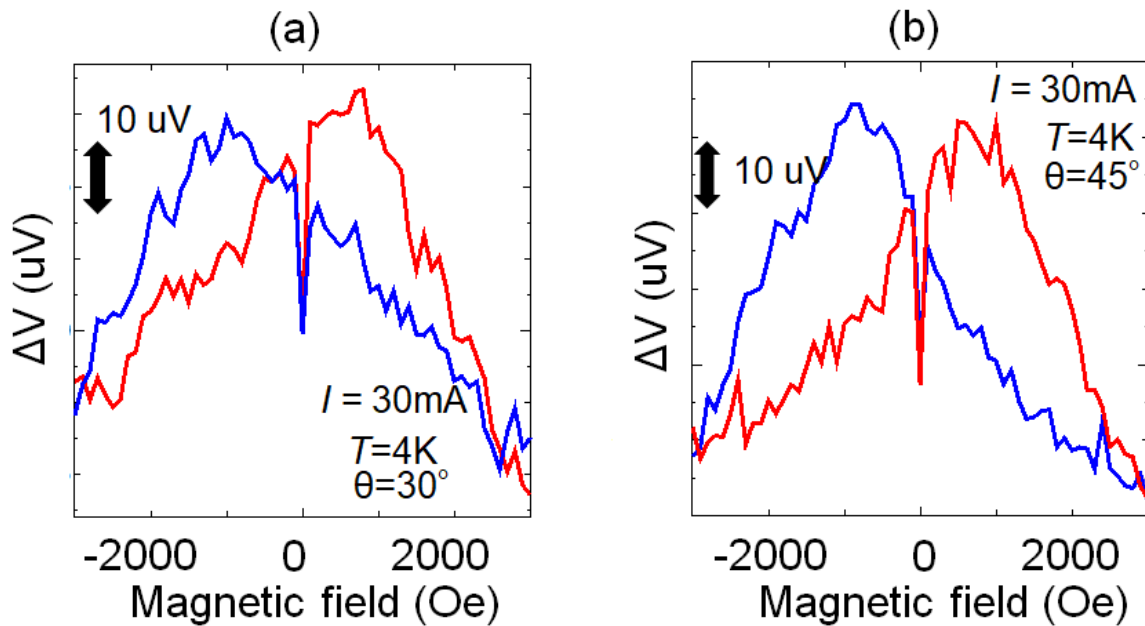


図 55. 冷却機構 Fe/Mg/SiNx/Si デバイス 電流 30mA(スピン抽出)

(a)30deg ±3000(Oe)範囲のバックグラウンドシグナル

(b)45deg ±3000(Oe)範囲のバックグラウンドシグナル

### 6-3. まとめ

本章では、Al/Mg(1nm)/Fe(3nm)/(Mg(1nm)/SiNx/Si を作製し、三端子測定法を用いてスピン注入の評価を行った。冷却機構を用い、基板温度が低い状態で、Fe(3nm)/Mg(1nm)を蒸着したサンプルは Hanle シグナルが見られず、デッドレイヤーによるヒステリシスが確認された。一方で、SiNxを作製したデバイスはスピン注入が確認出来た。しかし、先行研究である SiON と比較すると、スピン分極率、スピン寿命共に低い結果となった。これは、Fe を蒸着する際に生じるデッドレイヤーが原因だと考える。



## 第7章 考察 SiON デバイスとの比較

本研究で作製した Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si トンネル接合デバイスと、先行研究の Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si トンネル接合デバイスを比較する。先行研究のデバイス作製方法は4章と同じである。また、酸窒化の条件は以下の通りである。[\[15\]](#) [\[16\]](#)

表 11.酸窒化条件

窒化温度	RF 電力	窒化時間	窒素圧力	窒化後アニール	イオントラップパー	RF ガン反応管
500℃	300W	120min	$2.0 \times 10^{-2}$ (Pa)	なし	300V	石英

この SiOxNy のトンネル膜を作製する際に N<sub>2</sub> ガスを用いた。RF ガンに石英で出来た反応管を用いることで酸素原子が供給され、酸窒化された。このデバイスを5章、6章と同様の手順で I-V 測定、3 端子測定測定した結果を Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si トンネル接合デバイスと比較することで、Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si トンネル接合デバイスについて考察する。

### 7-1. I-V 特性による比較

Al/SiNx/Si 構造、Al/SiOxNy/Si 構造デバイスを作製した。この構造により、Mg/Fe/Mg を挟んでいないためそれぞれのトンネル膜の性質のみを評価出来る。このデバイスの I-V 測定の結果を図 57 に示す。

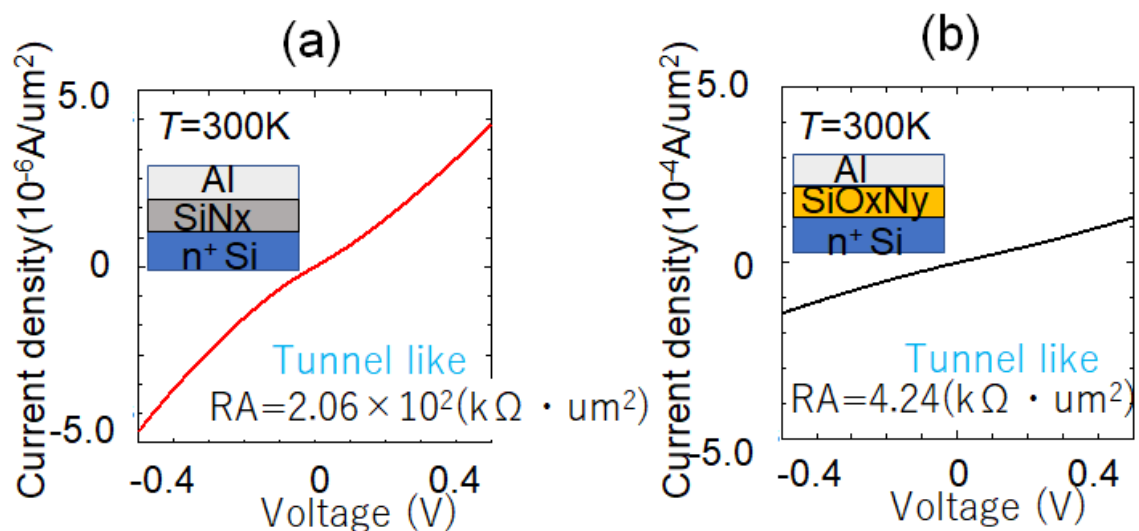


図 57.(a) Al/SiNx/Si 構造の I-V 特性、(b) Al/SiOxNy/Si 構造の I-V 特性

図 57(a)(b)より、どちらのトンネルバリアもトンネル特性を持っていることがわかる。一方で、Al/SiNx/Si 構造デバイスの抵抗値が Al/SiOxNy/Si に比べ高くなっている。ここから SiN の膜厚が SiOxNy の膜厚に比べて厚くなっているとわかる。酸窒化レートか窒化レートによる違い、RF ガンの劣化によるものと時間が得られるが切り分けは出来ていない。以上をまとめると抵抗値に違いはあるが特性に大きな違いはないと考えられる。

これらのトンネル膜と同じ条件で窒化、酸窒化したものに Al(100nm)Mg(1nm)/Fe(3nm)/Mg(1nm)を蒸着したものを作製し、室温で I-V 測定した。それぞれを比較した結果を図 58 に示す。

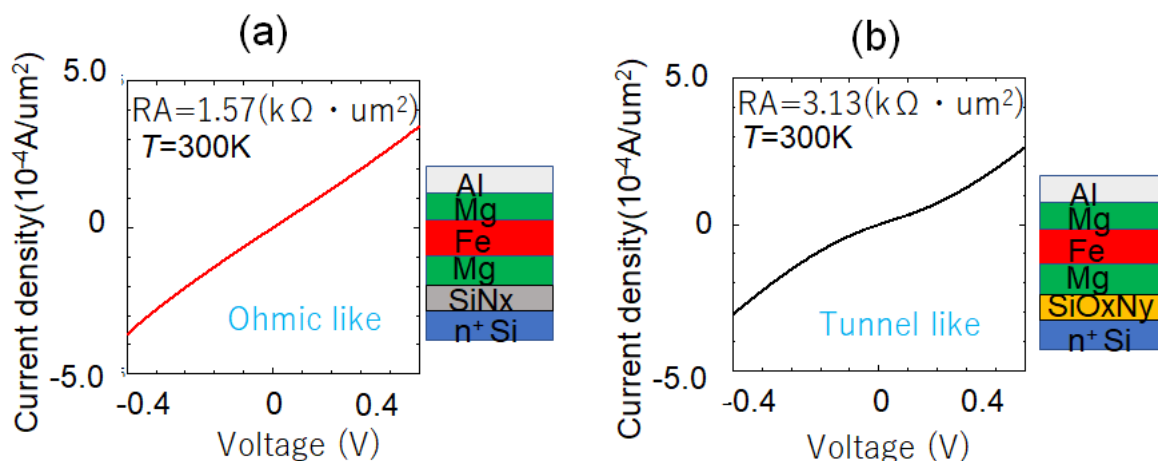


図 58. (a) Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si 構造の I-V 特性、(b) Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si 構造の I-V 特性

図 58(a)より SiNx のトンネルバリアではオーミック特性になり、図 58(b)より SiOxNy のトンネルバリアではトンネル特性になっている。この結果より、SiNx トンネルバリアでは Mg/Fe/Mg を蒸着することでインターミキシングが起きている可能性があることがわかる。一方で、SiOxNy トンネルバリアではインターミキシングを Mg が防ぎ、SiOxNy が保たれていると考えられる。

これらの同様の条件のデバイスを低温下で測定した I-V 特性の結果を図 59 に示す。

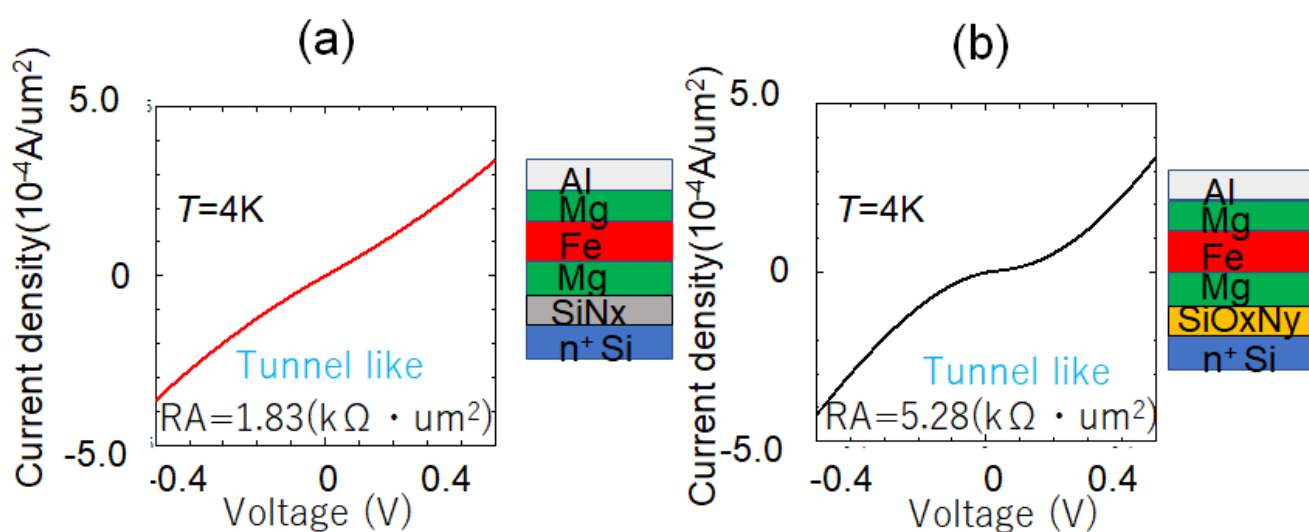


図 59. (a) Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si 構造の低温 I-V 特性、(b) Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si 構造の低温 I-V 特性

図 59(a)(b)ともに低温で I-V 特性することでトンネル特性が強くなっていることがわかる。これは、低温の I-V 測定ではホッピング伝導の影響が低温下により弱くなり、ダイレクトトンネリングの影響が強く出ていることが原因だと考える。よって、SiNx トンネルバリアはインターミキシングが起きているが完全にトンネルバリアが破壊されたわけではなく、薄くなり残っていると考えられる。

## 7-2. 三端子測定結果の比較

次に上記と同様の条件で作製した Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si デバイスと 6 章、7-1 で先行研究との比較用いた Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si デバイスの三端子測定の結果を比較する。

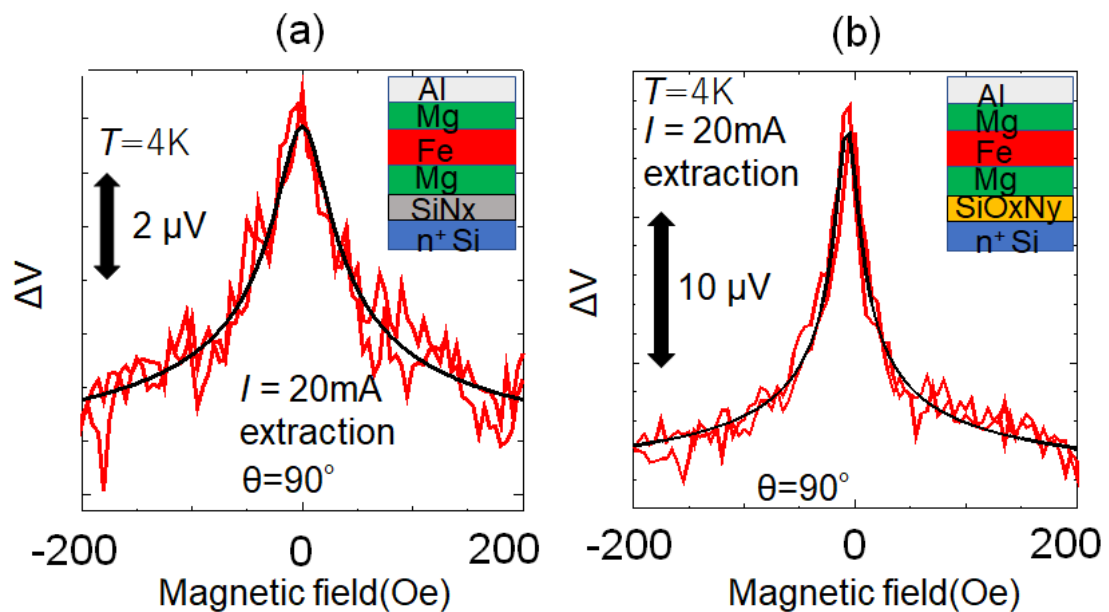


図 60. (a) Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si 構造の Hanle シグナル

(b) Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si 構造の Hanle シグナル

図 60(a)(b)より見積もったスピン分極率、スピン寿命は以下の表の通りである。SiNx デバイスに関しては 6 章の結果と同じである。

表 12. 三端子測定結果

	スピン分極率(%)	スピン寿命(ns)
SiNx デバイス	11%	2,34ns
SiOxNy デバイス	16%	5.6ns

これらより、先行研究である SiOxNy デバイスよりも SiNx デバイスの方がスピン分極率、スピン寿命共に下回っていることがわかる。次に Hanle シグナルの大きさを示す  $\Delta V = Jr_N P^2$  のバイアス電流の依存性を図 61 に示す。

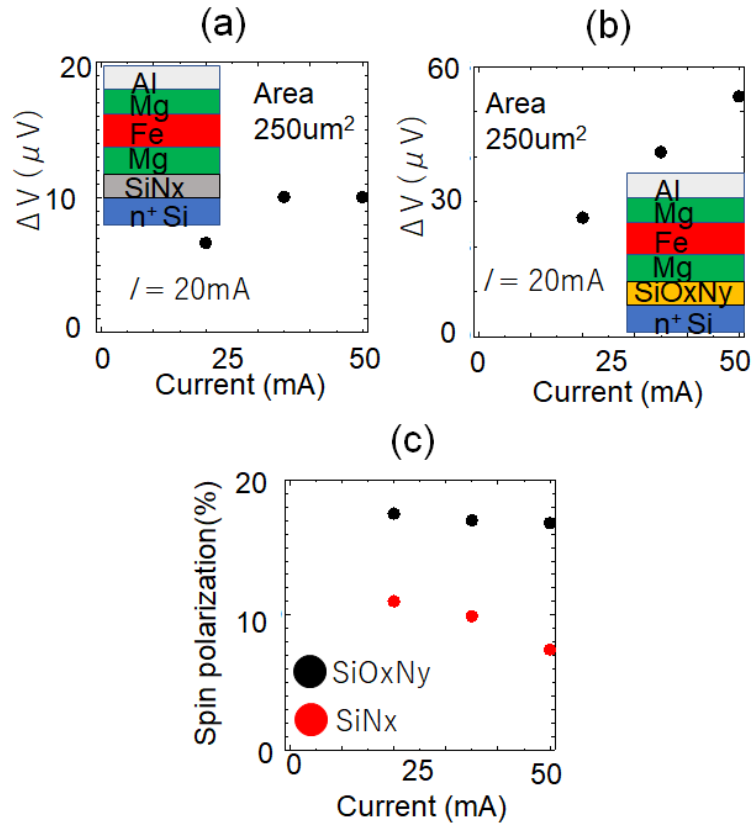


図 61.

- (a) Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si 構造の Hanle シグナルのバイアス依存性
- (b) Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si 構造の Hanle シグナルのバイアス依存性
- (c) SiNx、SiOxNy デバイスにおけるスピン分極率のバイアス依存性

図 61(a)(b)から SiNx デバイスはバイアス電流を上げるごとに  $\Delta V$  が下がっている。一方で SiOxNy デバイスはバイアス電流に対して線形な形となっている。これはバイアス電流に対してスピン分極率が一定であるためであると考えられる。(図 61(c))一方で、SiNx デバイスはバイアス電流を上げるごとにスピン分極率が下がっているため  $\Delta V$  とバイアス電流が線形な関係になっていない。これは、SiNx では電流を上げるごとにトンネル膜が劣化していることが原因と考えている。

次に SiNx デバイスと SiOxNy デバイスから得られるスピン分極率とスピン寿命の温度依存性を比較する。結果を図 62 に示す。図 62(a)よりスピン分極率は温度が上昇するにつれて低下していることがわかり、SiNx、SiOxNy 共に違いが見られなかった。一方で、スピン寿命は SiNx がドーパ量  $8.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と仮定した理論値と整合している。SiOxNy は  $4.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と仮定した値になった。以上より、スピン寿命を除いて SiNx と SiOxNy に違いは見られなかった。さらに、SiNx はドーパ量  $8.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と仮定した理論値と近い値を示しており、実験値と理論値が整合した。

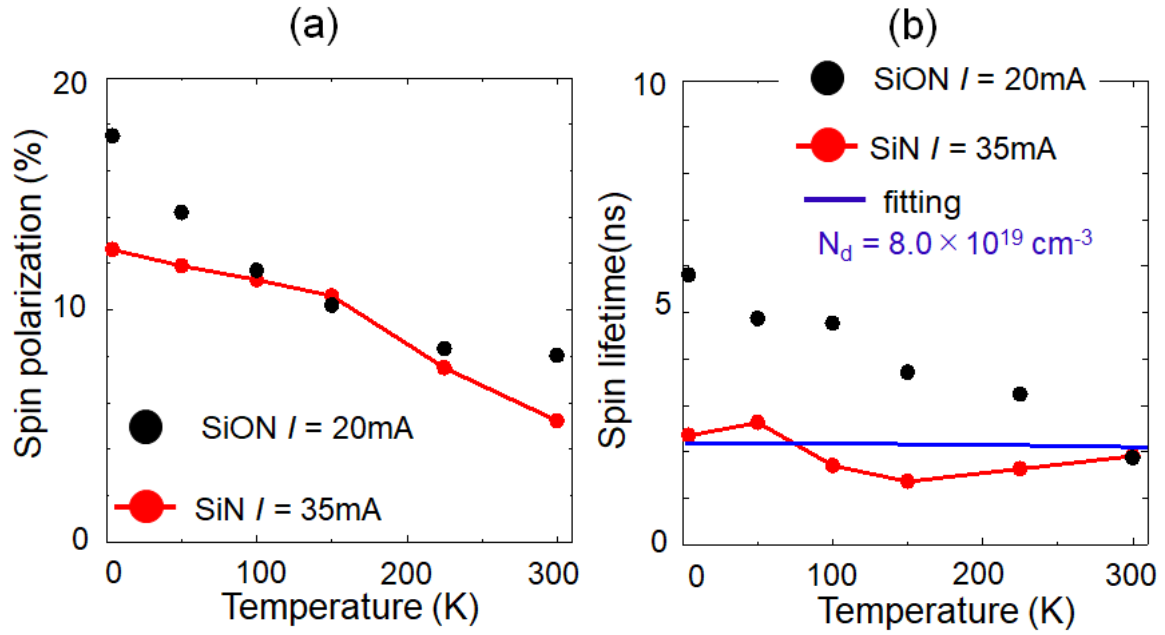


図 62.

(a) SiNx、SiOxNy デバイスによるスピン分極率の温度依存性

(b) SiNx、SiOxNy デバイスによるスピン寿命の温度依存性

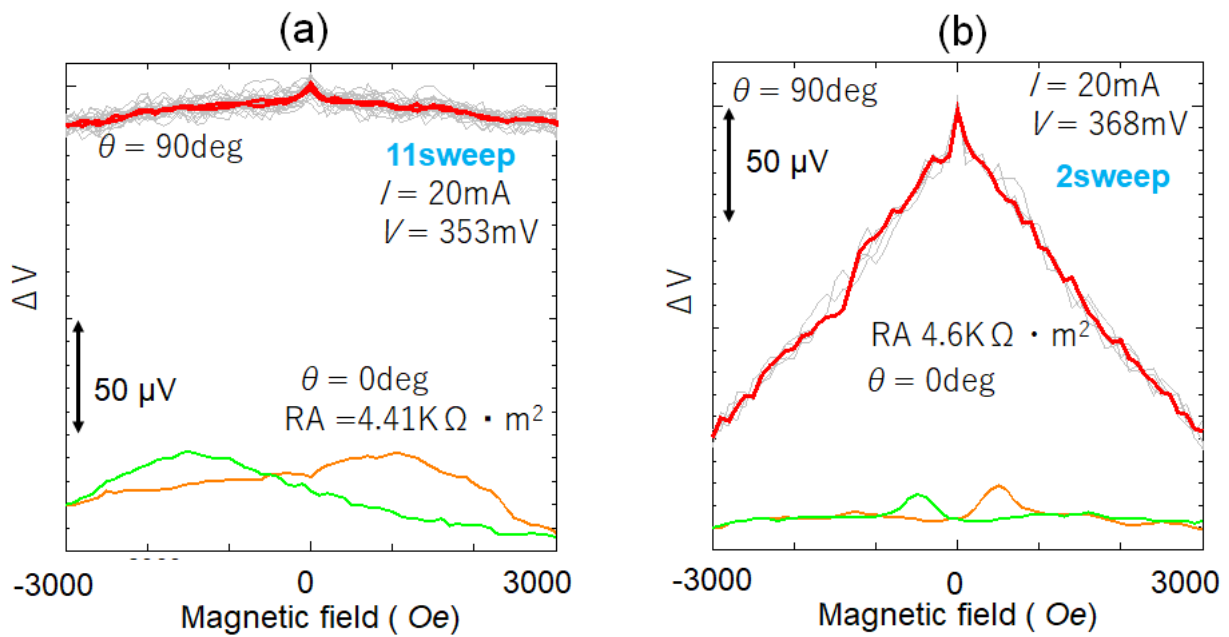


図 63.

(a) Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si 構造の Hanle シグナル

(b) Al/Mg/Fe/Mg/SiOxNy/Si 構造の Hanle シグナル

次に SiNx、SiOxNy デバイスのバックグラウンドシグナルを比較する。

図 63(a)より、SiNx デバイスのバックグラウンドシグナルが小さいことがわかる。これは半値幅が広いが、バックグラウンドシグナルが無いことを示している。半値幅の広さは装置の性能上、これ以上調べられなかった。バ

ックグラウンドシグナルが無い場合、デッドレイヤーが存在しないか、SiNx のトンネルバリアとしての抵抗が低い可能性がある。I-V 測定の結果より、インターミキシングが起き SiNx を Fe が破壊している可能性がある。SiNx の抵抗が低いことが原因である可能性がある。次に SiNx の面内測定でヒステリシスを観測した。磁化反転が起きている磁場が  $\pm 1000$  (Oe) 付近であるため、これは Fe 由来のものではないと考えられる。よって、Fe 化合物の磁性を持った層が形成されたと考えられる。一方で SiOxNy デバイスではバックグラウンドが観測されたが、面内測定でシグナル、ヒステリシス共に観測されなかった。よって、デッドレイヤー、Fe 化合物が形成されていないと考えられる。以上をまとめると、SiOxNy デバイスはデッドレイヤーは存在せずインターミキシングが起きていないと考えられる。一方で、SiNx デバイスは SiNx の抵抗が低くトンネルバリアが破壊され、面内測定から強磁性を持つ Fe 化合物が形成されていると考えられる。

### 7-3. まとめと考察

以上をまとめると SiNx デバイスでは I-V 測定により Al/SiNx/Si デバイスと Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si 構造の比較から、Mg/Fe/Mg を蒸着したことからインターミキシングが起き、トンネルバリアを破壊されている可能性がある。一方で低温 I-V 測定と室温 I-V 測定を比較するとトンネル特性が残っていると分かった。SiOxNy デバイスとのバックグラウンドシグナルの比較から SiNx の抵抗が低く、Fe 化合物が形成されていると考えられる。

以上を含めて考察すると、図 64 に示すように Fe の熱により、インターミキシングが起き Fe 化合物が作製された結果、SiNx の膜厚が約 0.5nm 薄くなっていると考ええる。第五章で紹介した式⑩を用いて、電氣的に膜厚を見積もった結果、Al/SiNx/Si では膜厚 1.51nm、Al/Mg/Fe/Mg/SiNx/Si では膜厚 1.01nm となった。これらより、約 0.5nm 程の Fe 化合物の強磁性体が作製されたと考える。図 64(b)に示すように Fe 化合物を介してスピン抽出を行った結果、先行研究である SiOxNy と比較し、スピン分極率、スピン寿命が減少したのではないかと考える。また、もう一つの考えは図 64(c)のように Fe により、SiNx が破壊され、その結果 SiNx に欠陥が生じ、界面準位があがりスピン電子が界面でトラップした結果、スピン分極率、スピン寿命が減少したのではないかと考える。

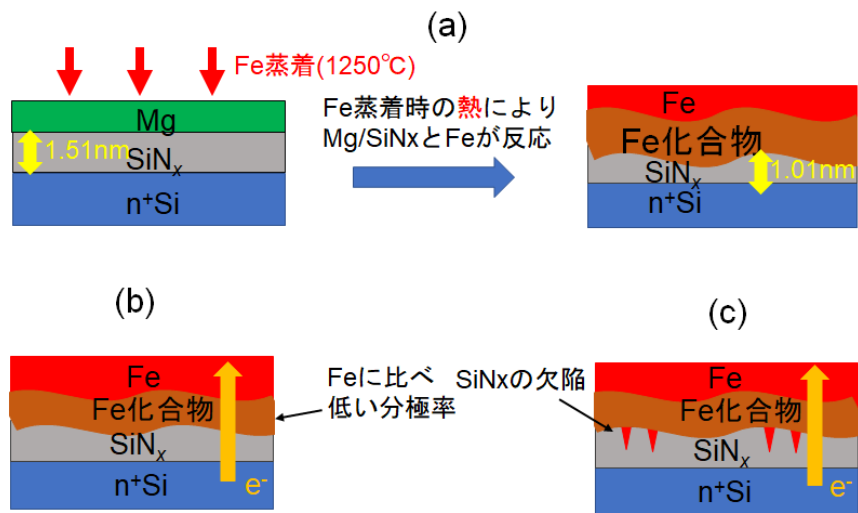


図 64.

(a)Fe 蒸着時にインターミキシングが起きる SiNx の予想図

(b)スピン抽出予想図①

(c)スピン抽出予想図①

## 第8章 まとめ

本研究では  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  トンネルバリア中に含まれる酸素原子と窒素原子の比( $x:y$ )を制御することでスピンの分極率の向上を目指した。また、トンネル作製技術の確立を目指し、インターミキシングを防ぐため基板温度が極低温状態で強磁性体の成膜、Si 上に  $\text{SiO}_2$  を作製し、窒化することで  $\text{SiN}/\text{SiO}_2$  構造を作製し  $\text{SiN}$  に比べ低い界面準位の状態によるスピン注入効率の向上を目指した。

### 8-1. トンネルバリアの評価まとめ

$\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Mg}(1\text{nm})/\text{SiN}_x/\text{Si}$  構造、冷却機構を用い、低温で  $\text{Fe}/\text{Mg}$  を蒸着した  $\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Mg}(1\text{nm})/\text{SiN}_x/\text{Si}$  構造、極薄  $\text{SiO}_2$  をプラズマ窒化した  $\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Mg}(1\text{nm})/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$  構造のデバイスを XPS、I-V 測定によりトンネルバリアを評価し、三端子測定法により Si 中のスピン分極率、スピン寿命を評価した。I-V 測定の結果、室温でメタルを蒸着したサンプルではインターミキシングが起きている可能性がある。一方で、冷却機構を用い、基板温度が低い状態でメタルを蒸着したサンプルは伝導特性が非線形の形になっており、インターミキシングの改善が見られた。極薄  $\text{SiO}_2$  を作製し、プラズマ窒化することで  $\text{SiN}/\text{SiO}_2$  の作製を試みたが、XPS の解析により層分離が見られなかった。さらに、I-V 特性による評価でインターミキシングが確認され、今回作成したサンプルではスピン注入の実験に適していないと分かった。

### 8-2. 三端子測定結果まとめ

$\text{Fe}(3\text{nm})/(\text{Mg}(1\text{nm})/\text{SiN}_x/\text{Si})$  構造のスピン注入の評価を行った結果、冷却機構を用い、基板温度が低い状態で、 $\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Mg}(1\text{nm})$  を蒸着したサンプルは Hanle シグナルが見られず、デッドレイヤーによるヒステリシスが確認された。一方で、 $\text{SiN}_x$  を作製したデバイスはスピン注入が確認出来た。さらに、先行研究である  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  デバイスの I-V 特性、スピン分極率、スピン寿命を比較した結果、 $\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Mg}(1\text{nm})/\text{SiN}_x/\text{Si}$  構造でインターミキシングが起きた結果、Fe 化合物が作製され、 $\text{SiN}_x$  の膜厚が約 0.5nm 程度薄くなっていると考えられる。これにより、Fe 化合物を介してスピン抽出を行った結果、先行研究である  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  と比較し、スピン分極率、スピン寿命が減少したのではないかと考える。

### 8-3. 今後の方針

以上の結果を踏まえ、より大きなスピン分極率を得るためにはインターミキシングを防ぐことが重要である。そのためには、トンネルバリアに含まれる窒素原子比と酸素原子比の最適化、低温状態でのメタル蒸着、窒化後に  $\text{SiN}_x$  の密度をあげるため高温で窒化膜をアニール、強磁性体の蒸着レートを小さくするなどの工夫が必要である。本研究では、上記の全てを考察することは出来なかった。また、インターミキシングの原因も特定出来ていない。そのため、さらに窒化条件、メタル蒸着時の条件を追求することが必要であると考えられる。



## 参考文献

- [1] M.N.Baibich et al., “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472, (1988).
  - [2] M.Julliere, “TUNNELING BETWEEN FERROMAGNETIC FILMS,” *Phys.Lett.* 54A, 225, (1975).
  - [3] [http://semicon.jeita.or.jp/STRJ/ITRS/2013/ITRS2013\\_ERD.pdf](http://semicon.jeita.or.jp/STRJ/ITRS/2013/ITRS2013_ERD.pdf)
  - [4] S.Sugahara and M.Tanaka., “A spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using half-metallic-ferromagnet contacts for the source and drain” *Applied Physics Letters* 84, 2307 (2004)
  - [5] S.Sugahara and M.Tanaka., “A spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor „spin MOSFET… with a ferromagnetic semiconductor for the channel” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 97, 10D503 (2005)
  - [6] T.Valet and A.Fert, “Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers,” *Phys.Rev.B.* 48, 7099, (1993).
  - [7] A.Fert and H.Jaffres, “Conditions for spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor,” *Phys.Rev.B.* 64, 184420, (2001).
  - [8] G.Schmidt et al., “Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor,” *Phys.Rev.B.* 62, R4790, (2000).
  - [9] F.J.Jedema et al., “Electrical detection of spin precession in a metallic mesoscopic spin valve,” *Nature*.416.713 (2002).
  - [10] T. Sasaki, et al., “Comparison of spin signals in silicon between nonlocal four-terminal and three terminal methods” *Appl. Phys. Lett.*98, 012508 (2011).
  - [11] S.Sato et al., “Origin of the broad three-terminal Hanle signals in Fe/SiO<sub>2</sub>/Si tunnel junctions,” *Appl.Phys.Lett.* 107, 032407, (2015).
  - [12] Olaf M.J.van’t Erve et al., “Information Processing with Pure Spin Currents in Silicon: Spin Injection, Extraction, Manipulation, and Detection,” *IEEE Trans. Electron. Dev.*,56, 10, pp.2343, (2009).
  - [13] T.Sasaki et al., “Electrical Spin Injection into Silicon Using MgO Tunnel Barrier” *Applied. Physics. Express* 2 ,053003 (2009)
  - [14] Takayuki Tahara et al., “Room-temperature operation of Si spin MOSFET with high on/off spin signal ratio” *Appl. Phys. Express* 8, 113004 (2015).
  - [15] Takato Hada master’s thesis, The University of Tokyo (2017)
  - [16] R. Nakane, et al., PASPS-IV, 2017.
  - [17] 発行者:村田誠四郎、編者:日本表面科学会  
発行所:丸善株式会社
- 「X線光電子分光法」
- [18] JOHN G. SIMMONS, “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film,” *J.Appl.Phys.* 34, 6, (1963).
  - [19] S.Sato *et al.*, arXiv:1704.06582.
  - [20] A.Ermolieff et al., “Nitridation of Si(001) made by radio frequency plasma as studied by in situ angular resolved x-ray photo electron spectroscopy,” *J.Appl.Phys* 60, 3162, (1986).
  - [21] CRC Handbook of Chemistry and Physics.

- [22] T.Aratani et al., “Angle-resolved photoelectron study on the structures of silicon nitride films and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si interfaces formed using nitrogen-hydrogen radicals,” J.Appl.Phys. 104, 114112, (2008).
- [23] M.Fukuda et al., “Analysis of Tunnel Current through Ultrathin Gate Oxides ” J.Appl.Phys. **37**, L1534–L1536(1998)
- [24] D.F.Mitchell et al., “Film thickness Measurement of SiO<sub>2</sub> by XPS” surface and interface analysis, vol 21. 44–50 (1990)
- [25] 関根克行, 犬宮誠治, 福井大伸, 高柳万里子, 水島一郎, 網島祥隆 “プラズマ窒化プロセスを用いた極薄ゲート絶縁膜形成における反応メカニズムの考察とさらなる薄膜化の検討” 社団法人 電子情報通信学会 SDM2002-45 (2002-06)
- [26] S.Sato *et al.*, arXiv:1704.06582.
- [27] S.Sato et al., “Origin of the broad three-terminal Hanle signals in Fe/SiO<sub>2</sub>/Si tunnel junctions,” Appl.Phys.Lett. 107, 032407, (2015).
- [28] Y.Song et al., “Donor-Driven Spin Relaxation in Multivalley Semiconductors,” Phys.Rev.Lett. 113, 167201, (2014).

## 謝辞

中根先生、田中先生、大矢先生、レ デック アイン先生、今までありがとうございました。研究生生活を通じ、研究の厳しさ、大変さを知ることが出来ました。特に中根先生には大変お世話になりました。私は優秀な学生ではなく、ご迷惑もたくさんおかけしましたが最後まで粘り強く指導していただきありがとうございました。佐藤さん、今までありがとうございました。輪講や議論を通じて色々学ばせていただきました。本当に感謝しています。

一原君、今までありがとうございました。自分の研究ではないのに手伝ってくれ、プライベートについても話し、楽しかったです。就活終わったらご飯行こう。

研究室の先輩方である、金木さん、グエンさん、伴さん、石井さん、Shobit さん、浅原さん、姜森さん、今までありがとうございました。とても頼りになる先輩方でした。

研究室の同期である、岡本君、鈴木君、早川君、今までありがとうございました。個性的な方々が多く楽しかったです。

研究室の後輩である Harsha 君、荒木君、瀧口君、山崎君、Harsha 君、武田君、松本君、山下君、今までありがとうございました。とても優秀な後輩たちでした。

陰ながら研究を支えてくださった宮川さん、中辻さん、今までありがとうございました。