Si 基板上への(001)配向 MgO 薄膜の作製

小野寺学史^{1,*} 吉田昌弘^{1,*} 手束展規¹ 杉本 諭¹ 斉藤好昭²

¹東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻

²株式会社東芝研究開発センター LSI 基盤技術ラボラトリー

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 3 (2013), pp. 89–93

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Fabrication of (001)-Oriented MgO Thin Films on Si Substrates

Takashi Onodera^{1,*}, Masahiro Yoshida^{1,*}, Nobuki Tezuka¹, Satoshi Sugimoto¹ and Yoshiaki Saito²

¹Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980–8579

²Advanced LSI Technology Laboratory, Corporate Research and Development Center, Toshiba Corporation, Kawasaki 212–8582

We investigated the structural property of MgO thin films on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy in order to obtain (001)-oriented MgO barrier for high spin polarization on Si substrate. The MgO layer deposited at 200°C and deposition rate of 0.30 nm/min grew with (001)-orientation on Si(001) substrate. The (001)-orientation and crystallization of the MgO layer were enhanced by insertion of Mg layer into interface between Si substrate and MgO layer. It is considered that the Mg layer prevented oxidation of Si at interface and functioned as buffer layer.

(Received October 15, 2012; Accepted December 11, 2012; Published March 1, 2013)

Keywords: (001)-oriented MgO, silicon, spintronics

1. は じ め に

近年、集積回路の更なる高集積化・高速化・省電力化を実現するため、スピン FET¹⁾ 等の強磁性体・半導体複合デバイスの開発が求められている。それらのデバイスを開発する上で、強磁性体から半導体への高効率なスピン注入が必要となる。しかし、現時点では強磁性体から半導体への室温におけるスピン注入効率は十分な大きさとは言えず^{2–5)}、その向上が課題となっている。

高効率なスピン注入を達成するため、理論的に主に 2 つの策が提案されている。1 つ目に挙げられるのは、強磁性体と半導体の界面にトンネル障壁を挿入することである。Smith ら⁶⁾は、強磁性体と半導体がオーミック接合である場合それぞれの電気伝導度のミスマッチによってスピン分極率が界面において著しく低下するのに対し、強磁性体/半導体界面にトンネル障壁を形成した場合には界面での低下が抑制され、半導体中においても高いスピン分極率が維持されることを示した。2 つ目に、強磁性体に高いスピン分極率を有する材料を用いることが挙げられる。Schmidt ら⁷⁾によれば、仮に強磁性体/半導体界面がオーミック接合であっても、強磁性体のスピン分極率が 1 に近ければ十分なスピン注入効率が得られることを示している。

トンネル障壁の挿入については金属/半導体界面に形成さ

れるショットキー障壁、もしくは絶縁層を挿入することが考えられる。しかし、一般的に強磁性体元素と半導体元素は化合物を生成しやすく^{8,9)}、仮にショットキー接合を作製することができても生成した化合物によって界面におけるスピン分極率が低下してしまうことが予想される。したがって、絶縁層を挿入することで強磁性体/半導体界面においてスピン分極率を維持するだけでなく、スピン分極率低下の原因となり得る化合物の生成も防ぐことができる。

ここで、強磁性体/絶縁体/強磁性体構造(強磁性トンネル接合)を用いたトンネル磁気抵抗(TMR)効果の大きさは、強磁性体のスピン分極率の大きさに依存するが¹⁰⁾、絶縁層としてどの材料を用いるかも高い TMR 比を得る上で重要となる。特に、(001)配向した MgO 絶縁層を用いるとコヒーレントトンネル現象によってスピン分極率の大きいトンネル電流が得られ、大きな TMR 比を得る上で有効であることが報告されている^{11–13)}。コヒーレントトンネル現象とは、 $\Delta 1$ バンドの電子を選択的に透過する現象であり、bcc 構造の Fe 等の $\Delta 1$ バンドの電子が完全にスピン分極した強磁性体と組み合わせることで、大きいスピン分極電流を得ることができる。このトンネル障壁としての性質は、半導体への高効率なスピン注入においても有効であると考えられる。一方で、代表的な半導体材料の 1 つである Si との格子ミスフィットは -22.5% と非常に大きいため Si 基板上に(001)配向した MgO 層を作製することは困難であると考えられる。また、大きな TMR 比を得るには MgO バリアの膜厚は 2 nm 程度であることが求められ¹⁴⁾、同様に大きいスピン分極電流をスピン注入の場合にも得るためには膜厚が 2 nm 程であ

* 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University),
Corresponding author, E-mail: b2tm5304@s.tohoku.ac.jp

る(001)配向した MgO パリアが必要であると考えられる。

これまでに Si 基板上に MgO 薄膜を作製したとの報告はあるが、その(001)配向性と成膜条件について系統的に調査したという報告はなされていない。また、CoFeB あるいは $\text{Dy}_{0.73}\text{Tb}_{0.27}\text{Fe}_2$ を下地層とし、その上に MgO 薄膜を作製するときに MgO と下地層との界面に Mg 薄膜を挿入することで MgO の配向性および界面における結晶性が変化することが報告されている^{15,16)}。Si 基板上に MgO 薄膜を作製する場合同様に、Mg 薄膜を界面に挿入することによる配向性、結晶性の変化が期待される。

本研究では、Si 基板上へ高配向(001)MgO 薄膜を作製することを目的として様々な成膜条件のもとで Si 基板上に MgO を成長させ、その(001)配向性についての評価を行った。

2. 実験方法

試料は表面の自然酸化膜を除去した Si(001)基板上に、到達真空度 $<1.0 \times 10^{-7}$ Pa の MBE 装置を用いて作製した。MgO 膜厚は 20 nm とし、成膜時の基板加熱温度(T_s)、成膜速度(R)を一定に維持しながら成膜を行った。それぞれの条件は $T_s = \text{R.T.} \sim 400^\circ\text{C}$, $R = 0.18 \sim 0.60$ nm/min とした。また、Si 基板と MgO との界面に Mg 薄膜を挿入した試料も作製し、Mg 膜厚は $t = 0 \sim 1.0$ nm, MgO 膜厚は 20 nm とした。結晶構造解析には X 線回折(X-ray diffraction: XRD)、反射高速電子回折(Reflection high energy electron diffraction: RHEED)を用いた。XRD は、試料の面直方向に対して行う測定を $2\theta/\omega$ スキャン、試料面内の Si 基板[100]方向に対して行う測定を $2\theta_X/\phi$ スキャンと呼ぶことにする。

3. 実験結果および考察

はじめに、成膜速度を 0.60 nm/min に固定して基板加熱温度を変化させた試料の MgO 層の(001)配向性について、XRD を用いて評価を行った。それぞれの基板加熱温度で成膜した試料について $2\theta/\omega$ スキャンを行った結果を Fig. 1 に示す。 $T_s = 200 \sim 400^\circ\text{C}$ 試料において MgO(002)ピークが確認できた。また、これらの試料について $2\theta_X/\phi$ スキャンを行った結果を Fig. 2 に示す。すべての試料において MgO(200)および(220)ピークが確認された。芦澤らは、 $2\theta_X/\phi$ スキャンから得られた MgO(200)および(220)ピークの積分強度比 $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ を指標として(001)配向性を評価している¹⁷⁾。Table 1 に MgO が面内多結晶である場合の MgO の配向面と $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ の対応関係を示す。また XRD により得られる積分強度の式は次式で表すことができる。

$$I = |F|^2 P(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$$

MgO の対応面に応じて配向面に垂直な結晶面の多重度因子が変化するため、 $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ はおよそ 0 から 4 まで変化し、(111)配向、ランダム配向、(001)配向のときそれぞれの強度比は 0, 2, 4 となる。また、Si 基板と MgO が面内に特定の配向関係を有する場合には $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ が 4

Fig. 1 XRD patterns ($2\theta/\omega$ scans) for Si/MgO (20 nm) films deposited at $R = 0.60$ nm/min.

Fig. 2 XRD patterns ($2\theta_X/\phi$ scans) for Si/MgO (20 nm) films deposited at $R = 0.60$ nm/min.

Table 1 Relationships between MgO orientation and integral intensity ratio $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$.

MgO orientation	Multiplicity factor		Integral intensity ratio $I_{(200)}/I_{(220)}$
	$P_{(200)}$	$P_{(220)}$	
(111)	0	6	0
Random	6	12	2
(001)	4	4	4

を大きく上回る可能性がある。例えば、Si 基板と MgO の間に Si(001) $\langle 100 \rangle$ //MgO(001) $\langle 100 \rangle$ の配向関係が存在する場合には、 $2\theta_X/\phi$ スキャンを行うと MgO(220)ピークは現れずに MgO(200)ピークのみが現れることになるため値は 4 を大幅に上回ることが予想される。芦澤らは、 $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ の値が 3.4 以上であると MgO が高い TMR 比を得るのに十分な(001)配向度を有していると考えられると報告している。Fig. 2 より得られた $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ の基板加熱温度依存性を Fig. 3 に示す。 $T_s = 200^\circ\text{C}$ の試料において $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ は 4.77 と最も 4 に近い値をとったことから、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ で成膜した MgO 層が最も(001)配向してい

と考えられる．室温では Mg および O の原子の流動性が小さいために(001)配向し難く，300℃以上の温度では Si, Mg, O 原子の流動性が活発になることによって相互拡散が起り，MgO が多結晶になりやすくなることが考えられるため，200℃が最も(001)配向した MgO 層を得るのに適した温度となったのではないかと予想される¹⁸⁾．

続いて，基板加熱温度を $T_s = 200^\circ\text{C}$ に固定して成膜速度を変化させた試料の MgO(001)配向性について XRD を用いて評価を行った．面直方向に対して $2\theta/\omega$ スキャンを行った結果を Fig. 4 に示す．すべての試料において MgO(002) ピークが確認された．次に Si 基板の面内[100]方向に対して $2\theta_x/\phi$ スキャンを行った結果を Fig. 5 に示す． $R = 0.18, 0.60 \text{ nm/min}$ の試料においては MgO(200), (220) の両ピークが確認されたが， $R = 0.30 \text{ nm/min}$ の試料においては MgO(220) ピークは確認されず，(200) ピークのみが確認された．この結果から， $R = 0.30 \text{ nm/min}$ の試料において MgO は Si 基板上に Si(001)<100>//MgO(001)<100> という方位関係を有して成長していることが予想される．そこで， $R = 0.30 \text{ nm/min}$ の試料について面内方向の Si(400) ピーク，MgO(200) ピークの ϕ スキャンを行い，面内の方位関係を調査した結果を Fig. 6 に示す．Fig. 6 から，Si(400), MgO(200) それぞれのピークの現れる面内の角度 ϕ が一致し，4 回対称性を示していることが確認できた．この結果から，

MgO は Si(001) 基板上に Si(001)<100>//MgO(001)<100> という方位関係を有してエピタキシャル成長していることが明らかとなった．本実験ではこれまで，MgO が面内多結晶である場合を仮定して $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ の値によって(001)配向性について比較を行ってきたが， $R = 0.30 \text{ nm/min}$ の試料において $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ の値を算出することが難しいため，以降は MgO(002) および Si 基板の(004)ピークの積分強度比 $I_{\text{MgO}(002)}/I_{\text{Si}(004)}$ の値によって(001)配向性の比較を行うことにした．Fig. 4 より得られた $I_{\text{MgO}(002)}/I_{\text{Si}(004)}$ の成膜速度依存性を Fig. 7 に示す． $R = 0.30 \text{ nm/min}$ の試料において最大の強度比を示したことから，最も高い(001)配向度を有する MgO 層が作製されたと言える．0.18 nm/min の成膜速度では 0.30 nm/min の成膜速度に比べ，MgO 分子あるいは Mg 原子，O 原子の基板到達後の流動性が小さくなることで(001)配向し難くなると考えられ，0.60 nm/min の成膜速度では Mg, O 原子が大きな運動エネルギーを有した状態で Si 基板に衝突するため，0.30 nm/min の成膜速度に比べてこれらの原子が基板深くまで入り込んでしまい MgO(001)面を構成し難くなることが考えられる．そのため，0.30 nm/min が(001)配向した MgO を得ることに適した成膜速度となったと予想される．またこのとき，MgO 層は Si 基板上に Si(001)<100>//MgO(001)<100> という方位関係を有して成長している．先述したように Si と MgO の格子ミ

Fig. 3 Integral intensity ratio $I_{\text{MgO}(200)}/I_{\text{MgO}(220)}$ for Si/MgO (20 nm) films deposited at $R = 0.60 \text{ nm/min}$.

Fig. 5 XRD patterns ($2\theta_x/\phi$ scans) for Si/MgO (20 nm) films deposited at $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Fig. 4 XRD patterns ($2\theta/\omega$ scans) for Si/MgO (20 nm) films deposited at $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Fig. 6 XRD patterns (ϕ scans) for Si/MgO (20 nm) films deposited at $T_s = 200^\circ\text{C}$ and $R = 0.30 \text{ nm/min}$.

スフィットは -22.5% であり、エピタキシャル成長は困難であると予想されるが、3つのSi単位格子に対して4つのMgO単位格子が配列する場合を考えるとミスフィットは 3.38% にまで低減され、エピタキシャル成長しやすくなることが予想される。したがって、 $T_s=200^\circ\text{C}$ 、 $R=0.30\text{ nm/min}$ の条件でMgOを成膜することにより、上述したように格子ミスフィットが低減されてSi基板上にエピタキシャル成長したと考えられる。

Fig. 8に $T_s=200^\circ\text{C}$ 、 $R=0.30\text{ nm/min}$ の条件によりMgOを2 nm成膜した時点でのRHEED像を示す。このとき観察されたRHEED像はMgOが非晶質であることを示すハロパターンであった。したがって、Si基板とMgOとの界面近傍においてはMgOが非晶質であると考えられる。

次に、基板加熱温度を $T_s=200^\circ\text{C}$ 、成膜速度を $R=0.30\text{ nm/min}$ に固定し、Si基板とMgOとの界面にMg薄膜を $t\text{ nm}$ 挿入した試料のMgO(001)配向性についてXRDを用いた評価を行った。膜厚 t を変化させてMgを挿入した試料について、 $2\theta/\omega$ スキャンを行った結果をFig. 9に示す。Mg膜厚 t によってMgO(002)ピーク強度の変化が確認された。積分強度比 $I_{\text{MgO}(002)}/I_{\text{Si}(004)}$ のMg膜厚依存性をFig. 10に示す。Mg膜厚 0.5 nm の試料において最大の強度比を示したことから、 0.5 nm のMg薄膜の挿入によって最も高い(001)配向度を有するMgO層が得られたと言える。また、Fig. 11は 0.5 nm のMg薄膜を挿入した試料のMgOを2 nm成膜した時点でのRHEED像であり、試料表面の格子面方位が揃った状態であることを表すドットパターンを示した。したがって、Mg薄膜の挿入によってSi基板とMgOとの界面近傍でのMgOの結晶化がより進行したと考えられる。またこ

のとき、面内の方位関係を調査するため、 0.5 nm のMg薄膜を挿入した試料についてSi基板の面内 $[100]$ 方向に対し $2\theta_x/\phi$ スキャンを行った結果をFig. 12に、面内方向のSi(400)ピーク、MgO(200)ピークの ϕ スキャンを行った結果をFig. 13に示す。Fig. 12からは、MgO(220)ピークは確認されず、(200)ピークのみが確認され、Fig. 13からはSi(400)、MgO(200)それぞれのピークの現れる面内の角度 ϕ が一致し、4回対称性を示していることが確認できたことから、Mgを挿入していない試料と同様にMgOはSi(001)基板上にSi(001) $\langle 100 \rangle$ //MgO(001) $\langle 100 \rangle$ という方位関係を有してエピタキシャル成長していることが明らかとなった。SiとO原子は親和性が高く、Mg薄膜が挿入されていない試

Fig. 9 XRD patterns ($2\theta/\omega$ scans) for Si/Mg ($t\text{ nm}$)/MgO (20 nm) films.

Fig. 7 Integral intensity ratio $I_{\text{MgO}(002)}/I_{\text{Si}(004)}$ for Si/MgO (20 nm) films deposited at $T_s=200^\circ\text{C}$.

Fig. 10 Integral intensity ratio $I_{\text{MgO}(002)}/I_{\text{Si}(004)}$ for Si/Mg ($t\text{ nm}$)/MgO (20 nm) films.

Fig. 8 RHEED pattern for MgO (2 nm) film on Si deposited at $T_s=200^\circ\text{C}$ and $R=0.30\text{ nm/min}$.

Fig. 11 RHEED pattern for MgO (2 nm) film on Si/Mg (0.5 nm).

Fig. 12 XRD patterns ($2\theta_X/\Phi$ scans) for Si/Mg (0.5 nm)/MgO (20 nm) film.

Fig. 13 XRD patterns (Φ scans) for Si/Mg (0.5 nm)/MgO (20 nm) films.

料では界面において MgO の O 原子が Si 原子と結びつくことによって MgO の結晶化および(001)配向が妨げられている可能性が考えられる。そのため、MgO の O 原子による Si 基板表面の酸化を、挿入された Mg 薄膜が防いでいることが要因となって MgO の結晶性および配向性が変化すると予想される。また、Fig. 14 に示すように 3 つの Si 格子、4 つの MgO 格子が並んだとき、長辺の長さはそれぞれ 1.629 nm, 1.684 nm であり、Si 単位格子に対して面内に 45° 傾いた状態で bcc 構造の Mg 単位格子が 4 つ並ぶ場合には長さが 1.669 nm と、3 つの Si 格子および 4 つの MgO 格子の長辺に対して中間の値をとる。そのため、bcc 構造をとった Mg 層がバッファ層として機能し、Si, MgO 間の格子ミスマッチを低減したことで MgO の(001)配向性が向上し、界面近傍における結晶化が進行したと考えられる。挿入 Mg 膜厚が 0.5 nm よりも小さい場合には Mg が bcc 単位格子を構成できずにバッファ層として機能しなくなること、また、Mg の安定な結晶構造は bcc ではなく hcp であるために Mg 膜厚が 0.5 nm を上回る場合には bcc から hcp への結晶構造の変化あるいは塑性緩和が起きてバッファ層として機能しなくなることが予想され、これらの理由から、挿入 Mg 膜厚が 0.5 nm の試料において MgO が最も(001)配向したと考えられる。

Fig. 14 Lattice constants of Si, Mg and MgO in (001) plane.

4. ま と め

MBE を用いて Si(001) 基板上に(001)配向した MgO を成長させることを試みた。その結果、基板加熱温度を $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、成膜速度を $R = 0.30 \text{ nm/min}$ とし、Si/MgO 界面に 0.5 nm の Mg 薄膜を挿入する条件において(001)配向した MgO をエピタキシャル成長させること、界面近傍における MgO の結晶化を促すことに成功した。

本研究の一部は科研費(22360002)の助成により行われた。

文 献

- 1) S. Datta and B. Das: Appl. Phys. Lett. **56**(1990) 665.
- 2) H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P. Schönherr and K. H. Ploog: Phys. Rev. Lett. **87**(2001) 016601.
- 3) A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou and A. Petrou: Appl. Phys. Lett. **80**(2002) 1240.
- 4) V. F. Motsnyi, P. V. Dorpe, W. V. Roy, E. Goovaerts, V. I. Safarov, G. Borghs and J. D. Boeck: Phys. Rev. B **68**(2003) 245319.
- 5) H. C. Koo, H. Yi, J.-B. Ko, J. Chang, S.-H. Han, D. Jung, S.-G. Huh and J. Eom: Appl. Phys. Lett. **90**(2007) 022101.
- 6) D. L. Smith and R. N. Silver: Phys. Rev. B **64**(2001) 045323.
- 7) G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees: Phys. Rev. B **62**(2000) R4790.
- 8) A. Sharma, S. Tripathi, R. Brajpuriya and S. M. Chaudhari: Appl. Surf. Sci. **252**(2006) 8571.
- 9) B. D. Schultz, C. Adelman, X. Y. Dong, S. McKernan and C. J. Palmström: Appl. Phys. Lett. **92**(2008) 091914.
- 10) M. Julliere: Phys. Lett. A **54**(1975) 225.
- 11) W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess and J. MacLaren: Phys. Rev. B **63**(2001) 054416.
- 12) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Hukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nature Mater. **3**(2004) 868.
- 13) S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura and H. Ohno: Appl. Phys. Lett. **93**(2008) 082508.
- 14) J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, H. Takahashi and H. Ohno: Jpn. J. Appl. Phys. **44**(2005) L587.
- 15) Y. Lu, C. Deranlot, A. Vaurès, F. Petroff, J.-M. George, Y. Zheng and D. Demailles: Appl. Phys. Lett. **91**(2007) 222504.
- 16) K. Jimbo and S. Nakagawa: J. Appl. Phys. **266**(2011) 012118.
- 17) Y. Ashizawa, H. Ohyama, Y. Watanabe, M. Tsunoda and M. Takahashi: J. Magn. Soc. Jpn. **31**(2007) 411.
- 18) K.-R. Jeon, C.-Y. Park and S.-C. Shin: Cryst. Growth Des. **10**(2010) 1347.