Ferromagnetic Schottky junctions using diamond semiconductors

T. Soumiya, K. Ueda, N. Fukatani, T. Miyawaki and H. Asano

Dept. of Crystalline Materials Science, Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Ferromagnetic Schottky junctions using $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ or $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 \sim 1$) were fabricated on H-terminated diamond and their interfacial characteristics were evaluated. A clear work function dependence of the Schottky barrier height (Φ_B) was obtained for these junctions, indicating that the Schottky barrier height between H-terminated diamond and ferromagnetic metals can be controlled by selecting metals with appropriate work functions. Φ_B for Ni and NiFe, which have higher work functions above 5 eV, is lower than Φ_B for other ferromagnetic metals. These results indicate that ferromagnetic metals with higher work function are promising for spin injection into diamond semiconductors.

Key words: diamond film, semiconductor, Schottky junction, ferromagnet, CVD

ダイヤモンド半導体を用いた強磁性ショットキー接合の作製

宗宮嵩・植田研二・深谷直人・宮脇哲也・浅野秀文

名古屋大学 大学院工学研究科 結晶材料工学専攻, 愛知県名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

1. はじめに

半導体スピントロニクスにおける最も重要な課題の1つは、強磁性電極から半導体への高効率スピン注入の実現である。現在、Si, GaAsなどの半導体への強磁性体電極からの効果的なスピン注入方法が広く研究されているが^{1,2}、未だ半導体と強磁性体電極の最適な組み合わせや高効率スピン注入の方法は確立していない。

ダイヤモンドはワイドギャップ半導体(バンドギャップ 5.5 eV)の一つであり、高い熱伝導率($22 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、高いキャリア移動度($\sim 4500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³、高い破壊電界強度(10 MV/cm)など優れた特性を持っており、これらの特性は高速電子デバイス、高出力電子デバイスに有利である。近年、我々が作製した水素終端化学蒸着(CVD)ダイヤモンド電界効果トランジスタでは遷移振動数(f_0)が45 GHz、最大発振振動数(f_{max})が120 GHz⁴、1 GHzでの最大出力密度が 2.1 W/mm であり⁵、ダイヤモンドが高出力半導体デバイスとして高いポテンシャルを有していることを示している。

このようにダイヤモンドは次世代パワー半導体として期待されているが、我々は次の3点の理由からスピントロニクス材料としても有望であると考えている。(1)ダイヤモンドを構成する炭素は軽元素であるため、スピン軌道相互作用が弱く、長スピン拡散長が期待できる、(2)高濃度ボロンドープによる低抵抗(金属)ダイヤモンドを用いることにより、強磁性電極の伝導率ミスマッチによるスピン注入率の低下を回避できる^{6,7}、(3)化学安定性が高いため、ダイヤモンド/強磁性体接合での界面反応を抑制できる。

現在、ダイヤモンドはスピントロニクス材料として検討されておらず、またスピン注入に関する報告例もない。本研究では、ダイヤモンド/強磁性体ヘテロ接合を作製し、界面特性について調査し、ダイヤモンドへのスピン注入に適したスピン源(強磁性体)の探索を行ったので報告する。

2. 実験方法

ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜は、1b (100)ダイヤモンド(3 mm 角)基板を用い、マイクロ波プラズマCVD装置により作製した。 CH_4/H_2 流量比は1%で、ガス圧は50 Torr、成長温度は $\sim 700^\circ\text{C}$ 、膜厚は $\sim 1 \mu\text{m}$ とした。ダイヤモンド薄膜の光学、電気特性はカソードルミネッセンス(CL)とホール効果測定により評価した。CL測定は、液体ヘリウム冷却ステージを装着した走査型電子顕微鏡で行い、加速電圧は10 kVとした。ホール効果測定は、0.5 Tの磁場中でのvan der Pauw法で行った。

イオンビームスパッタリング装置を用い、様々な強磁性体($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 \sim 1$))薄膜をダイヤモンド薄膜上に室温で成長させた。強磁性薄膜の構造解析はCu K_α 線を使用したX線回折法(XRD)で行った。水素終端ダイヤモンド薄膜上にメタルマスクとフォトリソグラフィーを用いて、強磁性ショットキー電極として $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ (接合面積: $100 \mu\text{m}^2$)、オーミック電極としてAuを用いたショットキーダイオードの作製を行った。

3. 結果と考察

3.1 ダイヤモンド半導体特性

Fig. 1に8 Kと室温(RT)でのダイヤモンド薄膜のCLスペクトルを示す。8 Kでの235, 242, 233, 238 nmのピークはそれぞれ、横光学モードフォノンを供う自由励起子関連発光(FE^{TO})、 FE^{TO} のフォノンレプリカ($\text{FE}^{\text{TO}+\text{O}}$)、音響フォノン吸収による自由励起子関連発光(FE^{TA})、不純物ホウ素関連の束縛励起子発光(BE^{TO})である。一般的にCLスペクトル強度は、温度の上昇に伴い減少していく。この現象は温度消光効果と呼ばれ、温度増加に伴い非輻射遷移の確率が大きくなることに起因すると考えられており、8 Kのみでなく室温でも FE^{TO} が明確に観測できることから、高品質ダイヤモンド薄膜が作製できている事が分かった。また、8 Kで観測できる BE^{TO} はダイヤモンド薄膜中に存在する意図的に

ドーピングしていないホウ素(B)による発光であり、 $BE^{T0}/FE^{T0} < 0.04$ であることから、ホウ素濃度が $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度と見積もられる⁸⁾。次に室温ホール効果測定から求めた水素終端ダイヤモンド薄膜のキャリア濃度が $\sim 1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度が $\sim 82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。これらの値は、従来の報告値 ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)⁹⁾ と一致し、高品質な水素終端ダイヤモンド半導体層が作製できている事がわかる。酸化処理により水素終端を除去した後にはホール効果測定を試みたが、抵抗が高く測定出来なかった。CL 測定とホール効果測定の結果は、ダイヤモンド薄膜の電気伝導は水素終端層による伝導が主体である事を示している。

Fig. 1 Cathodoluminescence spectra of the diamond films measured at (a) 8 K and (b) room temperature (RT).

Fig. 2 Magnetic field dependences of the magnetization of various ferromagnetic films formed on diamond measured at room temperature.

3.2 ダイヤモンド半導体/強磁性体の磁気特性

Fig. 2 にダイヤモンド上に作製した様々な強磁性体の室温での磁化曲線を示す。すべての強磁性体でヒステリシスが観測出来、強磁性を示す事が確認された。飽和磁化(M_s)と保磁力(H_c)はそれぞれ、Ni (370 emu/cc, 18 Oe), $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (575 emu/cc, 18 Oe), Co (1040 emu/cc, 21 Oe), $\text{Co}_{87}\text{Fe}_{13}$ (1370 emu/cc, 24 Oe), $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{55}$ (1200 emu/cc, 140 Oe), Fe (1114 emu/cc, 18 Oe) である。これらの値は Fe を除き強磁性薄膜の理論値とほぼ等しい値である。Fe の M_s が小さい理由は、後述する様に Fe/ダイヤモンド界面での反応の影響だと考えている。XRD パターンは載せていないが、すべての強磁性体で関連ピークが確認できずアモルファス、または微結晶的であった。

3.3 ダイヤモンド半導体/強磁性体の電流－電圧特性

ダイヤモンド半導体 / 強磁性体接合をそれぞれの強磁性体に対し 5～8 素子作製した。Fig. 3 に様々なダイヤモンド半導体 / 強磁性体の電流－電圧(I-V)特性を示す。全ての強磁性体接合で整流性があり、CoFe($\text{Co}_{87}\text{Fe}_{13}$, $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{55}$)では～4 桁、その他の強磁性体では～2 桁の整流性が得られた。CoFe の整流性が良好な理由としては、他の強磁性体に比べ高いショットキー障壁高さを有していることと関係があると思われる。また、以下の熱電子放出モデルの方程式で I-V 特性のフィッティングを行い、算出した理想因子(n)とショットキー障壁高さ(ϕ_B)を Table 1 に示した。

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], I_s = A_e A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで、 A^* はリチャードソン定数(ダイヤモンドは $90 \text{ A}/\text{cm}^2\text{K}^2$)¹⁰⁾、 k はボルツマン定数、 A_e は電極面積、 V はバイアス電圧、 I_s は飽和電流である。 n 値は報告されているボロンドープダイヤモンドを用いたショットキー接合の値に比べ大きい¹⁰⁾、これは水素終端の不均一性やダイヤモンド表面欠陥によるものと考えており、ダイヤモンド薄膜の更なる成長条件最適化により改善可能であると思われる。

Fig. 3 Current－voltage characteristics for various diamond/ferromagnet heterojunctions.

Table 1 The ideality values (n) and barrier heights (Φ_B) estimated from fittings of the current–voltage curves using eq. (1). The work functions of the ferromagnetic metals are also shown¹¹⁾.

	Work function (eV)	n - value	Φ_B (eV)
Fe	4.50	11	0.46
Co ₄₅ Fe ₅₅	4.70	3.7	0.70
Co ₈₇ Fe ₁₃	4.94	2.6	0.71
Co	5.00	5.8	0.54
Ni ₈₀ Fe ₂₀	5.01	4.6	0.46
Ni	5.15	4	0.57

Fig. 4 Work function dependence of Schottky barrier heights (Φ_B) for various ferromagnetic metals on diamond. The black dotted line shows work function dependence of Φ_B from Ref.12.

3.4 仕事関数とショットキー障壁高さ (Φ_B) の関係

Fig. 4 に様々なダイヤモンド半導体/強磁性体での仕事関数とショットキー障壁高さ (Φ_B) の関係を示す。ここで、Co(5.0 eV), Ni(5.15 eV), Fe(4.5 eV)などの強磁性金属の仕事関数の値は Michaelson の結果から引用した¹¹⁾。CoFe や NiFe のような合金の仕事関数は、それぞれの元素の組成比から算出した。例として、Co₈₇Fe₁₃ の仕事関数は 4.94 eV (= 0.87×5.0 eV (Co) + 0.13×4.5 eV (Fe))と見積もっている。算出した Φ_B の値は、Fe を除いて外部報告(Ref.12)の水素終端ダイヤモンド/金属接合でのショットキー障壁高さの仕事関数依存性に近い値を示している。ピンギング寄与の可能性は排除できないが、このように金属仕事関数 (Φ_M) が大きくなるほど Φ_B の値が低くなっている。これらのことから、酸素終端ボロンドープダイヤモンドではピンギングによりショットキー障壁高さが一定値となるため Φ_M による Φ_B の制御が困難だが¹³⁾、これに対し水素終端ダイヤモンドでは適当な Φ_M を持つ強磁性体を選択することに

より Φ_B を制御できる可能性が示された。これは、スピン注入を行う上で大きな利点である。

また、Fe の場合は他の強磁性体と異なる傾向となった。この原因については明確でないが、我々は Fe/ダイヤモンド界面で反応が起こった影響と考えており、Fe での n 値が他の強磁性体に比べ 1 桁大きいことが界面での反応を示していると考えている。実際 Aoki らにより、ポイントコンタクトに比べ蒸着で作製した素子が界面の反応により n 値が悪くなった結果が報告されている¹⁴⁾。なお、Fe とダイヤモンドは 800°C 以上の高温で反応し、炭化鉄を形成することはよく知られている¹⁵⁾。本研究では Fe の成長を室温で行ったが、イオンビームスパッタリング法を用いたことにより高いエネルギーが加わり反応性が向上したと考えている。また、CoFe(Co₈₇Fe₁₃, Co₄₅Fe₅₅)や NiFe でも同様に Fe が含まれるため、ダイヤモンド界面で反応が起きている可能性があるが、Fe の比率が小さい為影響が少ないと考えられる。この問題を回避する方法の一つとしては、磁性材料の製膜を電子ビーム蒸着法などで行うことが考えられる。

半導体への効率的なスピン注入を行うには、半導体/強磁性体接合において低い Φ_B が必要であると考えられている¹⁶⁾。理論計算から半導体/強磁性体接合で磁気抵抗効果(MR)は Φ_B が 0.6 eV 以下で観測され、 Φ_B が減少するほど MR 値は増加する事が示されている¹⁷⁾。一方、水素終端ダイヤモンド/強磁性体接合の場合は、Co や NiFe で仕事関数が大きく、小さな Φ_B (< 0.6 eV) が得られている。これらの結果から、我々は Co や NiFe のような仕事関数の大きな金属がダイヤモンドへのスピン注入におけるスピン源として適していると考えており、これらの強磁性体を用いた接合によりスピントランジスタに代表されるスピンドバイスの作製が可能となると考えている。

4. 結論

本研究では、Co_{1-x}Fe_x や Ni_{1-x}Fe_x (x=0~1) を強磁性体に用い水素終端ダイヤモンド/強磁性体接合を作製し、そのショットキー特性について調査した。I–V 特性のフィッティングから得られた Φ_B は明瞭な仕事関数依存性を示した。これらの結果は、水素終端ダイヤモンドでは適当な Φ_M を持つ強磁性体を選択することにより Φ_B の制御が可能であることを示している。また、仕事関数が大きな Co や NiFe (> 5 eV)ほど低い Φ_B (< 0.6 eV) を示した。これらの結果から、我々は水素終端ダイヤモンド半導体へのスピン注入にはより大きい仕事関数を持つ強磁性体金属が適していると考えている。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金(20360005, 22760250)及び(財)材料科学研究助成基金の支援を受けて行われた。ここに感謝の意を表します。

References

- 1) S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294** (2001) 1489.
- 2) S. P. Dash, S. Sharma, R. S. Patel, M. P. Jong and R. Jansen, *Nature* **462** (2009) 491.
- 3) J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and A. Scarsbrook: *Science* **297** (2002) 1670.
- 4) K. Ueda, M. Kasu, Y. Yamauchi, T. Makimoto, M. Schwitters, D. J. Twitchen, G. A. Scarsbrook, and S. E. Coe: *IEEE Electron Device Lett.* **27** (2006) 570.
- 5) M. Kasu, K. Ueda, H. Ye, Y. Yamauchi, S. Sasaki, and T. Makimoto: *Electron. Lett.* **41** (2005) 1249.
- 6) T. H. Borst and O. Weis, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 948.
- 7) G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip and B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R4790.
- 8) J. Barjon, T. Tillocher, N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer and P. Bergonzo, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 073201.
- 9) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 376.
- 10) H. Umezawa, T. Saito, N. Tokuda, M. Ogura, S-G. Ri, H. Yoshikawa, and S. Shikata, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 073506.
- 11) H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4729.
- 12) J. B. Bauman and R. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2072.
- 13) S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi, and K. Kajimura, *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 956.
- 14) M. Aoki and H. Kawarada, *JJAP Vol.33*, **708** (1994)
- 15) P-C. Huang, W-C. Shin, H-C. Chen and I-N. Lin, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 084309.
- 16) J. D. Albrecht and D. L. Smith, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 035340.
- 17) R. Jansen and B. C. Min, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 246604.

2011年11月7日受理, 2012年1月18日再受理, 2012年5月17日採録