

称号及び氏名 博士 (工学) 進藤 大輔

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論文名 Magnetic and Electronic Properties of Ce doped Si Films  
(Ce 添加 Si 薄膜の磁気及び電気特性)

論文審査委員 主査 藤村 紀文  
副査 石原 一  
副査 河村 裕一

## 論文要旨

電子の電荷のみをデバイスとして利用してきた半導体エレクトロニクスに代わり、スピンの自由度を同時に利用することにより新たな機能を発現させる「スピントロニクス」が注目を集めている。メタルベースのスピントロニクスデバイスとして、巨大磁気抵抗効果やトンネル磁気抵抗効果を用いた磁気メモリやセンサーはデバイス化されているものの、半導体ベースのスピントロニクスデバイスは未だ発展途上である。半導体でありながら磁気的な性質を示す希薄磁性半導体は、II-VI 族化合物半導体を用いた光物性の研究を先導に研究が進められ、III-V 族化合物半導体である InAs や GaAs に Mn を添加した薄膜において強磁性相転移が確認されたことを契機として、半導体スピントロニクス応用に向けた物質探索が精力的に行われている。しかしながら現行の Si をベースとした集積回路技術との整合性を考慮した場合、技術融合性の高い Si や Ge といった IV 族半導体をベースとした希薄磁性半導体の開発は非常に重要な課題であるものの、IV 族半導体への磁性イオンのドーピングが困難であるため、ほとんど進展していないのが現実である。

本研究室では、希土類元素である Ce を添加した Si ベースの希薄磁性半導体の磁気特性および磁気輸送特性に着目している。これまでに、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法を用いて成長温度 700 °C 以上で作製した Ce 添加 Si (Si:Ce) 薄膜において、*p* 型の電気伝導と強磁性的な磁化挙動、磁気輸送特性を確認している。しかしながら、成長温度が高温であるため異相であるセリウムシリサイド (CeSi<sub>2</sub>) が反応物として析出する問題が顕在化し、Ce 原子を均一に分散させること

ができなかった。CeSi<sub>x</sub>はSi組成によって反強磁性、強磁性、非磁性と多彩な磁気構造を有することから、Si:Ce薄膜固有の磁気特性の評価を困難にしていた。このような経緯から、CeSi<sub>x</sub>の析出を抑制しCeを均一にドーピングすることを目的として、低温MBE成長の技術開発が行われた。成長前試料表面の改質や高温エフージョンセルの改良によって薄膜への不純物混入を抑制し、成長速度および成長温度の最適化を行うことで異相の析出のない良好な単結晶Si:Ce薄膜の成長が可能となった。低温成長したSi:Ce薄膜は、高温で成長したものと比較してCe原子が均一に分散しており、高い平坦性と急峻な界面を有していた。しかしながら、高温で成長したSi:Ceとは異なり、多くは*n*型伝導を示し常磁性であった。

このような背景を踏まえて本論文では、Si:Ce薄膜の強磁性の起源を理解することを目的として、低温成長したSi:Ce薄膜中に形成するCe由来の準位と磁気特性との相関に注目した。最初にCe濃度を系統的に変化させて作製した低温成長Si:Ce薄膜の、キャリアタイプとキャリア濃度を電的に評価した。そしてSi:Ceのバンドギャップ中に、どのような準位が形成しているかを評価した。また、浅いアプセプターを共添加することによってフェルミ準位を変化させた場合の磁気および磁気輸送特性を評価し、Si:Ce薄膜の強磁性発現のメカニズムについて考察した。さらに、電界によってキャリア濃度を変化させることを目的として、強誘電体をゲート絶縁膜に用いた金属/強誘電体/Si:Ce積層構造を作製し、その界面の誘電特性を評価した。また、Ceを高濃度にドーピングする新たな方法の検討も行った。

本論文は全6章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、低温MBE法を用いてCe濃度を系統的に変化させたSi:Ce薄膜を作製し、その磁気特性および電子輸送特性を評価した。磁気特性は、常磁性的な挙動を示す試料、磁化が小さく反強磁性的な試料、強磁性を呈する試料、など様々な物性が確認されるもののCe濃度に対する相関を見出すことはできなかった。Hall効果においては、Si:Ce薄膜の移動度が基板の移動度と比較して低いために基板との平行伝導を示し、Si:Ce薄膜そのものの伝導特性を評価することが困難であった。そこで誘電特性からキャリア濃度やバンドギャップ中の準位の情報を得ることを試みた。Si:Ce上に高誘電率絶縁膜であるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を成長させ、Au/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si:Ce-MISキャパシタを用いその誘電特性を評価した。C-V特性とその周波数依存性から、低濃度のCeをドーピングしたSi:Ce薄膜は*n*型であり、Ce濃度の増加に伴って電子濃度が増加していることが明らかになった。また、コンダクタンス測定とその等価回路解析から、Ce濃度の増加に伴う深いエネルギー準位のトラップ密度の増加が示された。Ce濃度が0.09 at.%以上のSi:Ce-MISキャパシタは、蓄積、空乏、反転のいずれの状態においても容量値の周波数分散が確認され、深いトラップ密度が増大することによって薄膜が高抵抗化していることが明らかになった。X線回折の結果もふまえて、低温成長したSi:Ceでは、Ce濃度の増加に伴うSiの空孔生成とそれに伴う電子放出が生じ、*n*型を示すと考えられる。Ce濃度の更なる増加に伴って、空孔-空孔あるいは空孔-Ceの様な複合欠陥が形成し、その結果格子定数の減少や薄膜の高抵抗化が生じたものと

考えられる。

第3章では、低温成長した Si:Ce 薄膜において、ホールが磁氣的相互作用に対してどのような影響を及ぼすのかを調べるために、浅いアクセプターである Al あるいは B を Si:Ce 薄膜に添加し、*p* 型伝導を示す試料を作製した。また、その磁気および磁気輸送特性を評価した。常磁性である Si:Ce に Al を添加した試料は Al の添加量に関わらず常磁性を呈した。強磁性を示す Si:Ce 薄膜に B を添加すると添加量の増加に伴って強磁性磁化値が減少することが明らかになった。2 K まで金属的な伝導を示す試料においては、常磁性ではあるもののその縦磁気抵抗が P. A. Lee らが提唱するキャリアと局在スピンの交換相互作用を考慮した磁気伝導度によって記述でき、ホールと  $4f$  電子とが交換相互作用をしていることが示唆された。また、磁気抵抗から求まる交換相互作用エネルギーの値は、Al ドープ Si:Ce は 52 meV、B ドープ Si:Ce が 48 meV と求まった。このことから、ホールが Si:Ce の磁気特性に重要な役割を果たしていることが示唆される。また、2章の結果と合わせて Si:Ce の強磁性発現メカニズムを考察した結果、バンドギャップ中の価電子帯に近い位置に  $4f$  電子に起因する準位が存在し、その中にフェルミ準位が位置している状態で強磁性状態が形成するというモデルを提案した。

第4章では、電界によってキャリアタイプとキャリア濃度を制御することを目的として強誘電体をゲート絶縁膜に用いた MFS 構造を作製し、その界面誘電特性を評価した。強誘電体には六方晶の  $\text{YMnO}_3$  を用いた。強誘電体は  $\text{SiO}_2$  などの常誘電体と比べ低電界で大きな電荷量を表面に誘起することができ、また自発分極の不揮発性を利用できるという利点がある。良好な強誘電性を示す  $\text{YMnO}_3$  上に Si:Ce を成長させた結果、異相の析出のない Si:Ce 多結晶膜を得ることができた。この MFS キャパシタの *C-V* 測定から強誘電性に起因すると考えられるヒステリシスが観察されたが、パルス電圧を用いた分極測定などの詳細な解析から、空間電荷の影響も含まれていることが明らかになった。空間電荷の影響を抑制するために高周波での分極測定を行うことによって、強誘電性に起因する分極を定量的に求めることができた。界面に誘起された電荷量は +6 V 印加状態で  $0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であり、Si:Ce のキャリア濃度制御を行うのには十分な誘起量であることも確認できた。

第5章では、強磁性発現にとって重要な役割を果たす 3 価の Ce イオンを Si 中に高濃度にドーピングする新規な方法として、Si:Ce 薄膜の成長途中に出現する再構成表面を利用する方法を検討した。成長温度や Ce 濃度を変化させて成長した Si:Ce 薄膜の成長中の表面構造を反射高速電子線回折を用いてその場観察し、その表面構造の変化を詳細に評価した。その結果、550 °C より高い成長温度で 1 at.% 以上の Ce を添加した試料では、3 倍周期の再構成表面が形成することが明らかになった。この新規な表面構造の起源は、共有結合半径の大きな Ce のドーピングによって生じる歪を成長中に緩和し、それを駆動力として Ce が表面に拡散するために生じること、この再構成表面は一度形成した後は温度を下げてもその超構造を維持することが明らかになった。3 倍周期構造を有する試料において強磁性を示す試料が確認されたが、表面における強磁性であり表面酸化などによってその磁気特性が時間とともに変化するなどの問題点も顕在化した。高い Ce 濃度である再構成表面を  $\delta$  ドーピング層とし

て埋め込んだ超格子構造を用いることによって高濃度の Ce ドーピングが可能になると考えられる。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、Si:Ce 薄膜の強磁性の起源について議論した。高濃度の  $Ce^{3+}$  イオンの存在と、それによって形成されるバンドギャップ中の  $4f$  準位に存在する電子がキャリアと相互作用することが必要であると結論した。

## 審査結果の要旨

本論文は、Si 系希薄磁性半導体である Si:Ce 薄膜の強磁性の起源を理解することを目的として、Si:Ce 薄膜中に形成する Ce 由来の準位と磁気特性との相関について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) Si 中に Ce 原子を均一に分散し、Ce 濃度を系統的に変化させた Si:Ce 薄膜を低温 MBE 法で作製し、その誘電特性評価を行うことで、Ce ドーピングに伴うキャリアタイプおよびキャリア濃度の変化を明らかにし、バンドギャップ中に形成されるトラップ準位の存在を見出した。低濃度の Ce をドーピングした Si:Ce 薄膜は  $n$  型であり、Ce 濃度の増加に伴って電子濃度が増加していることが明らかになった。また、ミッドギャップ付近のトラップ準位密度の増加も示唆された。Ce 濃度が 0.09 at.% 以上の Si:Ce 薄膜は、深いトラップ準位密度と  $Ce^{3+}$  によって生じるアクセプター準位密度の更なる増大により強い補償効果が生じ、薄膜が高抵抗化することを明らかにした。そして低電子濃度の薄膜において強磁性が発現することを見出した。
- (2) 浅いアクセプター準位を形成する Al あるいは B を Si:Ce に添加することで、ホールが磁氣的相互作用に及ぼす影響を、磁気および磁気輸送特性から評価した。その結果、浅いアクセプター準位を有するホールが高濃度に存在することによって強磁性磁化挙動は抑制されることが明らかになった。しかしながら、磁気抵抗の解析によりホールと  $4f$  スピンは相互作用していることも示唆された。これらの結果から、バンドギャップ中に存在する  $4f$  準位に電子が存在するような電子状態で  $4f$  スピンがホールと相互作用することで強磁性状態が形成するというモデルを提案しその有効性を示した。
- (3) 電界によって Si:Ce のキャリアタイプ・キャリア濃度を制御する目的で、強誘電体をゲート絶縁膜に用いた MFS 構造を作製し、その誘電特性評価から、強誘電性により誘起された電荷量を正

確に求めることができ、Si:Ce の伝導型を反転するのに十分な電荷量を電界により誘起できることを示した。また、強磁性発現にとって重要な Ce の高濃度ドーピングの新しい方法として、再構成表面を利用する方法を検討し、その形成メカニズムを明らかにし、局所的な Ce の高濃度ドーピングに成功した。

以上の諸成果は、Si:Ce 薄膜の強磁性発現の起源を明らかにするものであるとともに、IV 族磁性半導体の磁性と伝導特性の相関現象に関して広く重要な知見を提供する成果であり、本分野の学術的・産業的な発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。