

称号及び氏名 博士（工学） 寺尾 岳見

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 31 日

論文名 Low-Temperature Molecular Beam Epitaxial Growth and the  
Magneto-transport Property of Ce-Doped Si Thin Films  
(Ce 添加 Si 薄膜の低温 MBE 成長およびその磁気輸送特性)

論文審査委員 主査 藤村 紀文

副査 石田 武和

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、巨大磁気抵抗効果を用いた GMR ヘッドやトンネル磁気抵抗効果を用いた TMR ヘッドなどが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(DMS)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磁性半導体の物質探索が精力的に行われている。一方、半導体エレクトロニクスの中心である Si を用いた DMS は、試料作製が困難であるためにその報告例は極めて少ない。しかしながら、Si ベースの DMS は現行の Si テクノロジーとの技術融合が容易であるため、有用なスピントロニクス材料として期待されている。

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 DMS 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、真空蒸着法で作製した Ce を 0.3 at.% 添加した Si(Si:0.3 at.%Ce) 薄膜において、スピングラス的磁化挙動や数千%もの巨大磁気抵抗を呈することが見いだされている。また、分子線エピタキシー(MBE)法によって成長した薄膜においても強磁気的な磁化挙動や磁気輸送特性が確認されている。しかしながら、Si 中で確認されたそれらの特異な磁気輸送現象の起源に関しては十分に理解されているとは言い難い。III-V 族強磁性 DMS はホール濃度の増加に伴って強磁性相転移温度が上昇することから「ホール誘起強磁性体」と呼ばれており、ホー

ルと局在スピン間の強磁性相互作用の起源は *p-d exchange Zener* モデルによって説明されている。これらの成果は、異相が析出することなく組成的に均一な試料が作製できる低温 MBE 成長技術が確立されたこと、それに伴って磁気輸送特性の Mn 濃度およびホール濃度依存性が系統的に評価されたことによって得られたものである。しかしながら、Si:Ce 薄膜においては母体 Si の結合性が強く、化合物半導体よりもイオン半径の大きな Ce イオンを数 at.% オーダーでドーピングすることが困難であり、異相であるセリウムシリサイド(CeSi<sub>x</sub>)が反応物として析出するという問題が顕在化した。CeSi<sub>x</sub> は Si 組成によって反強磁性、強磁性、非磁性と多くの磁気構造を有することから、CeSi<sub>x</sub> の析出が Si:Ce 薄膜固有の磁気特性の評価を困難にしていた。

そこで本論文では、Si:Ce 薄膜固有の磁気特性および磁気輸送特性を評価し、その磁気現象の起源を理解することを目的として研究を行った。最初に異相の析出を抑制するために低温 MBE 成長に関する検討を行った。成長前処理、成長速度および成長温度を最適化することによって良好な単結晶 Si:Ce 薄膜の低温成長に成功し、Ce が均一にドーピングされた Si:Ce 薄膜の磁気特性の Ce 濃度依存性を評価することが可能になった。また、MBE 装置および高温エフジョーンセル（高温セル）を改良することによって、高温セルから薄膜への不純物の混入を抑制し、*n* 型 Si:Ce 薄膜の作製に成功した。その結果、*n* 型試料における系統的な Ce 濃度依存性を評価することが可能になった。また、B や Al をドーピングすることによって *p* 型 Si:Ce 薄膜を作製し、Si:Ce 薄膜の磁気物性におよぼすキャリア型やキャリア濃度の効果を系統的に評価した。さらに Ce が均一に分布している試料や意図的に Ce を局所的に高濃度分布させた試料の磁気輸送特性を評価した。これらの結果と Ce の化学結合状態の評価結果から、Si:Ce 薄膜の磁気および磁気輸送特性の起源を考察した。

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、(001)Si 基板上に Si:Ce 薄膜を 740 °C で成長し、その磁気特性および磁気輸送特性を評価した。また、同様にエピタキシャル CeSi<sub>x</sub> 薄膜を作製し、その磁気特性を評価することで、Si:Ce 薄膜中に析出する CeSi<sub>x</sub> が Si:Ce 薄膜の磁気特性におよぼす効果を考察した。成長温度 740 °C で作製した Si:0.5 at.%Ce 薄膜は *p* 型を示し、約 180 K において抵抗率および帯磁率の温度依存性にカスプが確認され、スピナーホール間の強磁性的交換相互作用が示唆された。しかしながら、Si:0.3 at.%Ce 試料において、透過型電子顕微鏡を用いて詳細な構造解析を行ったところ、Si:Ce 薄膜/基板界面に CeSi<sub>2</sub> の析出が確認された。また、膜中の Ce は膜表面付近に偏析していることが二次イオン質量分析によって確認された。

CeSi<sub>x</sub> 薄膜は成長温度 700 °C で(001)Si 基板上に組成 1.2<*x*<2.3 の範囲ですべてエピタキシャル

成長した。磁気特性は  $x=1.8$  において強磁性的磁化挙動を示した。また、その強磁性相転移は 10 K 以下であることが確認された。 $x=1.8$  以外の試料において強磁性的な相互作用は確認されず、180 K で生じた Si:Ce 薄膜の抵抗率および帯磁率の温度依存性におけるカスプは強磁性  $\text{CeSi}_x$  の影響ではないということが示唆された。

第 3 章では、Ce の固溶限の増加、薄膜表面の平坦化および Ce の表面偏析の抑制を目的として低温 MBE 成長を行った。基板表面の炭素系不純物をバッファ層内に固着させ、平坦な Si バッファ層を得ることが可能になった。表面平坦性に優れたバッファ層の上に Si:Ce 薄膜を成長すると、450 °C でも 2 次元成長を示唆する RHEED 振動が観測され、従来よりも約 300 °C 程度低い温度において表面平坦なエピタキシャル Si:Ce 薄膜を得る事が可能となった。また、これらの試料における Ce の濃度分布は膜成長方向に均一であり、急峻な界面と平坦な表面を有していることが確認された。しかしながら、Ce 濃度を 0.97 at.% まで増加させると、3 次元的な粒構造が確認され、平坦性が劣化することも明らかになった。

第 4 章では、 $n$  型 Si:Ce 薄膜を Ce 濃度 0.02 から 20 at.% の範囲で作製し、その磁気特性を評価した。成長温度 450 °C においては Ce 濃度が 0.3 at.% 以上では表面ラフネスが増加した。しかしながら、成長温度、成長速度を最適化することによって Ce 濃度 5.6 at.% まで表面平坦性に優れたエピタキシャル薄膜を得る事が可能となった。8 at.% 以上では表面ラフネスは増加するものの、Ce 濃度 0.02 から 20 at.% の組成範囲で  $n$  型 Si:Ce 薄膜の作製に成功した。それらの磁化挙動はすべて常磁性的であった。また、Ce の Si 中での化学結合状態は表面付近の酸化に起因する  $\text{Ce}^{4+}$  を除くと、 $\text{Ce}^{3+}$  の状態と格子間 Ce の状態が存在することが確認され、本章で作製した  $n$  型 Si:Ce 薄膜中の Ce は主として格子間 Ce として存在していることが明らかになった。

第 5 章では、Al および B をドーパントとして用いた成長を行い、 $p$  型 Si:Ce 薄膜の磁気特性および磁気輸送特性を評価した。また、Ce が高濃度に存在する領域を有する試料を意図的に作製するために Ce の  $\delta$  ドーピングを行い、その磁気輸送特性を評価した。

Ce 濃度 0.04 at.% で Al を共添加した Si:Ce,Al 薄膜は 4.2 K において、負の磁気抵抗(MR)を示した。弱局在を考慮した解析の結果、キャリアの弱局在が磁場によって抑制されることによって生じた負の MR であることが示唆された。Ce 濃度を増加させた Ce 濃度 0.97 at.% の Si:Ce,Al 薄膜では低磁場で異常ホール効果が確認され、内部磁場の存在が示唆された。一方、B 添加 Si:Ce 薄膜では Ce 濃度を 2 at.% と固定し、B の添加量を変化させることによって、ホール濃度の磁気輸送特性におよぼす効果を評価した。B 濃度の増加に伴って試料の伝導特性は金属へと変化した。しかしながら、Si:Ce,B 薄膜はすべて常磁性的な挙動を示し、磁気輸送特性においても異常ホール効果などの内部磁場の存在を示す挙動は確認されなかった。

これらの結果から、Si:Ce,B 薄膜におけるスピナーキャリアの交換相互作用は、Ce が高濃度に存在し、かつ Ce と B を分離する必要があると考え、Ce 高濃度領域を挿入するための Ce  $\delta$ ドーピング層およびホールを導入するための B  $\delta$ ドーピング層を独立に有する試料を作製し、その磁気輸送特性を評価した。 $\delta$ ドーピングを施した試料では 2 K において強磁性的な磁化挙動が確認された。また、正の MR を示し、Ce 4f 電子のスピンスplitによる電子間相互作用に起因する MR であることが確認された。さらに、Ce の化学結合状態を XPS で評価したところ、均一に Ce が分布した n 型 Si:Ce 薄膜のものとは異なり、Si 中に主として置換型で固溶した Ce<sup>3+</sup>の状態が存在していることが明らかになった。

これらの結果を総合的に判断し、Ce 添加 Si 薄膜の強磁性は Ce が Ce<sup>3+</sup>の状態が存在するとき 4f スピンとホールとが交換相互作用することによって誘起されており、III-V 族強磁性 DMS と同様 *p-f* exchange Zener モデルによって説明できると考えられる。

6 章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

## 学位論文審査結果の要旨

本論文は Si 系希薄磁性半導体、Si:Ce 薄膜の低温 MBE 成長およびその磁気輸送特性を評価することでその磁気現象の起源を考察することを目的として研究が行われ、以下の成果を得ている。

(1) (001)Si 基板上に Si:Ce 薄膜を 740 °C で成長し、その磁気特性および磁気輸送特性を評価した。Si:0.5 at.%Ce 薄膜は p 型を示し、約 180 K において抵抗率および帯磁率の温度依存性にカuspが確認され、180 K 以下でスピナーホール間の強磁性的交換相互作用の存在が示唆された。また、エピタキシャル CeSi<sub>x</sub> 薄膜を作製し、その磁気特性を評価したところ、180 K で生じた Si:Ce 薄膜の抵抗率および帯磁率の温度依存性におけるカuspは強磁性 CeSi<sub>x</sub> の影響ではないということが示唆された。

(2) Ce の固溶限の増加、薄膜表面の平坦化および Ce の表面偏析の抑制を目的として低温 MBE 成長を行った。基板の前処理方法を改善することにより従来よりも約 300 °C 程度低い温度において表面平坦なエピタキシャル Si:Ce 薄膜を得る事が可能となった。

(3) n 型 Si:Ce 薄膜を Ce 濃度 0.02 から 20 at.% の範囲で作製し、その磁気特性を評価したところ、すべての試料で常磁性を示すことが明らかになった。常磁性を示す Si:Ce 薄膜の Ce の Si 中での

化学結合状態は表面付近の酸化に起因する  $\text{Ce}^{4+}$ を除くと、 $\text{Ce}^{3+}$ の状態と格子間 Ce の状態が存在することが確認され、作製した n 型 Si:Ce 薄膜中の Ce は主として格子間 Ce として存在していることが明らかになった。

(4) p 型 Si:Ce 薄膜の磁気特性および磁気輸送特性を評価した。また、Ce が高濃度に存在する領域を有する試料を意図的に作製するために Ce の  $\delta$ ドーピングを行った。p 型で Ce 高濃度領域を有する試料は Ce の電子状態が  $\text{Ce}^{3+}$ が支配的となっており、強磁性を示した。

以上の諸成果は、高品質 Si:Ce エピタキシャル薄膜を作製、またその磁気輸送特性をすることによって Si:Ce 薄膜の強磁性的性質の起源を明らかにしたものであり、独創的な研究である。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。