

導キャリアを介して相互作用する可能性が示唆されている。しかしながら、低温分子線エピタキシー (**Molecular Beam Epitaxy : MBE**) 法を用いて作製した **Si:Ce** エピタキシャル薄膜は、**Ce** が膜中に均一に分散しているものの、**n** 型の伝導特性を示し常磁性的な磁化挙動を示す。そのため、**Ce** を添加した **Si** 薄膜の正孔伝導やその磁気伝導特性に関しては未だ解明されていない。

本論文では、低温 **MBE** 成長させた **Si:Ce** 薄膜の磁気伝導特性を制御することを目的とし、**Si** エピタキシャル薄膜への **Ce** の固溶状態とその電子状態、および磁気伝導特性との相関を詳細に検討した。また、強誘電体ゲート電界効果トランジスタ (**Ferroelectric-gate Field Effect Transistor : FeFET**) を作製し、磁気伝導の電界制御に関する研究を行った。

本論文は全7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の概略を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、低温 **MBE** 成長させた **Si:Ce** エピタキシャル薄膜中の **Ce** の固溶状態や **Si:Ce** の電子状態に関する評価を行った。**Ce** 濃度を **0~1.0at. %** と変化させた試料を作製し、**in-situ** での表面構造や形態の変化を反射高速電子回析 (**Reflection of High Energy Electron Diffraction : RHEED**) を用いてモニタリングした。成長後の表面形態や結晶構造を原子間力顕微鏡 (**Atomic Force Microscopy : AFM**)、**X** 線回析測定を用いて評価した。**van der Pauw** 法を用いて室温におけるキャリア濃度を測定したところ、試料は **Ce** 添加量によらず **n** 型の伝導特性を示した。格子定数は **Ce** 濃度が **0.2at. %** 近傍までは増加し、一方でキャリア濃度は減少する。共有結合半径の大きな **Ce (165pm)** が **Si (116pm)** 中へ置換型固溶することによって格子定数を増大させ、アクセプタとなった **Ce³⁺** が電子を補償したためキャリア濃度が減少したと考えられる。これらの結果から **Ce** の置換型固溶限界は **0.2at. %** 程度であると結論づけた。**0.2at. %** 以上の **Ce** を添加した場合、格子定数は減少し、キャリア濃度は **10¹⁶cm⁻³** 程度に収束する。従って、**Si** 空孔と格子間 **Ce** の複合状態など、置換型とは異なる **Ce** の固溶状態であることが推測できる。また、**Ce** 濃度 **1.0at. %** 近傍において **3** 倍の周期構造を示す **RHEED** 回析パターンが出現する。この再構成構造は、成長表面に **Ce** が高濃度に分布し、かつ原子レベルの高い表面平坦性が得られることを明らかとなった。したがってこの再構成表面は、新規な希土類元素添加法として利用できる。**Si:Ce** 薄膜の電子状態を評価するために、常圧非平衡窒素プラズマを用いて試料表面に **5~10nm** の **Si** 酸窒化膜 (**SiON**) を形成し、誘電特性の評価を行った。空乏領域の抵抗値の温度依存性から活性化エネルギーを算出し、電子・正孔対の生成エネルギーを見積もったところ **190meV** となった。従って、伝導帯から **190meV** 下のエネルギー準位を生成中心とし、発生した電子は伝導帯へ励起することで伝導に寄与、正孔はトラップへと捕捉されることが考えられる。このトラップ準位は **Ce** 添加によって形成し、伝導帯から **380meV** 下の準位に存在する。また、固溶した **Ce** の価数を評価するために、**Ce** の **3d** 軌道の電子に対する **X** 線光電子分光 (**X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS**) 測定を行った。得られたスペクト

ルを解析した結果、**Ce** は Ce^{3+} として存在していることが明らかとなった。

第 3 章では、**n** 型 **Si:Ce** 薄膜における磁気伝導特性の評価を行った。低温 MBE 成長させた **Si:Ce** 薄膜は **n** 型の伝導特性を示す常磁性体であるが、**Ce** の添加によって磁気伝導特性が変化することが期待される。第 2 章の試料を用いて、**van der Pauw** 法による抵抗率の温度依存性と室温磁気抵抗効果 (**Magneto Resistance effect : MR**) を測定した。**Ce** 濃度 **0.2at.%** 以上では **300meV** 程度の深いドナー準位が形成し、同時に **20%** の室温 **MR** が発現することが明らかになった。この **MR** は **5 T** 以下の低磁場領域では磁場の 2 乗に比例し、**5 T** 以上の磁場では磁場に対して線形に増加する。従って、ローレンツ力によって生じる正の **MR** が、高濃度不純物添加によるポテンシャルの乱れによって増加していると考えられる。濃度 **0.2at.%** 以上で形成する **Si** 空孔と **Ce** の複合した固溶状態に起因する深い電子準位が関与していると考えられる。

第 4 章では、**Ce** の置換型固溶限界の増大を目的として、**Ge** 三次元ドット構造への **Ce** 添加について議論した。**Si** 中への **Ce** の置換型固溶限界は、弾性歪エネルギーの増大によって抑制されていると考えられる。そこで、母体半導体として共有結合半径が **Si (116pm)** よりも大きな **Ge (122pm)** を用いた。また、弾性歪エネルギーの表面における緩和を利用して固溶限を増加させるために、三次元ドット構造を採用した。**Si (001)** 基板の上に原子ステップ構造を有する **Si** バッファ層を形成し、**Ce** 添加 **Ge** ドットを自己組織化させた。**X** 線回析測定によって格子定数を評価したところ、格子定数は **Ce** 濃度 **0.7at.%** までは増加し、その後減少した。従って **Ge** ドット構造中の **Ce** の置換型固溶限界は **0.7at.%** であり、**Si** エピタキシャル薄膜における固溶限 **0.2at.%** と比較して 3 倍以上増加していることを確認した。また、**Ce** 添加によって **Ge** 原子の表面マイグレーションが抑制され、ドット形状に影響を及ぼすことも明らかにした。

第 5 章では、**B** を共添加することによって **p** 型の **Si:Ce** 薄膜を作製し、その輸送特性を詳細に評価した。正孔濃度の異なる試料を作製し、低温で磁気伝導特性を評価したところ、低正孔濃度の試料では負の **MR** が、高正孔濃度の試料では正の **MR** が観測された。正の **MR** に関してはローレンツ力に起因するものとして解析が可能であり、**Ce** 添加の効果は極めて小さいと考えられる。一方、負の **MR** についてスピン散乱の寄与を仮定し解析を行ったところ、理論式と実験結果は良い一致を示した。**Ce** の **3d** 電子の **XPS** スペクトルから、**B** 共添加 **Si:Ce** においても **Ce** は Ce^{3+} として存在していることを確認しており、この試料中には **4f** 軌道に起因した局在磁気モーメントが存在している。従って、 Ce^{3+} の磁気モーメントが磁場印加によって秩序化し、正孔伝導におけるスピン散乱の寄与を抑制していると考えられる。負の **MR** が発現する試料の **Hall** 効果測定を詳細に行ったところ **MR** が発現する **10 K** の温度において磁場に対して非線形な **Hall** 抵抗を観測した。実験結果に対し、正と負の **MR**、正常 **Hall** 効果、異常 **Hall** 効果の寄与を仮定して解析を行ったところ、常磁性とは明らかに異なる低磁場での急峻な磁化過程を発現していることが明らかになった。従って、 Ce^{3+} の局在磁気モーメント間には、強磁性的な相互作用が生じているものと考えら

れる。また、負の **MR** が発現する **10 K** 近傍で急に **Hall** 移動度が低下するため、**Ce³⁺** の磁気秩序は、正孔の伝導に大きな影響を与えていることが明らかになった。

6 章では、**FeFET** を作製し、**Si:Ce** 薄膜における磁気伝導の電界制御について検討した。ゲート絶縁膜には高温プロセスによる **Ce** の酸化や **Si** との界面劣化の問題を考慮し、酸化物系の絶縁膜ではなく、**135°C** 以下の低温で作製可能かつ **8 μC/cm²** の分極量を有する有機強誘電体フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体、**P(VDF-TrFE)** を用いた。塗布時の湿度や結晶化温度の最適化によって、撥水性の高い **Si** 上に強誘電性を有する **P(VDF-TrFE)** 薄膜を形成することに成功し、これをゲート絶縁膜に利用した **FeFET** を作製した。チャンネル層には **Ce** が高濃度に分布した **3** 倍周期構造を呈する **n** 型の **Si:Ce** 薄膜を用いた。この **FeFET** はゲート電圧印加によって室温で蓄積・空乏・反転層の形成を示唆する容量、ドレイン電流の増減を示した。同試料を用いて **20 K** の温度で **MR** のゲート電圧依存性を評価したところ、印加電圧 **20 ~ - 50 V** において、スピン散乱に起因する負の **MR** を観測した。一方で、**30 V** の印加電圧下では、スピン散乱を起源とする **MR** とは異なる **MR** が観測された。また、スピン散乱のモデルを用いた解析結果から、*p-f* 交換相互作用と考えられるエネルギーをゲート電圧印加によって変調できることが明らかになった。

7 章では、本研究で得られた成果を総括し、**Si** エピタキシャル薄膜中での **Ce** の固溶状態と **Si:Ce** の電子状態、および磁気伝導特性との相関について議論した。正孔伝導を示す **Si:Ce** 薄膜において、**Ce³⁺** の局在磁気モーメントが強磁性的な秩序状態を発現し、負の **MR** を発現する。また、ゲート電圧印加によって、**Ce³⁺** の局在スピン間の交換相互作用エネルギーを変調させることが可能であると結論した。

審査結果の要旨

本論文は、希土類元素 **Ce** を添加した **Si (Si:Ce)** エピタキシャル薄膜における磁気構造の解明と磁気物性の制御を目的として研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 低温分子線エピタキシー法を用いて作製した **Si** エピタキシャル薄膜における **Ce** の置換型固溶限界は **0.2at.%** であり、それ以上の濃度では深いドナー準位を有する固溶状態を形成することを明らかにした。また、置換型固溶限界以上の **Ce** 濃度で **20%** もの正の磁気抵抗効果 (**MR**) が室温で発現することを示した。
- (2) **Ce** の高濃度添加を目的とし、歪エネルギーを表面で緩和することが可能となる **Ge** の三次元ドット構造中への **Ce** の置換型固溶限界に関する検討を行った。成長温度を **540°C** 以下にすることで **CeGe** 化合物の析出を抑制し、**Ce** の置換型固溶限界を **0.7at.%** まで増大することができることを明らかにした。
- (3) **p** 型の伝導特性を有する **B** 共添加 **Si:Ce (Si:Ce,B)** エピタキシャル薄膜を作製し、伝導キャリアと **MR** との相関に関する検討を行った。半導体的な **p** 型伝導を示す **Si:Ce,B**

薄膜が 10K 近傍で数%の負の MR を発現することを見出し、 Ce^{3+} の有する局在磁気モーメントが磁場印加下で秩序化することによって抵抗率が減少する、スピン散乱の寄与であると結論した。Hall 効果の解析から、異常 Hall 効果の成分を算出し、 Ce^{3+} の局在スピン間に強磁性的な相互作用が発現していることも明らかにした。

- (4) **Si:Ce** 薄膜の磁気物性を電界制御することを目的とし、**Si:Ce** をチャンネル層に用いた電界効果トランジスタを作製した。**Ce** の酸化や強誘電体/半導体界面劣化の問題を考慮し、135°C で作製可能な有機強誘電体 P(VDF-TrFE)薄膜をゲート絶縁膜に用いた。詳細な、トランジスタ特性の解析によって、強誘電体の分極スイッチングによる **Si:Ce** 表面の電荷制御が可能であり、その結果、MR の正負を制御できることを明らかにした。また、スピン散乱のモデルを用いた MR の解析結果から、*p-f* 交換相互作用と考えられるエネルギーをゲート電界によって変調できることを明らかにした。

以上の成果は、磁性元素を添加した **Si** エピタキシャル薄膜において、局在スピンと伝導キャリアの相互作用が電界で制御可能であることを示すものであり、**Si** スピントロニクス分野における重要なブレイクスルーとなり得るものである。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。