

# 博士論文（要約）

IV 族強磁性半導体  $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$  における  
キャリア濃度の制御、磁性、バンド描像

東京大学大学院工学系研究科

電気系工学専攻

37-097400

伴 芳 祐

金属や半導体中のキャリア(電子や正孔)の持つスピンの自由度を積極的に活用し、新しいエレクトロニクスの創生を目指すスピントロニクスの研究が近年盛んに行われている。スピン偏極電流の一般的な生成方法は強磁性材料に電流を流すことでキャリアのスピンの向きが材料の伝導電子スピンの交換相互作用により磁化方向に揃う事で行われる。このスピン偏極電流を強磁性金属から半導体へ注入することがデバイス実現のために重要である。しかし、半導体と強磁性金属材料の抵抗の違いによる伝導率不整合の問題があり実現は困難である。強磁性半導体は半導体でありながら強磁性体の性質を持つ材料であり、この問題を解決できると期待されている。これまで主にIII-V 族半導体ベースの研究が盛んに行われているが、現在のSiベースの半導体技術との整合が期待されるIV族半導体ベース材料の作製は困難であった。GeMn等の作製が試みられてきたが、強磁性金属相の析出を防ぐ事は困難であった。我々の研究室では、先行研究において低温分子線エピタキシー法(LT-MBE)により単結晶材料の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の作製に成功した。磁気円二色性(MCD)による評価ではバンドのスピンスplitが母材のGeのバンド構造を保持して促進されている事が示され単相の強磁性だと確認された。しかし $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の伝導特性やバンド描像との関係、強磁性の起源については解明されていない。本研究の目的はこれらを明らかにする事である。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁性の起源もまだ不明であり、これをキャリア誘起強磁性の観点から検証するため正孔濃度を増加させることを試みる。その手法として $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$  にアクセプターのホウ素(B)のドーピング(第二章、第三章)や光の照射(第四章)を行い $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁気伝導特性と磁性の起源に関して研究した。

第一章では、上記のようなスピントロニクスとIV族強磁性半導体の研究背景を述べた。特に本論文の主な研究対象としている材料の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ について導入と研究目的を示し研究背景の中での位置づけを述べた。

本論文では第二章から第四章まで、主に以下の層構造の試料をLT-MBE法により作製し研究を行った： $\text{Ge}$  (2 nm) /  $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$  : B (100 nm) / Si (~5 nm) /  $\text{SiO}_2$  (50 nm) / アンダーブレイク Si (001)。ここでSi以下の層はSiを薄層化したSOI (Si-on-Insulator) 基板である。この基板を用いた理由は $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の電気伝導測定を行う際に基板とのパラレル・コンダクションを防いで正確な $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 層のみの性質を明らかにするためである。この薄層化はSOI基板のSi層を数nm残り酸化炉により犠牲酸化した後、フッ化水素酸で酸化した $\text{SiO}_2$ 層をエッチングすることで行った。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 層は、Geに対し数%~十数%のFeをMBEでの結晶成長時に添加しながら、基板温度 $T_s = 200^\circ\text{C}$ にて基板へエピタキシャル成長した。Fe濃度は  $x = 1.0\%$ ,  $2.3\%$ ,  $6.5\%$ ,  $10.5\%$ ,  $14.0\%$ 、アクセプターのBのドーピング濃度は0 (アンダーブレイク),  $4.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $4.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の条件で作製した。ここでBは高温セルを使用して結晶成長時にドーピングを行った。成膜した $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜はリソグラフィとウェットエッチングにより $200\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ のHall-bar形状に加工し抵抗率やHall抵抗の伝導測定を行った。

第二章では、Bドーピングにより $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜の正孔濃度を制御することを目指し、その伝

導特性を研究した。そのために、作製した低いFe濃度の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜( $x = 1.0, 2.3\%$ )のHall-bar素子について300 Kから5 Kの範囲でHall測定を行なった。Bドーピングした試料 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x\text{:B}$ ( $x = 1.0, 2.3\%$ )における抵抗率の温度依存性は、ほぼ温度に依存しない金属的な性質を示した。また、 $x = 1.0\%, 2.3\%$ の低いFe濃度ではHall係数 $R_H$ の温度依存性についても温度によらずほぼ一定値の結果が得られた、磁化に比例して温度依存する異常Hall効果は非常に小さく無視できると考えられ、 $R_H$ は正常Hall効果のみに由来し異常Hall効果は無視する事が出来る事が分かる。これは、Bアンドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ ( $x = 1.0, 2.3\%$ )薄膜にも当てはまると推定される。このため正常Hall成分のみと考えられる $R_H$ から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の正孔濃度を求めることができる。得られた結果より、Bドーピングにより正孔濃度を特に $x = 1.0\%$ においては、 $2 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御できた事を明らかにした。

第三章では、先行研究で知られている $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のFe濃度揺らぎと伝導特性、磁気特性、バンド描像の関係を明らかにするために研究を行った。そのために、Bをドーピングした $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜( $x = 2.3 - 14.0\%$ )とアンドープの試料の抵抗率の温度依存性や、Hall係数 $R_H$ の温度依存性を始めとする伝導測定を詳細に行った。その結果と $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ に関するARPES測定などの先行研究におけるマクロなバンドの情報を合わせて、伝導特性とミクロなバンド描像の関係を明らかにした。Bアンドープの試料の抵抗率の温度依存性をES-VRH (Efros-Shklovskii variable range hopping)モデルにより解析した結果、 $x = 2.3 - 14.0\%$ でホッピング伝導が支配的であると示された。これを通じて $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のバンド描像について考察した。Fe濃度揺らぎによるナノスケールのFeリッチな領域のFe 3d不純物順位に正孔がピン止めされることで、その領域がホッピングサイトとして機能していると考えられる。一方でBをドーピングした試料では $x = 6.5, 10.5, 14.0\%$ においては抵抗率の温度依存性は、 $x = 2.3\%$ のような金属的な性質を示さない。これはBドーピングに起因する価電子帯伝導とFeリッチ領域の不純物バンド伝導が混在しているためと理解できる。さらに $x = 10.5\%, 14.0\%$ においては、明瞭なヒステリシスループを示す異常Hall効果が低温で観測された。この異常Hall効果の成分を取り除き、正常Hall効果の成分から正孔濃度を求める目的で、超伝導マグネットを備えたクライオスタットを用いて、-5 Tから5 Tの磁場を印加してHall測定を行った。ここで、5T付近では $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁化がほぼ飽和していると仮定し磁場に対する $R_H$ の傾きを正常Hall成分と考え異常Hall成分と分離し抽出した。ここから得られた $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の正孔濃度は $x = 2.3 - 14.0\%$ の範囲で $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ へ増加することが分かった。一方で、Bドーピング濃度 $4.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ では、正孔濃度は $x = 2.3 - 14.0\%$ の範囲でいずれも $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の値が得られた。これらの結果をナノスケールのFe濃度揺らぎとFe不純物順位を通じたホッピング伝導の観点からバンド描像を示す事で説明する。また、 $x = 10.5, 14.0\%$ においては先述の方法により $R_H$ から異常Hall効果の成分を抽出できる。これより、異常Hall伝導率 $\sigma_{\text{AHE}}$ を求め伝導率 $\sigma$ との関係  $\sigma_{\text{AHE}} \propto \sigma^\gamma$  の係数 $\gamma$ を解析した結果、ホッピング伝導が支配的な場合の異常

Hall効果の理論計算の結果と整合することが分かった。これも先述のバンド描像と整合する。また、移動度の温度依存性についてBドーピングした $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x\text{:B}$ は、Bアンドープの場合と異なり、 $x=2.3-14.0\%$ で $\mu$ が温度によらずほぼ一定となった。この結果は散乱機構として中性不純物散乱が支配的であることを示唆している。リファレンス試料の $\text{Ge:B}$ も同様の温度依存性を示しているため、中性不純物としては低温での非平衡における結晶成長に起因するGeのself interstitialやvacancyが推定される。いずれの結果も、バンド描像でのBドーピングによりホッピング伝導から部分的な価電子帯伝導に移り変わる描像と整合する。磁気特性については、Bドーピングを行っても $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のキュリー温度 $T_C$ に変化が見られない事が分かった。この結果とバンド描像の議論から $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の強磁性の起源については、主にFeリッチ領域付近での二重交換相互作用が推定される。

第四章では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の強磁性の起源をさらに検証するために、レーザー光を $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ に照射する事により光キャリアを生成することで、磁性に変化が見られるか否かを検証した。光キャリアが生成されるかは抵抗率の変化を測定し確認した。レーザー強度に例して抵抗率の低下が観測された。この原因は絶縁的なFeプア領域での正孔の増加に起因する可逆的なブレイクダウンと考えられる。抵抗率の温度依存性をES-VRHモデルで解析したところ、光照射下ではホッピング伝導が支配的ではなくなる事が分かった。これはFe不純物順位中のホッピング伝導にブレイクダウン電流が混ざる事が原因と考えられる。光照射の下で $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁気特性が変化しているか否かについては、磁気特性をSQUID、MCD、異常Hall効果を用いて測定し検証した。SQUIDでは光ファイバーを用いて試料にレーザー光を照射して測定を行った。光ファイバーを通じたレーザーパワー密度の減衰や、試料の温度の上昇のため伝導測定時と同等の強度のレーザー光を照射することは出来ず磁化の変化は観測されなかった。MCDでの磁化特性の測定ではレーザーの散乱光がノイズとなるため、レーザー強度を伝導測定時と同等には上げられない問題がある。ノイズを無視できる範囲の光強度では、磁気特性の変化は観測されなかった。そこで散乱光の波長を検出器の前でカットするフィルターを用いる事で測定を行い検証した。得られた結果は絶縁的なFeプア領域のブレイクダウンによる抵抗の低下は $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ の磁気特性に影響しないと解釈できる。これは第三章において述べたFeリッチ領域付近の正孔が強磁性を媒介するバンド描像と整合する。

第五章では、本論文で得られた結果のまとめと今後の展望を述べる。本論分で議論した $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ のバンド描像は伝導特性や磁気特性についての包括的な理解を与え、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ を用いたスピンドバイスの研究において重要な指針を与え、将来の $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ を用いた半導体へのスピン注入デバイスなどの実現に向けて重要な知見となる。