

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654125

研究課題名(和文)EuOにおける電界効果誘起磁気ポーラロンの研究

研究課題名(英文)Study on magnetic polaron induced by electric field effect in EuO

研究代表者

鈴木 博之 (Suzuki, Hiroyuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主幹研究員

研究者番号：60354370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：希土類酸化物EuOは強磁性転移と更に絶縁体-金属転移を起こす希少な物質で、転移メカニズムにはキャリアで誘起される磁気ポーラロンが原因ともされている。固体表面にキャリアを導入できる電界効果、つまり電界効果ドーピングによって磁気ポーラロンやそれによる転移を制御することができれば、スピントロニクスデバイスとして新しい原理を導入できる可能性がある。本研究ではEuOの純良な単結晶育成を行うところから始め、得られた単結晶の劈開面を利用して、電界効果によるキャリア増幅効果に初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Rare earth mono-oxide EuO is one of rare substances, which shows both ferromagnetic and insulator-metal transitions. Magnetic polaron induced by a carrier is considered to play an important role in the mechanism of the transitions. When the magnetic polaron and also the resulting transitions can be controlled by the electric field effect introducing the carrier into the bulk surface state, i.e. electrostatic carrier doping (ESD), it will be a candidate of new operation principle in the spintronics devices. In this research, we have performed high quality single crystal growth of EuO and have first succeeded in ESD by field effect transistor fabricated on the cleaved surface of the obtained single crystal.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：電界効果 磁気ポーラロン 金属絶縁体転移 強磁性転移 希土類酸化物 純良単結晶育成

### a1. 研究開始当初の背景

希土類酸化物 EuO は、約 70K で高温の常磁性状態から強磁性へ転移し、直後に絶縁体-金属転移を示す非常に稀な物質である。また、この EuO では、僅かなストイキオメトリからのずれによる酸素欠陥、または  $\text{Eu}^{2+}$  サイトへの  $\text{Gd}^{3+}$  や  $\text{La}^{3+}$  の 3 価の置換元素は、ドナーとなって電子を供給するが、この電子はその欠陥や置換元素に束縛され、周囲の  $\text{Eu}^{2+}$  の磁気モーメントの間の磁気相互作用によって磁気ポーラロンが形成される。EuO における、絶縁体では稀な強磁性転移の原因としては、この磁気ポーロンの可能性も示唆されている。EuO の研究は 1960 年代から始まっているが、この磁気ポーロンの存在を示唆する実験結果が赤外光や  $\mu\text{SR}$  の実験で得られたのは最近で、磁気ポーロンと強磁性転移との関係は、未だ解明に至っていない。

一方、絶縁体-金属転移については、主に光学遷移の実験による結果から、強磁性転移における伝導バンドの分裂や、欠陥酸素にトラップされた電子状態準位の分裂によって、ドナー電子が伝導帯に流れ込むことが提案されている。しかしながら、この絶縁体-金属転移は強磁性転移と同時に起こるわけではなく、ややずれた低温で発現しており、Tc 以下の帯磁率の減少に伴い磁気ポーロンが拡がり、磁気ポーロン同士の重なり、それによってバンド状態を形成することも提案されており、こちらも未だ解決されていない問題と言える。

同じ希土類磁性半導体である SmS では、圧力誘起で絶縁体から金属へ転移を起こすことで注目を浴び、同じように 40 年前以上から盛んに研究が行われた。特に、絶縁体相から金属相へ転移を起こす中間相として golden phase と呼ばれる金色を示す相があり、抵抗では半導体的な振る舞いが見られるものの、比熱では大きな電子比熱係数を示す異常が報告されるなど、本質的な理解はされていない。最近になり再び系統的試料作製が行われ、試料依存性を明らかにした上で、圧力下の精確な測定によって、エキシトンの束縛状態が重要な役割を示すことがわかってきた。そこにはボーズ粒子の性質に伴う、興味深い物理が展開すると考えられ、改めて注目されてきている。

基本的な電子構造が同じである EuO でも同様なことが期待されるが、全く状況を異とするのは、基本的には非磁性である SmS に対して、EuO では磁気モーメントを有する系である点である。従って、SmS とは別な状況でエキシトンを持つ系の興味深い物理が展開する可能性がある。また、結晶中を動き回る磁気ポーロンは、研究が始まった当初に糟谷やらに提唱されているものの現在までに観測された例はない。実際に、そのような磁気ポーロン自体の存在、そして、EuO における強磁性・絶縁体-金属転移のメカニズムに磁

気ポーロンが関与しているかもわかっていない。新しいタイプの磁気ポーロンの発見、もしくは、EuO における絶縁体-金属転移のメカニズム解明は、キャリアコントロールによる物性制御に新しい可能性を示すことが考えられ、スピントロニクスにおいても、磁気ポーロンを利用した新しい原理を提唱できる可能性を秘めている。

### 2. 研究の目的

本研究は、磁気ポーロンが強磁性転移と絶縁体-金属転移の鍵を握るとされている EuO において、電界効果によってキャリアを注入し磁気ポーロンをコントロールすることにより、磁気ポーロンと強磁性及び絶縁体-金属転移の関係を明らかにし、それらの転移のメカニズム解明を目的とした研究である。

### 3. 研究の方法

上記の研究目的に向けて、本研究では EuO の純良単結晶育成からスタートし、得られた単結晶のキャラクタリゼーションを行い、その劈開面を利用して FET 構造を作成し、電界効果を検証する。

#### (1) 単結晶育成とキャラクタリゼーション

EuO の融点は 1965 と報告されている。また、Eu と酸素の組成のずれによる物性に与える試料依存性は大きい。従って、物性における本質を見極めるためには、試料作製中における酸素濃度条件を系統的に変化させていく必要がある。本研究では、Eu と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を出発原料として、タングステン坩堝に高真空中で封入したあと、高周波炉を用いて 2000 近くまで昇温しブリッジマン法により単結晶育成を行う。出発原料の Eu と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の組成比をパラメータとして系統的に条件を変えていく。

キャラクタリゼーションとしては、磁化率、抵抗とホール係数の測定によって、試料中の酸素欠陥量、もしくはドナー濃度等を評価する。

#### (2) FET 構造の作成

FET 構造の作製に関しては、薄膜金属における伝導や強相関物質への電界効果の研究を行っている連携研究者の矢ヶ部氏と協力している。電界効果を与えるためには、絶縁破壊を起さないより良質な絶縁層の生成が重要となる。また、FET 加工においては、加工する試料の表面状態が非常に重要になるが、EuO の単結晶は NaCl 構造をとり、図 1 からわかるように比較的綺麗な劈開面が得られる。この劈開性を利用し、EuO の劈開面 (001) 面に FET 構造を作成する。

本研究を始動する当初は、絶縁層としては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から出発し、ユーロピウム自体の酸化膜  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を利用することも考慮し、EuO に最も適した絶縁層の条件等について最適化を行っ

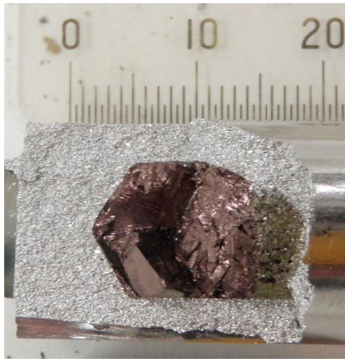


図1 作成した EuO の単結晶（紫色の部分）、坩堝の底側が写真の左側となる。右側の真鍮の色の部分が析出したユーロピウム。

ていく予定であった。上記したように連携研究者である矢ヶ部氏と、有効な絶縁層の素材について議論を進め、今回の単結晶の劈開面をそのまま利用する EuO に対しては、熱的なダメージを極力抑えるために、また劈開面をそのまま利用する際に凸凹が表面に残った場合でも利用できるイオン液体 (DEME-TFSI) を使用することになった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 単結晶育成とキャラクタリゼーション

単結晶育成では、 $\text{Eu}_3\text{O}_4$  や  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  等の酸化物の発生を防ぐことと、相図において EuO 相がストイキオメトリーから酸素過剰の方に幅を持っていることから、Eu を self-flux とし、原料の仕込比で約 5% から 15% の間の Eu-rich の組成で条件を振った単結晶育成を行った。このため、坩堝の中では上部に過剰に仕込んだ Eu が析出している (図 1)。また、得られた単結晶部分においても結晶育成が始まった坩堝の底側から上部側に向けて、Eu の過剰 (酸素の空孔) の割合が違い物性に違いが見られる。代表的な例として磁気ポーラロンを引き起こすドナー供給をする酸素欠陥があるとされている、Eu を 7% 過剰に仕込んだ場合の坩堝の底に近い下側の部分から切り出した試料について、磁化率と抵抗の温度依存

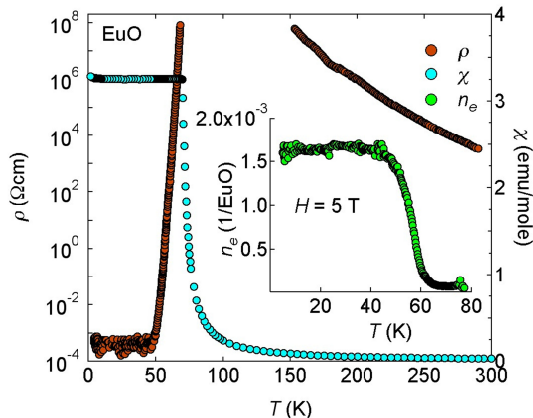


図2 EuO の磁化率と抵抗の温度依存性。挿入図はホール係数から見積もられた EuO 当たりの電子数の 80K 以下の温度依存性。

性と、約 80K 以下のホール係数から見積もられた EuO 当たりの電子数の温度依存性を図 2 に示す。磁化率の温度依存性から得られた Curie 点は 69.5K で、この温度から低温に向かい絶縁体から金属への転移に伴う急減な伝導率の上昇 (= 抵抗の減少) が観測され、



図3 EuO の(100)劈開面を用いた試験例。水色矢印の先の金蒸着した電極の部分にイオン液体を垂らしている。左側から延びている金属電極がゲート電極となり、測定時にはイオン液体の上部に位置する。

図には示していないが、比熱にもシャープなピークを観測している。これらはこれまでの報告と一致しているが、熱膨張係数において 50K 付近に異常が観測されており、その原因については未だ解明できていない。金属相での電子密度も文献値とほぼ同じで、絶縁体から金属への転移において、約 2 桁程度のキャリアの増加している。

##### (2) FET 構造作成と電界効果

作成した単結晶においては、大きい場合は  $\sim 1\text{cm}^2$  程度の(100)面の劈開面が得られる場合もあり、本課題の目的である電界効果のための FET 構造の作成には十分な条件を持っている。FET 構造を作成する試料表面としては、劈開面をそのまま使う場合や、更に研磨する場合、また電極についても金蒸着や針電極等様々な方法で試行した。図 3 は電極に金蒸着を用いた試験例である。これらの試行の中で、劈開面を利用した簡易的な針電極を用いたプローブを用いた方法で、電界効果による p 型の増幅効果を観測することに成功した。図 4 にゲート電圧が負の場合の I-V 特性の図を示す。|Vg|が増加するのに対し、ドレイン電流 Isdが増加しており、正のキャリアが誘起されていることがわかる。一方、正のゲート電圧の場合ではドレイン電流が減少し正のキャリア抑制されており、負のゲート電圧の場合とコンシステントな結果である。この場合の実験では、金蒸着ではなく針電極を用いたので、イオン液体からの漏電を起こす可能性が高く、イオン液体の部分とドレイン・ソース電極を十分に引き離すことが必要となった。このため、印加した電界に対する増幅効果の効率 は 30%程度にとどまっている。また、今回の結果では EuO 劈開面への FET 構造を作製したデバイスが p 型の伝導を示すことになったが、一方では、4-(1)で今回の試料

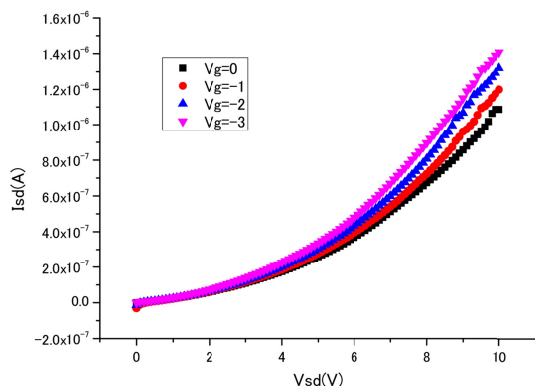


図4 ゲート電圧が負の時の I-V 特性図。|Vg|の増加に伴いドレイン電流は増加している。

でも見られるように、EuO は酸素欠陥や Gd ドープなどにより n 型の伝導となる。今回の試料表面は劈開において作製したものの、かなり凸凹がおおきく、電極表面上の絶縁膜が一部破れている可能性も考えられる。そのため、大きなリークカレントが I - V 特性に影響している可能性は否定できない。しかしながら、Si (100) 上へ PLD 法により作製した薄膜 EuO において、バンドベンディングにより n 型から p 型への遷移を光電子分光法により示している結果も報告されており、今回の結果と合わせて本質的な興味深い現象が発現している可能性がある。今後表面状態との関連を明らかにしていくことが必要となる。

上記したように表面状態との電界効果の関係と、更なる増幅効果の向上のために、更に良好な劈開面状態が必要であり、そのためには、これらの結果を踏まえた純良単結晶育成が不可欠となる。実際、劈開面表面にはボイド状の欠陥が顕微鏡で確認されている。このため、本研究の当初は測定系の高度化を予定したが、更なる純良単結晶育成を行うために、温度計測のより精密な測定が行うための高周波炉の改良を行った。現在、この改良によって得られた結晶の評価と電界効果への改善具合の評価を並行して行っており、それまでの結果も含めて学会等で発表する予定である。

## 5. 主な発表論文等

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 博之 (SUZUKI, Hiroyuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主幹研究員

研究者番号：60354370

### (2) 連携研究者

矢ヶ部 太郎 (YAKABE, Taro)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：80354364