

論文の内容の要旨

論文題目 軟 X 線分光による III-V 族希薄磁性半導体の研究

氏 名 石渡 洋一

現在の半導体エレクトロニクスにスピンの自由度を加えた‘半導体スピントロニクス’に関する研究が近年盛んに行われている。これには強磁性半導体材料の発見と進歩による影響が大きい。中でも III-V 族希薄磁性半導体(DMS)は既存のデバイスへの適応が容易であり、さらにキャリア誘起強磁性を示す事から大きな注目を集めている。この性質を生かして光や電場による強磁性状態のスイッチング等の成功が収められているが、そのメカニズムは未だ明らかでない。その解明には磁性を媒介しているキャリアの特定が不可欠である。

III-V 族 DMS 中の磁性不純物は、系に磁気モーメントとキャリアを導入する。是故磁性不純物の周囲における局所的な電子状態は、そのキャリアと直接的に関係する。この時軟 X 線による内殻励起分光は、サイト選択性によりその最適な測定手法となる。さらに内殻正孔の寿命は fs のオーダーであり、短い時間スケールにおける系の情報を提供する。これは輸送等の測定と対極的な情報を示し、磁気的な散乱効果の研究への適性が期待される。本論文では軟 X 線吸収・発光分光を用いて、III-V 族 DMS (主に(Ga,Mn)As)における Mn 部分電子状態を明らかにし、キャリア誘起強磁性の理解を得る事を目的とする。

(Ga,Mn)As は Mn 濃度(x)の増大で絶縁体-金属-絶縁体転移(MIT)を表す。故にその強磁性転移温度(T_c)は $x \simeq 0.045$ 近傍で最大値(110 K)を持つ。ここで磁化測定より絶縁体的な試料において強磁性成分に加えて常磁性成分の共存が示される。又(Ga,Mn)As は低温成長の為に過剰に As が混入されており、それらがドナーとして作用する事が知られている。この2

つの効果は(Ga,Mn)As の強磁性と密接に関係し、強磁性状態の理解にはそれらを考慮した体系的な研究が必要となる。これより最大となる T_c を挿んだ試料の x 依存性とその低温アニール効果を測定した。前者は MIT の理解についても重要である。後者は最近開発された手法でアニール温

Table I: 測定に用いた(Ga,Mn)As 試料

x	As-grown		LT-annealed	
	n_p (cm ⁻³)	T_c	n_p (cm ⁻³)	T_c
0.032	1.2×10^{19}	—	1.6×10^{19}	30
0.038	3.4×10^{19}	30	7.5×10^{19}	60
0.047	5.9×10^{19}	55	1.5×10^{20}	100
0.052	2.1×10^{19}	30	6.2×10^{19}	85
0.058	6.1×10^{19}	45	1.1×10^{20}	80

度の変化により、 x に因らず As ドナー濃度のみの制御を可能にする。ここでは共に最適化された as-grown と低温アニール試料を用いる。測定試料は東京大学物性研究所・勝本研究室よりご提供頂いた。試料条件を Table I に示す。測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー-BL-2C で行われた。測定は全て高真空 ($< 10^{-9}$ Torr), 室温で行われた。

(Ga,Mn)As ($x = 0.032, 0.038, 0.047, 0.052, 0.058$) の as-grown と低温アニールされた試料の Mn 2*p* 吸収分光(XAS)の結果を Figs. 1(a)(b)に示す。各スペクトル強度は入射光子フラックスで規格化されている。ここで 640 eV と 651 eV 近傍の構造は内殻のスピ軌道相互作用分裂による $L_3(2p_{3/2} \rightarrow 3d)$ と $L_2(2p_{1/2} \rightarrow 3d)$ ピークを示す。アニール後のスペクトルに注目すると、それらは (特に $x = 0.047$) Mn²⁺ イオンの計算と非常に良く一致する。これより(Ga,Mn)As 中の正孔は主に As 4*p* 軌道に生成し、Mn と強く束縛していない事が示される。一方 as-grown 試料では L_3 ピークの低エネルギー側 (639.5 eV) に新しく(肩)構造が現れる。これは as-grown 試料における metastable な Mn 状態の存在を示している。 $x = 0.047$ の試料について as-grown のスペクトルをアニール後のスペクトルを用いて分解した結果を Fig. 1(c)に示す。ここでアニール後に残るスペクトル('intrinsic')の低エネルギー側に 'metastable' な成分が見つけれられる。XAS は Mn の周囲の局所的な環境を反映するので、そのアニールによる変化は as-grown 試料における Mn と As ドナーの結合を示唆する。低温アニールは As ドナーを除去し、intrinsic な Mn²⁺ イオンと正孔を与えるものと考えられる。

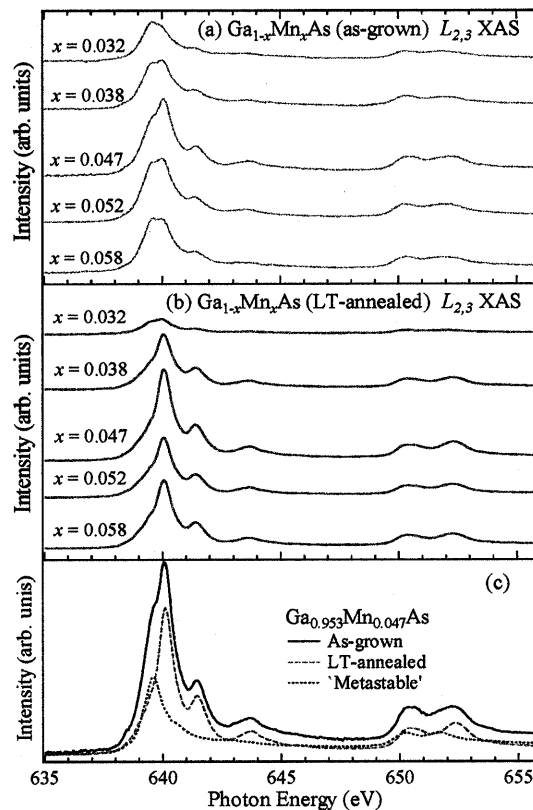


Fig. 1. (Ga,Mn)As Mn 2*p* XAS スペクトル. (a) as-grown. (b) LT-annealed. (c) 'intrinsic' と 'metastable' 成分の分解. 全て室温で測定.

上述した2成分と T_c との関係を探る為には、その積分強度の x 依存性は重要である。より定量的な評価の為には、 L_3 ピーク(640 eV)とその低エネルギー側に現れる(肩)構造(639.5 eV)の比が注目される。Figs. 2(a)(b)に L_3 ピーク/肩比と T_c の x 依存性を示す。挿入図は as-grown 試料における 'metastable' の積分強度 x 依存性である。図より明らかに L_3 ピーク/肩比と T_c の強い相関が示される。一方 'metastable' の強度は殆ど T_c と関係しない。これより 'intrinsic' が強磁性成分、'metastable' が常磁性成分と判断される。一方 L_3 ピーク/肩比は Mn^{2+} イオン/Mn-As complex 比を示している。これと正孔濃度(n_p)の関係に注目すれば、MIT と Mn^{2+} イオン(アクセプター)/As ドナー比の直接的な関係が見つけられる。故に (Ga,Mn)As において As ドナーは (i) Mn と結合して常磁性成分を形成し、(ii) MIT に影響を与えている事が明らかとなった。

XAS の体系的な研究により磁性を媒介する正孔は主に As 4p 成分となる知見を得たが、その束縛状態の程度は不明である。ここで Mn と正孔が束縛される状態(A^0)は Mn^{3+} イオンと同じ対称性を持つ為には、活性化された Mn^{2+} イオン状態(A)に較べて d 電子間のより小さな素励起が期待される。このような $d-d$ 遷移の測定に優れた分光法が軟 X 線共鳴発光分光(RXES)である。ここで内殻吸収($2p \rightarrow 3d$)端近傍の共鳴励起によるコヒーレントな発光($3d \rightarrow 2p$)がプローブであり、終状態で内殻正孔が補償される為には $d-d$ 遷移の直接観測が可能である。さらに仮想的な中間状態は終状態と関係し、励起エネルギーの変化で終状態($d-d$ 遷移)を選択できる利点を持つ。今回の場合 A^0 状態は A 状態より高い価数を持ち、ケミカルシフトによる高い励起エネルギーでの共鳴が予想される。さらに明確な A^0 と A 状態の区別には、 Mn^{3+} と Mn^{2+} 配置を持つ参考試料の測定が必要である。前者には Mn_2O_3 を、後者には II-VI 族 DMS (Cd,Mn)Te(東北大学多元物質科学研究所岡研究室より)を用いた。(Ga,Mn)As より著しく低い T_c が特徴的な III-V 族 DMS (In,Mn)As(東京大学物性研究所家・勝本研究室より)についても測定を行った。

アニールされた(Ga,Mn)As ($x=0.047$), (Cd,Mn)Te ($x=0.22$), Mn_2O_3 の Mn 2p RXES スペクトルをラマンシフト(エネルギー損失)表示で Fig. 3 に示す。図の下部に与えられるスペクトルは (Ga,Mn)As L_3 ピークと同じエネルギーで、上部のスペクトルはそれより 0.8 eV 程高いエネルギー

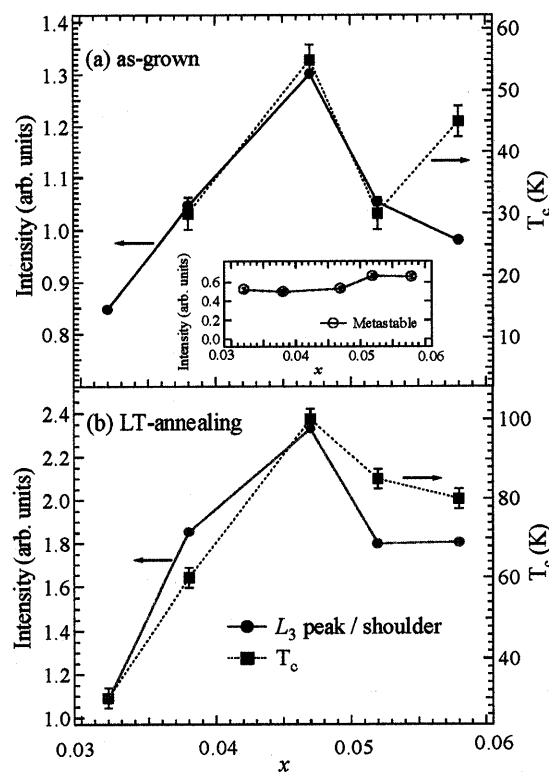


Fig. 2. (Ga,Mn)As Mn 2p XAS スペクトルにおける L_3 ピーク(640 eV)/(肩)構造(639.5 eV)の比と T_c の x 依存性. (a) as-grown. (b) LT-annealed. 挿入図は as-grown における 'metastable' の積分強度 x 依存性.

で励起されている。(Ga,Mn)As の XAS は A 状態を反映し、その L_3 ピークにおける励起は A 状態との強い共鳴が期待される。実際 (Ga,Mn)As と (Cd,Mn)Te (Mn^{2+}) のスペクトル形状はほぼ一致し XAS とコンシステントな結果を表す。しかし (Ga,Mn)As の低エネルギー側 (~ 2 eV) では微弱ながら構造が確認され、より高エネルギーの励起でその相違はさらに鮮明となる。ここで L_3 ピーク励起で現れた A^0 成分は減少し、代わりに ~ 2 eV の構造が強く共鳴する。この構造は Mn_2O_3 のピーク位置に近く、且つ励起エネルギーによる強度変化の傾向も Mn_2O_3 と定性的に一致する。故にこの構造は (Ga,Mn)As に含まれる A^0 成分とアサインできる。 A^0 成分は as-grown 試料で占有比がやや増大する傾向が得られる。一方 (In,Mn)As でも僅かながら A^0 成分の存在が確認される。強磁性を示す III-V 族 DMS における A^0 成分の観測は初めての結果である。

RXES の結果は著しく小さい A^0/A 比を表した。しかしながら RXES における強度比と系の A^0/A 比を直接に結びつける事は出来ない。なぜなら半導体中に生成される正孔はかなりの半径を有し、この時局所的な情報に適した軟 X 線分光における束縛状態の反映が不明な為である。GaAs と InAs 中の不純物状態は後者でより大きな束縛半径を持つ。故に (In,Mn)As の束縛半径の増大と RXES における A^0/A 比の減少との相関が示唆される。さらには正孔のホッピングによるスペクトルへの影響も予想される。これは (Ga,Mn)As ($x < 0.01$) のマイクロ波による電子スピン共鳴で、 A 成分のみが観測された結果に説明を与える。つまりホッピングによる系の短い時間変化が、軟 X 線とマイクロ波の時間分解能の違いによりスペクトルで反映された結果と考えられる。

以上の測定結果から磁性を媒介する正孔は主に As $4p$ 的であり、Mn の周囲に弱く束縛されている事が明らかとなった。これより As $4p$ 正孔のホッピングによる強磁性発現機構を提案した。正孔は Mn $3d$ 電子と磁氣的に ($p-d$ 交換) 相互作用し、間接的に Mn 間の強磁性結合を誘起する。ここで正孔はサイト辺り 1 個以下であるので多バンドハバードモデルにおける強磁性運動交換が適用可能である。これは試料の絶縁性に係らず強磁性を発現可能とする。一方金属的な試料においては A^0 と A 間での二重交換的な効果も予想される。これらの描像では $p-d$ 交換の符号によらず、その大きさが強磁性の安定性と関係する。

主な参考文献: H. Ohno, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 110 (1999).

S. Katsumoto *et al.*, Mat. Sci. Eng. B **84**, 88 (2001).

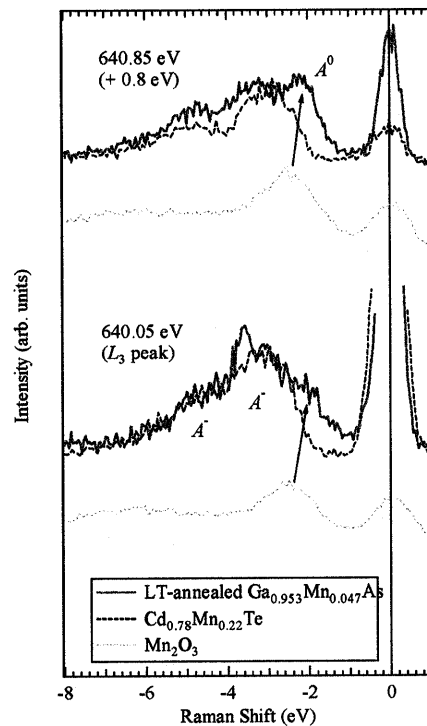


Fig. 3. (Ga,Mn)As, (Cd,Mn)Te, Mn_2O_3 の Mn $2p$ RXES スペクトル. 励起エネルギーを図中に示す。