

論文内容の要旨

論文題目 High-energy spectroscopic studies of GaN-based diluted magnetic semiconductors
(GaN ベース希薄磁性半導体の高エネルギー分光による研究)

氏名 黄 鐘日

3d系遷移金属原子や4f系希土類原子などの磁性原子を化合物半導体の陽イオンサイトに置換的にドーピングした希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor : DMS) は、ユニークな磁性や光学的性質を示す材料群として多くの研究が行われてきた。特に Mn をドーピングした *p* 型 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜や *p* 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜において強磁性が発現することが発見されて以来、強磁性 DMS に関する研究はスピントロニクス (スピントロニクス) と呼ばれる分野の主要な研究テーマのひとつになり、「半導体スピントロニクス」と呼ばれる新しい分野を形成した [1]。しかし *p* 型 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜や *p* 型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜の強磁性転移温度 (キュリー温度 : T_C) ははるかに低温であるため [2]、強磁性 DMS の応用上から室温強磁性 DMS に向けた研究が行われてきた。理論的研究 [3] により GaN のようなワイドギャップ系半導体を母体とした DMS において室温強磁性が予言され、実際に多くの GaN 系 DMSs が作製されたが、その強磁性発現の可能性及び強磁性発現のメカニズムは未だ明らかではない。

本研究は、Mn 及び Cr をドーピングした GaN における強磁性発現の可能性及びその発現機構の解明をめざし、高エネルギー分光により電子状態を調べることを目的とする。論文は、導入(1章)、高エネルギー分光の原理(2章)に続き、分子線エピタキシー法 (Molecular-beam epitaxy : MBE 法) により作製された Cr 及び Mn ドープ GaN 薄膜の高エネルギー分光による研究(3章)、MBE 法により作製された GaN/ $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 超格子の高エネルギー分光による研究(4章)、熱拡散法により作製された GaN:Mn のその場深さ方向分析(5章)及び(6章)からなる。

1. MBE 法により作製された Cr 及び Mn ドープ GaN 薄膜の高エネルギー分光による研究

Cr や Mn をドーピングした GaN において、室温以上の T_C を持つ強磁性が発現することが理論的に指摘された [3]。Dietl らは $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ において支配的である *p* ホールキャリアが介在する *p-d* 交換相互作用によって室温強磁性が実現することを予言したのに対し、Sato、Katayama-Yoshida らは、*d* キャリアによる *d* 電子間の直接的な磁氣的相互作用である 2 重交換相互作用による室温強磁性を予言した。実際の物質の強磁性におけるこれらモデルの妥当性を実験的に示すことで、この系での強磁性発現の可能性及びその発現機構を推定することができる。

我々は L 端 X 線吸収分光 (XAS)、光電子分光 (PES) 等の高エネルギー分光を用いて、MBE 法により作製された $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ 薄膜及び $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 薄膜の電子状態を調べた。これらの高度に制御され作製された GaN ベース DMS 薄膜の電子構造、特にフェルミレベル (E_F) 近傍の電子状態とその性質を調べることで、キャリアの性質を推定することが出来る。元素選択的手法である共鳴光電子分光 (RPES) を用い、価電子帯における Cr 及び Mn $3d$ 軌道の状態密度 (部分状態密度: PDOS) を直接抽出した。図 1 に共鳴光電子分光により抽出された Cr 及び Mn $3d$ PDOS を、母体価電子帯頂上 (VBM) から測った結合エネルギー (E_B) を横軸にして示す。 $3d$ PDOS の主構造は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ では VBM から低 E_B 側、つまり GaN バンドギャップ中に現れるのに対し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ では価電子帯内に現れ肩構造が VBM 上に現れることがわかる。これは、 E_F に近い状態が、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ では Cr $3d$ 軌道が支配的であるのに対し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ では Mn $3d$ と混成した N $2p$ が支配的であることを意味し、前者では d キャリアによる 2 重交換相互作用、後者では p キャリアによる p - d 交換相互作用が支配的であることを示唆している。論文では、内殻電子構造と共に価電子帯電子構造を調べ、両者の電子構造を比較しそれらの相違性について議論する。

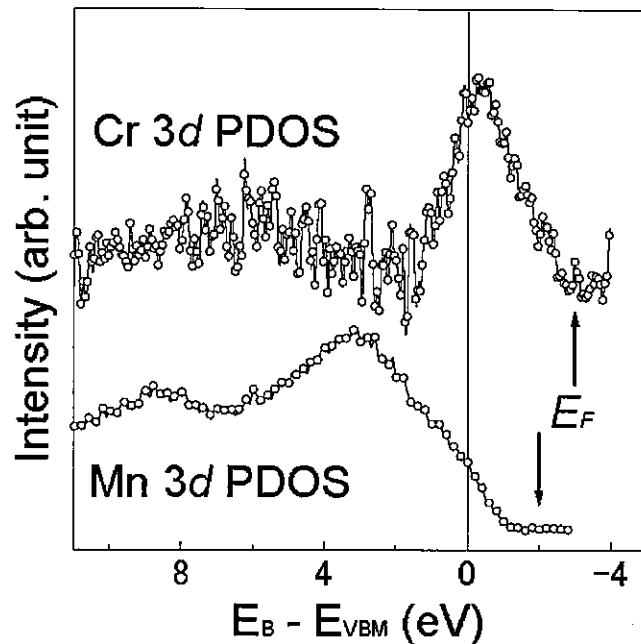


図 1 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ 薄膜の Cr $3d$ PDOS(上)及び $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 薄膜の Mn $3d$ PDOS(下)。横軸は GaN 価電子帯頂上 (VBM) を基準とした結合エネルギー。

2. GaN/ $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ digital ferromagnetic heterostructure の高エネルギー分光による研究。

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 薄膜は多くの研究者によって作製され広く研究されてきた。それにも関わらず、報告されている T_C は 0 から 940 K と様々であった [4]。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ の結晶成長は技術的に難しいため、Mn ドープに伴う N 欠陥の発生と微量の GaMn や MnN などの磁性不純物が結晶内に混在することがその原因とされてきた。最近、半導体ヘテロ構造を DMS に応用した例が報告されている。例えば Mn を 2 次元的にドープ (δ ドープ) した GaAs において 240 K を超える T_C が報告された [5]。これは Mn を局所的にドープしたことにより、高濃度 Mn 及びキャリアを結晶を劣化させることなくドープできるという DMS ヘテロ構造の効果によるものである。 Jeon ら [6] はこの方法を $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 作製に応用し、GaN と $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ のヘテロ構造である GaN/ $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ デジタル強磁性超構造 (digital ferromagnetic heterostructure :

DFH) を作製し、強磁性の発現及び磁化の増強を報告している。

我々はこの GaN/ Ga_{1-x}Mn_xN DFH における強磁性の起源を探るために高エネルギー分光による研究を行った。4 周期の GaN(15 nm)/Ga_{1-x}Mn_xN(5 nm) の多重ヘテロ構造からなる GaN/Ga_{1-x}Mn_xN DFH 試料 ($x = 0.1$) を調べた。Mn *L* 端 XAS や Mn 2*p*-3*d* RPES の結果から、Ga_{1-x}Mn_xN 層の電子構造は Ga_{1-x}Mn_xN 薄膜に近いこと、すなわち高濃度の Mn ドープにも関わらず Mn 原子周囲の局所結晶構造の乱れの影響は見られなかった。これに続いて、試料の強磁性の起源を明らかにするために Mn *L* 端における X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行った。XMCD 測定の結果から見積もられた磁化の磁場依存性を SQUID 測定の結果と共に図 2 に示す。図からわかるように、磁場に対し線形に増大する常磁性成分及びその線形成分のゼロ磁場への外挿からゼロ磁場における有限な磁化すなわち強磁性成分が存在することを見出した。これは、系の強磁性が GaN 中にドープされた Mn イオンによるものであること示し、本質的強磁性の実験的証拠とすることができ。

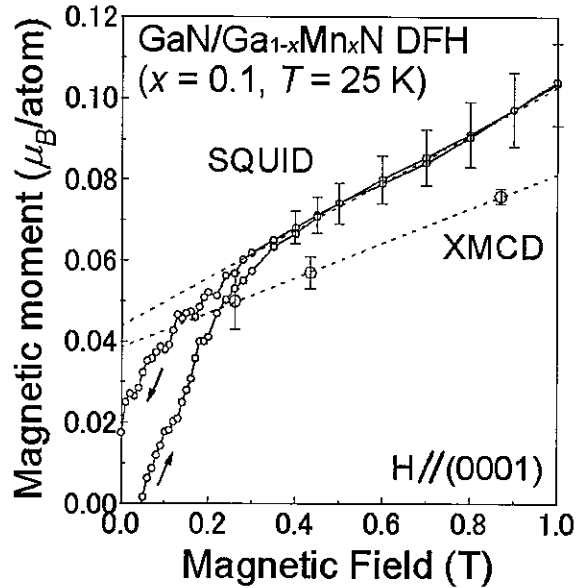


図 2 XMCD から見積もられた磁気モーメント(青丸)と SQUID から見積もられた磁気モーメント(赤丸)の比較。

3. 熱拡散法により作製された Mn ドープ GaN の深さ方向分析

GaN を母体とした DMS はこれまで主に MBE 法により作製されてきたが、一方で熱拡散法による作製も報告されている [7]。熱拡散法ではまず、遷移金属を半導体基板の上に蒸着し、次にその試料を加熱することで遷移金属を半導体基板内部へと熱拡散させ、最後に表面付近の金属的な層を除去することで熱拡散試料を得る。Ishid ら [8] は熱拡散法によって作製された ZnGeP₂:Mn では MnP のような強磁性化合物が表層金属層に存在するが、その直下において希薄な Mn イオンが観測され、その領域も強磁性を担っていることを報告している。一方、同様の熱拡散で作製された GaN:Mn 試料においても強磁性の振る舞いを示すこと

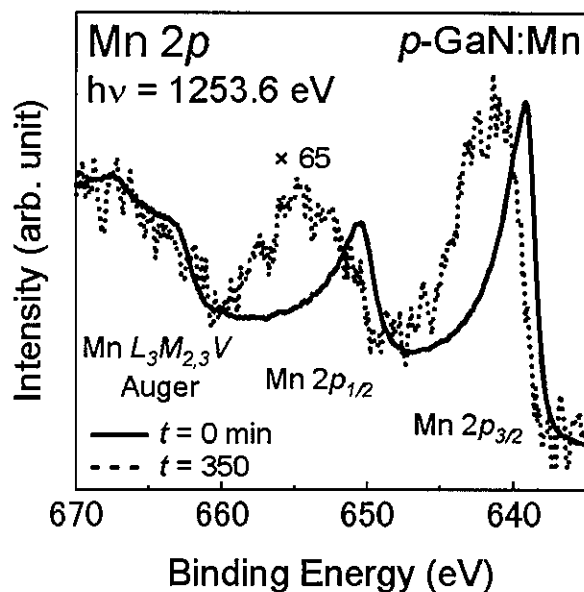


図 3 Mn 2*p* 内殻光電子スペクトル。試料表面 (赤実線) に対し試料深部 (青破線) ではピークの幅が増大し高結合側にシフトしている。

が報告されている [7]。しかしその詳細は、Mn 原子の拡散を示すこと以外、電子状態、磁性の起源については調べられてこなかった。

我々は 500°C の低温熱拡散法により Mn ドープ GaN 試料を作製し、スパッタエッチングを行いながら光電子分光法によるその場測定を行い、電子状態について深さ方向分析を行った。光電子測定とスパッタエッチング (エッチングレート 0.02 nm/min) を交互に繰り返し行うことで、試料深さ方向への化学組成、結合状態及び電子状態の詳細な変化を調べた。図 3 に熱拡散処理直後 (スパッタ時間 $t = 0$ min) とスパッタエッチング後の試料深部 ($t = 350$ min) の Mn 2*p* 内殻光電子スペクトルを示す。試料表層のスペクトルは Mn 金属のそれにほぼ等しいのに対し、試料深部では弱いシグナルが観測され、そのピーク位置が高 E_B 側にシフトしていることがわかった。これは試料深部に Mn イオンが希薄に存在することを示している。また、この試料深部において Ga 濃度が僅かに減少していること、Mn 3*d* PDOS が MBE 薄膜のそれと近いことが示され、試料深部において DMS が形成されていることが示された。

[1] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998).

[2] T. Schallenberg and H. Munekata, *Appl. Phys. Lett.* 89, 042507 (2006); K. C. Ku et al., *Appl. Phys. Lett.* 82, 2302 (2003).

[3] T. Dietl et al., *Science* 287, 1019 (2000); K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485 (2001).

[4] T. Graf *et al.*, *phys. stat. sol. (b)* 239, 277 (2003).

[5] X. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 81, 511 (2002).

[6] H. C. Jeon *et al.*, *Sol. Stat. Commun.* 132, 63 (2004).

[7] M. L. Reed *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2473 (2001); X. M. Cai *et al.*, *Mater. Sci. Engi. B* 117, 292 (2005).

[8] Y. Ishida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 91, 107202 (2003).