

論文の内容の要旨

論文題目 Growth, structure, and magnetic properties of Mn-doped Ge ferromagnetic thin films for group-IV based spin electronic devices
(IV族ベース・スピンドバイスを目指した Mn ドープ Ge 強磁性薄膜の成長及び構造・磁性の評価)

氏名 矢田 慎介

本研究で扱う材料である Mn ドープ Ge($\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$)は、2002 年に $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜での強磁性発現が報告されて以来、強磁性を有する半導体(強磁性半導体)として注目を集め、電子デバイスにスピンや磁性による新たな機能を付加しようという試み(スピントロニクス)への応用を目指して広く研究が行われてきた。このような強磁性半導体では Mn を GaAs にドープした $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ や、Mn を InAs にドープした $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 等が有名であり、1990 年代から研究が行われてきた。このような中で $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ が注目を集めたのは、それが IV 族半導体である Ge をベースとしている事による。現在の Si ベース半導体集積エレクトロニクスにおいて、スピントロニクスを展開していくためには Si や Ge といった IV 族半導体に整合性の高いスピントロニクス材料が必要である。そう言う意味で、IV 族半導体である Ge をベースとした $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ は半導体スピントロニクスにおいて大変重要な材料であると言える。

しかしながら、この $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の強磁性の起源については発見当初議論が十分に行われたとは言えない、すなわちその起源が $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の本質的な性質によるものなのか、それとも Mn が Ge 結晶内で偏析して生じた強磁性化合物クラスタであるのか、といった議論が不十分な状態であった(※ $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ と記述すると均一な組成を有する結晶を表すような表記になるが、本要旨では Mn が均一に分布しているか、偏析してクラスタを形成しているか、などの差は考慮せず単純に物質内の平均的な組成を示す表現として用いる)。そのため最初の発見の後、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ に関する強磁性発現の報告が続く中で、その磁性の起源を化合物クラスタに求める報告も徐々に現れ始めた。報告された $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の中には確かに Mn_5Ge_3 、 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ などの化合物クラスタを強磁性の起源とするものもあったが、化合物クラスタによる強磁性では、その化合物特有の強磁性転移温度(T_C)しか取り得ず、一部の $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ で観測された Mn 濃度 x の増大により T_C が上昇していく様子を説明できなかった。

このような状況の中、著者を含む東京大学の所属研究室のグループによって、分子線エピタキシー(MBE)を利用して Ge(001)基板上に低温で作製した $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜において磁気円二色性(MCD)測定や透過電子顕微鏡(TEM)観察を行うことにより、Mn が偏析しアモルファス Mn ドープ Ge の強磁性クラスタが形成される事が判明した。(アモルファス Mn ドープ Ge を以後 $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ と表記する。ここで x は先の $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ と同じ表記を使用しているが、単純に任意の組成を表しているだけで、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 内に同一 Mn 濃度 x のアモルファス

Mn ドープ Ge が偏析しているわけではない。) この $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ は, Mn 濃度 x によりその T_C が変化する特性を有し(さらに本研究によりそれがアモルファス強磁性半導体であるとわかるのだが), その磁気特性も初期に発見された $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ のそれと良く一致したため, $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ クラスタが $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の強磁性の起源であると結論づけられた. なおこの研究は本博士論文の先行研究として位置づけられる.

このように $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の磁性についての解明が進む中, 材料としての強磁性半導体自体にも近年新たな動きが見られてきている. 従来の強磁性半導体の大きな問題として, T_C が通常デバイスが動作する温度以下であることが挙げられる. これまでは強磁性半導体の理論予測にのっとり, 成長条件を制御して結晶としての品質を上げる事で T_C を上げる試みがなされてきたのに対して, 最近ドープする磁性元素の意図的な濃度揺らぎや結晶内での化合物の偏析を許容し, 半導体と整合性の高い磁性材料を作ろうという試みが, 複数の磁性半導体材料系で行われている. スピノーダル分解を取り入れた計算により, 磁性元素の濃度揺らぎに起因する高い T_C を有する磁性半導体薄膜作製の可能性が示され, 一方強磁性化合物である MnAs のナノクラスタを有する GaAs 薄膜中では, 非常に大きな磁気抵抗効果が観測されただけでなく, スピン起電力と呼ばれる新しい物理現象も発見され, 従来の半導体+磁性という強磁性半導体の目的を超える新たな応用も考案されつつある.

そのため, $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ についても, Mn 原子の偏析を抑止するだけではなく, 積極的に制御, 利用していく事が重要と考える. 故に本研究では MBE を利用し $\text{Ge}(001)$ 基板上に低温で成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜について, 成長のパラメータ(薄膜の成長速度及び成長する基板の温度)を変えることによって起こる膜内での Mn の分布や偏析物の変化を調べ, Mn ドープ Ge の成長における相変化の様子を明らかにした. さらに前述のスピノーダル分解を取り入れ, 薄膜内の Mn 原子の偏析についての説明を試みた. またその一方で, $\text{Ge}(111)$ 基板上に成長することにより, Mn 原子の偏析を抑止し均一な組成を持つ $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜の作製に成功した. これによって $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜の MBE 成長に関する総括的な見解を得た. 以下では各研究の概要を示す.

先行研究により $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の偏析が認められた $\text{Ge}(001)$ 基板上の $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 薄膜について, 成長温度を 35°C から 300°C , 成長速度を 30nm/h から 150nm/h の間で変化させ, MCD 測定と TEM 観測により薄膜内のクラスタの同定・ナノ構造の観測を行った結果, $\text{Ge}(001)$ 基板上に成長した $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ では成長温度 100°C 以下の場合には $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ クラスタが形成される事がわかった. このクラスタは特徴的な数 nm サイズの柱状構造(ナノカラム構造)を取り, このナノカラム構造は薄膜の成長条件を変えても保たれることがわかった. その一方で成長速度を上げたり, 成長温度を下げたりすると膜内の Mn 分布がより均一に近づき, $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ナノカラム内の Mn 濃度も低くなるために, 薄膜の T_C は低くなっていく様子も確認された. さらにクラスタを形成する $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 自体について詳しく評価した結果, この材料がアモルファスの強磁性半導体である事を突き止め, $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の系では, 成長条件を変える事で Mn 濃度の異なる(それにより T_C や保磁力などの磁気特性も異なる

る)同一サイズのナノカラム状のクラスタを作製できる事を示した。従来の化合物クラスタは一定の T_c しか持ち得ないのに対して、Mn 濃度を変える事によりクラスタ自体の磁性を制御できるのは、この $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜の大きな特徴だと言える。低温成長で観測されたこの $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ クラスタは成長温度を上げていくと徐々に消滅、中間的な領域(成長温度 150°C)を経て、成長温度 300°C で完全に Mn_5Ge_3 クラスタに置き換わった。成長温度 300°C で成長された薄膜の内部に形成された Mn_5Ge_3 クラスタは数十 nm サイズの大きなクラスタであり、ナノカラム構造を取らない事も示した。なお、この特徴的なナノカラム構造の形成についてはスピノーダル分解の理論を取り入れる事で説明が可能な事を示した。これら成長及び構造の評価に加えて、ナノカラム構造を有する薄膜について磁気伝導測定も行い、これまでに類を見ない巨大な正の磁気抵抗効果の発現も観測した。

Ge(001)基板上での成長では、このようにナノカラム構造における興味深い知見が得られたが、一方で Mn 原子の偏析を完全に抑止する事は不可能という結論にも至った。しかし成長の面方位を変える事で成長カインेटクスが大きく変化し、それにより(001)で見られたようなナノカラム形成を抑止できる可能性がある。そのため均一な組成を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜を作製するために、面方位の異なる基板状に $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ を成長し、その特性を評価した。簡単な先行実験の結果を受け、Ge(111)基板に焦点を当てて評価を行った結果、適当な成長条件で成長した $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 薄膜において MCD 測定で Mn_5Ge_3 などの強磁性化合物や $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ といった異相は観測されず、TEM などによる構造分析でも転移や欠陥が少なく Mn もほぼ均一に分布している $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ を 10nm 程度成長されている結果が得られた。Ge(001)基板における実験ではこのような結果は得られておらず、結晶成長の面方位を変える事で初めて単結晶の $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜の成長に成功したといえる。

以上、本研究ではこれまで不明瞭であった $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の強磁性の起源を新規物質である $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ のクラスタであると同定し、さらにそのナノクラスタの T_c など磁気特性が制御可能である事を示した。またこのナノクラスタ系について磁気伝導特性を評価し、大きな磁気抵抗効果が得られる事も示した。このナノクラスタ系の評価を行う一方で、強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ の作製を試み、Ge(111)基板上での成長で均一な組成を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜の作製に成功した。本研究は、IV族半導体ベースの磁性材料である Mn ドープ Ge について重要な知見を与え、デバイス応用への道を一步進めたと考えられる。