

論文題目

Magnetic and transport properties of Mn-doped magnetic semiconductors: Influence of structural homogeneity and inhomogeneity

(Mnドーピング磁性半導体における磁性と伝導特性：構造的均一性と不均一性の影響)

氏 名 秋山 了太

半導体に磁性元素をドーピングすることで作製される磁性半導体は、スピン自由度を利用して高密度記録、高集積化、高速度演算を達成するためのデバイスを実現し、次世代のエレクトロニクスを創生する上で大きな鍵を握る物質である。また同時に、物質科学の観点からも磁性半導体は新規な物性をもつことから注目を集めている。本研究ではIII-V族ベースおよびIV族ベースにおける、Mnドーピングした磁性半導体について、成長技術、基礎物性、伝導特性、磁気特性を中心に研究を行った。磁性半導体においては、低温分子線エピタキシー法などによる非平衡状態での結晶成長を行うことがほとんどであるが、この場合、ドーピングした磁性元素がどのような空間分布や構造をなすのかという点は大きな関心を集めている研究課題の一つである。理由として、応用面からは、膜の組成均一性が高ければ界面スピン散乱などを最小限にすることができ、効果的にスピンを半導体に注入・検出できる一方で、粒子性の高い膜では、金属-半導体間の伝導度ミスマッチを最小限にし、なおかつ高いキュリー温度 (T_c) を確保できるというように、それぞれの場合で長所・短所があることから、構造の均一性を研究することが重要な意味を持つためであり、また物質科学的観点からは、構造が均一性であるか不均一であるかが伝導特性、磁気光学効果、磁性に大きな影響をもたらす、例えば粒子性の高いMnリッチナノコラム $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ を含むGe半導体における巨大な磁気抵抗効果[1]など、興味深い現象を引き起こすからである。本研究ではこの重要な因子である磁性元素のドーピングによる構造の均一性、不均一性に注目し、磁性半導体における磁性と伝導特性がMnドーピングによってどのような影響を受けるかを調べたものである。

III-V族系の磁性半導体として比較的長い歴史をもつものの一つに1996年に発表されたGaMnAsがあり、多くの先行研究がなされている。そのGaMnAsを480°Cで20分アニールすることで得られるのが閃亜鉛鉱型の強磁性グラニューラー構造 (GaAs:MnAs) である。この構造は強磁性ナノ微粒子であるMnAsがGaAsマトリクス中に自己形成したものであり、 T_c はおよそ360Kと高く、異方性エネルギーも大きい。強磁性微粒子がマトリクス中に分布した理想的な不均一系であり、不均一系ならではの現象を調べるのに適した材料である。これをGaAs基板上に成長し、ヘテロ構造を作製して温度依存伝導特性、磁気依存伝導特性などを調べた。ヘテロ構造の縦方向の I - V 特性が図1(a)である。降温していくに従って50mV以下付近の低バイアス領域で抵抗が高くなり、非線形性が顕著になってくる。これは、微粒子のエネルギー準位が低温で上がることで、クーロンブロッケードが生じていることを示している。図1(b)に、 I - V 特性の \log - \log プロットを示す。これは低温で特徴的な非弾性コトンネリングの振る舞いを示しており、またトンネル接合数は2であるとわかる。また、伝導率の温度特性を図2(a)に示す。活性化エネルギーを示す傾きが60Kから180K、180Kから300Kの2つの領域で観測された。前者は、伝導率が $\exp(-E_a/2k_B T)$ で表されるような、シークエンシャルトンネリング時の活性化エネルギー (50.7meV) を示し、これは電極-微粒子間の帯電エネルギー計算値47.6meVにおおよそ一致する。後者はGaAsマトリクスの欠陥由来と思われるポーラロンホッピングの活性化エネルギーと考えられる。これらの実験結果より、ヘテロ構造をトンネルするキャリアは非磁性電極(アルミニウム)-MnAs微粒子-非磁性電極(GaAs:Be) という経路を辿ることが分かった。抵抗の磁場依存性を図2(b)に示す。低温に行くに従ってゼロ磁場近傍で抵抗が高くなるという磁気抵抗 (MR) が増強されて行くのがわかる。MRの温度依存性と非弾性コトンネルの強さの温度依存性を比較すると図3(a), (b) のようによく似ており、非弾性コトンネルがMRを増強していることが示唆される。しかし、本系の電子の経路では強磁性体は1つの微粒子しかなく、MRの起源はこれだけでは説明できない。強磁性薄膜GaMnAsにおいては、異方的トンネル磁気抵抗 (TAMR) の存在が示されており[2]、これは強磁性体のフェルミ面付近の状態密度が磁気モーメントの向きに依存することに起因しているため、単一の強磁性膜でもMRが生じるとされている。現時点までに強磁性微粒子系でのTAMRの報告はなされていないが、その可能性について検討した。TAMRは昇温によってMRが急減する、MRの磁場方位依存性があるなどの特徴がある。図4にMRの磁場方位依存性を測定したものを示す。磁場方向が[100]の方が[110][1-10]

[1] M. Jamet *et al.*, *Nature materials* **5**, 653 (2006).

[2] C. Gould *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117203 (2004).

に比べてMRが全温度で顕著に小さいことがわかる。これはMnAs微粒子の状態密度に磁化方位依存性があることを示していると考えられ、MnAsにおいては、[110]、[1-10]方向の磁場印加時の方が[100]方向磁場印加時よりも状態密度が大きいことが考えられる。これらの結果から、本系のMRはTAMRによって生じている可能性が高いと考えられる。そしてMRを生じさせるような磁場依存するエネルギー障壁を考えた時、その値は0.26meVほどであることがフィッティングから求められた（フィッティングは図3(a)）。これらの結果から、強磁性微粒子においてもGaMnAsにおいて観測されたようなTAMRが生じることが初めて示唆された。これはコトンネルなど、均一性の低い微粒子系ならでの現象と協奏して、TAMRが現れるという興味深い結果を示している。

IV族系の磁性半導体としては、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ [3]、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ [4]、 GeCo [5]、などが報告されているが、まだ比較的歴史が浅いため強磁性になる条件など基礎物性で不明な点が非常に多い。本研究で扱った $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ については、Ge中へのMnの固溶度が低いため、ほとんどの成長条件でMnリッチな析出物（クラスター、ナノコラム）が生成するということが報告されている[1]。一方で2010年に、Ge(111)基板上への成長では、成長機構が変わるために均一性の高い強磁性膜が成長できると報告された[6]。本研究ではGe(111)基板上 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ について、Mnドーピングによって構造的均一性がどこまで保たれるか、構造、磁性を中心とした基礎物性がどのように影響を受けるかを中心に調べた。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜のMn濃度は3, 4, 6, 7, 9, 14%としてGe(111)基板上に低温MBE成長した。それぞれのMn濃度において反射の磁気円二色性(MCD)の磁場依存性を測定した結果を図5に示す。一般にMCD値はほぼ磁化に比例しているためMCD強度の磁場依存性を測れば磁化特性を評価することができる。この測定によってMnが3, 4%においては強磁性になっていないことがわかる。一方で、Mn濃度6%以上の場合には保磁力を示し、強磁性であることが磁化測定からも確認されている。また、図6にMCDのスペクトルを示す。Ge(111)基板と比較して、Mn濃度6%まではほぼ基板のスペクトルと同じピークを示していることがわかる。一方でMn9%以上になると2.5eV付近のピークが増大し始め、Mn14%になると E_0' ($\sim 3\text{eV}$)付近にブロードなピークが出現する。これより、Mn9%以上の濃度ではホストのGeとは違うエネルギー帯に吸収ピークを持つ物質が形成していることが示唆される。なおスペクトルの磁場依存性を規格化すると、Mn6%以上では各磁場での振る舞いが一致することから、磁化的には一様な物質が強磁性を発現していると考えられる。図7にMn濃度が6, 9, 14%のそれぞれの場合について透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。Mn6%ではほぼ均一性が高いことがわかるが、Mn9%以上になると濃淡が不均一に現れている。これは組成の不均一に由来するものであり、Mn9%の像ではMnリッチなナノコラムを形成し、Mn14%になるとさらにその密度が高くなっている。Ge(001)基板上ではMn濃度6%でもMnリッチナノコラムを形成することが報告されているが、Ge(111)基板上の成長では、本結果からMn6%においては均一性の高い膜が形成できることが分かった。Mn6%の膜について更にその構造を確かめるため、X線小角散乱を行ったのが図8である。Mn濃度9%を超えると矢印1近傍に先鋭なピークが出現する。これはナノコラムなどのMnリッチな析出相の形成を示していると考えられ、Mn9, 14%でそれぞれ22, 24nmの粒子相関長が得られた。またMn濃度が9%を超えると、矢印2の近傍 $q \sim 0.4$ においてブロードな散乱ピークが顕著に減少している。これは15nm程の間隔で存在していた粒子がMn濃度の上昇と共に減少したことを示している。つまり、Mn濃度が6%程度まではTEMで観察できない程度の微粒子が15nm程度の間隔で均一に存在しており、Mn9%以上になるとより広い間隔(22~24nm)でナノコラムのようなMnリッチ相が凝集すると考えられる。このように、Ge(111)基板上に $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ を成長すると、Mn濃度の違いをパラメータとして強磁性膜の均一性を制御できることが初めて明らかになった。

以上まとめると、まずIII-V族半導体GaAs結晶中に埋め込まれたMnAs微粒子を含むヘテロ接合において、不均一系の引き起こす特異なMRとしてTAMRを微粒子系で初めて観測した。今後さらに微粒子系でのTAMRの研究が進めば、微粒子が帯電することで引き起こされるコトンネルのような様々な興味深い現象とともに起こる磁気依存伝導との相乗効果が期待できる。一方でIV族系である $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ 薄膜において、従来は不均一な強磁性ナノ構造しか報告されていなかったが、Ge(111)基板上の成長においては、Mn濃度を変化させることで均一性を制御できることを明らかにした。強磁性微粒子・ナノ構造体は、ある時はそれぞれの粒子・構造体が独立して単磁区として振る舞い、またある時はMnの局在モーメント間のスピンをキャリアスピンの交換相互作用によって揃えて強磁性を発現するキャリア誘起強磁性の可能性も秘めているなど、単一の膜よりも非常に変化に富んだ振る舞いを見せる。どの程度の均一性が、どのように磁性や伝導特性に影響するかというのは、今後磁性半導体をデバイスに応用していく過程でも、また不均一系の引き起こす新奇な現象の解明にも必ず必要な知見であり、今後更に研究が深まることが期待される。

[3] Y. Shuto *et al.*, *J. Appl. Phys.* **99**, 8D516-1, (2006).

[4] Y. D. Park *et al.*, *Science* **295**, 651 (2002).

[5] V. Ko *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042504 (2006).

[6] S. Yada *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **3**, 123002 (2010).

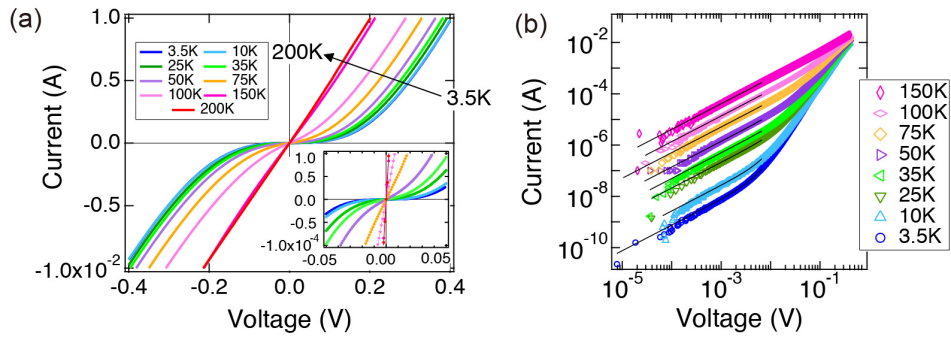


図 1 (a) I - V 特性曲線 (b) 対数 I - V 特性曲線

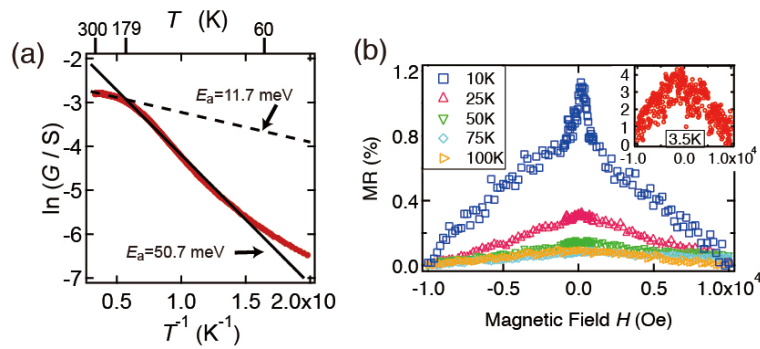


図 2 (a) 伝導率の温度依存性 (b) 各温度における磁気抵抗効果

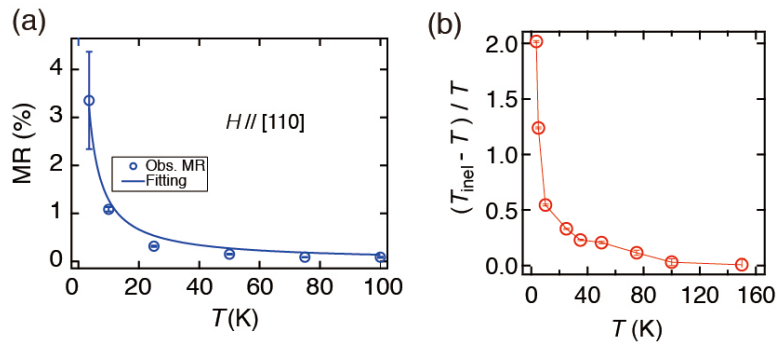


図 3 (a) 磁気抵抗の温度依存性 (b) コトンネルの強さの温度依存性

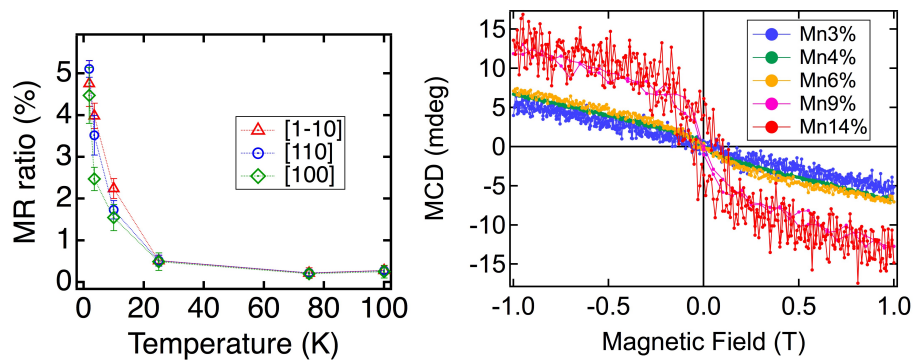


図 4 磁気抵抗の温度依存性

図 6 各 Mn 濃度における MCD の磁場依存性

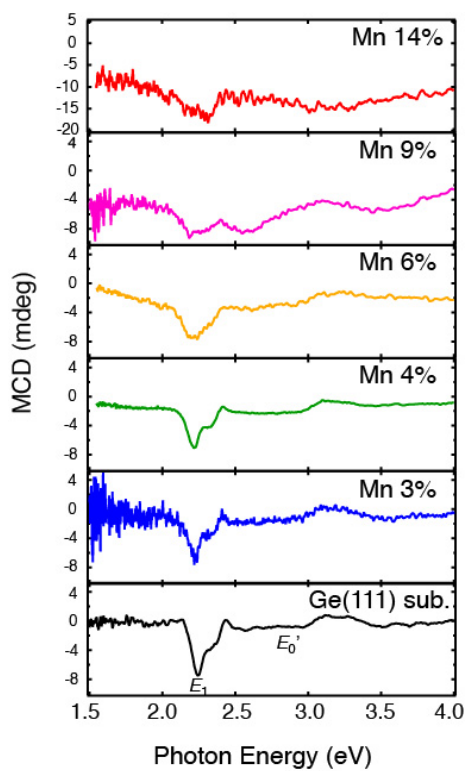


図 6 MCD スペクトルの Mn 濃度依存性

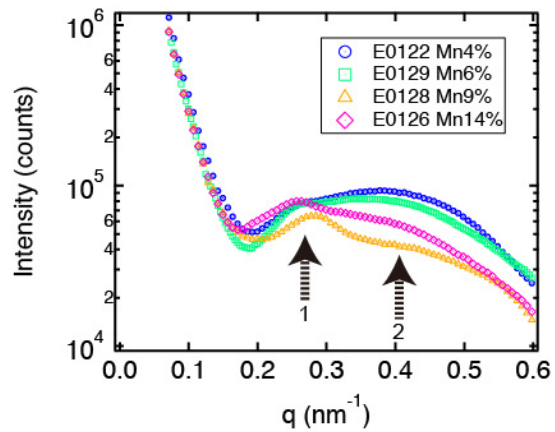


図 8 各 Mn 濃度における X 線小角散乱パターン

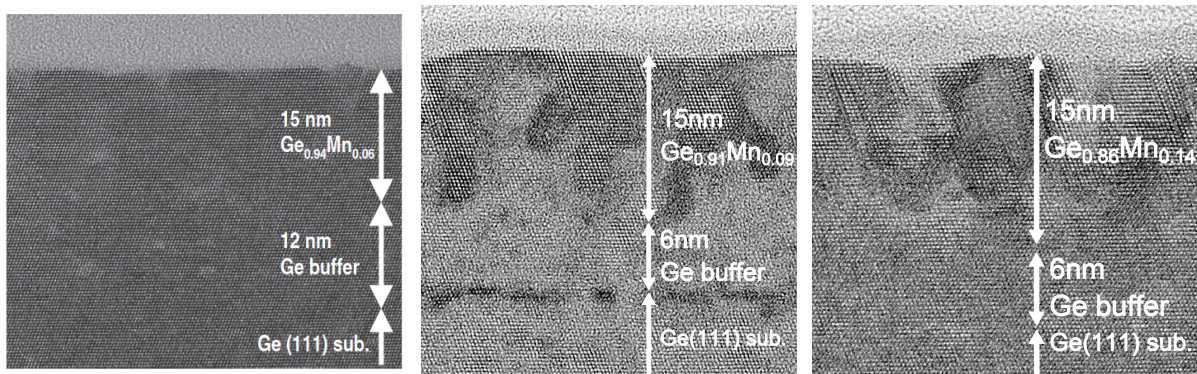


図 7 Mn 濃度 6[1],9,14%における透過型電子顕微鏡像

[1] S. Yada *et al.*, Appl. Phys. Exp. **3**, 123002 (2010).