

(社)日本応用磁気学会 第2回化合物新磁性材料専門研究会

「希薄磁性半導体における強磁性の発現」

(InMn)As、(GaMn)AsなどのIII-V族系半導体における強磁性の発見によって広く注目を集めるようになった希薄磁性半導体研究も、近年では酸化物系やカルコパイライト系半導体などをベースとする新しい希薄磁性半導体が発見され、物質のバリエーションという観点からも研究の広がりを見せています。本研究会では、様々な物質系を対象とした、希薄磁性半導体研究の最近の発展に関して一線の研究者の方々にご講演いただきます。

日時：平成13年7月27日(金) 13:30 - 17:15

場所：東京大学工学部6号館3階セミナー室A [東京都文京区本郷7-3-1 (東京大学本郷キャンパス内)]

参加費：無料

参加申込：当日受付にて

プログラム(敬称略)：

13:30-14:10 「III-V族磁性混晶半導体における光キャリア誘起磁性」

大岩 顕 神奈川科学技術アカデミー

14:10-14:50 「透明な希薄磁性酸化物の創製 コンビナトリアル材料科学によるアプローチ」

福村 知昭 東北大金研

14:50-15:30 「希薄磁性半導体の分光」

溝川 貴司 東大新領域

休憩

15:50-16:30 「カルコパイライト磁性半導体の作製と評価」

石橋 隆幸 東京農工大

16:30-17:15 「第一原理計算による磁性半導体のマテリアルデザインとデバイスデザイン」

吉田 博 (阪大産研)

本専門研究会に関して

「化合物新磁性材料専門研究会」は、10年間活動を続けて参りました「超電導マグネティックス専門研究会」を引き継ぎ、2001年4月に発足いたしました。今後、研究の対象をひろげて、高温超伝導体、巨大磁気抵抗物質、f電子系物質、磁性半導体、ナノ磁性体など新規な磁性を示す新物質全体をカバーする予定です。(第3回の研究会は「遷移金属/貴金属系磁性材料の磁気物性と顕微鏡による磁区構造解明の研究展開」をテーマに2002年1月の開催予定です。)

本研究会の最新情報は、<http://go.to/newmag/>にてお知らせします。

III-V 族磁性混晶半導体における光キャリア誘起磁性

神奈川科学技術アカデミー¹、東工大像情報² 大岩 顕¹、宗片 比呂夫^{1,2}

E-mail: oiwa@net.ksp.or.jp

金属や半導体のキャリアの持つスピンを利用した現象やデバイスを探求する分野「スピンエレクトロニクス」が活発になるとともに大きな注目を集めている[1]。(Ga,Mn)As や(In,Mn)As が代表格として知られる III-V 族磁性混晶半導体は早くからスピンエレクトロニクス材料として注目を集めてきた。もっとも魅力的で豊かな物理を含む現象がキャリア誘起強磁性である。そのメカニズムについて諸理論が提唱され活発な議論が続いているが、実験的には光照射[2]や電界効果による強磁性制御[3]が報告されて、キャリア濃度などキャリアの性質を変えることで磁性そのものが制御可能であることが実験事実として明らかになっている。最近我々は光生成キャリアにより強磁性転移温度だけでなく保磁力や磁化方向など他の強磁性特性が制御可能であるという新しく重要な効果を見出しており、今回は(Ga,Mn)As での円偏光照射による磁化方向制御と(In,Mn)As/GaSb ヘテロ構造の光照射による保磁力減少効果[4]を紹介する。

強磁性 (Ga,Mn)As 系薄膜では、円偏光励起によってスピン偏極キャリア生成を行い、零磁場で偏光に応じて磁化方向を変えることに成功した。光誘起磁化の観測は電気伝導測定と磁気光学測定で行った。この現象は円偏光励起によって価電子帯に生成されたスピン偏極正孔が、正孔と磁気モーメントとの間に働く交換相互作用により、そのスピン偏極に対応した方向に Mn 磁気モーメントを整列させたことによる効果である。この磁化変化は飽和磁化に対して約 10%にも及ぶ大きな効果である。また面内磁気異方性を持つ試料では飽和磁化の 0.1%ではあるが光を切っても残る円偏光誘起磁化の記憶効果が観測されており局所磁気ドメイン反転の関与が示唆される。

強磁性(In,Mn)As/GaSb ヘテロ構造では光照射(無偏光)によって保磁力が減少する効果が観測された。これは光照射後、磁化反転が低磁場で起こり易くなったことを示唆する。(In,Mn)As/GaSb ヘテロ構造で観測される永続的光伝導を反映して、永続的光伝導が消失する約 200K 以上まで試料を加熱してはじめて保磁力は暗状態の値に戻る。この保磁力減少量は照射光強度が増加すると大きくなることも分っている。したがって保磁力減少はキャリア誘起効果であり、キャリア濃度によって磁化反転過程が制御できる可能性がある。

上記 2 つの結果は外部磁場を使わず強磁性体磁化方向を制御する新しい方法につながると期待される。この技術の確立は将来のスピン制御デバイスの重要な課題の一つである。また強磁性半導体におけるスピン緩和過程や偏極キャリアによる磁区反転など物理的に興味深い現象が関わっていることも明らかになりつつある。

[1] 大野英男, 松倉文礼, 大野裕三, 応用物理 **70** 265 (2001).

[2] S. Koshihara, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **78**, 4617 (1997).

[3] H. Ohno, *et al.*, Nature **408**, 944 (2000).

[4] A. Oiwa, T. Slupinski, and H. Munekata, Appl. Phys. Lett. **78**, 518 (2001); A. Oiwa, T. Slupinski, and H. Munekata, Physica E **10**, 201 (2001).

「透明な希薄磁性酸化物の創製 コンビナトリアル材料科学によるアプローチ」

東北大学金属材料研究所 福村知昭

希薄磁性半導体というとすぐさま思い浮かぶのはGaMnAsやCdMnTeといったよく知られている化合物半導体をベースとしたものがほとんどである。しかし最近では、薄膜技術の進歩から酸化物半導体の品質も向上しており、透明電極や触媒として古くから知られていたワイドギャップ酸化物半導体であるZnOが、現在では紫外レーザー発振やトランジスタ動作といった化合物半導体に引けをとらない機能を示すほどになってきている。ZnOは電子の有効質量が $0.3m_e$ と比較的重く、 10^{21} cm^{-3} という大量の電子ドーピングを行うことができる。現存する希薄磁性半導体のキュリー温度を超えるキャリア誘起強磁性、さらには透明エレクトロニクス基盤の一つとなる透明磁石の実現の期待をもって、ZnOにMnをドーピングした薄膜を合成し、酸化物希薄磁性半導体という概念を提唱したのが研究の発端である[1]。

この種の物質探索では大量の試料合成がものを言う場合が多い。そこで我々が採ったアプローチは、薬品開発のスタンダードとなっているコンビナトリアル合成手法を適用した試料の大量高速合成と走査型プローブ顕微鏡を用いたハイスループットな磁性評価である。これは、試料一個にかける合成と評価の時間を切り詰めた手法で新物質合成・新機能発見が従来よりはるかに効率良くいくというのが宣伝文句である。この方法により、ZnOをベースにした3d遷移金属ドーピングを一気に行った[2]。理論計算において室温強磁性の可能性が示唆されているが[3,4]、今のところ、ZnOベースの希薄磁性半導体では強磁性は発現していない。しかし、巨大な磁気光学効果を観測し[5]、並列で作製していたTiO₂ベースの希薄磁性半導体で室温強磁性を見出した[6]。講演では、他の酸化物ベース希薄磁性半導体の最近の結果にも触れて、我々が携わっているコンビナトリアル材料科学の概要を紹介したい。

[1] T. Fukumura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3366 (1999).

[2] Z. Jin *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 3824 (2001); J. Cryst. Growth, **214/215**, 55-58 (2000).

[3] T. Dietl *et al.*, Science **287**, 1019 (2000).

[4] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L555 (2000).

[5] K. Ando *et al.*, Appl. Phys. Lett. **78**, 2700 (2001).

[6] Y. Matsumoto *et al.*, Science **291**, 854 (2001).

希薄磁性半導体の分光

溝川貴司

東京大学大学院新領域創成科学研究科

遷移金属を含む希薄磁性半導体は、「磁気的な性質を担う、空間的に局在したd電子」と「電気的な性質を担う、空間的に広がったキャリアー」とが共存し、両者の間に磁気的な交換相互作用が働く系と考えることができる。レーザーや放射光を励起光として用いた分光法は、このような希薄磁性半導体の電子状態を探る有力な方法である。

クラスターモデルあるいはアンダーソン不純物モデルでの配置間相互作用の枠組みで、1電子励起スペクトルおよび光吸収スペクトルが構成される様子を図1に示す。N電子状態は d^n , $d^{n+1}\underline{L}$, $d^{n+2}\underline{L}^2$ 等の電子配置の線形結合で与えられるが、これらの電子配置のエネルギー差は、陰イオンのp軌道から遷移金属d軌道への電荷移動エネルギー Δ 、d電子間クーロン相互作用 U で与えられる。 \underline{L} は主として陰イオンp軌道から成る価電子帯のホールを表す。同様に、N-1電子系の状態は d^{n-1} , $d^n\underline{L}$, $d^{n+1}\underline{L}^2$ などの電子配置の線形結合で、N+1電子系の状態は d^{n+1} , $d^{n+2}\underline{L}$, $d^{n+3}\underline{L}^2$ などの電子配置の線形結合で表される。基底状態からN-1電子状態への励起スペクトルが光電子分光、N+1電子状態への励起スペクトルが逆光電子分光である。混成項は $(pd\sigma)$, $(pd\pi)$ で与えられるが、通常、 $(pd\sigma)/(pd\pi)$ を -2.16 とする。従って、実験結果との比較から決定すべきパラメーターは、 Δ , U , $(pd\sigma)$ の3つになる。

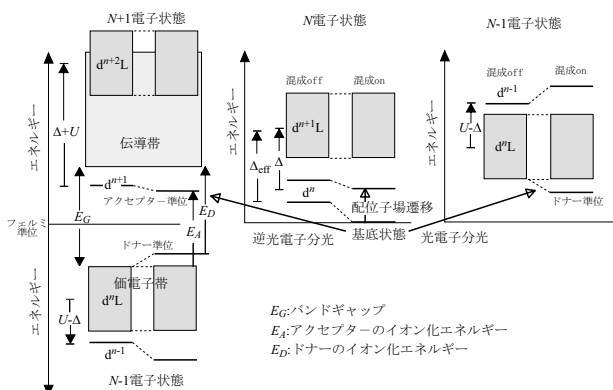


図1: クラスターモデルでの配置間相互作用[1]

図2に、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の光電子・逆光電子スペクトル [2] と、クラスターモデルでの配置間相互作用計算の結果を比較してある。1電子近似では説明できないサテライト構造を含めて、クラスターモデルでの配置間相互作用計算は実験結果をよく再現している。基底状態からエネルギーのより高いN電子状態への励起は配位子場遷移や電荷移動遷移に対応しているが、光電子・逆光電子スペクトルの計算から得られたパラメーターを用いて光吸収スペクトルに観測される配位子場遷移もよく再現され

る。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ および $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の光電子スペクトルや光吸収スペクトルがクラスターモデルによって解析されており、その結果得られた Δ , U , $(pd\sigma)$ を表1に示す。

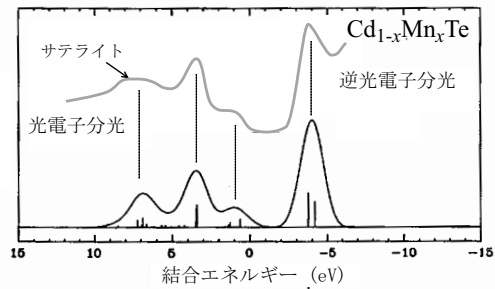


図2: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の光電子・逆光電子スペクトル[2]

	Δ	U	$(pd\sigma)$	$N_0\beta$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	7.0	5.0	-1.4	-2.1
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	3.0	4.0	-1.3	-1.3
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	2.5	4.0	-1.2	-1.1
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	2.0	4.0	-1.1	-0.9
$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$	1.5	3.5	-1.1	-1.0

表1: 単位は eV

配置間相互作用計算の結果からp-d交換相互作用を見積もることができる。光励起などによって点にホールが導入された場合を考えると、陰イオンのp軌道からなる点でのブロッホ軌道は、 t_2 軌道のみと混成できる。この混成によるエネルギーの利得を2次の摂動計算で求めることにより、例えば、 Mn^{2+} 不純物のp-d交換相互作用は、

$$N_0\beta = -\frac{16}{S} \left(\frac{1}{\delta_{\text{eff}}} + \frac{1}{-\delta_{\text{eff}} + u + 4j} \right) \left(\frac{1}{3}(pd\sigma) - \frac{2\sqrt{3}}{9}(pd\pi) \right)^2$$

となり、反強磁性的である。 δ_{eff} は実効的電荷移動エネルギーであり、点と価電子帯重心のエネルギー差の補正を Δ に施すことによって得られる。

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 等の励起スペクトルを解析することにより、基底状態での局在スピントとキャリアーとの交換相互作用を見積もることができる。 Cr^{2+} 不純物は軌道自由度のために強磁気的なp-d交換相互作用を持つことも、同様に説明できる[3]。ますます多彩になっていくであろう希薄磁性半導体の電子状態を、光電子分光等の分光法によって系統的に調べることが望まれる。

[1] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B 48, 14150 (1993); Phys. Rev. B 56, 6669 (1997).
 [2] M. Sato et al., Phys. Rev. B 56, 7222 (1997).
 [3] W. Mac et al., Phys. Rev. B 50, 14144 (1994).

カルコパイライト型磁性半導体の作製と評価

石橋隆幸、G. A. Medvedkin、佐藤勝昭

東京農工大学、工学部、物理システム工学科、東京都小金井市中町2-24-16

E-mail: bashi@cc.tuat.ac.jp

1. はじめに

我々は、最近、II-IV-V₂族カルコパイライト型半導体であるCdGeP₂上に高真空中でMnを蒸着、拡散させることによって、室温で強磁性を示す磁性半導体の作製に成功した[1]。一連のII-IV-V₂族カルコパイライト型半導体は、非線形光学材料、偏光センサ材料、発光材料、高感度光電材料等として応用が期待されている材料である。したがって、磁性を兼ね備えることによって新たな機能をもった素子への応用が期待される。

本研究会では、CdGeP₂に関する結果と、最近行っているZnGeP₂結晶を用いた結果について述べる。

2. 実験

試料は、カルコパイライト型半導体単結晶に高真空中でMnを蒸着し、拡散させて作製した。母体結晶として、CdGeP₂およびZnGeP₂単結晶を用いた。結晶は、研磨を行って平坦な表面を得、Mn蒸着のために真空装置に入れる直前にブロムメタノールで酸化物の除去を行った。Mnを蒸着するときの単結晶の温度は、室温~400 °Cとした。Mnの蒸着量は、Mn薄膜に換算して30~100nmである。また、ポストアニールは、行わなかった試料と、真空中で450~550 °C、1時間行った試料も作製した。評価は、表面の平坦性および結晶性は、RHEED、XRD、原子間力顕微鏡 (AFM) で評価した。また、磁気特性については、磁気力顕微鏡 (MFM)、振動試料型磁力計 (VSM) および超伝導量子干渉磁力計 (SQUID) により行った。

3. 結果と考察

Fig.1にCdGeP₂にMnを蒸着する前と蒸着および拡散させた後のRHEED像を示す。蒸着前の母体結晶は、Fig.1(a)に示すように明瞭な回折パターンが見られ、表面の良さが確認された。面方位はほぼ

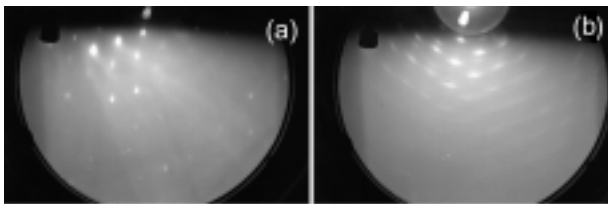


Fig.1 RHEED patterns of CdGeP₂:Mn (a) before Mn depo. (b) after an annealing

(112)であった。試料は390 °Cに加熱しMnを約30nm堆積した後、チェンバ内において試料を500 °Cに加熱、30分間アニール処理を行った。蒸着中はアモルファスを示すハローパターンになるが、処理後 (Fig.1(b)) では、スポットの強度は再び回復した。回折パターンの大きなスポットはMn蒸着前と同じ位置に現れ、Mn拡散層はカルコパイライト構造であることがわかった。同時に、スポットはやや広がりを見せたが、これは、Mnの拡散やPの蒸発などによる表面の結晶性の劣化が原因であると考えられる。

作製した試料のM-H曲線を室温でVSMを用いて測定した。Fig.2は室温(14 °C)における磁化曲線である。磁場が試料面に垂直に印加してある。磁化曲線には明確な飽和が見られ、飽和磁場は約3kOe、保磁力は約0.9kOeであった。

同様な実験をZnGeP₂単結晶を用いて行っている。異なる作製条件におけるMnの反応過程やMnが拡散した領域の結晶構造など詳細な測定を現在行っている。その結果、ZnGeP₂では、CdGeP₂よりもMnが拡散しにくいことがわかった。ZnGeP₂でもわずかながらヒステリシスを持ったM-H曲線を室温以上まで確認しており、解析中である。

謝辞 この研究の一部は、文部科学省科研費基盤研究A(1)の補助を受けて行った。CdGeP₂はヨッフエ研究所より、ZnGeP₂単結晶はサイベリアン研究所より提供していただいた。

文献[1] G. A. Medvedkin et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2000) L949,

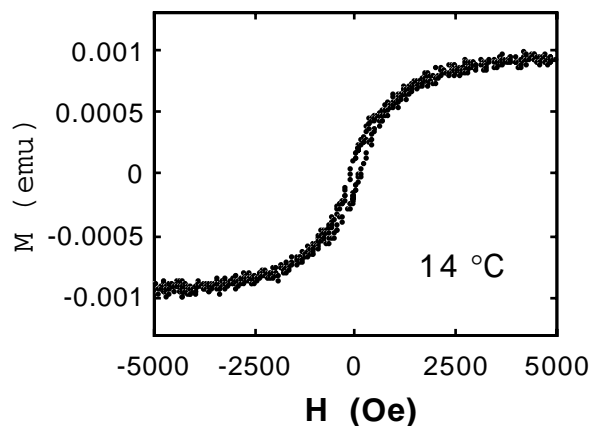


Fig.2 Magnetization curves of CdGeP₂:Mn

第一原理計算による磁性半導体のマテリアルデザインとデバイスデザイン

大阪大学産業科学研究所・量子機能科学研究部門 吉田 博、佐藤和則

経験的パラメータ(実験データ)を一切含まない第一原理計算に基づく新機能磁性半導体のマテリアルデザインとデバイスデザインについて報告する。半導体中の電子は、電荷とスピンの二つの自由度を持っている。ドーピングによる価電子制御によって電荷を制御する従来のエレクトロニクスに対して、もう一つの自由度であるスピンを用いたエレクトロニクスを半導体スピントロニクス(*Semiconductor Spintronics*)という。半導体中の局在スピン間の相互作用は、キャリア濃度 N とそのタイプ(p型 or n型)、スケールサイズ(L)、および次元性($d=0,1,2,3$)に依っており、これらを制御することによりスピンを思いのままに操ることができる。新機能を持つ半導体スピントロニクス材料の効率的な開発のためには、第一原理計算による物性予測と、考え抜いた独創的なアイデアを併用することによるマテリアルデザインが不可欠である⁽¹⁾。講演では II-VI 族の ZnO や ZnSe、また III-V 族 GaAs、III-V 族窒化物 GaN や AlN などに基づいた磁性半導体のマテリアルデザインの具体例をあげ、予言の後に行われた実験との比較を通して、半導体スピントロニクスのための第一原理計算によるマテリアルデザインのパワフルな有効性と、将来の半導体スピントロニクス・デバイスへの展望を明らかにする。

価電子制御のマテリアルデザイン: キャリア濃度 N (p型 or n型)を変えて、半導体の局在した電子スピン間の相互作用を制御するため、アクセプターとドナーを同時にドーピングする同時ドーピング法と呼ばれる新しい価電子制御法のマテリアルデザインをおこなった⁽²⁻³⁾。これらに基づいて低抵抗p型 ZnO の創製がレーザー-MBE を用いて実際に行われた⁽⁴⁾…。同時ドーピング法はドーピングの難しい GaN^(5,6)、AlN⁽¹⁾、ダイヤモンドなどのワイドギャップ半導体に一般的に有効なものであり、熱平衡状態や従来の結晶成長方法では実現できない高濃度ドーピングを可能にし、実際多くのワイドギャップ半導体系に適用され始めている⁽¹⁾。

スピン制御のマテリアルデザイン: ワイドギャップ半導体を舞台として局在電子スピン間相互作用を制御するために、ZnO、GaN、AlN を母体とした遷移金属磁性イオンからなる磁性半導体についての第一原理計算による透明超強磁性体や光誘起強磁性体のためのマテリアルデザインをおこなった^(7,8,9)。ZnO 中に遷移金属である Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu をドーピングしたとき、Mn は反強磁性絶縁体、Mn と正孔・ドーピングでは強磁性状態、V, Cr, Fe, Co, Ni はすべて強磁性ハーフ・メタル状態(一方のスピンはフェルミ面を持つ金属状態であり、逆向きスピンはバンドギャップを持つ絶縁体状態)、また Ti, Cu は常磁性状態となる⁽⁹⁾。ZnO 中の V, Cr, Mn+hole, Fe, Co, Ni は高スピン状態となって大きな強磁性磁気モーメントを持ち、遠赤外の光は吸収するが可視光をほとんど吸収しないので透明超強磁性体となる。GaN や GaAs に Mn をドーピングすると Ga³⁺ が2価の Mn²⁺ で置換されるために正孔・ドーピングとなり、ハーフ・メタル状態の強磁性体が実現される⁽¹⁾。GaN や GaAs 中の Fe³⁺ (d⁵) では、キャリアーはドーピングされず反強磁性超交換相互作用により反強磁性的なスピングラスが安定となる、V, Cr, Mn では強磁性的な2重交換相互作用が支配的となり強磁性状態が安定となる⁽¹⁰⁾。GaAs, GaN 中の Co, Ni は伝導帯との強い p-d 混成のため反強磁性超交換相互作用が強くなり反強磁性的スピングラスが安定となる⁽¹⁰⁾。

半導体スピントロニクス・デバイス: ZnO 中に Mn と Fe (ZnO:Fe_xMn_{1-x})、または Cr と Mn (ZnO:Cr_xMn_{1-x}) の混晶を作製する事により、強磁性状態直前の常磁性状態に保ち、この上に成長させた GaAs や Si などの半導体に可視光を当てて電子と正孔を励起し、バイアス電圧を印加することにより、正孔や電子を磁性領域に導くことにより、光励起による強磁性ハーフ・メタル状態を実現でき、光で磁石をつくる事が可能となる。また、Mn ドープの ZnO (ZnO:Mn) は反強磁性絶縁体であるが、半導体超構造を用いて、*p*-型-ZnO/絶縁型-ZnO/ZnO:Mn から構成される金属/絶縁体/半導体の超構造を作製し、バイアス電圧により ZnO:Mn 層に正孔をドーピングして反強磁性絶縁体から強磁性ハーフ・メタル状態に変えると、100% スピン分極した電流が流れるためスピン-FET やスピントランジスタをつくる事が可能となる。このような半導体スピントロニクスのためのデバイス応用についても講演する。

参考文献: (1) 吉田博、佐藤和則、加藤竜次、山本哲也、「ワイドギャップ半導体の新しい価電子制御法:予測と実験」: までりあ 第 39 巻、第 9 号(2000)。 (2) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L166-L169 (1999)。 (3) 吉田博、山本哲也、特許出願:低抵抗p型ZnOの製造方法 (JP H10-287966)。 (4) M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L1205-L1207 (1999)。 (5) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997), p. L180。 (6) 吉田博、特許出願:低抵抗 p 型 GaN の結晶の製造方法 (特願平 8-258054、特開平 10-101496)。 (7) 吉田博、佐藤和則、特許出願:強磁性p型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法(特願平 11-247959)。 (8) 吉田博、佐藤和則、特許出願:遷移金属を含有する強磁性ZnO系化合物およびその強磁性特性の調整方法(特願平 11-308911)。 (9) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L555-L558。 (10) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L334。 Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L485。