

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02921

研究課題名(和文) 砒化亜鉛化合物新規磁性半導体の高品位薄膜成長と高機能化

研究課題名(英文) Growth of high-quality thin films of the novel ZnAs-based magnetic semiconductors and improving the properties

研究代表者

生田 博志 (Ikuta, Hiroshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30231129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：新規磁性半導体として注目される砒化亜鉛化合物の母相であるBaZn₂As₂の、分子線エビタキシー法による薄膜成長に取り組んだ。従来は5工程からなる複雑なプロセスを要していたのに対し、本研究ではエビタキシャル薄膜を1ステップで成長する手法を確立した。また、ZnをFeで部分置換した薄膜も成長し、抵抗率が半導体的に振舞い、置換量とともにエネルギーギャップが減少すること、キャリアは電子であることなどを明らかにした。また、磁化測定から強磁性体であることがわかった。さらに、AsをSbやPに置換した系の単結晶成長も行い、その物性を調べた。特に、Sb系では室温でも強磁性的な振舞いを観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代の情報化社会を支える電子素子のさらなる高性能化を目指したスピントロニクス研究が精力的に進められている。特に、室温以上で強磁性を示す優れた磁性半導体が開発されれば、既存の半導体技術と親和性の高い新規デバイスの開発につながると期待される。近年、BaZn₂As₂を母相とする新たな磁性半導体が相次いで報告され注目されている。薄膜はデバイス応用にも、また基礎物理解明にも重要である。本研究では、この系のエビタキシャル薄膜を成長する手法を確立した。また、Znの一部をFeに置換した薄膜も成長し、強磁性的振舞いを観測した。さらには関連物質の物性測定により、これらの系に関する様々な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We studied thin film growth of BaZn₂As₂, the mother compound of novel dilute magnetic semiconductors that are drawing considerable attention in recent years. The thin film growth of this compound had been possible only by a complex, five-step process until the start of the present study, while we have established a simple one-step growth method by means of molecular beam epitaxy. Thin films in which Fe was partially substituted for Zn were also grown. Transport measurements revealed that the partially Fe substituted films are n-type semiconductors, and the energy gap decreased with Fe content. The magnetization measurements showed that the Fe substituted films exhibit ferromagnetic behavior. Single crystals of compounds in which As was replaced by Sb or P were also grown, and the physical properties were studied. In particular, we observed a ferromagnetic behavior at room temperature for the Sb-based compound.

研究分野：固体物性、応用物性、薄膜成長

キーワード：磁性半導体 砒化亜鉛化合物 薄膜成長 電子構造制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性金属を基盤とするスピントロニクス分野が大きく進展して様々なデバイスの研究が進んでいる。一方、既存の半導体技術と親和性の高いことから、強磁性を示す半導体を用いる半導体スピントロニクスにも大きな関心が寄せられているが、その実現には優れた磁性半導体の開発が不可欠である。現在、磁性半導体として最も研究が進んでいるのは、GaAs に Mn をドーピングした(Ga,Mn)As である。しかし、強磁性転移温度 T_C が最高で 190 K に留まることや、キャリアと磁性がともに Mn 量で決まるために個別制御ができないこと、また p 型半導体しか得られないことなどが課題である。一方、近年、鉄系超伝導体と類似構造を有する砒化亜鉛化合物に新規の希薄磁性半導体が見出され、中でも(Ba,K)(Mn,Zn)₂As₂ は T_C が 230 K に達していることから注目されている[1]。この系は BaZn₂As₂ を母物質として、Zn サイトに Mn などの磁性元素を、Ba サイトに K などの 1 価元素を置換することで p 型の磁性半導体となるが、置換サイトが異なるために磁性とキャリア量を個別に制御できることが特徴である。また、1 価の K に変えて 3 価元素で置換することなどで電子ドーピングを行える可能性が考えられる。さらに、理論的には As を P ないしは Sb に置き換えることで、 T_C がさらに向上すると主張されている[2,3]。しかし、これらの P ないしは Sb 系に関する物性測定は、まだほとんどなされていない。

一方、スピントロニクスデバイスの実現には薄膜成長が不可欠であるが、これまでこの系のエピタキシャル薄膜成長は、わずかに母物質の BaZn₂As₂ についてパルスレーザー蒸着(PLD)法による研究が一例あるのみであった[4]。しかも、目的とする相が高温安定相であることや、Zn と As が蒸気圧の非常に高い元素であることから、通常の 1 ステップでの薄膜成長は実現しておらず、封管しての電気炉中での高温アニールを含む、5 つの工程を要する複雑なプロセスによって初めて実現したものである。しかし、このような手法はデバイス作製にはなじまないため、より簡便な薄膜成長手法の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

上述のように、これまで BaZn₂As₂ の薄膜成長は、高温での封管アニールを含む複雑なプロセスを用いることでしか実現していない。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法を用いることで、より単純で直接的な手法で薄膜を成長することを目指した。MBE 法を用いたのは、各蒸着源の蒸気圧を個別に制御できるため、より精密な制御が可能という利点を有するためである。また、この系に磁性元素を置換した薄膜も成長し、物性への影響を調べることとした。一方、理論的には BaZn₂As₂ の As を P ないしは Sb に置き換えることで T_C が向上するとの主張があるが、それらの系の物性測定はほとんどなされていない。そこで、本研究ではこれらの系のバルク試料も作製し、その物性についても調べた。

3. 研究の方法

薄膜成長には分子線エピタキシー(MBE)法を用いた。単体元素の Ba、Zn、As を蒸着原料とし、蒸着源には Knudsen セル(K-cell)を用いた。また、磁性元素として Fe を一部置換した薄膜も成長した。フラックスモニターを用いて K-cell 温度と各原料の蒸気圧の関係をあらかじめ調べ、これに基づいて K-cell の温度を変えることで各原料の蒸気圧を制御した。様々な基板の上に薄膜成長を行ったが、ここでは主に MgO、CaF₂、BaF₂ について述べる。得られた薄膜は X 線回折(XRD)による相同定や格子定数測定、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)による組成分析などにより評価した。また、超伝導量子干渉計(SQUID)磁束計による磁化率測定や、ホール係数、抵抗率などの物性測定を行った。

一方、単結晶育成には Sn をフラックスとするフラックス法を用いた。原料の大気との反応を防ぐためにグローブボックス内で秤量し、原料を入れたアルミナルツボを石英管内に真空封入した。その上で、様々な温度プロファイルを変えて単結晶成長を試みることで、最適なシーケンスを決定した。温度シーケンスの最後には Sn の融点よりも高温で電気炉から取り出し、素早く遠心分離することでフラックスを除去して単結晶を得た。得られた単結晶は、薄膜試料と同様な手法で評価・測定を行った。

4. 研究成果

最初に、MgO を基板に用いて薄膜成長を行った。様々な条件で成長を行い、得られた薄膜の組成比を調べたところ、特に Zn 組成が基板温度によって大きく変化することが分かった。これは、Zn が比較的低温でも蒸気圧が大きく、ある一定以上の基板温度では十分に膜に取り込まれないためと考えられる。しかも、温度による Zn の蒸気圧変化が急激であるため、その制御は当初は非常に困難で、余剰の Zn が K-cell シャッターに付着して開閉できなくなるなどのトラブルも頻発した。しかし、条件を慎重に最適化していった結果、最終的には基板温度 425°C 以下で Zn 組成の制御が可能になった。さらに、As も蒸気圧が高いため、As についてもフラックス依存性を詳細に調べ、それに合わせて他の成膜条件も精密に調整していった。その結果、最終的に MgO 基板上に目的とする -BaZn₂As₂ の結晶相が得られた。さらに、XRD 測定の結果から、初期の薄膜はロッキングカーブ半値幅が大きく、結晶性がそれほど高くなかったため、Ba 原料の形状を変更して K-cell 内の原料加熱の均一度を向上させるなどの工夫を行った。その結果、成膜中のフラックスがより安定に保たれ、結晶性の向上した薄膜が得られるようになった。さらに、基板を様々な変えて成膜を行い、それぞれの基板に応じて成膜条件を最適化していった結果、

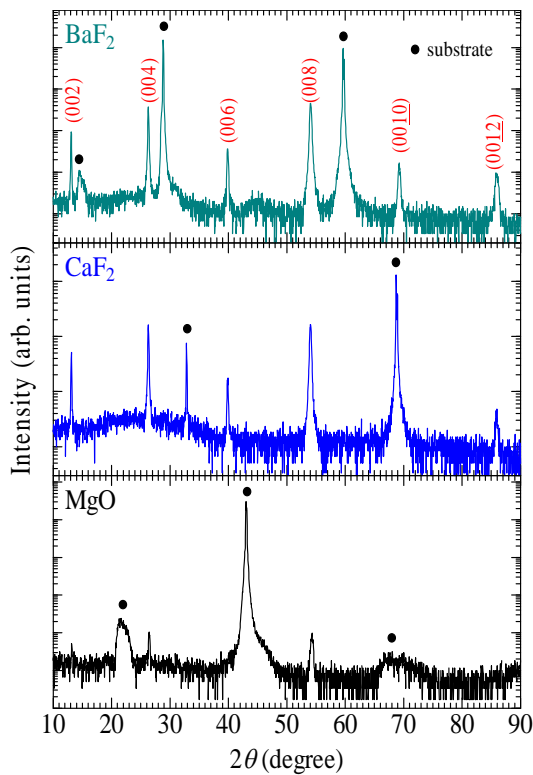


図 1 MgO、CaF₂、BaF₂ 各基板上に成膜した BaZn₂As₂ 薄膜の面直 X 線回折の結果。黒点で示したピークは基板由来であり、それ以外はいずれも -BaZn₂As₂ 相の 00*l* ピークに対応する。

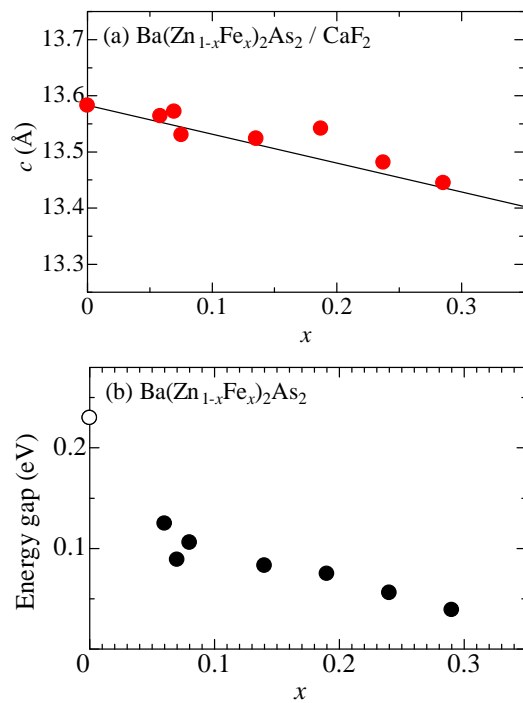


図 2 (a) Ba(Zn_{1-x}Fe_x)₂As₂ 薄膜の格子定数 *c* の Fe 組成依存性。直線は、BaZn₂As₂ と BaFe₂As₂ 薄膜の格子定数を結んだ直線。いずれの薄膜も CaF₂ 基板上に成膜した。(b) 抵抗率を熱活性化型の温度依存性でフィッティングして求めたエネルギーギャップの Fe 組成依存性。白丸は母相の BaZn₂As₂ の文献値[4]で、光学測定によって求められたものである。

CaF₂ と BaF₂ 基板上にも単相の薄膜を得ることに成功した。

図 1 に、これらの基板上に成膜した薄膜の、面直 X 線回折の結果を示す。基板由来のピーク以外はいずれも -BaZn₂As₂ 相の 00*l* ピークのみが観測され、単相の *c* 軸配向した薄膜であることが分かる。膜厚は、X 線小角散乱の結果から MgO 基板上の薄膜が約 56 nm、他の基板上の薄膜が 110 nm 程度と見積られる。膜厚の違いはあるものの、MgO 基板に比べて CaF₂ と BaF₂ 基板上の薄膜のピーク強度が強く、より結晶性が高いことを示唆している。さらに、CaF₂ と BaF₂ 基板上の薄膜では面内配向も確認でき、エピタキシャル成長していることが分かった。以上のことから、-BaZn₂As₂ 相エピタキシャル薄膜を、高温アニールなどを用いない 1 ステップ成長により、MBE 法ではじめて成長可能になったことがわかる。

さらに、同様の手法で Fe を部分置換した薄膜の成長を行った。CaF₂ 基板上に様々な Fe 組成の Ba(Zn_{1-x}Fe_x)₂As₂ 薄膜を成長し、それぞれの組成に合わせて成膜条件を細かく調整した結果、*x* = 0.29 の組成で単相薄膜が得られた。図 2(a) に X 線回折から求めた *c* 軸方向の格子定数を示すが、Fe 組成 *x* とともに減少することが分かった。また、図の直線は母相の BaZn₂As₂ 薄膜と、Zn を Fe に全置換した BaFe₂As₂ 薄膜の格子定数を結んだものである。BaFe₂As₂ 薄膜の成長条件は、我々の過去の鉄系超伝導体の薄膜成長の研究[5]で明らかにしており、それをベースに CaF₂ 基板上に成長したものである。いずれの Fe 組成 *x* の薄膜の格子定数も、図の直線によく乗っていることがわかる。つまり、ベガード則によく従っており、EDX で決定した Fe 組成 *x* の値が妥当であることが分かる。

これらの Ba(Zn_{1-x}Fe_x)₂As₂ 薄膜の抵抗率は、いずれも温度 *T* を下げるにしたがって上昇する半導体的な温度依存性を示し、大きさは *x* とともに減少する傾向を示した。図 2(b) に、抵抗率に熱活性化型の温度依存性をフィッティングして求めたエネルギーギャップの Fe 組成 *x* 依存性を示す。なお、抵抗率の温度依存性は低温では単純な熱活性化型から外れる振舞いが見られたので、フィッティングは *T* = 100 K で行った。また、母相の *x* = 0 の薄膜は、抵抗率が大きいため十分に低温まで測定することができなかつたため、同様の解析は行っていないが、文献で報告されているエネルギーギャップの値[4]をプロットした。ただし、このエネルギーギャップは光学測定により決定したものであり、測定方法が異なる。図に示すように、エネルギーギャップは Fe 組成 *x* とともに減少することが分かった。図のデータを外挿すると、*x* = 0.38~0.4 程度でエネルギーギャップの値が 0 になることが予想される。Zn を全て Fe に置換した BaFe₂As₂ は反強磁性金属であるため、これは妥当な結果であると言える。さらに、母物質の BaZn₂As₂ は *p* 型半導体であると報告されているのに対し、Fe 置換した薄膜のホール効果を測定した結果はホール係数が負であつ

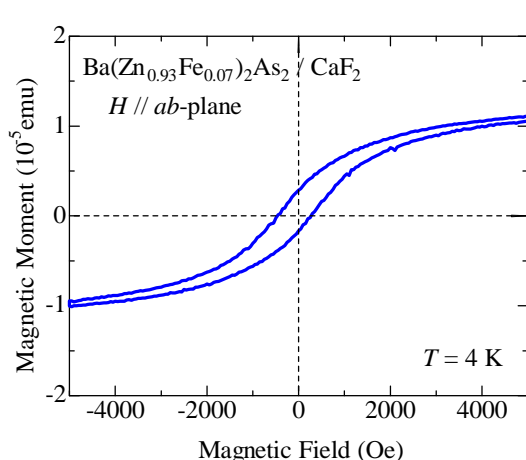


図3 Ba(Zn_{0.93}Fe_{0.07})₂As₂ 薄膜の $T=4$ K での磁化曲線。基板からの寄与は差し引いた。磁場は薄膜に平行に印加した。

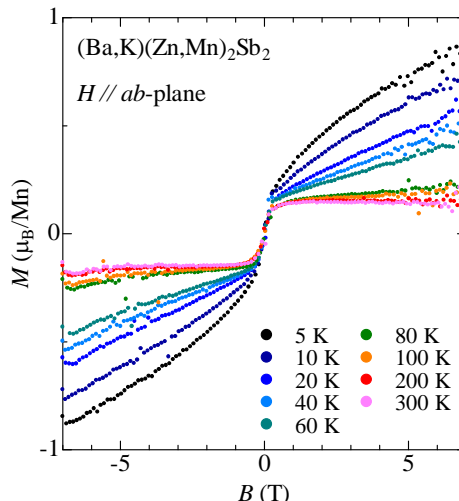


図4 様々な温度で測定した(Ba,K)(Zn,Mn)₂Sb₂ 単結晶の磁化率曲線。

た。また、キャリア量は x とともに増加した。これらのことから、Fe 置換によって電子がドーピングされたことが分かる。また、2 価の Zn を置換する Fe が 3 価の状態をとることが示唆される。一方、図 3 に $x=0.07$ の薄膜の磁化曲線を示す。薄膜試料では、試料全体に占める基板の体積が薄膜の体積に比べて圧倒的に大きいので、観測される磁化に占める基板からの寄与が極めて大きい。この寄与を差し引くために、薄膜を成膜していない CaF₂ 基板の磁化を測定し、試料体積から基板の寄与を見積もって測定値から差し引いた。これにより、薄膜の磁化が見積もられるが、磁化が小さい場合には正確な見積もりは容易ではない。しかし、Fe 置換した薄膜は低温では十分に大きな磁化を示し、図 3 からわかるように、明瞭なヒステリシスが観測された。このことから、この薄膜は強磁性的に振る舞っていることがわかる。さらに、 $x=0.29$ までの他の Fe 置換薄膜でも、同様にヒステリシス曲線を観測した。上記のように、輸送係数の測定結果はこれらの系が n 型半導体であることを示している。砷化亜鉛系の磁性半導体では、本研究開始当初は n 型がまだ実現していなかったが、最近、バルク体を用いた研究で、Co 置換することで n 型磁性半導体となることが報告された[6]。本研究の Fe 置換系は、それに次ぐ、2 例目の n 型磁性半導体である可能性が示唆される。ただし、この強磁性の起源が X 線では検知できない微量な Fe ないしは鉄化合物の析出物による可能性もある。EDX による元素マッピングの結果から、Fe は数 nm のオーダーで均一に分布し、その大きさでの析出物は観測されなかったが、より詳細には、透過型電子顕微鏡などによる観察が今後必要であると考えられる。

一方、As を P または Sb に置換することで、より T_C の高い磁性半導体が得られると理論的に提唱されている[2,3]。そこで、(Ba,K)(Mn,Zn)₂Sb₂ のバルク単結晶の育成にも取り組み、成長条件を最適化した結果、単結晶を得ることに成功した。出発組成を様々に変えたところ、Mn 組成はおおよそ出発組成に一致し、格子定数もそれに対応して変化した。一方、K は EDX での正確な同定が困難で、出発組成に比べてかなり含有量が小さいと考えられる。ただし、格子定数は変化しており、ホール効果測定から求めたキャリア量も出発原料の K 組成とともに増加したため、ある程度の置換は行われているものと考えられる。なお、キャリアは正孔であり、これは 2 価の Ba を 1 価の K で置換しているため、妥当な結果である。

これらの単結晶の磁化測定の結果、Mn 置換により母物質に比べて磁化が増大し、K 置換でさらに増大したことがわかった。図 4 に、Mn と K とともに出発組成で 10% 置換した単結晶の磁化率曲線の測定結果を示す。ゼロ磁場近傍で磁化が急激に立ち上がる強磁性的な振舞いが観測されている。また、300 K でも強磁性的な振舞いがみられた。室温以上の高い T_C の観測は、これらの亜鉛系化合物では初めての例である。K も同時に置換した試料で強磁性的な振る舞いが顕著であることから、この系の強磁性はキャリア誘起型であると考えられる。また、低温の磁化は高磁場で磁場とともに増加している。この振る舞いは、磁気ポーラロンの形成によって理解できる。低温では負の大きな磁気抵抗効果も観測しており、このことから磁気ポーラロンの形成が示唆される。一方、電気抵抗率は理論的予想に反し、低温以外では金属的な温度依存性を示した。このことから、磁性半導体を得るには、単に As を Sb に置換するだけでなく、他の元素置換も組み合わせる必要があるものと考えられる。

同様に、BaZn₂P₂ とそれに元素置換をしたバルク単結晶も育成し、物性測定を行った。Sb 系と同様に温度シークエンスの最適化を行った結果、Sn フラックス法による単結晶作製に成功した。電気抵抗率測定の結果は、この系が半導体であることを示している。しかし、磁化率測定では強磁性的な振舞いは見られなかった。P 系は Sb 系よりもさらに K 置換が困難な傾向がみられたため、強磁性誘起にはまだキャリア量が少ない可能性がある。今後は、K 以外の元素置換などが必要と思われる。さらに、本研究では、その他の関連物質についても調べた結果、Ca(Mn,Zn)₂Bi₂ が

異方的かつ非単調で巨大な磁気抵抗効果を有することを見出し、結晶構造の特異性に起因する複雑な磁気相互作用が関連している可能性を示唆する結果なども得られた。

- [1] K. Zhao *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1442 (2013); K. Zhao *et al.*, Chin. Sci. Bull. **59**, 2524 (2014).
- [2] J. K. Glasbrenner *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 140403 (2014).
- [3] B. Gu and S. Maekawa, Phys. Rev. B **94**, 155202 (2016).
- [4] Z. Xiao *et al.*, Thin Solid Films **559**, 100 (2014)
- [5] T. Kawaguchi *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **27**, 065005 (2014).
- [6] S. Guo *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 155201 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawaguchi N., Urata T., Hatano T., Iida K., Ikuta H.	4. 巻 97
2. 論文標題 Nonmonotonic and anisotropic magnetoresistance effect in antiferromagnet CaMn ₂ Bi ₂	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 140403
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.97.140403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廣瀬翔一、伊藤巧、浦田隆広、畑野敬史、飯田和昌、生田博志
2. 発表標題 磁性半導体候補物質(Ba,X)(Zn,Mn)2P2 (X = K, La)の磁気及び輸送特性
3. 学会等名 第7回応用物理学会名古屋大学学生チャプター東海地区学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内啓喜、浦田隆広、生田博志
2. 発表標題 反強磁性体CaMn ₂ Bi ₂ における整流効果
3. 学会等名 第7回応用物理学会名古屋大学学生チャプター東海地区学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内啓喜、浦田隆広、生田博志
2. 発表標題 反転対称性の破れた反強磁性体CaMn ₂ Bi ₂ における非相反伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川直弥, 浦田隆広, 畑野敬史, 飯田和昌, 生田博志
2. 発表標題 反強磁性ニクトゲン化合物CaMn ₂ Bi ₂ の特異な磁気抵抗効果に対する非磁性不純物置換の影響
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦田隆広, 石川直弥, 畑野敬史, 飯田和昌, 岡田達典, 生田博志
2. 発表標題 反強磁性体CaMn ₂ Bi ₂ における特異な異方性磁気抵抗効果と非磁性元素置換の影響
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤巧, 廣瀬翔一, 浦田隆広, 畑野敬史, 飯田和昌, 生田博志
2. 発表標題 磁性半導体候補物質(Ba,K)(Zn,Mn) ₂ Pn ₂ (Pn = Sb, P) における磁気及び輸送特性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 廣瀬 翔一, 伊藤 巧, 浦田 隆広, 畑野 敬史, 飯田 和昌, 生田 博志
2. 発表標題 磁性半導体候補物質(Ba,K)(Zn,Mn) ₂ P ₂ における磁気及び輸送特性
3. 学会等名 第6回応用物理学会名古屋大学スチューデントチャプター東海地区学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小暮 慶伍, 石川直弥, 浦田隆広, 生田博志
2. 発表標題 CaMn ₂ Bi ₂ の輸送特性に対する湾曲歪みの影響
3. 学会等名 第6回応用物理学会名古屋大学スチューデントチャプター-東海地区学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦田隆広, 石川直哉, 畑野敬史, 飯田和昌, 岡田達典, 木田孝則, 萩原政幸, 生田博志
2. 発表標題 反強磁性体CaMn ₂ Bi ₂ における強磁場輸送特性と元素置換効果
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川直弥, 浦田隆広, 川口直樹, 畑野敬史, 飯田和昌, 岡田達典, 生田博志
2. 発表標題 六方晶ニクトゲン化合物CaMn ₂ Bi ₂ の特異な磁気抵抗効果と不純物置換効果
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤巧, 浦田隆広, 生田博志
2. 発表標題 希薄磁性半導体候補物質(Ba, K)(Zn, Mn) ₂ Sb ₂ における磁気及び輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑野敬史, Daniil Yevtushynsky, 川口直樹, 石川直弥, 浦田隆広, 飯田和昌, 生田博志
2. 発表標題 角度分解光電子分光による六方晶ニクトゲン化合物CaMn ₂ Bi ₂ の電子状態観測
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦田隆広, 石川直哉, 畑野敬史, 飯田和昌, 生田博志
2. 発表標題 歪んだ八ニカム格子を有す反強磁性体CaMn ₂ Bi ₂ における交流磁化率
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	畑野 敬史 (Hatano Takafumi) (00590069)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	