

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18710088
 研究課題名（和文）
 希土類添加型磁性半導体超格子の作製と放射光による構造・物性評価
 研究課題名（英文） Growth of rare-earth doped magnetic semiconductor superlattices and structural analysis and properties investigation using synchrotron radiation.
 研究代表者
 宮川 勇人（MIYAGAWA HAYATO）
 香川大学・工学部・講師
 研究者番号：00380197

研究成果の概要：

本研究では、室温で強磁性を示す磁性半導体を用いた超格子構造によって磁気物性や光電子物性等の材料特性を向上させることを目的とし、分子線エピタキシー(MBE)法により、磁性元素である希土類元素を微量に添加した磁性半導体を作製し、更に異なる組成で周期的に繰り返し積層させることで磁性超格子構造の作製を行い、その構造評価を電子顕微鏡法、X線回折法で行うと同時に物性評価を磁化測定に加え放射光実験により行った。本補助金により導入整備した高温蒸発源セルによって、一般に蒸発温度が高くエピタキシャル蒸着の困難な希土類元素の蒸発レート制御が可能となり、これによりGd(ガドリニウム)を安定供給させることで均一組成を有する磁性半導体GaAsGdの作製に成功した。磁化測定による成長条件と室温強磁性との関係の検討に加え、放射光X線による光電子分光実験を行い、Gd周りの原子間結合(Gd-As結合、Gd-O結合)が磁性に強く影響することを明らかにした。さらに、GaAsとGaAsGdの超格子構造、金属Gdの多層構造の作製を行い、作製条件による結晶安定性と強磁性安定性の変化について検討した。結果を学術会議で発表するとともに論文化を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,400,000	0	2,400,000
2007年度	800,000	0	800,000
2008年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	90,000	3,590,000

研究分野：磁気工学、固体物理、薄膜工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性、超格子、希土類元素、磁性半導体、磁性多層膜

1. 研究開始当初の背景

従来の半導体に、電子が本質的に持っているスピン自由度の制御機構を付加した「磁性半導体」は、デバイスの更なる微細化・省電

力化・高速度化に結びつくことが予測されており、特に良好な光特性を有するIII-V族化合物半導体をベースとした磁性半導体は、スピンによる光と伝導特性の両方を操作でき

る可能性を秘めている。しかし、これまでに報告のある磁性半導体の多くは、磁性元素として Mn 等の遷移金属を多く用いており、半導体中への固溶率の制限から室温で強磁性を発現するものが少ないことが、このような光電気・スピンデバイス開発のボトルネックとなっていた。本研究では、磁性元素として希土類元素（中でも特に大きな磁気モーメントを有する Gd, Dy 等）を用い、これを GaAs ベースの半導体中へ微量添加した磁性半導体を作製することで、室温強磁性の発現を狙った。希土類元素は遷移金属元素に比べ、その磁性を担う電子軌道(4f)が局在し、結果として大きな磁気モーメントを有するため、少量の添加量で強磁性の発現を期待でき、GaN 中の Gd 原子が自由原子の場合の数十倍もの磁気モーメントを持つという報告もあることから、半導体中の希土類元素が室温強磁性の発現に有望であることが伺える。

本研究では更に、分子線エピタキシー(MBE)法によって平衡バルク状態では実現しえない超短周期の積層構造を人工的に作製した「希土類添加型の磁性半導体超格子」を作製することで、磁気物性の制御を図った。つまり、磁性層／非磁性層を任意の順序・周期で積み上げることで磁性元素間の距離・磁性元素周りの配位数を自在に変化させてスピン間の相互作用を制御できると考えられ、特に周期が自然界の最短周期より短くなる場合についての磁性と、混晶バルク状態での磁性との相違は、物理的関心も高く、新しい物理機構を有するデバイスの開発に繋がることも期待できる。

2. 研究の目的

(1) 希土類元素である Gd(ガドリニウム)や Dy(ディスプロシウム)等を化合物半導体である GaAs に微量添加した磁性半導体 GaAsGd を MBE 法により作製し、構造と物性の評価を行う。このために、希土類元素の安定した蒸発レイトのために高温蒸発源セルを導入整備し、セル温度と蒸発レイト(フラックス)の関係を求め、さらには GaAs への添加濃度と結晶性、物性の相関を調べる。

(2) 最適条件のもとで成長させる GaAsGd 磁性層と GaAs 層を繰り返しエピタキシャル成膜することで磁性半導体超格子 GaAsGd/GaAs の作製を行う。周期と膜厚比を変化させ、ナノ周期構造の安定化と特性向上を図る。

(3) 作製試料のマクロ物性測定に加え、放射光を用いた電子状態の評価解析を行う。また希土類金属や金属多層構造との比較検証を行い、半導体中の磁性元素間相互作用のメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

(1) MBE 法による希土類添加磁性半導体の作製

非磁性半導体である GaAs に希土類元素を添加した系について強磁性体の探索を行う。希土類元素として Gd, Dy を用い、MBE 成膜装置に高温制御用の原料蒸発セル(クヌーセンセル)を導入整備し、Ga, As, Gd, Dy を加熱蒸発させて基板にエピタキシャル薄膜を作製する。成長レイトを膜厚モニタで計測し、RHEED(反射型高速電子線回折)により結晶性のその場観察を行う。液体窒素により成膜装置全体を冷却しながら成長を行うことで、不純物の混入を抑えた良質な結晶試料を作製することができる。

(2) 結晶構造評価

作製した半導体試料の結晶性評価を断面透過型電子線回折(TEM)像観察ならびに高分解能 X 線回折(HR-XRD)、X 線放射率測定法により行う。断面 TEM 観察からは、局所的な原子配列状況の把握により転移の有無、不純物の混入、均質性、結晶整合性を直接的に知ることができ、また X 線による測定において精確な格子定数・膜厚み情報を得ることができる。

(3) 磁性評価により成長条件、構造、温度と磁気特性の関係を検討

作製した試料に対し、マクロ磁化測定を行う。測定には VSM(振動試料磁力計)および SQUID(超伝導量子干渉素子磁束計)を用いる。温度による磁化と磁化率の変化から磁性相の状態を検討する。特に組成と構造が磁気に及ぼす影響から室温強磁性発現の機構を調べる。

(4) 希土類添加磁性半導体／非磁性半導体の超格子の作製

2 年次以降においては、室温強磁性の発現する成長条件において作製する希土類添加磁性半導体を非磁性 GaAs とを MBE 法により交互にエピタキシャル積層させることで超格子試料の作製を行う。結晶状態や界面ナノ構造とマクロ磁化を評価する。

(5) 磁性多層膜やバルク多結晶との比較

一方で、希土類元素を含む金属ベースの磁性多層構造や多結晶を導入した高温蒸発セルにより成膜し、マクロ磁気特性と構造について調べる。この結果から磁性元素間交換相互作用が構造にどのように依存するかを把握する。

(6) 放射光によるミクロ電子構造状態の測定

作製した試料に対し、放射光 X 線を用いた光電子分光測定を行う。イオン表面スパッタを行いながらの測定により深さ方向の電子状態プロファイルを得る。添加している希土類元素の周囲状況を主眼とし、電子結合状態の濃度依存性や構造依存性からマクロ磁化との相関を調べる。

4. 研究成果

(1) MBE 法による希土類添加磁性半導体の作製

希土類元素を安定して蒸発供給するために 1500°C まで加熱可能な高温蒸発源セルを MBE 成膜装置に導入した。これにより希土類元素 Gd を蒸着成長させることに成功し、蒸発フラックスは 1400°C において約 4×10^{17} 個/sec \cdot m² と見積もった。希土類元素 Dy については蒸着成長を試行したが蒸発量が予想外に低く安定した成長を行うことはできなかった。Dy 試料形状をカールからバルクへ変更する等の工夫により改善されると考えられる。Gd と GaAs との同時蒸着成長により Gd を添加した希薄磁性半導体 GaAsGd を作製した。

(2) 構造・磁気特性評価

作製試料の断面 TEM 観察を行った結果、GaAs 特有の $\langle 111 \rangle$ 斜め転位を確認したものの、回折像は単結晶パターンを示し、基板整合した磁性半導体の作製に成功したことが確認された。(図 1 参照) 蛍光エネルギー分散分光 (EDS) からは、成長中の液体窒素冷却の効果により、不純元素がほぼ含まれていないことが確認された。EDS 強度比と各セルの蒸発量とを照合することで各試料の Gd 濃度は 1~6% の範囲に見積もられ、セル温度との単調関係を示すことがわかった。

SQUID による磁化測定の結果、幾つかの試料は室温にて強磁性特有のヒステリシスを示し、磁気モーメントは自由原子の場合と同等程度 (数 μ B) の大きさであることがわかった。この結果は、金属の場合と異なり GaAsGd 内では 3d 電子のスピンの偏極を介した Gd 間の長距離交換相互作用が存在することを示唆している。磁化-温度曲線 (図 2 参照) の測定からは、低温でのみ寄与する成分と室温まで安定な成分の 2 種類の磁気成分が見られた。

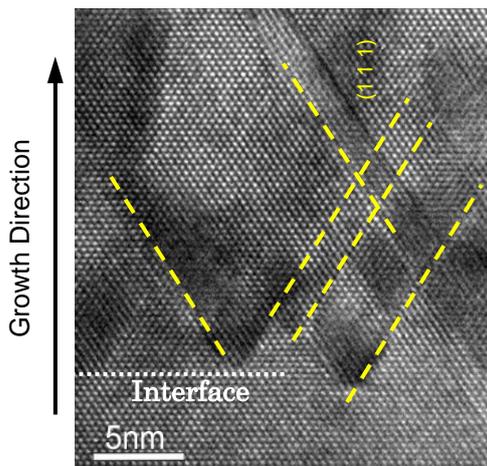


図 1 MBE 法にて作製した GaAsGd (Gd セル温度 1400°C) の高分解能断面 TEM 像。図はバッファと GaAsGd 相との界面。

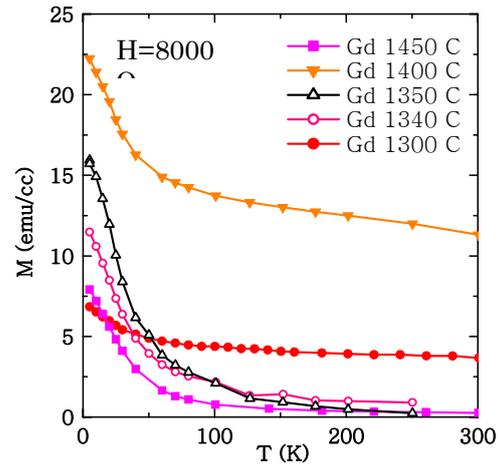


図 2 GaAsGd の磁化-温度曲線。室温強磁性成分と低温でのみ増大する強磁性成分が存在している。

成長条件と比較したところ Gd 添加量のみならず As 分圧などの成長条件が強磁性発現の鍵となっていることを見出した。

(3) 希土類添加磁性半導体/非磁性半導体の超格子の作製

室温強磁性を示す条件において成長させた希薄磁性半導体 GaAsGd と Gd を含まない GaAs 層から成る超格子構造 GaAsGd/GaAs の作製を行った。Gd 蒸気圧と GaAs 成長レイトを制御し、異なる組成と周期を持つ幾つかの試料について XRD によるサテライトピークの観測、断面 TEM 観察を行ったところ、GaAsGd 層内に生じる結晶転位が GaAs 層内での回復効果によって消滅し、結果として急峻な界面を有する超格子構造の作製に成功した。(図 3 参照) 幾つかの試料では GaAsGd 層内に Gd の凝集と思われる数 nm サイズの濃いコントラストが見られされている。膜厚によるナノ

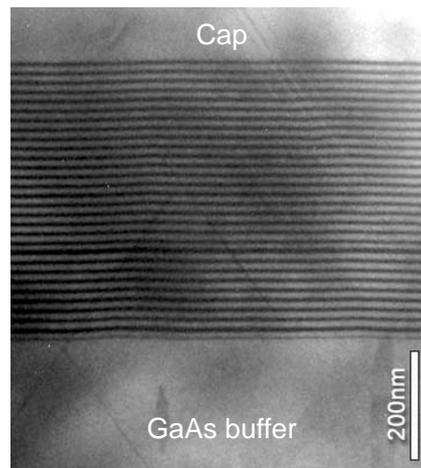


図 3 MBE 法にて作製した磁性半導体超格子 GaAsGd/GaAs の断面 TEM 像。良質な多層構造の作製に成功している。

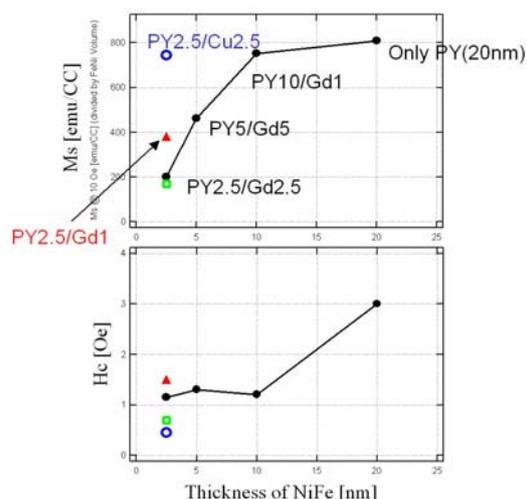


図 4 Gd/Py 多層構造の磁気特性の遷移金属膜厚依存性。各層間の磁気相互作用の結果、Py 膜厚の減少に伴いマクロ磁化も減少する。

粒子のサイズ・配列制御が期待できる。

(4) Gd/Py 磁性多層の作製とスピン配向シミュレーション

磁性半導体超格子内における磁性元素間の相互作用と比較するために、希土類元素と遷移金属からなる磁性多層膜 Gd/Py の幾つかの周期構造について作製を行った。Gd 層と遷移金属層の磁気成分が反平行結合する傾向により、磁気特性は遷移金属層の厚みに強い依存性を示した。(図 4 参照) 原子単位のスピン・シミュレーションにより配向を再現し、各原子間の磁気相互作用の大きさを定量評価した。

(5) 放射光による X 線光電子分光測定

磁性半導体内部の希土類元素サイトや Ga・As サイトの結合状態を、放射光を用いた X 線光電子分光 (XPS) の測定によって検証した。実験は九州シンクロトロン光研究センターの放射光施設 (SAGA-LS) にて行った。XPS スペクトルには Gd-O (酸素) 結合を示すピークが見られ、室温強磁性の発現には Gd-As の結合状態に加え Gd-O 結合が影響を及ぼしている可能性がある。

(6) 対外発表

結果をまとめ、国内学会、国際学会にて発表すると同時に論文化し学術雑誌に発表を行った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Miyagawa, H. Shiraoka, M. Tani, K. Fujii, N. Takahashi, S. Koshiba, Y. Tanaka, N. Tsurumachi, S. Nakanishi, H. Itoh, Structure and magnetic

properties of Gd/Fe layers grown by MBE, Journal of Crystal Growth, 311, 2143-2146, 2009, 査読有り

- ② H. Shiraoka, H. Miyagawa, S. Higuchi, K. Fujii, N. Takahashi, Y. Watanabe, K. Oda, N. Tsurumachi, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Koshiba, MBE Growth of Diluted Magnetic Semiconductor Gadolinium-doped GaAs, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 33, 299-302, 2008, 査読有り
- ③ H. Miyagawa, H. Shiraoka, S. Higuchi, K. Fujii, N. Takahashi, ほか 6 名, Structure and Magnetic Properties of Gd-doped Gallium Arsenide Grown by MBE, Ext. Abst. the International Conference on Solid State Device and Materials, 68-69, 2007, 査読有り
- ④ H. Shiraoka, H. Miyagawa, S. Higuchi, K. Fujii, N. Takahashi, ほか 6 名, MBE Growth of Diluted Magnetic Semiconductor Gadolinium-doped GaAs, Abstract of The 17th Iketani Conference: The Doyama Symposium, 40-43, 2007, 査読有り
- ⑤ 白岡裕之, 松下幸太郎, 宮川勇人, 高橋尚志, 小柴俊, 「GaAs(001) 基板上への Gd/Fe 多層膜の MBE 成長」応用物理学会関係連合講演会講演予稿集 第 54 回 No.1, 235, 2007, 査読無し
- ⑥ H. Miyagawa, S. Koshiba, N. Takahashi, N. Tsurumachi, MBE Growth of Gd/Fe Multilayer on GaAs(001), Ext. Abst. the International Conference on Solid State Device and Materials, 1084-1085, 2006, 査読有り

[学会発表] (計 10 件)

- ① Hayato Miyagawa; Fernando J. Castaño; Bryan G. Ng; Chunghee Nam; C. A. Ross, The alignment of magnetic moments in Gd/NiFe sputtered multilayer, 53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2008), 2008 年 11 月 13 日, Hilton Austin, Texas USA
- ② Naoshi Takahashi; Hayato Miyagawa; Hiroyuki Shiraoka; Shuhei Higuchi; Michihiro Tani; Kensuke Fujii; Noriaki Tsurumachi; Shunsuke Nakanishi; Hiroshi Itoh; Shyung Koshiba, MBE Growth of Gadolinium-doped GaAs, International Conference on Molecular Beam Epitaxy 2008 (MBE2008), 2008 年 8 月 7 日, University of British Columbia,

- Vancouver, Canada
- ③ Kensuke Fujii; Daisuke Nakase; Yuichi Deguchi; Yuichi Oda; Tsuneaki Kumamoto; Noriaki Tsurumachi; Yasuhiro Tanaka; Hayato Miyagawa; Hiroshi Itoh; Shunsuke Nakanishi; Toshio Takahashi; Hidefumi Akiyama; Shyun Koshiba、Optical Property of GaNAs/GaAs Multiple Thin-Quantum-Well Structure Grown by RF-MBE、International Conference on Molecular Beam Epitaxy 2008 (MBE2008)、2008年8月5日、University of British Columbia, Vancouver, Canada
- ④ Shyun Koshiba; Kensuke Fujii; Tomohiko Hirashima; Yuichi Deguchi; Tsuneaki Kumamoto; Yuichi Oda; Daisuke Nakase; Yasuhiro Tanaka; Noriaki Tsurumachi; Hayato Miyagawa; Hiroshi Itoh; Shunsuke Nakanishi; Hidefumi Akiyama; Toshio Takahashi、Cumulative Effects of Strain on GaNAs/GaAs Stacked Quantum Wells、International Conference on Molecular Beam Epitaxy 2008 (MBE2008)、2008年8月5日、University of British Columbia, Vancouver, Canada
- ⑤ Hayato Miyagawa; Hiroyuki Shiraoka; Michihiro Tani; Shuhei Higuchi; Kensuke Fujii; Naoshi Takahashi; Shyun Koshiba; Noriaki Tsurumachi; Shunsuke Nakanishi; Hiroshi Itoh、Structure and magnetic properties of Gd/Fe layer grown by MBE、International Conference on Molecular Beam Epitaxy 2008 (MBE2008)、2008年8月6日、University of British Columbia, Vancouver, Canada
- ⑥ H. Shiraoka, H. Miyagawa, S. Higuchi, K. Fujii, N. Takahashi, S. Koshiba、Structure and Magnetic Properties of Gd-doped Gallium Arsenide Grown by MBE、固体素子材料カンファエレンス、2007年9月19日、つくば国際会議場 (エポカルつくば)
- ⑦ H. Shiraoka, H. Miyagawa, S. Higuchi, K. Fujii, N. Takahashi、MBE Growth of Diluted Magnetic Semiconductor Gadolinium-doped GaAs、第17回池谷カンファエレンス、堂山シンポジウム、2007年9月5日、東京大学本郷キャンパス
- ⑧ 白岡裕之、金堂元紀、宮川勇人、藤井健輔、高橋尚志、小柴俊、GaAs(001)基板上へのGd/Fe多層膜のMBE成長、物理・応用物理学会中国四国支部講演会、2007年8月4日、岡山大学津島キャンパス
- ⑨ 樋口修平、白岡裕之、谷理博、宮川勇人

、小柴俊、高橋尚志、鶴町徳昭、MBE法による希薄磁性半導体GaAs:Gdの作製、物理・応用物理学会中国四国支部講演会、2007年8月4日、岡山大学津島キャンパス

- ⑩ H. Miyagawa, S. Koshiba, N. Takahashi, N. Tsurumachi, H. Shiraoka, K. Matsushita, S. Nakanishi and H. Itoh、'MBE Growth of Gd/Fe Multilayer on GaAs(001)'、固体素子材料カンファエレンス、2006年9月13-15日、パシフィコ横浜

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：窒素ラジカル変調制御法による窒素含有化合物半導体多層積層体の製造方法
 発明者：小柴俊、宮川勇人、鶴町徳昭、中西俊介、伊藤寛
 権利者：香川大学
 種類：公開特許
 番号：特開 2007-201345
 出願年月日：平成 18 年 1 月 30 日
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮川 勇人 (MIYAGAWA HAYATO)
 香川大学・工学部・講師
 研究者番号：00380197

(2) 研究協力者

高橋 尚志 (TAKAHASHI NAOSHI)
 香川大学・教育学部・准教授
 研究者番号：80325307