

カルコパイライト型室温強磁性半導体

佐藤勝昭 (東京農工大学工学部 184-8588 小金井市中町 2-4-16 e-mail: satokats@cc.tuat.ac.jp)
 石橋隆幸 (東京農工大学工学部 184-8588 小金井市中町 2-4-16 e-mail: bashi@cc.tuat.ac.jp)

カルコパイライト構造をもつ三元化合物半導体 CdGeP₂ 単結晶に Mn 薄膜を堆積し熱拡散することによって、この半導体の表面付近に結晶構造を保ったまま高濃度の Mn を導入することに成功した。MnP, Mn₃Ge などの析出は観測されなかった。この Mn 拡散層は、紫外線励起で青紫色に発光し、ワイドギャップ化していると考えられる。またこの層は室温で磁気ヒステリシス曲線を示し、比較的大きな磁気光学効果も観測された。物質の同定が今後の課題である。

1. はじめに

1960年代後半から1970年代前半にかけて物理学会の講演会では磁性半導体が一大ブームを巻き起こしていた。¹⁾ スピネル系の磁性半導体、²⁾ ユーロピウムカルコゲナイド^{3,4)} などにおいて、光学吸収端の磁氣的赤色移行、⁵⁾ キュリー温度付近での負の巨大磁気抵抗効果、⁶⁾ ヘリコン波によるマイクロ波の増幅、⁷⁾ 大きな磁気光学効果、⁸⁾ 磁性体 pn 接合⁹⁾ 等々、新しい現象や応用が次々と発表され、半導体性と磁性を兼ね備えた新物質として、基礎・応用両面から多くの研究者の関心を集めた。しかし、結晶成長が難しい、半導体としての特性が劣る、キュリー温度が室温よりかなり低いなどのため、実用的なデバイスに結びつくことなく、いつしか研究は下火となった。

その後、第2世代の磁性半導体として、II-VI族に遷移元素を添加した Cd_{1-x}Mn_xTe など希薄磁性半導体が研究された。¹⁰⁾ この系のほとんどは常磁性、またはスピングラスとなり、自発磁化をもたないものが通常であった。1990年代になり、低温分子線エピタキシー (MBE) 成長を用いてマンガンを高濃度添加した III-V 族半導体で強磁性が発見され、¹¹⁾ しかも、キュリー温度がキャリア濃度に依存して上昇する事実が発見され、再び磁性半導体ブームが起きている。¹²⁾ しかし、これまでのところ、キュリー温度はせいぜい 110 K と低く、実用デバイスのためには室温で強磁性を示す物質の出現が強く望まれていた。

表 1 II-IV-V₂ 族カルコパイライト型半導体の物性一覽。

化合物	格子定数		融点 (°C)	E _g (eV)	屈折率 n ₀ , n _c	移動度 (cm ² /Vs)	
	a (Å)	c (Å)				μ _n	μ _p
ZnSiP ₂	5.399	10.435	1,370	2.96	~3.1	260	11
ZnSiAs ₂	5.606	10.890	1,096	2.12	3.35, 3.392	40	170
ZnGeP ₂	5.465	10.771	1,027	2.34	3.248, 3.295	—	20
ZnGeAs ₂	5.672	11.153	850	1.15	~3.38	—	23
ZnSnP ₂	5.651	11.302	930	1.66	~3.21	—	55
ZnSnAs ₂	5.852	11.705	775	0.73	~3.53	—	190
CdSiP ₂	5.678	10.431	1,120	2.45	~2.95	150	90
CdSiAs ₂	5.884	10.882	850	1.55	~3.22	—	500
CdGeP ₂	5.741	10.775	790	1.72	3.356, 3.390	1,500	90
CdGeAs ₂	5.943	11.217	670	0.57	3.565, 3.678	4,000	1,500
CdSnP ₂	5.900	11.518	570	1.17	~3.14	2,000	150
CdSnAs ₂	6.094	11.918	593	0.26	~3.46	11,000	190

最近、当研究室は母体材料として III-V 族類似の三元化合物である II-IV-V₂ 族カルコパイライト型半導体を用い、II 族元素を Mn で置換することによって室温より高いキュリー温度をもつ磁性半導体の作製に成功したので報告する。¹³⁾

2. 経緯

当研究室では長期にわたり、I-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体に遷移金属元素や希土類元素を添加した化合物を系統的に研究してきた。特に、CuAlS₂ 単結晶に添加された Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni などの 3d 遷移金属、4d 遷移金属 Mo、さらには、Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb など 4f 希土類について、ESR および光スペクトルを用いて物性評価を行ってきた。¹⁴⁻¹⁹⁾ Fe は CuAlS₂ に全域固溶し、その極限は反強磁性体 CuFeS₂ であることは、よく知られている。²⁰⁾ しかし、Fe 以外の遷移金属元素、希土類元素ともに CuAlS₂ 中にはわずかしき取り込まれず、磁性としては常磁性を示すのみであった。

われわれは、つぎに II-IV-V₂ 族カルコパイライトに遷移元素を添加した系に注目した。この系の物性はこれまでほとんど研究されていない。II-IV-V₂ 族は II 族サイトをもつので II 族位置を 2 価の遷移金属イオン (例えば Mn²⁺) で容易に置換できると考えた。表 1 には II-IV-V₂ 族カルコパイライト型半導体の物性をまとめてある。²¹⁾ 結晶構造は正方晶で、格子定数は 5.399-6.094 Å と、Si や III-V 族に近い値をもつ。融点も同じ程度のバンドギャップをもつ 2 元化合物と比較して低い。良質の結晶の移動度は III-V 族と同程度の値をもつ。

われわれの研究室には 1999 年 11 月から日本学術振興会外国人特別研究員メドベドキン博士 (G. A. Medvedkin, ロシア科学アカデミーのヨッフエ研究所) が加わった。彼は著書²²⁾ もある経験豊かな半導体研究者である。われわれは、彼がロシアから持参したいくつかの II-IV-V₂ 族半導体単結晶に Mn を固溶した磁性半導体を作製することを計画した。Mn は II-VI 族の CdTe には平衡状態で 77% 固溶する。従って CdGeP₂ にも高濃度の Mn を添加できるのではないかと

と考えたからである。この研究は2000年3月頃から実施に移された。これには、当研究室の大学院生、学部卒業研究生が全面的に協力した。たまたま、われわれはMBE法でMnBi薄膜を作る研究に取り組んでいたため、このMBE装置を使って、Mnの堆積と拡散を行うことができた。

3. 試料の作製法

まず、CdGeP₂単結晶の表面を研磨フィルムで研磨し、エッチングを行った。エッチングには臭素メタノールを用いた。II-IV-V₂族の表面エッチングに臭素メタノールが有効であることは、フォトルミネセンスから検証されている。²³⁾

MBE装置の基板ホルダーにCdGeP₂単結晶をとりつけ、成長室に入れ、Mnを180°Cで約30nm堆積し、そのまま、基板温度を500°Cに設定し30分のアニールを行った。この間、表面の状態は反射高速電子線回折(RHEED)でモニタされた。研磨・エッチングされた試料表面は良好で、明瞭なRHEED像が得られた。²⁴⁾このパターンから試料表面はカルコパイライト構造の(112)面であることがわかる。この試料の表面にK-セルを用いてMnを約30nm堆積するとRHEED像のスポットが消滅する。しかし、30分間のアニールを行った後のRHEED像には再び母体結晶と同じパターンが現れた。

同様に、ZnGeP₂の単結晶についても、MBE装置中でMnを堆積し拡散した。この場合はMn堆積中の試料温度は400°Cに保った。低温にもかかわらず、Mn堆積初期にいったん消滅したカルコパイライト構造のRHEED像が数分で回復する。一方、同時に隣接しておいたInP単結晶の表面にMnを堆積した場合には、Mnは決して結晶中に拡散せず、RHEED像はリングパターンを示すのみであった。このことは、カルコパイライトがMnを取り込みやすいことを示している。

4. 結晶の評価

走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線回折(EDX)装置で表面におけるMnの濃度を調べた結果、Mn/Cd比は0.534に達しており、面分析では、表面全体にわたって一様に分布していることがわかる。表面に垂直に劈開した結晶について深さ方向のMnの分布を調べたところ、表面から0.6μmの深さではMn/Cd比は0.127、2.5μmの深さでは0.009と急激に減少している。

Mn拡散層からのX線回折パターンは母体のものとほとんど変わらなかった。格子定数は母体の $a=5.741\text{ \AA}$ から0.8%縮小して $a=5.695\text{ \AA}$ になっていることがわかった。

MnがCdGeP₂の構成元素と反応して磁性をもつ二元化合物を析出するのではないかという疑いがある。可能性が

あるものとしては、MnP(斜方晶、強磁性 $T_c=291\text{ K}$)、Mn₃Ge(正方晶、フェリ磁性 $T_c=920\text{ K}$)、Mn₅Ge₃(六方晶、強磁性 $T_c=296\text{ K}$)がある。²⁵⁾現在までのところ、該当する二元化合物相は見つかっていない。しかし、通常のX線回折では検出できないような微量の異相が析出している可能性は否定しない。

5. 磁気的性質²⁶⁾

試料振動型磁力計(VSM)を用いて室温で磁化曲線を測定したところ、明瞭な磁気ヒステリシス曲線が観測され、室温(298 K)で強磁性であることがわかった。図1は、反磁界の補正を行った後の磁化曲線である。保磁力は0.5 kOeあり、異方性は小さい。飽和磁化の大きさは $3 \times 10^{-4}\text{ emu}$ であった。堆積したMnのすべてが結晶格子に取り込まれ、Cdの1/3がMnに置換されたとしてMn置換層の体積を計算すると約 10^{-5} cm^3 となるので、磁化の大きさは約30 Gとなる。また、Mn1個あたりの磁気モーメントを計算すると、 $1.03\mu_B$ という値が得られた。次に磁化の温度変化を測定した結果、残留磁化の温度変化曲線は図2のようになった。この曲線は、 $S=1/2$ のブリュアン関数を用いた分子場理論でよく近似できた。また、キュリー温度

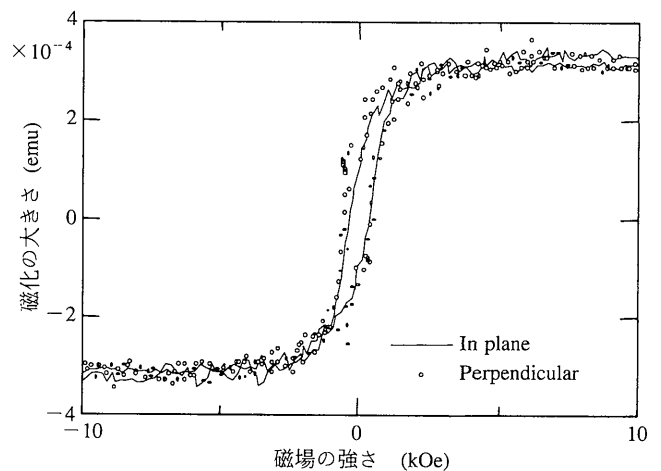


図1 VSMで測定した室温における磁化曲線(補正後)。実線: 面に磁場を印加した場合、白丸: 面に垂直に磁場を印加した場合。

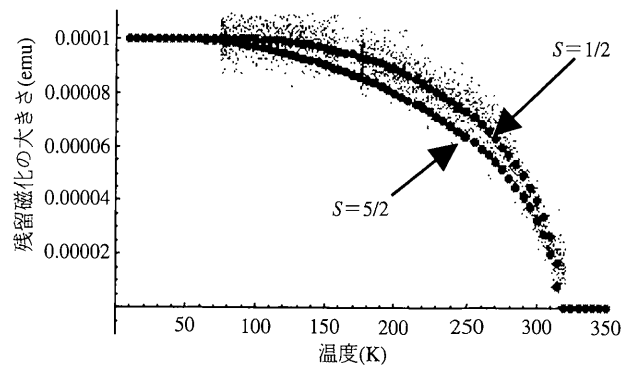


図2 VSMで測定した残留磁化の温度変化。点: 実験データ、実線: 分子場理論 $S=1/2$ 、破線: 分子場理論 $S=5/2$ 。

は 320 K であることがわかった。

試料表面の原子間力顕微鏡 (AFM) および磁気力顕微鏡 (MFM) 像を走査型プローブ顕微鏡を用いて室温で観測したところ、図 3 に示すように AFM 像には $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細なテクスチャーが見られたが、MFM 像には縞状の構造が見られ、表面全体にわたって一様な磁化が存在することが確かめられた。

6. 光学的性質

CdGeP₂ 結晶の光学吸収端は室温で 1.72 eV、20 K では 1.83 eV である。20 K において測定した 325 nm の紫外光励起のフォトルミネセンス (PL) スペクトルは 1.78 eV 付近にピークを示す。これは、伝導帯の底にある電子とアクセプタ準位のホールとの再結合によると考えられる。Mn を置換した試料について 20 K の PL スペクトルを測定した結果、図 4 に示すように 3.24 eV (=382 nm: 紫色) にピークをもつ発光が観測された。MnP や Mn-Ge は金属なのでこのような PL は決して生じず、Mn を拡散した層からの発光であることは明らかである。従って、Mn 拡散層のバンドギャップが CdTe-MnTe 固溶体と同様、Mn 濃度とともに広がっているのではないかと考えている。3.5 eV (=354 nm: 近紫外線) にも PL ピークがあることから、バンドギャップは 3.5 eV 以上にあると考えられる。PL 発光帯の構造が Mn²⁺ の配位子場遷移に由来する可能性も検討している。

つぎに、室温で磁気光学カー効果のスペクトルを測定した。²⁷⁾ 測定には、PEM (光弾性変調器) を用いた偏光変調法を採用した。²⁸⁾ カー回転とカー楕円率のスペクトルを図 5 に掲げる。カー回転角は比較的小さく、1.4 eV におけるピーク値は 0.065° にとどまっている。一方、カー楕円率は、母体結晶のバンドギャップである 1.75 eV 付近にピーク値 0.14° を示した。

試料の制約上、ファラデー回転の大きさを直接評価できないので、複素カー回転角 $\Phi_K = \Phi_K + i\eta_K$ から理論的に複

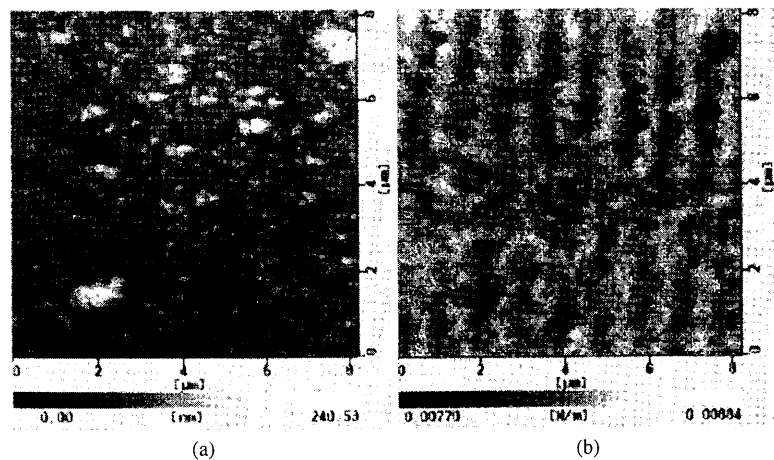


図 3 Mn 置換 CdGeP₂ 単結晶試料表面の (a) AFM 像および (b) MFM 像。

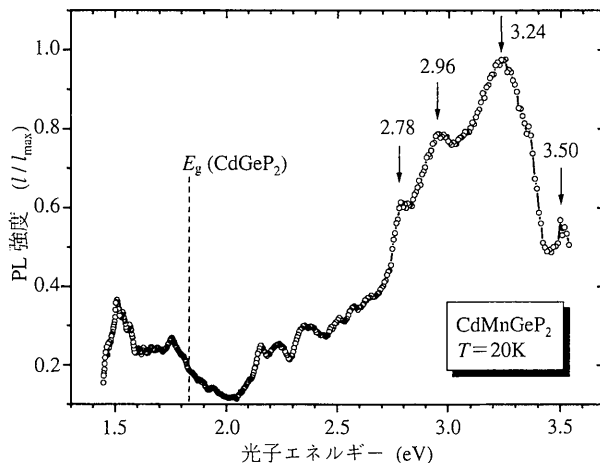


図 4 CdGeP₂ 単結晶における Mn 置換層の 20 K における PL スペクトル。(励起光源: HeCd レーザ, 波長 325 nm)。

素ファラデー回転角 $\Phi_F = \theta_F + i\eta_F$ を見積もった。 Φ_K と誘電テンソルの間には $\Phi_K = \epsilon_{xy} / [\sqrt{\epsilon_{xx}(1 - \epsilon_{xx})}]$ の関係が、 Φ_F と誘電テンソルの間には $\Phi_F = -(i\pi/\lambda) \cdot (\epsilon_{xy} / \sqrt{\epsilon_{xx}})$ の関係が成り立つので、²⁹⁾ Φ_K と単位長あたりの複素ファラデー回転角 Φ_F/l の間には、 $\Phi_F/l = -i(\pi/\lambda)(1 - \epsilon)\Phi_K$ の関係が成立する。吸収端直下の波長 ($\lambda = 800 \text{ nm}$) において Φ_F/l を評価してみよう。文献によると、800 nm における CdGeP₂ の誘電率は $\epsilon = n^2 = 12.1$ である。²¹⁾ 一方、複素カー回転角は $\Phi_K = \theta_K - i\eta_K = 0.04^\circ - i0.12^\circ$ と読みとれるので、複素ファラデー回転角として $\Phi_F/l = 5.22 \times 10^4 - i1.74 \times 10^4$ (deg/cm) という値が得られる。 5×10^4 (deg/cm) という回転角は、光アイソレータ材料 Gd₂BiFe₃O₁₂ の 800 nm におけるカー回転角 1.01×10^4 (deg/cm) に匹敵する値である。

7. 電気的測定

母体 CdGeP₂ 結晶の電気特性は高抵抗であった。強く補償されて半絶縁性になっていると考えられる。これに対し Mn を拡散した層は低抵抗であった。試料表面に付けた電極を用いて測定した電気伝導の予備的な実験によると、抵

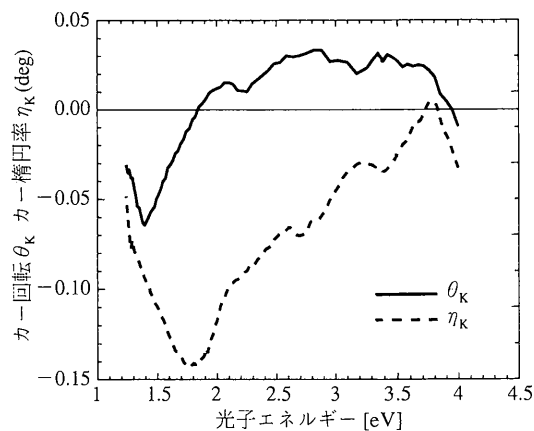


図 5 CdGeP₂ 単結晶における Mn 置換層の室温での磁気カー効果のスペクトル。実線: カー回転角, 破線: カー楕円率。

抗率は $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 程度の低い値を示し、金属的温度変化を示した。表面状態、電極付けなどの問題があり、このデータが RHEED で見られた最表面層の電気伝導性を表しているかどうかの確証は得られていない。詳細は今後の課題としたい。

8. 室温強磁性の起源

室温強磁性の起源は何であろうか。最近、ディートル (T. Dietl) らは局在スピンのキャリアスピンの相互作用を介して偏極するというモデルに基づき、5% の Mn を含むワイドギャップ半導体 (C, GaN, ZnO など) において $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ という高いホール濃度を仮定すると室温以上の T_c が期待できることを予言した。³⁰⁾ 一方、吉田らは ZnO : Mn 系において正孔濃度がある臨界値を超えたとき 2 重交換相互作用による強磁性が、超交換相互作用による反強磁性に打ち勝つことを予測している。³¹⁾ われわれの見出した試料における強磁性のメカニズムがこのいずれであるのか、今のところ明瞭ではない。

最近フリーマン (A. J. Freeman) らのグループで行われた詳細な第一原理計算によると、Mn が単純に CdGeP₂ の Cd サイトを置換しただけでは反強磁性が安定化し、強磁性が実現しないということである。³²⁾ また、ズンガー (A. Zunger) のグループでも Mn 置換と欠陥の導入のもとに第一原理計算を行った結果、Mn サイトに $0.25 \mu_B$ のモーメントが誘起されるが結合は反強磁性的であるということである。³³⁾

磁化測定から得られた Mn 1 原子あたりの磁気モーメントの値は、局在 Mn²⁺ として期待される $5 \mu_B$ に比べ非常に小さい $1.03 \mu_B$ を有し、フェリ磁性である可能性もある。高い電気伝導度を考慮すれば、ストナー型金属強磁性 (多数スピンの電子と少数スピンの電子のエネルギー帯が交換相互作用により上下方向に相対的にシフトすることにより、フェルミ準位以下のスピン数の差が生じて起きる強磁性) である可能性も否定できない。

いずれにせよ、詳細な解析のためには電気輸送現象に関する精密なデータが必要である。今後の精密かつ信頼性の高い電気伝導測定に待ちたい。

9. おわりに

カルコパイライト型半導体 CdGeP₂ 単結晶に Mn を拡散法で固溶した試料において、初めて室温以上にキュリー温度をもつ強磁性を見出した。この Mn 拡散層は短波長に発光を示し、ワイドギャップの半導体であると推測された。

今後の課題としては、単相の単結晶およびエピタキシャル薄膜を作製し、諸物性、特に電子輸送現象を精密に測定することが必要である。また、表 1 に掲載されている 12 種の II-IV-V₂ 族半導体について、Mn のみならずさまざまな遷移金属を添加することにより、より高いキュリー温度をもつ材料を探索したい。

参考文献

- 1) 例えば、日本物理学会秋の分科会シンポジウム 1970.10.7.
- 2) 増本 剛, 対馬立郎, 関沢 尚, 清沢昭雄: 日本金属学会会報 10 (1971) 113. 増本 剛, 寺西暎夫, 対馬立郎, 関沢 尚: 同上 183.
- 3) S. Methfessel and D. C. Mattis: *Handbuch der Physik, Vol. 18/1*, ed. S. Flügge (Springer, Berlin, 1968) p. 399.
- 4) T. Kasuya and A. Yanase: *Rev. Mod. Phys.* **40** (1968) 684.
- 5) G. Harbeke and H.L. Pinch: *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 1090.
- 6) C. Haas, A. M. J. G. van Run, P. F. Bongers and W. Albers: *Solid State Commun.* **5** (1967) 657.
- 7) B. Vural and E. E. Thomas: *Appl. Phys. Lett.* **12** (1968) 14.
- 8) P. F. Bongers and G. Zanmarchi: *Solid State Commun.* **6** (1968) 291.
- 9) W. Lugscheider and W. Zinn: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-8** (1972) 276.
- 10) J. K. Furdyna: *J. Appl. Phys.* **64** (1988) R29.
- 11) H. Muneke, H. Ohno, S. von Molnár, A. Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki: *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1849.
- 12) H. Ohno: *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 110.
- 13) G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa and K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Pt. 2 [10] (2000) L949.
- 14) 佐藤勝昭, 寺西暎夫: *フィジックス* **8** (1987) 472.
- 15) K. Sato, I. Aksenov, N. Nishikawa and T. Kai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) Suppl. 32-3, 481.
- 16) K. Sato, I. Aksenov, N. Nishikawa, T. Shinzato and H. Nakanishi: *J. Cryst. Res. and Technol.* **31** (1996) S1, 593.
- 17) T. Nishi, N. Ishibashi, Y. Katsumata and K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** Pt. 1 [2A] (1999) 683.
- 18) K. Sato, Y. Kimura, K. Shimizu, T. Ohgoh and Y. Kudo: *J. Cryst. Res. & Technol.* **31** (1996) S1, 713.
- 19) T. Nishi, Y. Kimura and K. Sato: *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152, Ternary and Multinary Compounds* (Institute of Physics, London, 1998) pp. 369.
- 20) K. Sato: *Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds*, ed. A. Kotani and N. Suzuki (World Scientific, Singapore, 1993) Pt. 1, Chap. 11, pp. 127-142.
- 21) J. L. Shay and J. H. Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- 22) G. A. Medvedkin, Yu. V. Rud and M. A. Tairov: *Semiconductor Crystals for Photosensors of Linearly Polarized Radiation* (Publ. House FAN, Tashkent, 1992).
- 23) G. A. Medvedkin, T. Nishi and K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Pt. 1 (2000) 6301.
- 24) G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi and K. Sato: *Semiconductors* **35** (2000) 305.
- 25) O. Beckman and L. Lundgren: *Handbook of Magnetic Materials, Vol. 6*, ed. K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1991) p. 181.
- 26) 佐藤勝昭, G. A. Medvedkin, 石橋隆幸, 西 敬生, 三沢隆二, 米光広太郎, 広瀬寛太: *日本応用磁気学会* **25** [4-2] (2001) 559.
- 27) K. Sato, G. A. Medvedkin, K. Hayata, Y. Hasegawa, T. Nishi, R. Misawa and T. Ishibashi: *Proc. Joint Magneto-Optical Recording Int. Symp./Asia Pacific Data Storage Conf. 2000*, *J. Magn. Soc. Jpn.* **25** (2001) 283.
- 28) K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, Y. Tosaka, M. Watanabe, K. Takanashi and H. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Pt. 1 (1993) 989.
- 29) 佐藤勝昭: 実験物理学講座 6「磁気測定 I」, 近桂一郎・安岡弘志編 (丸善, 2000) p.207.
- 30) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand: *Science* **287** (2000) 1019
- 31) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Pt. 2 (2000) L555.
- 32) Y. L. Zhao, W. T. Geng, A. J. Freeman and T. Oguchi: *Phys. Rev. B* (2001) Rapid Communication (出版予定).
- 33) P. Mahadevan and A. Zunger: 2001年2月20日付 e-mail.

(2001年2月8日原稿受付)