

室温で強磁性を発揮する 磁性半導体

磁性半導体は大きな磁気効果を期待できるが、キュリー温度が低いことなどがネックになり、実用化には結びついていない。黄銅鉱と同じ結晶構造をもつカルコパイライト型半導体を用いて、室温より高いキュリー温度をもつ磁性半導体を作製することに成功した。

東京農工大学 佐藤 勝昭*

磁性半導体実用化の課題

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。当時、 CdCr_2Se_4 、 EuS などにおいて、光学吸収端の磁気赤色移行¹⁾、キュリー温度付近での巨大磁気抵抗効果²⁾、ヘリコン波によるマイクロ波の増幅³⁾、大きな磁気光学効果⁴⁾、V-I特性のスイッチング現象⁵⁾ などなど、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。当時、筆者も CdCr_2Se_4 の単結晶を作製し、その光伝導⁶⁾や磁気光学⁷⁾などのスペクトルを測定していた⁸⁾。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。

1989年に低温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、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⁹⁾。しかし、これまでのところ、キュリー温度はせいぜい110K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。

最近、筆者らは、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¹⁰⁾。

開発の経緯

筆者は、1970年代後半から20年余りにわたり、I-III-V₂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。カルコパイライトというのは黄銅鉱のことであるが、黄銅鉱と同じ結晶構造をもつ一連の化合物をカルコパイライト型半導体と総称している。この半導体の詳細は解説¹¹⁾に譲るが、筆者はワイドギャップ半導体である CuAlS_2 単結晶について、3d遷移金属Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, さらに4d遷移金属Mo, および希土類Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybの添加を行い、ESRおよび光スペクトルを用いて評価してきた^{12), 13), 14)}。

Feは CuAlS_2 に全域固溶し、その極限は反強磁性体 CuAlS_2 であることは、よく知られている。しかし、Fe以外の遷移金属元素、希土類元素とともに CuAlS_2 中にはわずかしかり取り込まれず、磁性としては常磁性を示すのみであった。筆者は次の研究目標として、II-IV-V₂族カルコパイライトに遷移元素を添加することを考えていた。II-IV-V₂族で

*さとう かつあき：工学部物理システム工学科 教授
〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16
☎042-388-7120

	a (Å)	c (Å)	T _m (°C)	E _g (eV)	n _o , n _e	μ _n , μ _p
ZnSiP ₂	5.399	10.435	1370	2.96	~3.1	260, 11
ZnSiAs ₂	5.606	10.890	1096	2.12	3.35, 3.392	40, 170
ZnGeP ₂	5.465	10.771	1025	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	1120	2.45	~2.95	150, 90
CdSiAs ₂	5.884	10.882	850	1.55	~3.22	-, 500
CdGeP ₂	5.741	11.775	790	1.72	3.356, 3.390	1500, 90
CdGeAs ₂	5.943	11.217	670	0.57	3.565, 3.678	4000, 1500
CdSnP ₂	5.900	11.518	570	1.17	~3.14	2000, 150
CdSnAs ₂	6.094	11.918	596	0.26	~3.46	11000, 190

表1 II-IV-V₂族カルコパイライト型半導体の物性

a, c: 格子定数
T_m: 融点
E_g: バンドギャップ
n_o, n_e: それぞれ常光線、異常光線に対応する屈折率
μ_n, μ_p: それぞれ電子およびホール移動度 (cm²/V·S)

あれば、II族サイトに2価の遷移金属イオン、例えばMn²⁺を容易に置換できると考えられるからである。

表1に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。

筆者の研究室は1999年11月20日、日本学術振興会の特別研究員としてロシアのサンクトペテルブルグにあるヨッフエ研究所からG.A.Medvedkin博士を迎えた。彼は、I-III-V₂およびII-IV-V₂族カルコパイライト型半導体の専門家、多元半導体光素子に関する著書¹⁵⁾もある経験豊かな研究者である。来日後、間もなく、研究計画の打ち合わせをしたとき、彼は、II-IV-V₂族半導体単結晶をロシアからもってきていると話してくれた。そこで、筆者は、II-IV-V₂族、例えばCdGeP₂にMnを固溶した磁性半導体を作製してはどうかと提案した。MnはII-VI族のCdTeには平衡状態で77%固溶する。したがって、CdGeP₂にも高濃度のMnを添加できるのではないかと考えたからである。

この研究は2000年の2月頃から実施に移された。これには、当研究室の石橋隆幸助手をはじめ、研究室の大学院生、学部卒業研究生が全面的に協力した。当研究室では、これまで石橋助手が中心となってMBE法でBi系高温超伝導体および強磁性体MnBiのエピタキシャル成長を行ってきたので、この装置を使ってMnの添加を行うこととなった。

試料の作製法

用いた試料は、融液成長で作製したCdGeP₂単結

晶(表面3mm×5mm、厚み2mm)である。まず、CdGeP₂単結晶の表面を研磨フィルムで研磨し、ブロムメタノールエッチングを行った。このエッチングがII-IV-V₂族半導体の表面処理にいかほど有効であるかは、フォトルミネセンスからも検証される¹⁶⁾。

MBE装置の基板ホルダーにCdGeP₂単結晶を取り付けて成長室に入れ、Mnを約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。このとき、表面の状態はRHEEDでモニターされた¹⁷⁾。研磨・エッチングされた試料表面は良好で、写真1(a)に示すように明瞭なRHEED回折像が得られた。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)面であることが分かる。この試料の表面にK-セルを用いてMnを約30nm堆積した。堆積後のRHEED像は、写真1(b)のようにスポットが消滅する。30分間のアニール後のRHEED像は、写真1(c)のように再び母体結晶と同じパターンを示した。

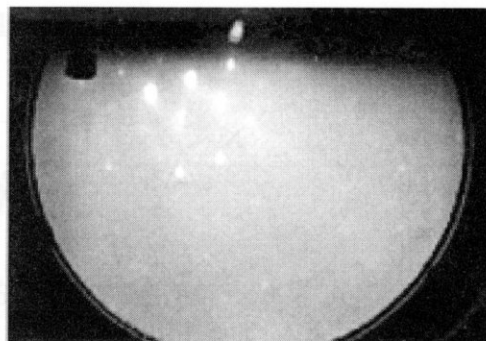
結晶の評価

走査型電子顕微鏡に付属のEDX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分かる。表面に垂直に劈開した結晶についてMnの深さ方向の分布を調べたところ、表面から0.6μmの深さでは0.127、2.5μmの深さでは0.009と急激に減少している。

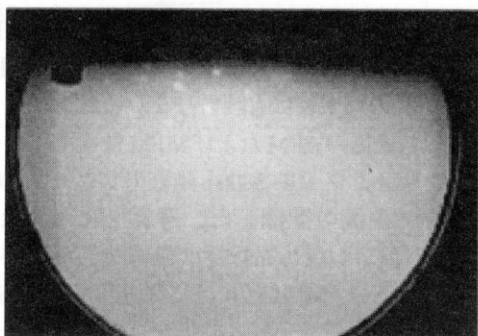
X線回折の結果、Mn拡散層のパターンは母体

写真1

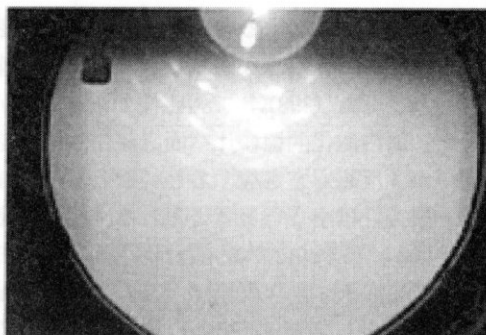
- (a) Mn 堆積前の CdGeP₂ 結晶表面の RHEED パターン
- (b) Mn 堆積直後の RHEED パターン
- (c) Mn 拡散後の RHEED パターン



(a)



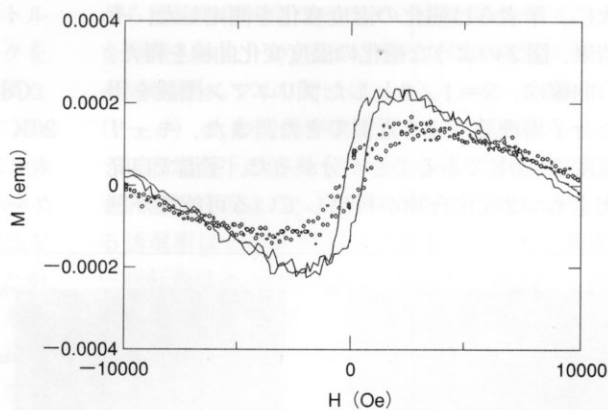
(b)



(c)

図1 VSMで測定した室温における磁化曲線実線

- 実線：面内に磁場を印加した場合
- 白丸：面直に磁場を印加した場合



のものほとんど変わらないこと、格子定数は母体の $a = 5.741 \text{ \AA}$ からやや縮小して $a = 5.695 \text{ \AA}$ になっていることが分かった。また、MnP, Mn₃Ge₅などの異相は検出できなかった。

磁氣的性質¹⁸⁾

上に述べたように、Mnが高濃度に添加されていることが分かったので、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、図1

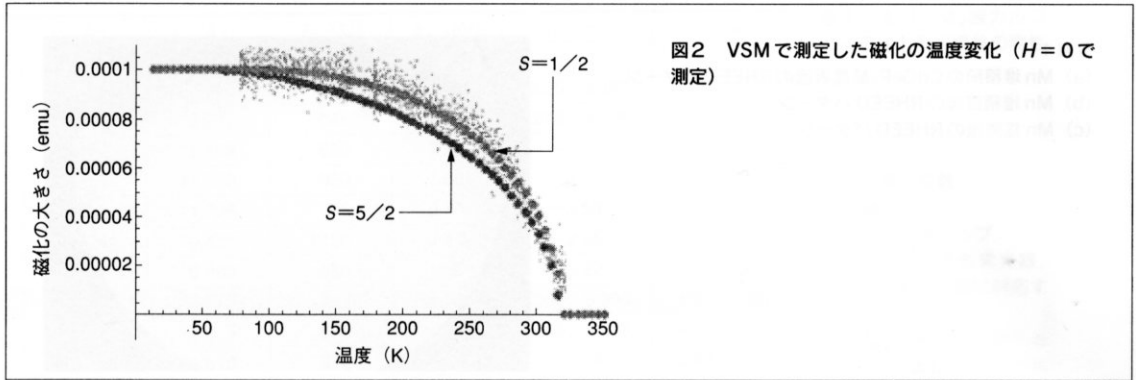


図2 VSMで測定した磁化の温度変化 ($H=0$ で測定)

に示すように反磁性による右下がりの直線的な磁化曲線に重畳して、明瞭な磁気ヒステリシス曲線が観測され、室温 (298K) で強磁性であることが分かった。面内磁化曲線に比べ面直磁化曲線は飽和が遅いが、反磁界を考慮すると、ほとんど重なるので、異方性は小さいと考えられる。飽和磁化の大きさは 3×10^{-4} 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} cm³ となるので、磁化の大きさは約 30 G となる。また、Mn 1 個当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、筆者らは磁化の温度変化を測定した。その結果、図 2 のような磁化の温度変化曲線を得た。この曲線は、 $S=1/2$ とした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、キュリー温度は 320K であることが分かった。室温で自発磁化をもつ 2 元化合物が析出している可能性が懸

念されたが、MnP (強磁性, $T_c=290.59$ K), Mn₃Ge (フェリ磁性, $T_N=920$ K), Mn₅Ge₃ (強磁性, $T_c=296$ K) のいずれにも該当しなかった。

試料表面の AFM および MFM 像をセイコーインスツルメンツ「SI-3800」走査型プローブ顕微鏡を用いて室温で観測した。写真 2 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 像には縞状磁区が見られ、表面全体にわたって一様に磁化が存在することが確かめられた。縞状磁区の存在は、磁化率測定で得られた面内磁化と矛盾するよう見える。磁性を観測している可能性もあり、今後の課題である。

光学的性質

CdGeP₂ 結晶の光学吸収端は、室温で 1.72 eV、20K では 1.83 eV である。20K における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が、伝導帯の底にある電子とアクセプタ

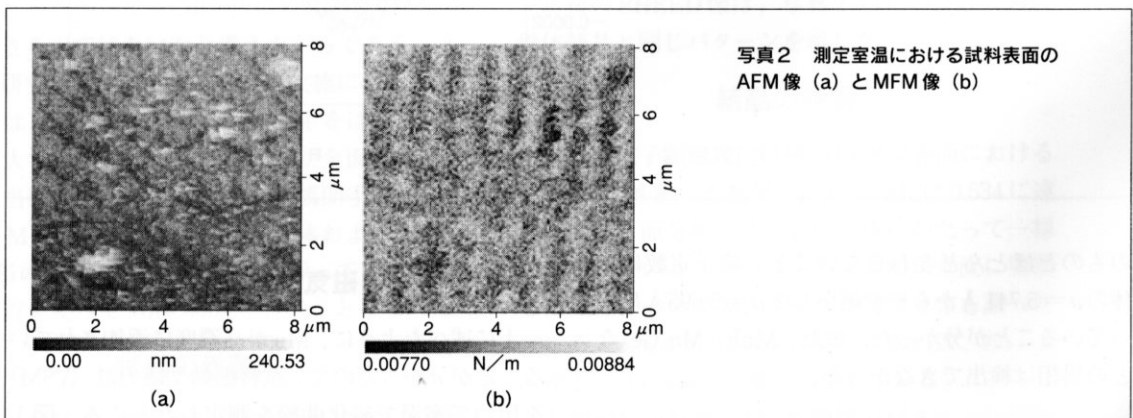
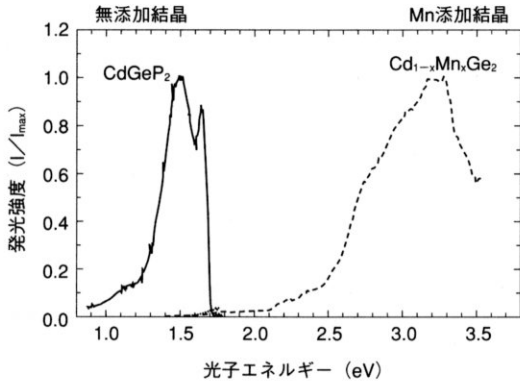


写真2 測定室温における試料表面の AFM 像 (a) と MFM 像 (b)

図3 CdGeP₂およびCdGeP₂: Mnの20KでのPLスペクトル

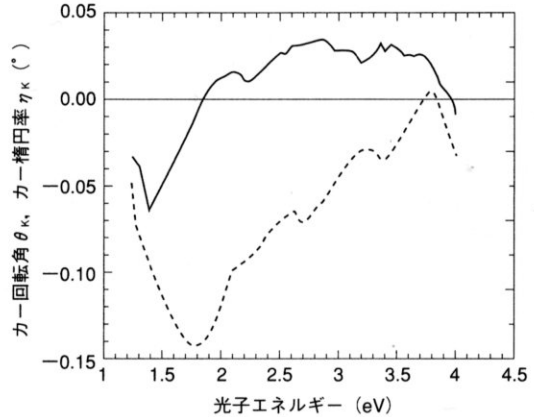


一準位のホールとの再結合によると考えられる。この他、ドナーとアクセプターの対の間での再結合による発光帯が1.6eVに観測されている。

Mnを置換した試料についてPLスペクトルを測定した。励起には、ヘリウム・カドミウムレーザーの324nmの発光線を利用し、試料はクライオスタットで20Kに冷却した。発光は、日本分光「CT-50C」を用いて分光し、光電子増倍管で検出した。その結果、図3に示すようなPLスペクトルにおいて、3.24eV (=382nm: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は決して生じないので、Mnを拡散した層からの発光であることは明らかである。Mn置換層のバンドギャップが、母体のギャップに比べ非常に広がっていることが分かる。3.5eV (=354nm: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3.5eV以上にあると考えられる。CdTe-MnTe固溶体においては、バンドギャップはMnの置換量とともに線形に増大することが知られている。

次に、室温で磁気光学カー効果のスペクトルを測定した¹⁹⁾。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²⁰⁾。カー回転角とカー楕円率のスペクトルを図4に掲げる。カー回転スペクトルは1.4eVにピークを示し、1.8eVで0を横切り、3eV付近にピークを示し、4eVで再び反

図4 CdGeP₂: Mn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



転する。カー回転角は比較的小さく、1.4eV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1.75eV付近にピーク値0.14°を示した。Mn置換層のバンドギャップ付近の3.8eVにもスペクトル構造を示す。

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 $\Phi_K = \theta_K + i\eta_K$ から理論的に複素ファラデー回転角 $\Phi_F = \theta_F + i\eta_F$ を見積もった。 Φ_K と単位長当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 θ_F/l を評価してみよう。文献によると、800nmにおける誘電率は $\epsilon = n^2 = 12.1$ である²¹⁾。一方、複素カー回転角は $\Phi_K = \theta_K + i\eta_K = 0.04^\circ - i0.12^\circ$ と読み取れるので、複素ファラデー回転角は $\theta_F/l = 5.22 \times 10^4 - i1.74 \times 10^4$ ($^\circ/\text{cm}$)という値が得られる。 $5 \times 10^4/\text{cm}$ というファラデー回転の値は、アイソレーター材料のGd₂BiFe₅O₁₂の800nmにおけるカー回転角 1.01×10^4 ($^\circ/\text{cm}$)と同程度の大きい値である。

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、吉田らは、第1原理計算に基づいてZnO

に添加した遷移元素の強磁性を論じている²²⁾。ZnO:Mnについては、無添加では超交換相互作用による反強磁性が安定であるが、ホール濃度を増加すると、特定の濃度を越えたところで二重交換相互作用による強磁性が安定化するという計算結果が得られている。

また、CdGeP₂:Mnについての予備的な理論計算では、MnがCdを置換しただけでは反強磁性が安定であるが、Geを置換すると強磁性が生じるという²³⁾。我々の見出した物質の磁性の起源が、上に紹介した二重交換相互作用であるかどうかを判定するには、現在のところデータ不足である。詳細な議論のためには、キャリア濃度がどれくらいかを判定するための電気的測定が必要である。しかし、この試料は母体の上に来た半導体層であるため、正確な電気的測定が不可能である。したがって、単一相の結晶または薄膜についての測定が望まれる。

☆ ☆

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(320K)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。

予備的な実験では、CdSnP₂単結晶にMnを拡散・固溶した試料においても室温で強磁性のヒステリシスが観測された。また、ZnGeP₂、CdGeP₂の多結晶粉末にMnを固溶した場合にも室温強磁性が見られた*。

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、諸物性をきちんと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、すべての遷移金属を添加して物性を研究して、もっと高いキュリー温度をもつ材料を探索したい。

この研究は、日本学術振興会外国人特別研究員

G.A.Medvedkin氏、東京農工大学助手石橋隆幸氏、および研究室の学生諸君(西敬生、早田幸嗣、三沢隆二、長谷川陽一、米光広太郎、広瀬寛太)の協力によるものである。日本学術振興会に感謝する。

参考文献

- 1) G.Harbecke and H.L.Pinch: Phys.Rev.Lett.17 (1966) 1090
- 2) C.Haas, A.M.J.G.van Run, P.F.Bongers and W.Albers: Solid State Commun. 5 (1967) 657
- 3) B.Vural and E.E.Thomas: Appl.Phys.Lett.12 (1968) 14
- 4) P.F.Bongers and G.Zanmarchi: Solid State Commun.6 (1968) 291
- 5) W.Lugscheider and W.Zinn: IEEE Trans Magn. MAG-8 (1972) 276
- 6) K.Sato and T.Teranishi: J.Phys.Soc.Jpn.29 [2] (1970) 523
- 7) K.Sato: J.Phys.Soc.Jpn.43 [2] (1977) 71
- 8) 佐藤勝昭: 学位論文「磁性半導体の電子的・光学的研究」, 京都大学 (1978)
- 9) H.Ohno: J.Magn.Magn.Mater.200 (1999) 110
- 10) G.A.Medvedkin, T.Ishibashi, T.Nishi, K.Hayata, Y.Hasegawa and K.Sato: Jpn.J.Appl.Phys.39, Part 2 [10] L949
- 11) 佐藤勝昭: 高輝度青色発光のための電子材料技術, 第5章「その他の材料と展望」, pp.239~250 (サイエンスフォーラム, 1991.12)
- 12) K.Sato, I. Aksenov, N. Nishikawa and T.Kai: Jpn.J.Appl.Phys.32 (1993) suppl.32-3, 481
- 13) T.Nishi, N.Ishibashi, Y.Katsumata and K.Sato: Near-Infrared Photoluminescence in Mo-Doped Single Crystals of CuAlS₂: Jpn.J. Appl.Phys.38 Part 1 [2A] (1999) 683
- 14) K.Sato, Y.Kimura, K.Shimizu, T.Ohgo and Y.Kudo: Photoluminescence Spectra in Single Crystals of CuAlS₂ Doped with Rare-Earth Metals: Proc.10th Int.Conf.Ternary & Multinary Compounds, Stuttgart 1995, J.Cryst.Res. & Tech. 31 (1996) Special Issue 1, 713
- 15) G.A.Medvedkin, Yu.V.Rud, M.A.Tairov: Semiconductor Crystals for Photosensors of Linearly Polarized Radiation (Publ. House FAN, Tashkent, 1992)
- 16) G.A.Medvedkin, T.Nishi and K.Sato: Jpn.J.Appl.Phys.39 Part 1 [11] (2000) 6301
- 17) G.A.Medvedkin, T.Ishibashi, T.Nishi and K.Sato: to be published in Semiconductors (in Russian)
- 18) 佐藤勝昭, G.A.メドベドキン, 石橋隆幸, 西敬生, 三沢隆二, 米光広太郎, 広瀬寛太: 日本応用磁気学会誌 25 [4-2] (2001)
- 19) K.Sato, G.A.Medvedkin, K.Hayata, Y.Hasegawa, T.Nishi, R.Misawa and T.Ishibashi: Proc.Joint Magneto-Optical Recording International Symposium / Asia Pacific Data Storage Conference 2000, J.Magn.Soc.Jpn.25 (2001) to be published
- 20) K.Sato, H.Hongu, H.Ikekame, Y.Tosaka, M.Watanabe, K.Takanashi and H.Fujimori: Jpn.J.Appl.Phys. 32 Part 1 [2] (1993) 989
- 21) J.L.Shay and J.H.Wernick: Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Application (Pergamon Press, 1975)
- 22) K.Sato and H.Katayama-Yoshida: Jpn.J.Appl.Phys.39 Part 2 (2000) L555
- 23) 赤井久純: 私信

* CdGeP₂:Mnのモル比が4:1の試料には、MnPの相はほとんど見られなかったが、比が2:1のものではMnP相の析出が認められた。高濃度添加においては、相分離に注意が必要である。