

Mn-CdGeP₂ 4 元系化合物の磁氣的性質Magnetization Effect in Mn-CdGeP₂ Quaternary System佐藤勝昭、GA. 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

東京農工大学工学部 184-8588 東京都小金井市中町2丁目 16-24

K. Sato, G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, R. Misawa, K. Yonemitsu, and K. Hirose

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

(2000年10月3日受理、2000年12月6日採録)

A high concentration of Mn atoms was successfully introduced into the surface layer of the ternary compound semiconductor CdGeP₂. The crystal structure before and after introduction of the Mn atoms belongs to the same crystal system: tetragonal chalcopyrite structure. No traces of binary compounds were found in the XRD pattern. The magnetization curve measured by VSM clearly shows a hysteresis loop that is characteristic of a ferromagnetic material. The Curie temperature determined from the temperature dependence of magnetization was 320 K. This is the first report of room temperature ferromagnetism in any diluted magnetic semiconductor.

Key words: diluted magnetic semiconductor, Mn-CdGeP₂ system, chalcopyrite structure, ferromagnetism

1. はじめに

最近、電子の電荷だけでなくスピンの利用することによって高い機能性をもつデバイスを作ろうという試みが盛んになってきた。このような目的にふさわしい材料として、磁性半導体が注目されている。

磁性半導体の研究は30年以上の歴史を有するが、初期に研究されたスピネル型のカルコゲン化合物や希土類のカルコゲン化合物は、磁気転移温度の低さと結晶作製の難しさ故に実用化に到らなかった。1980年代には、Cd_{1-x}Mn_xTe など II-VI 族をベースとする希薄磁性半導体が登場したが¹⁾、ほとんどが常磁性または、スピングラスであり、光アイソレータなど限られた用途にしか利用されなかった。1990年代になり、低温エピタキシャル薄膜成長技術の進展を受けて III-V 族化合物半導体を母体とした希薄磁性半導体、例えば Ga_{1-x}Mn_xAs が開発された²⁾。この系の物質は伝導キャリア密度に依存する強磁性を示すことが明らかになり、磁性半導体の新しいパラダイムを拓いた。しかしキュリー温度は最も高い Ga_{1-x}Mn_xAs でも 110K に過ぎず、実用へ向けての障害とされてきた。

最近の理論計算によれば、Mn を含む希薄磁性半導体の強磁性の原因は、従来考えられてきたキャリアを媒介とする RKKY 型の相互作用というよりは、Mn²⁺ と 3d 軌道に正孔が注入された Mn³⁺ の間の 2 重交換相互作用と考えるべきであるとされている。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うち勝つことを予

測している³⁾。Mn²⁺ イオンは II 族元素を置き換えやすいと考えられるので、我々は II 族元素を含み、かつ半導体としての性質が III-V 族に極めて近い II-IV-V₂ 三元化合物に着目した。II-IV-V₂ 化合物は旧ソ連の Goryunova らによって III-V 族類似の化合物半導体として研究された⁴⁾。一連の II-IV-V₂ 化合物は正方晶のカルコパイライト構造をもち、非線形光学材料 (ZnGeP₂, CdGeAs₂)、光学異方性を利用した偏光センサ材料、発光材料、高感度光電材料 (CdSnP₂, CdGeP₂, CdSiAs₂) 等の応用が提案されており、二元系基板 (GaAs, InP) 上へのヘテロエピタキシーが成功している⁵⁾。II-IV-V₂ 系三元半導体には 2 種類のカチオン位置があり、Mn²⁺ は主として II 族位置を置換すると考えられるが、IV 族位置の一部が Mn²⁺ によって置換されるとアクセプタとなって高密度の正孔を供給すると予想される。

遷移元素を含む I-III-VI₂ 族のカルコパイライト化合物については、筆者らを中心に電子スピン共鳴 (ESR) および光スペクトルによる多くの研究がなされた^{6,7)}。しかし、II-IV-V₂ 族中の遷移元素については、ほとんど研究がない。そこで我々は、II-IV-V₂ 族中に遷移元素を添加した系の手始めとして Mn-CdGeP₂ 四元系の研究に着手した。CdGeP₂ の格子定数は $a=0.5741$ nm、 $c=1.0775$ nm であり u -パラメータは 0.282 と報告されている。バンドギャップは室温で 1.72 eV、80K 以下で 1.83 eV である。伝導型としては、n 型、p 型ともに報告されており、電子移動度は 1500 cm²/Vs、正孔移動度は 90 cm²/Vs である。

我々は、CdGeP₂ 単結晶に Mn を拡散することによって、単結晶表面付近に高濃度の Mn を含む層を作製することに成功した。この層は、カルコパイライト構造をもち、20K において 380nm にピークをもつ紫色のフォトルミネセンスを示し、ワイドギャップ半導体であること、室温で磁気ヒステリシスを示すことが見出された⁸⁾。この論文では、この新しい層の作製と磁気特性を中心に述べる。

2. 試料作製

母体として CdGeP₂ 単結晶を使用した。この結晶はロシアのヨッフエ研究所において融液成長法で作製されたもので、平坦で平行性のよい矩形状をしており、そのサイズは 3×4 mm² で厚さは 0.5mm 程度であった。

試料は、研磨後 Br-メタノールでエッチングを施し、MBE チェンバに導入された。RHEED には、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 (112) であった。K-セルを蒸発源として Mn を約 30nm 堆積した。試料は 290℃ に加熱した。このとき RHEED パターンは Fig. 1(b) に示すように弱くぼやけたものとなった。その後、チェンバ内において試料を 500℃ に加熱、30 分間アニール処理を行った。

*日本学術振興会外国人特別研究員。

Permanent address: Ioffe Physico-Technical Institute (St. Petersburg, Russia)

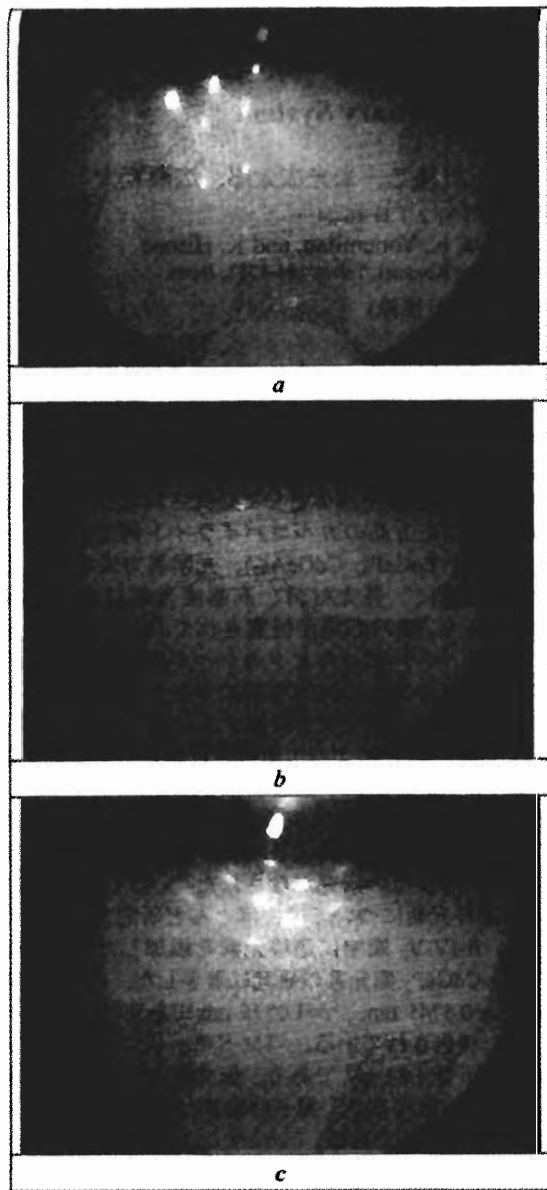


Fig. 1 RHEED patterns of CdGeP₂ single crystal surface (a) before Mn-deposition, (b) after Mn-deposition and (c) after annealing at 500°C for 30 min.

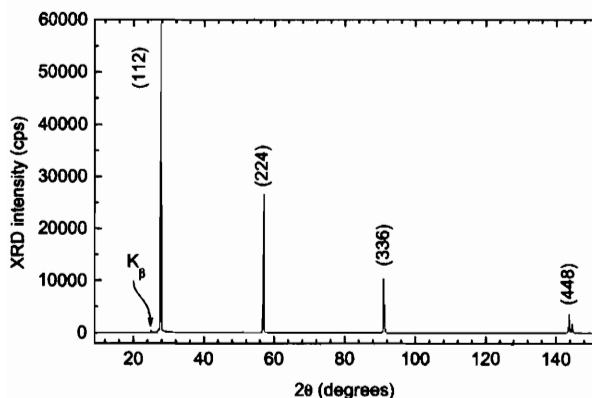


Fig. 2 X ray diffraction pattern of the Mn-diffused layer of the CdGeP₂ crystal.

この処理後の RHEED パターンを Fig. 1(c)に示す。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、5 節に述べる AFM 像に見られるように表面に微細組織が生じたことを反映していると解釈される。

3. X線回折および EDX 分析

通常のX線回折パターンには、もとのCdGeP₂の回折線に加え、Mn拡散層からと見られる回折線が重畳して見られた。この層のX線回折パターンは母体結晶のそれと大きく異ならず、カルコパイライト結晶構造を示すことがわかった。カルコパイライト相以外の結晶相が析出している可能性について注意深く詳細に検討した。X線解析ファイルに登録されている15種類の関連化合物をすべて調べたが、非常に弱いGeP相からの回折線が見られたものの、Mn-Ge系金属間化合物相、Mn-P系化合物相など磁性に関わる結晶相は全く検出されなかった。

Mn拡散層のみの構造をみるため、入射X線がほとんど表面拡散層で吸収される実験条件でX線回折パターンを測定した。Fig. 2はこのようにして求めたMn拡散層のX線回折パターンである。(112)回折線および高次の回折線 (224), (336), (448)が明瞭に見られ、結晶性のよさを示している。Mn拡散層の回折線は、もとの結晶より高角側に現れ、格子定数が減少したことを示唆している。CdGeP₂のc/a比がCdMnGeP₂でも同じであるとする、Mn拡散層の格子定数は $a=0.5695$ nmとなり、母体相と比較して0.8%縮んでいることがわかった。格子の縮小はCdおよびMnの共有結合半径 (それぞれ、0.1405 nm, 0.117 nm) の違いに由来するものと考えられる。

表面のEDX測定では、Mn濃度は表面上ほぼ一様であり、Mn/Ge比は約0.3であるが、Mn/Cd比は0.53であることからMnは主としてCdサイトを置換していると考えられる。劈開結晶を用いて測定したEDXの深さプロファイルは、Cd+Ge+Pの合計強度は表面に向かって減少し、Mn濃度が急速に増加していることから、Mnが結晶中に取り込まれ、Cdサイトを置換してCd_{1-x}Mn_xGeP₂になっていると考えている。Mn/Cd比は、深さ方向に減少し0.6μmの深さでは0.13、2.5μmでは0.009となった。指数関数的変化を仮定すると、実効深さ0.5μmにわたりMn/Cd比の平均値は0.2であることがわかる。一連のCd_{1-x}Mn_xGeP₂結晶においてX線回折によるMnの結晶学的サイトを決定することが重要であるが、今後の課題である。

4. 磁気測定

作製した試料の M-H 曲線を室温で振動型磁化率計 (VSM)を用いて測定した。Fig. 3 は室温(298K)における磁化曲線である。実線は磁場が試料面内にある場合、点は磁場が試料面に垂直の場合である。図(a)は生のデータで、右がりの反磁性成分とヒステリシスをもつ強磁性成分から成り立っている。反磁性磁化成分を差し引き、反磁場補正をおこなうと、両磁化曲線は重なることから、異方性は小さいと結論できる。磁化曲線には明確な飽和が見られ、飽和磁場は約 3 kOe、保磁力は約 0.4kOe であった。

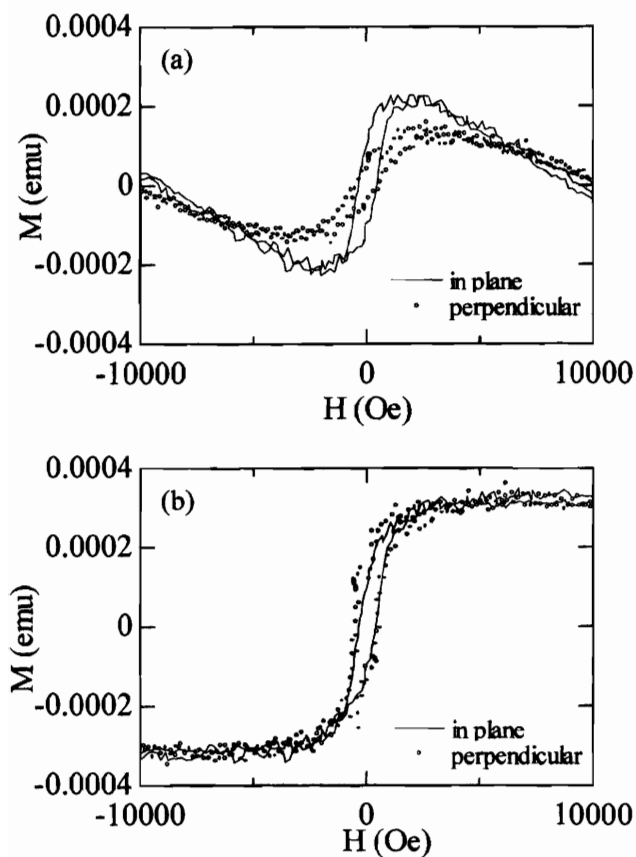


Fig. 3 Magnetization curves of Mn-diffused CdGeP₂ layer (a) before and (b) after correction for diamagnetic part and demagnetization field.

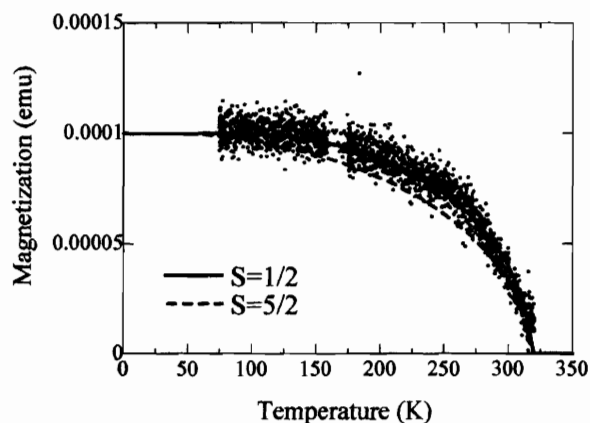


Fig. 4 Temperature dependence of magnetization in the Mn-diffused CdGeP₂ layer.

飽和磁化の実験値 3.5×10^{-4} emu から、蒸着した 30nm の Mn がすべて結晶に取り込まれたとして Mn 1 原子あたりの磁化を求めた結果、 0.956×10^{-20} emu/atom という値が得られた。これより gS を求めると $gS=1.03$ となり、Mn は原子あたり約 1 ボーア磁子分だけ磁化に寄与していることがわかった。

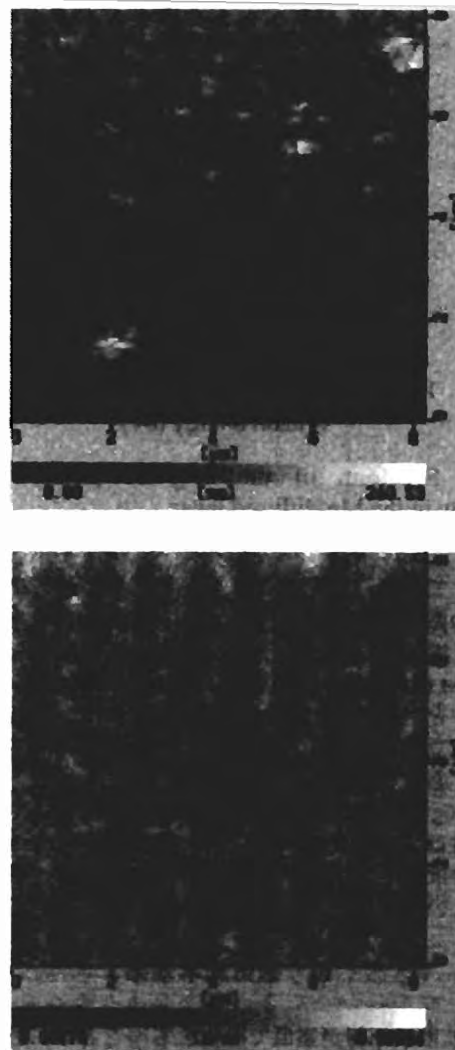


Fig. 5 (a) AFM image and (b) MFM image of Mn-diffused layer.

次に、残留磁化状態 ($H=0$) で測定した磁化の温度変化 ($M-T$ 曲線) を Fig. 4 に示す。磁化の温度変化は、Weiss の分子場理論に従う単純な $M-T$ 曲線の形状を示し、フィッティングの結果 $S=1/2$ の場合の Brillouin 関数を用いた計算式により、よく再現できることがわかった。 $S=1/2$ という結果は、磁化曲線から求めた Mn 1 原子あたりのスピンの大きさ $S=1/2$ とよく対応する。また、このフィッティングから決めたキュリー温度は 320 K であった。

Mn 密度がかなりの分布を示しているにもかかわらず、 $M-T$ 曲線にはキュリー温度の分布が見られないことから、この実験結果はある特定の組成比をもつ強磁性相の出現を示しているとも考えられる。今後の系統的な研究が望まれる。

5. AFM-MFM による観察

Mn 拡散層の表面について、セイコーインスツルメンツの SPI3800 型近接プローブ顕微鏡を用い、原子間力顕微鏡 (AFM) 像と、磁気力顕微鏡 (MFM) 像を観測した。Fig. 5(a), (b) は室温で測定された AFM 像、および、MFM 像を示している。

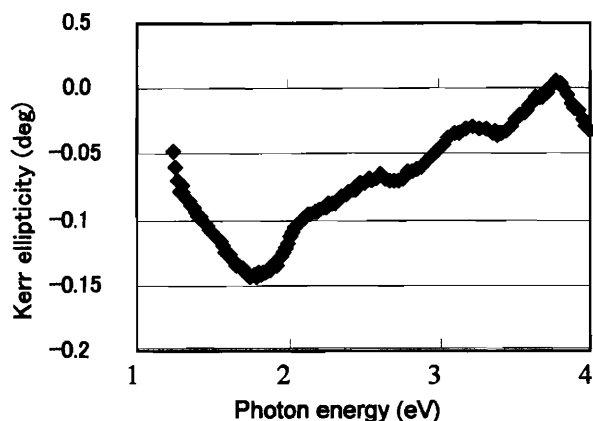


Fig. 6 Spectrum of the magneto-optical Kerr ellipticity in the Mn-diffused layer.

AFM で観測した表面には Mn の拡散にもなって生じた結晶の微細組織が見られる。この微細組織は、カルコパイライト構造をもち、その粒径は 100nm 以下である。一方、この AFM 像に対応する位置の MFM 像には、明瞭な縞状のパターンと、円形のパターンとが観測され、微細構造 1 つ 1 つが独立な磁化をもつのではなく、全体が一様に磁化をもつことを示した。

従って、この新しい Mn 拡散 CdGeP₂ において見出された強磁性は、析出物や、磁気的な微細組織に基づいて生じたものではなく、CdGeP₂ 表面全体にわたって一様な組成をもつ新しい強磁性相から生じたものと考えられる。

6. 磁気光学効果

Mn 拡散表面層が室温で磁化をもつことは、室温での磁気カーヒステリシス曲線からも確かめられた。次に、円偏光変調法⁹⁾により磁気カー効果のスペクトルを測定した。磁気カー回転はあまり大きな値を示さず、構造もブロードであった。磁気カー楕円率は Fig. 6 のように比較的明瞭なスペクトル構造を示した。カー楕円率のピークは母体結晶の吸収端付近(1.75eV)に現れ、ピークにおける楕円率の値は $\eta_K = 0.14 \text{ deg}$ であった。楕円率の大きさは高エネルギー側に向かって減少し、Mn 拡散層のバンドギャップ付近(3.5eV)で逆極性のピークを示した。磁気カースペクトルの詳細は、別途報告する¹⁰⁾。

7. 結論

以上示した実験の結果、CdGeP₂ 単結晶に Mn を拡散させて得られた表面層は、Cd 原子の一部が Mn で置換された

カルコパイライト構造の固溶体であり、その格子定数は母体より 0.8%程度小さく、室温で強磁性を示し、キュリー温度は 320K であることが明らかになった。以前報告したようにこの層は紫外線励起で紫色発光することから、母体のバンドギャップ 1.72eV の倍近い 3.5eV 付近にギャップを有する半導体であることが知られており、我々は、室温で強磁性を有する磁性半導体を見出したと結論できる。

- 今回の研究では、磁気抵抗効果など重要な電気輸送物性の測定を行うに到らなかった。今後の課題としたい。また、この新物質の正確な組成や物性値を決定するためには、表面層と同じ組成をもつ粉末試料、単結晶試料の作製が重要である。予備的な実験の結果、CdGeP₂ および ZnGeP₂ の多結晶粉末に Mn を固溶することによって室温で強磁性を示すカルコパイライト相の多結晶粉末が得られている。今後の系統的研究によって、新しい磁性半導体系の全体像が明らかになるものと期待している。

謝辞 この研究を進めるにあたり、著者の 1 人 (G.A.Medvedkin) は、日本学術振興会から外国人特別研究員としての助成を得た。ここに感謝する。

文 献

- 1) J.K. Furdyna: *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- 2) H. Ohno: *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 110 (1999).
- 3) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Part 2, L555 (2000).
- 4) N. A. Goryunova. Ternary diamond-like semiconductors (Soviet Radio, Moscow, 1968)
- 5) G. A. Medvedkin, Yu. V. Rud, M. A. Tairov. Semiconductor crystals for photosensors of linearly polarized radiation (Publ. House FAN, Tashkent, 1992).
- 6) K. Sato and I. Aksenov: *New Functionality Materials: Design, Preparation and Control*, eds. T.Tsuruta, M.Doyama, M. Seno and S. Fujita, Vol. A p.139 (Elsevier, Tokyo, 1993).
- 7) K. Sato, I. Aksenov, N. Nishikawa and T. Kai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-3, 481 (1993).
- 8) G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa and K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, Part 2 L949 (2000).
- 9) K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, Y. Tosaka, M. Watanabe, K. Takanashi and H. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** Part 1, 989 (1993).
- 10) K.Sato, G.A. Medvedkin, K. Hayata, Y. Hasegawa, T. Nishi, and T. Ishibashi: *Proc. Joint Magneto-Optical International Symposium/Asia Pacific Data Storage Conference 2000, October 2000, J. Magn. Soc. Jpn.* **25** (2001) in press.