

原子状水素援用 HWE による MnSb の磁気光学特性

Magneto-Optical Properties of MnSb Grown by Atomic-Hydrogen-Assisted Hot-Wall Epitaxy

池亀 弘*・秋田正憲・中村知博・板橋淳一・佐藤勝昭

東京農工大学工学部, 東京都小金井市中町 2-24-16 (●184)

*日本学術振興会特別研究員

H. Ikekame,* M. Akita, T. Nakamura, J. Itabashi, and K. Sato

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184

*also Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science

MnSb films were prepared on GaAs(100) and (111)B substrates by atomic-hydrogen-assisted hot-wall epitaxy technique. Atomic-force microscopy observation revealed a drastic improvement in the surface flatness of MnSb films grown with irradiation of atomic hydrogen. X-ray diffraction showed that the growth surface of MnSb films was (10.1) in those grown on GaAs(100) substrates, and (00.1) in those grown on GaAs(111)B substrates. The spectra of the optical reflectivity and the polar magneto-optical Kerr effect were measured in the films obtained and analyzed in terms of the electric conductivity tensor.

Key words: MnSb, GaAs, ferromagnet/semiconductor hybrid structure, hot-wall epitaxy atomic-force microscopy, morphology, flatness, polar magneto-optical Kerr effect

1. はじめに

強磁性体と半導体の境界領域に位置するグラニューラ構造¹⁾, III-V 系希薄磁性半導体²⁾, 半導体-磁性体ハイブリッド構造について新しい物性の探求が行われている。特に、ハイブリッド構造では、これまでに MnGa³⁾, MnAs⁴⁾, MnSb⁵⁾ などの Mn 系金属間化合物の GaAs 基板への結晶成長が試みられている。

我々は、これまでに MnSb および MnAs 薄膜を hot-wall epitaxy (HWE) 法により GaAs(100) 基板にエピタキシャル成長することに成功し、これらの薄膜について磁気光学スペクトルを報告した^{6), 7)}。しかしながら、その表面のモルフォロジは 3 次元島状成長を示し、ハイブリッド構造が要求する平坦度の点で課題を残した。

このような経緯のもとに本論文では、III-V 族化合物半導体の結晶成長において実績のある原子状水素 (H \cdot) 援用成長をこの系において初めて試み、平坦性の著しい改善に成功したので報告する。またこの成長法を用いて GaAs 基板の面方位による MnSb の成長方位の制御を行い、磁気光学特性の方位依存性について議論したので、併せて報告する。

2. 結晶成長

2.1 H \cdot 援用成長による表面平坦性の改善

結晶成長には HWE 装置⁸⁾を用いた。援用成長に用いた H \cdot は Al₂O₃ 管中の W フィラメント触媒に分子状水素 H₂ を通過させることで発生させ、基板表面へ導かれた。1600°C に熱せられたときの H₂ から H \cdot への解離効率⁹⁾は 2% 程度であり、

H \cdot の濃度は非常に少ない。それにも関わらず基板加熱清浄の低温化¹⁰⁾や、より平坦で清浄な表面処理¹¹⁾、結晶核の 2 次元成長の促進¹²⁾、選択成長¹³⁾などの著しい効果が知られている。

基板には GaAs の (100) 面および (111)B 面を用いた。結晶成長に先だって 10⁻⁵ Torr の背圧で H \cdot を照射しながら、430°C において 15 min の表面清浄¹¹⁾を行った。

まず初めに、このようにして得られた GaAs(100) 清浄表面基板上に、①照射なし、②H₂ 照射、③H \cdot 照射の 3 条件下で MnSb の成長を行った。原料には MnSb 多結晶粉末を用いて、原料の温度を 700°C に、基板の温度を 390°C に保持し、成長レートを 0.1 Å/s に制御しながら成長させた。得られた薄膜の膜厚は、いずれも約 1500 Å であった。成長時に照射した H₂ および H \cdot の背圧は 10⁻⁵ Torr である。

Fig. 1(a) は GaAs(100) 基板上に「条件①照射なし」で成長した MnSb の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示している。3 次元島状成長をはっきりと示しており、10×10 μm² の走査範囲における自乗平均平方根 (RMS) 粗さの値は 153 nm であることがわかった。「条件②H₂ 照射」の薄膜も同様の表面モルフォロジと RMS 粗さの値が観察された。このことは分子状水素 H₂ は表面に何ら影響を与えないことを示している。

これとは対照的に、Fig. 1(b) に示した「条件③H \cdot 照射」の AFM 像は、表面モルフォロジの顕著な改善を明確に示している。この場合の RMS 粗さ値は 4.44 nm であり、MnSb の膜厚が 150 nm 程度であることを考慮するとこの膜は極めて平坦であることがわかる。このような大幅な改善の原因について、我々は水素または水素化合物がサーファクタントとして働いたのではないかと考えているが、詳細な議論は別の報告に譲りたい¹⁴⁾。

このように、MnSb の成長に H \cdot 照射の効果が顕著であることがわかったので、以後の実験はすべて H \cdot 照射の援用のもとで行った。

2.2 基板による成長方位の制御

Fig. 2(a), (b) に、H \cdot 援用成長によって GaAs(100) および (111)B 基板へそれぞれ成長した MnSb の XRD パターンを示す。基板からの回折線のほか、GaAs(100) 基板に成長したときは六方晶 NiAs 構造の MnSb の 101 回折線およびその高次の 202 回折線が、NiAs(111)B に成長したときには MnSb の 002 と 004 回折線が観測され、他の相の回折線は全く検出されなかった。すなわち、GaAs(100) 基板には MnSb(10.1) 面が、

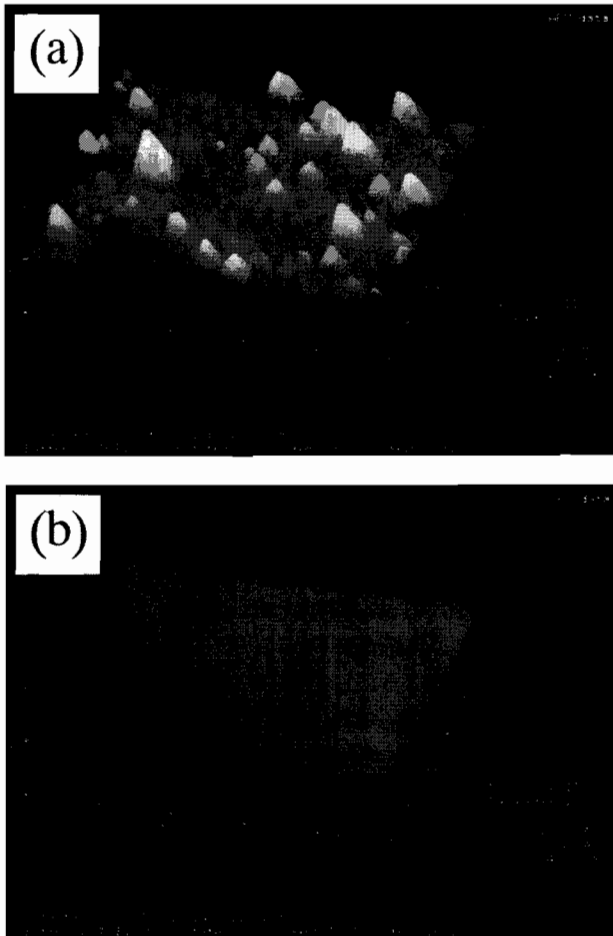


Fig. 1. AFM images of MnSb films grown on GaAs (100) substrates (a) without the assistance of H \cdot and (b) with the assistance of H \cdot .

GaAs(111)B 基板には MnSb(00.1) 面がエピタキシャル成長することを示唆している。これは分子線エピタキシ (MBE) 法で成長した試料における報告と一致する⁵⁾。

また、H \cdot に関する条件①～③の試料はすべて同様の XRD パターンを示し、H \cdot は成長物質の結晶構造には影響を与えないことがわかる。電子プローブ X 線マイクロアナライザ (EPMA) による組成分析は、誤差の範囲で Mn/Sb=1 の化学量論比を示し、この推論を支持した。また、MBE 成長でしばしば見られる Mn₂Sb 相は、全く検出されなかった。

3. 光学特性および磁気光学特性の結晶方位依存性

H \cdot 援用 HWE により GaAs(100), (111)B 面の基板にそれぞれ成長した MnSb(10.1), (00.1) 面の光学、および磁気光学のスペクトルの結晶方位依存性を議論する。

Fig. 3 に日立 U-3410 型分光光度計で測定した光反射率 R のスペクトルを示す。●は MnSb(10.1) 面、○は MnSb(00.1) 面に対応する。二つの成長面のいずれにおいても 3 eV と 5 eV 付近に顕著な構造が見られる。MnSb(00.1) 面の反射率は MnSb(10.1) 面のそれより低く、スペクトル形状も異なり、光学特性の明確な面方位依存性があることがわかった。

Fig. 3 の反射率スペクトルから Kramers-Kronig 解析によって得られた誘電率テンソルの対角成分 ϵ_{xx} を Fig. 4 に示

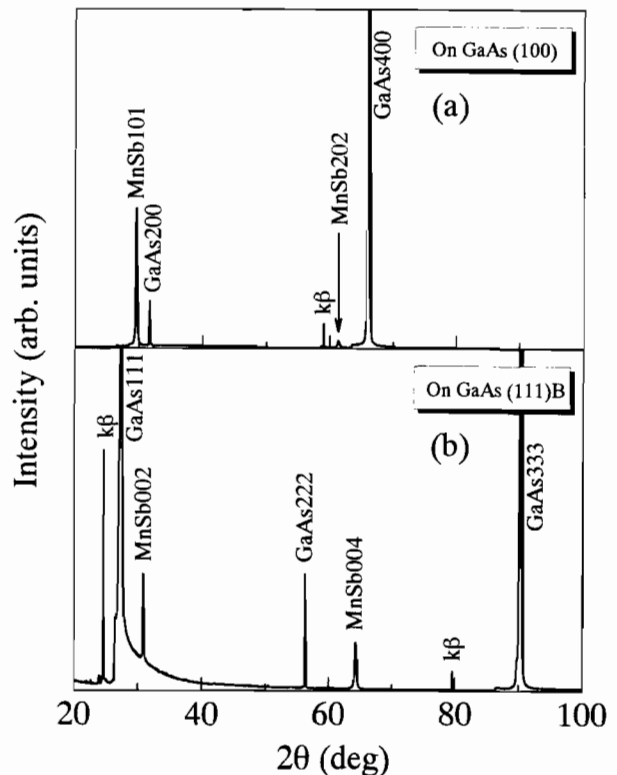


Fig. 2 XRD patterns of MnSb films grown on GaAs (a) (100) and (b) (111)B substrates.

す。厳密にいうと、反射率から ϵ_{xx} が求められるのは (00.1) 面の場合のみである。垂直入射の反射において反射率に寄与するのは誘電率の面内成分である。MnSb の結晶は一軸異方性をもつため一般に ϵ_{xx} と ϵ_{zz} は異なるので、(00.1) 面の反射からは ϵ_{xx} が求められるのに対して、(10.1) 面の場合には誘電率の $[1\bar{1}0]$ 方向の成分 (ϵ_{xx}) と $[112]$ 成分とが異なる。後者は ϵ_{zz} と ϵ_{xx} を主軸とする誘電率楕円体から求められる中間の値をとる。したがって、適当な実験をすれば計算によって決定できるはずであるが、今回の実験だけでは決定できないので、ここでは対角成分の目安として ϵ_{xx} として表してある。

誘電率スペクトルでは対角成分の方位による差異がよくわからない。そこで光吸収係数に相当する $\omega\sigma_{xx}$ を計算した。結果を Fig. 5 に示す。面方位による光吸収スペクトルの違いが明瞭に見られる。特に、2.5 eV 以上の領域および 1.5 eV 以下の領域で顕著な面方位依存性が得られた。バンド計算によると結合状態密度 (JDOS)¹⁵⁾ の 2.5~4.5 eV 付近の p \rightarrow d 遷移による構造は顕著な方位依存性が予測されており、今回の結果はこれを裏付けている。

次に、得られた磁気光学スペクトルを測定した。この測定は光弾性変調器 (PEM) を用いた偏光変調法により行った。まず、磁気光学効果を用いて磁化履歴曲線を評価した。最大 17 kOe の磁界に対して両方位の薄膜ともに、ほぼ飽和の様子を示した。そこで、室温において印加磁界 17 kOe における極 Kerr 回転角 θ_K 極 Kerr 楕円率 η_K のスペクトルを測定した。結果を Fig. 6 に示す。磁気光学スペクトルの形状は顕著な両方位依存性を示した。

磁気光学効果の起源に迫るため、Fig. 6 の磁気光学スペクト

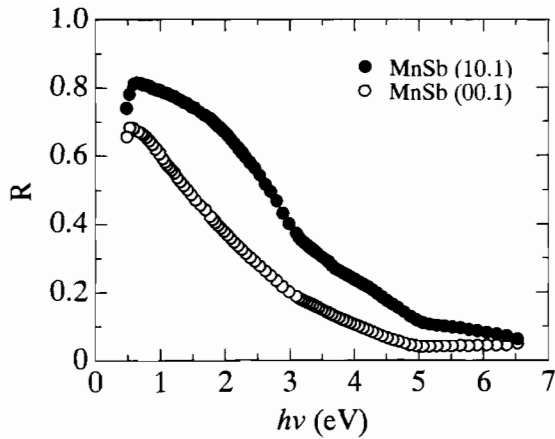


Fig. 3 Spectra of the optical reflectivity in the (10.1) (●) and (00.1) (○) surfaces of MnSb films grown the assistance of H \cdot .

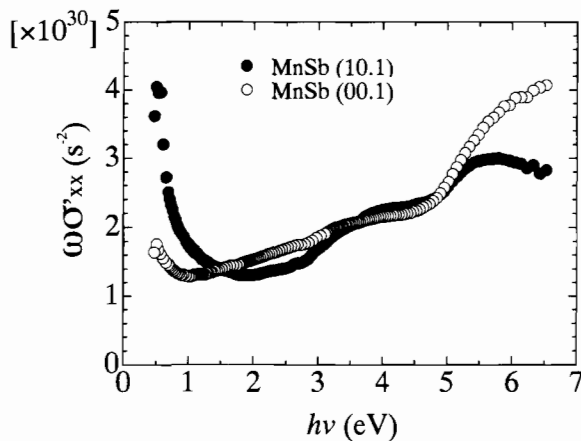


Fig. 4 Spectra of the real and imaginary parts of the diagonal dielectric permeability tensor element in the (10.1) (●) and (00.1) (○) surfaces of MnSb films grown with the assistance of H \cdot .

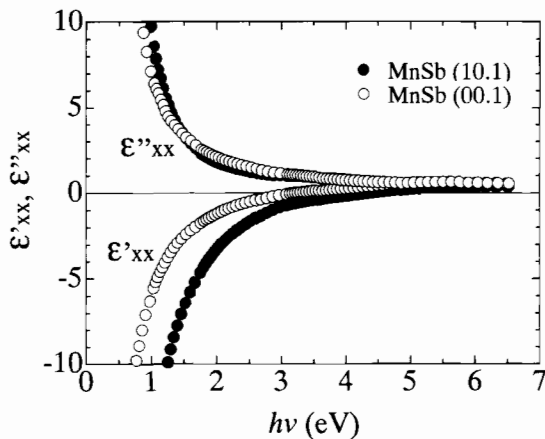


Fig. 5 Spectra of the real of the diagonal electric conductivity tensor element multiplied by the angular frequency in the (10.1) (●) and (00.1) (○) surfaces of MnSb films grown with the assistance of H \cdot .

ルから、それぞれの面方位の光学定数を用いた解析によって、誘電率テンソルの非対角成分 σ_{xy} ((00.1)面以外の場合、厳密には σ_{yz} , σ_{zx} などにも関係する)を求めた。さらにJDOSなどの

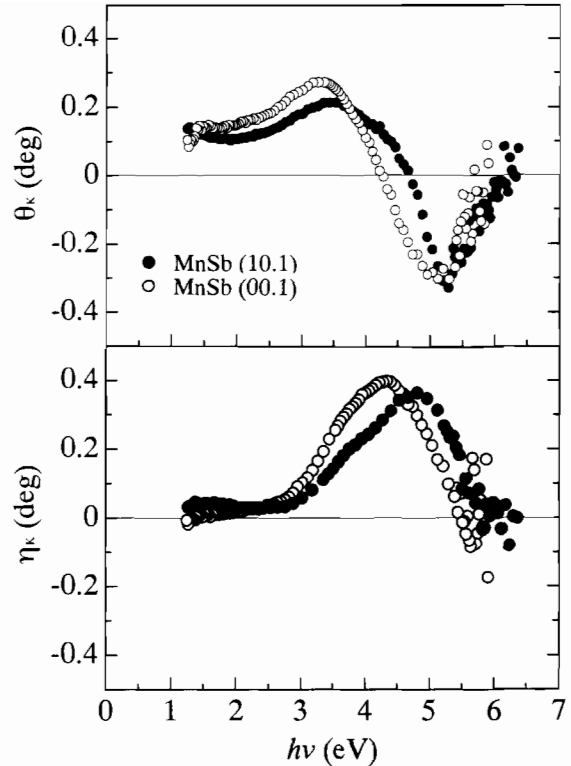


Fig. 6 Spectra of the Kerr rotation and Kerr ellipticity in the (10.1) (●) and (00.1) (○) surfaces of MnSb films grown with the assistance of H \cdot .

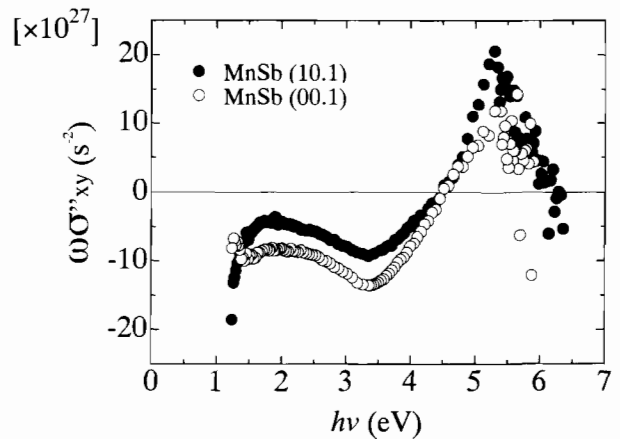


Fig. 7 Spectra of the imaginary part of the off-diagonal electric conductivity tensor element multiplied by the angular frequency in the (10.1) (●) (00.1) (○) surfaces of MnSb films grown with the assistance of H \cdot .

電子構造との比較が容易な $\omega\sigma_{xy}$ スペクトルを計算した。この結果を Fig. 7 に示す。 $\omega\sigma_{xy}$ スペクトルは、二つの面方位のいずれも 2 eV, 3.5 eV, 5.5 eV 付近のエネルギー位置に構造を有し、非対角成分には構造のエネルギーに関しては大きな異方性がないことがわかる。このことから、Fig. 6 の極 Kerr 効果のスペクトルに見られる異方性は、誘電率の非対角成分の異方性によるものでなく、主として対角成分 (Fig. 5) の異方性に起因していることが明らかになった。

4. ま と め

1. HWE に H \cdot を援用することによって表面平坦性の著しい向上に成功した. AFM 観察より H \cdot は 3 次元島状成長を抑制して 2 次元成長を促進し, 表面平坦性を顕著に改善する効果があることが判明した. 我々は H \cdot が何らかの形でサーファクタントとして機能したと考えている.

2. H \cdot 援用 HWE 法により GaAs の (100) 面および (111)B 面基板に良好な表面平坦度で単相の化学量論組成の MnSb 薄膜を作製することに成功した. GaAs(100)面基板へ MnSb(10.1) 面, (111)B 面基板へ MnSb(00.1) 面をエピタキシャル成長させ, 基板による成長方位の制御に成功した. 得られた MnSb (10.1) 面と MnSb(00.1) 面について光反射率および磁気光学効果のスペクトルの成長面方位依存性を測定し, 導電率テンソルの観点から議論した.

謝 辞 HWE 法につきご指導いただいた東北大学科学計測研究所 岡 泰夫教授, 静岡大学工学部 藤安 洋教授に感謝する. 高品質 GaAs 基板は住友電気工業(株)より提供された. この研究の一部は文部省科学研究費補助金および(財)住友財団基礎科学研究助成により行われた. 関係各位に感謝する.

文 献

- 1) J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, and G. Borghs: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2744 (1996).
- 2) H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L.

- Chang, and L. Esaki: *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
- 3) M. Tanaka, J. P. Harbison, J. De Boeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks, and V. G. Keramidis: *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1565 (1993).
- 4) M. Tanaka, J. P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidis, and G. M. Rothberg: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 1091 (1994).
- 5) H. Akinaga, K. Tanaka, K. Ando, and T. Katayama: *J. Cryst. Growth*, **150**, 1144 (1995).
- 6) H. Ikekame, Y. Morishita, and K. Sato: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 181 (1996).
- 7) H. Ikekame, Y. Yanase, M. Akita, Y. Morishita, and K. Sato: Proc. Magneto-Optical Recording Int. Symp. '96, Noordwijkerhout, 1996, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20** (Suppl. S1), 153 (1996).
- 8) A. Lopez-Otero: *Thin Solid Films*, **49**, 3 (1978).
- 9) A. Sutoh, Y. Okada, S. Ohta, and M. Kawabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1379 (1995).
- 10) T. Sugaya and M. Kawabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L402 (1991).
- 11) Y. Morishita, S. Goto, Y. Nomura, T. Isu, and Y. Katayama: *J. Cryst. Growth*, **150**, 110 (1995).
- 12) S. Ohta, Y. Okada, and M. Kawabe: *J. Cryst. Growth*, **150**, 661 (1995).
- 13) T. Sugaya, H. Shimomura, Y. Okada, and M. Kawabe: Ext. Abstr., the 1991 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1991.
- 14) H. Ikekame, Y. Yanase, T. Ishibashi, T. Saito, Y. Morishita, and K. Sato: *J. Cryst. Growth*, in press.
- 15) E. Kulatov, L. Vinokurova, and K. Motizuki: Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds, ed. A. Kotani and N. Suzuki, p. 56 (World Scientific Publishing, Singapore, 1993).

1996年10月16日受理, 1997年1月16日採録