

称号及び氏名 博士（工学） 益子 慶一郎

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 31 日

論文名 「Spin Dependent Transport in ZnO Based Diluted Magnetic Semiconductor/Semiconductor Heterostructures (ZnO 系希薄磁性半導体/半導体ヘテロ構造におけるスピン依存伝導)」

論文審査委員 主査 藤村 紀文

副査 石原 一

副査 秋田 成司

論文要旨

酸化亜鉛(ZnO)は3.4eVのバンドギャップを有する直接遷移型半導体で、大きな束縛励起子エネルギー(60meV)を有することから青色～紫外線領域の波長における次世代光デバイス材料として注目され、2005年には ZnO *p-i-n* 接合を用いた室温における電流注入発光が確認された。また、高移動度トランジスタやバイオセンサーの応用を目指した電子デバイスに関する研究も精力的に進められている。2008年には $Zn_{1-x}Mg_xO$ を障壁層として用いたヘテロ構造の移動度が0.5 Kで $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示し、酸化物半導体ヘテロ構造を用いた量子ホール効果が初めて確認された。さらに、光・電子デバイスとしてだけでなく、スピンの性質($s=\pm 1/2$)を活用するスピントロニクス材料としても期待されている。

本研究室では、サファイア基板上に作製した磁性不純物 Mn を障壁層に含む *n* 型 $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O/ZnO$ 変調ドーブ型ヘテロ構造の電子伝導特性や深さ方向のキャリア濃度分布の評価から $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O/ZnO$ 界面に高濃度電子蓄積層が形成される事を明らかにしている。また、縦磁気抵抗(ρ_{xx})においてシュブニコフドハース振動が確認されている。このヘテロ構造において電子伝導層は非磁性半導体 ZnO であり、希薄磁性半導体 $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$ は障壁層である。また、同じ物質を基本としたヘテロ界面であり高品質な界面の形成が期待される。このような希薄磁性半導体/非磁性半導体界面はスピントロニクスデバイスの実用化を目指すにあたって以下のような利点が考えられる。希薄磁性半導体をスピン注入電極として用いた場合、同じ物質で接合を形成できるため、高品質で伝導率ミスマッチの少ない界面を得ることが可能となり、半導体への高効率な偏極スピン注入が期待できる。また、電界によるスピン歳差運動の制御が可能である。さらに、*p* 型の希薄磁性半導体 ZnMnO において強磁性転移温度が室温以上であることが理論的に予言され

ており、室温動作が可能な半導体スピントロニクスデバイスを考えた場合、非常に有用な材料である。

このような背景を踏まえて本論文では n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}/\text{ZnO}$ ヘテロ構造の ZnMnO 障壁層と ZnO 伝導層の間で生じる電子相関現象に注目した。しかしながら、 ZnO を製膜させる基板として一般的に用いられているサファイアは、 ZnO との間に18%の格子不整合を有するため、エピタキシャル成長させた場合にミスフィット転位や亜粒界が形成する。また、磁気抵抗に粒構造を反映した振る舞いが確認された。そこで、 ZnMnO が格子整合する ZnO 単結晶基板を用いて粒構造の形成を抑制し、原子レベルで平坦な ZnMnO/ZnO ヘテロ構造の作製を目的として研究を進めた。これまではサファイア基板上に作製した ZnMnO 薄膜を用いて構造解析や光学特性、磁気特性などの基礎的な物性の議論が行われてきたが、本論文では ZnO 基板上的高品質 ZnMnO 薄膜を用いて物性評価を行った。さらに ZnMnO/ZnO 変調ドーパ型ヘテロ構造を作製し、ヘテロ界面におけるキャリア閉じ込め効果およびスピン依存伝導について評価した。

本論文は全7章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章は、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第2章および第3章では、 ZnO 単結晶基板上に n 型 ZnO バッファ層と $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜を成長し、その表面形態と構造解析を行った。特に二次元成長させるための条件に関して詳細に検討した。

まず基板の表面前処理の検討を行った。 ZnO セラミックボックスを用いた熱処理を施すことによってステップ&テラス構造を有する基板表面を得ることが出来た。次に、成長温度に対する ZnO バッファ層の成長形態の変化について評価した。 O 極性 ZnO バッファ層は成長温度 600°C で粒構造を示すが、成長温度の上昇に伴って二次元成長が促進され、成長温度 670°C で基板と同様のステップ&テラス構造を確認することが出来た。さらに ZnO バッファ層上に製膜した $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜においても $x=0.14$ までステップ&テラス構造を確認することが出来た。 X 線回折(XRD)解析によって $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜の0004回折における ω ロッキングカーブの半値幅は約 0.05° と小さいことと ZnO 上にシュードモルフィック成長していることを確認した。また、 Mn 濃度に対して c 軸長は線形に増加しており Mn イオンが ZnO 中に均一に固溶している事が示唆された。

次に、 Mn イオン周辺の局所構造を評価するため、 X 線吸収端微細構造(XAFS)測定及び広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を行った。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜はエピタキシャル成長しているので、 X 線の電場ベクトルが試料面に対して平行および垂直に X 線を入射し XAFS 測定を行い、その EXAFS 解析によって面内方向および面直方向の第1近接 Mn-O の結合長、第2近接 Mn-Mn (Zn) の距離、配位数を算出した。その解析結果から Mn-O-Mn の形成によってその周辺に局所的な歪みが生じている事が明らかになった。また、各構成イオンの配位数は $x=0.14$ まで Mn イオンが完全にランダムに固溶している場合の理想的な値と一致した。

第4章では、 ZnO 基板上に作製した高品質 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜の磁気特性と光学特性について評価した。 $x=0.059$ の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜では 1.85K において Mn イオン1個あたりの飽和磁気モーメントは

$2.9\mu_B$ と、 Mn^{2+} イオンの飽和磁気モーメントの理論値 $5\mu_B$ より小さかった。また、この飽和磁気モーメントは Mn 濃度の増加に伴って減少した。一方でブリルアン関数 ($S=5/2$) の飽和磁化値を実験値と同じ値に補正した場合に計算値と実験結果が良く一致した。さらに、Mn イオンがランダムに Zn サイトに置換していると仮定し、最近接 Mn イオン間の反強磁性相互作用を考慮した理論飽和磁化値の計算を行った。その計算値は実験値と良く一致し、 n 型 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜中の Mn イオンは少なくとも $1.85K$ 以上では孤立イオンとして振る舞い、試料は常磁性的な磁化挙動を示すものの最近接 Mn 間では超交換相互作用による反強磁性相互作用が働いている事が分かった。EXAFS 解析から算出した配位数の結果も含めると、本研究で作製された $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜中の Mn イオンは、ランダムに Zn サイトに置換していることが明らかになった。

光学特性においては $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜の発光 (PL) スペクトルから Mn イオンの $d-d$ 遷移に基づく発光が $2.1eV$ 付近に確認できたが、バンド端における発光は確認できなかった。そこで、検出エネルギー波長を Mn $d-d$ 遷移の発光波長 ($2.1eV$) において固定し、励起発光 (PLE) スペクトルの測定を行うことによって $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜のバンド端の検出を試みた。その結果、ZnO の A 励起子エネルギーより $100meV$ 以上低エネルギー側に $x=0.012$ の $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜のブロードなピーク構造を確認できた。さらに Mn 濃度を増加するとピーク位置は高エネルギー側にシフトし、 $x=0.12$ 以下の領域で $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜のバンドギャップがネガティブボーイングを示すことが明らかになった。

第5章では、 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O/ZnO$ 変調ドープ型ヘテロ構造の電子輸送特性に $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 障壁層の成長形態や自発分極と圧電分極が及ぼす影響について検討した。 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 層が三次元成長している試料においてはキャリア閉じ込め効果は確認されなかったものの、 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 層が二次元成長している試料は $10K$ において $1000\text{ cm}^2/Vs$ を超える電子移動度を示した。さらに、 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 層の自発分極、圧電分極量、 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 層の膜厚、そしてバンドオフセットも考慮してシートキャリア濃度を算出した。自発分極と圧電分極量は XRD 解析から得られた $Zn_{1-x}Mn_xO$ 層の格子定数を用いて point charge model に従って算出した。その計算値と実験値には良い相関が見られ、界面におけるキャリアは ZnO の分極と $ZnMnO/ZnO$ 界面に生じるバンドオフセットによって誘起されている事が示された。

第6章では、 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O/ZnO$ 中の ZnO を伝導する二次元電子に常磁性 $ZnMnO$ 障壁層がおよぼす磁氣的な影響について検討するため、磁気抵抗の評価を行った。磁気抵抗測定は試料面及び電流に対して平行に磁場を印加して行った。低温で電子移動度が $1000\text{ cm}^2/Vs$ を超える試料は $1.85K$ において約 $5T$ まで正の磁気抵抗を示した。また、測定温度の増加に伴い磁気抵抗の増加率は減少した。その振る舞いはブリルアン関数と良く一致し、電子伝導に $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 障壁層の $s-d$ 交換相互作用が影響していることが示唆された。スピン分裂による電子間相互作用を考慮した磁気抵抗の解析を行った結果、 $ZnMnO$ 障壁層のスピン分裂によって ZnO 伝導層中のアップスピンとダウンスピンの各波動関数のしみだし確率が変化し、ZnO 層中にスピン分裂が生じている事が

示唆された。一方、電子移動度が $200\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の試料では二次元系の希薄磁性半導体のバルク磁気抵抗と同様の振る舞いを示す事が明らかになり、界面の高品質化によって $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}$ 障壁層のスピンスplitによって生じる ZnO 伝導層の磁気伝導現象を初めて実験的に確かめることができた。

第7章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

審査結果の要旨

本論文はスピントロニクスデバイスの実現を目的として、希薄磁性半導体を障壁層に用いたヘテロ構造の磁気輸送特性について評価を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) ZnO 単結晶基板上に n 型 ZnO バッファ層と $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜を成長し、その表面形態と構造解析を行った。特に二次元成長させるために基板の表面前処理や成長条件の検討により $x=0.14$ までステップ&テラス構造かつ高い結晶性を有する $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜を作製することに成功した。
- (2) 高品質 n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜の磁気特性について評価した結果、少なくとも 1.85K 以上では常磁性の磁化挙動を示すものの最近接 Mn 間では超交換相互作用による反強磁性相互作用が働いている事が明らかになった。さらに、光学特性においては Mn イオンの $d-d$ 遷移に基づく発光に検出エネルギー波長を固定し、励起発光スペクトルの測定を行うことによって、 $x=0.12$ 以下の領域で $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ のバンドギャップがネガティブボーイングを示すことが明らかになった。
- (3) 低温で電子移動度が $1000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}/\text{ZnO}$ ヘテロ構造はブリルアン関数と良く一致する正の磁気抵抗の振る舞いを示した。さらに、スピンスplitによる電子間相互作用を考慮した磁気抵抗の解析を行った結果、 ZnO 伝導層中のアップスピンとダウンスピンの各波動関数の ZnMnO 障壁層へのしみだしによって ZnO 層中にスピンスplitが生じている事が示唆された。一方、電子移動度が $200\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の試料では二次元系の希薄磁性半導体のバルク磁気抵抗と同様の振る舞いを示す事が明らかになり、界面の高品質化によって $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}$ 障壁層のスピンスplitによって生じる ZnO 伝導層の磁気伝導現象を初めて実験的に確かめることができた。

以上の諸成果は、障壁層に希薄磁性半導体を用いたヘテロ構造のスピンス依存伝導のメカニズムについて明らかにするものであり、現在希薄磁性半導体を用いたデバイスに関する研究が急激に増加する中、希薄磁性半導体を用いた新しい応用分野の開拓に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。