

IV 族強磁性半導体 GeFe における局所的な室温強磁性の発見と ナノスケールでの強磁性秩序の成長

若林勇希¹、高橋文雄²

¹ 工学系研究科電気系工学専攻 田中・大矢研究室

² 理学系研究科物理学専攻 藤森研究室 (² 現所属: 理学系研究科物理学専攻 小森研究室)

1. 著者紹介

若林勇希：専門は半導体スピントロニクス。Si テクノロジーと整合する磁性薄膜材料の物性解明、デバイス応用という観点で研究を行っている。

高橋文雄：専門はナノスケール磁性。X 線磁気円二色性と走査トンネル顕微鏡を相補的に使い、ミクロ・マクロ両視点から磁性研究を行っている。

2. 研究背景

現代の情報化社会は Si を用いた集積回路技術によって支えられているが、微細加工の限界が近づいており新たな原理に基づいたデバイスの実現が求められている。その中でもスピンの自由度を利用して新たな機能(不揮発性、再構成可能な論理回路など)を持ったデバイスを、既存の半導体テクノロジーと組み合わせて実現しようというのが「半導体スピントロニクス」である。分子線エピタキシー法により作製された IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ 薄膜[1]は母材半導体 Ge と同じダイヤモンド単結晶構造を有し、IV 族半導体材料(Si, Ge)と原子レベルで平坦な界面を持ったヘテロ構造を作製できる(図 1)。また B を共添加することにより、絶縁体領域から金属領域まで電気抵抗を制御できる[2]。これらの特徴から、Si や Ge への有効なスピン注入源として期待されている。しかし最高の強磁性転移温度(T_C)が 210 K[3]と室温に到達しておらず、その強磁性発現機構も全く解明されていない。

3. 研究目的

X 線磁気円二色性(XMCD)測定を用いて IV 族強磁性半導体 $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ 薄膜における局所的な磁化状態及び電子状態の観測を行った。本研究によ

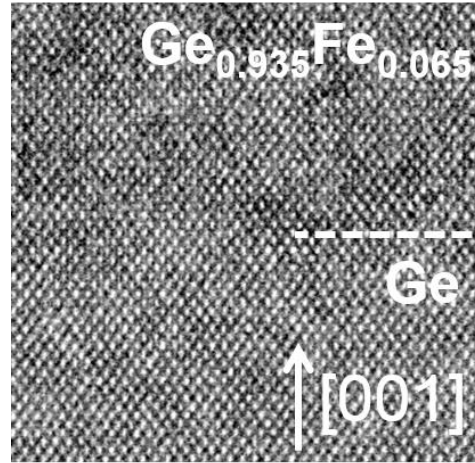


図 1 GeFe/Ge 界面の透過型電子顕微鏡像。

り、室温においてもナノスケールの局所的な強磁性秩序が存在していることや、その局所的な強磁性は低温になるにつれて大きく成長していき、強磁性転移温度(T_C)において結合し、強磁性-超常磁性転移が起きていることが明らかとなった[4]。

4. サンプル特性

Ge(001)基板上に分子線エピタキシー(MBE)法によって異なった成長温度で作製した二つのサンプル A、B に対して XMCD 測定を行った。XMCD 測定は Spring-8 の BL23SU にて全電子収量法にて行った。サンプル A、B の構造を図 2 に示す。

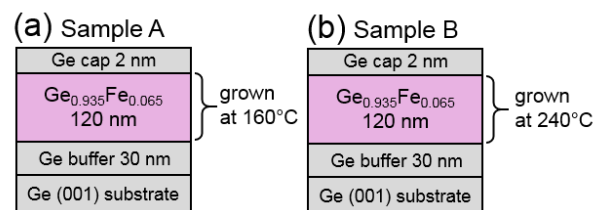


図 2 サンプル(a)A 及び(b)B の構造。

サンプル A、B の $\text{Ge}_{0.935}\text{Fe}_{0.065}$ 層はそれぞれ 160°C 及び 240°C の基板温度で作製した。可視光による磁気円二色性測定から見積もられたサンプル A、B の T_C はそれぞれ 20K 及び 100K であった。サンプル A、B に対する透過型電子顕微鏡像を図 3 に示す。サンプル A、B 共に良質なダイヤモンド単結晶構造を有していることが分かる。また図 3 に見られる白と黒のコントラストは Fe 原子の分布の揺らぎを反映しており、エネルギー分散型 X 線分光法による組成分析の結果、サンプル A、B における Fe 原子の濃度の揺らぎはそれぞれ 4-7% 及び 3-10% であり、 T_C が高いサンプル B の方が Fe の濃度揺らぎが大きいことが分かった[5]。

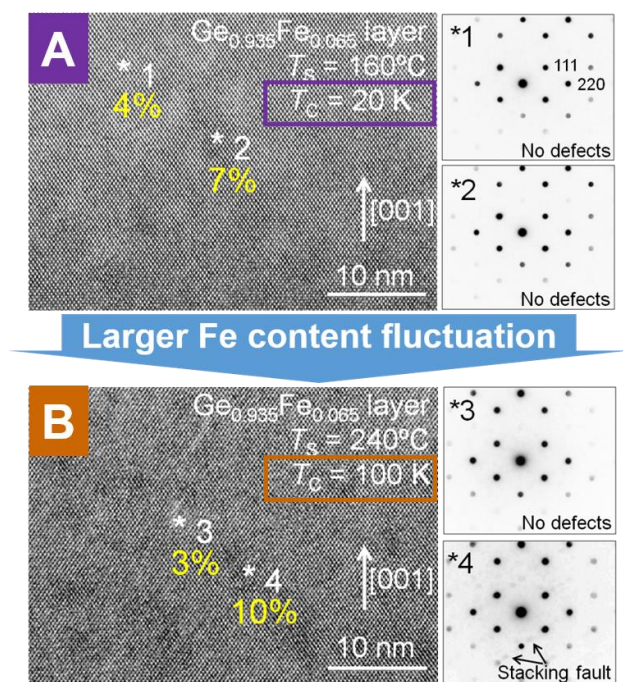


図 3 サンプル A、B の透過型電子顕微鏡像(左図)及び透過電子線回折像(右図)。

5. 実験結果

図 4 にサンプル A、B に対する Fe 原子の $2p$ - $3d$ 吸収端を含む(a),(b) X 線吸収分光(XAS)及び(c),(d) XMCD スペクトルを示す。図 4(a)、(b)において、どちらのサンプルにおいても三つのピーク a 、 b 、 c が見られる。ピーク c の強度は測定前のサンプル

に対するフッ酸による表面処理によって大幅に減少することから、ピーク c は表面に僅かに残っている Fe^{3+} 価の表面酸化物由来の成分であることが分かる。一方、ピーク a 、 b はそれぞれのエネルギー位置(X,Y)において XMCD 強度が印加磁場の増大に伴い大きく増大していることから、GeFe 中の強磁性 Fe 原子由来の成分であることが分かる。また、ピーク位置からその価数は 2 価であることも分かる。以降の議論においてはピーク c からの吸収は無視し、ピーク a 、 b から XMCD シグナルについてのみ議論する。

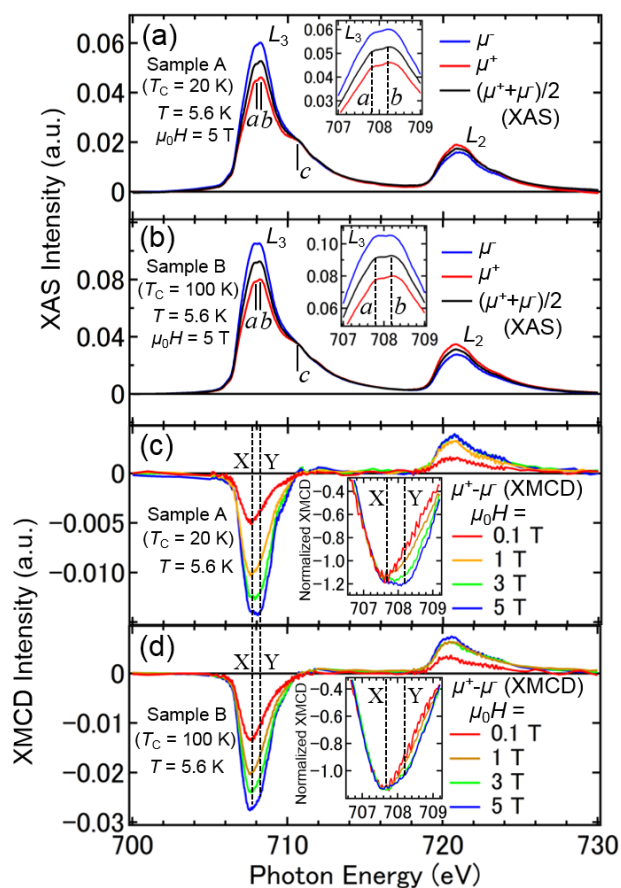


図 4 サンプル A、B に対する Fe 原子の $2p$ - $3d$ 吸収端を含む(a),(b) X 線吸収分光(XAS)及び(c),(d) XMCD スペクトル。

図 5 にサンプル B に対する、エネルギー X(707.66 eV)における XMCD 強度、Ge の L 点吸収端(2.3 eV)における可視光 MCD 強度、及び SQUID で測定したサンプル全体の磁化の印加磁場依存性を示す。

測定温度は 5-5.6K である。それぞれのヒステリシス曲線は良く一致している。XMCD 強度は Fe 原子の 3d 磁気モーメントに比例しており、可視 MCD 強度は Ge の荷電子帯のスピンスplitに比例する為、この結果から、Ge の 4p 軌道によって形成されている Ge の荷電子帯のスピンスplitは、Fe 原子の 3d 磁気モーメントから *p-d* 混成を通じて誘起されていることが分かる。

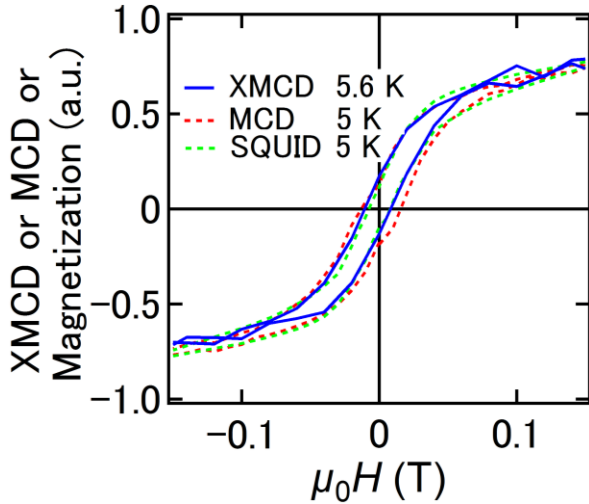


図 5 サンプル B に対する、エネルギー-X(707.66 eV)における XMCD 強度、Ge の L 点吸収端(2.3 eV)における可視光 MCD 強度、及び SQUID で測定したサンプル全体の磁化の印加磁場依存性。測定温度は 5-5.6K。

図 6 にサンプル(a)A、(b)B に対するエネルギー-X における XMCD 強度(実線)及び、XMCD 総和則から得られた Fe 元素選択的な磁気モーメント(赤シンボル)の印加磁場依存性の温度変化を示す。差し込み図はゼロ磁場付近の拡大図である。T_c 以下において明瞭なヒステリシスが観測され、T_c で強磁性転移が起きていることが分かる。注目すべきは、T_c 以上において磁化曲線が大きな曲率も持っている点である。GeFe 中の Fe 原子が T_c 以上において全て常磁性状態となっているなら、磁化曲線は直線になるはずだが、大きな曲率を持っているということは、常磁性だけでなく、超常磁性状態になっている Fe 原子が存在していることを意味している。これは、局所的に Fe 濃度の高い領域におい

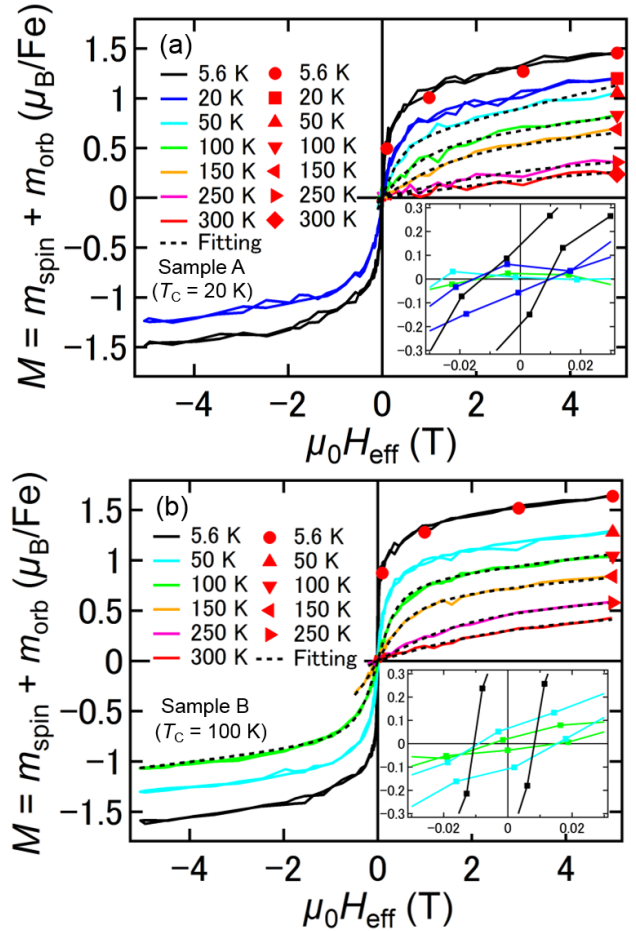


図 6 サンプル(a)A、(b)B に対するエネルギー-X における XMCD 強度(実線)及び、XMCD 総和則から得られた Fe 元素選択的な磁気モーメント(赤シンボル)の印加磁場依存性の温度変化。

て強磁性ドメインが形成されており、その強磁性ドメインが超常磁性として振舞っているからだと考えられる。この局所的な強磁性ドメインの振舞いを定量的にしらべるために、T_c 以上での磁化曲線に対して、超常磁性成分と常磁性成分の足しあわせ(式 1)によるフィッティングを行った。

$$M = 4.4 f_{\text{SPM}} L\left(\frac{m_{\text{SPM}} \mu_0 H_{\text{eff}}}{k_B T}\right) + (1 - f_{\text{SPM}}) \frac{C}{T} \mu_0 H_{\text{eff}}, \quad (1)$$

ここで、フィッティングパラメーターは f_{SPM} と m_{SPM} の二つで、それぞれ強磁性ドメインに参加している Fe 原子の全 Fe 原子に対する割合、一つ一

つの強磁性ドメインの持つ磁気モーメントの大きさである。図 6 中の黒い破線がフィッティング曲線となっており、超常磁性成分と常磁性成分の足しあわせで T_c 以上の磁化曲線が完璧に再現できていることが分かる。

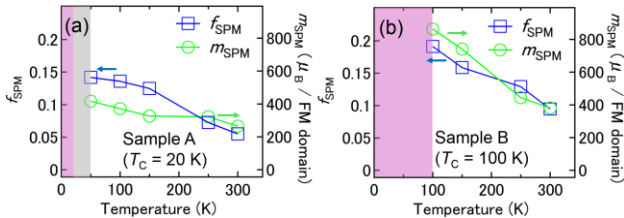


図 7 サンプル(a)A、(b)B に対するフィッティングパラメーターの温度依存性

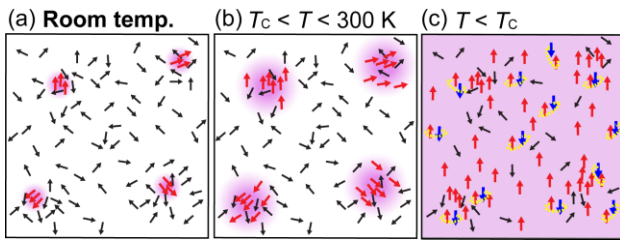


図 8 GeFe 薄膜中の磁気状態の温度変化

図 7 にサンプル(a)A、(b)B に対するフィッティングパラメーターの温度依存性を示す。まず、室温においても f_{SPM} 、つまり強磁性ドメインを形成している Fe 原子の割合が一割ほどあることから、室温においても Fe 濃度の高い領域においては強磁性秩序が存在していることが分かる(図 8(a))。さらに、どちらのサンプルに対しても低温になるに従い f_{SPM} 、 m_{SPM} 共に増大していることから、温度低下に伴い強磁性ドメインが周囲の Fe 原子を取り込みながら大きく成長していき(図 8(b))、 T_c においてこれらの強磁性ドメイン同士が強磁性的に結合することで薄膜全体に強磁性秩序が広がり(図 8(c))、強磁性-超常磁性転移が起こっていることが分かる。また、サンプル B の方が f_{SPM} 、 m_{SPM} が各温度で大きいことが分かる。これは、Fe 濃度の揺らぎが大きいサンプル B の方が Fe 濃度の揺らぎが小さいサンプル A に対して強磁性ドメインの

成長が早く、その結果として T_c が高くなっていることを意味している。これらの結果は磁性元素のナノスケールの組成の揺らぎに起因する、ナノスケールの強磁性ドメインの成長、さらにそれに伴う強磁性-超常磁性転移を観測した初めての結果である。

6. まとめ

- GeFe 中の Fe 原子は Ge4p 軌道と混成した 2 価の状態になっていることが分かった。
- 室温においても存在している強磁性ドメインの特異な成長過程の観測に成功した。
- ナノスケールの Fe 原子濃度の揺らぎがこの強磁性ドメインの成長課程を決めており、強磁性転移温度上昇の為には適切に Fe 原子濃度の揺らぎを大きくすることが必要であることが分かった。

7. 謝辞

本研究の遂行を許可していただいた指導教員の 大矢忍准教授、藤森淳教授、並びに副指導教員の石坂香子准教授・高木英典教授に感謝いたします。また、貴重な研究の機会を与えていただいた MERIT プログラムに感謝いたします。

8. 本研究に関する受賞、発表論文

[受賞]

若林勇希、第 62 回(2015 年春季) 応用物理学会学術講演会 第三回英語講演奨励賞

[論文]

Y. K. Wakabayashi, S. Sakamoto, Y. Takeda, K. Ishigami, Y. Takahashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka, and S. Ohya, “Room-temperature local ferromagnetism and nanoscale domain growth in the ferromagnetic semiconductor GeFe”, Scientific Reports, **6** 23295 (2016).

参考文献

- [1] Y. Shuto, M. Tanaka, and S. Sugahara, *phys. stat. sol.* **3**, 4110 (2006).
- [2] Y. Ban, Y. Wakabayashi, R. Akiyama, R. Nakane, and M. Tanaka, *AIP Advances* **4**, 097108 (2014).
- [3] Y. K. Wakabayashi, Y. Ban, S. Ohya and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **90**, 205209 (2014).
- [4] Y. K. Wakabayashi, S. Sakamoto, Y. Takeda, K. Ishigami, Y. Takahashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, M. Tanaka, and S. Ohya, *Scientific Reports*, **9** 23295 (2016).
- [5] Y. K. Wakabayashi, S. Ohya, Y. Ban, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **116**, 173906 (2014).