

遷移金属希薄磁性半導体 GaCrN の偏光 XAFS による局所構造

江村 修一^b, 寺口信明^a, 橋本 政彦^b, 田中 浩之^b, 周逸凱^b, 朝日一^b, 本間 徹生^c; 梅咲則政^c
^aシャープ (株) ^b大阪大学・産業科学研究所, ^c高輝度光科学研究センター,

背景: 昨今の情報インフラ関係の展開は目を見張るものがある。光ファイバー通信、ADSL 方式によるネットワーク等手段の発展あるいは USB データソケット等の小型大容量メディアの開発など例をあげると紙面のいとまもないほどである。それらのデバイスを支えるナノスケールエレクトロニクスは、サブミクロンスケールオーダーに加工を施されたシリコンをベースとして電子の持つ「電荷制御」による物が主である。近い将来の更なる展開には、より超高集積性、超高速性、省エネルギー性を併せ持つ新しいナノエレクトロニクスの構築が要求されており、従来のサブミクロンスケールオーダーに加工を施されたシリコンベースでの「電荷制御」によるエレクトロニクスの限界がすでに予測されている。これらを解決するためには、全く新しい機能を持つナノデバイスの開発しかなく、その一つ的手段として電子や正孔の持つもう一つの自由度である「スピン」に着目し、それを積極的に利用することによって従来のデバイスが持っていない、全く新しい機能（特に磁性機能を合わせ持つ半導体）を持ついわゆるナノ（あるいはサブナノ）スケールで制御できるスピントロニクスデバイスが模索されている。しかし、現状のスピントロニクス材料においては、強磁性転移温度が室温以下(最高のもは 110 K)という大きな弱点があり、それを克服するために、本グループでは可視光域でも透明なワイドギャップ半導体 GaN をベースとして、それに遷移金属、中でもっとも強磁性の発現が有力視されている Cr 元素を少量固溶させ

ることによって、室温でも強磁性を示す新しい磁性半導体材料 GaCrN を新規に創製した。その磁気特性に関しては、SQUID を用いて、室温以上での強磁性転移を見いだした¹⁾。室温強磁性が実現し制御可能となれば応用上大変重要な意味を持ち、この材料を使用した高性能受動・能動ナノデバイスが作製されるならば、情報化社会の更なる高度化に向けて大きなインパクトを与えるものである。この技術の確立は、半導体業界自体においても飛躍的な発展をもたらすことが期待される。

一方で、希土類元素が非常に幅広い分野に应用されていることはよく知られていることである。希土類元素化合物の一部は、Nd₂Fe₁₂B のように世界最高の保持力を持つ永久磁石であり、またテレビなどのディスプレイの発光材料でもある。その種類によって、様々な発光波長が得られている。たとえば、GaN に Eu や Pr をドーピングした系で赤色の発光、Tb や Er で緑色、Tm など青色の発光が確認されているので、これらを組み合わせることによって、GaN ベースでモノリシックに3原色のフルカラーLED が実現する可能性もある。そのようなユニークな特性を持つ希土類元素をワイドギャップ半導体材料にドーピングした場合、半導体特性に加えて強磁性特性並びに発光特性を合わせ持つ多彩な機能的半導体材料が期待できる。少々欲張った材料創製である。

それらの材料創製には、いくつかの困難、あるいは解明しなければならない事がある。その一つに、果たしてドーピング元素が安定な置換型で

入っているのかあるいは不安定な格子間位置に入っているのかである。それによって、作製の方法あるいは物性の評価等が異なり、強いては更なる材料設計・高度化に支障が生じる。本研究課題では、そのドーパ元素の局所構造を観測して上記の疑問に答えることを目的とした。

実験： 本測定に用いた試料は薄膜単結晶であり、GaCrN はプラズマ励起した窒素源を用いた分子線エピタキシー法によってサファイア(0001)基板上に GaN バッファ層を介してエピタキシャル成長したものである^{1), 2)}。Ga、Cr は固体ソースとし、窒素源として RF プラズマ励起した N₂ ガスを用いた。まず、サファイア基板のサーマルクリーニングを 850℃で 15 分行い、その後、N₂ ガスを 1sccm 流し、RF プラズマを点火して、500℃にて 30 分間、基板の窒化を行った。続いて、GaN 低温バッファ層を基板温度 550℃で成長し、700℃にて GaN バッファ層を 15 分程度成長した。そしてその上に、基板温度 600-700℃で GaCrN を 600nm 程度成長した。Cr セル温度は 950-1150℃とした。Ga フラックスは 2.0×10^{-7} Torr、N₂ 流量は 0.9-1.1sccm とした。成長速度は 0.6 μm/h 程度である。成長状況は RHEED により in-situ でモニターした。Cr 濃度は電子線走査顕微分析(EPMA)によって決定し、約 9%まででいくつか作成した。一部の GaCrN は ECR-MBE 法で成長した。諸条件は RF-MBE 法と同じであるが、成長速度は 0.2 μm/h 程度と遅くした。

Gd ドープの GaN のサンプルは本グループで成長したものであるが^{3,4)}、その成長方法は RF-MBE 法による。基板は Si 面の(0001)SiC を用いた。成長温度は 720℃である。サンプル構造は図 1 に示すように、GaGdN(250nm)/GaN(250nm)/AlN(20nm)/6H-SiC 基板となっている。また、XPS によって Gd の価数は 3 価、濃度は約 6%と見積もった。

希土類ドーパの試料のうち GaEuN は、筑波大秋元氏提供による。GaCrN と同じくサファイア基板の(0001)面上にやはり MBE 法により成長したものである。ここでは窒素源としては NH₃ (純度 6N)、III 族原料に固体 Ga(純度 6N)、そして希土類には固体 Eu(純度 3N)ソースを用いた。Eu 濃度は約 2%であった。



図 1 GaGdN(Gd:6%)のサンプル構造

今回、これらの試料に対して Cr はその K 吸収端で、希土類元素はそれぞれの L_{III} 吸収端で XAFS 測定を行った。XAFS 測定は BL19B2 において行った。測定は検出器として単素子 SDD(シリコンドリフトダイオード)を使用し蛍光法を用いた。SDD の特徴は SSD(Solid State Detector)と同じように粗いがマルチチャンネルアナライザと併用することによってエネルギー分解ができること、したがって着目元素のみの蛍光 X 線だけを選択的に検出することを可能にし、その結果 S/B 比を飛躍的にあげることができるという利点がある。また、単結晶試料の蛍光法測定ではスペクトルに回折線の混入が大きな問題であるが、SDD ではアパーチャーが小さいので単結晶試料から出てくる回折線を受ける確率が小さくなり、比較的広範囲のエネルギー領域をスキャンする XAFS 測定には

適した検出器である。小さいアパーチャー（受光立体角が小さい）にもかかわらず光子カウンティング法で測定するゆえに、十分なS/N比を統計的に得るために多少のサンプリング時間さえ我慢できれば良好なスペクトルのレコード可能である。試料は上述のように薄膜単結晶でドーパ元素の濃度は比較的薄いものである。

（たとえば1%のGaCrNのケースでは、CrN単体と見なした場合の厚みは10Å程度と換算できる。）薄膜試料および低濃度のゆえに極力入射角を低くし、入射X線面内にできる限り多数の着目元素を取り込むような配置にした。BL19番は偏向電磁石を光源とするビームラインであるので、出てくるX線は水平面内で偏光している。分光器と2枚のミラーでさらにその偏光度は増し、試料位置では95%以上の偏光度を有するものと思われる。単結晶試料でその偏光を利用しない手は無く、本測定においても、一部、試料を偏光面内配置と偏光面に垂直な配置の両配置で測定を行った。GaNの結晶構造はウルツタイプでC軸が基板面に垂直に立つような成長になっている。それ故、両配置において異方性が期待できる。測定はすべて室温で行った。解析にはFEFFも併用した。

結果と考察： まず、GaCrNの結果について述べる。図2には、Cr濃度1.0から9.2%までのGaCrNのサンプルについての、蛍光XAFSのスペクトルを示す。フーリエ変換したあとの動径分布関数を明確にするために、XAFS振動 $\chi(k)$ に対して k^3 の重みをかけた。それらを図3に示す。図3をフーリエ変換することによって実空間での動径分布関数を得た（図4）。フーリエ変換を行った範囲は、 $1.5 \leq k \leq 14.5 \text{ \AA}^{-1}$ である。いずれのサンプルも第1、第2近接の2つのピークからなっており、Cr濃度の増加とともに局所構造が徐々に変化しているのが分かる。なお、ここで示している動径分布関数は位相シフトの補正を行っていないので実際のボ

ンド長より0.3-0.4Åほど短い値である。動径分布関数を低濃度から順次見ていくと、まずCr濃度1.0%程度のサンプルは、GaN中のGa周りの局所構造（図5参照）とよく類似した動径分布をとっている。1-2%から2.6%のサンプルは第二近接のピークが、やや近距離側にシフトしており、Cr-Ga間のボンド長がやや短く

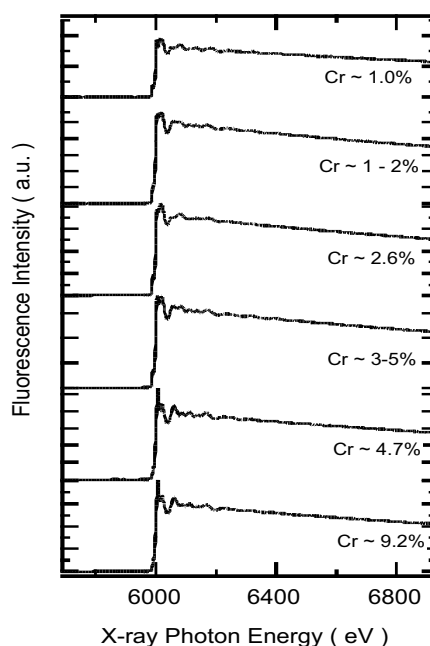


図2 GaCrN(Cr:1.0-9.2%)のCr-K吸収端近傍での蛍光XAFSスペクトル

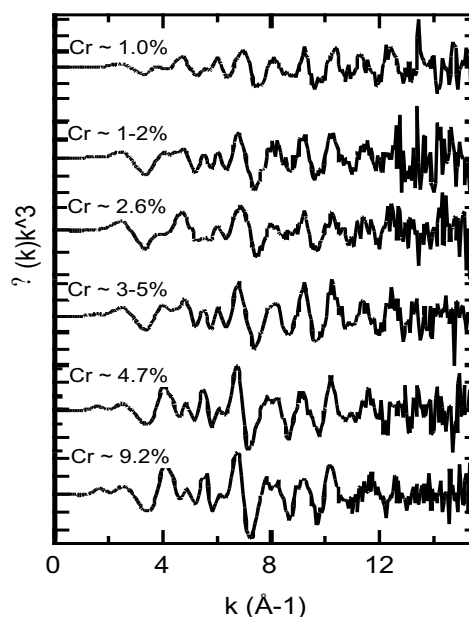


図3 GaCrN(Cr:1.0-9.2%)のCr-K吸収端近傍でのXAFS振動スペクトル

なっているが、動径分布は GaN 中の Ga 周りの局所構造と類似しており、Cr は置換型のようなものである。

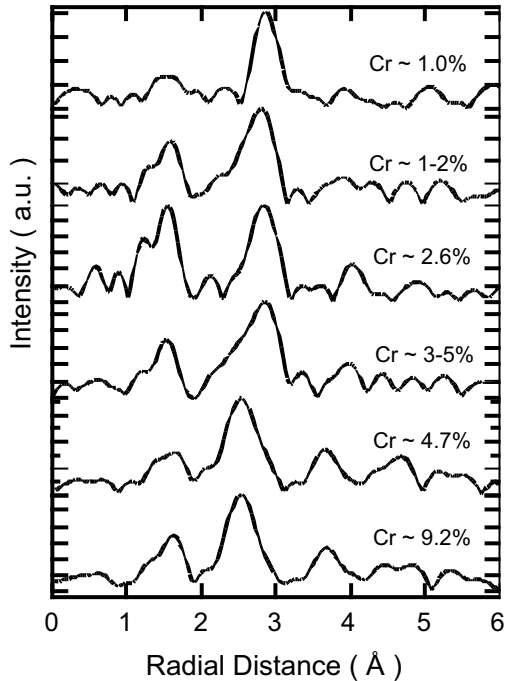


図4 GaCrN(Cr:1.0-9.2%)のCr周りの動径分布関数

ところが、Cr濃度が3-5%のサンプルでは、2.9 Å付近の第二近接ピークより近距離側（2.5 Å付近）にもう一つのピークの出現を示唆するショルダーピークが出現してきている。第2近接にボンド長が異なる配位が含まれる可能性がある。さらにCr濃度を増やした4.7%、9.2%のサンプルでは、それまでの第2近接の2.9 Å付近のピークは消えて、新たに2.5 Å付近のピークの出現となった。また第一近接のピークは、やや遠距離側へ移動しており、Cr濃度が低いサンプルと全く異なった動径分布を示している。これはCr周りの局所構造が、CrがGaサイト置換した構造とは異なったものになったことを示しており、混晶相を形成せず何らかの別の相が局所的に発生していることが考えられる。これらの結果は、Cr濃度に応じてCr周りの局所構造が、Gaサイトへの置換構造から、過剰にCrをドーピングしたことによって局所的に別の相に劇的な変化が起こったと思われる。

これらのことをさらに詳しく解析するために、FEFFを使用してシュミレーションを行った。その結果を図5に示す。シュミレーションを行った化合物は、図に示すようにCrN、 β -Cr₂N、GaCrN(CrがGa置換位置)、GaCrN(Crが格子間位置)のCr周り、GaNのGa周りである。

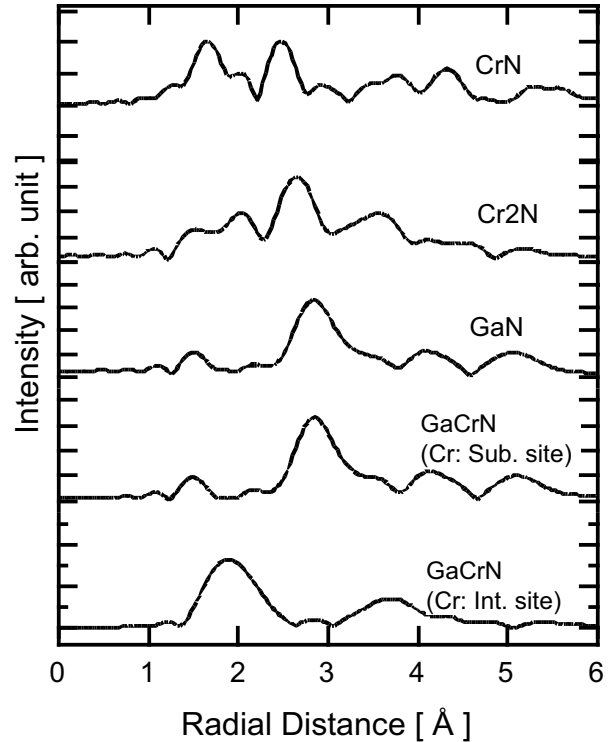


図5 CrN, β -Cr₂N, GaN, GaCrN(Cr: Sub.site, Int.site)のCr周り、GaNのGa周りについて、FEFF7によって計算して求めた動径分布関数

CrNは、NaCl型構造をとり、空間群はFm3m、Cr原子から見て、第1近接(2.07 Å)に6個のN原子、第2近接(2.927 Å)に12個のCr原子が配位している。 β -Cr₂Nは、六方晶の構造をとり、空間群はP31mで、第1近接(1.935 Å)に3個のN原子、第2近接(2.716 Å:3個、2.724 Å:3個、2.744 Å:6個)に12個のCr原子が配位している。またGaNは、ウルツ鉱型構造をとり、空間群はP6₃mcで、Ga原子から見て、第一近接(1.952 Å:3個、1.945 Å:1個)に4個のN原子、第2近接(3.180 Å:6個、3.189 Å:6個)に12個のGa原子が配位している。さらに、CrがGaNのGaサイトを置換した場合

(GaCrN sub)、格子間位置に入った場合 (GaCrN int.)の GaCrN の構造モデルを立てた。Cr を Ga サイトに置換させたモデルでは、Cr 濃度 12.5%分を Ga と置換させている。このときの c 軸方向の格子定数は $c=5.1855\text{\AA}$ で、ノンドープの GaN と同じと仮定した。計算した動径分布は二つのメインピークを持ち、Ga と Cr のイオン半径が近いので、基本的には GaN の Ga 周りと同じような動径分布を示すが、Ga と Cr 間の位相シフト量が異なるので、やや両ピークともに短距離側に縮んでいる。格子間位置に Cr が入った場合のモデルでは、GaN の格子間位置に Cr を置き、1 単位格子あたり 17 個の原子で成り立つ構造を仮定した。第一近接は 2\AA となり、12 個の Ga と N で形成される籠の中心に Cr が存在するような構造である。

これらのシュミレーションによる動径分布関数と観測結果とを比較すると、以下のような結論になる。A) Cr 濃度 3%未満の低濃度のサンプルは、計算で求めた Ga サイトに Cr が置換したモデル(GaCrN sub.)の動径分布関数と、非常に近い振る舞いを示し、Cr が置換している可能性を裏付けている。B) Cr 濃度 3-5%あたりが置換型で Cr が入る臨界の領域であると考えられ、それを越える 4.7%以上の高濃度のサンプルでは、Cr 周りの局所構造が劇的に変化することが確認された。第 1、2 近接のピーク強度比は実験結果とやや異なるものの、計算で求めた NaCl 型構造の CrN の動径分布に近い構造をもつことが分かった。

次に希土類添加 GaN に移る⁵⁾。測定試料は GaGdN と GaEuN である。XAFS はこの系だと本来 *K*-edge で測定する方が多くの情報量を得られるが、用いた検出器 SDD のエネルギー検出限界の故に、*LIII*-edge での観測とした。ここでは先に GaEuN での偏光 XAFS の結果について述べる。先にも述べたように偏向電磁石からの光は水平偏光している。単結晶試料に異方性があるとその偏光を利用して、局所構造

の異方性を検出することができる。本試料はウルツ構造をしており、C 軸とそれと垂直な面内ではボンド長などが異なる異方性を持つ。もちろん、偏光依存のスペクトルは XANES でも有効である。図 6 にその配置模式図を示す。

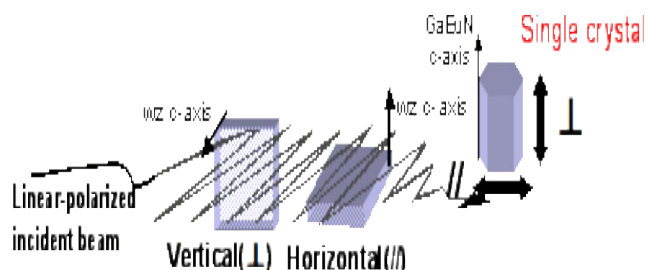


図 6 偏光 EXAFS 測定における、入射 X 線の偏光とサンプルの配置関係図

GaEuN の Eu *LIII*-edge の XAFS スペクトルを図 7 に示す。本スペクトルは偏光面が試料面と平行な配置で測定したものである。測定はやはり SDD 検出による蛍光法である。測定時間は約 4 時間を要した。

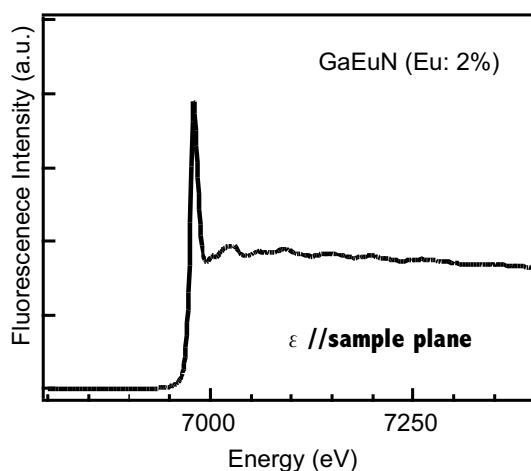


図 7 GaEuN(Eu:2%)の Eu-*L*₃ 吸収端近傍での蛍光 XAFS スペクトル

XAFS 解析の通常の手順を踏んで出した動径分布関数を図 8 に示す。さらに、偏光面が試料面に垂直な配置 (偏光面 ⊥ c 軸) のスペクトルの解析と合わせ、最終的に得られた立体配位図を図 9 に示す。その結果、GaN と同じように c 軸に伸びた配位を得た。ただし、Eu のイオン

半径が Ga のそれより大きいことを反映して結合長は相当延びている。

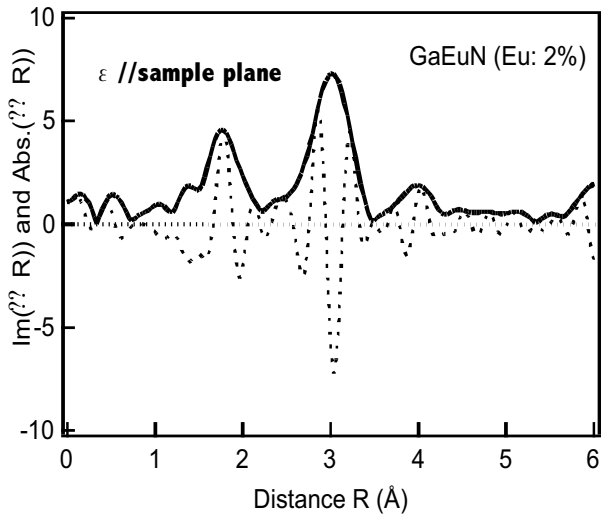


図 8 GaEuN(Eu:2%)の Eu 原子周りの動径分布関数

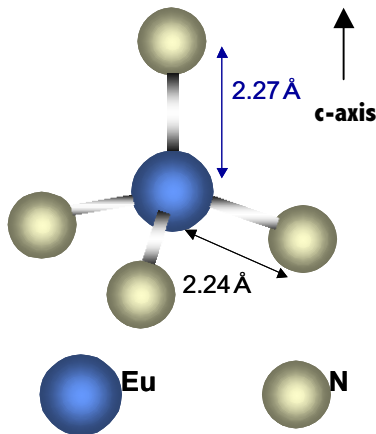


図 9 偏光 EXAFS の結果をもとに、偏光の方向成分によって配位数が相違することを考慮に入れて計算した、Eu 周り第一近接のボンド長

GaGdN についても同様に Gd の *LIII*-edge で XAFS スペクトルを測定した。スペクトルおよび動径分布関数等は、先の GaEuN の場合と同じようなものであった。ここでは、カーブフィッティングの結果のみを載せておく (図 10)。図から分かるように観測と解析の一致度は非常に良い結果となった。第 2 近接は Gd-Ga の 1 shell モデルでは k の大きなところで一致が悪く、Gd-Ga と Gd-Gd の 2 shell model

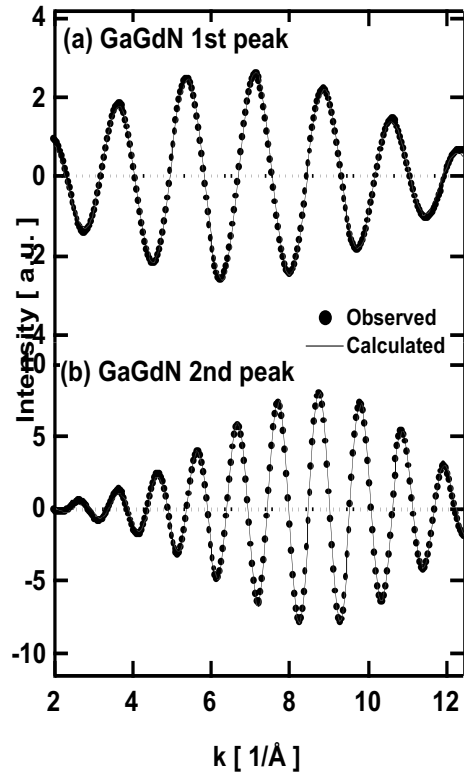


図 10 GaGdN(Gd:6%)の Gd 原子周りの動径分布関数の (a) 第 1 近接ピーク、(b) 第 2 近接ピーク、に対する逆フーリエ変換を行ったときのカーブフィッティング結果

により解析を行った。図 10 にはその結果を載せている。各結合長は、Gd-N=2.23 Å、Gd-N=3.31 Å、そして Gd-Gd=3.52 Å と得られた。これらの値は、GaN の対応する結合長と比べて GaEuN の場合と同じように相当に長い。その結果は、ドーパ元素 Gd の周りはかなり窮屈な状況になっている事を意味する。第 2 近接もかなり延びている事も考慮すると、その状況は相当に広がった領域に及んでいることが推察できる。

しかしながら、おおむねドーパ元素、Cr、Gd、Eu は GaN において Ga 元素と置換してはいると考えて差し支えないようである。ただし、その周りは Ga 元素の場合と比べて少々複雑で異なる様相を示していると考えべきである。以上我々の測定よりドーパ元素の周りの状況がかなり解明できたが、その状況をいっそ

う詳しく知るためには、濃度依存性、アニール効果、XANES 解析等更なる実験・解析を行う必要がありそうである。

本報告は、大阪大学大学院工学研究科、田中浩之氏の上記研究科の修士論文をもとに書いたものであることを記しておく。また、同大学大学院理学研究科、橋本政彦氏の博士学位論文（英文）もおおいに参考にした。

参考文献

- 1) M. Hashimoto et al, Solid State Comm, **122**, 37 (2002)
- 2) M. Hashimoto et al, J. Crystal Growth, **251**, 327 (2003)
- 3) N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y.-K. Zhou, M. Hashimoto, and H. Asahi, Solid State Comm. 122 (2002) 651.
- 4) N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Saito, T. Yamaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, J. Cryst. Growth, 230, 392 (2001)
- 5) H. Tanaka, M. Hashimoto, S. Emura, A. Yanase, R. Asano, Y-K. Zhou, H. Bang. K. Akimoto, T. Honma, N. Umesaki, and H. Asahi, phys. stat. Sol. (c) 0 (2003) 2864