

高エネルギー光電子分光によるⅢ族窒化物系希薄磁性半導体の 電子構造解明

Electronic structure investigation of III-nitrides based dilute magnetic semiconductors by high-energy photoemission spectroscopy

牧野久雄^a、金正鎮^b、高田恭孝^c、池永英司^d、八百隆文^{a,b}

H. Makino^a, J. J. Kim^b, Y. Takata^c, E. Ikenaga^d, and T. Yao^{a,b}

^a東北大金研、^b東北大学際センター、^c理化学研究所、^d高輝度光科学研究センター

^aIMR Tohoku University, ^bCIR Tohoku University, ^cRIKEN SPring-8, ^dJASRI SPring-8

バルク敏感な高エネルギー光電子分光法により、Cr ドープ GaN エピタキシャル薄膜および InN エピタキシャル薄膜の価電子帯電子構造を調べた。Cr ドープ GaN においては、Cr ドープにより母体 GaN のバンドギャップ内に新しい状態が形成されることを見出し、Cr 3d 軌道と第 2 近接の Ga 4s 軌道との混成が示唆された。InN においては、フェルミレベル上に光学ギャップ変化に関連すると考えられる金属的な状態が観測された。

We have studied electronic structure of Cr-doped GaN and InN films by means of bulk-sensitive high-energy photoemission spectroscopy. In valence spectra of Cr-doped GaN, we observed new electronic states in the bandgap energy region of GaN introduced by strong hybridization between Cr 3d and Ga 4s. In the case of InN, we observed metallic states on the Fermi level which is possibly caused by oxygen incorporation in the films.

背景

21 世紀の高度情報化社会を推し進めていくためには、従来の半導体デバイスをさらに高密度で集積するとともに、従来にない機能を保持させることにより、高性能化・高機能化することが望まれている。そのためには、ナノメートルスケールの個々のデバイスを低エネルギーで駆動させつつ、多くの機能を兼ね備えるよう技術革新していくことが重要である。半導体に遷移金属をドープした希薄磁

性半導体または混晶半導体における強磁性発現により、半導体スピントロニクス分野の研究が活発に展開されている。従来の半導体デバイスは、電子固有の「電荷」と「スピン」のうち電荷を基礎として構築されている。半導体スピントロニクスでは電荷に加えて「磁石」としての性質であるスピンに着目して、スピン関連の新現象とともにナノ空間領域で駆動する新しいタイプのデバイスの可能性が提案されている。

材料開発の観点では、実デバイス応用に向けて室温で強磁性を発現する材料の探索が望まれているが、ワイドギャップ半導体である窒化ガリウム (GaN) に遷移金属をドーブした系において高い温度での強磁性発現が理論的に予言され^{1) 2)}、実験的にも GaN:Mn や GaN:Cr において室温以上での強磁性発現が報告されている³⁾。しかし、この物質系の強磁性の起源は未解決で、強磁性発現に関する実験的な解明が緊急の課題となっている。

物性を理解する上で、物性を支配するフェルミレベル近傍の電子構造を理解することはきわめて重要である。最近、SPring-8 において硬 X 線を励起光として利用した高エネルギー光電子分光法が開発され、試料表面の影響を受けずに固体のバルク電子構造を解明する有力な手段となることが示されている^{4) 5) 6)}。そこで本研究課題では、室温で強磁性を示す Cr ドープ GaN 薄膜試料の電子構造を高エネルギー光電子分光により明らかにすること、および、さらなる物質系の展開を念頭に、試料の成長条件等によりバンドギャップが大きく変化する InN 系について、価電子帯構造を明らかにすることを目的としている。

実験

Cr ドープ GaN 系試料は、アンモニア援用分子線エピタキシ法により製膜し⁷⁾、InN 薄膜試料は RF プラズマ援用分子線エピタキシ法により成長温度を変化させながら製膜した。高エネルギー光電子分光の実験は、BL47XU にて 5.95keV の硬 X 線を励起光として行った。測定温度は室温である。また、エネルギー分解能は、Au のフェルミ端から約 310meV と見積もられた。

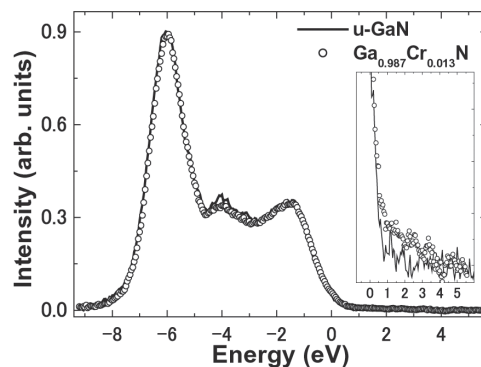


Fig.1. Valence band photoemission spectra of GaCrN (Cr:1.3%) and undoped GaN.

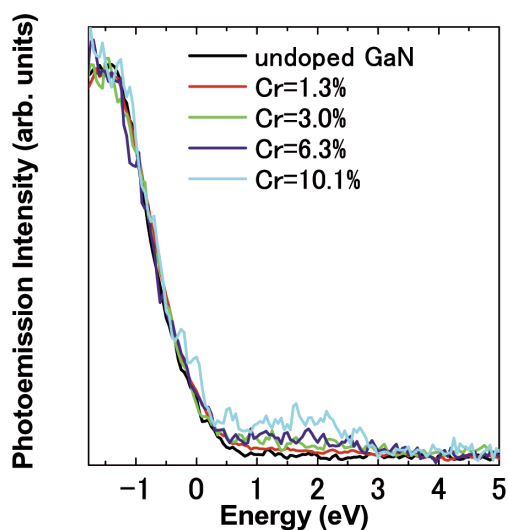


Fig. 2. Composition dependence of the in-gap states of GaCrN.

実験結果および考察

図 1 に、Cr 濃度 1.3% の GaCrN 薄膜およびノンドープの GaN 薄膜の価電子帯光電子スペクトルを示す。ここで、束縛エネルギーのゼロ点は母体 GaN の価電子帯頂上に合わせている。バンドギャップ 3.4eV の母体 GaN のギャップ内に Cr ドープにより新たな状態が出現しているのが見て取れる (図中拡大図)。図 2 に Cr 濃度の異なる試料について測定したギャップ内状態の光電子スペクトルを示す。この状態は、Cr 濃度に依存して系統的に増大していくことが分かる。励起光エネルギー 6keV における原子の光イオン化断面積を考慮すると、本実験で得られた光電子スペクト

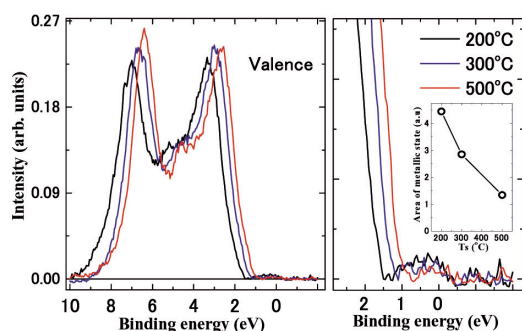


Fig. 3. Valence band photoemission spectra of InN films grown at different temperatures.

ルは、主に Ga 4s 状態の寄与が支配的であると考えられる。このことは、ドーパントである Cr の 3d 軌道と第2近接原子となる Ga の 4s 軌道とが強く混成し、母体 GaN のギャップ内に新たな状態が出現することを示唆している。Cr 3d 軌道と Ga 4s 軌道との強い混成は、Cr3d 電子間の相互作用を生じ、強磁性発現において重要な役割を果たしている可能性がある。

次に、成長温度を変化させた InN 薄膜試料の価電子帯スペクトルを図3に示す。今回測定した試料の光学ギャップは、光透過測定から 1.2eV (Ts:500 °C)、1.4eV(Ts:300 °C)、1.8eV(200°C)と見積もられている。すべての試料において、フェルミレベル上に金属的な状態が観測された。また、成長温度の低下に伴い、価電子帯は全体的に高束縛エネルギー側へとシフトし、金属的な状態は系統的に増加している様子が見て取れる。このことは、伝導電子の増大に伴いフェルミレベルが移動しているとして理解できる。光学ギャップが、価電子帯からフェルミレベルへの遷移と考えるとこの振る舞いは光学ギャップの変化と定性的によく一致している。また、O 1s 内殻スペクトルとの比較から、これらの変化は膜中の酸素濃度に関連していることが予想される。今後、高品質試料との比較から、InN におけ

る膜中の酸素と光学ギャップとの関連性を明らかにしたい。

参考文献

- 1) T. Dielt, H. Onno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- 2) K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485 (2001).
- 3) S.J. Pearton *et al.*, *J. Appl. Phys.* **93**, 1 (2003).
- 4) K. Kobayashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1005 (2003).
- 5) Y. Takata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4310 (2004).
- 6) K. Kobayashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1029 (2004).
- 7) J. J. Kim *et al.*, *Phys. Stat. Sol. c* **0**, 2869 (2003).

論文発表状況

J. J. Kim, H. Makino, K. Kobayashi, Y. Takata, T. Yamamoto, T. Hanada, M. W. Cho, E. Ikenaga, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Shin, and T. Yao, “Hybridization of Cr 3d-N 2p-Ga 4s in the wide band gap diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ”, Submitted to *Phys. Rev. B*.