

MnSb グラニューラー薄膜の作製と磁気光学特性

Formation of MnSb Granular Films and Their Magneto-optical Properties

水口将輝***・秋永広幸*・小野寛太**・尾嶋正治**

*アトムテクノロジー研究体-産業技術融合領域研究所、茨城県つくば市東 1-1-4 (〒305-8562)

**東京大学大学院工学系研究科、東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113-8656)

M. Mizuguchi, * ** H. Akinaga, * K. Ono, ** and M. Oshima **

*Joint Research Center for Atom Technology, National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (JRCAT-NAIR),
1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562

**Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(1999年10月28日受理、2000年1月25日採録)

MnSb ultra-thin films with nominal thicknesses of 0.35, 0.70, 1.05, and 1.40 nm were grown on sulfur-passivated GaAs (001) substrates by molecular beam epitaxy. Atomic force microscopy analyses showed that MnSb formed nanosized dots on the substrate, and that coalescence of the clusters occurred at nominal thicknesses between 0.70 and 1.05 nm. The intensity of the polar magnetic circular dichroism of MnSb clusters and the saturation magnetization suddenly increased when the nominal thickness reached the critical value of 1.05 nm. The coalescence of the dots can be correlated with the sharp increase in the MCD intensity.

Key words: granular film, molecular beam epitaxy, sulfur passivation, magnetic circular dichroism, atomic force microscopy, MnSb

1. はじめに

電子の電荷という自由度を持つ半導体に対し、スピンの自由度に着目した様々な磁性体の新規デバイスが提案されている。これらの半導体、磁性体を利用した技術体系はこれまで、ほとんど独立に構築されてきた。近年、これらの二つの自由度を組み合わせた磁性体半導体のハイブリッド構造を持つ材料の研究が注目を浴びている。GaMnAsなどに代表される希薄磁性半導体は、キャリア誘起磁性などの興味深い現象が観測される材料の良い例である^{1,2)}。しかしながら、スピンそのものを自由に制御するためには、半導体上に磁性体を直接、作り込むことが肝要となる。その際、磁性体をナノスケールサイズにまで微細化することで、メソスコピックサイズに起因する新しい物性が現れることが期待される。これは、磁気薄膜の分野で従来の多層膜の系に加えてグラニューラー膜や磁気ドットといった系の磁気物性に関する研究が盛んになりつつあることによっても示されていると言える^{3,4)}。

我々は、こうした背景をふまえ、特に III-V 族半導体基板上に Mn 系強磁性化合物を成長させ、その様々な物性評価を行う研究を行ってきた⁵⁾。今回、硫黄終端した GaAs (001) 基板上にナノサイズの MnSb ドットがエピタキシャル成長したグラニューラー薄膜の作製に成功し、表面形状の観察や磁気特性を調べることにより、MnSb の膜厚に依存した様々な物性の変化が明らかにされた

ので、報告する。

2. 実験方法

基板は GaAs (001) 半絶縁性基板を用いた。これを適度な大きさに切り出し、前処理として硫黄終端処理を行った。具体的には基板を過酸化アンモニウム溶液 ($\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ に室温で一時間浸した。その後、純水で洗浄し、窒素ブロワーで乾燥して Mo ブロック上に融解した In を用いて固定した。グラニューラー膜の成長はすべて分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて行った。成長中の真空度は 10^{-9} Torr 以下の真空度に保たれた。まず、基板および Mo ブロックの degas を 400°C で 10 分間、ロードロックチャンバ内で行った。その後、基板を成長チャンバに搬送し、サンプルのアニーリングを 500°C で 10 分間行い、表面を清浄化した。MnSb 膜の成長温度は 250°C と 100°C の二通りで行い、Mn セルと Sb セルのシャッターを同時に開けることで成長を開始した。成長レートは 0.17 Å/sec であり、MnSb の平均膜厚が 0.35, 0.70, 1.05, 1.40 nm のウェッジ試料をリニアシャッターを用いることにより作製した。以降、本報告中では平均膜厚換算した厚みを「膜厚」と称する。アニールおよび成膜中は反射高速電子線観察 (RHEED) パターンから、表面の結晶性および平坦性を観察した。

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面形状の観察を行った。観察は、大気中でタッピングモードを使用して行い、得られる像からドットの密度やサイズを見積もった。

磁気円二色性 (MCD) 測定には、Sb 層 (10 nm) でキャップしたサンプルを用いた。これは MnSb 薄膜の酸化は室温付近ではほとんど無視できるほど少ないと考えられるが、念のために表面保護の目的と併せてキャップしたものを用いた。Sb 層は 50°C で低温成長した。MCD 測定としては可視光波長領域 (250~750nm) で、反射型の極磁気配置にて行った。最大印加磁界は 18.8kOe であり、測定は全て室温、大気中で行った。

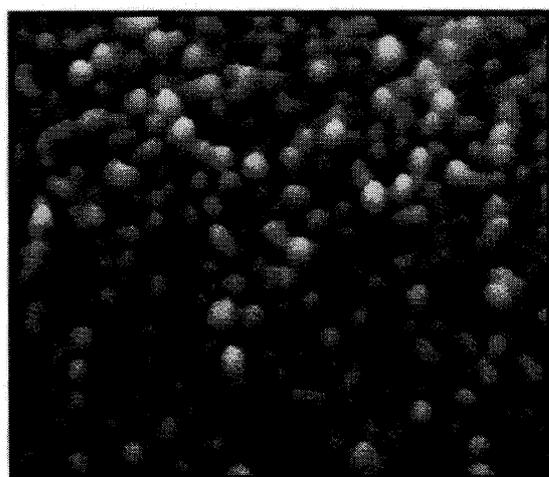
MnSb 膜の飽和磁化、保持力などの磁気特性の測定は超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いて室温で 20kOe までの磁界を印加して行った。

3. 実験結果および考察

アニーリング後、基板表面からの RHEED パターンは極

めて鮮明なストリークパターンを示し、硫黄終端によって平坦な表面が得られたことが分かった。MnSb を 250°C で成長した場合、成長開始から数十秒で RHEED パターンはスポッティパターンに変化し、ドットが形成されたことが示唆された。一方、100°C 成長の場合は成長開始直後から徐々にハローな RHEED パターンになり始め、最終的にはストリークパターンは消失した。これは、低温 (100°C) 成長では MnSb が良好にエピタキシャル成長しなかったことを意味する。

250°C で膜厚 0.70 nm 成長した MnSb グラニューラー薄膜の AFM 像を Fig.1 に示す。平均サイズが比較的そろった MnSb ドットが均一に分散されているのが分かる。これは、我々が予想していたように、GaAs (001) 面を硫黄原子で終端化することにより、その表面エネルギーが著しく低下し⁶⁾、その上に堆積する MnSb がドット形状になったと考えられる。こうして得られた何種類かのサンプルについて AFM 観察を行い、それぞれの膜厚についてドットの密度 (単位面積あたりのドットの数) およびドットのサイズ (粒子の直径) の平均値を算出した。まず、ドット密度については、ほぼ $10^{10} \sim 10^{11}/\text{cm}^2$ 程度の値が得られ、かなり高密度のドットが成長していることが分かった。また、膜厚の増加に伴って、0.35~0.70 nm では明らかな密度の増加が認められるが、0.70~1.40 nm 間では一定値に飽和している様子が見られた。一方、ドットのサイズについては、この膜厚の範囲では大きな変化は見受けられず、ほぼ一定値 (約 22 nm) のままであった。100°C で成長したドットについても同様に AFM 像より膜厚に依存したドット形状の挙動を観察した結果、密度についてはほぼ一定値を保ち、サイズについては膜厚増加に伴い緩やかに増加していく傾向が見られ、250°C での成長の場合と全く異なる結果が得られた。



100 nm

Fig. 1 Atomic force microscopy (AFM) image of MnSb granular film with a nominal thickness of 0.70 nm grown at 250°C. The average density (number of dots) and the average size (diameter) are $9.3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ and 22 nm, respectively.

これらの二つのパラメータの挙動の違いについては成長温度に依存したドットの成長モードの相違に起因するものと考えられる。高温 (250°C) 成長の場合では、成長原子の表面拡散長が長いこと、成長の過程でドットの存在しない場所に次々に新しいドットが発生するため、各のドットサイズはあまり変化しないが密度だけが增加していくと予想される。一方、低温 (100°C) 成長の場合には先に述べた拡散長が小さいために、成長の初期に発生したドットを拡大していく成長様式になるため、密度は変化しないがサイズのみが増加していくという結果になる。また、250°C 成長において、ある膜厚で密度の飽和が起こる現象はドット間の接触を考慮に入れることで説明される。すなわち、膜厚 0.70~1.05 nm 間でドット間の接触が開始されるためそれ以降の膜厚では新たに核発生が起こらず、ドット同士が合体し始めると推測される。本報告には 0.70 nm のサンプルの AFM 像のみが示されているが、1.05 nm および 1.40 nm のサンプルについても AFM 観察を行った結果、明らかにドット間の接触が起こっていることが確認されている⁷⁾。

MnSb グラニューラー薄膜の MCD 測定は 250°C で成長した四つの膜厚のサンプルについて行われた。得られた各膜厚のスペクトルを Fig.2 に示す。ここで、MCD θ は以下のように定義される。 R_+ 、 R_- は、左右円偏光に対する反射率を表す。

$$\theta = \frac{180}{\pi} \left(\frac{R_+ - R_-}{R_+ + R_-} \right) \quad (1)$$

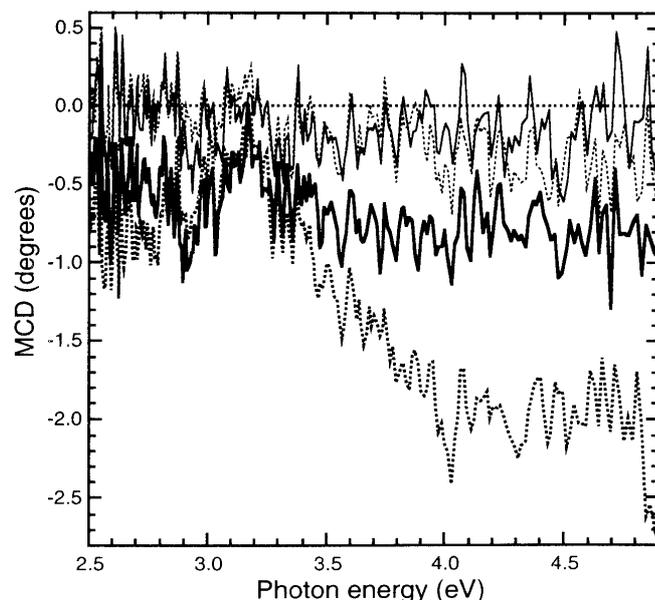


Fig. 2 MCD spectra of MnSb granular films with various nominal thicknesses. The spectra of 0.35, 0.70, 1.05, and 1.40 nm are represented by thin solid, thin dotted, thick solid, and thick dotted lines, respectively. Measurements were performed at RT. Sudden enlargement of a spectrum is observed when the thickness exceeds 0.70 nm.

これらのスペクトルは生データより GaAs 基板からの磁気光学効果の寄与を差し引いたものである。MCD 強度の大きさには先程述べた臨界膜厚 (0.70~1.05 nm 間に存在) の前後で大きな変化が見られた。0.35 nm および 0.70 nm のサンプルについては全ての入射光エネルギー領域で MCD シグナルは -0.6×10^3 度 \sim 0 度と非常に小さいものであるのに対し、1.05 nm、1.40 nm では 3.2eV 以上のエネルギー領域で急激にその強度が増加しているのが分かる。

また、得られた MCD スペクトルにスムージング処理を行い、バルクの MnSb 膜のスペクトルとの比較を行ったところ、スペクトル形状に明確な成長方位依存性が見られた。Fig.3 は膜厚 1.40 nm の MnSb グラニューラー薄膜の MCD スペクトルと、GaAs (001) 上に成長した MnSb (1-101) 薄膜 (5 nm)、GaAs (111) 上に成長した MnSb (0001) 薄膜 (5 nm) の二種類のバルクのスペクトルと比較したものである。成長方位の異なる二つの MnSb 薄膜のスペクトルには、共に 4.0eV および 4.6eV 付近にディップ構造が見られる。しかしながら、MnSb (1-101) 薄膜ではこの二つのディップ構造の強度がほぼ同程度であるのに対し、MnSb (0001) 薄膜では 4.0eV のディップの方が強度が強いことが特徴的である⁹⁾。これらの成長方位依存性を今回作製した MnSb グラニューラー膜に適用してみると、二つのディップ構造強度がほぼ等しい値であることから、MnSb ドットの成長方位は MnSb (1-101) であることが推測される。こ

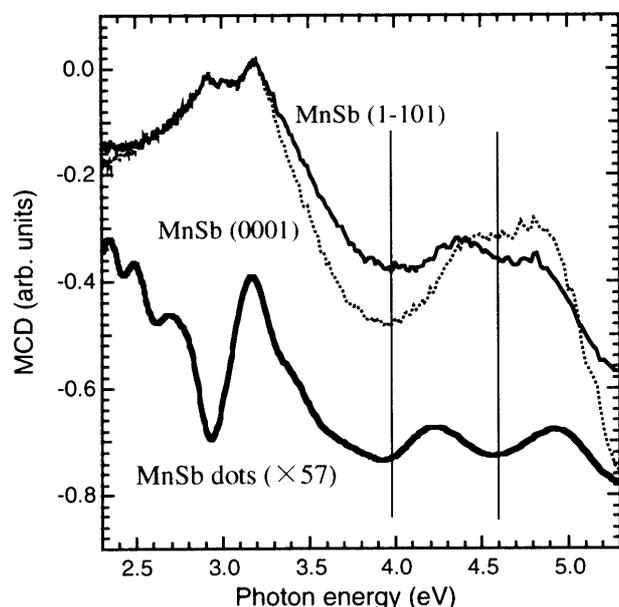


Fig. 3 The MCD spectrum of the MnSb granular film (1.05 nm) is shown at the bottom of the graph. The magneto-optical signal of the GaAs substrate is subtracted from the MCD spectrum. For comparison, MCD spectra of (1-101) and (0001) MnSb thin films (thickness = 5 nm) are shown by solid and dotted lines, respectively. Measurements of dots and thin films were performed at room temperature (RT). Two dip structures observed at around 4.0 and 4.5 eV are indicated by vertical lines.

れは、用いた基板が GaAs (001) であることから、硫黄終端していない GaAs 基板上に MnSb を成長させたときとその成長方位に変化がないことを示している。また、本報告には示されていないが、MnSb グラニューラー薄膜の断面方向の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を観察したところ、各々のドットはエピタキシャル成長しており、その成長方位も MnSb (1-101) であることが分かった⁹⁾。これは上に述べた MCD スペクトル形状からの類推結果と一致する。

Fig.4 に 250°C で成長した膜厚 0.35、0.70、1.05 nm の三種類の MnSb グラニューラー薄膜の磁化特性を SQUID により測定した結果を示す。これらのヒステリシスから分かるように、どの膜厚においても、保持力、残留磁化ともに小さく、磁気的にかなりソフトであった。また、飽和磁場は膜厚に依らず、5000Oe 程度であった。飽和磁化にも MCD 強度と同様に臨界膜厚以上で急激な増加が認められた。その急増の挙動は、ほぼ MCD 強度の場合と同程度であることが分かった。

これらの MCD 強度および飽和磁化の急激な増加にはドット間の接触が何らかの形で関係していると考えるのが自然である。Cu 基板上に成長した Fe 薄膜において、Fe 膜が薄い領域で Fe の island の接触によって磁気的秩序が促され、磁気光学カー効果の強度に増大が起こることが報告されており¹⁰⁾、我々の MnSb ドットの系でも同様な何らかの磁気的秩序が起こっている可能性も考えられる。また、このような臨界膜厚以下での磁気消滅は、いわゆる dead layer で説明されることがある。しかしながら、この MnSb グラニューラー薄膜においては、臨界膜厚の前後でドットの高さ

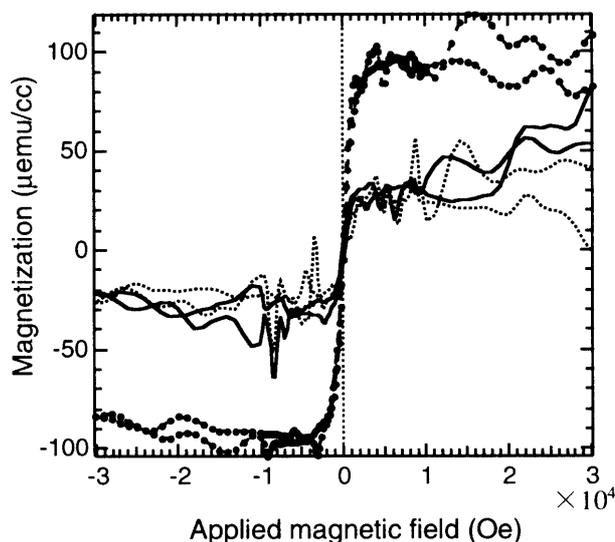


Fig. 4 Magnetization hysteresis curves of MnSb granular films with various nominal thicknesses. The spectra of 0.35, 0.70, and 1.05 nm are shown in thin dotted, thin solid, and thick dotted lines, respectively. Measurements were performed at RT. Sudden enlargement of the spectrum is observed when the thickness reaches 1.05 nm.

にはあまり変化が見られず、磁氣的に dead な層の割合が変化しているとは考えにくい。このことは、断面 TEM による観察の結果から、MnSb ドットと GaAs 界面は硫黄の一原子層を挟んで極めて急峻であり、界面付近での拡散がほとんど無いことが確認されたことから裏付けされる。この臨界膜厚後の磁氣的エンハンスメントの原因の解明を目指して、現在研究を進行中である。

4. まとめ

硫黄終端化した GaAs (001) 基板上に高密度な MnSb ドットを成長することに成功した。このグラニュー膜について、室温、大気中で AFM 観察を行ったところ、250°C および 100°C の二つの成長温度で異なる成長様式が確認された。また、250°C で成長した膜について、室温で MCD 測定および磁化測定を行ったところ、膜厚 0.70~1.05 nm でどちらも急激なシグナルの増加が見られた。これらの急増に、この膜厚間で始まるドット間の接触が寄与していると考えられる。

謝 辞 本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のサポートの下で行われた。

文 献

- 1) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 363 (1996).
- 2) S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4617 (1997).
- 3) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.*, **82**, 5646 (1997).
- 4) M. Hanson, C. Johansson, B. Nilsson, P. Isberg, and R. Wäppling: *J. Appl. Phys.*, **85**, 2793 (1999).
- 5) S. Miyanishi, H. Akinaga, and K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2890 (1996).
- 6) M. Oshima, Y. Watanabe, M. Sugiyama and S. Heun: *J. Electron Spectr. Rel. Phenomen.*, **80**, 129 (1996).
- 7) M. Mizuguchi, H. Akinaga, K. Ono, and M. Oshima: *J. Cryst. Growth.*, to be published.
- 8) H. Akinaga, Y. Suzuki, K. Tanaka, K. Ando, and T. Katayama: *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 141 (1995).
- 9) H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono, and M. Oshima: submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- 10) E. Mentz, A. Bauer, T. Günther, and G. Kaindl: *Phys. Rev. B*, **60**, 7379 (1999).