

光で誘起する磁性

大岩 顕*・腰原 伸也**・宗片比呂夫***

近年の分子線エピタキシー (MBE) 法をはじめとする薄膜結晶成長技術の発展は, (Al, Ga) As/GaAs ヘテロ構造や超格子など高品質な半導体超構造をもたらすとともに, 工学のみならず物理の世界にも多大な恩恵を与えてきた。こうした中, 1989 年に IBM ワトソン研究所 (当時) の宗片らは MBE により III-V 族半導体 InAs に磁性体 Mn を混晶レベル (<20%) まで添加することに成功した¹⁾。この III-V 族希薄磁性半導体は, キャリヤー誘起磁性の発現など, キャリヤースピンと局在スピンの間の相互作用の重要性から, 半導体と磁性体を結びつける新しい融合系半導体として最近注目を集めるようになってきた。

ところで磁性半導体といえば, II-VI 族化合物半導体に Mn や Fe などの磁性元素を多量に添加した混晶半導体がこれまで深く研究され, 光照射により磁気的性質や磁気伝導特性, さらに磁気光学特性が敏感に変化することが明らかにされてきた。例えば $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ では, 光照射によって磁気ポーラロンが形成し, 磁化が増加することが, マイクロ SQUID とピコ秒レーザーとを組み合わせた検出法により観測されている²⁾。さらに磁化の増加と同時にファラデー回転角が変化することも報告されている³⁻⁵⁾。光生成磁気ポーラロンによる磁化の増加は $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ ⁶⁾ や $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ⁷⁾ でも見つかっている。一方, 本稿で取り上げる III-V 族希薄磁性半導体の強磁性は種々の実験から「キャリヤー誘起磁性」であることが強く示唆されているが, それが本当であるならば, 光照射によりキャリ

ヤー (電子, 正孔) を結晶中に生成し, 局在スピン間の磁気的特性を変化させることが期待される。すなわち光照射による磁性制御という点で画期的である。本稿は, III-V 族希薄磁性半導体 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{GaSb}$ ヘテロ構造に赤外光照射した結果, 世界に先駆けて観測に成功した光キャリヤー誘起磁性について紹介する^{8,9)}。

他の物質系に目を転じてみると, 有機結晶であるシアノ鉄やコバルト錯体において光照射でフェリ磁性相転移温度が変化すること¹⁰⁾, またペロブスカイト型 Mn 系酸化物において, 絶縁体相から強磁性金属相への相転移が光照射で発現すること, などが報告されている¹¹⁾。このように半導体を含む多様な物質における数々の活発な研究報告は, 光照射による磁気的性質の解明や制御に対する関心の高さを示すと同時に, 新しい応用への研究展開を感じさせるものである。

1. III-V 族希薄磁性半導体とキャリヤー誘起磁性

III-V 族希薄磁性半導体とは, Mn 等の磁性元素が母体の III-V 族化合物半導体中に多量かつ均一に取り込まれた新しいクラスの半導体である。作製は主に分子線エピタキシーにより行われ, InAs に Mn を多量 ($\leq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度) に添加した $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ が最初の例である。成長時の基板温度を低く (160~300°C 程度) して第 2 相の析出を抑えるという手法が試料作製に成功した要因である¹⁾。最近では GaAs に Mn を添加した $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ¹²⁾, あるいは Fe を添加した $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ¹³⁾ が作製されるようになってきている。

これらの III-V 族希薄磁性半導体の伝導と磁性についての詳細は他の解説を参照していただくことにして¹⁴⁻¹⁶⁾, ここでは筆者らの研究で重要なキーワードとなっている「キャリヤー誘起磁性」の研究経緯について簡単に紹介する。ま

*神奈川科学技術アカデミー (〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1)

E-mail: oiwa@net.ksp.or.jp

**東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻 (〒152-8551 東京都大田区大岡山 2-12-1)

***東京工業大学工学部附属画像情報工学研究施設 (〒226-8503 横浜市緑区長津田 4259)

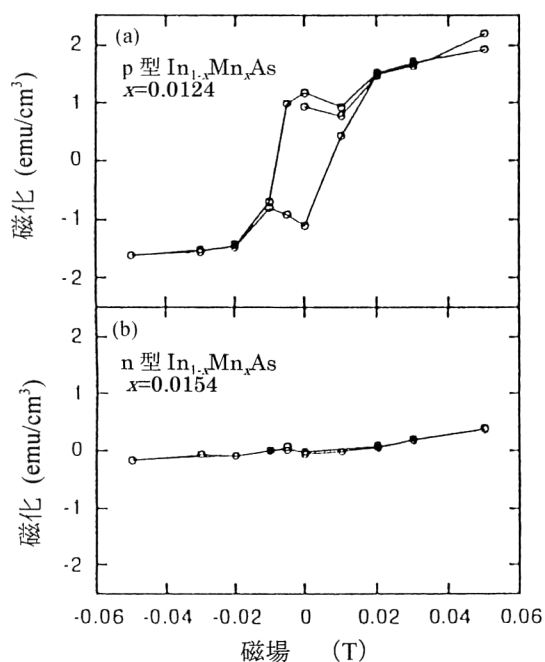


図1 (a) p型 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x=0.0124$) と (b) n型 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x=0.0154$) 試料の磁化曲線¹⁴⁾.

ず最近の10余年でさきがけとなった研究例として、正孔をドーピングした希薄磁性半導体のp型 $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ で強磁性が観測された実験が挙げられる。この実験では、正孔濃度が約 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 近傍で試料が常磁性から強磁性に転移することが明らかとなった¹⁷⁾。このことがその後のIII-V族希薄磁性半導体研究の下地を形成することになり、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 実現から3年後、1992年にp型 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ においてキャリア誘起磁性を示唆する実験結果が報告されることとなった(図1)^{18,19)}。図1(a)ではp型 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の磁化曲線が強磁性的な振る舞いとなっていることが示されている。一方でドナー不純物Snをドーピングして2価のMnイオンから供給される正孔を補償したn型の試料は図1(b)に示すようにヒステリシスが消失し常磁性となっていることがわかる。その後 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Sb}$ ヘテロ構造において、Mnアクセプターが比較的活性で正孔濃度の高い良質な $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜が得られるようになったことに対応してキュリー温度が30~40 K程度の強磁性が観測されるようになった。ここで図2にMnおよびキャリア濃度が異なるさまざまなヘテロ構造試料の低温での磁性を整理して示すが、Mn組成 $x \sim 0.06$ では正孔濃度 $p \sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下で常磁性、それ以上では強磁性となることがわかる⁹⁾。ところで、最近GaAsにMnを添加した $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ でキャリア誘起磁性と考えられる発現機構によりキュリー温度が100 Kを超える試料が得られている²⁰⁾。また、ごく最近では、従

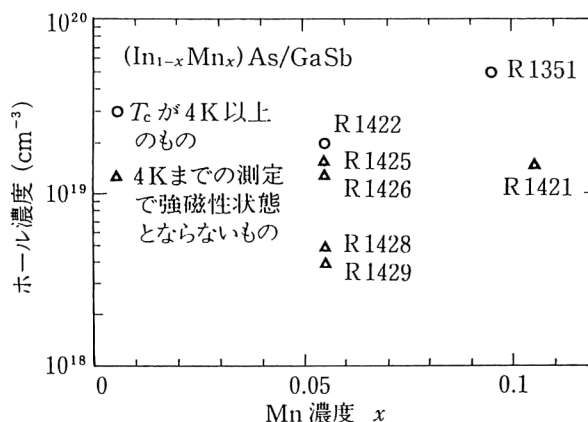


図2 Mn組成 x ならびにホール濃度と強磁性発現との関連を整理した相図。○は強磁性状態への転移温度が4 K以上のもの。△は4 Kまでに強磁性状態への転移が見られなかったものである。なおR14xxなどの記号は試料の番号である。またホール濃度は、室温において、1 T以下の比較的弱い磁場を用いて評価された値である⁹⁾。

来キャリア制御が難しいとされていたII-VI族希薄磁性半導体でも、 $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Te}/(\text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{Te}:\text{N}$ 変調ドーピング量子井戸構造においてヘテロ界面に生ずる2次元正孔がMnイオン間に強磁性結合を誘起させることを示す実験が報告されている²¹⁾。これらの興味深い実験結果は、希薄磁性半導体において、Mnイオン間のスピン交換相互作用の符号がキャリアの種類と濃度に深く関係していることを強く示唆している。さて、最も本質的な強磁性発現のメカニズムについてであるが、RKKY相互作用²²⁾と二重交換相互作用²³⁾の2つの立場からの議論が進行中であり、今のところ確定的な結論は得られていない。筆者らが行っている光キャリア誘起磁性に関する研究が、この議論の進展にも大きく寄与するものと考えている。

2. 試料と測定

次に、光キャリア誘起磁性の実験で用いた試料と測定について説明する。試料の構造は図3に示すように、GaAs(100)基板上にGaSbを500 nm成長した後、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ が12 nm積層された多層構造である。含まれるMn組成 x は $6 \pm 2\%$ である。実験ではキャリア(正孔)濃度が強磁性秩序発現を起こす値よりも低い試料を選んだ。具体的には、図2中でキャリア濃度が最も低いR1429を選択した。この場合、正孔濃度の制御は $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 成長時の基板温度によって行っている。すなわち、基板温度の高低(167~210°C)により欠陥性ドナー濃度を変え、結果としてMnより供給される正孔濃度を変化させることに成功している。ところで、同一ウェハ内であっても試料チップ(3 mm角)を切り出す位置によりキャ

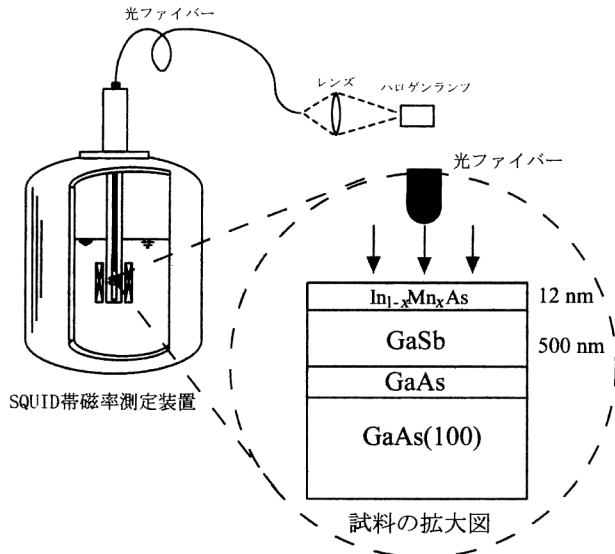


図3 光磁化測定の実験配置と III-V 族希薄磁性半導体 $\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}/\text{GaSb}$ の構造の模式図. 光照射は光ファイバーを使い, $\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 側から行った.

リヤー濃度が異なっており, 得られる結果もチップによりばらつきがある. 本稿ではそのうち代表的な2例を紹介する.

この p 型 $\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}/\text{GaSb}$ の光磁化と電気伝導の測定は, 市販の SQUID 帯磁率測定装置と 15 T 超伝導磁石を備えた伝導測定装置に, 光ファイバーやライトパイプを使って照射光を導入して行った. 照射光はハロゲンランプの白色光から, $0.8\ \mu\text{m}$ (1.55 eV) と $1.4\ \mu\text{m}$ (0.88 eV) の間の光をフィルターによって選択し, 試料表面に垂直に照射している. ちなみに表面での照射光強度は $5 \times 10^{14}\ \text{photons cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ と見積もられる. 低温では光照射による試料の温度上昇が問題となることが多い. しかし後述するように, p 型 $\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}/\text{GaSb}$ では永続的光伝導特性を利用して長時間にわたってキャリアを蓄積することが可能である. 本研究では 20~30 分照射を行ったのち, 暗状態で 20 分程度待ってから測定を開始する, という手順によりキャリアの蓄積を行うとともに, 光照射による温度上昇の影響を避けている. 照射光強度と照射時間によりキャリア蓄積量は制御可能である.

3. III-V 族希薄磁性半導体の光キャリア誘起磁性

まず図4に試料1の光照射前後の磁化 (0.02 T の磁場下での測定) の温度依存性を示す. ○で示すように, 光照射前においては磁化が温度の低下に対して反比例的に増加していくことから, 少なくとも 3 K 付近までは常磁性であることがわかる. 前述の手順で 5 K において光照射を 20 分間行った後は磁化の増加が明らかに認められる. そ

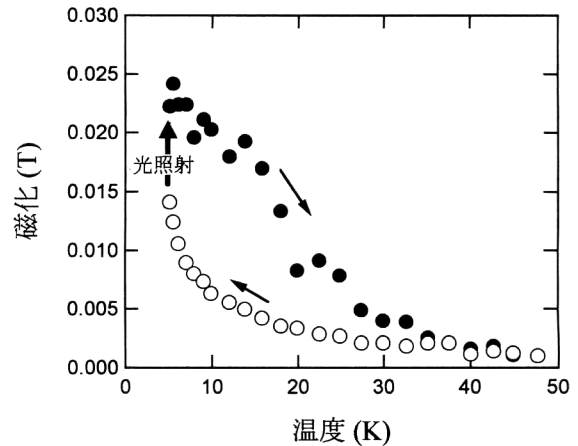


図4 光照射前後における磁化の温度依存性. 測定は 0.02 T の磁場のもとで行った⁸⁾. ○と●はそれぞれ光照射前後におけるデータを表す.

の後, 暗状態において試料温度を上昇させるにつれて, 磁化が徐々に減少し, 35 K 以上では光照射前の状態 (○) にほぼ戻ることがわかる. この一連の温度変化と光照射過程は何回も繰り返すことが可能である. このことは得られた結果が光照射による試料の変性によるものではないことを示している.

図5(a)と(b)に2つの試料において観測された光磁化ヒステリシス曲線を示す. どちらの図でも○と●が光照射前と後の測定データである. まず試料1について述べる. 光照射前の磁化曲線(図5(a))は, 試料が常磁性の状態にあるということを反映して, 印加磁場に対しほぼ直線的に変化する. 対照的に, 光照射後ではわずかな残留磁化とヒステリシスを伴った非線形性が顕著となることが認められる. 一方, 暗状態でのキャリア濃度が比較的高いと思われる試料2では(図5(b)), 暗状態での磁化曲線がより強磁性に近いことを覗かせ, 光照射後は矩形に近いヒステリシスが出現している. このように同じウェハーから切り出した試料でも, もともとのキャリア濃度や Mn 組成の微妙な変化により光照射に対して異なる挙動を示す. ところで光照射前は試料が常磁性状態であったことから考えて, ヒステリシスの出現は磁壁の変化によるものではないと結論される. また, 図5(b)で認められる光磁化曲線の飽和磁化の大きさ $6 \times 10^{-2}\ \text{T}$ は, 試料中の Mn イオンが Mn^{2+} ($S=5/2$) であると仮定した場合の飽和磁化の値 ($6 \pm 2 \times 10^{-2}\ \text{T}$) とほぼ同じである. したがって光照射前後における Mn イオンの価数の変化はないと考えられる.

光照射により正孔濃度が本当に増加したかどうかということは, ホール抵抗の高磁場測定 (~15 T) から確かめ

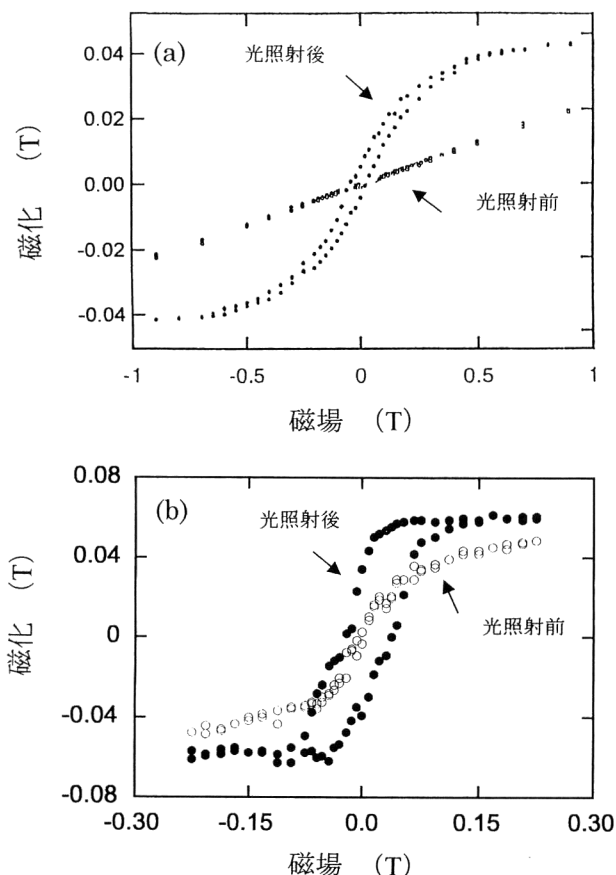


図5 2つの異なる試料 (a) 試料1, (b) 試料2) に対する照射前 (○) と照射後 (●) の5 Kにおける磁化曲線^{8,9)}.

ることができるが、その結果をみると、照射前後でキャリア濃度が約4%増加しているようである。試料の伝導度も約6%ほど増加していることも確認された。そして、前述したように照射中止後も試料の伝導度は高い状態のまま保たれ、いわゆる永続的光伝導が起こる。この状態は試料を35 K以上に昇温すると消失することから、光磁化(図4)の温度依存性とも定性的に一致する結果を得ている。以上より、ここで述べたキャリア誘起磁性が、キャリア(正孔)濃度の増加によりもたらされた現象であることが明瞭に示されたと考える。すなわち本実験は希薄磁性半導体にキャリア誘起磁性が確かに存在することを疑いの余地なく示している。

4. 永続的光伝導について

照射により 10^{19} cm^{-3} 台の高濃度のキャリアを磁性半導体に生じさせることが可能となった原因は何なのか。その鍵はこのヘテロ構造試料で観測される永続的光伝導、すなわち光キャリアの蓄積現象にある。図6に77 Kにおける光伝導スペクトルを示す。得られたデータは、図6

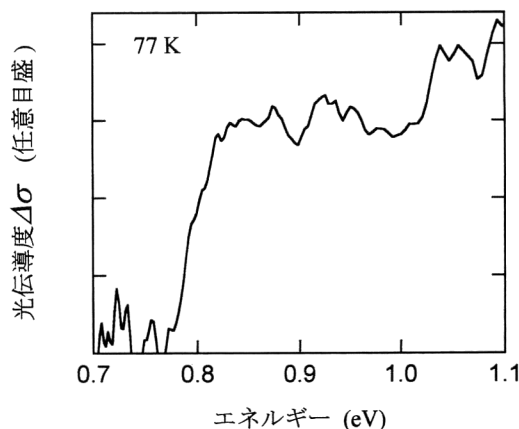


図6 伝導度の励起光エネルギー依存性。Δσは照射後の伝導率から暗状態の伝導率を差し引いた値である⁸⁾。

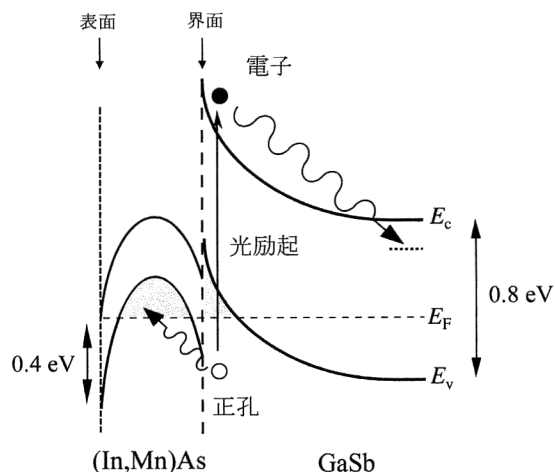


図7 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ と GaSb のヘテロ界面におけるバンド構造の模式図。 E_c , E_v は伝導帯下端、価電子帯上端を、 E_F はフェルミ準位を表す。内部電界によって $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜および基板 GaSb との境界付近に正孔濃度が高い領域が出現する(図中の灰色領域)。

に示すように、光伝導が0.8 eVの光エネルギーを境に、それ以上のエネルギー領域で急激に立ち上がっていることがわかる。立ち上がりのエネルギー値は下地層の GaSb のバンドギャップに一致している。すなわち、試料に照射した光の大部分は12 nmと薄い $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 層を通過し、その下の GaSb 層で吸収され、電子・正孔が発生したことになる。ところで、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 層のバンドギャップは InAs (77 Kで0.35 eV) よりわずかに小さいことを付記しておく。

これに続く過程として、光生成電子・正孔のヘテロ構造内での移動が起こる。この点を図7に示すバンド端プロフィールにより説明する。まず、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{GaSb}$ ヘテロ界面でのバンドラインナップが InAs/GaSb と同様、 InAs 伝導帯下端が GaSb 価電子帯上端の下方に位置する特殊な

状況となっているという仮定をご了解いただく。次に $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 表面でのフェルミ準位 (E_F) が InAs と同様に伝導帯内部にピン止めされ、逆に GaSb 層深部ではバンドギャップ内の価電子帯寄りに位置していると仮定する。このような前提で達成される平衡状態では、図に示すようにきわめて複雑なバンドの曲がり、すなわち内部電場が生ずると思われる。ここで重要なことは GaSb 内もしくは界面近傍で生成される電子・正孔のうち、正孔は $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ へ選択的に移動する結果 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 側に正孔が蓄積され得ることである。一方で、電子は GaSb 内部に移動し、深い準位にトラップされることになる。

常磁性状態にある III-V 族希薄磁性半導体 $\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}/\text{GaSb}$ ヘテロ構造において、光照射により強磁性秩序が発現することを、磁化と電気伝導の測定により実験的に初めて観測した。光生成した正孔が磁性半導体である $\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 層に多量に蓄積され、そのことによって Mn-正孔-Mn 間に強磁性的スピン交換相互作用を誘起したためであると論じた。本実験は、キャリアー誘起磁性の存在を最もきれいな形で呈示した例であると考えられる。III-V 族希薄磁性半導体は、加工やドーピング等、III-V 族半導体に関する膨大な技術的知見が利用可能という利点をもっている。また、バンドギャップは赤外-可視-紫外部と広いエネルギー範囲を網羅することが可能であるため、光と磁性との複合的な新しい物性をデザインし、追究する上でも重要な物質系であると考えられる。今後、このような新しい超構造の登場により、新しい半導体と磁性体の基礎研究、ならびに磁気光学等の応用研究が大いに進展することが期待される。

本研究を遂行するにあたり、多大なご指導とご援助をいただいた東京大学物性研究所の平澤正勝氏（現、広島大）、勝本信吾助教授、家泰弘教授、浦野千春氏、高木英典助教授（現、東京大学工学部教授）、東京工業大学 橋均憲氏に感謝いたします。本研究成果の一部は、日産科学技術振興財団、文部省科研費、科学技術振興事業団「さきがけ研究 21」ならびに NEDO 国際共同研究事業の援助により得られたものである。

文 献

- H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki: "Diluted magnetic III-V semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 1849-1852.
- D. D. Awschalom, J. Warnock, J. M. Hong, L. L. Chay, M. B. Ketchen and W. J. Gallagher: "Magnetic manifestations of carrier confinement in quantum wells," *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 199-202.
- K. Kubota: "Two-photon spectroscopy in Faraday configuration I," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29** (1970) 986-997.
- D. D. Awschalom, J.-M. Halbout, S. von Molnar, T. Siegrist and F. Holtzberg: "Dynamic spin organization in diluted magnetic systems," *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1128-1131.
- J. Frey, R. Frey and C. Flytzanis: "Magnetic-field and temperature dependence of the photoinduced Faraday effect in diluted magnetic semiconductors," *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 4056-4064.
- T. Wojtowicz, S. Kolesnik, I. Miotkowski and J. K. Furdyna: "Magnetization of bound magnetic polarons: direct determination via photomemory effect," *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 2317-2320.
- H. Krenn, W. Zawadzki and G. Bauer: "Optically induced magnetization in a diluted magnetic semiconductor: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$," *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1510-1513.
- S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, T. Urano, H. Takagi and H. Munekata: "Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In, Mn)As/GaSb," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4617-4620.
- H. Munekata, T. Abe, S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, T. Urano and H. Takagi: "Light-induced ferromagnetism in III-V-based diluted magnetic semiconductor heterostructures," *J. Appl. Phys.*, **86** (1997) 4862-4864.
- O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto: "Photoinduced magnetization of a cobalt-iron cyanide," *Science*, **272** (1996) 704-705.
- K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka and Y. Tokura: "Photoinduced insulator-to-metal transition in a perovskite manganite," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4257-4260.
- H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye: "(Ga, Mn) As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 363-365.
- H. Munekata and S. Koshihara: "Carrier-induced magnetism: How and what we pursue with III-V-based magnetic semiconductor heterostructures," *Superlattices Microstruct.*, **25** (1999) 251-258.
- H. Ohno: "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic," *Science*, **281** (1998) 951-956.
- 勝本信吾, 大岩 顕: "III-V 族希薄磁性半導体の電気伝導", *日本物理学会誌*, **53** (1998) 491-498.
- 宗片比呂夫: "III-V 族希薄磁性半導体", *電気学会論文誌 A*, **115** (1997) 317-323.
- T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel and P. A. Wolff: "Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe ," *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 777-779.
- H. Munekata, T. Penney and L. L. Chang: "Diluted magnetic III-V semiconductor structures," *Surf. Sci.*, **267** (1992) 342-348.
- H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 2664-2667.
- H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, Y. Sugawara, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye: "Ferromagnetic order in (Ga, Mn) As/GaAs heterostructures," *International Conference on Physics of Semiconductors* (World Scientific 1996) pp. 405-408.

- 21) A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl and Y. Merle d'Aubigne: "Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells," Phys. Rev. Lett., **79** (1997) 511-514.
- 22) F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen and Y. Sugawara: "Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn) As," Phys. Rev. B, **57** (1998) R2037-R2040.
- 23) H. Akai: "Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn)As," Phys. Rev. Lett., **81** (1998) 3002-3005.

(1999年5月25日受理)