OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	希薄窒化物および希薄磁性化合物半導体の結晶成長と物性評価
Author(s)	東, 晃太朗
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27584
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

工学 16446

博士学位論文

希薄窒化物および希薄磁性化合物半導体の結晶成長と物性評価

東　晃太朗

2013年1月

大阪大学大学院工学研究科

博士学位論文

希薄窒化物および希薄磁性化合物半導体の結晶成長と物性評価

東 晃太朗

2013年1月

大阪大学大学院工学研究科

要旨

本論文では，デバイス応用への期待の高い二つの化合物半導体材料，希薄窒化物半導体GaInNAsおよび希薄磁性半導体GaGdNの結晶成長，物性評価について論じている．

希薄窒化物半導体GaInNAsでは，アニールによる発光波長の短波長化の原因とされる，原子の再配列に関して評価を行った．試料はGaAs基板上に分子線エピタキシー(MBE)によって作製した．局所構造解析にはX線微細構造(XAFS)測定を用い，Ga原子周りの構造解析を行った．その際，解析の障害となるGaAs基板からの情報を除去するため，エピタキシャルリフトオフ(ELO)を用いた試料加工を行った．それによってGaAs基板上に成長されたGaAs，GaNAsおよびGaInNAs試料についてGa原子周りの局所構造解析を行うことができ，ELOによる加工手法の有効性を実証することができた．GaInNAsのアニール前後でのGa原子周りの局所構造から，第一近接As原子の配位数の増加が見られ，アニールによって原子の再配列が起きていることを明らかにした．

希薄磁性半導体GaGdNについては，Gd添加増量と成長条件が与える諸物性への影響を評価した．MBEによってGaNテンプレート上に成長されたGaGdNは，GaNに対してコヒーレントに成長していることを明らかにし，X線回折(XRD)から格子定数のGd濃度の関係性を導いた．また，このコヒーレント成長は，成長温度を上げることで格子緩和していくことを明らかにした．発光特性の評価から，作製したGaGdNはバンド端発光に加え，Ga空格子点由来の発光，Gd添加によって形成された準位での発光が観測された．磁気特性評価では，Gd濃度を上げるに従い超常磁性クラスターが強磁性的な振る舞いへと変化していくことがわかり，GaGdNの強磁性成分の増大にはGd添加量を増やすことが必要であることを議論した．

GaGdN薄膜において，Gd濃度の異なる層の周期構造が観測された．この自然超格子が与える影響をしらべるため，AlGaN/GaGdN短周期多重量子井戸構造を作製した．その結果，GaGdN井戸層の膜厚が自然超格子1周期分であるときに強磁性成分が大きく観測された．このことから，形成された自然超格子の層間で反強磁性的相互作用が働くと推察し，また自然超格子1周期分の井戸幅であれば，強磁性的性質を利用し得ることを見いだした．

目次

第 1 章　序論 **1**

1.1　研究背景 1

1.1.1　希薄窒化物半導体 1

1.1.2　希薄磁性半導体 5

1.2　本論文の研究目的 8

1.3　本論文の構成と概要 9

参考文献 10

第 2 章　実験原理・方法 **13**

2.1　試料作製法とその原理 13

2.1.1　分子線エピタキシー (MBE) 13

2.1.2　基板の前処理 16

2.2　評価法とその原理 17

2.2.1　反射高速電子回折 (RHEED) 17

2.2.2　X 線回折 (XRD) 18

2.2.3　透過型電子顕微鏡 (TEM) 20

2.2.4　フォトルミネッセンス (PL) 22

2.2.5　X 線吸収微細構造 (XAFS) 24

2.2.6　超伝導量子干渉素子 (SQUID) 27

参考文献 29

第 3 章　希薄窒化物半導体 GaInNAs の局所構造解析 **31**

3.1　GaInNAs の N 原子周り局所構造 31

3.2　エピタキシャルリフトオフ (ELO) 32

3.3　ELO を用いた Ga(N)As 成長層の分離と局所構造解析 33

3.3.1　試料作製 33

3.3.2　Ga(N)As の XRD 解析 35

3.3.3　表面観察 35

3.3.4　ELO 試料の XRD 解析 36

3.3.5　Ga(N)As ELO 試料の Ga-K 吸収端 EXAFS 測定 39

3.4 GaAs 格子整合 GaInNAs 薄膜試料の成長 42
3.4.1 試料作製 42
3.4.2 GaIn(N)As の XRD 解析 43
3.5 ELO を用いた GaInNAs 成長層の分離と局所構造解析 44
3.5.1 表面観察 44
3.5.2 Ga-K 吸収端 EXAFS 測定結果 44
3.6 まとめ 47
参考文献 48

第 4 章 希薄磁性半導体 GaGdN の薄膜試料作製および物性評価 51
4.1 高濃度 Gd 添加の必要性 51
4.2 高濃度 Gd 添加 GaGdN 薄膜試料の成長 51
4.2.1 Gd 濃度依存性 51
4.2.2 成長温度依存性 52
4.3 GaGdN 薄膜試料の構造評価 53
4.3.1 GaGdN 格子定数の Gd 濃度依存性 53
4.3.2 GaGdN 結晶構造の成長温度依存性 57
4.3.3 高濃度 Gd 添加 GaGdN 薄膜における自然超格子の形成 58
4.4 GaGdN 薄膜試料の光学特性および磁気特性の評価 60
4.4.1 GaGdN 薄膜試料の光学特性の Gd 濃度依存性 60
4.4.2 GaGdN 薄膜試料の光学特性の成長温度依存性 70
4.4.3 GaGdN 薄膜試料の磁気特性 72
4.5 まとめ 78
参考文献 80

第 5 章 希薄磁性半導体 GaGdN の量子井戸構造作製および物性評価 81
5.1 GaGdN の量子井戸構造への適用 81
5.2 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の成長 82
5.3 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の物性評価 82
5.3.1 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の構造評価 82
5.3.2 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の光学特性 83
5.3.3 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の磁気特性 85
5.4 まとめ 90
参考文献 92

第 6 章 結論 93

謝辞 **95**

研究業績 **97**

第1章　序論

1.1　研究背景

高度情報化社会である今日において，もとめられる伝送速度および記憶容量は増大する一方である．ムーアの法則と呼ばれる経験則・未来予測が示すように，これまではSiベースのトランジスタの集積化によってこの高度情報化社会を支えてきた．しかし，今後ムーアの法則を満たし続けるには，十数年後には微細化されたトランジスタのゲート長は原子数個分程度が求められることになる．そこで，Siベーストランジスタの集積化以外の方法でそれらを支えるため，新機能デバイスや新材料の研究が活発に進められている．その中でも特徴的な性質を有する二種類の材料を取り上げ，以下で説明する．

1.1.1　希薄窒化物半導体

光ファイバー通信用半導体レーザ

各家庭へつながる光ファイバー通信(Fiber To The Home : FTTH)は広く普及し，多くの家庭で高速通信が行える環境になっている．光ファイバー通信では，使用されている石英系光ファイバーでの全分散が0となる1.3 μmまたは損失のもっとも小さい1.55 μm帯の波長で発振する半導体レーザが用いられている．この波長に対応するバンドギャップエネルギーを有するIII-V族半導体であるGaInAsP/InP系材料が，現在半導体レーザの材料として広く用いられている．しかしこのGaInAsP/InP系材料の問題点として，クラッド層と発光層の間での伝導帯バンド不連続が小さく，発光層へ注入された電子の閉じ込め効率が温度上昇とともに悪くなる点が挙げられる[1,2]．このためWAN(Wide Area Network)で用いられている光ファイバー通信では，ペルチェ素子などを使用した冷却機構を併用することでこの問題を解決している．また，家庭・オフィス内の各端末へのLAN(Local Area Network)や，コンピュータシステム内の配線が，今後情報通信のボトルネックとなることが考えられる．それらに光配線を用いるには，光通信用モジュールの単価の安価化並びに微小化を行わなければならない．冷却システムが必要な現在のGaInAsP/InP系半導体レーザではコスト低下および微小化は非常に難しい．

希薄窒化物半導体

1990年代より，GaAs，GaP等の従来のIII-V族半導体に少量(~数%程度)のNを添加したIII-N-V族混晶半導体である希薄窒化物半導体(Dilute Nitride Semiconductor)の研究が行われるようになってきた．従来，III-N-V族混晶半導体は非混和性が強く，成長不可能と考えられていた．非混和性が強い理由として，終端物質の構造的不整合が挙げられる．GaNのような窒化物は通常六方晶であるウルツ鉱型結晶構造をとるのに対して，GaAs等は立方晶である閃亜鉛鉱型結晶構造をとる．また，Ga-AsとGa-Nとの原子間距離に大きな差があることも非混和性を強める要因となっている．しかし，1992年にWeyers等によりGaAsにNを数%添加したGaNAsの結晶成長が初めて報告されて以来[3]，分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy：MBE)や有機金属気相エピタキシー(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy：MOVPE)などの非平衡度の高い成長方法による結晶成長の研究が盛んになった．このような混晶半導体は，Nの電気陰性度が他の構成元素に比べて非常に大きいことに起因して，混晶のバンドギャップエネルギーの組成依存性が大きなボウイングを持つことが予想されていた．その後Uesugi等によって図1.1に示されるように，GaNAsのN組成が5%程度以下の領域で，詳細なバンドギャップのN組成依存性が求められた[4]．

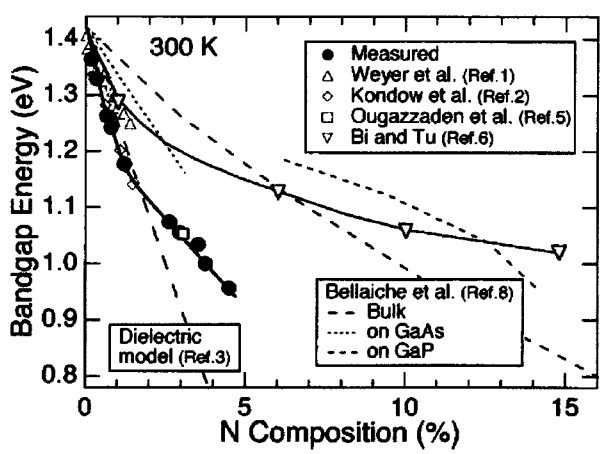


図1.1: GaNAsのN組成とバンドギャップエネルギーの関係[4]

希薄窒化物半導体GaInNAs

希薄窒化物半導体であるGaInNAsは，1996年にKondow等によって提案された材料である[5]．図1.2に示すように，圧縮歪みをもつGaInAsと引張り歪みと大きなバンドギャップボウイングをもつGaNAsを組み合わせることで，GaAs・AlAsと格子整合をとりつつ，バンドギャップエネルギーを連続的に変化させることが可能である．研究が進む中で，Nを添加することによる希薄窒化物半導体特有の，従来のIII-V族混晶半導体とは大きく異なる物性を有していることが分かってきた[6,7]．

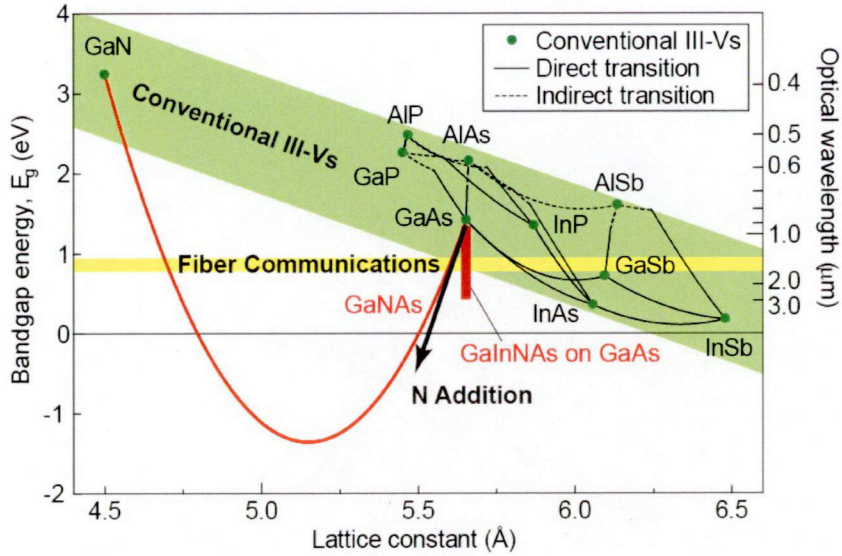


図 1.2: III-V 族化合物半導体の格子定数とバンドギャップエネルギーの関係

GaInNAs は GaAs・AlAs に格子整合が可能なことにより，InP 基板より安価な GaAs 基板上に成長させることができ，バンドギャップの大きな AlGaAs や GaInP をクラッド層に用いることができるため，GaInAsP/InP 系材料で作られた半導体レーザと比べ，温度特性が良く [5]，低コスト化が図れる．In および N の組成を選択することにより，1.3 μm または 1.55 μm 帯で発光可能なため，光ファイバー通信用半導体レーザや太陽電池への応用が期待されており，現在垂直共振器面発光レーザ (Vertical Cavity Surface Emitting Laser : VCSEL) への応用が行われている．

希薄窒化物半導体 GaInNAs の問題点

GaInNAs は少量の N を添加することで従来の GaAs 系 III-V 族化合物半導体に無い特徴的な特性を有している．一方で，その結晶成長を非平衡度の高い低温で行うことに起因し，成長直後の結晶は良好な光学特性を持たないことが多い．光学特性の改善には，成長後の熱処理 (アニール) が有効であることが一般的に受け入れられている．その際に問題となるのが，アニール後の発光波長の短波長化である．図 1.3 に，GaInNAs に対して成長後にアニールを行った試料の一般的な傾向を示している PL 測定結果を示す．この結果からもわかるように，アニール温度を上げていくことで発光強度の増大と発光波長の短波長化が起きている．半導体レーザ等への応用には成長後のアニールは欠かせないが，長波長化を主目的としている GaInNAs レーザにおいて，アニールによる発光波長の短波長化は望ましくない．

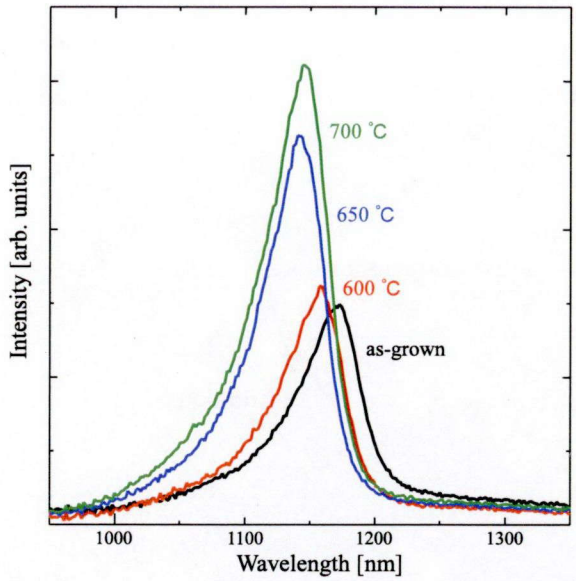


図 1.3: 一般的な振る舞いを示す，in-situ アニールを行った GaInNAs の PL 発光強度と発光波長の変化

このアニールによる発光波長の短波長化が起こる原因の一つとして，熱処理によって N 原子周辺の原子が再配列をし，In 原子と N 原子が結合する割合が増えるためというモデル [8–10] が提案されている．図 1.4 に文献 [10] で得られた PL 測定のアニール温度依存性と In-N 結合数の関係を表したものを示す．しかし，GaInNAs は四元混晶であるということ，通常 GaInNAs に添加される N は 5 % 程度が限界ということから，実際に N 原子周りの微小空間の原子配列を実験的に正確に評価することは非常に困難を伴う．

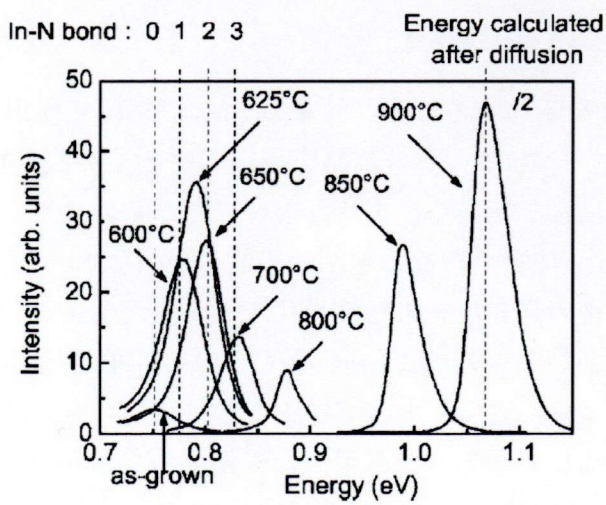


図 1.4: 10 K で測定された $GaIn_{0.42}N_{0.036}As$ の PL スペクトルのアニール温度依存性と In-N 結合数の関係 [10]

1.1.2 希薄磁性半導体

半導体スピントロニクスと希薄磁性半導体

半導体デバイスの多くは電子のもつ電荷を利用したものであるが，さらに電子の持つスピンを利用したデバイスが考えられている．これを従来のエレクトロニクスにスピンを取り入れた，スピントロニクスと呼ぶ．Datta 等のスピン電界効果トランジスタの提案 [11] が半導体のスピントロニクスへの応用の起源である．半導体スピントロニクスは大きく分けて二つの分野からなる．ひとつは半導体と磁性体を組み合わせたもの，もう一方は半導体そのものを磁性体とするものである．ここでは後者を説明する．

母体となる非磁性半導体の一部のカチオンサイトを，遷移金属元素や希土類元素などの磁性イオンで置換して得られる混晶半導体を希薄磁性半導体 (Dilute Magnetic Semiconductor : DMS) という．磁性半導体では，磁性原子のスピン間やキャリアスピンと磁性原子のスピン間に働く交換相互作用のために，非磁性半導体には見られない電子のスピンに基づくさまざまな現象が顕著に表れる．

半導体スピントロニクス材料に関する研究は，1960 年代における $CdCr_2Se_4$ や EuS 等の磁性半導体材料についてより始まった．これらの材料は，材料の作製および物性制御が非常に困難であった．その後 1980 年代には，II-VI 族をベースとした (Cd,Mn)Te，(Zn,Mn)Se などの希薄磁性半導体材料を中心に研究が進んだ．これらの材料は，母材料として II-VI 族化合物半導体を用いており，II 族元素の一部が磁性イオンである Mn に置き換わったものである．磁気特性としては強磁性を示さず，常磁性または反強磁性を示すか，あるいは低温でスピングラス的になると考えられている．また，II-VI 族半導体はドーピングによる伝導型制御が一般に難しく，半導体エレクトロニクス材料として用いられる機会はあまりなかった．

III-V 族希薄磁性半導体

1990 年代になって作製された，(In,Mn)As や (Ga,Mn)As に代表される III-V 族希薄磁性半導体は，それ自身が強磁性を示す材料である．しかし，Mn 等の III-V 族中の磁性不純物の平衡固溶度は低く，通常の結晶成長条件下では高濃度に磁性原子を導入できない問題があった．そこで Munekata 等は，1989 年に非平衡結晶成長を実現する低温分子線エピタキシー法を用いることで，Mn の表面偏析や二次相の析出を抑制し，InAs と MnAs の混晶，(In,Mn)As を GaAs 基板上にエピタキシャル成長することに成功した [12]．その後，Ohno 等によって p 型の (In,Mn)As で強磁性が発見され [13]，1996 年には GaAs ベースの DMS である (Ga,Mn)As の成長と p 型の (Ga,Mn)As 強磁性転移 (MnAs モル濃度は 5.3 %で，強磁性転移温度であるキュリー温度 (T_C) は 110 K) が報告された [14–16]．

(In,Mn)As や (Ga,Mn)As 等は，母材料である InAs や GaAs と同じ結晶構造をとる．そのため既存の半導体材料との整合性が高く，またドーピングを行うことで n 型，p 型への伝導制御が容易であるという特徴がある．さらに，これらの材料はキャリア誘起強磁性であるということがわかっている．これらの磁性半導体に光照射 [17] や電圧印加 [18] を行うことによってキャリアを注入すると，そのキャリアを介して強磁性が誘起されることが実験的に示されている．しかし，問題点として，(In,Mn)As や (Ga,Mn)As の T_C は，それぞれ 10 K，110 K 程度と，室温にはほど遠い．この問題を解消すべく，様々な手法が用いられた．(Ga,Mn)As を低温でアニールすることにより，T_C が 140〜160 K 程度まで上昇することが示されている [19,20] また，Mn を GaAs 層中にデルタドーピングし，P 型 AlGaN 層とのヘテロ接合した構造では 250 K 程度の T_C を得ることが出来ている [21,22]．このように，GaAs ベース III-V 族希薄磁性半導体のキュリー温度の上昇を目指した研究が，現在も精力的に行われている．

2000 年に Dietl 等は，Zener の p-d 交換相互作用モデルに基づいた平均場近似によるキュリー温度の見積もりを行い，図 1.5 に示されるような結果を得た [23]．これによると，ワイドギャップ半導体である GaN および ZnO をベースとした希薄磁性半導体において，室温以上のキュリー温度が期待されることがわかる．また，Sato らによって局所スピン密度近似に基づく第一原理計算が行われ，GaN や ZnO 等に遷移金属を添加した場合のエネルギー状態が計算された．それによると，ZnO では V・Cr・Fe・Co・Ni を添加したとき [24]，GaN では V・Cr・Mn を添加したとき [25] 強磁性を示すことが予測されている (図 1.6)．

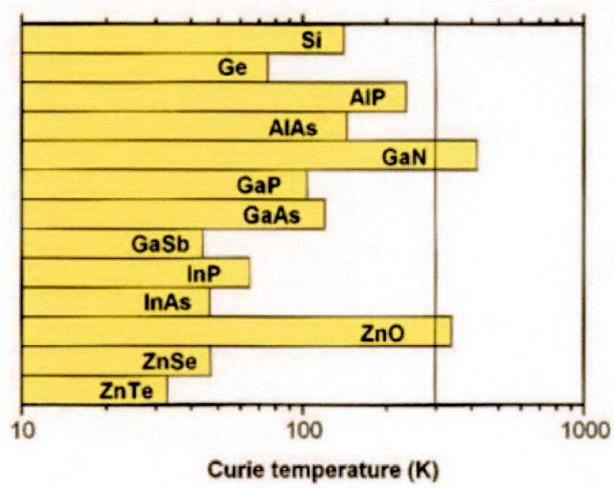


図 1.5: Mn 濃度 5 %，ホール濃度 3.5×10^{20} /cm^3 のときの各半導体材料のキュリー温度 [23]

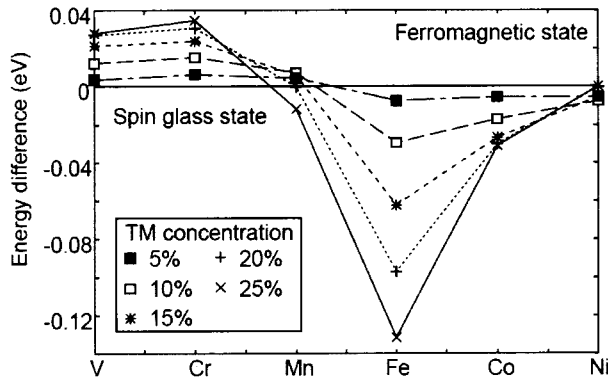


図 1.6: 局所スピン密度近似に基づく第一原理計算を用いた，GaN に各遷移金属を添加したときの強磁性状態とスピングラス状態のエネルギー差 [25]

これらの予測の基，III 族窒化物半導体である GaN をベースとした希薄磁性半導体材料の研究も盛んに行われた．2002 年には，MBE により GaMnN [26] や GaCrN [27] が創製され，GaCrN が 400 K 以上の T_C をもつという報告もなされた [27,28]．また，同じ III 族窒化物半導体である AlN および InN についても，それらを母体に Mn や Cr を添加した AlMnN, AlCrN および InMnN，InCrN が作製され，室温で強磁性が観測されたという報告がなされている [29–32]．GaN ベース希薄磁性半導体の大きな特徴として，通常の GaN 成長温度とほぼ同じ成長温度においても磁性元素を添加することができるという点が挙げられる．そのため，磁性元素を添加しても，それらの材料は非常に良好な発光特性を有する．

希薄磁性半導体 GaGdN とその特徴

先に述べた通り，希薄磁性半導体の母体に III 族窒化物半導体である GaN を用いる利点は多い．III 族窒化物半導体について詳しく説明すると，GaN，AlN および InN は全て結晶構造は室温においてウルツ鉱型構造と閃亜鉛鉱型構造をとり得，前者が室温 1 気圧において安定相であり，後者は準安定相である．これら全てが直接遷移型半導体で，GaN に Al を加えた AlGaN 三元混晶を作製することで，200 ~ 365 nm までの発光が可能であり，また同様に In を加えた InGaN 三元混晶により 365 ~ 1650 nm までの発光が可能である．このため光デバイス材料としても非常に優秀である．また，光デバイス以外にも絶縁破壊電界が高いことから SiC と同様に次世代パワーデバイスとしても期待されている．

これまでは希薄磁性半導体として，添加する磁性元素が遷移金属元素であるものを取り上げてきた．一方で希土類元素を添加した希薄磁性半導体についても多数研究が行われている．その中でも Gd を添加したものは，2002 年に Teraguchi 等が MBE で GaGdN を作製し，室温で強磁性となったとする報告 [33] をして以来，様々な研究がなされてきた [34–36]．一般に希土類元素は 4f 軌道のエネルギーがより外殻の 5s および 5p 軌道よりも高いために，先に電子が 5s および 5p 軌道に詰まっていくという特徴がある．そのため，

Gdの電子配置は[Xe] $(4f)^7(5d)^1(6s)^2$ であり，GaN中では3価にイオン化し，その電子配置は[Xe] $(4f)^7$ となる．また4f軌道を占有している7つの電子のスピンの向きは，フントの規則により全て同方向に揃っている．従ってGd原子自身の持つ磁気モーメントが約8 μ_B (μ_B はBohr磁子を表す) と非常に大きな値を持つ．GaGdNの磁気特性の発現機構については諸説あり，5d軌道がキャリアに作用を及ぼし発現されるというものや，Gd中において4f-5dを経由してNの2p軌道とのp-d交換相互作用により強磁性が現れる，などが考えられている[37–39]．後者については，Ga欠陥により周りのN位置に残された3個の電子に対して，5d軌道が強く混成することで説明できると提案されている．しかしながら実験・理論共に未だ研究段階であり，確証が得られていないのが現状である．従ってGaGdNの磁性の起源についてはさらなる研究が必要である．また，現在得られているGaGdNの磁気特性は常磁性成分が大きく，室温以上での強磁性成分は非常に小さい．希薄磁性半導体を用いたデバイス作製には室温で安定した強磁性を発現させなければならない．

1.2 本論文の研究目的

本論文では，研究対象として上記に挙げた，今後情報化社会の発展に必要となるであろう二つの材料，希薄窒化物半導体GaInNAsおよび希薄磁性半導体GaGdNを取り上げる．そのどちらの材料も，母体となる材料に新たな元素を添加することで，元の性質を大幅に改善，もしくは新たな性質を付与している．それぞれにおける課題を挙げると，

- GaInNAs : アニールによって引き起こされる発光波長の短波長化
- GaGdN : さらなる強磁性成分の増大

が最も大きな問題といえる．どちらも共通して，添加した元素による影響が強い．

GaInNAsにおける課題への取り組み

GaInNAsにおいて，アニールによって起こるであろう原子の再配列を観測することは，課題であるアニールによって引き起こされる発光波長の短波長化を理解する上で非常に重要な知見となる．前節でも述べた通り，N原子周りの原子配列を直接観察することは非常に難しい．そこで本論文では，GaInNAs中のGa原子周りの原子配列を観察する手法を用い，そのアニールによる変化を観察する．

GaGdNにおける課題への取り組み

GaGdNについては，そもそもその磁気特性の発現機構が未だ完全には解明されていない．磁気特性向上のために必要となりうるパラメータのひとつにGd添加の増量が考えら

れる．そこで本論文ではまずGaGdNのGd添加の増量をひとつの指針として，諸物性のGd濃度依存性，成長条件依存性を調査する．これらを調査することで，GaGdNの強磁性成分の増大と，最適な成長条件・試料構造の導出を目指す．

以上の取り組みにより，これらのIII-V族化合物半導体における添加元素の果たす役割を理解し，デバイス応用へ最適な材料を得ることを本論文の目的とする．

1.3 本論文の構成と概要

本論文では，本章を第1章としてまず本研究の背景と目的を述べ，構成を記した．次に，第2章では行った実験の原理・方法に関してをまとめ，以降の章の前提とする．第3章では，GaInNAsのアニールによる原子の再配列を観測するため，エピタキシャルリフトオフ法を用いたGaInNAsのX線吸収微細構造測定を行い，その結果に関してを述べる．第4章では希薄磁性半導体GaGdN薄膜について，諸物性のGd添加量および成長条件依存性に関して，第5章では第4章で得られた結果からGaGdNの量子井戸構造適用についてを行う．そして，第6章で本研究結果について結論を述べる．

参考文献

[1] A.R. Adams, M. Asada, Y. Suematsu, S. Arai, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L621.

[2] A.R. Adams, Electron. Lett. **35** (1986) 811.

[3] M. Weyers, M. Sato, H Ando, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L853.

[4] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1254.

[5] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 1273.

[6] S. Sakai, Y. Ueta, Y. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4413.

[7] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi, T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1056.

[8] V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, J. Harris, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 145505.

[9] P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, A.M. Kamal Saadi, A. Lindsay, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B **64** (2001) 121203.

[10] H. Hugues, B. Damilano, J.M. Chauveau, J.Y. Duboz, J. Massies, Phys. Rev. B **75** (2007) 045313.

[11] S. Datta, B. Das, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 665.

[12] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1849.

[13] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, L.L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2664.

[14] J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, G. Borghs, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 2744.

[15] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 363.

[16] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, Phys. Rev. B **57** (1998) R2037.

[17] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4617.

[18] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, Nature **408** (2000) 944.

[19] K. Takamura, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Ohno, J. Appl. Phys. **89** (2001) 7024.

[20] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura, H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3020.

[21] A. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka, Phys. Rev. B **67** (2003) 241308.

[22] H. Jeon, T. Kang, T. Kim, J. Kang, K. Chang, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 092501.

[23] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287** (2000) 1019.

[24] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L555.

[25] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L485.

[26] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori, J. Cryst. Growth **237** (2002) 1358.

[27] M. Hashimoto, Y.K. Zhou, M. Kanamura, H. Asahi, Solid Sate Com. **122** (2002) 37.

[28] M. Hashimoto, Y.K. Zhou, H. Tampo, M. Kanamura, H. Asahi, J. Cryst. Growth **252** (2003) 499.

[29] R. Frazier, G. Thaler, M. Overberg, B. Gila, C. R. Abernathy and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1758.

[30] H.X. Liu, S.Y. Wu, R.K. Singh, L. Gu, D.J. Smith, N. Newman, N.R. Dilley, L. Montes, M.B. Simmonds, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4076.

[31] P.P. Chen, H. Makino, T. Yao, Physica E **21** (2004) 983.

[32] P.P. Chen, H. Makino, T. Yao, J. Cryst. Growth **269** (2004) 66.

[33] N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y. Zhou, M. Hashimoto, H. Asahi, Solid State Commun. **122** (2002) 651.

[34] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V. Sapega, K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 037205.

[35] G. Martínez-Criado, O. Sancho-Juan, N. Garro, J. A. Sans, A. Cantarero, J. Susini, M. Roever, D.D. Mai, A. Bedoya-Pinto, J. Malindretos, A. Rizzi, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 021916.

[36] A. Bedoya-Pinto, J. Malindretos, M. Roever, D.D. Mai, A. Rizzi, Phys. Rev. B **19** (2009) 195208.

[37] G.M. Dalpian, S.H. Wei, Phys. Rev. B **72** (2005) 115201.

[38] L. Liu, P.Y. Yu, Z. Ma, S.S. Mao, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 127203.

[39] Y. Gohda, A. Oshiyama, Phys. Rev. B **78** (2008) 161201.

第2章　実験原理・方法

本章では第3章以降で用いた試料作製法および評価・解析法について述べる.

2.1　試料作製法とその原理

本研究では, 第3章においてGaInNAs, 第4章および第5章においてはGaGdN, GaGdN/AlGaN試料を作製, 評価を行った. 両者とも試料作製法として, 分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法を用いた.

2.1.1　分子線エピタキシー(MBE)

MBEは真空蒸着法の一種である. 超高真空にひかれた成長室に, 結晶の構成元素のおのおのを納めた容器が四方から試料設置部に向かって設置されている. 各原料を加熱, 気化させて, 基板表面に供給し, 目的の材料をエピタキシャル成長させる. 成長室の到達真空度は通常10^{-10} Torr以上あり, 成長時にも10^{-5} Torr以上の真空度を保つため, 気化した原料は噴出した方向に向けてビーム状にとぶ. このビームのことを分子線(Molecular Beam)と呼んだのが, 名前のいわれである[1].

MBE法の特徴として, 次の諸点があげられる[2].

a. 超高真空中での蒸着であるため, 残留ガスからの不純物の混入が非常に少ない. また基板表面も清浄に保っておくことができる.
b. 上記a.により, 蒸着速度を遅くでき, したがってエピタキシャル温度を下げることができる.
c. 均一でかつ原子レベルで平坦な膜を得ることができる.
d. 蒸着速度を非常に遅くでき, しかも正確に制御できるため, 膜厚を数Åという単原子層のオーダできわめて高精度で制御することができる.
e. 同時蒸着によって, 各種の不純物を量を制御しながらドープすることが可能である.
f. 不純物濃度分布, 混晶の組成分布を自由に, しかも高精度で制御できる. したがって急峻なヘテロ接合, 傾斜形禁止帯構造の混晶も容易に実現できる.

また, 非平衡条件での成長方法であるため, 非混和性の強い材料の成長が可能で, 今回作製する希薄窒化物, 希薄磁性半導体等の混晶半導体の成長に適している.

MBE 装置構成

図 2.1 および 2.2 に本研究で用いた MBE 装置の模式図を示す．装置は主に，試料の交換を行う交換室 (Entrance Chamber)，試料の搬送，一時保管や準備加熱を行うことができる搬送室 (Transfer Chamber)，そして結晶成長を行う成長室 (Growth Chamber) の 3 つで構成されている．それぞれのチャンバーは，ターボ分子ポンプ (Turbomolecular Pump : TMP)，イオンポンプ (Ion Pump : IP)，拡散ポンプ (Diffusion Pump : DP) およびロータリーポンプ (Rotary Pump : RP) によってチャンバー内を超高真空に保っており，チャンバー間はサンプルを搬送するとき以外はゲートバルブで遮断されている．成長室内には，試料を設置する基板ホルダーと各種原料を格納したクヌーセンセル (Knudsen Cell : K-Cell) が設置されている．セルの形態，原料供給については後で説明する．成長中は基板ホルダー，セル共に高温で維持される．そのため，その周囲からガスとして発せられる不純物の混入を抑えるため，基板ホルダー・セルの周囲に設置されたシュラウドに液体窒素，もしくは –20 °C の不凍液を循環させ冷却している．その他，成長室にはその場観察用に反射高速電子回折装置 (Reflection High Energy Electron Diffraction：RHEED) と四重極質分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer：QMS) が設置されている．

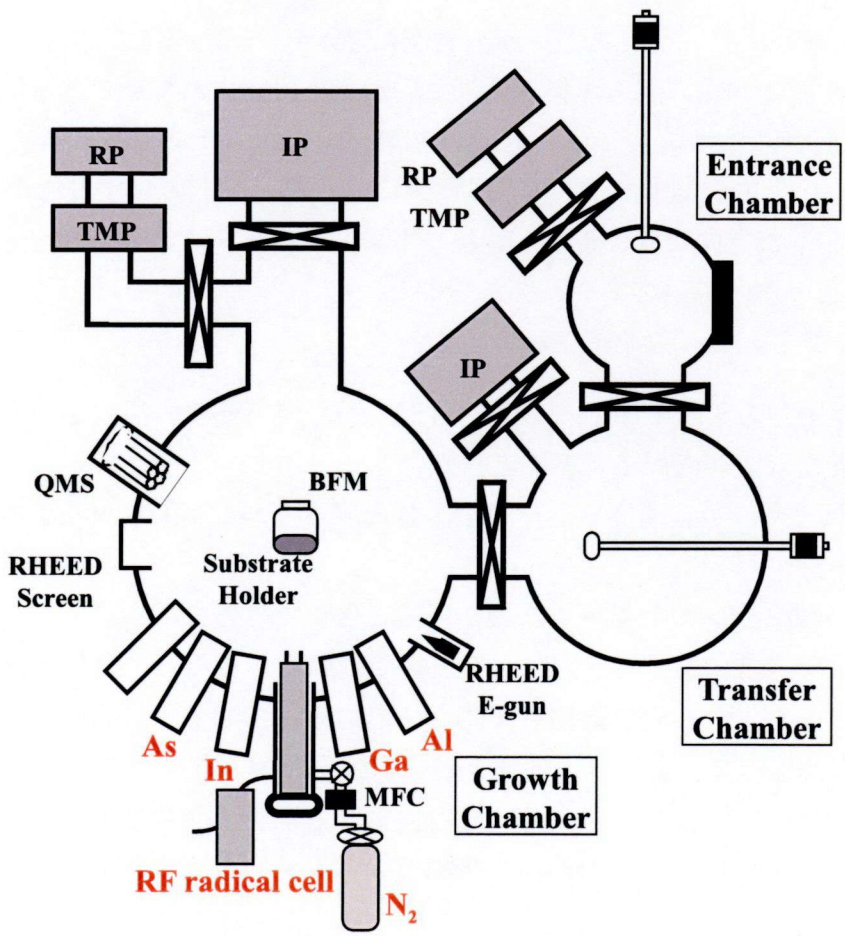


図 2.1: 第 3 章で使用した MBE 装置構成の模式図

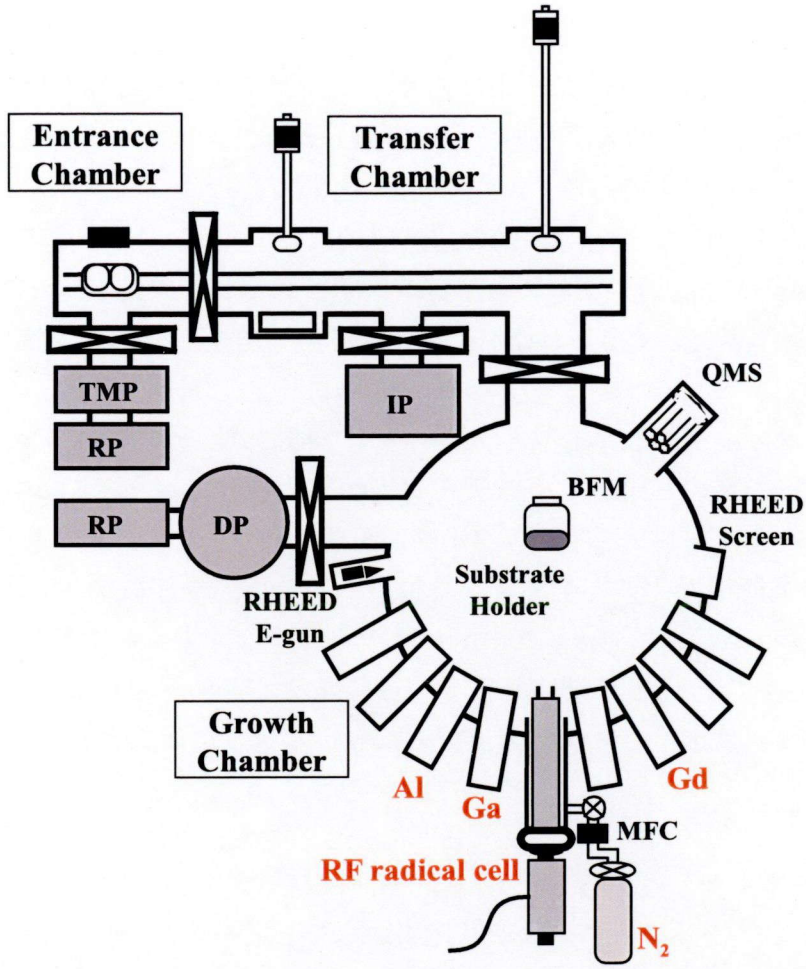


図 2.2: 第 4 章，第 5 章で使用した MBE 装置構成の模式図

原料供給法

今回作製した試料は原料として，III 族元素の Ga，In，Al と V 族元素の N，As と希土類元素の Gd が使用される．各 III 族元素および Gd は固体の状態で用いる．As も固体状態のものを使用するが，後述するように気化した As 分子を再度加熱するため，セルの形状の異なるものを使用する．N のみ気体状態の N_2 で供給される．以下でそれぞれの供給法について説明する．

- 固体原料の供給法

これらの材料は，PBN(Pylolytic Born Nitride) 製のルツボに入れ，セルに収納される．ルツボ周囲のヒーターによって原料の加熱を行い，ルツボ底部に接触させた熱電対によって温度をモニターし，ヒーターに流れる電流によって温度をコントロールする．セルから発せられる分子線のフラックスは加熱温度に依存し，その量は成長室内の基板ホルダー裏側に装着している電離真空計であるビームフラックスモニター (Beam Flux Monitor : BFM) によってビーム等価圧力 (Beam Equivalent Pressure : BEP) として測定される．

- As の供給法

As の供給にはバルブドクラッカーセルを用いた．クラッカーセルとは，分子線供給の際，熱やプラズマにより原料分子をある程度分解したり，エネルギーを持たせてから照射するときに用いられるセルである．As の場合，通常の K セルのルツボから気化して得られる分子は，4 価の As_4 である．As 系の結晶成長において，As 分子は 2 価の As_2 を用いる場合もあり，As_2 と As_4 のいずれの分子線が供給されるかで成長のメカニズムは異なる．As_2 を用いる場合，蒸発して得られた As_4 分子をさらに分解し，単分子状に加熱，分解する必要がある．

バルブドクラッカーセルは昇華部とクラッキング部に分かれている．昇華部は，固体原料用のセルで述べたものと同様で，Ta 製ルツボが納められており，この中に As 原料が収納されている．クラッキング部中にはバルブが設置されている．バルブの開閉は，バルブ制御部において調節を行うことができ，基板上へ供給する分子線の量を制御できる．クラッキング部には，As_4 を単分子状の As_2 にクラッキングするためのヒータ線が設けられており，800〜900 °C の高温で維持されている．昇華部で加熱され蒸発した As_4 分子は，クラッキング部で再度加熱され As_2 分子線となり，基板上に供給される．

- N の供給法

N_2 の解離エネルギーは 9.5 eV と大きく，不活性な気体であるため，単に N_2 ガスを基板表面に供給するだけでは結晶には取り込まれない．そのため MBE における N の供給方法として，アンモニア (NH_3) やジメチルヒドラジン (DMHy) などのガスを供給し加熱分解する手法と，N_2 を高周波電力印加や，電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance : ECR) プラズマ放電源などのプラズマ励起源によって励起状態にして供給する手法がある．本研究では，高周波電力 (Radio Frequency : RF) を用いたプラズマ支援 MBE(Plasma-assisted MBE) を用いた．高周波電力は放電管の周囲を取り囲むように配置されたコイルに供給され，放電管内に誘導電界が発生する．その中を N_2 が流れ，N プラズマを生成する．N_2 の流量はセル手前にあるマスフローコントローラ (Mass Flow Controller : MFC) によって調節される．生成された N プラズマの中でも，反応性が高く成長表面へのダメージも少ない窒素ラジカルを成長に用いる．

2.1.2 基板の前処理

第 3 章 GaInNAs 試料作製ではエピレディーである GaAs(001) 基板を開封後すぐに使用した．そのため，基板の前処理は行っていない．

第 4 および 5 章では，基板にサファイア (0001) 基板上にあらかじめ GaN 層が有機金属気相エピタキシーを用いて成長された GaN テンプレート基板を用いている．表面に形成された酸化物を除去するため，以下の前処理を全ての試料で行った．

1. 10分間，ソルファインで温浴
2. 10分間，アセトンで温浴
3. 10分間，エタノールで温浴
4. N_2 ガスによる乾燥
5. H_2SO_4(50 wt%) : H_2O_2(33 wt%) = 3 : 1 なる溶液で10分間エッチング
6. 純水による洗浄
7. エタノールによる置換
8. N_2 ガスによる乾燥

GaAs基板，GaNテンプレート基板共に，MBE装置内へ搬送するため，モリブデン製の基板ホルダーに貼付ける．貼付けには融かしたInを用いた．

GaNテンプレート基板については，MBE装置へ搬送後，搬送室内にて約200 °Cで60分間加熱を行うことで，水分の除去を行った．

2.2 評価法とその原理

2.2.1 反射高速電子回折 (RHEED)

結晶成長中の成長の様子は，MBE装置に装備されているRHEEDによって観察した．RHEEDは，数十keV程度のエネルギーを持つ電子線を基板表面に数°程度の非常に浅い角度で基板表面に入射し，反射回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影することで，結晶の表面状態を調べる手法で，MBEでは最も標準的なその場 (in situ) 観察法である．入射角度が非常に浅いため，電子線は表面から数原子層程度しか侵入しない．そのため，回折パターンは表面構造に敏感となる．

表面格子，すなわち2次元格子の逆格子は表面に垂直なロッドの列となる．これとEwald球との交点をスクリーン面へ投影したものが，回折パターンとして観測される．Ewald球とは，逆格子空間での半径 $2\pi/\lambda$ (λ : 電子線の波長) の球である．

原子層ステップの幅が L である結晶表面について考えると，その逆格子は図2.3(a)に示すように $2\pi/L$ の幅を持ったシート状のロッドとなる．電子線の波長は非常に短いため，Ewald球の半径は非常に大きくなり，ロッドとの交点は近似的に細長い棒状の交点となる．その結果回折像は，細長く伸びた棒状 (ストリークパターン) となる．一方で，荒れた表面でのRHEEDパターンは図2.3(b)のようなスポット状になる．これは，表面に出来た凹凸を電子線が透過することで得られた，電子線の回折スポットである．このように観察したRHEEDパターンから結晶表面の平坦性を判断することができる．

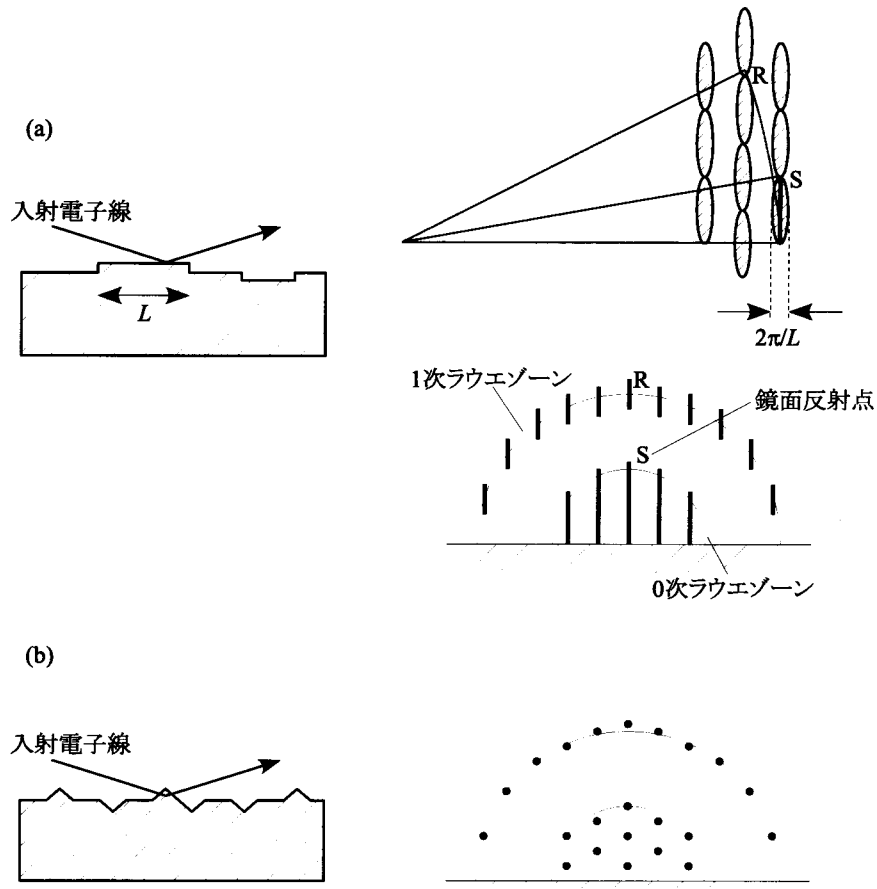


図 2.3: (a) 試料表面の原子ステップ幅が L であるときの逆格子ロッドと RHEED パターン (b) 表面の荒れた試料での RHEED パターン

2.2.2 X 線回折 (XRD)

X 線回折 (X-ray Diffraction : XRD) は結晶構造解析に広く用いられている評価法である．試料に X 線を照射し，それによって起こる結晶格子での回折を測定するもので，それによってその試料の結晶相の同定，結晶構造解析，結晶子径，格子歪，応力，配向性などの多くの基本物性を評価することができる．以下でその原理を簡単に示す．

基本並進ベクトル$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$で構成された単位格子が$\boldsymbol{a}$方向に N_1 個，$\boldsymbol{b}$方向に N_2 個，$\boldsymbol{c}$方向に N_3 個規則的に配列した結晶に対して X 線を入射させることを考える．ここで，各格子 n の位置$\boldsymbol{r}_n$ を

$$\boldsymbol{r}_n = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c} \tag{2.1}$$

で表し (n_1，n_2，n_3 は任意の整数)，単位格子内に存在する原子 j の位置$\boldsymbol{r}_j$ を

$$\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c} \tag{2.2}$$

で表す ($0 \le x_j,\ y_j,\ z_j \le 1$) こととする．波数ベクトル$\boldsymbol{k}_0$のX線が結晶に入射するとき，散乱されたX線 (波数ベクトル$\boldsymbol{k}$) の振幅Aの大きさは，

$$|A|^2 = I_e|F|^2 L(\boldsymbol{K}) \tag{2.3}$$

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 \tag{2.4}$$

と与えられる．ただし，I_eは1個の電子に散乱されるX線の強度，Fは構造因子を示しており，ν_1，ν_2，ν_3の反射に対して，

$$F(\boldsymbol{K}) = \sum_j f_j \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(\nu_1 x_j + \nu_2 y_j + \nu_3 z_j)) \tag{2.5}$$

である (f_j : 原子散乱因子)．また，$L(\boldsymbol{K})$はLaue関数

$$L(\boldsymbol{K}) = \sum_n \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_n) = \frac{\sin^2\dfrac{N_1\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}}{2}\sin^2\dfrac{N_2\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b}}{2}\sin^2\dfrac{N_3\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{c}}{2}}{\sin^2\dfrac{\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}}{2}\sin^2\dfrac{\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b}}{2}\sin^2\dfrac{\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{c}}{2}} \tag{2.6}$$

である．この関数においてピークを得る条件は，格子面間隔dの結晶に波長λのX線を入射させたときのBraggの回折条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.7}$$

に帰着する．ここで，θは入射するX線と格子面のなす角度，nは任意の自然数を示す．Braggの回折条件は散乱X線が強めあうための必要条件で，このうち構造因子における消滅則が成立しない場合に測定結果において回折ピークが現れる．入射X線の波長λが既知ならば，格子面 (hkl) の面間隔d_{hkl}が

格子定数がaの立方晶の場合

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{2.8}$$

格子定数がa，cの六方晶の場合

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2.9}$$

で与えられるため，回折ピーク2θから測定した結晶の構造，格子定数を求めることができる．

X線回折装置は主な構成部として，X線源であるX線管球と高圧電源，ゴニオメータ，検出器からなる．それらの配置の模式図を図2.4に示す．X線源で発生したX線は試料に

照射され，試料によって散乱，回折したX線は検出器によってその強度を検出される．試料台を回転させることで，X線の入射角に対する回折X線の強度を連続的に測定する．特に単結晶試料に対して，θ軸と2θ軸を回転させるθ-2θスキャンは，試料表面に対して水平な全ての格子面の測定を行うことができるため，よく用いられる．また，θをある回折を満たす角に設定した後θ軸をスキャンさせるロッキングカーブ測定は，結晶の粒径，配向性の評価を行うことができる．本研究ではPANalytical社製X'pertおよび株式会社リガク社製SmartLabを用いた．使用したX線源はCuで，測定に用いた単色化された特性X線Cu $k\alpha_1$の波長は1.5406 Åである．

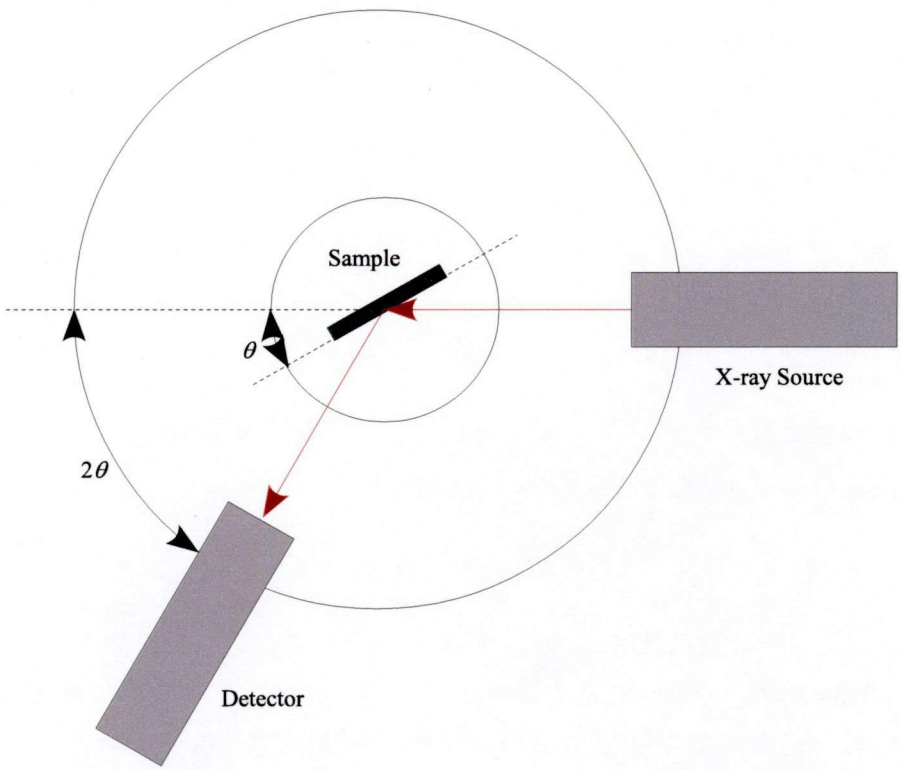


図 2.4: XRD装置の構成の模式図とθ軸，2θ軸の定義

2.2.3 透過型電子顕微鏡 (TEM)

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) は，観察したい試料に対して電子線を照射し，透過した電子を結像したものを観察する電子顕微鏡である．電子は散乱，回折など試料と相互作用を及ぼすため，非常に薄くした試料を用いる必要がある．TEMの大まかな仕組みは図2.5に示す様に，電子銃から放出され加速管で加速した電子が，集束レンズと収束絞りを通過して試料に当たり，対物絞り・対物レンズ・制限視野絞り・中間レンズ・投影レンズを通った後，蛍光板に到達してTEM像や電子回折パターンとして結像される．TEM像，回折パターンそれぞれを得るときのレンズと絞りの配置を

図2.6に示す．近年では蛍光板ではなく，CCDカメラなどを用いて像を得る方式が主流となりつつある．

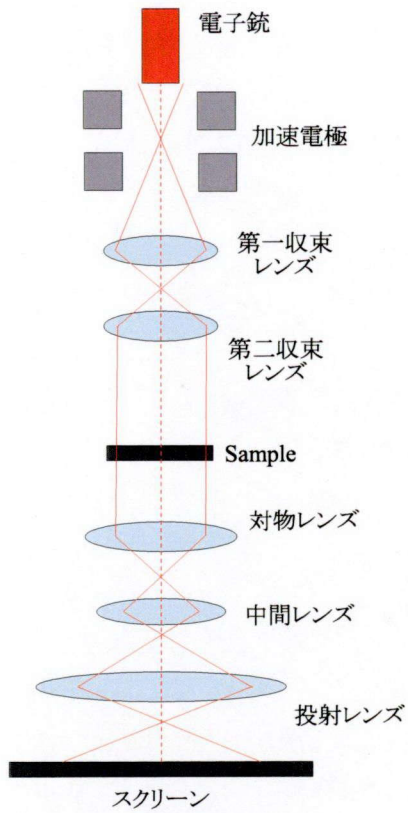


図 2.5: TEM 装置の構成の模式図

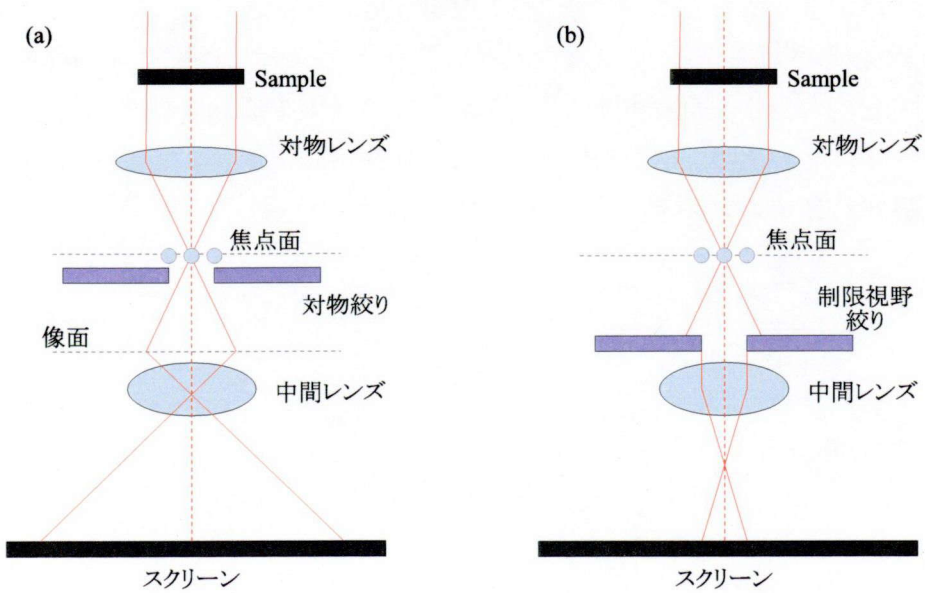


図 2.6: (a)TEM 像および (b) 回折パターンを投射するときのレンズ，絞りの配置の模式図

TEMでは，試料の形状や表面構造に加え，試料内部の情報である凝集度合い，結晶パ

ターン，格子欠陥の存在や結晶の配向方位などについても詳細に知ることができる．試料に電子線を照射すると，そのまま試料を透過する透過電子と，相互作用によって散乱する散乱電子が生じる．通常は対物絞りにより散乱電子をカットし，透過電子のみを結像させる明視野像を用いて観察する．一方，弾性散乱電子を用いて結像した場合には暗視野像が得られる．また，TEM像のコントラストには，物質の組織的・構造的な情報が含まれている．そして電子回折パターンには，結晶構造や結晶方位などの情報が含まれる．これらを複合することで原子レベルでの結晶構造を得ることが可能となる．さらに，電子線照射によって発生した特性X線を用いるエネルギー分散型X線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) によって，原子レベルでの元素組成や行うことができる．

TEM分析を行う上で，試料を電子線が透過できるだけの超薄切片に加工することは非常に重要で，また困難を伴うものである．試料加工の代表的な方法としては，ミクロトームを用いて超薄切片を切り出す方法，電解研磨やイオンエッチングを用いる方法などがある．

2.2.4 フォトルミネッセンス (PL)

光学特性の評価は，フォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) 測定を用いて行った．ルミネッセンスとは，物質が励起源から受け取ったエネルギーを光として放出することをいい，半導体においては，禁制帯幅より大きいエネルギーにより電子を励起し，その逆の過程として再結合でのエネルギー放出を光放射の形で行う現象のことを指す．励起源の種類から，電界により励起するエレクトロルミネセンス (Electroluminescence : EL)，電子線により励起するカソードルミネセンス (Cathodoluminescence : CL)，そして光により励起するPLに分類される．2.7に示すように，再結合の過程には様々な過程があり，そのうちバンド間遷移と自由励起子再結合以外は全て半導体中に含まれる欠陥や不純物と関連している．そのため，PL測定を用いることで，半導体結晶の結晶性，不純物準位のエネルギーや濃度，フォノンのエネルギーなどの情報が得られる．

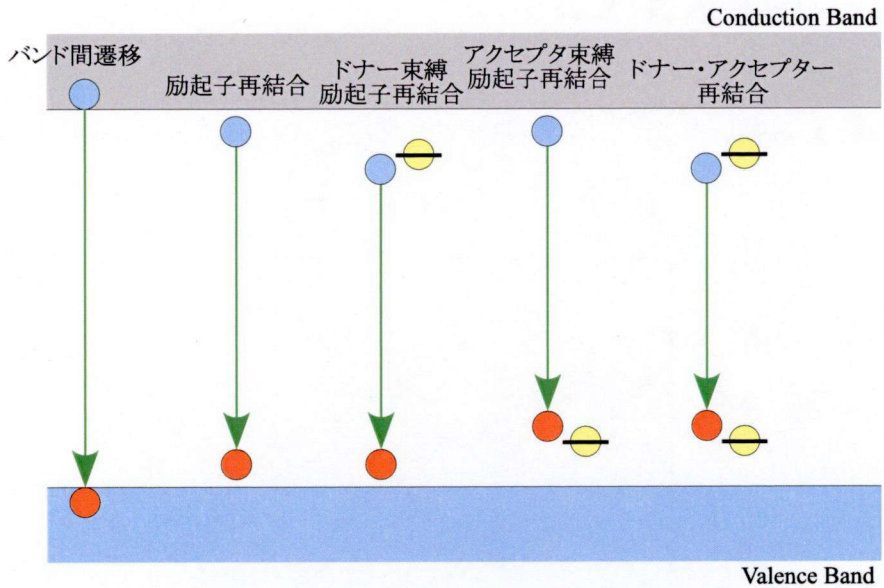


図 2.7: 半導体における発光性再結合過程の概念図

図 2.8 に今回用いた PL の測定系を示す．励起光源として，発振波長 325 nm，出力 27 mW の HeCd レーザを用いた．得られた試料からの発光を 1 m 分光器 (ブレーズ波長 : 500 nm，グレーティング : 1200 /nm，スリット : 2.0 mm) で分光し，光電子増倍管によって発光強度を得た．チョッパーを用いて励起光を 273 Hz でパルス化し，ロックインアンプを通して信号を検知した．また試料室は，ヘリウムコンプレッサーを用いて，約 4 K の低温まで下げることが可能になっている．

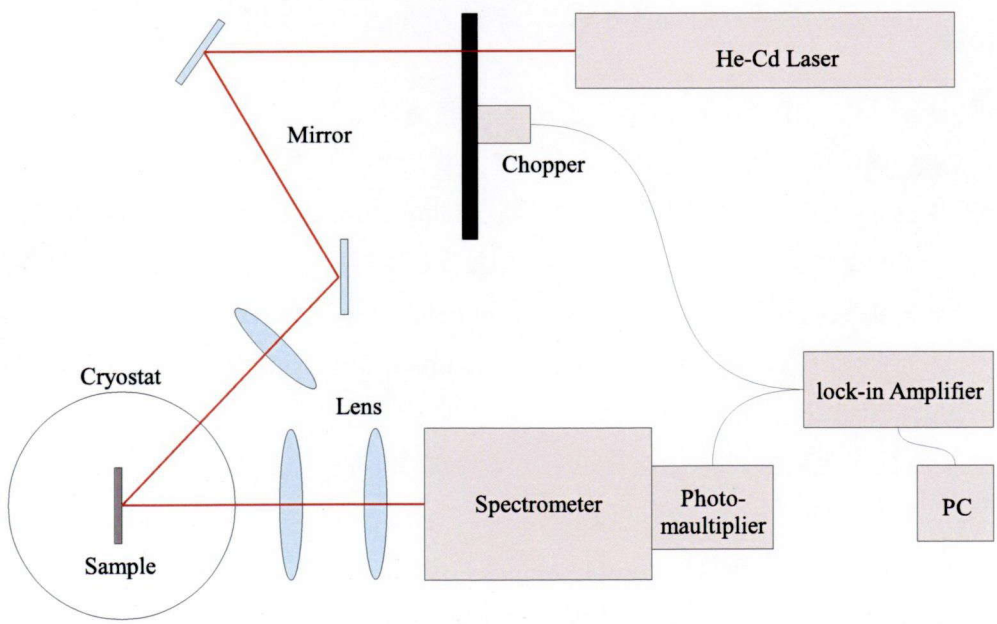


図 2.8: PL 測定系の構成の模式図

2.2.5 X線吸収微細構造 (XAFS)

X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS) 測定は，構成元素の原子配列解析に有効なX線吸収分光のひとつの手法である．以下に簡単なXAFSの原理を説明する [3,4].

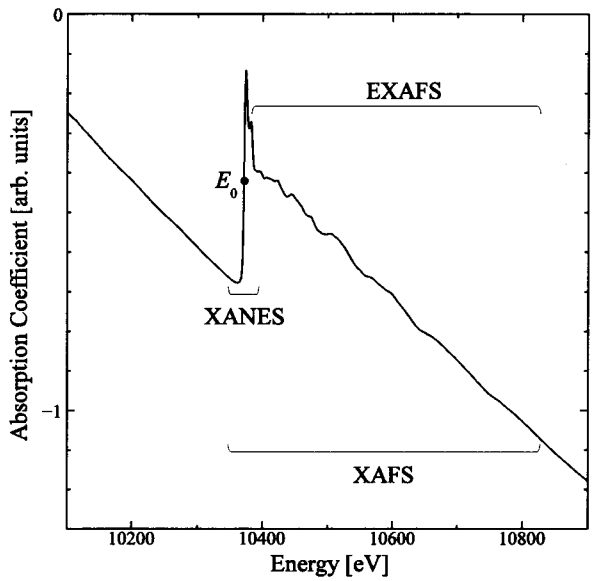


図 2.9: GaAs試料におけるGa-K殻準位付近のX線吸収スペクトル

X線吸収分光は内殻電子励起の分光である．典型的な例として，図2.9にGaAs試料に対するGaのK殻準位付近のX線吸収スペクトルを示す．図のように入射X線のエネルギーが10370 eVのところで吸収係数の鋭い立ち上がりが起こり，その後入射X線のエネルギーと共に緩やかに減衰しながら波打ち構造をもっていることがわかる．前者が内殻準位の吸収端でX線吸収端構造 (X-ray absorption near-edge structure : XANES)，後者の波打ち構造を広域X線吸収微細構造 (Extended x-ray absorption fine structure : EXAFS) と呼び，両者をまとめてXAFSと総称されている．

EXAFSはX線を吸収する原子を中心とした局所領域で起こる現象であり，X線回折と異り，試料は周期的構造を持っている必要がない．したがって，単結晶でなかったり，X線回折パターンの見えない物質，たとえば非晶質，液体，分子，微粒子などに対し，選択した中心原子の周囲の原子の数，原子種，原子間距離などの局所構造を決定することができる．その反面，得られる情報は一次元でかつ中心原子のごく近傍のみであったり，軽元素に対しては実験が困難であるなどの欠点がある．一方，XANESスペクトルは内殻準位

から空いた軌道，バンドへの遷移に対応することから，空の状態密度を反映するが，絶縁体や半導体では内殻に空孔ができて外側の軌道が内部に引き込まれるために大きな変形を受ける場合が多い．このように，XANES は中心原子の電子構造や対象性を強く反映するので，価数などの電子状態に関する情報や結合の角度などの構造的な情報も与える．

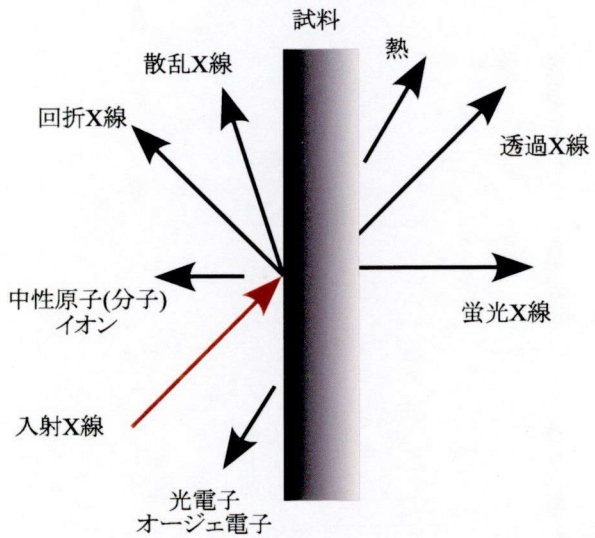


図 2.10: X 線を入射することで起きる様々な現象の模式図

図 2.10 に，ある試料に対して X 線を入射することで起きる様々な現象を模式的に示した．まず第一に，入射 X 線のエネルギーよりも小さい束縛エネルギーをもつ電子が放出する．X 線はエネルギーが高いので，一般に内殻電子も含めた電子を励起し，放出することができるが，この光電子放出現象によって飛び出す電子の運動エネルギー分布を調べると，それぞれの電子の結合エネルギーをもとめることができる．これは X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) として物質中に束縛された電子のエネルギー分布を調べる代表的な手法である．次に，X 線の吸収によって内殻準位に空孔ができるが，これは非常に不安定な状態であるため，外側の電子が直ちに埋める．これは結合エネルギーの小さい外殻電子が結合エネルギーの大きい内殻準位へ遷移することに相当し，そのエネルギーをなんらかの形で放出しなければならない．輻射的なエネルギー放出が蛍光 X 線で，無輻射的な放出が電子を放出するオージェ過程である．蛍光 X 線のエネルギーは内殻準位の結合エネルギーと外側の準位とのエネルギー差にほぼ等しいが，そのエネルギーは原子によって大きく異なる．このことを利用して，蛍光 X 線のエネルギー分布から元素分析が可能となる．同じことはオージェ過程によって飛び出すオージェ電子のエネルギー分析にも当てはまる．ただし，電子は物質との相互作用が X 線に比べて遥かに大きいので，ごく表面からしか脱出できない．したがって，オージェ電子収量法は XPS 同様，表面近傍の分析手段として用いられている．

以上で述べたように，ある特定のエネルギーの X 線に対して，蛍光 X 線の放出する収

量やオージェ電子の収量は，どれだけ内殻に空孔ができたかを反映している．X線が進入する領域内でX線を吸収する電子の個数が十分少ないとき，近似的にこれらの収量は試料のX線吸収係数に比例する．したがって，透過X線の強度を測定する代わりに，蛍光X線収量やオージェ電子収量を測定することによってもX線吸収スペクトルを得ることができる．

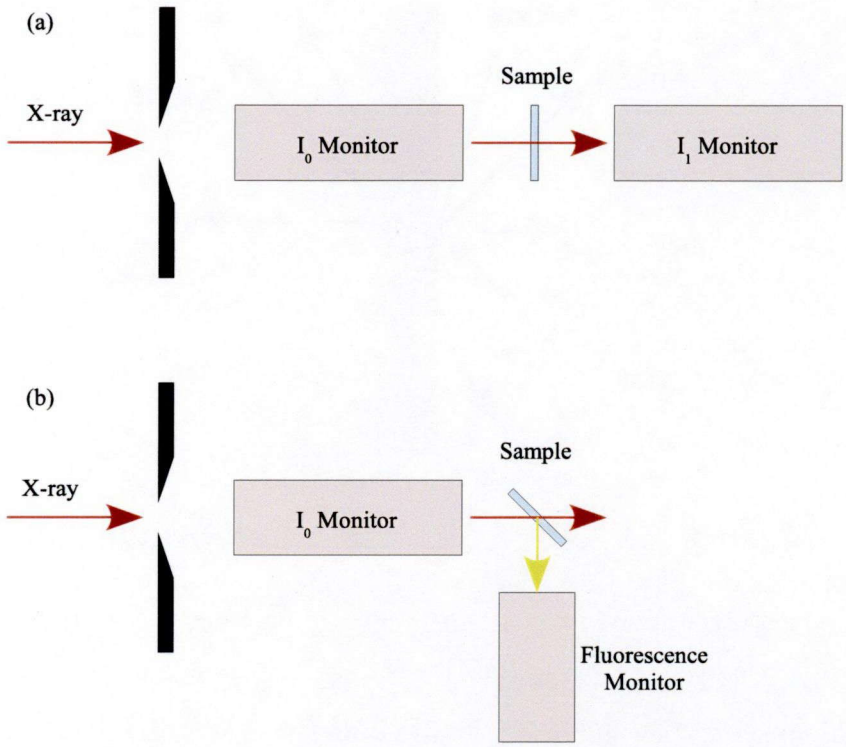


図 2.11: (a) 透過法 (b) 蛍光法 XAFS 測定における装置配置の模式図

本研究で行ったXAFS測定は，大型放射光施設Photon Factoryのビームライン BL12C および BL9A，SPring-8 BL01B1 および BL37XU を使用した．実際の透過法及び蛍光法XAFS測定の装置の配置の模式図を図2.11に示す．まず，サンプルに入射するX線の強度をイオンチャンバの I_0 モニタで測定し，透過法であれば透過したX線の強度を同じくイオンチャンバ I_1 モニタで，蛍光法であれば，蛍光を半導体受光素子などを用いて計測する．サンプルへのX線入射前後でのX線強度の変化から，吸収係数を求める．イオンチャンバは，使用するX線のエネルギーやビームラインによって，中に流すガスの選択をする必要がある．また蛍光法では，回折光がモニタに入らないような角度でサンプルを置く．

XAFS測定結果の解析には株式会社リガクのREX2000を用いた [5]．まず，吸収端位置 E_0 を図2.9のように，ピーク強度の半分であるエネルギーの位置として定義し，

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - E_0)} \tag{2.10}$$

と波数 k を定義する．E は入射X線のエネルギー，$\hbar$ はプランク定数，m は電子の質量を示す．次に吸収端手前のプリエッジをフィッティングし，高エネルギー側に挿入することでバックグラウンドを推定し，吸収スペクトルから差し引き，XAFS 振動 $\chi(k)$ を抽出した．動径分布関数は，得られた振動の内，ある範囲の k について複素フーリエ変換することで得る．

得られた動径分布関数は，位相シフトを考慮していないため，実際の原子位置に対して0.2〜0.5 Å程度短い値を示している．そのため，解析では正確な動径を得るために，XAFS公式によるカーブフィッティングを行った．XAFS 公式は

$$\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2}|f_j(k)|\sin(2kR_j + \phi_j + \phi_i)\exp(-2\sigma_j^2 k^2)\exp(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}) \tag{2.11}$$

と表される．ここで N_j はX線を吸収した原子 i に配位する原子 j の配位数，R_j は原子 i と j の間の原子間距離，$f_j(k)$ は原子 j の後方散乱因子，σ_j は原子 j の Debye-Waller 因子，λ_j は原子 j の平均自由行程，ϕ_i，ϕ_j はそれぞれの原子の位相因子を表している．散乱原子の後方散乱振幅や位相因子の情報は McKale のデータベース [6] を用いた．

2.2.6 超伝導量子干渉素子 (SQUID)

磁化特性の評価には，超伝導量子干渉素子 Superconduction Quantum Interface Device : SQUID) を用いて測定した．図 2.12 にその構造の模式図を示す．ジョセフソン接合を二つ並列につなげた超伝導体リングにバイアス電流 I を流すと，リングの両端に発生する電圧 V は超伝導状態のため 0 となり，臨界電流を超えると常伝導状態になり電圧が発生する．この状態でリングに磁場を印加するとリングの中に磁束 Φ が入り臨界電流値が減少する．ここで，バイアス電流を臨界電流付近に固定して外部から磁場を印加すると，リングの両端に発生する電圧に変化が発生する．この変化を捉えることにより，磁化の強さを測定できるようになる．

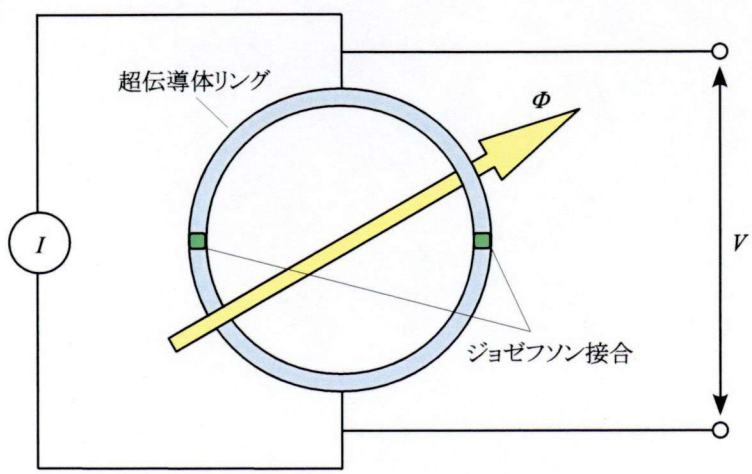


図 2.12: SQUID の測定原理の模式図

本研究で使用した装置は，Quantum Design 社製 MPMS System で，ロックインアンプを使用した超高感度測定 (測定感度：1×10^{-8} emu) が可能な振動式高感度磁化率測定子 (RSO) を用いて測定を行った．試料位置を合わせるため，外部印加磁場を 300 Oe にし，センタリングを行っている．また，測定前にはゼロ磁場付近での交流磁場により消磁を行った．

参考文献

[1] 永井 治男, 安達 定雄, 福井 孝志, "III-V 族半導体混晶" コロナ社 (1988).

[2] 高橋 清 編著, "分子線エピタキシー技術" 工業調査会 (1984).

[3] 宇田川 康夫 編, "X 線吸収微細構造 -XAFS の測定と解析-" 学会出版センター (1995).

[4] 太田 俊明 編, "X 線吸収分光法 -XAFS とその応用-" アイピーシー (2002).

[5] 株式会社リガク, "XAFS 解析ソフトウェア REX2000 取り扱い説明書" (Manual No. MJ13242B02).

[6] A.G. McKale, B.W. Veal, A.P. Paulikas, S.K. Chan, G.S. Knapp, J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 3763.

第3章　希薄窒化物半導体GaInNAsの局所構造解析

3.1　GaInNAsのN原子周り局所構造

閃亜鉛鉱構造であるGaInNAsを結晶成長したとき，N原子の周りに配位する原子は，格子間原子を考えなければIII族元素のGaもしくはInで計4つである．その割合は，原子が完全にランダムに配置されている場合，およそIII族内の組成に従う．例えばIn組成が25 %ならば，図3.1に示すように，N原子に配位しているIII族元素それぞれの配位数の平均値はGaが3つ，Inが1つである．序論で述べたように，アニールによってこのN原子に配位するIII族元素の割合が変化して，発光波長の長波長化が引き起こると考えられている[1–3]．このアニール前後でGaInNAsの原子配列が変化するかを実験的に観測することが，本章での目的となる．

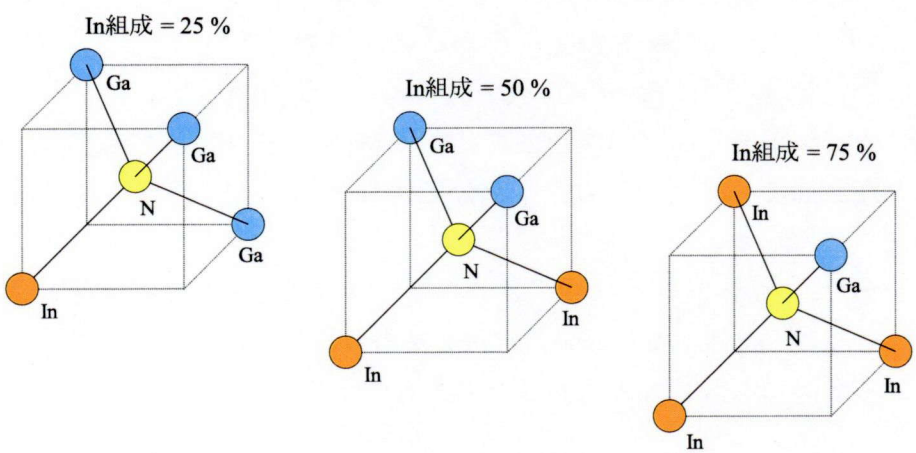


図3.1: GaInNAsにおけるN原子周りの平均的な原子配置の組成依存性

本章で微小空間の原子配列の評価を行うのには，特定の原子の周りの構造に敏感なXAFSを用いた．N原子周りの局所構造を直接観察するのが望ましいが，いくつかの問題があり困難である．

a. N組成が大きくて5 %程度で，またNが軽い元素であることから，X線に対する吸収断面積が小さく，信号強度が得られにくい．

b. 結晶中に不純物として取り込まれることの多いOやC等が，Nと原子番号が近いことから，Nの吸収エネルギーと近い位置で吸収を起こすため，複数の吸収ピークが現れることが多い．

c. NのK殻電子によるX線吸収が起こるのが軟X線領域で，X線の経路中の空気等でも吸収が起きる．そのため測定は真空中で行う必要がある．また，X線吸収が試料表面近傍のみで起こるため，測定手法が表面敏感な方法しかとれない．

特に項目b.によって，N原子周りのEXAFS測定は実質不可能であり，XANES測定による評価しか行うことができない．よって，N原子以外のGaおよびIn原子周りの局所構造からN原子との結合の増減を評価することが重要となる．

GaInNAsについてのXAFS測定は，In，N原子に対して行われた報告[4–7]はあるが，Ga原子に対して行われた報告はない．それは通常GaInNAsがGaAs基板上に成長されており，従来の測定手法ではGaInNAs層だけでなく，GaAs基板の情報も含んでしまうためである．GaAsなどのIII-V族化合物半導体に対して通常XAFS測定で用いられるエネルギー約10 keVの領域において，X線はそれらの材料を数十μm透過する．その結果，例えばGaAs基板上に数μm成長されたGa(In)(N)As層等に対するGa吸収端測定結果は，基板の情報を支配的に含んでしまい，成長層のみの情報を得ることは困難である．XAFS測定には前章でも述べた通り，電子収量法などの表面敏感な測定手法が存在する．そのため，非常に薄いキャップ層を含む構造のものや，十分な膜厚を成長できない材料についても，表面十数nm程度であればXAFS測定を行うことは可能である．しかし，GaInNAsのアニール実験において最表面にGaInNAs層がある場合，表面からIn抜けがおき，GaInNAsの結晶構造の崩壊が起きることが報告されている[8]．十分な膜厚があれば，仮に表面でIn抜けが起きたとしても，表面から深い部分ではIn抜けも起こらず，結晶構造も保たれていると考えられる．

以上のことから，GaAs基板上に成長された層に対するGa吸収端測定では，目的の層が十分な膜厚を持ち，尚且つなんらかの方法で基板側を物理的に取り除き，透過法もしくは蛍光法によって信号を得るべきであると考えられる．

3.2 エピタキシャルリフトオフ(ELO)

エピタキシャルリフトオフ(Epitaxial Lift-Off : ELO)法とは，AlAsとその他のAlを含まないGaAs系材料との間のフッ酸に対するエッチングの選択性を利用し，AlAs層の上に成長させた層を剥離させる手法である．Yablonovitch等によって数百μm四方の広い面積でのGaAs層のリフトオフがなされてから[9]，様々な手法でELO法が行われており，GaAs基板に成長された層を剥離し，Si基板上に移し変えたり，歪みを持つ系でELO法による剥離を行い，歪みの影響を消したデバイスの作製[10]などが行われている．本章で

は，このELO法を用いてGaAs基板からGaInNAs成長層を剥離し，純粋な成長層のみの情報抽出を試みた．リフトオフの手順の模式図を図3.2に示す．具体的には，

1. 成長表面にワックスを塗布する
2. 40 %HFに一日つけた状態で置いておく．その後取り出し，純水，アセトン，エタノールの順に洗浄する．
3. 板状のBNの上にワックスを塗布した面を下に置き，ホットプレートで120 °Cに加熱する．
4. ワックスが充分溶けたのを確認した後充分冷まし，ワックスが固まった後に基板側を剥がす．

ワックス，BNともにGa-K吸収端近傍に吸収が現れない材料であるので，XAFS測定には影響がない．以下試料Xに対してリフトオフを行った後の試料を試料X'と表記する．

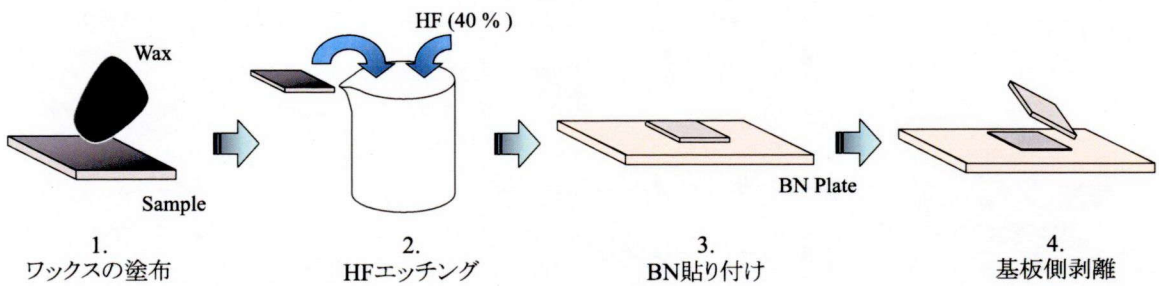


図 3.2: ELOの手順

3.3 ELOを用いたGa(N)As成長層の分離と局所構造解析

3.3.1 試料作製

まず，成長層の剥離がELO法で可能かどうかを判断するため，次の様な試料を作製し，ELOを試みた．全ての試料はGaAs(001)基板上に成長し，GaAs buffer層を成長後にAlAs層を成長し，それぞれ目的となる層を成長した．最表面の層がM1: GaAs 2 μm，M2: GaAs 200 nm，M3: GaNAs 200 nmの三種類の試料を用意した．三つの試料の構造と成長シーケンス，成長条件をそれぞれ図3.3，3.4および3.5に示す．

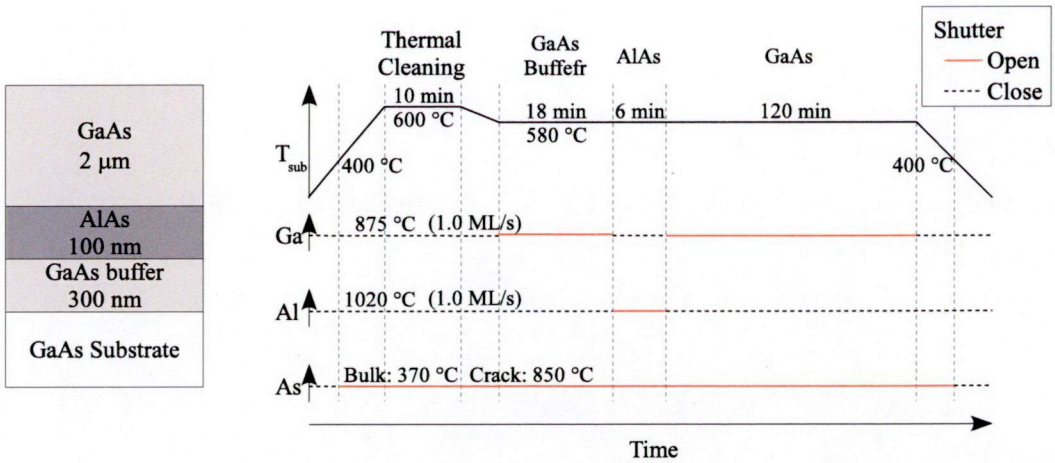


図 3.3: 試料 M1 の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

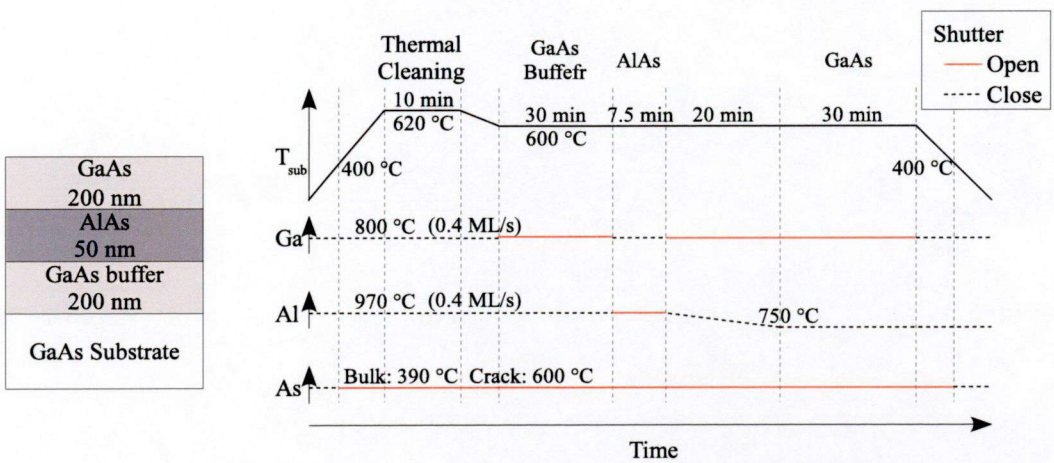


図 3.4: 試料 M2 の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

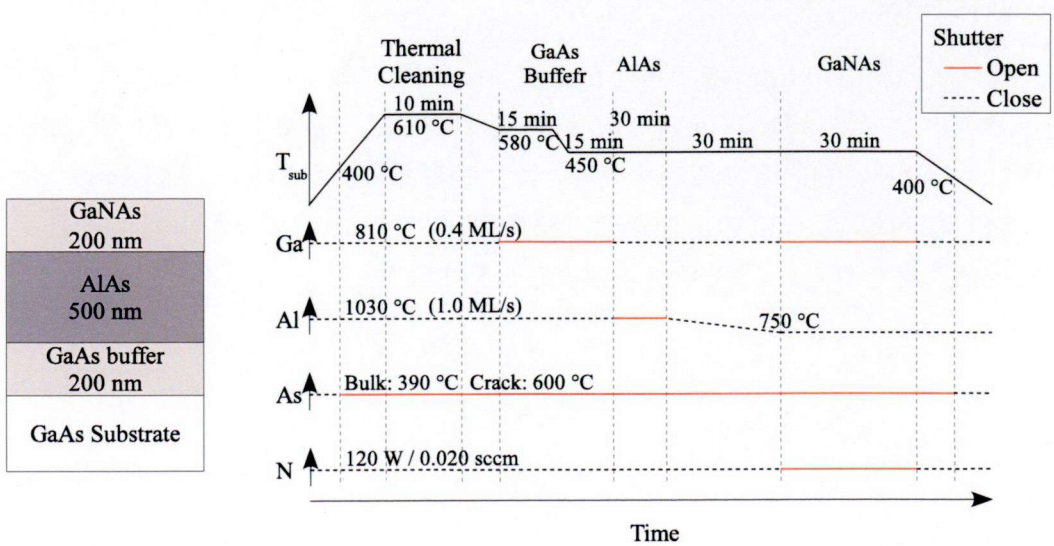


図 3.5: 試料 M3 の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

Ga，Al セルの温度の横の数字は，それぞれその温度での GaAs，AlAs の成長レートを示している．なお，試料 M2，M3 に関しては，最表面の層を成長させる前に Al セルの温度を待機温度の 750 °C まで下げてから成長を再開している．これは Al セルが高い温度の状態で窒素ガスを成長室チャンバー内に流すと Ga(In)NAs 成長層中に Al の混入が起きることがわかっているためである [11–14].

3.3.2 Ga(N)As の XRD 解析

試料 M1 および M3 の GaAs(004) 面 XRD θ-2θ スキャン測定結果を図 3.6 に示す．横軸は 2θ を，縦軸は X 線回折強度をログスケールで示している．両方の試料で GaAs(004) 面のピークの低角側に AlAs(004) 面のピークが観測されたのに加え，試料 M3 では GaAs(004) 面のピークの高角側に GaNAs(004) 面のピークが現れていることがわかる．この XRD 測定で得られた GaNAs(004) 面の θ の値から GaNAs の格子定数を求め，文献 [15] により N 組成を算出すると，試料 M3 は N 組成が 1.3 %であることがわかった．

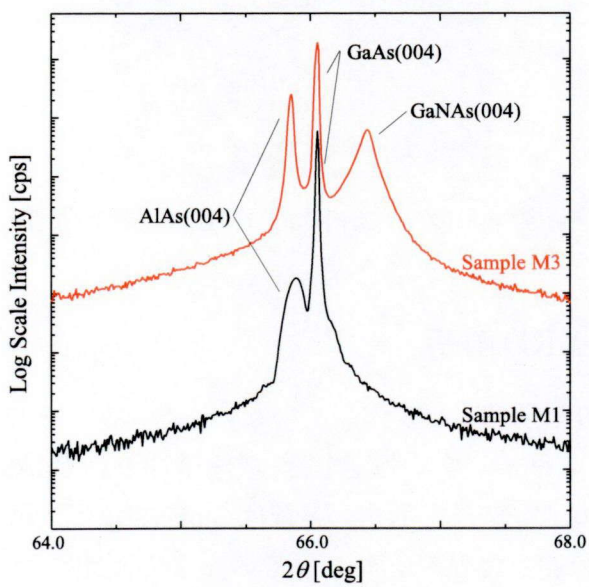


図 3.6: 試料 M1 および試料 M3 の GaAs(004) 面 XRD θ-2θ スキャン

3.3.3 表面観察

図 3.7 は試料 M1' と試料 M2' について，光学顕微鏡を用いて剥離表面を観察した様子である．表面は数 mm 四方にわたり平坦性を保っている．放射光のスポット径は 1 mm^2 程度以下なので，十分といえる．所々ひび割れ (クラック) が見られるが，これは塗布したワックスの塗りむらによって成長層が BN 板上でたわみ，それによって起きたものと考えられる．

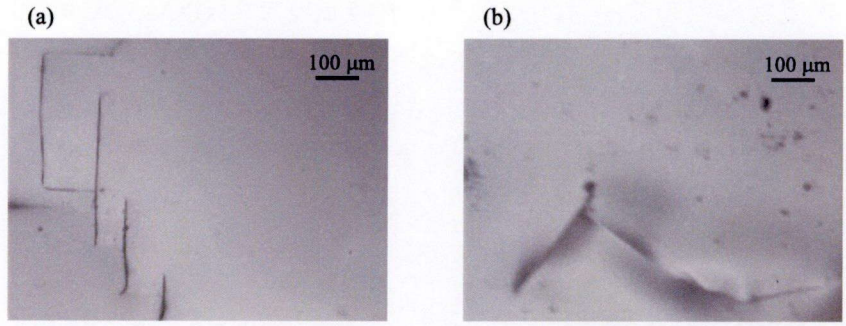


図 3.7: 光学顕微鏡による (a) 試料 M1' および (b) 試料 M2' の ELO 後の剥離表面の観察

同様に試料 M3' について光学顕微鏡で観察した結果を図 3.8 に示す．試料 M1'，M2' と比べ，細かなクラックが多数見られた．GaNAs 層が GaAs 基板との格子不整合のため，剥がした後の格子緩和が多数のクラックを生んだと考えられる．

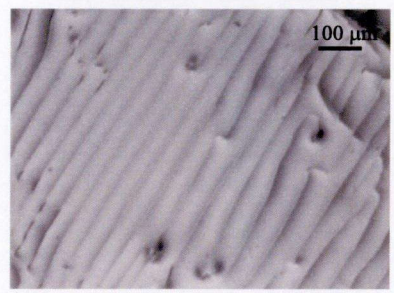


図 3.8: 光学顕微鏡による試料 M3' の ELO 後の剥離表面の観察

3.3.4 ELO 試料の XRD 解析

リフトオフ後の試料の結晶構造が変化していないかを確認するため，GaAs(002)，(004)，(006) 面すべてを一度にスキャンする測定を行った．図 3.9 に GaAs 基板と何も試料をつけていないステージだけの測定結果を示す．横軸は GaAs(004) 面の回折ピーク位置を基準に補正し，ステージのみの測定は試料を外し，そのままの設定で測定を行った．

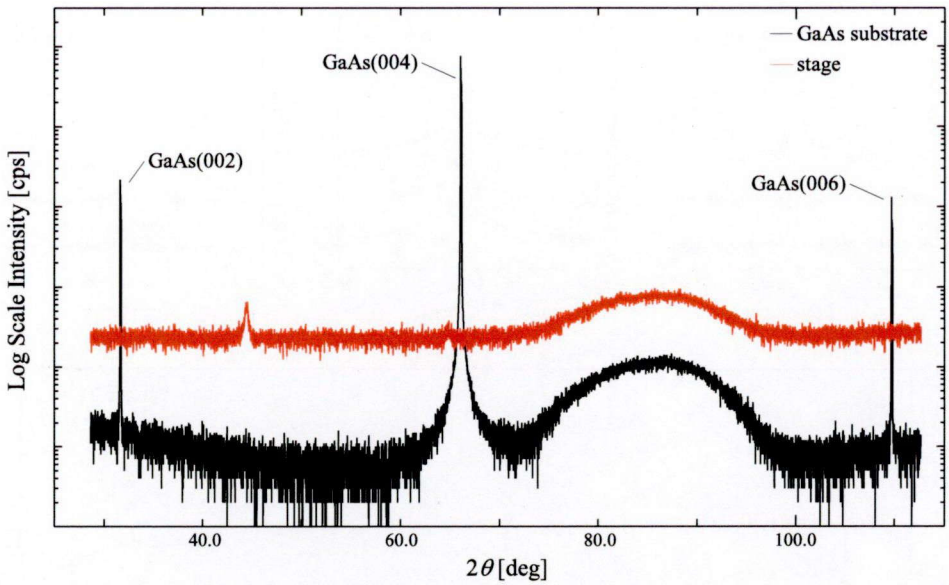


図 3.9: GaAs(001) 基板および試料ステージの GaAs(002), (004) および (006) 面広域 XRD θ-2θ スキャン

この図 3.9 から，75 ~ 95 ° に見られるブロードなピークは試料ステージに由来していることがわかる．

図 3.10 に試料 M1，M1' と GaAs 基板の広域 XRD 測定結果を示す．すべてのスキャン結果は GaAs(004) 面の回折ピーク位置で揃えてある．GaAs(002), (004), (006) 面それぞれのピークについて，リフトオフ後の回折ピークの広がりは見られるもののピークの現れる角度に変化は無く，格子定数の変化が起きていないことがわかる．これより，リフトオフ後も結晶構造の大きな変化はなく，リフトオフ前と同じ構造を維持しているといえる．またリフトオフ後の試料 M1' では，AlAs の回折ピークが観測されず，HF によって完全にエッチングされていることがわかる．

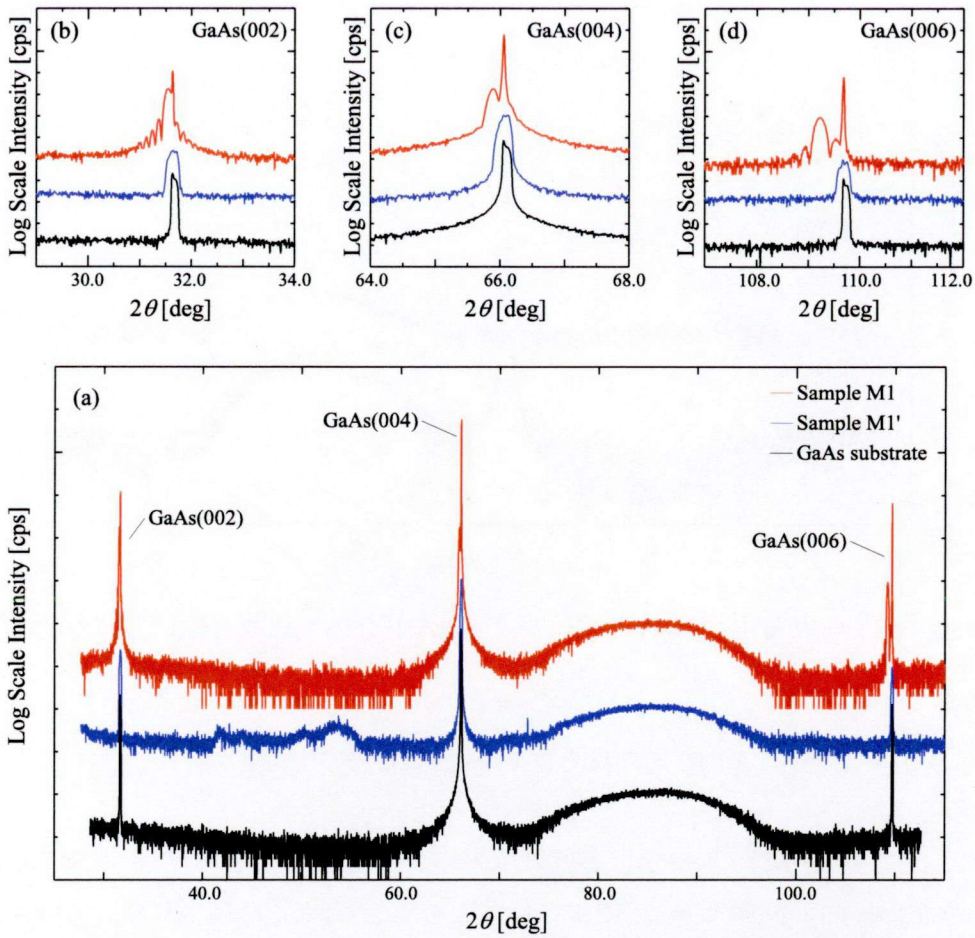


図 3.10: (a) 試料 M1 および試料 M1' の広域 XRD θ-2θ スキャンと (b) (002) 面，(c) (004) 面，(d) (006) 面回折ピークの拡大図

リフトオフ後の回折ピークの広がりは，ワックスによる部分的なたわみによるものと考えることができる [16]．それを確認するため，試料 M1' の GaAs(004) 面を受光側のスリットの幅を変えて XRD 測定を行った．その結果を図 3.11 に示す．測定結果からわかるように，回折ピークの広がりはスリット幅に依存している．これは，ピークの広がりが層のたわみによるものであることを支持している．

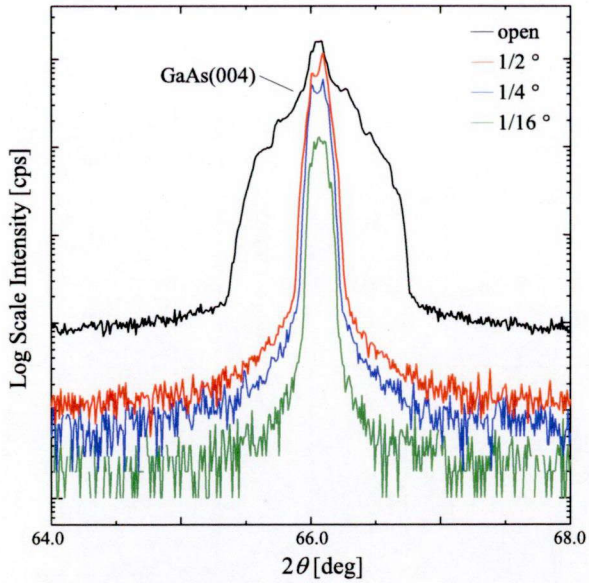


図 3.11: 試料 M1' の GaAs(004) 面 XRD θ-2θ スキャンの受光側スリット依存性

3.3.5 Ga(N)As ELO 試料の Ga-K 吸収端 EXAFS 測定

まず，試料 M1' について透過法で Ga-K 吸収端 EXAFS 測定をおこなった．図 3.12(a) および (b) に得られた吸収スペクトルと抽出した EXAFS 振動を示す．吸収スペクトルは横軸が入射 X 線のエネルギー，縦軸が吸収係数を示している．EXAFS 振動は以下の式で表せる波数 k を横軸とし，縦軸は吸収スペクトルからバックグラウンドを差し引き，その結果に k の 3 乗で重み付けした結果を示している．

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - E_0)} \tag{3.1}$$

ただし E は入射 X 線のエネルギー，E_0 は吸収端エネルギー，$\hbar$ は Planck 定数，m は電子の質量を意味する．図 3.12 に示されるように，リフトオフ後の試料においても X 線吸収スペクトルが得られ，EXAFS 振動の抽出を行うことができた．

図 3.12(c) は，得られた EXAFS 振動を $k_{\mathrm{min}} = 2.5 \sim k_{\mathrm{max}} = 16$ の範囲でフーリエ変換することで得られた結果を示している．横軸は Ga 原子からの距離 (ただし位相シフトを含む)，縦軸はフーリエ変換強度を示している．$k = 2.5$ 以下では XANES の信号を多く含み，$k = 16$ 以上の領域では振動に大きなノイズを含んでいる．本来フーリエ変換は全ての領域で行わなければならないが，上記により EXAFS の解析にはそれらの領域を除いた部分を用いる．このようにして得られた擬似的な動径分布関数を，以下では Ga 原子周りの動径分布関数とする．また，本章内ではフーリエ変換の範囲を $k_{\mathrm{min}} = 2.5 \sim k_{\mathrm{max}} = 16$ で統一する．

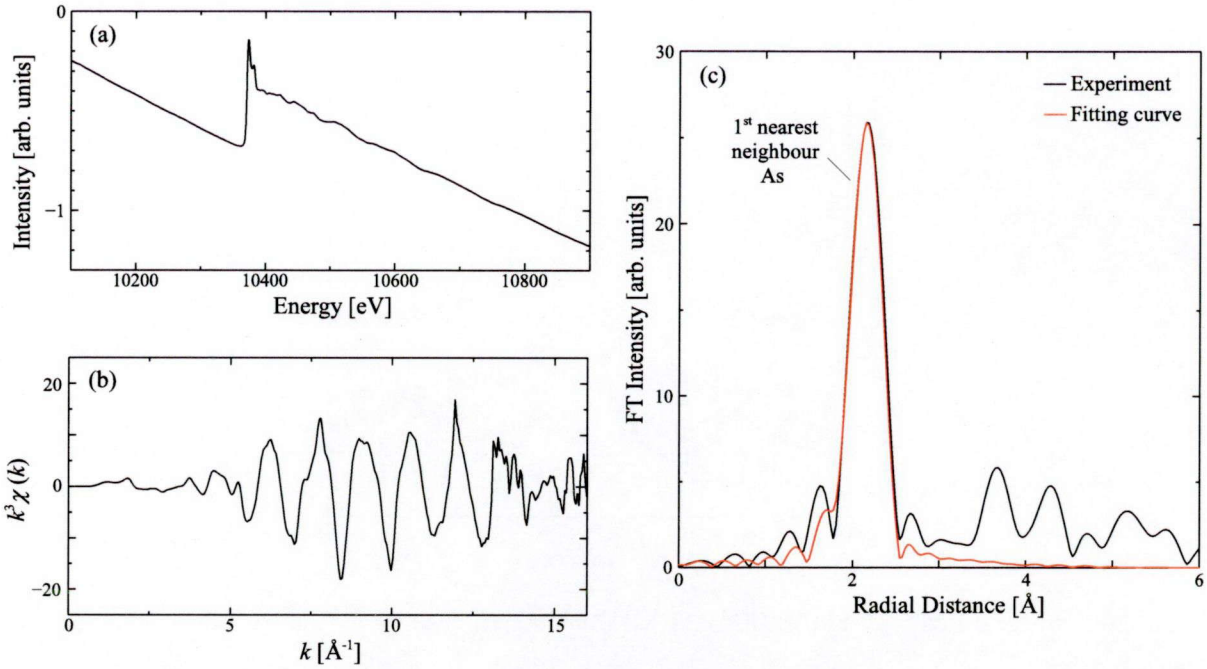


図 3.12: 試料 M1' の Ga-K 吸収端 EXAFS 測定結果 (a) Ga-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトル (b) 抽出した EXAFS 振動 (c) Ga 原子周りの動径分布関数

得られた Ga 原子周りの動径分布関数から，第一近接 As 原子に由来するピークについて，カーブフィッティングにより Ga-As ボンド長を求めた．フィッティングにより得られた動径は 2.46 Åで，XAFS により求められている GaAs 試料の Ga-As ボンド長 2.464 Å [17] と一致している．この結果から，リフトオフした GaAs 試料で問題なく XAFS 測定を行うことができることがわかった．

次に成長層の膜厚が 200 nm である試料 M2'，M3' について蛍光法で EXAFS 測定を行った．図 3.13(a) に試料 M2' および試料 M3' の Ga-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを，(b) に抽出した EXAFS 振動を示す．抽出した EXAFS 振動をフーリエ変換した結果，得られた Ga 原子周りの動径分布関数を図 3.14 に示す．

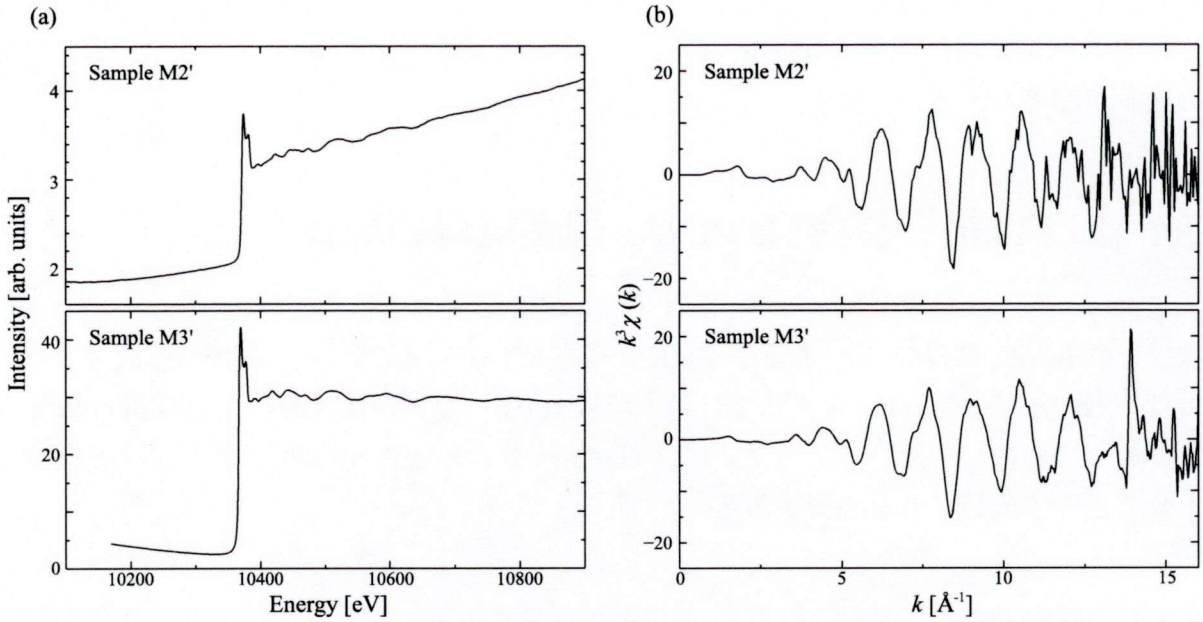


図 3.13: 試料 M2' および試料 M3' の Ga-K 吸収端 EXAFS 測定結果 (a) Ga-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトル (b) 抽出した EXAFS 振動

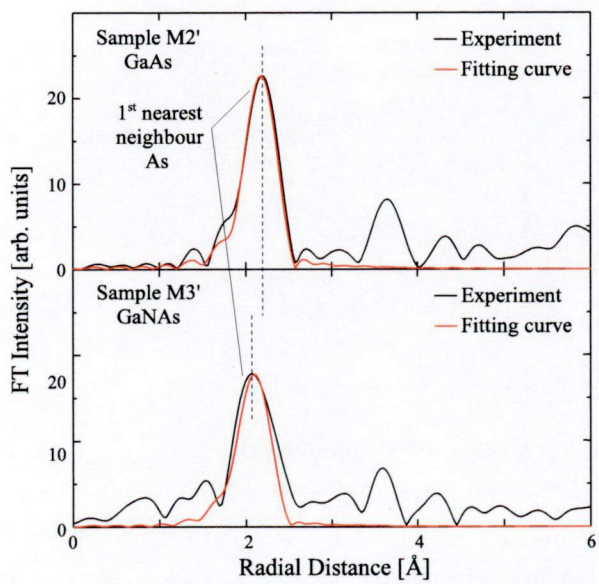


図 3.14: 試料 M2' および試料 M3' の Ga 原子周りの動径分布関数

試料 M2' についても先の結果と同様に Ga-As ボンド長は 2.46 Å と求まり，蛍光法においても ELO 試料の Ga-K 吸収端 XAFS 測定が行われていることがわかった．また，試料 M3' での Ga-As ボンド長は 2.44 Å と求まった．図 3.14 に示した，試料 M2'，M3' について得られた Ga 原子周りの動径分布関数を比較してもわかるように，試料 M3' のほうが試料 M2' よりも明らかに第一近接 As 原子の距離が短くなっていることがわかる．文献 [18, 19] に示されるように，GaInAs の EXAFS 測定によって得られた Ga-As ボンド長は In 組成に

従って変化する．試料M3’についても，XRD測定からも得られたように，Nを添加することでGaNAsの格子定数がGaAsのそれより減少したことを反映して，Ga-Asボンド長の減少が起きたと考えられる．

3.4 GaAs格子整合GaInNAs薄膜試料の成長

以上により，ELO試料によるGa-K吸収端XAFS測定は可能であるとわかった．そこで次に，GaInNAs試料のELOおよびGa-K吸収端EXAFS測定を行う．EXAFS測定を行うには，透過法では数μm，蛍光法では数十から100 nm程度の比較的厚膜のGaInNAsを成長させなければならない．そのためにはGaAsバッファ層やAlAs層に対して格子整合のとれる条件で成長させる必要がある．

3.4.1 試料作製

まず，GaInAs参照試料を作製し，XRD測定からIn組成を求める．図3.15にGaInAs試料M4の試料構造と成長シーケンスおよび成長条件を示す．

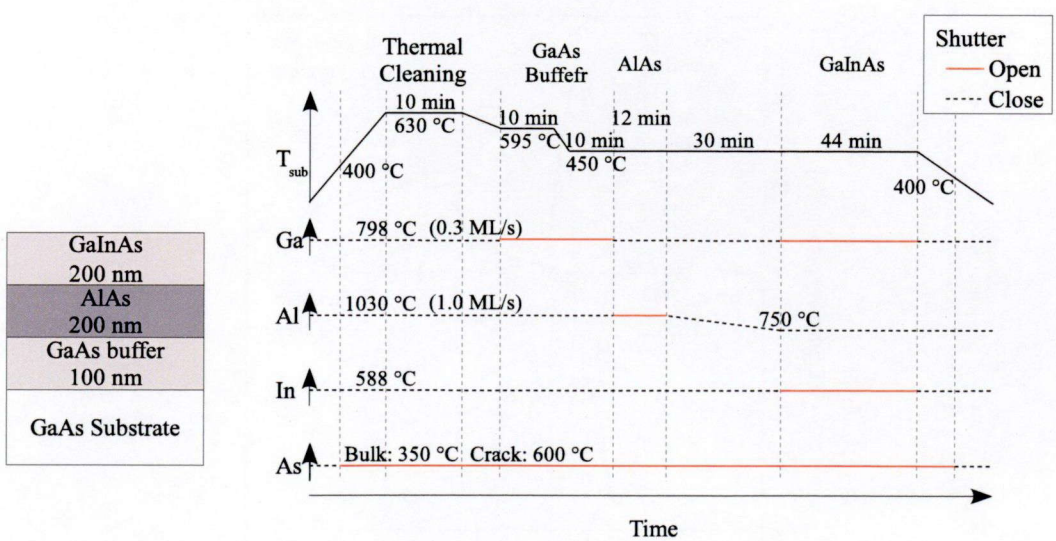


図3.15: 試料M4の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

次にGaInNAs試料M5を作製した．図3.16に成長させた試料M5の試料構造と成長シーケンスおよび成長条件を示す．試料M3のときと同様に，Alの混入を避けるため，GaInNAs層の成長を開始する前にAlセルの温度を待機温度まで下げてからGaInNAs層の成長を行った．

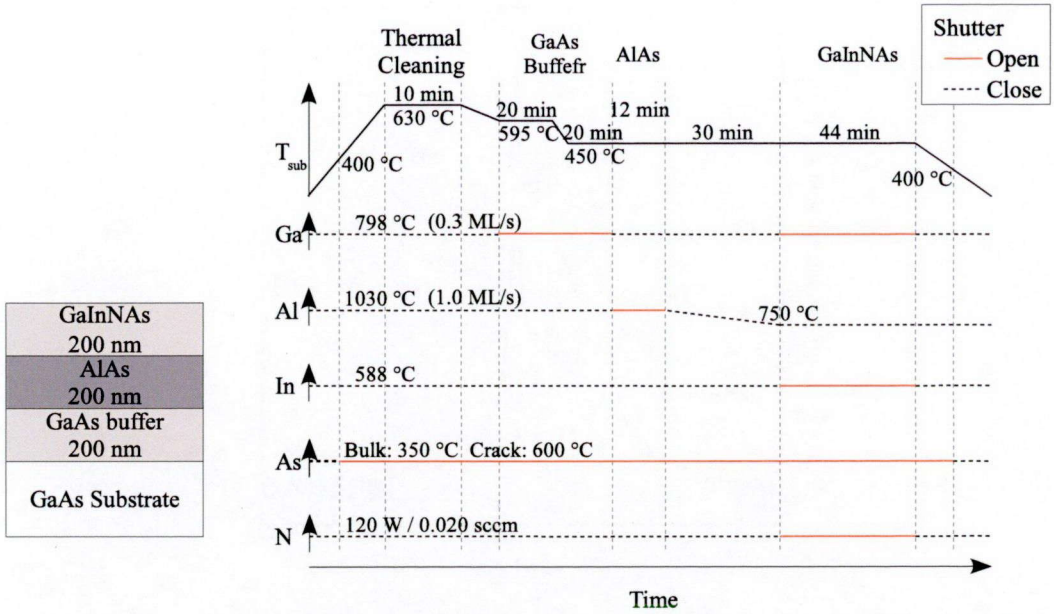


図 3.16: 試料 M5 の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

試料 M5 の一部を MBE チャンバー内で As 雰囲気中で 600 °C で 30 分間アニールを行った．その試料を試料 M6 とする．

3.4.2 GaIn(N)As の XRD 解析

図 3.17 に試料 M4 および M5 の GaAs(004) 面 XRD 測定の結果を示す．GaInAs の格子定数が Vegard 則に従い，面内方向は GaAs に格子整合しているとして，試料 M4 の XRD 測定結果から In 組成を求めた．その結果，In セル温度が 588 °C のとき，In 組成は 6.0 % であると求めることができた．同一 In セル温度で成長した試料 M5 についても同一の In 組成を持っているとすると，図 3.6 のときと同様に，面内方向は GaAs に格子整合，面直方向は試料 M4 で求めた格子定数を用いることで，N 組成を求めることができる．その結果，試料 M5 の N 組成は 2.5 % であることがわかった．

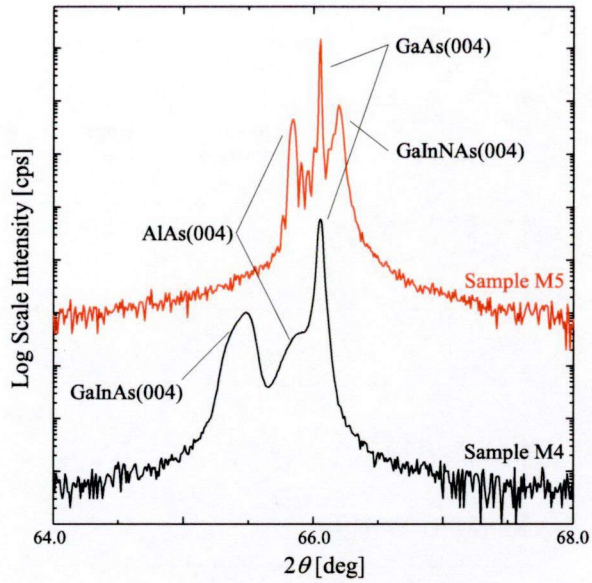


図 3.17: 試料 M4 および M5 の GaAs(004) 面 XRD θ-2θ スキャン測定結果

3.5 ELO を用いた GaInNAs 成長層の分離と局所構造解析

3.5.1 表面観察

試料 M5，M6 を ELO 加工した試料 M5'，M6' の剥離表面を光学顕微鏡で観察した．図 3.18 にその様子を示す．大きなクラックが多数存在するが，両者に大きな差はなく，アニールによる大きな構造的な変化はないといってよい．

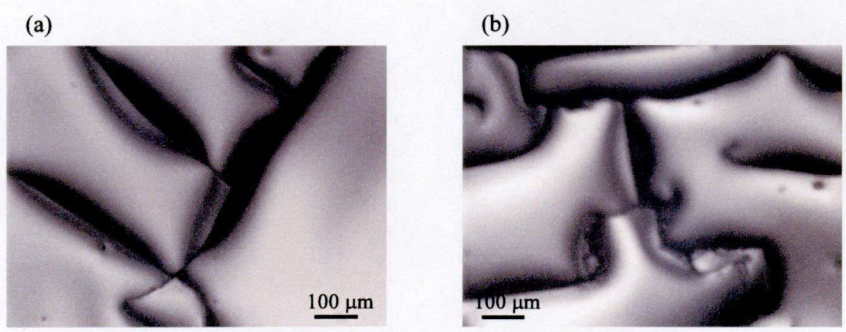


図 3.18: 光学顕微鏡による (a) 試料 M5' および (b) 試料 M6' の ELO 後の剥離表面の観察

3.5.2 Ga-K 吸収端 EXAFS 測定結果

図 3.19(a)，(b) に試料 M5'，M6' について Ga-K 吸収端 EXAFS 測定を行い，得られた X 線吸収スペクトルと EXAFS 振動を示し，得られた結果からフーリエ変換によって求められた Ga 原子周りの動径分布関数を図 3.20，3.21 に示す．

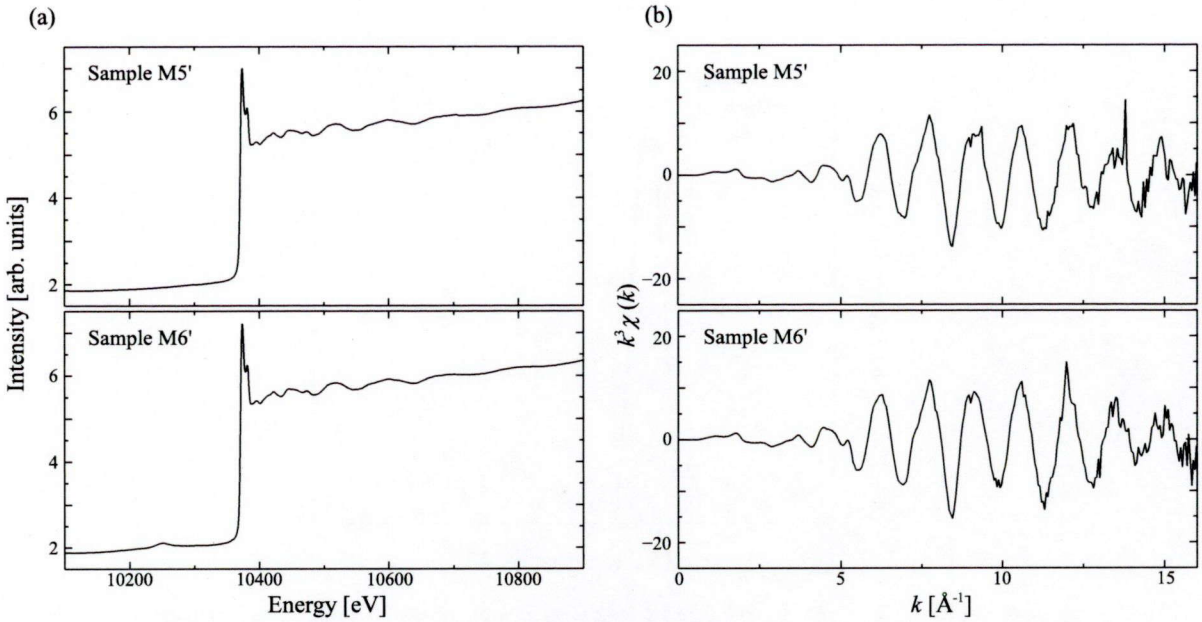


図 3.19: 試料 M5' および試料 M6' の Ga-K 吸収端 EXAFS 測定結果 (a) Ga-K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトル (b) 抽出した EXAFS 振動

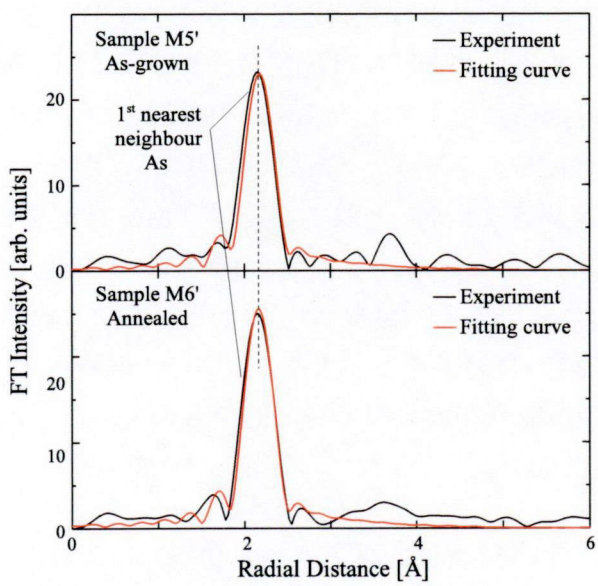


図 3.20: 試料 M5' および試料 M6' の Ga 原子周りの動径分布関数

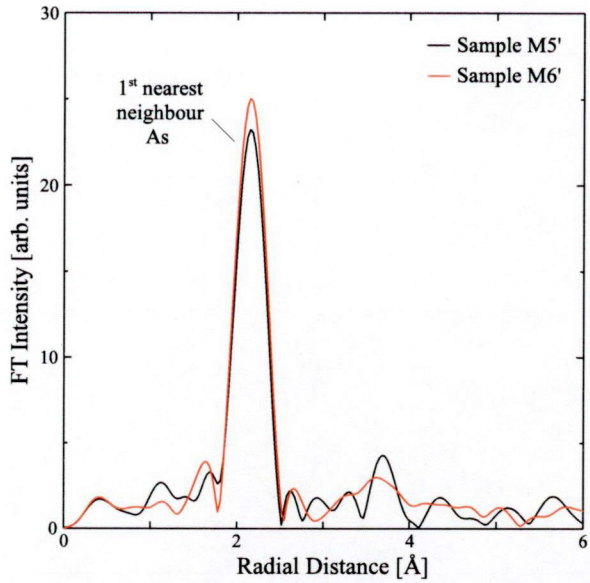


図 3.21: 試料 M5' および試料 M6' の Ga 原子周りの動径分布関数

試料 M5', M6' の動径分布関数を比較すると，アニール後に第一近接 As に対応するピークの強度が増加しているのがわかる．動径分布関数の強度は配位数に対応するので，Ga-As 結合量の増加がアニールによって起きているといえる．表 3.1 にカーブフィッティングに用いたパラメータをまとめた．N は配位数，R は原子間距離，dE_0 はエネルギーシフト，σ は Debye-Waller 因子，そして R-factor は実験値とフィッティング曲線との誤差を示している．試料 M5' の配位数 3.90 は，Ga 原子周りに As が 3.90/4 つまり 97.5 %存在することになる．これは N 組成 2.5 %と一致する．試料 M6' は配位数 3.95 となり，Ga 原子周りの As は 98.75 %に増加している．その分 Ga-N 結合が減少したと考えることができる．しかし，Ga-N 結合に起因する明確なピークとその変動は確認できなかった．これは N 組成が 2.5 %と非常に低いためである．また，アニール前後では Ga-As 結合長の変化はなかった．これは原子の再配列があくまで局所的なもので，格子定数の変化を伴うほどのものではないことを示している．

表 3.1: 試料 M5' および試料 M6' の Ga 原子周りの動径分布関数についてカーブフィッティングに用いたパラメータ

試料	N	R [Å]	dE_0 [eV]	σ [nm]	R-factor [%]
Sample M5'	3.90	2.46	-0.691	0.071	0.467
Sample M6'	3.95	2.46	-1.122	0.071	0.090

この試料 M5', M6' について In-K 吸収端 EXAFS 測定も合わせて行ったが，良好な EXAFS 振動を得ることはできなかった．これも N と同様に，In 組成が 6.0 %と非常に低い

ためであると考えられる．同一試料でのIn原子周りの局所構造解析を行うことが出来ず，アニールによる原子の再配列の詳細な推移は，他の測定結果と合わせて議論する必要がある．

3.6 まとめ

第3章では，GaInNAsのアニールによる原子の再配列の観測についてを行った．局所構造解析にEXAFS測定を用い，解析の困難なN原子周りの局所構造ではなく，Ga原子周りの構造を解析することを目指した．Ga吸収端測定を行う上で障害となるGaAs基板からの情報を除外するため，ELOによるXAFS測定のための試料準備手法を確立した．それによって．GaAs基板上に成長されたGa(N)As試料のGa-K吸収端XAFS測定を行い，成長層内のGa-As結合に起因する信号を得ることができた．これらの結果ELO法は，基板に含まれている元素についてXAFS測定を行う場合に，非常に有効な試料加工法であることがわかり，GaAs基板上に成長されたGaInNAs試料に対してGa吸収端測定を行う上で非常に有用な手法であることが実証された．GaInNAsのアニール前後でG-K吸収端EXAFS測定結果を比較すると，Ga原子周りの第一近接As結合に由来するピークの増加が観測された．これはアニールによる原子の再配列によるもので，In-N結合の増加を示唆するものである．この結果より，GaInNAsのアニールによる原子の再配列を観測することが出来た．

参考文献

[1] V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, J. Harris, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 145505.

[2] P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, A.M. Kamal Saadi, A. Lindsay, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B **64** (2001) 121203.

[3] H. Hugues, B. Damilano, J.M. Chauveau, J.Y. Duboz, J. Massies, Phys. Rev. B **75** (2007) 045313.

[4] Y.L. Soo, S. Huang, Y.H. Kao, J.G. Chen, S.L. Hulbert, J.F. Geisz, S. Kurtz, J.M. Olson, Phys. Rev. B **60** (1999) 13605.

[5] G. Ciatto, F. D'Acapito, L. Grenouillet, H. Mariette, D. De Salvador, G. Bisognin, R. Carboni, L. Floreano, R. Gotter, S. Mobillio, F. Boscerini, Phys. Rev. B **68** (2003) 161201.

[6] K. Uno, M. Yamada, I. Tanaka, O. Ohtsuki, T. Takizawa, J. Cryst. Growth **278** (2005) 214.

[7] T. Mori, T. Hamada, T. Morimura, G. Kobayashi, T. Yao, T. Miyajima, T. Uruga, J. Phys. Chem. Solids **69** (2008) 298.

[8] H.F. Liu, C.S. Peng, E.M. Pavelescu, S. Karirinne, T. Jouhti, M. Valden, M. Pessa, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2428.

[9] E. Yablonovitch, T. Gmitter, J.P. Harbison, R. Bhat, Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 2222.

[10] Y. Jeong, M. Shindo, M. Akabori, T. Suzuki, Appl. Phys. Express **1** (2008) 021201.

[11] S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa, M. Kondow, Phys. Stat. Sol. (c) **5** (2008) 2736.

[12] S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa, M. Kondow, Appl. Phys. Express **1** (2008) 035004.

[13] F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, M. Kondow, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 125501.

[14] F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, M. Kondow, J. Cryst. Growth **311** (2009) 1646.

[15] W.J. Fan, S.F. Yoon, T.K. Ng, S.Z. Wang, W.K. Loke, R. Liu, A. Wee, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4136.

[16] K. Higashi, F. Ishikawa, K. Handa, S. Emura, M. Kondow, Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 043903.

[17] M.C. Ridgway, S.E. Everett, C.J. Glover, S.M. Kluth, P. Kluth, B. Johannessen, Z.S. Hussain, D.J. Llewellyn, G.J. Foran, G. de M. Azevedo, Nucl. Instr. and Meth. B **250** (2006) 287.

[18] J.C. Mikkelsen Jr., B. Boyce, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1412.

[19] T. Fukui, Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L208.

第4章　希薄磁性半導体GaGdNの薄膜試料作製および物性評価

4.1　高濃度Gd添加の必要性

現在得られているGaGdNの磁気特性について，常磁性成分が非常に大きく，強磁性成分が小さいことは序論でも述べた．この原因としては，磁性原子として添加しているGdが希土類元素であることが大きく関係していると考えられる．希土類はそのスピンの情報を内殻に局在している4f電子が担っている．そのため，希土類原子ひとつの磁気的相互作用の及ぶ範囲は，遷移金属のスピンが外殻の3d電子が担っているのと比べると非常に狭い．その結果，図4.1(a)のように，磁気的に孤立したGd原子が多く存在し，それらが常磁性的性質を示していると考えられる．さらに，ある程度のGd原子が集まっている領域が存在したとしても，それらが互いに磁気的相互作用を及ぼさない範囲に多数存在しているとすると，試料全体のマクロな性質として見たとき常磁性的な性質を示す，超常磁性となる(図4.1(b))．これらふたつの要因から，GaGdNの常磁性成分が多くなっていると考えられる．GaGdNの強磁性成分を増大するには，添加するGdの量を増やし，孤立しているGd原子，領域を少なくする必要がある．本章では，GaGdNの強磁性成分増大のためのGd添加量の増量と，それに伴う諸物性の変化を評価する．それらの結果から，GaGdNの最適な成長条件を導くことを目的とする．

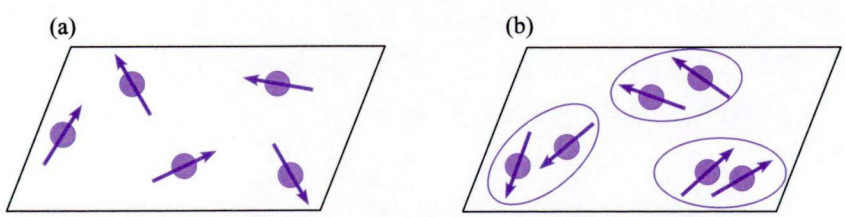


図4.1: (a)孤立したGd原子と(b)超常磁性的に振る舞うGd原子群の概念図

4.2　高濃度Gd添加GaGdN薄膜試料の成長

4.2.1　Gd濃度依存性

まず，Gd濃度を変化させたときのGaGdNの物性を評価するため，成長時のGdセル温度を変化させたGaGdN試料G1，G2，G3を作製した．基板にはサファイア(0001)面上に

有機金属気相エピタキシーによってundope-GaN層が2 μm成長されたGaNテンプレート基板を使用する．全ての試料は，700 °Cで15分間保持しサーマルクリーニングを行った後，5分間GaN buffer層を成長し，その後GaGdN層を成長した．最後に酸化防止のためのキャップ層としてGaN層を1分間成長した．試料G1，G2およびG3の試料構造と成長シーケンスおよび成長条件を図4.2に示す．Gdセル温度はそれぞれ試料G1が1100 °C，試料G2は1125 °C，試料G3は1150 °Cとした．

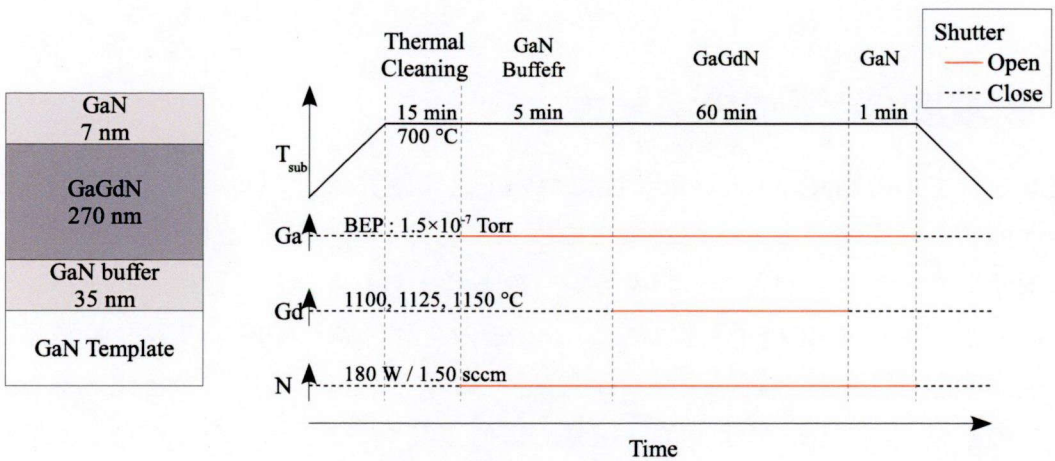


図4.2: 試料G1，G2およびG3の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

4.2.2 成長温度依存性

次に，成長温度が与える影響を調べるため，成長温度を変化させたGaGdN試料G4，G5，G6を作製した．使用した基板は試料G1，G2，G3と同じくGaNテンプレート基板で，サーマルクリーニングまでの手順は同じである．サーマルクリーニング後，試料G4およびG6は基板温度をそれぞれ650，750 °Cに変化させた．すべての試料でGdセル温度は1125 °Cに固定した．試料G4，G6の試料構造と成長シーケンスおよび成長条件を図4.3，4.4に示す．試料G5は試料G2と同じ成長条件および成長シーケンスである．

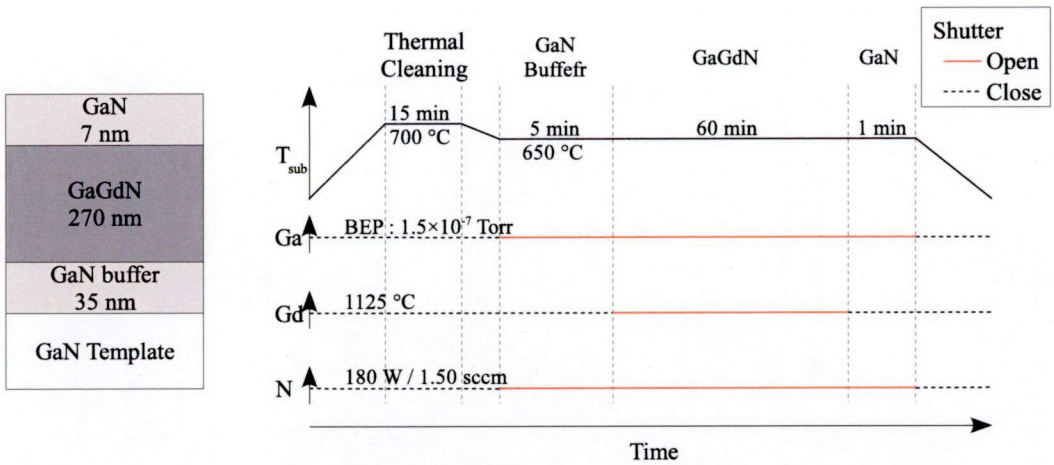


図 4.3: 試料 G4 の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

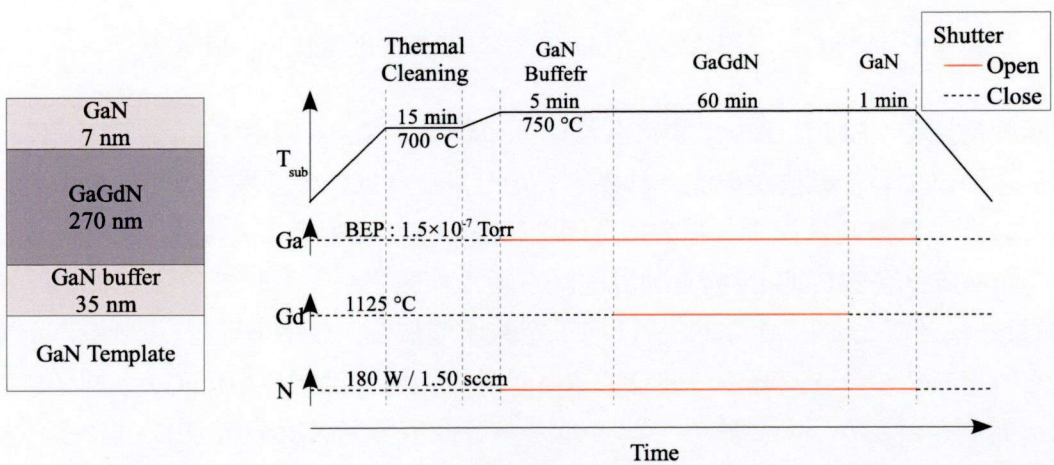


図 4.4: 試料 G6 の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

4.3 GaGdN 薄膜試料の構造評価

4.3.1 GaGdN 格子定数の Gd 濃度依存性

GaGdN 試料の構造解析のため，試料 G1，G2 および G3 について，GaN(0002) 面周辺の XRD 測定を行った．その結果を図 4.5 に示す．全ての試料で GaN(0002) 面回折ピークの低角側に GaGdN(0002) 面回折ピークが現れている．Gd セル温度を上げるに従い，より低角側へシフトしていることがわかる．Gd は Ga サイトに置換することがわかっているが [1]，Gd 原子は Ga 原子と比べると原子半径が大きく，GaGdN の格子定数が GaN の格子定数より大きくなることは容易に想像できる．また 31 および 36 ° に現れる NaCl 型構造の GdN(111)，(002) 面回折ピークがこれらの試料では観測されなかった．このことから，XRD で観測できる程度の大きさを持つ NaCl 型構造の GdN 結晶クラスターはこれらの条件では出来ないと考えられる．

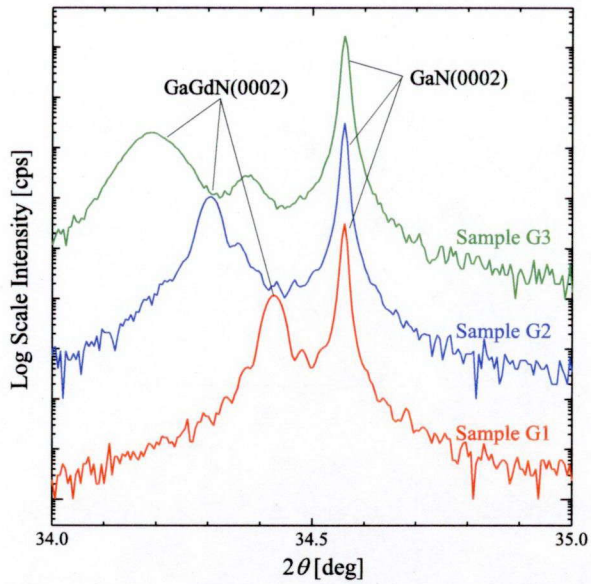


図 4.5: 試料 G1，G2 および G3 の GaN(0002) 面 XRD θ-2θ スキャン

次に断面構造を TEM によって観察した．その結果を図 4.6 に示す．試料 G1 及び G2 では基板から伸びている転位が観測された．しかし，それ以外の領域では二次相の析出や新たな転位の発生は観測されず，非常に良好な結晶であるといえる．しかし試料 G3 については，GaN buffer 層と GaGdN 層との界面から新たな転位が発生していることがわかった．Gd 添加量を増やしたことで GaGdN の格子定数が増加し，GaN 層との間の歪みが大きくなったためと考えられる．転位の伸びている以外の領域では試料 G1，G2 と同様に二次相の析出は観測されなかった．また，エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX) によって試料 G1，G2 および G3 の Gd 組成がそれぞれ 2.5，4.5，8.0 %と求まった．

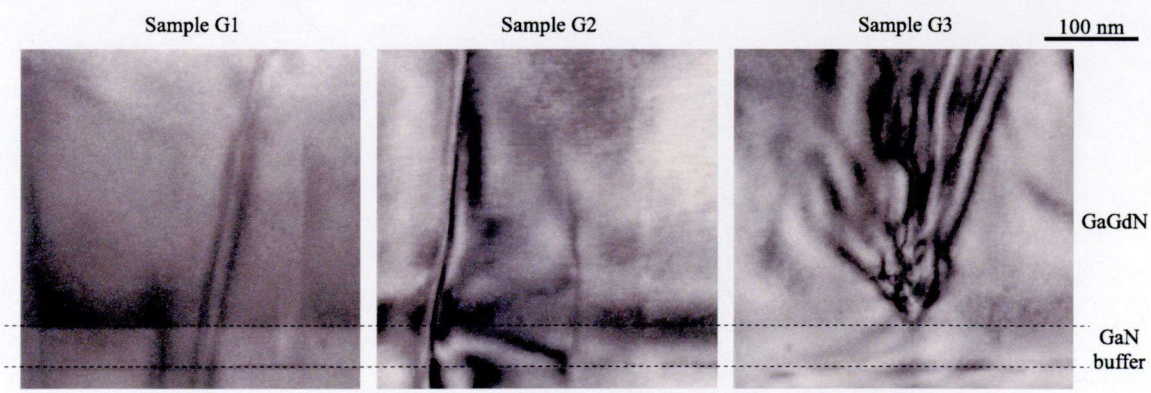


図 4.6: 試料 G1，G2 および G3 の断面 TEM 明視野像

次に面内歪みについてを XRD 逆格子空間マッピングを用いて観測した．図 4.7(a)，(b) に試料 G2，G3 の GaN($\bar{1}$015) 面周辺の逆格子空間マッピング測定結果を示す．横軸 Qa，縦軸 Qc はそれぞれ 2π を a，c 軸方向の長さ [Å] で割った逆格子空間単位 [rlu] で示している．試料 G2 について，GaN($\bar{1}$015) 面回折ピークの真下に GaGdN($\bar{1}$015) 面回折ピークが現

れている．つまり，面内方向の格子定数はGaNと同じで，GaNに格子整合している状態でコヒーレントに成長していることがわかる．しかし試料G3については，GaGdN($\bar{1}$015)面回折ピークはGaN($\bar{1}$015)面回折ピークの下方にあるが，ピークの形状が原点方向に広がり始めている．つまり，格子緩和が起き始めていると考えられる．しかし，ピークの形状が広がっているにとどまり，原点方向に完全にシフトしているのではないため，試料G3は臨界膜厚と同程度の成長膜厚であると考えられる．また，GaGdN($\bar{1}$015)面回折ピークとGaN($\bar{1}$015)面回折ピークの間に小さなピークが現れているが，これはGd濃度の違う領域が一部生成され，その領域での回折ピークと考えられる．これは図4.5の(0002)面θ-2θスキャンにも現れている．

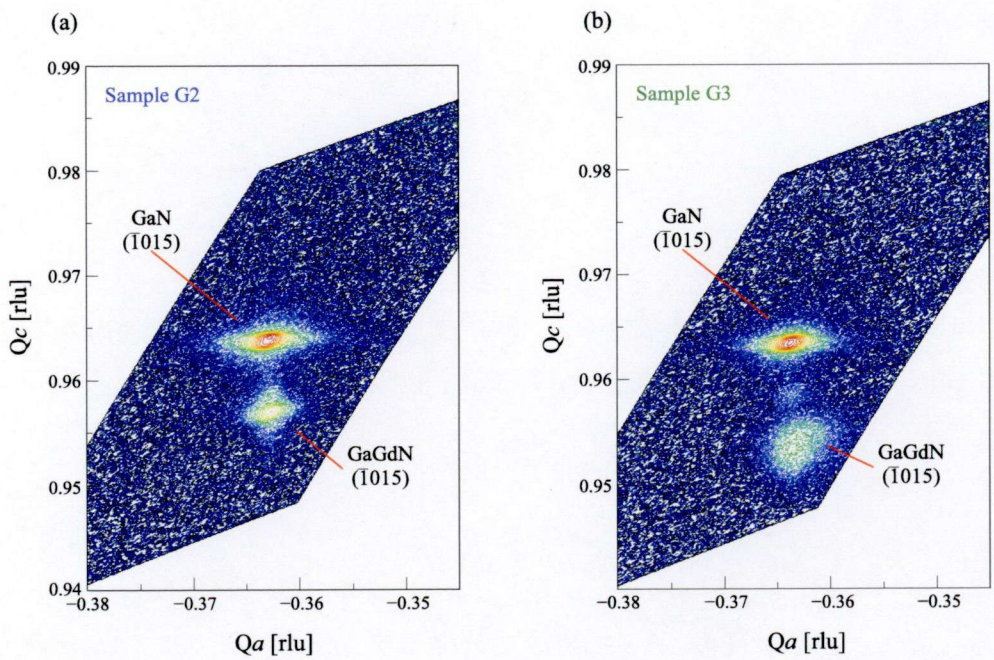


図 4.7: (a) 試料G2および(b) 試料G3のGaN($\bar{1}$015)面XRD逆格子マッピング

以上の結果から今回作製したGaGdN試料G1，G2，G3は下地のGaNに格子整合しており，面内に強い歪みを受け，c軸方向に格子が伸びている状態であるとわかった．この歪みの効果を考慮にいれ，GaGdNの格子定数を求める．そのためにはまず，一般には存在しない六方最密充填構造のGdNの格子定数を求める必要がある．

まず，六方最密充填構造のGdNの密度ρ_{hex}はNaCl型構造のときの密度ρ_{cub}と同じであると仮定する．

$$\rho_{\mathrm{cub}} = \rho_{\mathrm{hex}} \Leftrightarrow V_{\mathrm{cub}}/2 = V_{\mathrm{hex}}/3 \tag{4.1}$$

ここでV_{hex}，V_{cub}はそれぞれ六方最密充填構造，NaCl型構造のGdNの単位格子の体積を示している．NaCl型構造のときの格子定数a_{cub} (= c_{cub} = 4.999 [Å])，六方最密充填構造の

ときの格子定数 a_{hex}，c_{hex} とすると，体積 V_{hex}，V_{cub} は，

$$V_{cub} = {a_{cub}}^3 \tag{4.2}$$

$$V_{hex} = 6(\frac{1}{2}\frac{\sqrt{3}}{2}{a_{hex}}^2)c_{hex} \tag{4.3}$$

と表せる．六方最密充填構造GdNでの a 軸，c 軸の格子定数の比 c/a 比は一般的な六方最密充填構造のものと同じとする．

$$c_{hex}/a_{hex} = 1.633 \tag{4.4}$$

以上を解くと，

$$a_{hex} = 3.535\ [\text{Å}] \tag{4.5}$$

$$c_{hex} = 5.772\ [\text{Å}] \tag{4.6}$$

と六方最密充填構造GdNの格子定数を求めることができた．

次に歪みを受けていないGaGdNの c，a 軸格子定数 c_{GaGdN}，a_{GaGdN} を求める．$Ga_{1-x}Gd_xN$ におけるGdNモル濃度 x を用いて，c/a がVegard則に従うとすると，

$$c_{GaGdN}/a_{GaGdN} = 1.626 + 0.007x \tag{4.7}$$

$$c_{GaN}/a_{GaN} = 1.626 \tag{4.8}$$

ただし，c_{GaN}，a_{GaN} はGaNの c，a 軸格子定数を示す．GdNのポアソン比 σ はGaNと同じとし，歪みを受けている時のGaGdNの格子定数を $c_{GaGdN'}$，$a_{GaGdN'}$ と表記することにすると，

$$\sigma = 0.23 = -\frac{c_{GaGdN} - c_{GaGdN'}}{a_{GaGdN} - a_{GaGdN'}} \tag{4.9}$$

となる．$c_{GaGdN'}$ については，XRD θ-2θ 測定で得られる結果から求められる．さらに，歪みがまったく緩和していないのであれば，

$$a_{GaGdN'} = a_{GaN} = 3.189\ [\text{Å}] \tag{4.10}$$

を用いることができる．GdNモル濃度 x をXRD以外の測定によって求めることができれば，以上の式を c_{GaGdN} について解くことができる．

$$c_{GaGdN} = \frac{c_{GaGdN'} + 3.189 \times 0.23}{1 + \frac{0.23}{1.626+0.007x}} \tag{4.11}$$

XRD θ-2θ スキャンで得られた c_{GaGdN} と，EDX で得られた Gd 濃度を GdN モル濃度とし，式 4.11 に代入して緩和したときの GaGdN 格子定数を求めた．得られた値と c_{GaN} との差 Δc と GdN モル濃度 x との関係を図 4.8 に示す．式 4.6 で得られた六方最密充填構造 GdN の値を図 4.8(b) に示す．この結果より，緩和した時の GaGdN 格子定数は GdN モル濃度に対して Vegard 則によく従うことがわかった [2].

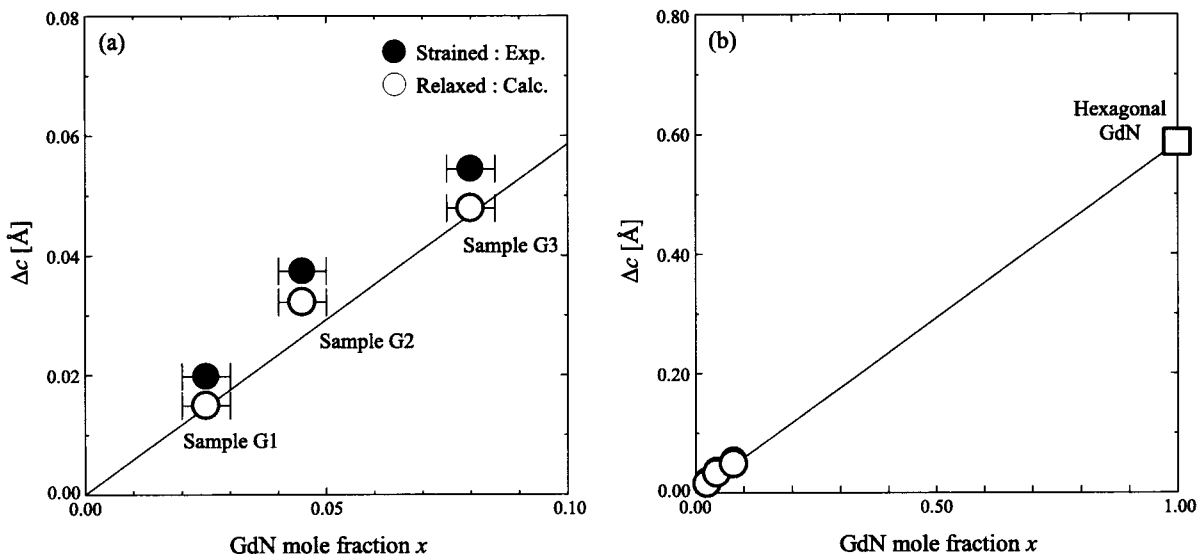


図 4.8: (a) GdN モル濃度 ~ 10 % (b) 全組成領域の $Ga_{1-x}Gd_xN$ の格子定数と GaN の格子定数の差の組成依存性

4.3.2 GaGdN 結晶構造の成長温度依存性

次に，成長温度が結晶構造に与える影響を調べる．図 4.7 に試料 G4，G5 および G6 の GaN($\bar{1}$015) 面 XRD 逆格子マッピング測定結果を示す．横軸，縦軸ともに GaN($\bar{1}$015) 面回折ピークを中心にその変移量 ΔQa，ΔQc を示している．試料 G4 および G5 については試料 G2 の結果と同様に，GaGdN が GaN に対してコヒーレントに成長していることがわかる．しかし試料 G6 については，明らかに原点方向にピーク位置がシフトしていることがわかる．つまり試料 G6 格子緩和が起きているといえる．この結果から，成長温度が高くなると GaGdN は格子緩和しやすくなることがわかった．

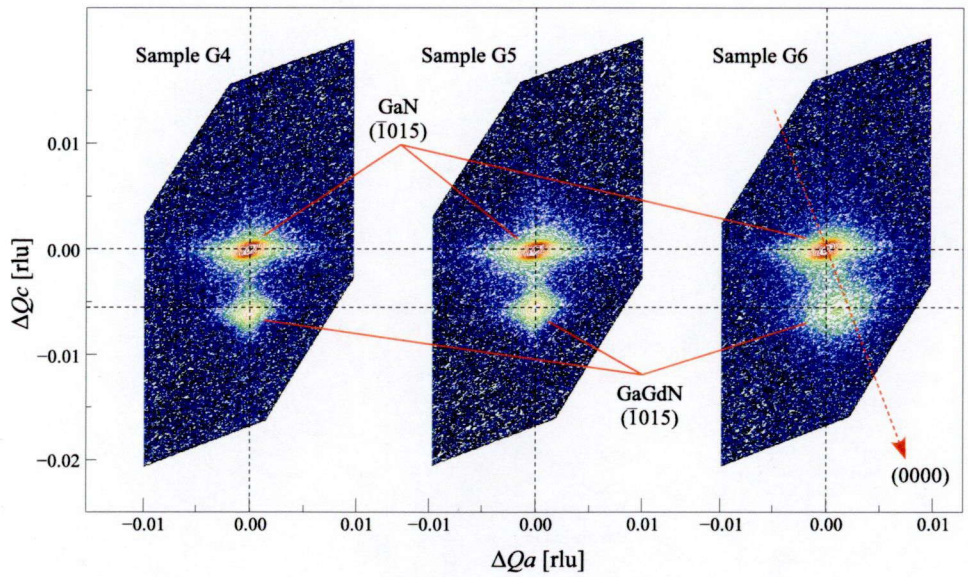


図 4.9: 試料 G4，G5 および G6 の GaN(1̄015) 面 XRD 逆格子マッピング

図 4.9 の結果から，$M = (Q_{\mathrm{GaN}} - Q_{\mathrm{GaGdN}})/Q_{\mathrm{GaGdN}}$ で与えられる格子ミスマッチを面内方向 Qa について求めると，試料 G4，G5 ではそれぞれ –0.02 %，0.05 % となり，この値は誤差に含まれる範囲であるのに対し，試料 G6 では 0.32% と非常に大きくなっている．

4.3.3 高濃度 Gd 添加 GaGdN 薄膜における自然超格子の形成

図 4.6 で示した断面 TEM 像を詳しく解析すると，Gd 濃度の濃い GaGdN 試料において新たな電子回折スポットが得られていることがわかった [3]．高倍率で断面 TEM 像を解析すると濃淡の違う二つの層からなる周期構造が形成されていることがわかった．図 4.10 に試料 G3 の電子回折パターンと高倍率断面 TEM 像を示す．左が電子線入射方位が [1$\bar{1}$00]，右が [11$\bar{2}$0] の時の結果である．この新たな回折スポットは，図 4.11 に示すように試料 G2 でも得られた．その周期は (0002) 面間隔の 4 倍で，(000$\frac{1}{2}$)，(0001)，(000$\frac{3}{2}$) に相当する回折ピークが得られている．これらの試料を成長する際，原料供給は連続的で基板回転機構は使用していないことを明記しておく．この自然超格子は (0001) 面に対して水平に形成されていた．AlGaN，InGaN 等の試料でも (0001) 面に対して水平に自然超格子が形成された例はいくつか存在し [4–7]，それらは成長速度に密接に関係していると報告されている．それぞれの層中での Gd 濃度をもとめるため EDX による測定を試みたが，周期が短く，正確な組成の導出を行うことができなかった．

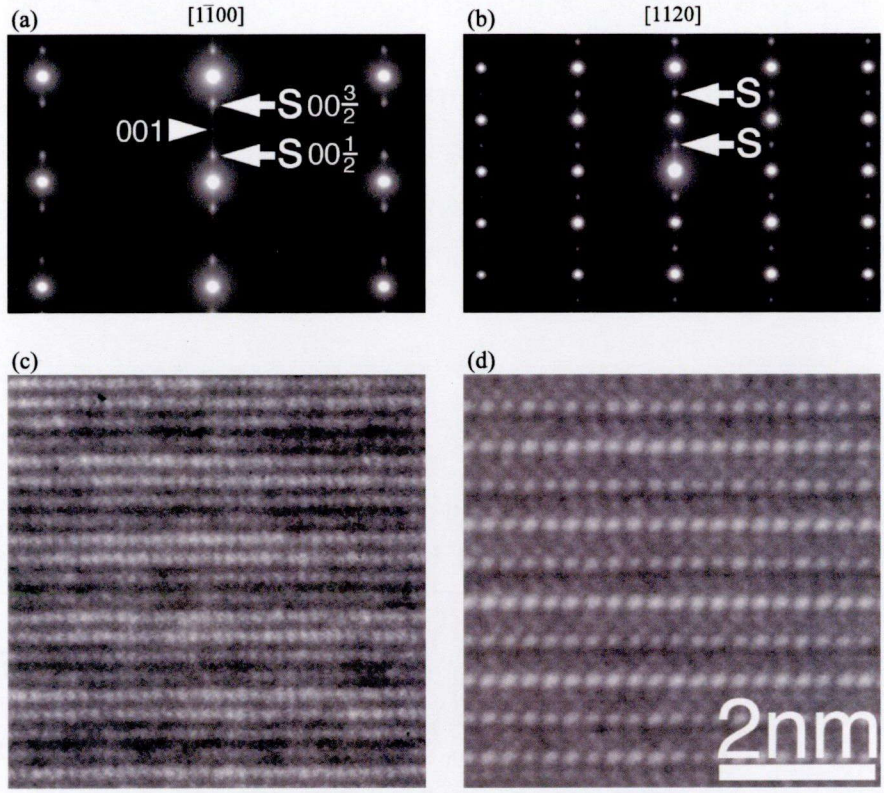


図 4.10: [1$\bar{1}$00], [11$\bar{2}$0] 方位電子線入射時における試料 G3 の (a), (b) 電子回折パターンと (c), (d) 高倍率断面 TEM 像

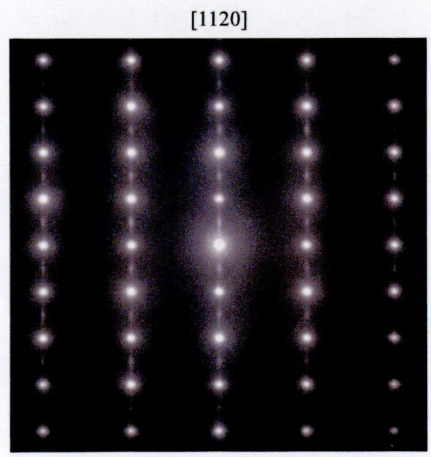


図 4.11: [11$\bar{2}$0] 方位電子線入射時における試料 G2 の電子回折パターン

得られたサテライトスポットが XRD においても観測されていないか，広域 XRD θ-2θ スキャンを行った．試料 G1，G2，G3 およびそれらと同一条件で成長した GaN エピレイヤーについて得られた測定結果を図 4.12 に示す．縦軸はログスケールで，横軸は試料面直方向の波数 k を GaN(0002) の値で規格化したものを表している．GaN(0001) 面回折ピークが全ての試料から，(0003) 面の回折ピークが試料 G2 と GaN エピレイヤーのふたつから

得られている．これらのピークは通常消滅則によって観測されることは無いが，GaN エピレイヤーからも得られたことから，成長した試料の対称性の乱れによって観測されたと考えられる．試料 G3 では自然超格子由来のサテライトスポットが $\frac{1}{2}$ および $\frac{3}{2}$ のところに観測された．TEM の電子回折パターンからは試料 G2 でもサテライトスポットは得られたが，XRD ではその自然超格子を形成している層同士の間の Gd 濃度の差が小さい，つまり電荷密度や格子定数の差が小さいために，サテライトスポットが得られなかったと考えられる．

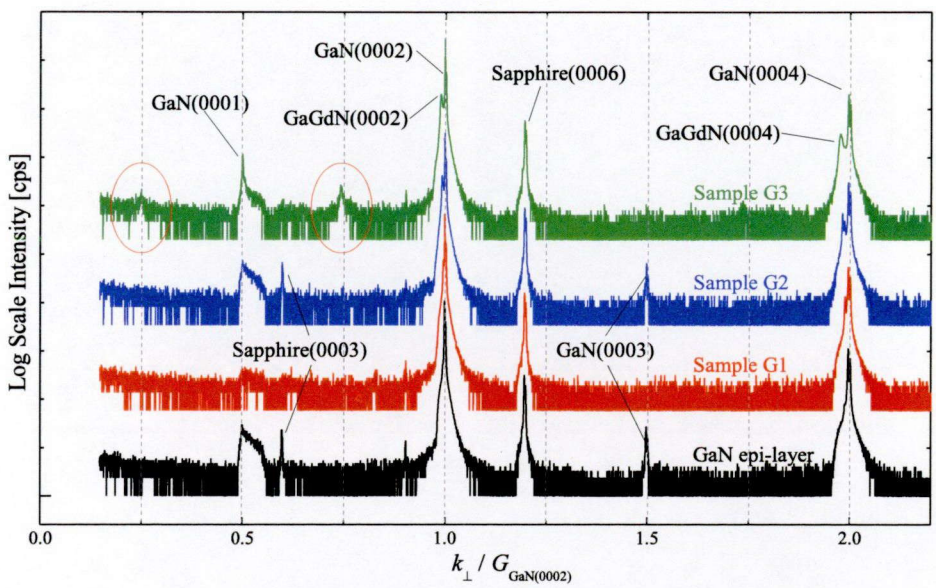


図 4.12: 試料 G1，G2，G3 および GaN の広域 XRD θ-2θ スキャンより得られた X 線回折強度の波数依存性

4.4 GaGdN 薄膜試料の光学特性および磁気特性の評価

GaGdN 試料について光学特性を PL を用いて評価する．光学特性を評価することによって，結晶性の評価や欠陥の量，種類を同定することが可能である．GaGdN の磁気特性発現の一因として，結晶中の欠陥や不純物が大きな役割を果たしているとする報告もある [8–10] ように，GaGdN 試料の結晶性や欠陥についての評価は磁気特性を評価する上でも必要である．

4.4.1 GaGdN 薄膜試料の光学特性の Gd 濃度依存性

まず，Gd 濃度が変化したときの GaGdN 試料の光学特性がどのように変化するかを評価するため，試料 G1，G2 および G3 について PL 測定を行った．励起光源には He-Cd レーザを使用し，測定温度は 4 K で行った．その結果を図 4.13 に示す．合わせて GaN エピレ

イヤーの測定結果も示す．まず355 nmにあるピークは，GaNのバンド端発光に近いため，GaGdNバンド端発光と考えられる．それ以外に，420 nm付近にピークを持つブロードなピークと，510 nm付近にピークを持つブロードなピークが観測された．発光波長から，前者をBL(Blue Luminescence)バンド発光，後者をGL(Green Luminescence)バンド発光と呼ぶことにする．

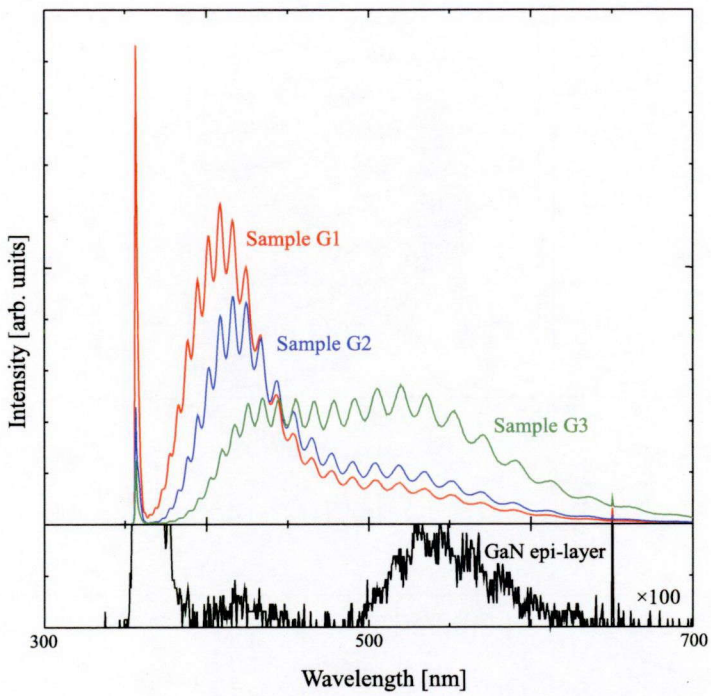


図4.13: 試料G1，G2およびG3の4 KにおけるPLスペクトル

それぞれのピークについて詳細に解析するため，測定温度を変化させながらPL測定を行った．その結果を図4.14，4.15に示す．図4.15については，縦軸は範囲内での最大強度で規格化して示している．図4.14の全てのスペクトルに乗っている振動は，基板に用いているGaNテンプレート層での干渉によるものである[11]．バンド端近傍では，複数のピークが見られた．これはGaNエピレイヤーでは見られなかった特徴である．それぞれ短波長側からX_1，X_2，X_3とする．

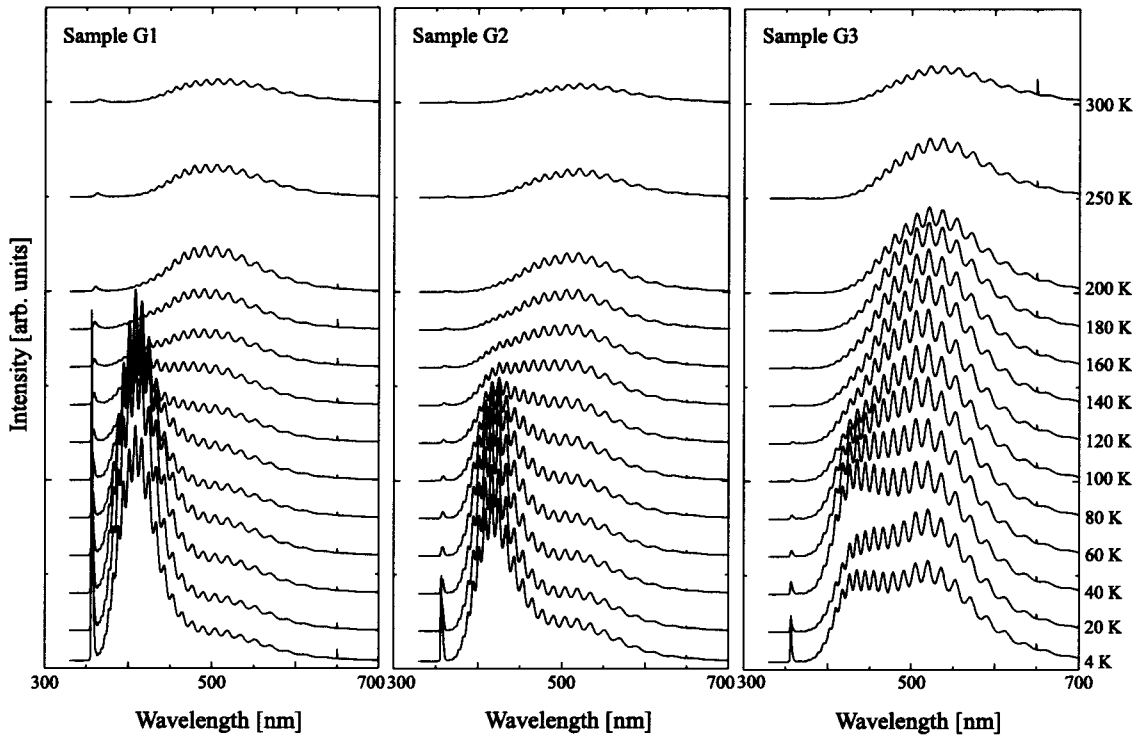


図 4.14: PL スペクトルの測定温度依存性 (波長範囲 : 300 ~ 700 nm)

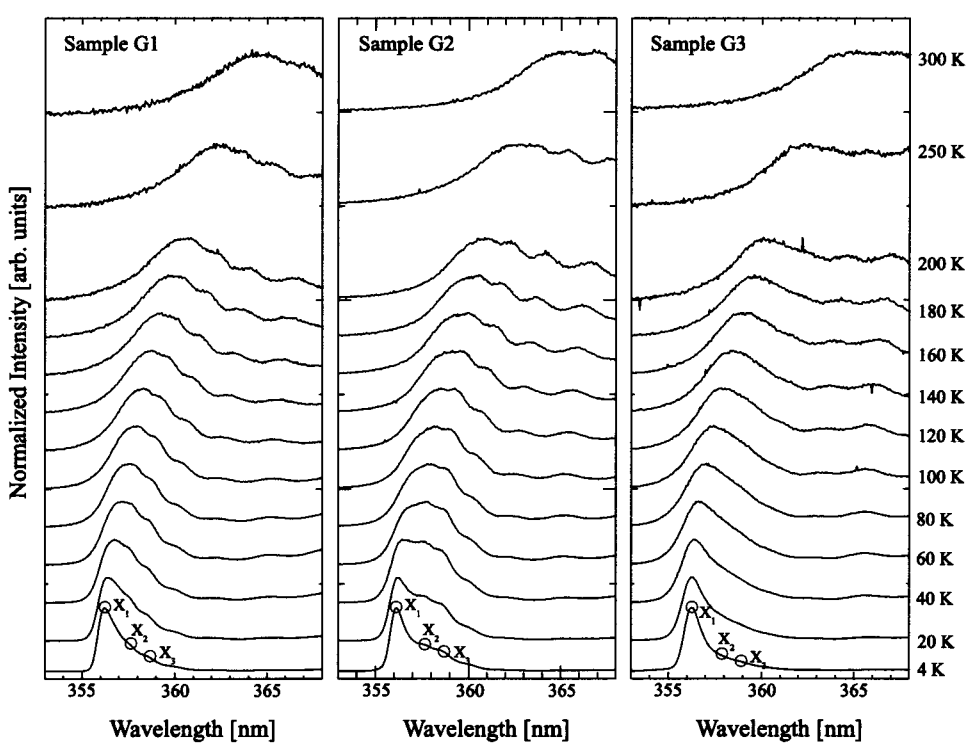


図 4.15: PL スペクトルの測定温度依存性 (波長範囲 : 355 ~ 365 nm)

図 4.14 のスペクトルから BL，GL バンド発光それぞれのピークを抽出するため，ふたつの Gaussian 関数によるフィッテングを行った．図 4.16 に 4 K で測定した試料 G1 の PL

スペクトルについて，フィッティングを行った結果を示す．フィッティングの結果得られたピーク波長とピーク強度のプロットを図 4.17，4.18 に示す．横軸は測定温度を示しており，縦軸はそれぞれ発光の (a) ピークエネルギー，(b) ピーク強度を示している．また，それぞれの発光でピークの広がりは測定温度にほとんど依存性が無く，一定の値を示していた．

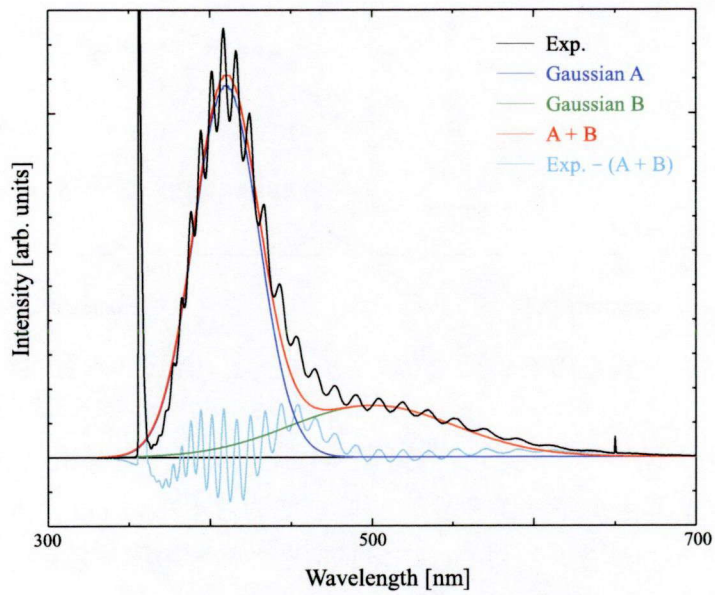


図 4.16: 試料 G1 の 4 K における PL スペクトルと Gaussian 関数によるフィッティング

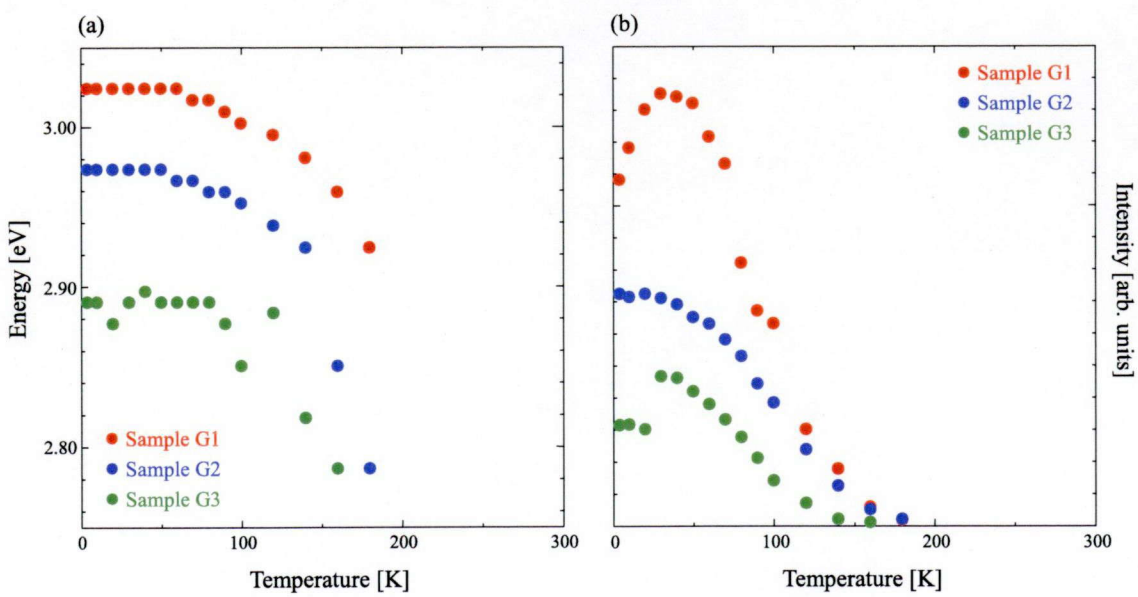


図 4.17: BL バンド発光の (a) ピークエネルギーと (b) ピーク強度の温度依存性

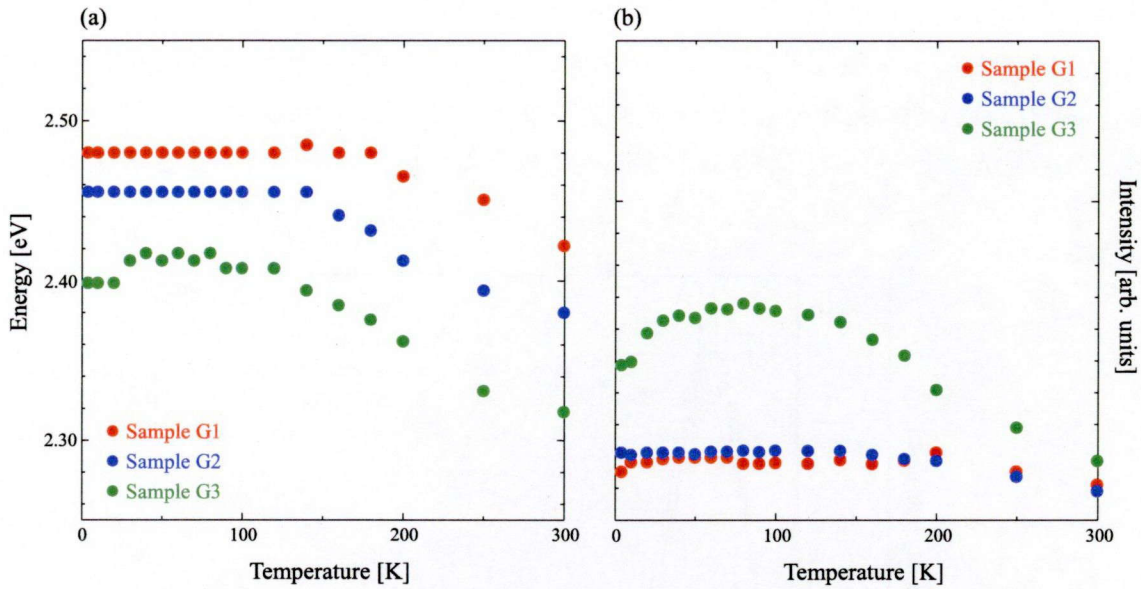


図 4.18: GL バンド発光の (a) ピークエネルギーと (b) ピーク強度の温度依存性

これらの結果から，BL バンド発光が Gd 濃度に対して大きく変化しているのに対して，GL バンド発光は発光エネルギーが多少シフトしているものの Gd 濃度に対してあまり変化がないということがわかる．特に GL バンド発光の強度の温度依存性がほとんどないことも大きな特徴のひとつである．

それぞれのピーク強度に関して，縦軸を強度の対数，横軸を温度の逆数でプロットした結果を図 4.19 に示す．縦軸はそれぞれの最大強度で規格化している．

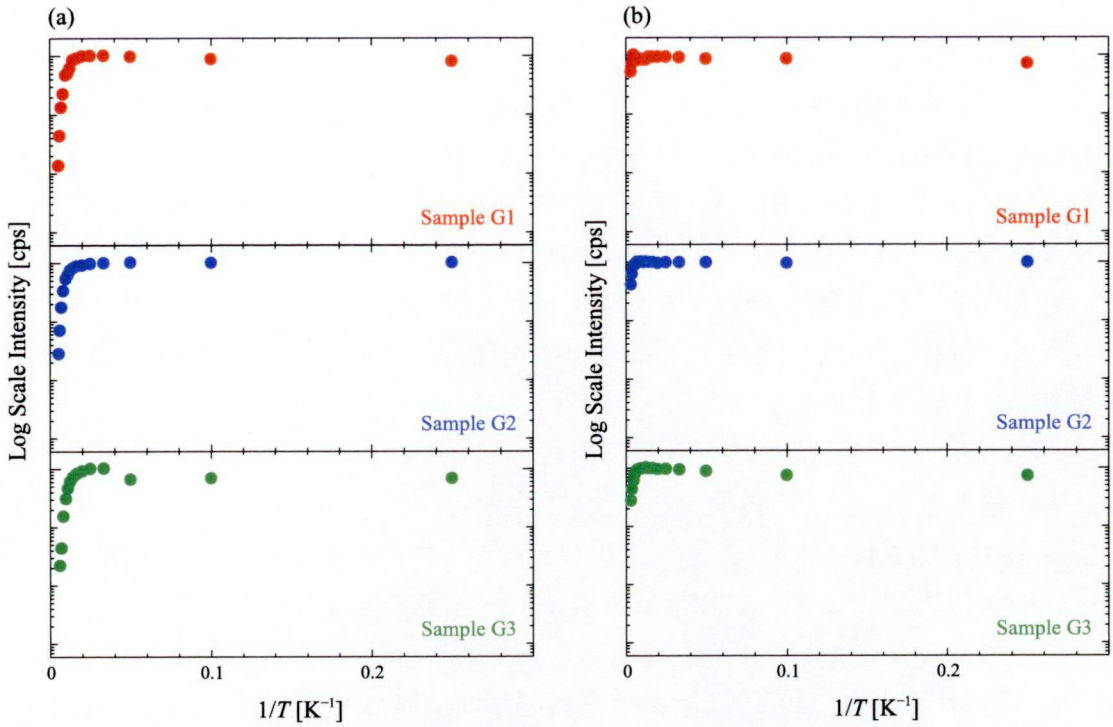


図 4.19: (a)BL および (b)GL バンド発光のピーク強度の温度依存性 ($1/T$ プロット)

この結果から示されるように，Arrhenius の式 $I = A\exp(-E/k_BT)$ で近似できないことがわかる (A : 定数，E : 活性化エネルギー，k_B : Boltzmann 定数)．そこで以下に示す dual activation energy model [12] を用いてフィッティングを行う．

$$\frac{I(T)}{I(0)} = 1 + A\exp\frac{-E_A}{k_BT} + B\exp\frac{-E_B}{k_BT} \tag{4.12}$$

ただし，$I(0)$，A，B は定数，E_A，E_B は活性化エネルギーを示す．得られたパラメータは BL バンド発光で，$A = 80 \sim 140$，$E_A = 120$ [meV]，$B \sim 0$，GL バンド発光は $A = 800$，$E_A = 55$ [meV]，$B = 0.2$，$E_A = 5$ [meV] と試料 G1，G2，G3 でほぼ変化なく，それぞれが同じ起源であることがわかった．

一般的な undope-GaN の PL スペクトルにおいて観測されるものに，図 4.13 の GaN エピレイヤーの結果からもわかるように，2.8 eV 付近の BL バンド発光と 2.2 eV 付近の YL(Yellow Luminescence) バンド発光がある．前者は conduction band と shallow donor との間の再結合等と考えられ，後者の YL バンド発光は Ga 空格子点由来と一般的に考えられている．特に YL バンド発光は温度依存性が低く，測定温度に対する発光波長や強度の変化が小さい [13, 14]．今回 GaGdN 試料で観測された GL バンド発光はこの Ga 空格子点由来の YL バンド発光の特性と非常に似ている．また，測定した GaGdN 試料は GaN に対してコヒーレントに成長しており，GaGdN 層内は強い歪みの力を受けている．YL バンド発光が静水圧を変化させたときに短波長へシフトすることが報告されている [15]．GL バンド発光に

ついても，Gd添加することで歪みの力が増え，本来発光すべき発光波長から短波長へシフトしてきたものと推察できる．これらのことを総合すると，GLバンド発光の起源はGa空格子点由来と考えることができる．実際，GaNエピレイヤーでは観測されたYLバンド発光がGaGdN試料では観測されていない．一方，BLバンド発光については，GaNエピレイヤーにおいて得られたBLバンド発光は非常に弱く，測定温度依存性も非常に小さいものであった．これはGaGdN試料において得られたBLバンド発光の特性とは大きく異なる．前述の通りGd濃度についても大きく依存していることから，GaGdNにおけるBLバンド発光はGdを添加したことによってできた新たな準位，もしくは新たにできた欠陥による準位での発光と考えられる．

次に，GaNバンド端近傍で観測された複数のピークについて温度依存性を調べる．図4.20にその結果を示す．この結果はピーク強度が小さく，ピーク同士の重なりが大きいため，Gaussian関数によるフィッティングが行えなかった．そのため，強度が極大値となる位置をピーク位置とし，そこでの発光エネルギーと発光強度をプロットした．バンド端発光についてもBL，GLバンド発光のときと同様に，対数強度-温度の逆数のプロットを行い，その結果を図4.21に示す．縦軸はそれぞれの試料のX_1での最大強度で規格化している．

X_1，X_2，X_3について，Gd濃度が変化しても発光エネルギーに変化は見られなかった．GaGdNはGdを添加するに従いそのバンド端発光は長波長化すると考えられている．しかし発光エネルギーに変化が無かったということは，GLバンド発光のときと同じようにバンド端発光についても歪みの力による短波長化が起き，結果としてGd濃度に対しての変化が見られなくなったと考えることができる．ピーク強度の温度依存性では，明らかにBL，GLバンド発光との違いが確認できる．表4.1，4.2，4.3に示したフィッティングパラメータからもわかるように，GaNのバンド端発光のそれと近い振る舞いをしている．しかし，これら結果だけからではX_1，X_2，X_3それぞれの発光の詳細な起源の同定は難しい．Gd添加量を増量すると，バンド端近傍の発光強度が減少する傾向が見られた．Gd添加に伴う欠陥の導入量の増加によると考えられる．

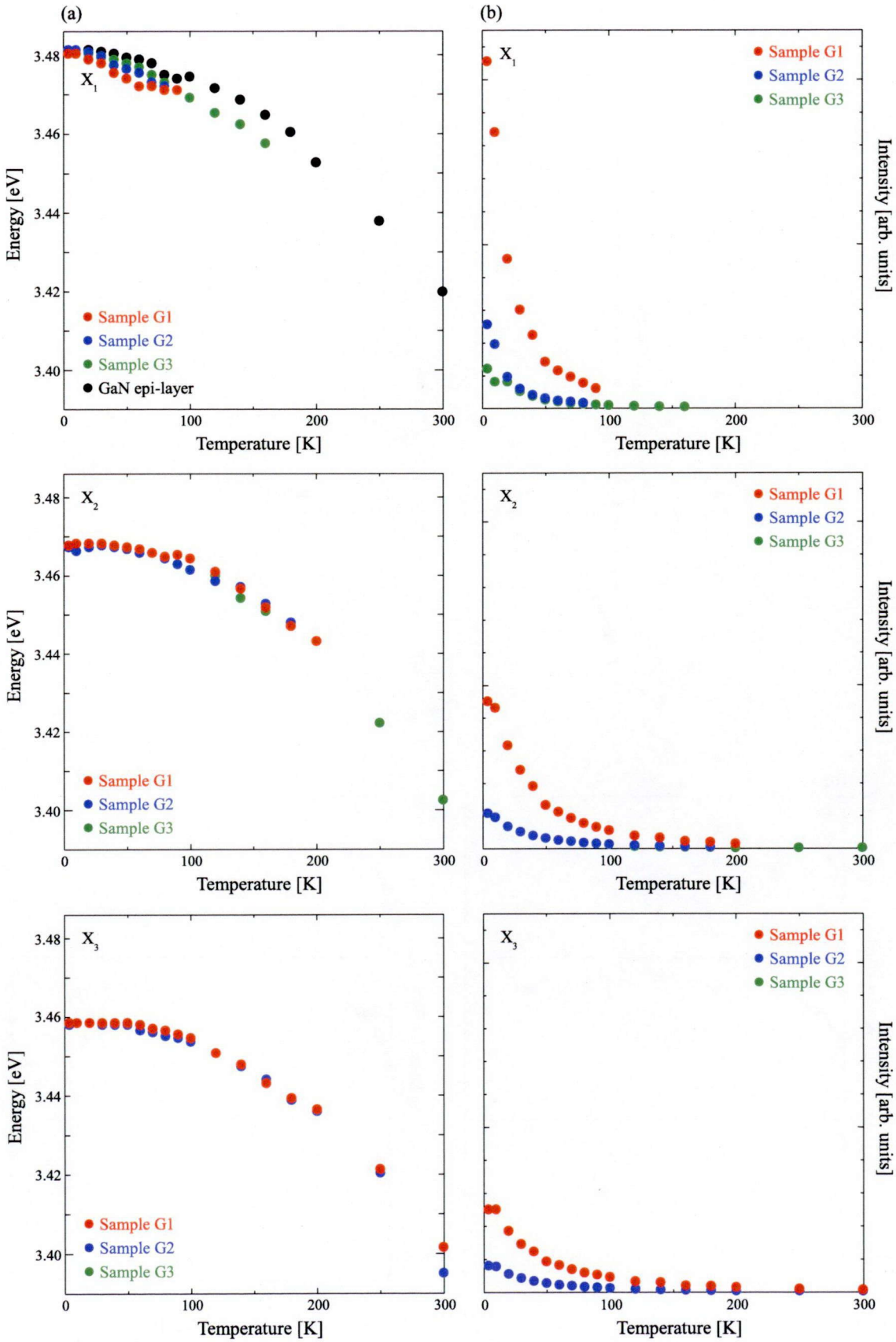


図 4.20: バンド端近傍発光 X_1，X_2，X_3 の (a) ピークエネルギーと (b) ピーク強度の温度依存性

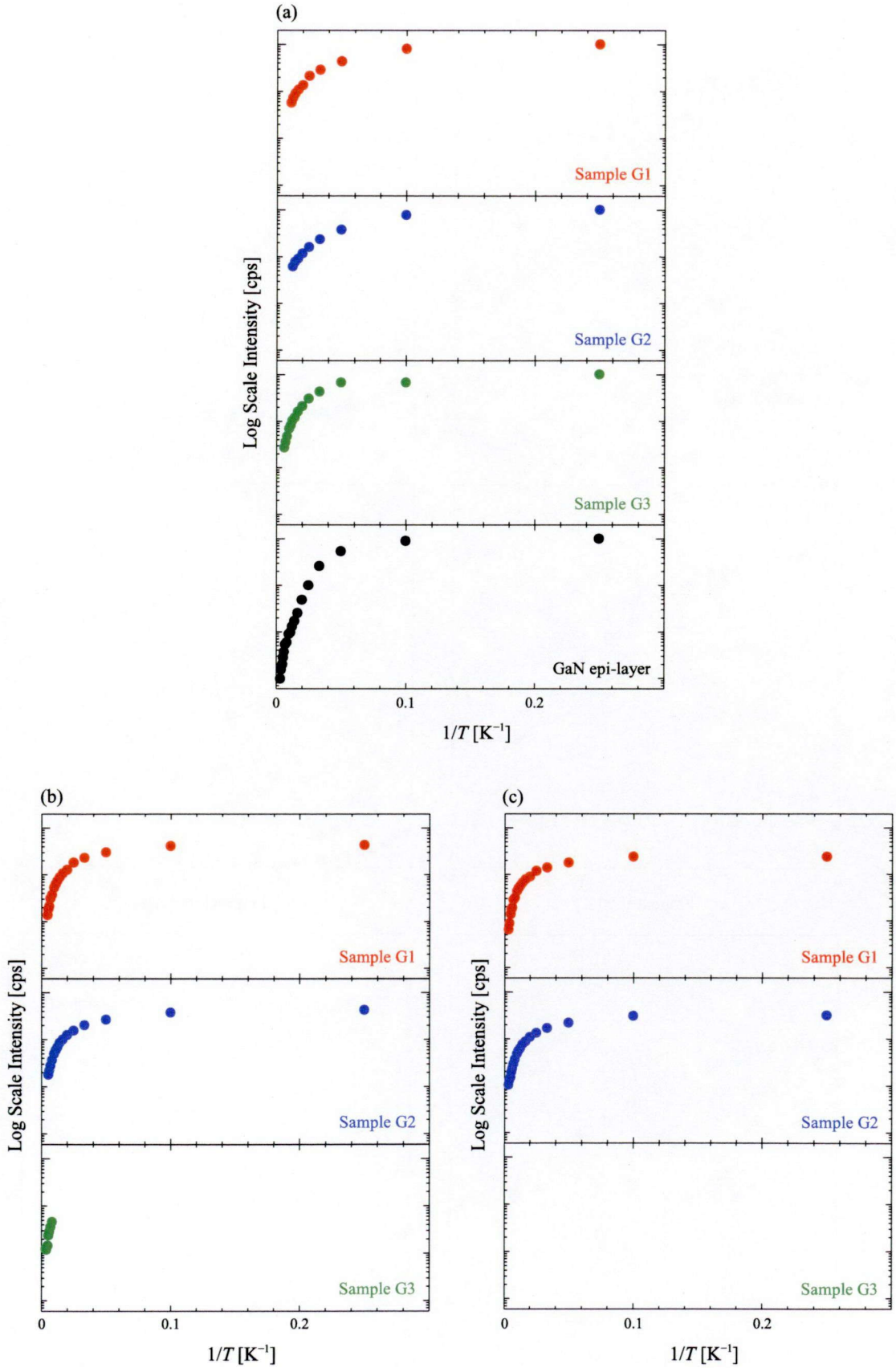


図 4.21: バンド端発光 (a)X_1，(b)X_2 および (c)X_3 のピーク強度の温度依存性 ($1/T$ プロット)

表 4.1: 試料G1，G2およびG3の X_1 発光強度について dual activation energy model に用いたパラメータ

試料	A	E_A [meV]	B	E_B [meV]
Sample G1	150	18	8	3
Sample G2	150	18	9	3
Sample G3	150	18	5	2
GaN epi-layer	190	11	3	2.5

表 4.2: 試料G1，G2およびG3の X_2 発光強度について dual activation energy model に用いたパラメータ

試料	A	E_A [meV]	B	E_B [meV]
Sample G1	150	31	5	4
Sample G2	150	28	4	3
Sample G3	150	28	4	3

表 4.3: 試料G1，G2およびG3の X_3 発光強度について dual activation energy model に用いたパラメータ

試料	A	E_A [meV]	B	E_B [meV]
Sample G1	200	41	3.9	4.1
Sample G2	200	41	4.2	3.7
Sample G3	-	-	-	-

それぞれの試料での X_1 の発光エネルギーについて，以下で示される Varshni の経験式 (4.13) を用いてフィッティングを行う．

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \tag{4.13}$$

ただし，$E(0)$ は 0 K でのバンドギャップエネルギー，α，β は定数である．得られた結果を図 4.22 および表 4.4 に示す．

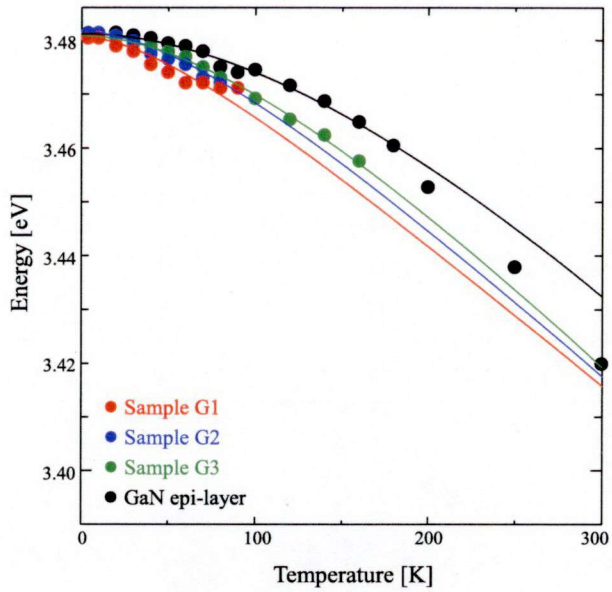


図 4.22: 試料 G1，G2 および G3 での X_1 に対する Varshni の経験式によるフィッティング

表 4.4: 試料 G1，G2 および G3 での X_1 の Varshni の経験式により得られたパラメータ

試料	$E(0)$ [eV]	α [eV/K]	β [K]
Sample G1	3.48	2.8×10^{-4}	85
Sample G2	3.48	3.1×10^{-4}	130
Sample G3	3.48	3.6×10^{-4}	230
GaN epi-layer	3.48	4.6×10^{-4}	440

表 4.4 の結果からも，バンド端発光 X_1 の発光エネルギーが GaN と変わらないことがわかる．またそれぞれのパラメータ α，β が，GaN と比較すると Gd を添加することで大きく変化している．そして Gd 添加量に従い連続的に上昇していることがわかる．よって，GaGdN 試料で得られたバンド端発光 X_1 は GaN バンド端発光ではなく，GaGdN のバンド端発光であることが示された．

4.4.2 GaGdN 薄膜試料の光学特性の成長温度依存性

次に成長温度を変化させたときの発光特性を評価する．図 4.23 に試料 G4，G5 および G6 の 4 K での PL スペクトルを示す．また，図 4.24 にバンド端発光近傍を拡大したスペクトルを示す．

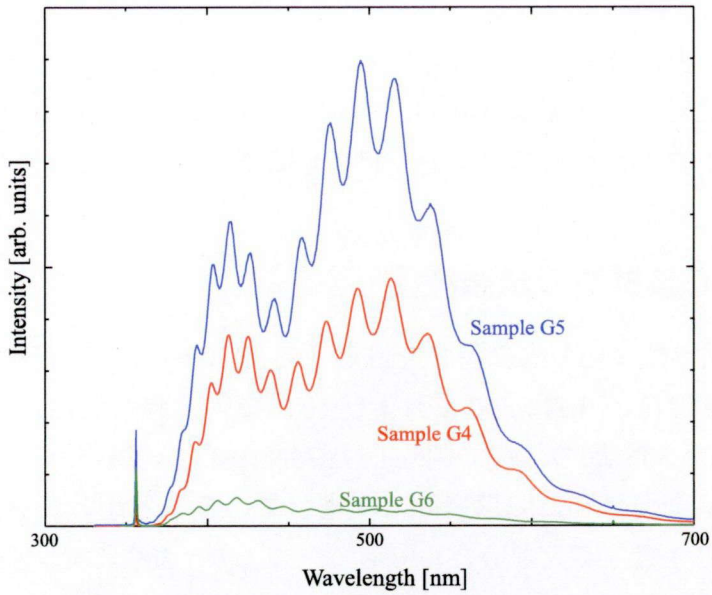


図 4.23: 試料 G4，G5 および G6 の 4 K における PL スペクトル

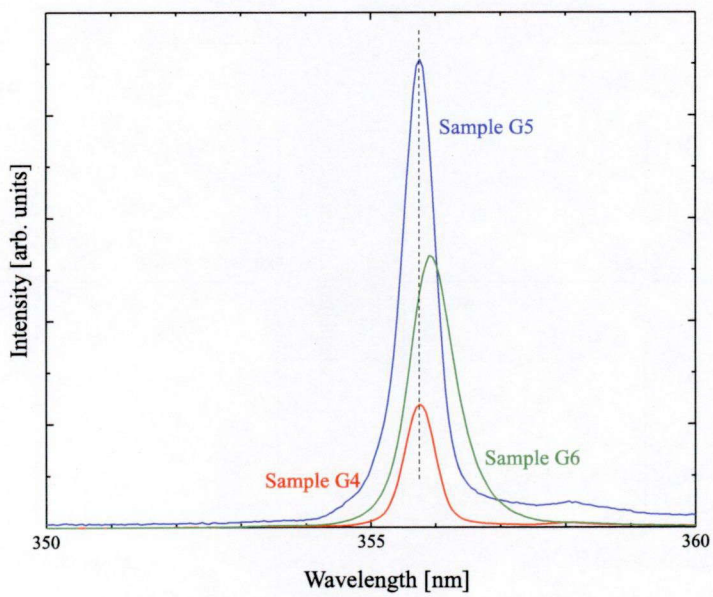


図 4.24: 試料 G4，G5 および G6 の 4 K におけるバンド端近傍の PL スペクトル

成長温度を 750 °C に上げた試料 G6 で，BL バンドおよび GL バンド発光の強度が大幅に減少していることがわかる．このことからも BL バンドと GL バンドは欠陥準位による発光と考えることができる．一方で，成長温度が下がり欠陥の生成量が増えたと思われる試料 G4 で BL，GL バンド発光が試料 G5 と比べ強度が低いのは，非発光性再結合中心の生成量が多いからと考えられる．バンド端での発光強度についてみると，試料 G5 が一番強く，G6，G4 と続く．試料 G6 が成長温度を上げたことで欠陥が減少したのにも関わらずバンド端での発光が小さいのは，図 4.9 でも示したように格子緩和によるものと考えら

れる．また，試料G6ではピーク波長が長波長へシフトしていることがわかる．格子緩和により受ける歪みの力が減少し，短波長シフトの量が減少したためと考えられる．このことは図4.20で示した，バンド端発光がGd添加によるバンドギャップの減少と歪みによる発光波長の短波長シフトの両方の効果を受けているということを支持している．

4.4.3 GaGdN薄膜試料の磁気特性

最後にGaGdN試料について磁気特性を評価する．試料G1，G2，G3についてSQUID測定を行った．図4.25(a)，(b)に300 Kおよび10 Kで得られた磁化-磁場(*M*-*H*)曲線を示す．全ての結果はGaGdN層の体積で割り，GaGdNの単位体積当りの磁化で示している．300 Kでの測定では全ての試料で線形的に変化していることがわかる．負の傾きを持つのは基板からの反磁性成分が大きいためである．つまり，300 Kでは基板の反磁性成分とGaGdNの常磁性成分のみが見られている．10 Kでの測定結果では大きく変わって，非線形な成分が大きくなっている．特に試料G3では0 Oe付近で履歴が重ならない振る舞いをしているのがわかる．

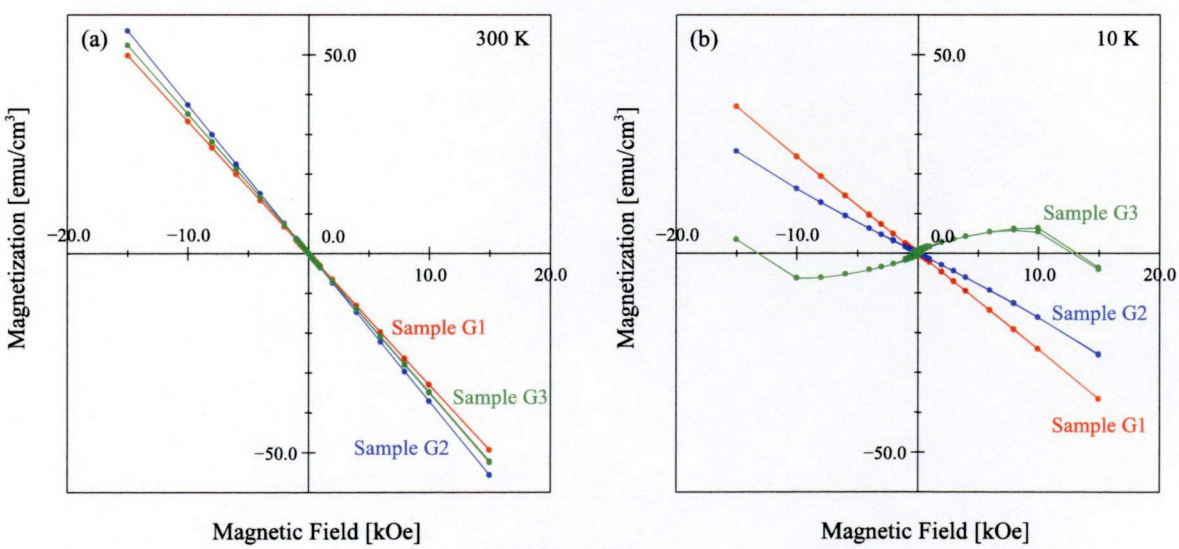


図4.25: (a)300 Kおよび(b)10 Kにおける試料G1，G2およびG3のGaGdN単位体積当りの磁化-磁場(*M*-*H*)曲線

超常磁性を示す磁化M_{SPM}は，式4.14，4.15に示すようなLangevin関数に従う．

$$\frac{M_{\mathrm{SPM}}}{M_{\mathrm{S}}} = L(\alpha) \tag{4.14}$$

$$L(\alpha) = \coth\alpha - \frac{1}{\alpha} \tag{4.15}$$

ただし α は，

$$\alpha = \frac{\mu H}{k_B T} \tag{4.16}$$

を表している．$L(\alpha)$ は Langevin 関数，M_S は自発磁化の大きさ，μ は超常磁性粒子ひとつの磁気モーメント，H は外部磁場，k_B はボルツマン定数，T は温度である．10.0 ~ 15.0 kOe の高磁場領域で超常磁性成分はおよそ飽和しているとし，その傾きを差し引くと基板の反磁性成分と GaGdN の常磁性成分がなくなり，超常磁性成分と強磁性成分が残る．超常磁性成分を式 4.15 でフィッティングし，差分を強磁性成分として得る．この操作を行った結果を図 4.26，4.27 および 4.28 に示す．(a) が反磁性，常磁性成分を差し引いた結果および Langevin 関数を用いた超常磁性成分のフィッティング結果を示し，(b) はそれらの差分すなわち強磁性成分を示す．

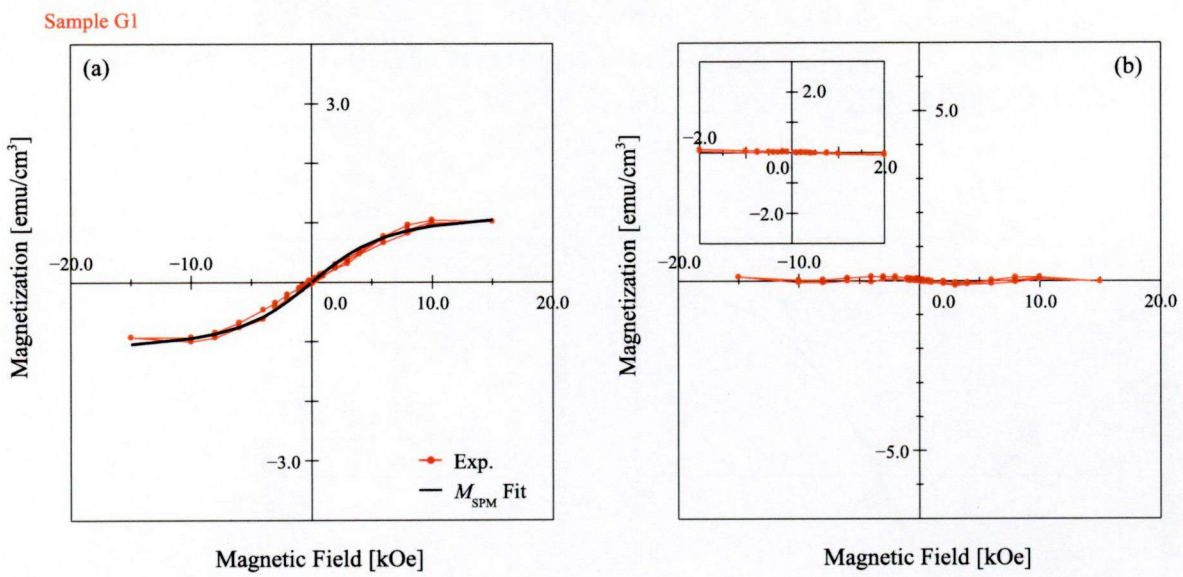


図 4.26: 試料 G1 における (a) 反磁性・常磁性成分を差し引いた結果と Langevin 関数を用いた超常磁性成分および (b) 差分として得られた強磁性成分の GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 (M-H) 曲線と低磁場領域の拡大図 (挿入図)

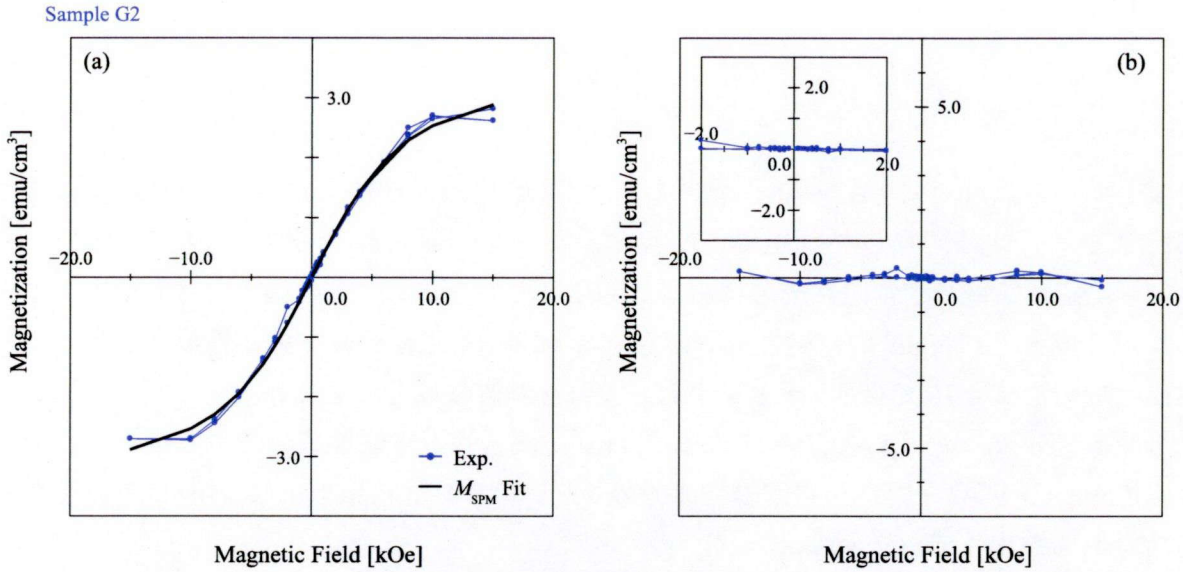


図 4.27: 試料 G2 における (a) 反磁性・常磁性成分を差し引いた結果と Langevin 関数を用いた超常磁性成分および (b) 差分として得られた強磁性成分の GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 (M-H) 曲線と低磁場領域の拡大図 (挿入図)

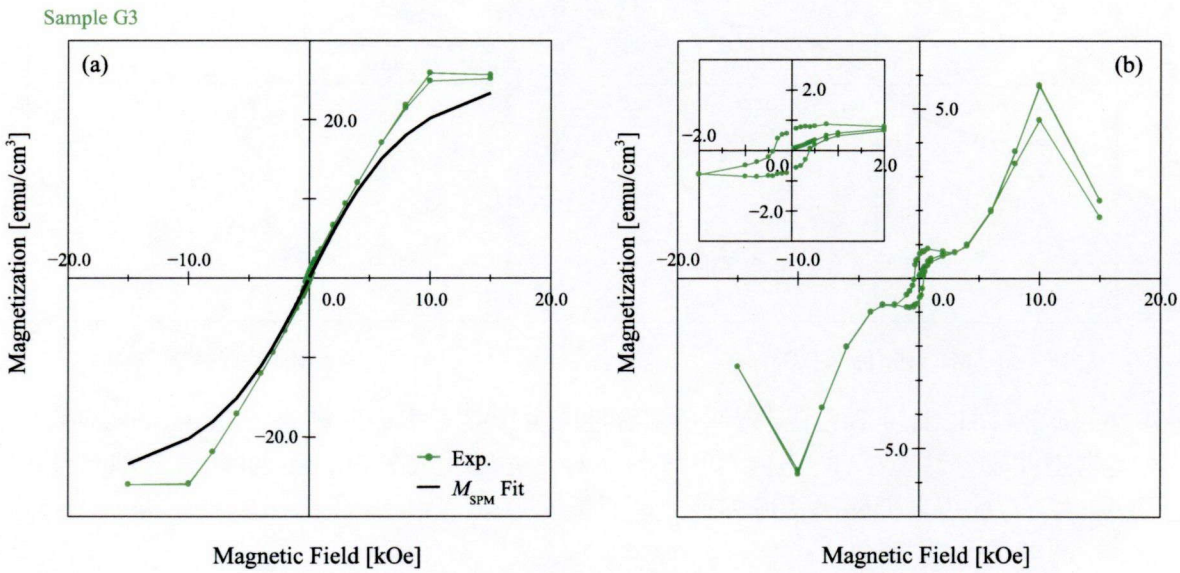


図 4.28: 試料 G3 における (a) 反磁性・常磁性成分を差し引いた結果と Langevin 関数を用いた超常磁性成分および (b) 差分として得られた強磁性成分の GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 (M-H) 曲線と低磁場領域の拡大図 (挿入図)

試料 G1，G2 は超常磁性成分差し引いた結果がほぼ 0 となったことから，図 4.1 に示される様な状態であるならば，ほぼ全ての Gd 原子が磁気的に孤立した Gd 原子であるか，超常磁性クラスターを形成しているかであるといえる．一方試料 G3 は内挿図からもわかるように強磁性成分を持つことがわかる．その大きさは残留磁化で約 1.0 emu/cm^3，保磁力

は約0.4 kOeであった．高磁場領域でフィッティングが出来ていないのは，飽和がさらに高磁場領域で起きていて，差し引いた反磁性・常磁性成分が実際と異なるためだと考えられる．

表4.5に10 Kで測定した*M-H*曲線に対してフィッティングで得られた数値をまとめた．Gd濃度を上げるに従い，超常磁性の自発磁化M_Sは増加しているが，超常磁性粒子ひとつあたりの磁気モーメントであるμが減少している．M_SがGd添加量に依存することは，単位体積あたりのGd原子が増え超常磁性クラスターを形成する割合が増えると考えると，容易に想像できる．μが減少しているのは，μが超常磁性クラスター全体の平均であることを考慮すると，Gd添加量を増やすことでμの大きな超常磁性クラスターが強磁性を示すようになり，その分μの小さな超常磁性クラスターが試料中を占める割合が増えるためではないか，と考えられる．

表4.5: 試料G1，G2，G3におけるGaGdN単位体積当りの反磁性・常磁性成分と超常磁性成分(ただし$\mu_B = 9.27408 \times 10^{-24}$ J/T)

試料	単位体積当りの磁化率 [emu/Oe cm^3]	M_S [emu/cm^3]	μ
Sample G1	-2.5×10^{-3}	1.3	$6.0 \times 10^2\ \mu_B$
Sample G2	-1.9×10^{-3}	3.6	$5.0 \times 10^2\ \mu_B$
Sample G3	-2.0×10^{-3}	30	$4.5 \times 10^2\ \mu_B$

次に磁化-温度(*M-T*)曲線を測定した．測定結果を図4.29，4.30および4.31に示す．測定はまず，外部磁場を印加していない状態で4 Kまで温度を下げ，その後外部磁場を300 Oe印加し，徐々に温度を上げて磁化の大きさを測定した．この過程はZFC (Zero-field-cooled)と呼ばれている．350 Kまできたところで印加磁場はそのままに温度を徐々に下げ4 Kまで測定した．この過程はFC (field-cooled)と呼ばれている．全てのグラフで横軸は測定温度を，縦軸はGaGdNの単位体積あたりの磁化を示す．

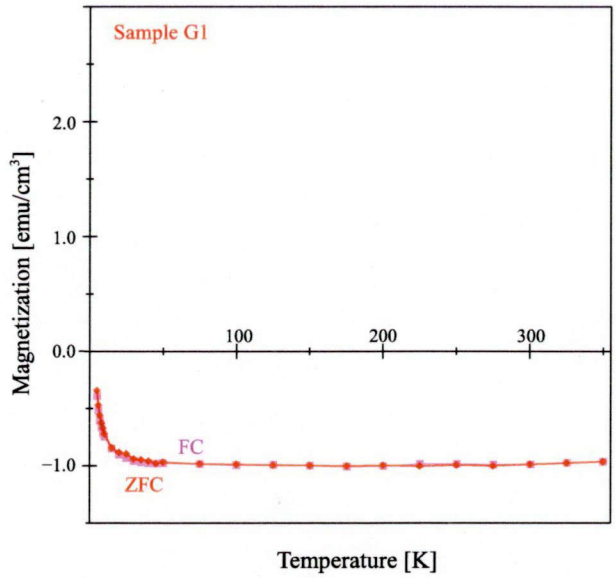


図 4.29: 試料 G1 における GaGdN 単位体積当りの磁化-温度 (M-T) 曲線

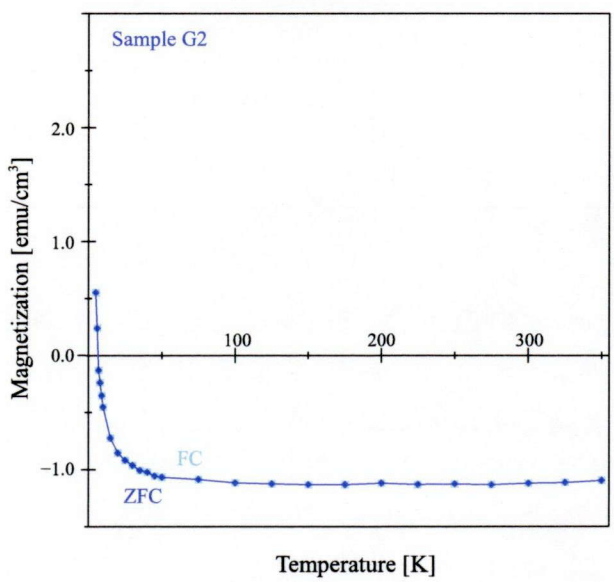


図 4.30: 試料 G2 における GaGdN 単位体積当りの磁化-温度 (M-T) 曲線

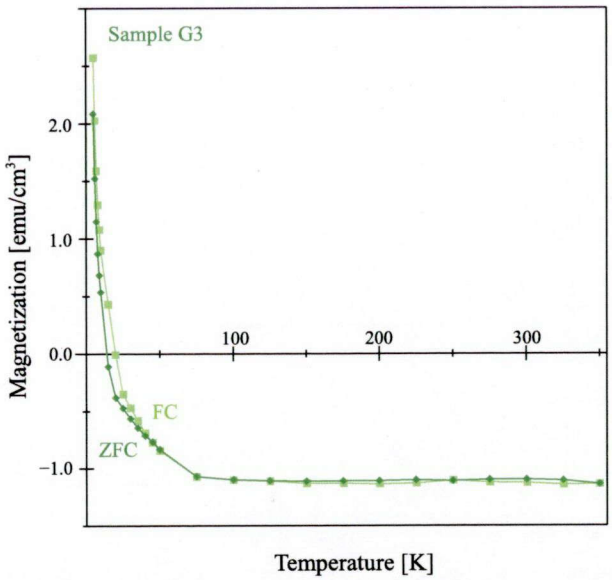


図 4.31: 試料 G3 における GaGdN 単位体積当りの磁化-温度 (M-T) 曲線

測定結果をみてわかるように，試料 G1 および G2 は ZFC と FC との間に変化がほとんどない．一方で試料 G3 では，50 K あたりから ZFC と FC との間に開きがでているのがわかる．図 4.32 および 4.33 に横軸を温度の逆数でプロットした結果を示す．この結果からも，試料 G1，G2 では変化がなく，また磁化の値は $1/T$ に比例してることがわかる．試料 G3 では，50 K から ZFC と FC の履歴が分離し，平行に進んでいることがわかる．

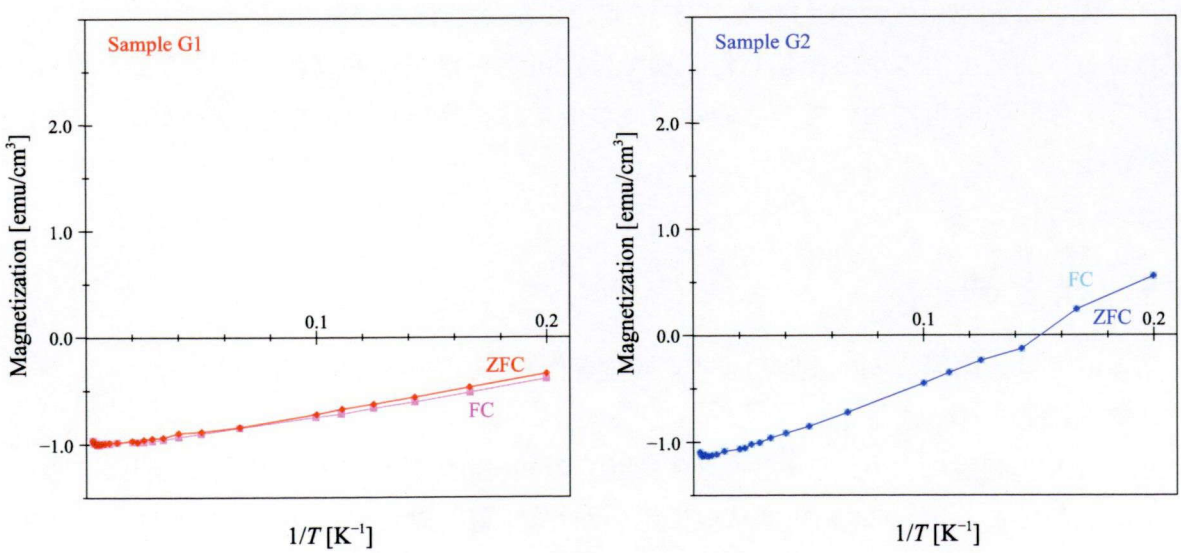


図 4.32: (a) 試料 G1 および (b) 試料 G2 における GaGdN 単位体積当りの磁化-温度 (M-T) の $1/T$ プロット

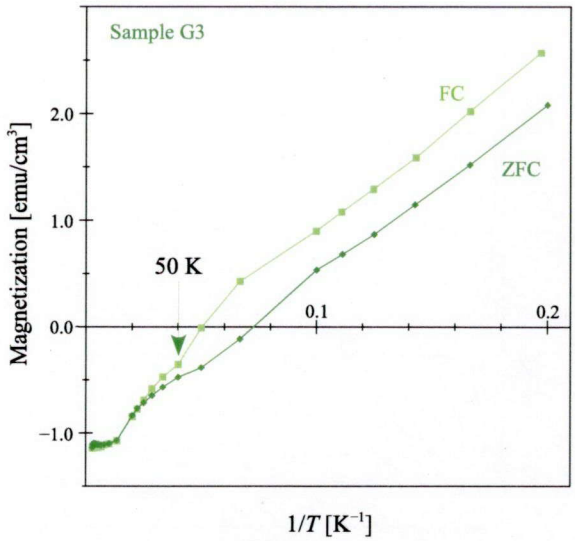


図 4.33: 試料 G3 における GaGdN 単位体積当りの磁化-温度 (M-T) の $1/T$ プロット

これまでも述べてきたように，試料は基板のサファイアと GaN 層に由来する反磁性成分と，GaGdN 層からの常磁性，超常磁性および強磁性成分の，計 3 つの成分を持つ．反磁性は温度に無依存であり，常磁性成分は $1/T$ に，強磁性成分はキュリー温度以下では一定の値を示す．試料 G1 および G2 が $1/T$ に比例していることから，これらの試料においては常磁性成分が主に占めているといえる．超常磁性成分はブロッキング温度 (T_B) と呼ばれる温度以下で FC と ZFC の履歴に差が出来る．このことから，試料 G3 では常磁性に加え，大きな超常磁性成分ももち，M-H 測定で確認された強磁性成分をもっていることがわかる．加えて，本章で作製した試料では，自然超格子が形成されていることがわかっている．今回の解析において，この効果については考慮されていない．それについては第 5 章で行う．

4.5 まとめ

第 4 章では，高濃度 Gd 添加 GaGdN 試料を作製し，その物性評価を行った．

・構造評価について

XRD RSM 測定により，Gd 濃度 8.0 %以下の GaGdN 試料，および成長温度が 700 °C 以下の試料であれば，GaGdN は基板に用いた GaN 層に対してコヒーレントに成長することがわかった．これは，GaGdN を (Al)GaN とのヘテロ構造へ適用するときに非常に重要となる．TEM による断面観察では，二次相の析出は見られず，高濃度 Gd 添加によって発生したいくつかの貫通転位をのぞけば，良好な試料構造であることがわかった．また GaGdN の Gd 濃度依存性から，XRD 測定により GaGdN 格子定数をもとめ，その格子定数が Vegard 則に従うことがわかった．Gd 濃度 4.5 %以上の GaGdN 試料について，Gd 濃

度の異なる二つの層からなる自然超格子が形成されていることがわかった．この自然超格子は(0001)面に水平に形成されており，その周期は1 nmであった．

・光学特性について

PL測定による発光特性解析から，GaGdNは355 nm付近のバンド端発光と420 nm付近のBLバンド発光および510 nm付近のGLバンド発光の3つが観測された．GLバンド発光は，その温度特性よりGa空格子点由来の発光で，歪みの力を受け短波長化したということがわかった．BLバンド発光の測定温度依存性より，Gdを添加することで新たな欠陥準位を形成し，その準位がGd添加量に依存することがわかった．バンド端発光は，GaGdNのバンドギャップの変化と歪みによる発光波長の短波長化の両方の影響を受けていることがわかった．

・磁気特性について

Gd濃度を変化させた試料の磁気特性を調査すると，孤立したGd原子に由来する常磁性成分，超常磁性クラスター，強磁性領域の3つの成分を持つことがわかった．高濃度にGdを添加することで強磁性成分の増大と，超常磁性成分のうち大きい磁気モーメントを持つものが強磁性へと変化していることを示唆する結果を得，GaGdNの強磁性成分増大にはGd添加増量が必要であることを示した．

参考文献

[1] M. Hashimoto, S. Emura, R. Asano, H. Tanaka, N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, T. Honma, N. Umesaki, H. Asahi, Phys. Stat. Sol. (c) **7** (2003) 2650.

[2] K. Higashi, S. Hasegawa, D. Abe, Y. Mitsuno, S. Komori, F. Ishikawa, M. Ishimaru, H. Asahi, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 221902.

[3] M. Ishimaru, K. Higashi, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, T.J. Konno, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 101912.

[4] A.D. Bykhovski, B.L. Gelmont, M.S. Shur, J. Appl. Phys. **81** (1997) 6332.

[5] A. Strittmatter, L. Reissmann, D. Bimberg, P. Veit, A. Krost, Phys. Stat. Sol. (b) **234** (2002) 722.

[6] M. Gao, Y. Lin, S.T. Bradley, S.A. Ringel, J. Hwang, W.J. Schaff, L.J. Brillson, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 191906.

[7] Z.H. Wu, Y. Kawai, Y.Y. Fang, C.Q. Chen, H. Kondo, M. Hori, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 141905.

[8] J. Kang, K.J. Chang, J. Appl. Phys. **102** (2007) 083910.

[9] J. Hong, J. Appl. Phys. **103** (2008) 063907.

[10] P. Dev, Y. Xue, P. Zhang, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 117204.

[11] K. Higashi, S. Hasegawa, S. Sano, Y.K. Zhou, H. Asahi, J. Cryst. Growth (in press).

[12] J.D. Lambkin, L. Considine, S. Walsh, G.M. O ' Connor, C.J. McDonagh, T.J. Glynn, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 73.

[13] T. Ogino, M. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 2395.

[14] J. Neugebauer, C. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 503.

[15] S. Kim, I. P. Herman, J. A. Tuchman, K. Doverspike, L. B. Rowland, D.K. Gaskill, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 380.

第5章　希薄磁性半導体GaGdNの量子井戸構造作製および物性評価

5.1　GaGdNの量子井戸構造への適用

第4章ではGaGdN薄膜試料についての物性評価を行った．その中で，高濃度Gd添加したGaGdN試料で自然超格子が形成されていることがわかった．その周期は1 nmと非常に狭く，図5.1(a)のように磁気特性等においてそれぞれの層同士で相互作用を与えるのには十分近い距離といえる．また，巨大磁気抵抗効果(Giant Magnetic Resistance : GMR)においては，その非磁性障壁層の膜厚によって，磁性層に働く磁気的相互作用が強磁性的，反強磁性的と交互に現れる[1–3]．自然超格子中の層の内，Gd濃度の高いGaGdN層を強磁性層，低い層を相対的に磁気特性の小さい非磁性層として考えると，強磁性層間相互作用が強磁性的に働くか，反強磁性的に働くかは，自然超格子が形成されているGaGdN薄膜試料の磁気特性を考える上で重要である．しかし，第4章で行った実験では，この形成された自然超格子が磁気特性等に影響を与えているかどうかは考慮していない．

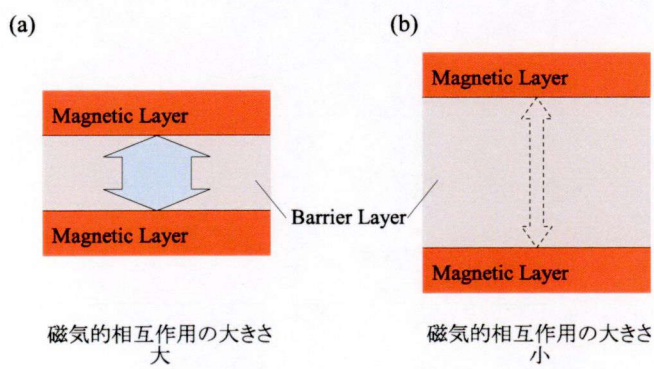


図5.1: 障壁層の膜厚が変化したときの層間相互作用

本章ではこの自然超格子が与える影響を考慮するため，自然超格子1周期を取り出した磁気特性を評価する．1 nmのGaGdN層のみでは評価が難しいため，多層構造にすることでGaGdN 1 nmの特性の積算を行う．具体的には，GaGdN層1 nmに対し，十分な膜厚を持つ障壁層を間にはさむことで図5.1(b)のように，GaGdN層同士が互いに相互作用が及ばないようにする．障壁層はAlGaNを用いた．これは目的とする構造が適切に作製できているかを評価しやすくするためである．障壁層がGaNであると，GaGdN層のGd濃

度にもよるが，GaN との電荷密度および格子定数の差が小さくなるため，XRD 測定で多層構造由来のサテライトピークが得にくい．AlGaN を障壁層として用いることで，XRD 測定で得られたサテライトピークから周期および膜厚を求めることが容易になる．また AlGaN/GaGdN 多層構造は，トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子等のデバイス構造とまったく同じになるため，得られた評価はデバイス構造作製への応用にも有用であると考えられる．

5.2 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の成長

以上で述べた通り，本章では AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造を作製する．成長条件は第 4 章で得られた結果を基に，第 4 章の試料 G2 の成長条件である，成長温度 700 °C，Gd セル温度 1125 °C を基準とした．図 5.2 に成長した試料構造と成長シーケンスを示す．GaGdN 層の成長時間が 15，30，45 秒である 3 種類の試料 H1，H2，H3 を用意した．それぞれ GaGdN 層の膜厚が 1，2，3 nm に相当する．障壁層の AlGaN 層は 10 nm 成長した．第 4 章で，Gd 濃度が 4.5 % である試料 G2 が超常磁性のみで強磁性が得られていなかったことから考えて，10 nm の障壁層があれば磁気的相互作用は及んでいないと考えられる．すべての試料で，GaGdN 層の積層回数は 50 回とした．

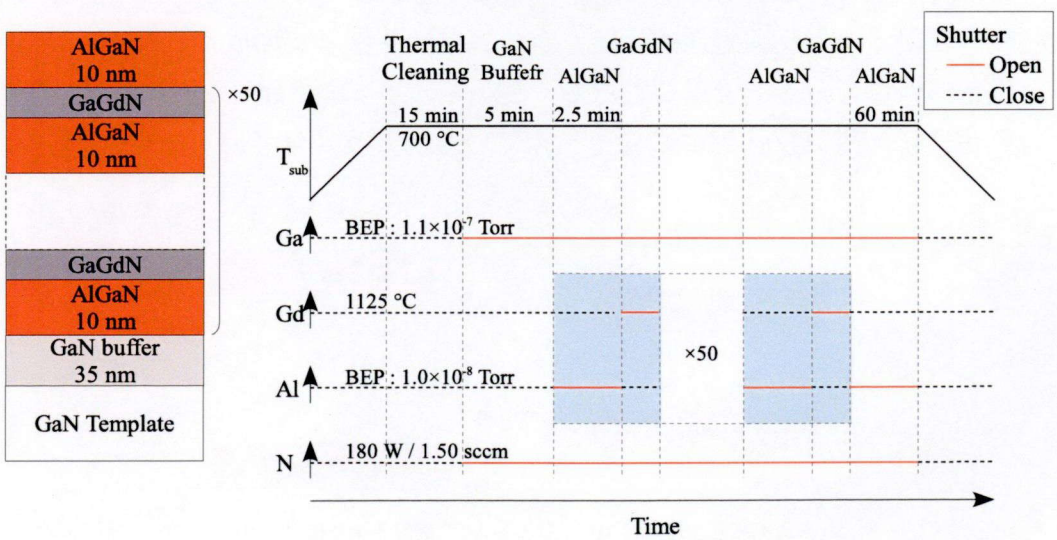


図 5.2: 試料 H1(井戸幅 1 nm)，H2(井戸幅 2 nm) および H3(井戸幅 3 nm) の試料構造の模式図と成長シーケンス，各ソースの状況および成長条件

5.3 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の物性評価

5.3.1 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の構造評価

試料 H1，H2 および H3 について，GaN(0002) 面周辺の XRD 測定を行った．その結果を図 5.3 に示す．また参照試料として，同一条件で GaGdN を 60 分間連続して成長した試料

R1 と，同一条件で AlGaN を 60 分間成長した試料 R2 の測定結果も合わせて示す．試料 H1，H2，H3 全ての試料で周期構造由来のサテライトピークが得られた．またそのピークの間隔は GaGdN 層の成長時間が長くなるにつれ短くなっている．0 次のピークが AlGaN(0002) の回折ピークに相当するとし，AlGaN の格子定数が Vegard 則に従い，面内方向は GaN に格子整合しているとして AlGaN 障壁層の Al 組成を求めた．その結果，AlGaN 層中の Al 組成は 16 %と求めることが出来た．サテライトピークの間隔から周期構造の 1 周期あたりの膜厚を求めると，それぞれ 11，12，13 nm となり，想定通りの構造が得られたことがわかった．第 4 章の図 4.8 の結果を用いて，試料 R1 の GaGdN(0002) 面回折ピークから Gd 濃度を算出すると，4.1 %と求めることができた．多重量子井戸構造試料においても試料 R1 と同様に，基準とした試料 G2 とほぼ同じ Gd 組成であると考えられる．

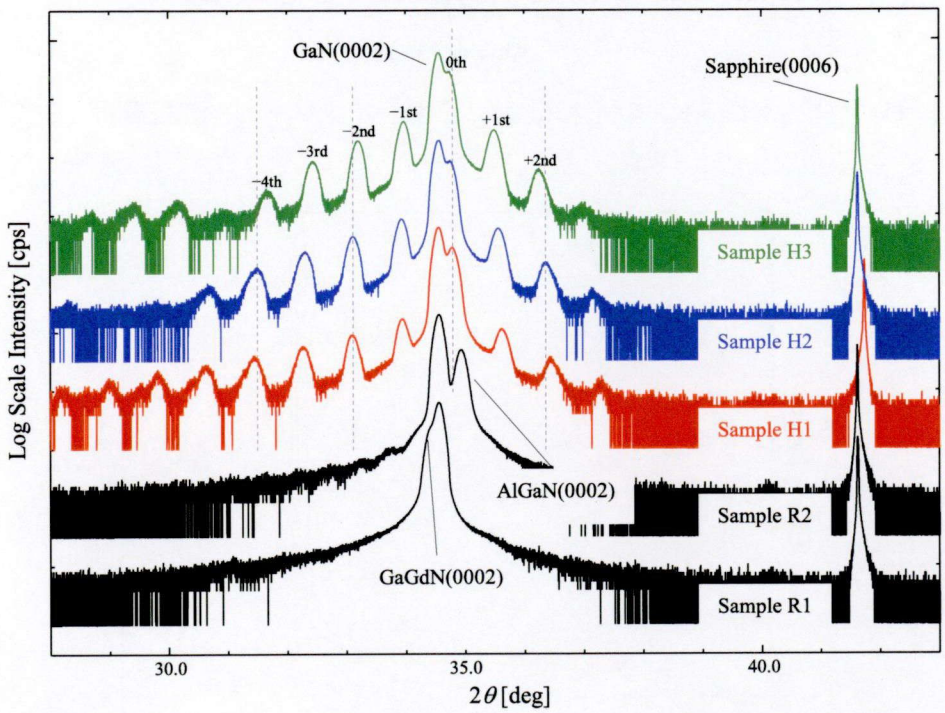


図 5.3: 試料 H1，H2，H3 および試料 R1，R2 の GaN(0002) 面 XRD θ-2θ スキャン

5.3.2 AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造試料の光学特性

次に試料 H1，H2 および H3 について PL 測定を 4 K で行った．その結果を図 5.4 に示す．バンド端に相当する 355 nm 付近のピークと 400 nm 前後の BL バンド発光および 550 nm にピークを持つ YL バンド発光が観測された．図 5.5 にバンド端近傍を拡大した PL スペクトルを示す．

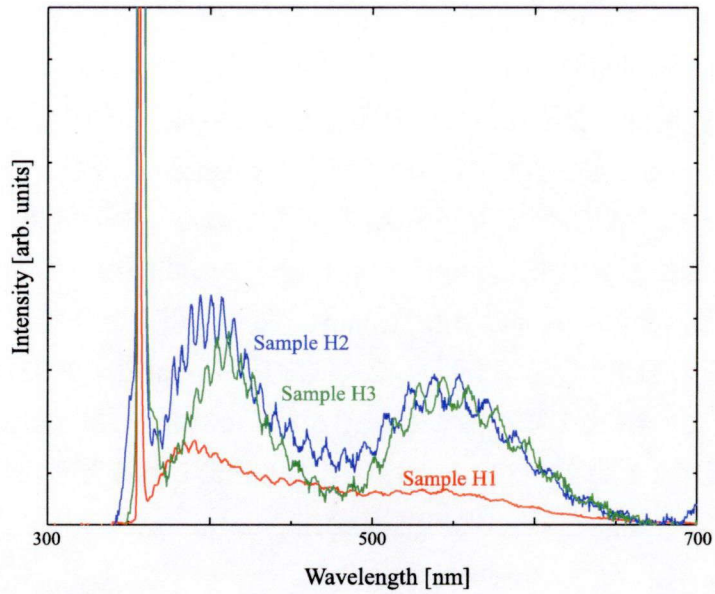


図 5.4: 試料 H1，H2 および H3 の 4 K における PL スペクトル (波長範囲 : 300 ~ 700 nm)

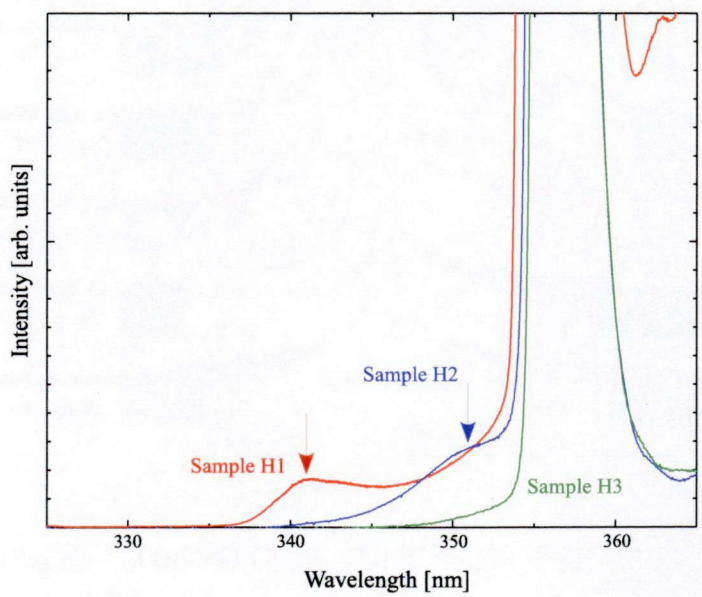


図 5.5: 試料 H1，H2 および H3 の 4 K における PL スペクトル (波長範囲 : 325 ~ 375 nm)

357 nm に強く発光が見られるが，これは GaN テンプレート層からの GaN バンド端発光である．励起光源に用いた He-Cd レーザでは，$Al_{0.16}Ga_{0.84}N$ 障壁層の電子を励起することが出来ず，下地の GaN テンプレート層まで励起光が侵入したと考えられる．試料 H1，H2 では波長 341，351 nm で発光が観測されたが，これが量子井戸で形成された量子準位からの発光である．障壁層で電子の励起が行われず，井戸層内でのみ電子の励起が起き，その結果発光強度が小さくなったと考えられる．試料 H3 では新たなピークは観測されなかった．一般に Al(Ga)N/GaN c 面ヘテロ接合では格子歪により非常に大きなピエゾ電界が

誘起され，量子閉じ込めシュタルク効果が働く．その効果はAl組成が上がるほど，もしくはAl(Ga)Nバリア層膜厚が厚くなるほど大きくなる．そのため，簡易な量子井戸構造での量子準位の算出では準位を求めることができない．文献[4]における，GaN/$Al_{0.20}Ga_{0.80}N$多重量子井戸試料のPL測定結果をみると，バリア層厚100 Åでは10 Kにおいて3.56 eVで発光しているのがわかる．本章で作製した試料のAl組成は約16 %で，GaGdNは歪みを受けて実質的なバンド端発光エネルギーはGaNのそれとほぼ同じであるといえる．これら結果から，試料H3での量子準位からの発光はGaNバンド端発光に埋もれて観測できなかったと考えることができる．

BLバンド発光はGaGdN井戸層膜厚を変化させたとき，その発光ピーク波長が変化している．そのシフト方向は，井戸幅が増えるに従い長波長側へシフトしている．これはGd添加量を増量したときのシフト方向と同じである．そのため，このBLバンド発光は井戸層からの発光と考えることができ，井戸層中へのGd添加量の総量に依存していると考えられる．YLバンド発光は第4章の結果から考えると，井戸層からの発光であるとすると歪みの力を受けて短波長へシフトするのが妥当と考えられる．しかし，試料H1，H2，H3で得られたYLバンド発光は，一般的なGa空格子点からの発光であるYLバンド発光と同一の波長550 nmであることから，下地のGaNテンプレート層からの発光の可能性が考えられる．

5.3.3 AlGaN/GaGdN多重量子井戸構造試料の磁気特性

最後にこれらの試料H1，H2，H3についてSQUIDを用いた磁気特性の評価を行う．図5.6にそれぞれの*M-H*曲線を示す．縦軸は測定値をそれぞれの試料の面積で割り，単位面積当りの値にしている．その結果，井戸層の膜厚を1 nmから2，3 nmへ増やすと傾きが正の方向へ増え，常磁性成分が増加したことがわかる．基板のサファイアやGaN層，AlGaN層の膜厚は等しいので，この変化分はGaGdN層の膜厚を変化させたことによって起きたものである．しかし図5.7に示すように，その増加は膜厚に対して単調的ではない．

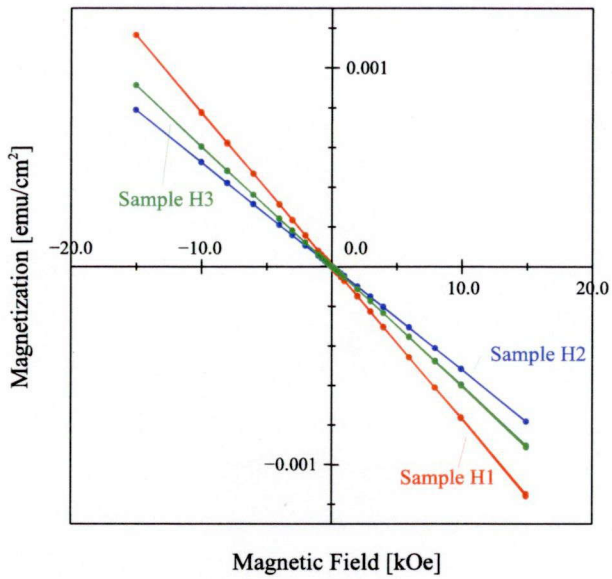


図 5.6: 試料 H1(井戸幅 1 nm)，H2(井戸幅 2 nm) および H3(井戸幅 3 nm) における単位面積当りの磁化-磁場 *M*-*H* 曲線

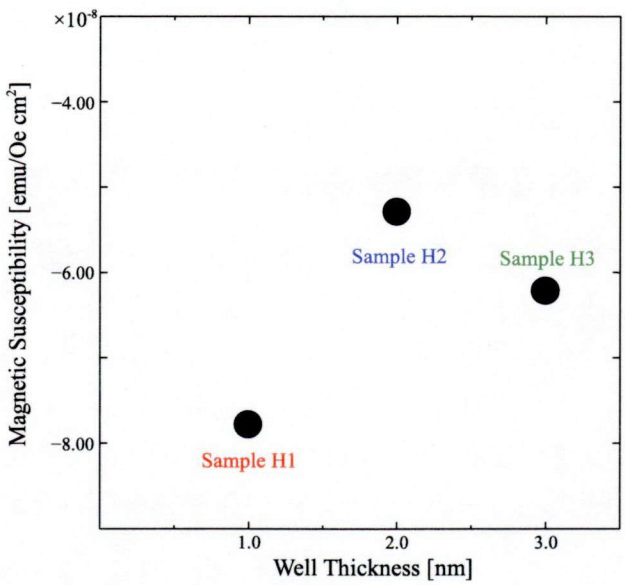


図 5.7: 試料 H1，H2 および H3 における GaGdN 単位面積当りの磁化率の井戸層膜厚に対する変化

図 5.8 に縦軸を GaGdN 層の単位体積当りの磁化の大きさに変換した *M*-*H* 曲線を示す．井戸層の膜厚が 1 nm である試料 H1 のみ傾きが大きく違い，井戸層膜厚が 2，3 nm である試料 H2 および H3 でほぼ同じ値を示していることがわかる．試料の磁性成分の内，サファイアおよび (Al)GaN 層からの反磁性成分は一定である．GaGdN の単位体積当りの磁化に換算すると，膜厚が増えるほど反磁性成分の寄与は見かけ上減る．それにも関わらずその変化が単調でないということは，井戸層膜厚を変化させたときに，その GaGdN 層内

での磁性成分の偏りが存在することを示唆している．

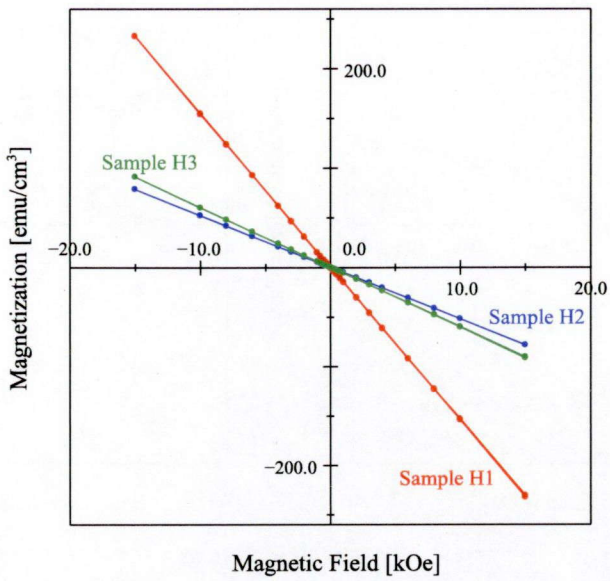


図 5.8: 試料 H1，H2 および H3 における GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 *M*-*H* 曲線

これらの結果から，第 4 章で行った操作と同じように外部磁場が 10.0 ~ 15.0 kOe の領域での傾きから反磁性および常磁性成分を求め，それを差し引く．さらに，その差分から超常磁性成分を求めるため，Langevin 関数でフィッティングを行った．試料 H1，H2 および H3 に対して得られた結果を，それぞれ図 5.9，5.10，5.11 に示す．各々の図で (a) が反磁性，常磁性成分を差し引いた結果および Langevin 関数を用いた超常磁性成分のフィッティング結果を示し，(b) はそれらの差分を示す．表 5.1 に得られた数値をまとめた．

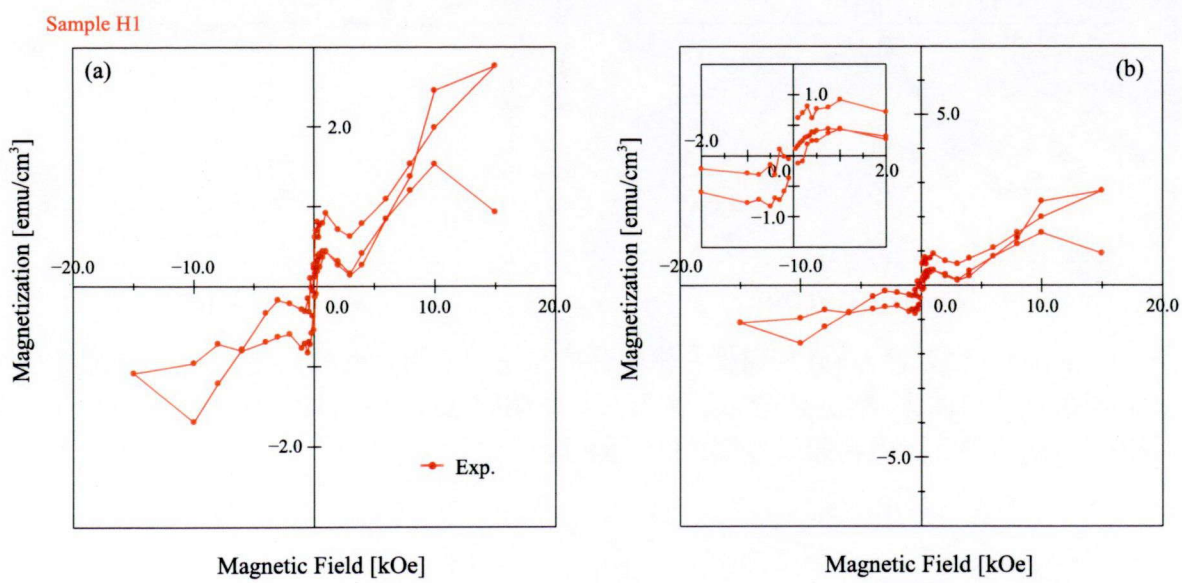


図 5.9: 試料 H1 における (a) 反磁性・常磁性成分を差し引いた結果および (b) 差分として得られた強磁性成分の GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 *M*-*H* 曲線と低磁場領域の拡大図 (挿入図)

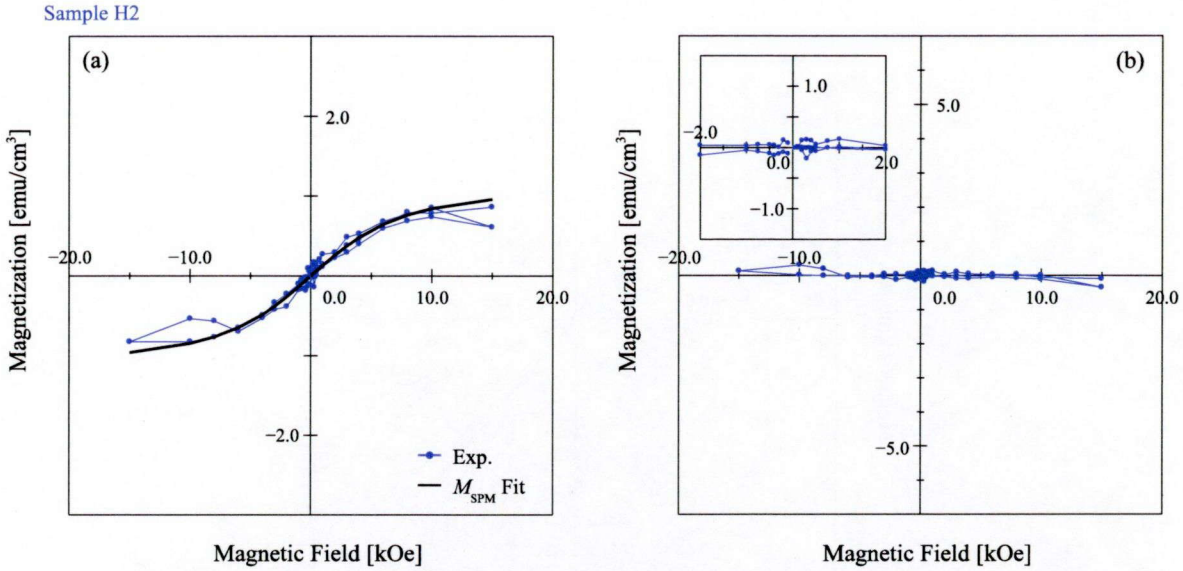


図 5.10: 試料 H2 における (a) 反磁性・常磁性成分を差し引いた結果と Langevin 関数を用いた超常磁性成分および (b) 差分として得られた強磁性成分の GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 *M-H* 曲線と低磁場領域の拡大図 (挿入図)

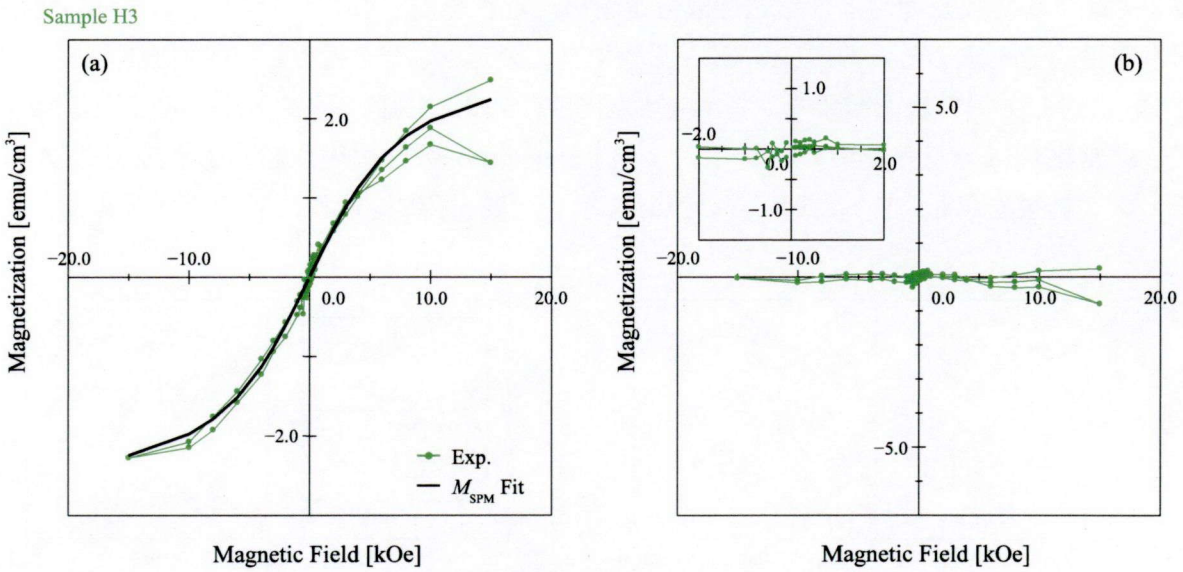


図 5.11: 試料 H3 における (a) 反磁性・常磁性成分を差し引いた結果と Langevin 関数を用いた超常磁性成分および (b) 差分として得られた強磁性成分の GaGdN 単位体積当りの磁化-磁場 *M-H* 曲線と低磁場領域の拡大図 (挿入図)

表 5.1: 試料 H1，H2，H3 における GaGdN 単位体積当りの反磁性・常磁性成分と超常磁性成分 (ただし $\mu_B = 9.27408 \times 10^{-24}$ J/T)

試料	単位体積当りの磁化率 [emu/Oe cm^3]	M_S [emu/cm^3]	μ
Sample H1	-1.6×10^{-3}	–	–
Sample H2	-5.3×10^{-3}	1.2	$5.0 \times 10^2\ \mu_B$
Sample H3	-6.2×10^{-3}	2.8	$5.0 \times 10^2\ \mu_B$
Sample G2	-1.9×10^{-3}	3.6	$5.0 \times 10^2\ \mu_B$

試料 H1 については Langevin 関数でのフィッティングが行えなかった．右内挿図に示すのように，反磁性・常磁性成分を差し引いたものの内で強磁性成分が主に占めているためだと考えられる．試料 H2 および H3 ではそれぞれ超常磁性成分を Langevin 関数のフィッティングで得ることができた．その差分を見ると，試料 H2 がほぼ 0 であるのに対し，試料 H3 ではわずかに強磁性成分が観測された．それについて以下で考察する．

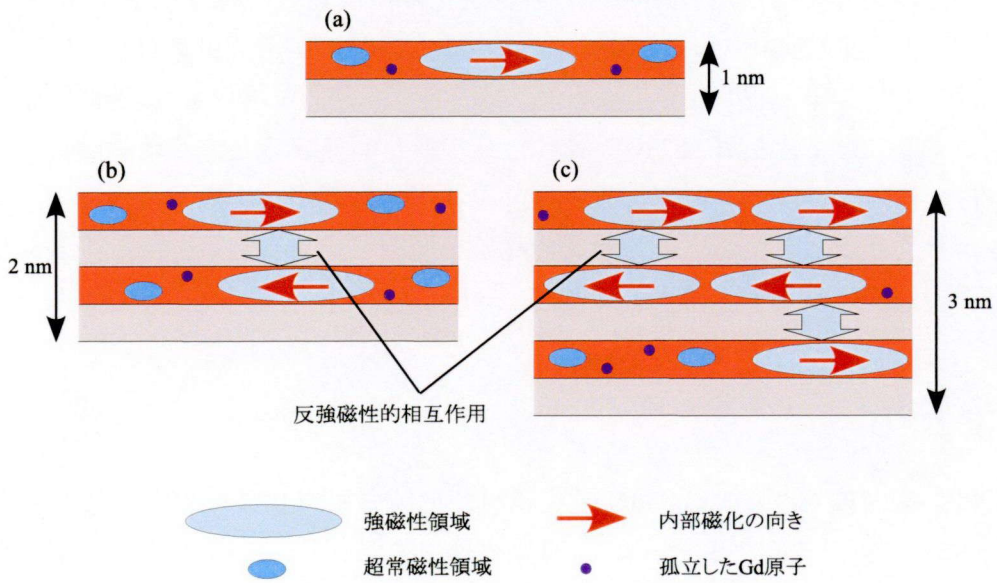


図 5.12: 井戸層膜厚が (a) 1 nm，(b) 2 nm および (c) 3 nm のときの井戸層 1 層内における磁性成分の分布の概念図

図 5.12 に井戸層 1 層内における強磁性および超常磁性成分の分布の模式図を示す．井戸層が 1 nm であるとき (図 5.12(a))，その中には自然超格子が 1 周期のみ存在する．その中には GaGdN 層内の Gd 濃度が十分に高いと，強磁性領域に加え，孤立した Gd 原子および超常磁性クラスターが存在することになる．井戸層が 2 nm になると，井戸層内に 2 周期分の自然超格子が存在することになる．そのとき，強磁性領域は 2 つの層の間で層間相互作用を受ける．その相互作用が反強磁性的な力であると，それぞれの強磁性領域は図

5.12(b) に示すように，反強磁性的な磁化の向きを形成する．このような状態を形成したため，試料 H2 では強磁性成分がほとんど観測されず，磁気的相互作用の及ばない孤立した Gd 原子による常磁性成分と，超常磁性クラスターによる超常磁性成分の増加のみが観測されたと考えることができる．さらに井戸層膜厚が 3 nm に増えると，3 周期に連なり磁気的相互作用の及ぶ強磁性領域も一部現れる (図 5.12(c))．試料全体のマクロな特性として，この 3 層に連なった強磁性領域は 1 つの強磁性領域の性質と同等の磁気特性を持つことになる．試料 H3 でわずかにみられた強磁性成分はこの 3 層に連なる強磁性領域によるものと考えることができる．

GaGdN 薄膜試料においても，このような自然超格子由来の磁気的相互作用が起きていたため，試料全体でみたときの磁気特性で強磁性成分が小さく観測されたと考える．これを解消するには，自然超格子を形成しないような成長条件で試料作製を行う必要があるが，自然超格子が形成されたために得られた利点もある．それは高濃度 Gd 添加 GaGdN 層が得られることである．第 4 章でも述べた様に，Gd 濃度の低い層に Gd が添加されていない確証は得られなかったが，仮にその量が 0 であったとすると，得られた自然超格子内の GaGdN 層は解析された Gd 濃度の 2 倍の量がその薄い層内に取り込まれていることになる．本章で作製した井戸層膜厚の薄い多重量子井戸構造等の様な構造を用いることで，この高濃度 Gd 添加 GaGdN 層を効率よく用いることができる．例えば TMR 素子において取り上げると，文献 [5,6] に示されるように，その障壁層の両界面に磁性原子をデルタドーピングすることで，良好な TMR 信号を得ることができるとする理論計算結果が報告されている．その構造は，本章で作製した多重量子井戸構造 1 周期分の構造と非常に似ているといえる．今後，自然超格子の形成の起源を調査するとともに，短周期多層構造のデバイス応用の可能性も考察する必要がある．

5.4 まとめ

本章では，高濃度 Gd 添加 GaGdN 薄膜試料で形成された自然超格子の影響を調査するため，GaGdN 層をその自然超格子の周期数個分の膜厚とし，AlGaN を障壁層として用いた AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造を作製し，その物性評価を行った．

・構造評価について

XRD 測定から，複数のサテライトピークを観測することができ，作製した試料において良好な多重量子井戸構造が形成されていることがわかった．また，AlGaN 障壁層の Al 組成が 16 %，GaGdN 層の Gd 濃度が 4.1 % と算出することが出来た．

・光学特性について

井戸層膜厚 1 nm，2 nm の試料についてはそれぞれ 341 nm，351 nm において井戸層からの発光を観測し，すべての試料から 410 nm 付近の BL バンド発光および 550 nm 付近の

YLバンド発光が観測された．BLバンド発光は井戸層膜厚に依存して発光波長が変化し，Gd添加量の総量に依存していることがわかった．

・磁気特性について

井戸層膜厚を増加することで強磁性成分の減少が観測され，井戸層膜厚が1 nmの試料では強磁性を観測した．このことから，自然超格子内で反強磁性的な層間相互作用が働いている可能性があることを突き止めた．

参考文献

[1] S.S.P. Parkin, N. More, K.P. Roche, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2304.

[2] S.S.P. Parkin, R. Bhadra, K.P. Roche, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2152.

[3] J.W. Knepper, F.Y. Yang, Phys. Rev. B **71** (2005) 224403.

[4] E. Shin, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1170.

[5] X. Cui, B. Delley, A. Freeman, C. Stampfl, J. Appl. Phys. **106** (2009) 043711.

[6] X. Cui, B. Delley, A. Freeman, C. Stampfl, J. Magn. Magn. Mater. **322** (2010) 395.

第6章　結論

本論文では，それぞれに特有の性質を持ち，デバイス応用への期待の高い二つの材料，希薄窒化物半導体GaInNAsおよび希薄磁性半導体GaGdNに対して，現在ある課題について解決のため取り組んできた．

第3章では，希薄窒化物半導体GaInNAsについて，アニールによって引き起こる原子の再配列に関してを取り上げた．原子の再配列を観測する手法として，局所構造観察に優れているXAFS測定を採用したが，N原子周りの原子配列を直接観測するのはその添加量の少なさもあって困難である．そのため本研究では，Ga原子周りの原子の再配列を観測することにした．その際，解析の障害となるGaAs基板からの信号を除外するため，GaAs基板から成長層を剥離するELOを用いた試料加工を採用し，XAFS測定のための試料準備法を確立した．

ELOを用いてGaAsおよびGaNAs成長層の剥離を行い，Ga-K吸収端XAFS測定を行った．その結果，GaAs試料に関して透過法および蛍光法の両方で，XAFS測定が可能であることを明らかにした．ELOでの試料加工によって，剥離した層がわずかにたわんでしまうことがXRD測定によりわかったが，Ga原子周りの局所構造については問題なく解析できることが実証された．GaNAs試料についても，蛍光法XAFS測定によって得られたGa原子周りの動径分布関数からGa-Asボンド長の算出を行い，Nを添加することによってGa-Asボンド長がGaAsのものよりも短くなることを明らかにした．

蛍光法XAFS測定に用いるため，GaAsに格子整合する条件で膜厚200 nmのGaInNAs試料を作製した．そのアニール前後の試料についてELOを行い，XAFS測定を行った．その結果，アニール前後で第一近接Asに由来するピークの強度の増加が観測された．これはGaInNAsがアニールによって原子の再配列を起すということを示すものである．

第4章では，希薄磁性半導体GaGdNについて，Gd添加増量と成長条件の諸物性へ与える影響を評価した．まず構造評価では，Gd濃度8.0 %までのGaGdNにおいて，基板のGaNに対してコヒーレントな成長をしていることを明らかにした．これはGaGdNの(Al)GaNとのヘテロ構造作製に対して，非常に重要な知見であるといえる．そして成長温度を上げることで格子緩和していくことがわかった．TEMによる断面構造観察で，高濃度Gd添加GaGdNでは新たな貫通転位が発生してしまうが，結晶中にはGdN等の二次相の析出がみられなかった．一般には存在しない六方最密充填構造のGdNの格子定数を算出し，以上の結果よりGaGdNのGd濃度とXRDにより求めた格子定数との関係性を導い

た．その結果，GaGdNにおいても，その格子定数はVegard則に従うことを示した．

構造解析を行うなかで，高濃度にGd添加したGaGdNでは，その層内に自己形成された周期構造を観測した．Gd濃度の異なる層の積層構造で，(0001)面に水平，(0002)面間隔の4倍，つまり約1 nm周期の構造であることを見いだした．

光学特性の評価においては，GaGdNはバンド端の他にBLバンド，GLバンドで発光することを観測した．一般にGaNにみられるBLバンド発光とYLバンド発光は測定温度依存性が低い．しかし今回GaGdNにおいて観測されたBLバンド発光は強い測定温度依存性を示し，Gd濃度依存性も強いものであった．そのため，GaGdNで観測されたBLバンド発光はGd添加によって形成された準位での発光と結論付けた．一方，GLバンド発光にはYLバンド発光の特徴が現れており，Gd濃度を増やすことで結晶内の歪みの力を受けて発光波長の長波長化を引き起こしたと考えられる．この考えは，バンド端での発光のピーク波長の低いGd依存性とも一致するものである．GaGdNのバンド端発光はGd添加に従い短波長化すると考えられているが，歪みの力による発光波長の長波長化と相殺し，変化が見られなかったと考えられる．

磁気特性評価では，Gd濃度8.0 %のGaGdN試料で大きな強磁性成分を得られた．超常磁性成分についても，Gd濃度を上げるに従い，超常磁性クラスターひとつ当りの磁気モーメントの減少が起きていた．大きな磁気モーメントを持つ超常磁性クラスターが，Gd添加量を増やしたことで強磁性的な振る舞いへと変化していったと考えることができる．これらのことから，GaGdNの磁気特性にはGd添加量が大きく関係し，強磁性成分の増大にはGd添加の増量を行う必要があるといえる．

第5章では，GaGdNの量子井戸構造適用に関してを検討した．GaGdN井戸の厚さを第4章で得られた自然超格子の周期数個分としたAlGaN/GaGdN多重量子井戸構造とすることで，自然超格子の磁気特性等への影響を調査するためである．XRD，PL測定からは，良好なAlGaN/GaGdN多重量子井戸構造が形成されていることを明らかにした．磁気特性を評価した結果，井戸幅が自然超格子1周期分であった試料では観測されていた強磁性成分が，井戸幅を増加することで減少することを確認した．この現象は，自然超格子内で反強磁性的な層間相互作用が働いているためであるとする考察を行った．形成された高濃度Gd添加GaGdN層の効率的な利用を，短周期多層構造によって利用し得ることを見いだした．

以上に示す結果から本研究において，希薄窒化物半導体GaInNAsについてはアニールによる原子の再配列の観測を，希薄磁性半導体GaGdNについてはその諸物性と磁気特性向上のための知見を得た．これらの材料のデバイス応用に向けた重要な情報を示すことができた．

謝辞

本研究は，大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 (産業科学研究所 量子機能科学部門 光・電子材料研究分野) にて行ったものです．本研究の遂行および本論文の執筆にあたり，数多くの方々に御指導，御協力頂きまし たことを，この場を借りて厚く御礼申し上げます．

私を暖かく研究室に迎え入れて頂き，素晴らしい研究の機会と環境を与えてくださり，厳しくも暖かい御指導，御鞭撻を賜りました朝日 一教授に心より深く感謝致します．研究を進めていく上での話し合いや実験結果に対する議論，実験装置のメンテナンスに関することなど，多くの時間を割いて丁寧に御指導，御教示を賜り，また投稿論文の校正，そして本論文の校閲に多大な時間を割いて御指導を賜りました長谷川 繁彦准教授に深く感謝致します．大型放射光施設を利用した実験において研究の環境を与えて下さり，多くの御助言を頂きました江村 修一助教に感謝致します．装置のメンテナンス，測定技術の指導および日頃の研究生活の上で大変お世話になりました周 逸凱助教に感謝致します．

第3章で行った研究は，大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 先進電子デバイス基礎領域の近藤 正彦教授の御指導のもとで行われたものであり，研究を遂行するにあたり御教示，御鞭撻を賜り，本論文の校閲にも時間を割いて頂きましたことを深く感謝致します．石川 史太郎助教には，実験技術のみならず，様々なことを数多く御教示頂きました．改めて深く感謝致します．また，御指導と有益な御意見を頂いた森 伸也准教授，森藤 正人講師，百瀬 英毅助教，久保 等技術専門職員に深く感謝致します．

本論文の校閲に時間を割いて頂き，適切な御助言を賜りました伊藤 利道教授に心より感謝致します．また，公聴会に代わる博士論文発表会や諮問会で御指導，御指摘賜りました，電気電子情報工学専攻 量子電子デバイス部門の森 勇介教授，片山 光浩教授，尾崎 雅則教授，栖原 敏明教授，大森 裕教授，八木 哲也教授に心より感謝致します．

第3章における XAFS 測定の際，大変お世話になりました，Photon Factory の稲田 康宏氏，京都大学の半田 克己博士に感謝致します．

第4章の TEM 測定においては，産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター ナノ構造・機能評価研究分野の石丸 学准教授に便宜を図って頂き，数多くの議論をして頂きました．深く感謝致します．

第4章および第5章の SQUID は，神戸大学理学部物理学科 極限物性物理学講座にて測定しました．対応して頂いた太田 仁教授，研究基盤センターの櫻井 敬博助教に感謝致し

ます.

XRD，TEM 測定など総合解析センターにおける各種測定装置の測定，技術指導を行って頂いた産業科学研究所 総合解析センターの石橋 武氏，田中 高紀氏に感謝致します.

研究室においても沢山の人に支えて頂きました．特任研究員として研究を支援，議論して頂いた，Daivasigamani Krishinamurthy 博士，Kim KangMin 博士に感謝致します．渡邊 明子事務補佐員，石谷 郁子事務補佐員には研究生活の身辺に渡ってお世話になりましたことを感謝致します．研究室の先輩，後輩である，Siti Nooraya 博士，丹保 浩行博士，口山 崇博士，垣見 梨菜さん，金 甫根君，酒井 裕司君，曽谷 基紀君，谷 弘敦君，林 斉一君，山野 彰生君，劉 金強君，安部 大治郎君，野々口 正悟君，Fan PengHan 君，古屋 貴明君，湯川 文夫君，安 南洙君，市原 寛也君，植中 麻衣さん，菊地 潤一君，下井 貴裕君，周 麗さん，中谷 裕紀君，別府 亜由美さん，満野 陽介君，小森 祥央君，米岡 賢君，木村 真理子さん，佐野 雅昭君，佐野 壮太君，山口 明哲君，森 貴仁君，Nurassyakirin Bin Hasbi 君に感謝致します.

最後に，長い学生生活の期間，今日に至るまで支援し，見守ってくれた両親に深く感謝致します.

2013 年 1 月　東 晃太朗

研究業績

投稿論文

(第一著者論文)

[1] K. Higashi, F. Ishikawa, K. Handa, S. Emura and M. Kondow, **" Epitaxial Lift-Off for Sample Preparation of X-ray Absorption Fine Structure "**, Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 043903-1–043903-4.

[2] K. Higashi, S. Hasegawa, D. Abe, Y. Mitsuno, S. Komori, F. Ishikawa, M. Ishimaru and H. Asahi, **" Coherent growth of GaGdN layers with high Gd concentration on GaN(0001) "**, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 221902-1–221902-4.

[3] K. Higashi, S. Hasegawa, S. Sano, Y.K. Zhou and H. Asahi, **" Photoluminescence Properties in GaGdN grown on GaN(0001) by PA-MBE "**, J. Cryst. Growth (in press).

(その他の論文)

[4] S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa and M. Kondow, **"Nitrogen Gas Flow Driven Unintentional Incorporation of Al during the Growth of Dilute Nitride Semiconductor by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy"**, Appl. Phys. Express **1** (2008) 035004-1–035004-3.

[5] S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa and M. Kondow, **"Effect of the unintentional incorporation of Al during the molecular beam epitaxial growth of GaInNAs quantum well"**, Phys. Stat. Sol. (c) **5** (2008) 2736–2739.

[6] F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi and M. Kondow, **"Unintentional Source Incorporation in Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy"**, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 125501-1–125501-5.

[7] F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi and M. Kondow, **"Unintentional aluminum incorporation related to the introduction of nitrogen gas during the plasma-assisted molecular beam epitaxy"**, J. Cryst. Growth **311** (2009) 1646–1649.

[8] F. Ishikawa, S. Fuyuno, K. Higashi, M. Kondow, M. Machida, H. Oji, J.-Y. Son, A. Trampert, K. Umeno, Y. Furukawa and A. Wakahara, **"Direct observation of N-(group V) bonding defects in dilute nitride semiconductors using hard x-ray photoelectron spectroscopy"**, Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 121915-1–121915-3.

[9] F. Ishikawa, M. Morifuji, K. Nagahara, M. Uchiyama, K. Higashi and M. Kondow, **"Band gap engineering with sub-monolayer nitrogen insertion into InGaAs/GaAs quantum well"**, J. Cryst. Growth **323** (2011) 30–34.

[10] H. Tambo, S. Hasegawa, K. Higashi, R. Kakimi, S.N.M. Tawil, Y.K. Zhou, S. Emura and H. Asahi, **"Structural and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconductor GaGdN Nanorods"**, Phys. Stat. Sol. (c) **8** (2011) 494–496.

[11] S. Hasegawa, S. Komori, K. Higashi, D. Abe, Y.K. Zhou and H. Asahi, **"Effect of growth conditions on magnetic and structural properties in Gd-doped GaN layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy"**, Phys. Stat. Sol. (c) **9** (2012) 741–744.

[12] M. Ishimaru, K. Higashi, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato and T.J. Konno, **"Strong atomic ordering in Gd-doped GaN"**, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 101912-1–101912-4.

[13] S. Sano, S. Hasegawa, Y. Mitsuno, K. Higashi, M. Ishimaru, T. Sakurai, H. Ohta and H.Asahi, **"Growth parameter dependence of structural, electrical and magnetic properties in GaGdN layers grown on GaN(0001)"**, J. Cryst. Growth (in press).

国際会議

[1] S. D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa and M. Kondow **"Passivation of the impact of Aluminum for the growth of high optical quality GaInNAs by molecular beam epitaxy"**, The 34th International Symposium on Compound Semiconductors, TuB LN-4, Kyoto, Japan, October 15-18, 2007.

[2] F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi and M. Kondow **"Unintentional incorporation of Al driven by nitrogen gas flow during the molecular beam epitaxial growth of dilute nitrides on AlGaAs"**, 27th Electronic Materials Symposium, F-2, Izu, Japan, July 9-11, 2008.

[3] F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi and M. Kondow **"Unintentional incorporation of Al during the plasma-assisted molecular beam epitaxial**

growth of dilute nitride semiconductors on AlAs ", The 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, TUA3.5, Vancouver, Canada, August 3-8, 2008.

[4] F. Ishikawa, M. Morifuji, S. Furuse, K. Nagahara, M. Uchiyama, K. Higashi and M. Kondow, " **Direct band engineering with sub-monolayer nitride into III-V quantum system** " The 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, P2.27, Berlin, Germany, August 22-27, 2010.

[5] H. Tambo, S. Hasegawa, K. Higashi, R. Kakimi, S.N.M. Tawil, Y.K. Zhou, S. Emura and H. Asahi, " **Structural and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor GaGdN nanorods** ", 37th International Symposium on Compound Semiconductor 2010, TuP-16, Takamatsu, Japan, May 31-June 4, 2010.

[6] S. Hasegawa, M. Kin, D. Abe, K. Higashi, Y.K. Zhou and H. Asahi, " **Magnetotransport properties in Gd-doped GaN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy** ", International Workshop on Nitride Semiconductors 2010, C1.6, Tampa, Florida, U.S.A., September 19-24, 2010.

[7] K. Higashi, S. Hasegawa, D. Abe, Y. Mitsuno, S. Komori, M. Ishimaru and H. Asahi, " **Self-formation of Natural Superlattice in High Gd Concentration GaGdN** ", 30th Electronic Materials Symposium, Th2-11, Shiga, Japan, June 29-July 1, 2011.

[8] H. Hasegawa, S. Komori, K. Higashi, D. Abe, Y.K. Zhou and H. Asahi, " **Effect of growth conditions on magnetic and structural properties in Gd-doped GaN layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy** ", 9th International Conference on Nitride Semiconductors, E4.2, Glasgow, UK, July 10-15, 2011.

[9] K. Higashi, D. Abe, Y. Mitsuno, S. Komori, S. Sano, S. Hasegawa and H. Asahi, " **Characterization of GaGdN/AlGaN/GaGdN Triple-layer Structures with High Gd Concentration for Tunneling Magnetoresistance Devices** ", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, P-8-15, Nagoya, Japan, September 27-30, 2011.

[10] D. Abe, K. Higashi, S. Emura, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, " **Formation of nitrogen vacancy adjoining to Gd ion doped in GaN** ", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, P-12-8, Nagoya, Japan, September 27-30, 2011.

[11] Y. Mitsuno, K. Higashi, S. Sano, S. Hasegawa and H. Asahi, " **Structural and magnetic characterization of GaGdN thin films grown on GaN(0001) templates** ", 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, PII-43, Osaka, Japan, November 10-11, 2011.

[12] K. Higashi, S. Hasegawa, S. Sano, Y. K. Zhou and H. Asahi, **"Photoluminescence Properties in GaGdN grown on GaN(0001) by PA-MBE"**, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, ThP-39, Nara, Japan, September 23-28, 2012.

[13] S. Sano, S. Hasegawa, Y. Mitsuno, K. Higashi, M. Ishimaru, T. Sakurai, H. Ohta and H.Asahi, **"Growth parameter dependence of structural, electrical and magnetic properties in GaGdN layers grown on GaN(0001)"**, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, ThP-40, Nara, Japan, September 23-28, 2012.

国内会議

[1] 東晃太朗, 石川史太郎, 江村修一, 近藤正彦, "エピタキシャルリフトオフを用いて作製したGaNAs薄膜のX線吸収微細構造測定", 第56回応用物理学関係連合講演会, 31p-J-12 (2009.3.30-4.2, 筑波大学)

[2] 東晃太朗, 谷弘敦, 周逸凱, 長谷川繁彦, 朝日一, "Ga(Gd)N/AlGaN三重障壁共鳴トンネルダイオードの作製" 第57回応用物理学会関係連合講演会, 19p-TB-8 (2010.3.17-20, 東海大学)

[3] Fan Peng-Han, 周逸凱, 谷弘敦, 東晃太朗, 長谷川繁彦, 朝日一, "低温成長GaCrNの作製とその評価", 第57回応用物理学会関係連合講演会, 17p-ZH-19 (2010.3.17-20, 東海大学)

[4] 東晃太朗, 谷弘敦, 周逸凱, 長谷川繁彦, 朝日一, "Ga(Gd)N/AlGaN三重障壁共鳴トンネルダイオード構造の作製と評価", 日本結晶成長学会第2回窒化物半導体結晶成長講演会, FR21 (2010.5.14-15, 三重大学)

[5] 東晃太朗, 安部大治郎, 満野陽介, 小森祥央, 石川史太郎, 長谷川繁彦, 朝日一, "逆格子空間マッピングを用いたGaGdNの構造解析", 第71回応用物理学会学術講演会, 14p-C-6 (2010.9.14-17, 長崎大学)

[6] Fan Peng-Han, 周逸凱, 東晃太朗, 長谷川繁彦, 朝日一, "GaCrNの室温成長とその評価", 第71回応用物理学会学術講演会, 15a-F-3 (2010.9.14-17, 長崎大学)

[7] 安部大治郎, 東晃太朗, 満野陽介, 小森祥央, 周逸凱, 江村修一, 長谷川繁彦, 朝日一, "希薄磁性半導体GaGdNおよびGaGdN/AlGaNヘテロ構造の電気特性と磁気特性評価", 第71回応用物理学会学術講演会, 16a-C-3 (2010.9.14-17, 長崎大学)

[8] 満野陽介, 安部大治郎, 東晃太朗, 小森祥央, 周逸凱, 江村修一, 長谷川繁彦, 朝日一, "希薄磁性半導体 GaGdN 薄膜構造の成長条件依存性", 第 58 回応用物理学会関係連合講演会, 26p-BZ-16 (2011.3.24-27, 神奈川工科大学)

[9] 東晃太朗, 安部大治郎, 満野陽介, 小森祥央, 長谷川繁彦, 石丸学, 朝日一, "高濃度 Gd 添加 GaGdN における自然超格子の形成", 第 58 回応用物理学会関係連合講演会, 26p-BZ-17 (2011.3.24-27, 神奈川工科大学)

[10] 東晃太朗, 満野陽介, 佐野壮太, 長谷川繁彦, 朝日一, "高濃度 Gd 添加 GaGdN における自然超格子の形成 (2)", 第 72 回応用物理学会学術講演会, 30p-ZE-9 (2011.8.29-9.2, 山形大学)

[11] 佐野壮太, 満野陽介, 東晃太朗, 長谷川繁彦, 櫻井敬博, 太田仁, 朝日一, "希薄磁性半導体 GaGdN の電気的および磁気的特性の成長条件依存性", 第 59 回応用物理学会関係連合講演会, 17a-F12-6 (2012.3.15-3.18, 早稲田大学)

[12] 東晃太朗, 佐野壮太, 森貴仁, 長谷川繁彦, 朝日一, "AlGaN/GaGdN 多重量子井戸構造形成による GaGdN 自然超格子の制御", 第 73 回応用物理学会学術講演会, 13p-H9-18 (2012.9.11-9.14, 愛媛大学, 松山大学)