

氏名(本籍)	やまぐち きみ あき (徳島県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4246号		
学位授与年月日	平成19年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Si基板上への強磁性窒化物のエピタキシャル成長と磁気特性評価		
主査	筑波大学教授	工学博士	喜多英治
副査	筑波大学教授	理学博士	秋本克洋
副査	筑波大学助教授	理学博士	黒田眞司
副査	筑波大学助教授	博士(工学)	末益崇
副査	筑波大学客員教授	博士(工学)	秩父重英

## 論文の内容の要旨

スピントロニクスへの応用研究で最も注目されているデバイスは、次世代メモリとして期待されているMRAMである。MRAMの研究開発は世界規模で進められており、MRAMの心臓部である磁気抵抗素子の性能向上が求められている。磁気抵抗素子は、薄い絶縁層(数nm)を2つの強磁性層で挟んだ三層構造で形成されている。磁気抵抗素子の性能を示すパラメータの1つに磁気抵抗比(MR比)がある。これまでの磁気抵抗素子はアモルファスで、MR比は室温で最高でも70%程度であった。この値ではMRAMの集積度は64~128Mbitが限界という問題がある。大きなMR比を実現して高密度集積を実現する方法の1つは、磁気抵抗素子をエピタキシャル成長することである。これまで、絶縁層にMgOを、強磁性層としてFeまたはCoを用いて、これらを高配向成長することで室温で100%を超えるMR比が実現している。今後、研究が進めば、これら以外の材料でも、大きなMR比が期待できると考えられる。

このような背景のもと、本研究ではCrドーピングGa<sub>2</sub>NとFe<sub>3</sub>Nの2種類の強磁性窒化物に着目した。Ga<sub>2</sub>NにMnやCrなどの磁性元素をドーピングした希薄磁性半導体は室温で強磁性を示す可能性が報告され、様々な研究機関で研究が始まっているが、常磁性体であるとの報告例もあり、はっきりしていない。また、Fe<sub>3</sub>Nは強磁性金属である。これらの材料は、AlNと格子定数が近いので、エピタキシャル成長して磁気抵抗素子を作製することで、MR比の向上が期待できる。本研究では、Si基板上にこれら強磁性窒化物をエピタキシャル成長し、磁気抵抗素子への応用について検討した。

まず、MOMBE法を用いて、Cr原子濃度を0%から16%の範囲で変えた六方晶CrドーピングGa<sub>2</sub>NをSi(111)基板上に形成した。N源にはNH<sub>3</sub>を、また、Ga源には金属Gaを用いた。その結果、X線回折測定より、c軸配向のCrドーピングGa<sub>2</sub>Nのエピタキシャル成長に成功したが、Cr原子濃度が2.5%以上になると、反強磁性体であるNaCl構造のCrNが析出した。CrNが析出していないCr原子濃度1.5%までのCrドーピングGa<sub>2</sub>Nの磁化特性をSQUIDで測定した結果、室温で明確なヒステリシスが確認できた。Cr原子当りの磁気モーメントは、0.1 $\mu_B$ であった。また、磁化の温度特性から、キュリー温度は少なくとも350K以上であることも分かった。一方、Cr原子濃度が多い試料では、ヒステリシスが明瞭でなくなり、Cr原子濃度が16%の試料

では、ヒステリシスは完全に消失した。続いて、SQUID で明確なヒステリシスが得られた Cr 原子濃度 1.5% の試料について、磁気輸送特性、磁気円二色性 (MCD) を評価した。SQUID では膜中に存在する僅かな強磁性物質の影響を受ける可能性が排除できない。これまで、強磁性半導体として認知されている (In, Mn) As や (Ga, Mn) As 等では、これら 3 種類の測定において、いずれもヒステリシスが確認されている。まず、外部磁場を 2T まで印加して室温で磁気輸送特性を評価したところ、ホール抵抗は外部磁場に対して線形に増加し、ヒステリシスは得られなかった。MCD 測定では、Cr ドープ GaN のバンド端に相当する約 3.5eV にピークをもつ MCD 信号が得られた。この MCD 信号の外部磁場依存性は、磁気輸送特性と同様に線形であった。これらの結果から、Cr ドープ GaN は常磁性であり、SQUID で得られた強磁性成分は、形成した膜中に含まれる強磁性不純物といえる。この強磁性成分の起源として、Cr, Ga, N からなる新しい強磁性相の可能性があるが、どのような物質であるのか、まだ特定できていない。

次に、AIN 障壁層と格子定数差が小さく、室温で強磁性を示す窒化鉄を、MOMBE 法を用いて Si(111) 基板上へエピタキシャル成長した。Fe 源には  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  を、N 源には ECR ラジカル窒素を用いた。窒化鉄は Fe と Si が反応しやすいことや、Si と格子定数差が大きいため Si 基板上への直接成長が困難だった。この問題を、AIN/SiC 中間層を用いることで解決し、X 線回折測定より、Si(111) 基板上に c 軸配向  $\text{Fe}_3\text{N}$  膜のエピタキシャル成長に成功した。SiC は AIN と格子定数が近いいため、SiC を用いることで原子レベルで平坦な AIN 膜の形成が可能となる。また、AIN 上では高配向な  $\text{Fe}_3\text{N}$  が形成できるため AIN/SiC 中間層は Si 基板への  $\text{Fe}_3\text{N}$  のエピタキシャル成長には不可欠と考えられる。Fe 原子当りの磁気モーメントは、 $1.8\mu_B$  であり、理論計算で報告されている値  $2.0\mu_B$  に近い。磁化特性の測定から、磁化困難軸は c 軸に垂直方向であると考えられる。また、窒化鉄を成長した後にラジカル窒素を供給し続けることで Fe/N 比が小さくなり磁気モーメントが減少した。今後、MOMBE 法を用いることで、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$  等の他の強磁性窒化鉄の形成も可能と考えられ、窒化鉄と AIN を用いた磁気抵抗素子の作製が期待される。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

ナノメートルサイズの絶縁層の上下を強磁性層で挟んだ積層構造は、巨大磁気抵抗 (TMR) 効果が得られることから注目されている。特に、Si 基板上へこのような積層構造を形成することは、応用上の観点から非常に重要である。この研究では、強磁性体として、室温で強磁性が得られると報告されている Cr ドープ GaN を、また、強磁性金属である  $\text{Fe}_3\text{N}$  を取り上げ、Si 基板への単結晶成長を実現し、さらに、磁気特性を評価した。特に Cr ドープ GaN の磁気特性については、強磁性体であるとの報告や常磁性体であるとの報告があり、明確になっていなかったが、SQUID、磁気輸送特性、MCD を用いて、初めて系統的に評価した結果、Cr ドープ GaN は常磁性体であるとの結論を得た。また、 $\text{Fe}_3\text{N}$  については、AIN/SiC との中間層を Si 基板との間に挿入することで、初めて Si 基板上に単結晶でエピタキシャル成長を実現した。このことは次世代の磁気記録の材料設計に対し役立つ研究成果といえる。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。