

氏名	蓮池 紀幸 はすいけ のりゆき
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博乙第175号
学位授与の日付	平成21年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	磁性元素をドープしたワイドギャップ半導体の作製と評価
審査委員	(主査)教授 播磨 弘 教授 吉本昌広 教授 野田 実

論文内容の要旨

電子の電荷とスピンの2つの自由度を利用した新機能素子（スピントロニクスデバイス）は、超高密度記録や省エネ型の電子素子などを実現するための新技術として注目されている。材料面では最近、窒化ガリウム（GaN）のようなワイドギャップ半導体に微量の磁性元素をドープした系において、室温でのキャリア誘起強磁性発現が理論予測され、それ以降、関連材料が大きな期待を集め各所で精力的に研究されるに至った。しかし、ワイドギャップ半導体に対する磁性元素のドーピング濃度（固溶度）は一般に低く、十分な磁性元素濃度を有しつつ、しかも母体格子の高い結晶性を保持した材料の作製は容易ではない。このためワイドギャップ半導体を母体格子とする材料においては、室温強磁性発現はまだ確証されるに至っていない。

そこで本研究では、GaNを含め、ZnO（酸化亜鉛）、さらにTiO₂（酸化チタン）系材料を選んでそれらの薄膜や、多結晶粉末、ナノ粒子試料を作製し、磁性元素の置換サイトの判定、およびその近傍の局所構造の評価、さらに母体格子結晶性の乱れに重点を置いた評価を行った。実験手法としては、ラマン散乱分光、X線回折、さらに透過型電子顕微鏡観察などにより置換サイトや母体格子の結晶性評価を、また光吸収測定などにより母体格子の電子バンド構造変化について調べた。著者はこれらの成果をもとに、CoドープZnOの系においてキャリア励起に伴う磁気秩序形成の可能性について述べている。

以下に、本論文の第1章（序論）と第2章（実験手法）に引き続き記述される研究成果の概要を示す。

[1] 第3章ではMnまたはCrをドープしたGaN薄膜の結晶性評価と磁性元素近傍の局所構造評価について述べている。

MBE成長させたMnドープGaNについて、Mn濃度が2%程度まではMnが系統的にGaサイトに置換した一様な固溶体を形成していることがラマン散乱観察により確認された。CrドープGaNにおいては、Cr濃度が3-5%までは比較的高品質な結晶が成長しておりCr濃度の増大に伴う系統的な格子定数の変化が確認された。また、Cr濃度が3-5%まではCrはGaサイトに置換するが、それ以上では、Crイオン近傍の局所構造が変化する様子が観測された。また、紫外光励起による光キャリアの生成が確認され、これはキャリア誘起強磁性の可能性を示している。

[2] 第4章ではGaとNの同時ドープ、およびCoまたはVをドープしたZnO薄膜の結晶性評価

について述べている。

ラマン散乱分光によりどのドーピング種においても共通した不純物モードが観測され、この結果から不純物ドーピングにより共通する母体格子欠陥が誘起されることが明らかになった。特に Ga と N の同時ドープ ZnO 薄膜では、N を含んだ複合欠陥あるいはそれに起因した欠陥モードが見出された。Co や V の磁性元素ドーピングに関しては、5 %までは ZnO 母体格子の構造を維持したままドーピングが可能であることも明らかになった。

[3] 第 5 章では Co をドープした ZnO 多結晶粉末の作製と評価について述べている。

固相合成法により作製した Co ドープ ZnO 多結晶粉末において、Co 濃度が 20% 程度までは良質なウルツ鉱型結晶が維持され、Co は Zn サイトに系統的に置換することが確認された。さらに、Co 濃度の増大に伴って系統的に格子定数が変化する様子も確認された。また、光吸収から、可視光領域に Co の d-d 遷移に加え、Co-O 間の電荷ギャップに対応する電子遷移が新たに観測され、光励起キャリアを介した二重交換相互作用による Co 間の磁気秩序形成の可能性を見出した。

[4] 第 6 章では Co をドープした ZnO ナノ粒子の作製と評価について述べている。

共沈法により作製された Co ドープ ZnO ナノ粒子において、合成温度を制御することにより、粒子状(~10 nm)からロッド状結晶(~20×~200 nm)までサイズ制御する手法を見出した。また、Co 濃度が 0~3.0 mol% の範囲では、Co は系統的に Zn 位置に置換していく一方、合成温度の上昇と共に不純物相(Co₃O₄)の析出も確認された。不純物相を抑制しながら磁性不純物のドープ量増大を行うには低温合成が適することが分かった。また、Co ドープ ZnO 多結晶粉末と同様に、d-d 遷移および電荷ギャップに相当する電子遷移が観測され、光誘起磁性の可能性が見出された。また、Co 濃度の増大と共にバンドギャップの拡大が観測され、Co ドープによる ZnO のバンドギャップ制御の可能性も見出された。

[5] 第 7 章では TiO₂ ナノ粒子の選択的合成と Co ドーピングについて述べている。

加水分解法により TiO₂ ナノ粒子の選択的合成と Co ドーピングを行った。前駆溶液の pH 値を制御することでルチル型とアナターゼ型 TiO₂ 粒子を選択的に合成する手法を見出した。また、Co 濃度が 10 mol% 以下では、Co は TiO₂ 母体格子へ取り込まれることが示唆された。また、Co ドープにより可視光領域に新たな吸収バンドが確認されると共にバンド端吸収が低エネルギー側へシフトしたことから、Co ドープによるバンドギャップ制御の可能性も見出した。

以上、本研究をまとめると、ワイドギャップ半導体 GaN、ZnO および TiO₂ に磁性元素をドープした結晶において、種々の結晶成長と結晶性評価を試みた。どの場合も、磁性元素濃度が比較的低濃度の領域ではうまく格子位置に置換することが確認された。また、光励起キャリアによる光誘起強磁性が期待される電子励起過程が見出された。また ZnO や TiO₂ では不純物ドーピングによるバンドギャップ制御の可能性が示された。

論文審査の結果の要旨

申請者は、スピニを仲立ちとする将来の新機能デバイスへの応用が期待されている磁性半導体

に着目し、ワイドギャップ半導体を母材とした磁性半導体について、磁性元素近傍の局所構造や母体格子結晶性、さらにその電子的性質について多くの新事実を明らかにしている。

論文において、申請者は高品質な結晶成長が困難であるワイドギャップ系磁性半導体を共同研究者と協力して作製し、分光学的評価などにより磁性元素近傍の局所構造および電子バンド構造を議論し、これらをもとに、光誘起強磁性発言の可能性を示した。これらの結果は学術的に非常に興味深く、今後の発展が期待される新機能デバイスの設計や作製において非常に重要な知見である。

本論文は以下に示すように、審査を経て掲載され、申請者が筆頭筆者である論文 5 編、および共著論文 1 編をもとに構成されている。

- [1] **N Hasuike**, H Fukumura, H Harima, K Kisoda, M Hashimoto, Y K Zhou and H Asahi, “Optical studies on GaN-based spintronics materials”, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S5811-S5814 (2004)
- [2] **N Hasuike**, H Fukumura, H Harima, K Kisoda, H Matsui, H Saeki and H Tabata, “Raman scattering studies on ZnO doped with Ga and N (codoping), and magnetic impurities”, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S5807-S5810 (2004)
- [3] **N Hasuike**, K Nishio, H Katoh, A Suzuki, T Isshiki, K Kisoda and H Harima, “Structural and electronic properties of ZnO polycrystals doped with Co”, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064215 (5pp) (2009)
- [4] **N Hasuike**, R Deguchi, H Katoh, K Kisoda, K Nishio, T Isshiki and H Harima, “Structural properties of nanometre-sized ZnO crystals doped with Co”, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 365223 (8pp) (2007)
- [5] **Noriyuki Hasuike**, Koji Nishio, Toshiyuki Isshiki, Kenji Kisoda, and Hiroshi Harima, “Structural and electronic properties of Co-doped ZnO nanocrystals synthesized by co-precipitation method”, *phys. stat. sol. (c)* **6**, 213-216 (2009)
- [6] H Nakano, **N Hasuike**, K Kisoda, K Nishio, T Isshiki and H Harima, “Synthesis of TiO₂ nanocrystals controlled by means of the size of magnetic elements and the level of doping with them”, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064214 (5pp) (2009)

以上、本論文では、磁性元素をドープしたワイドギャップ半導体材料の新機能デバイス開発に向けて極めて重要な知見を得ており、学術的価値が高いことを各審査員が認めた。