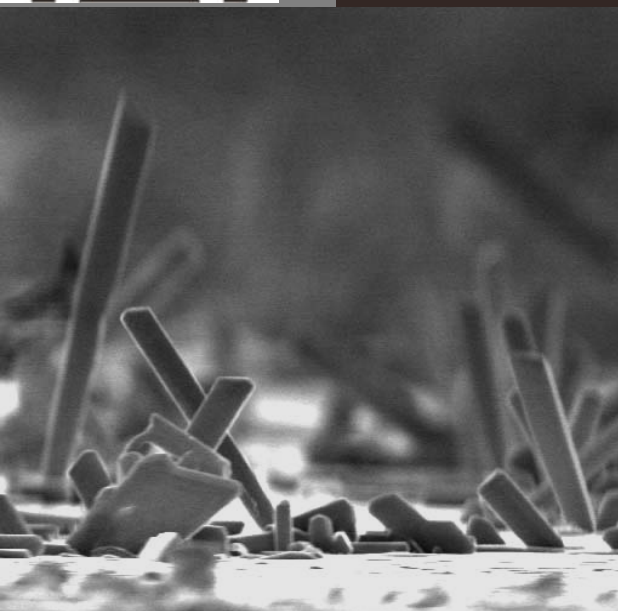


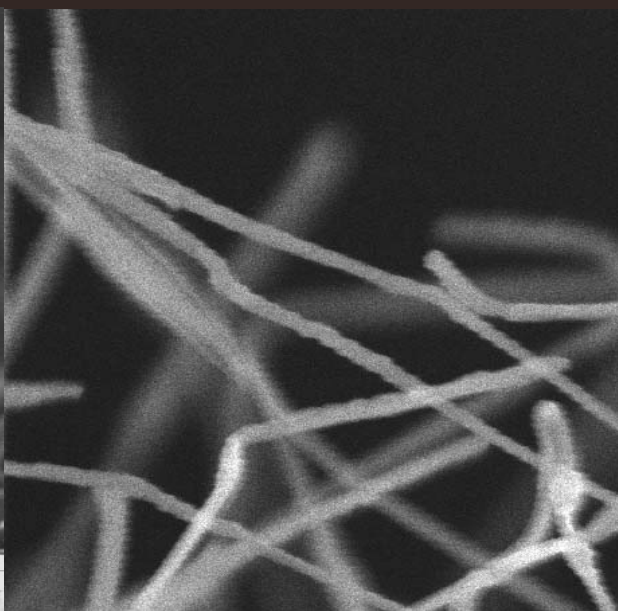
MnPおよびGeナノワイスカーの 自己組織化MBE成長

農工大^{*}, ヨッフエ研究所^{**}

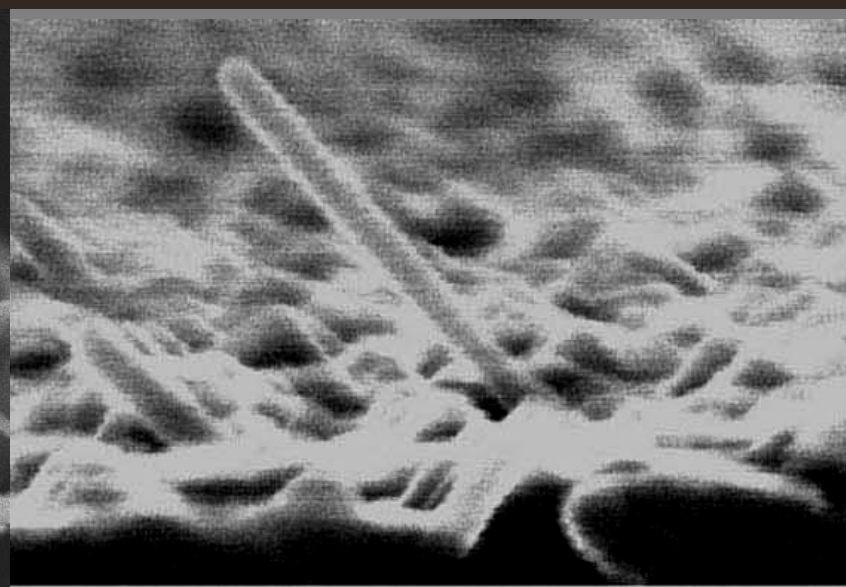
○佐藤勝昭^{*}, A. Bouravlev^{*,**}, 佐藤豊^{*}, 南和幸^{*}, 石橋隆幸^{*}



2 μm



0.5 μm



200 nm

内容

はじめに

MBEによる成長

モルフォロジー

マイクロストラクチャーと組成

成長メカニズム

磁気特性

まとめ

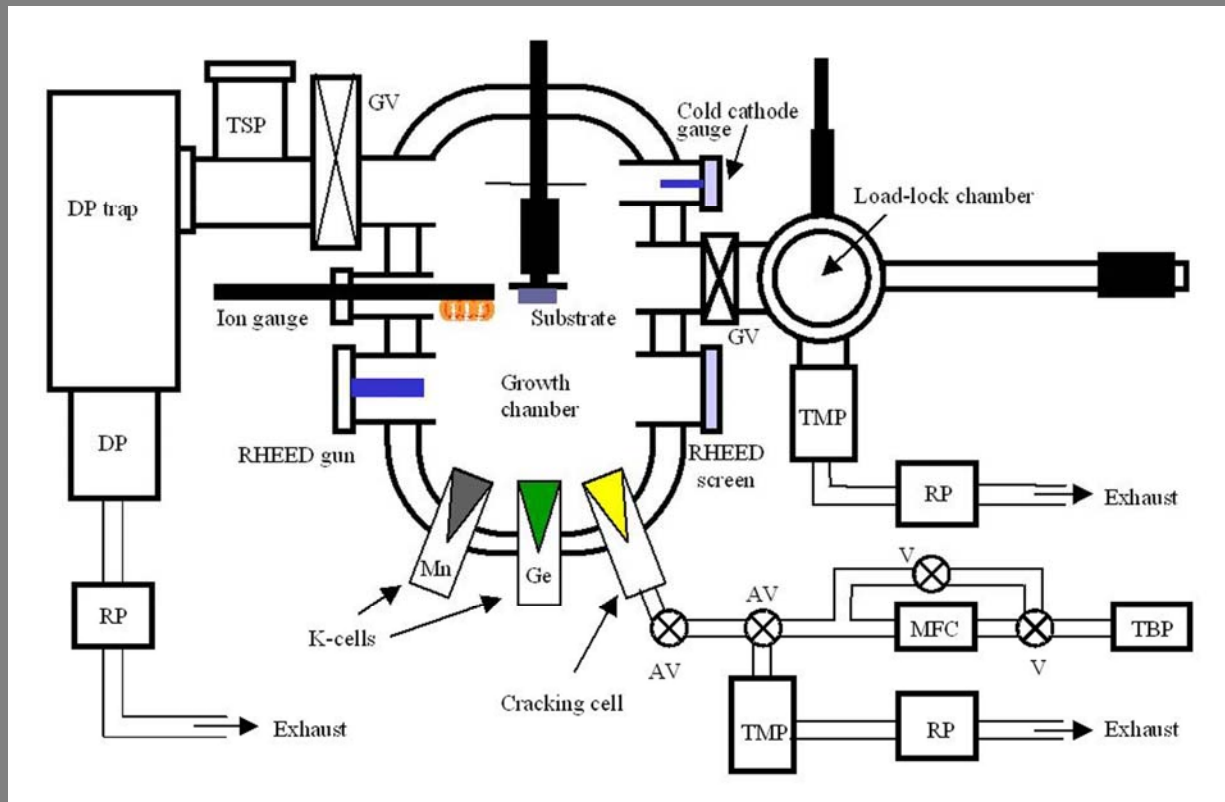
はじめに

- 多元化合物磁性体 MnGeP_2 のMBE成長を行ってきた。
- その過程で、注意深いSEM観察を通じて、 MnGeP_2 表面にナノウィスカーが自己組織化成長することを発見。
- ナノウィスカーにはGeとMn-P系の2種類が存在。
- Mn-P系の組成比は、成長条件で変化。
- Geの成長はMnを触媒とするVLS機構で説明可能。
- Mn-P系の成長には触媒なしの成長機構が必要。

MBE装置

- Mn, Ge: 固体ソース(K-cell)
- P2: ガスソース(TBPをクラック)

クラッキング温度813°C



成膜パラメータ

- 基板温度: 435-545°C
- 成長時間: 30-120分
- アニール温度: 480°C
- Mn蒸気圧: $0.5-0.9 \times 10^{-8}$ Torr
- Ge蒸気圧: $0.9-1.5 \times 10^{-8}$ Torr
- TBP流量: 2.0-2.6 sccm

(参考)

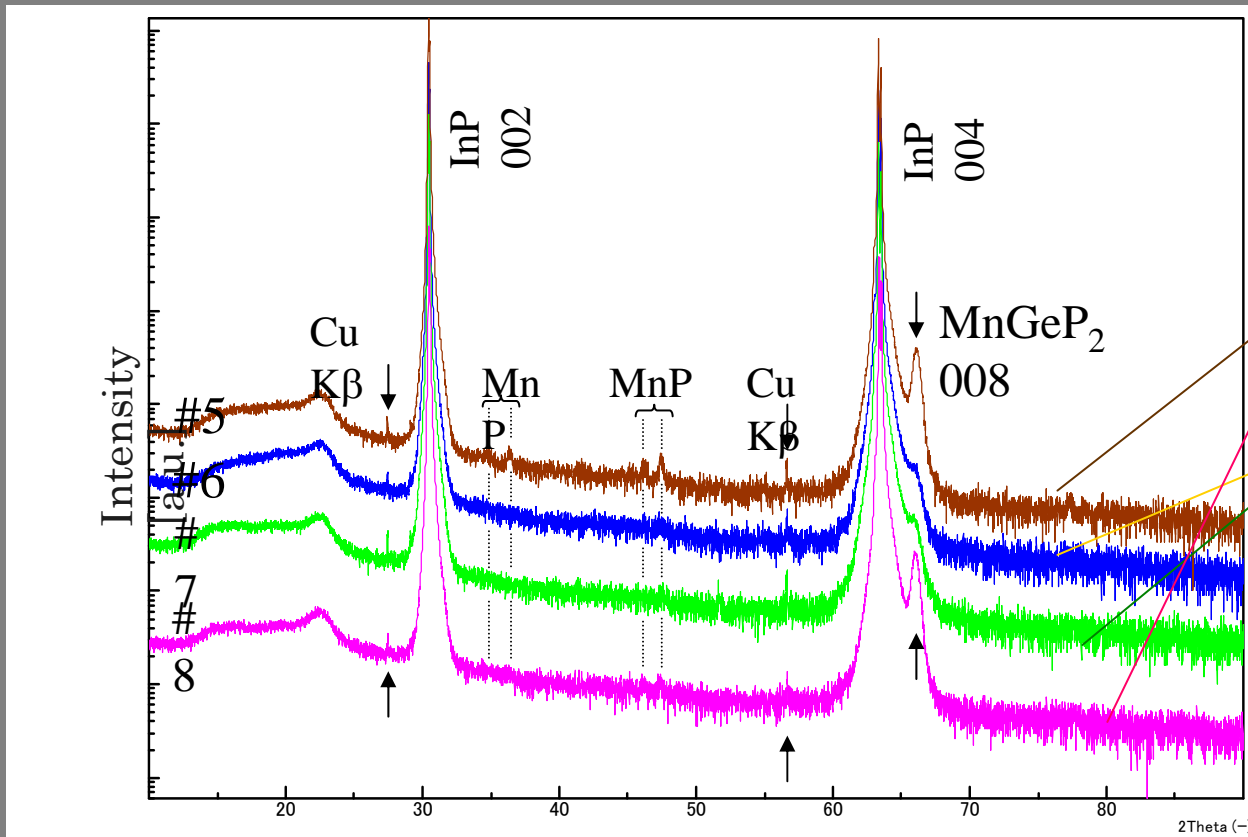
MnGeP₂/InP(001)のMBE成長

■ 成長条件

Sample	Mn flux [Torr]	Ge flux [Torr]	TBP flow [sccm]	Growth Temp. [°C]	Growth Time [min]	Mn:Ge:P
#5	0.9x10 ⁻⁸	0.9x10 ⁻⁸	2.0	435	180	1.92:1.00:-
#6	1.0x10 ⁻⁸	1.0x10 ⁻⁸	2.0	342	180	1.29:1.00:-
#7	0.65x10 ⁻⁸	0.9x10 ⁻⁸	2.0	342	100	0.95:1.00:-
#8	0.64x10 ⁻⁸	0.64x10 ⁻⁸	2.0	435	180	1.40:1.00:-

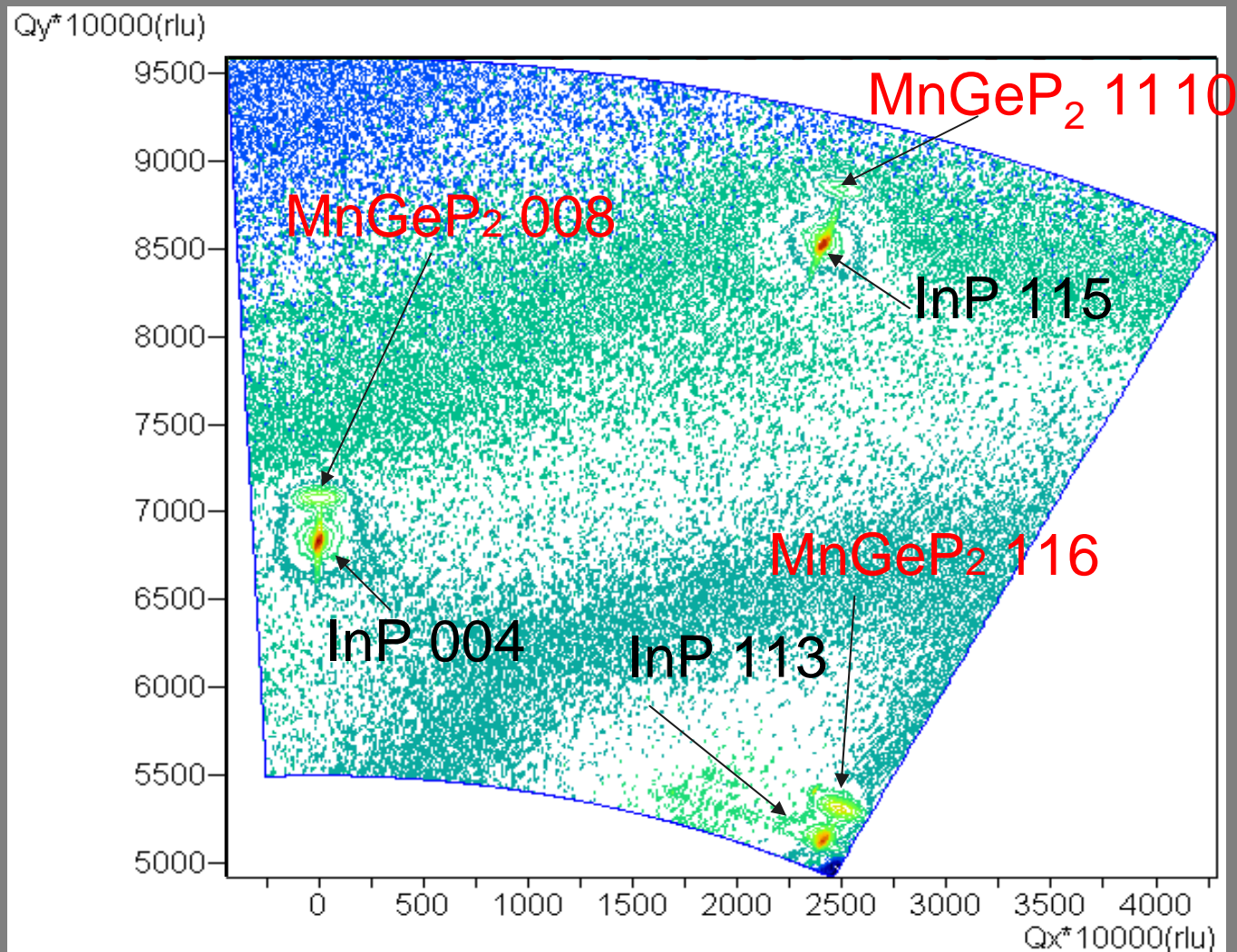
(参考)

MnGeP₂/InPのXRD



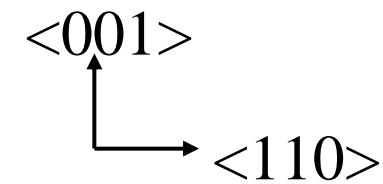
2θ[deg]

(参考) MnGeP_2 の逆格子マップ

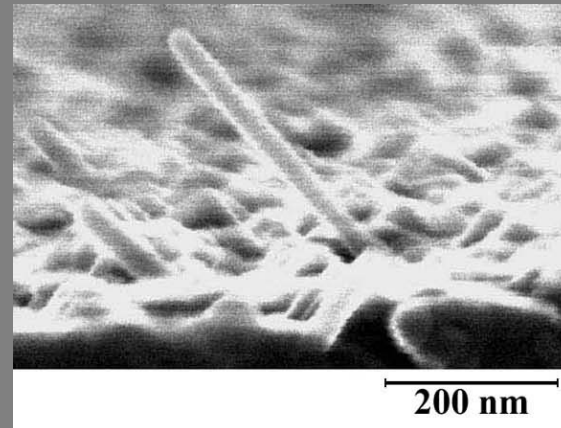
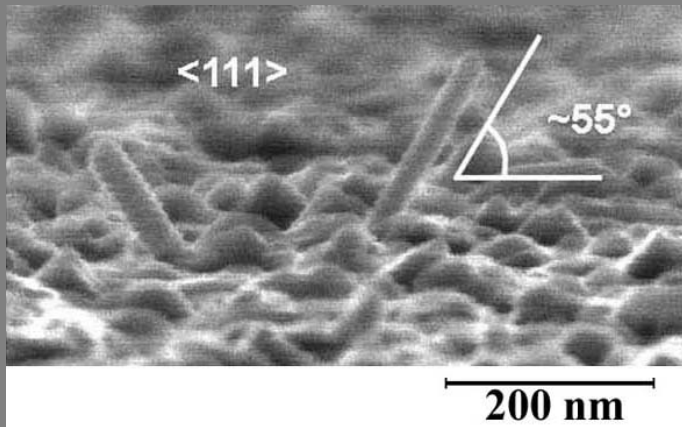


$\text{MnGeP}_2/\text{InP}$
sample#8

$a = 5.693 \text{ \AA}$
 $c = 11.303 \text{ \AA}$



InP基板上に自己組織化したナノウィスカー

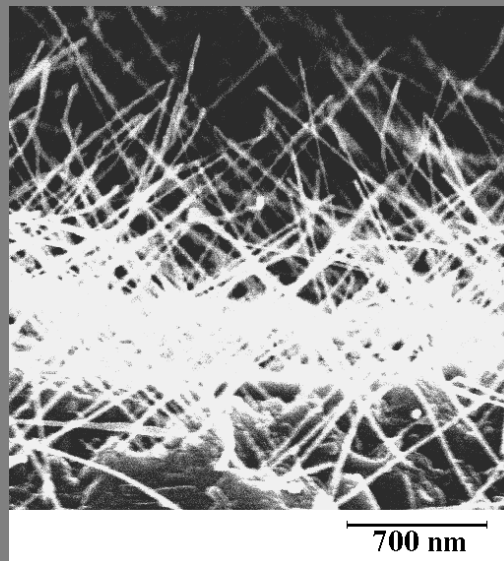


$T_{\text{sub}}=435^{\circ}\text{C}$

まばらにナノ
ウィスカーが
成長

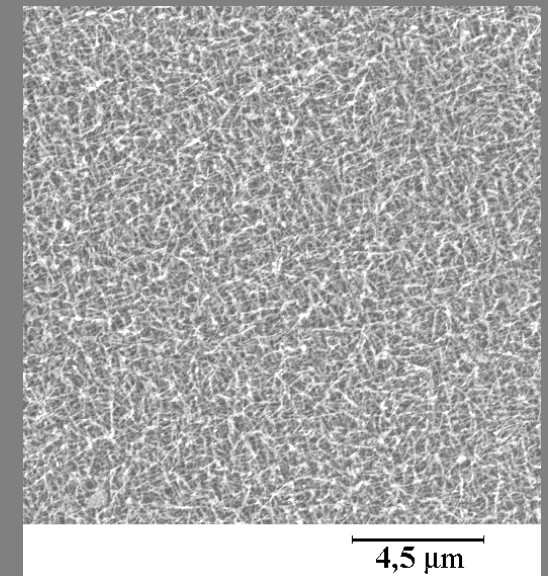
$T_{\text{subh}}=470^{\circ}\text{C}$

ナノウィスカー
の密度が増加

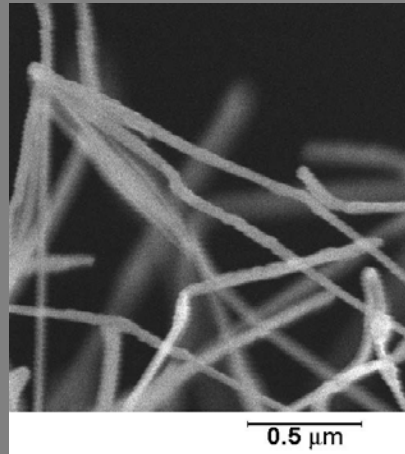
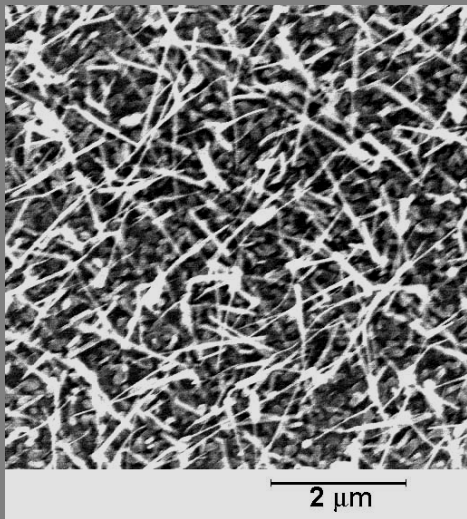


$T_{\text{sub}}=520^{\circ}\text{C}$

全面が高密
度のナノウィ
スカーで覆わ
れる



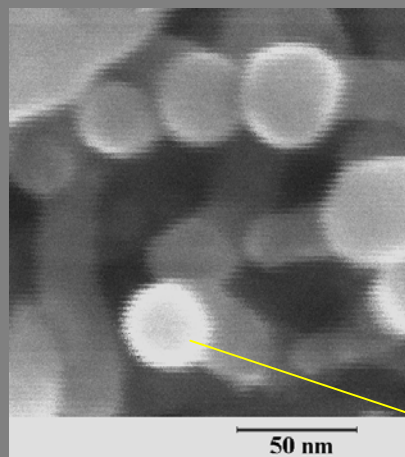
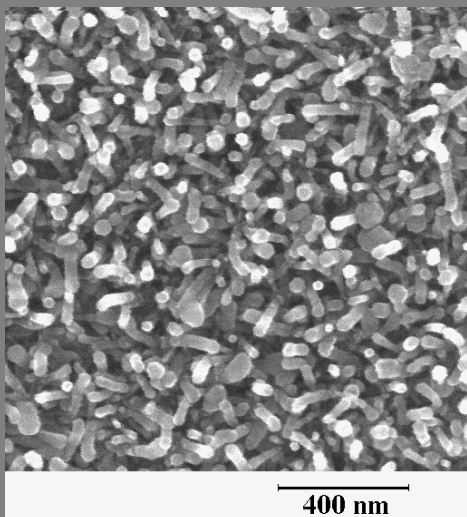
GaAs, SrTiO₃基板上に自己組織化した ナノウィスカー



GaAs(100)
基板

$T_{\text{sub}}=660^{\circ}\text{C}$

InP基板の場合より高温が必要



SrTiO₃(100)
基板

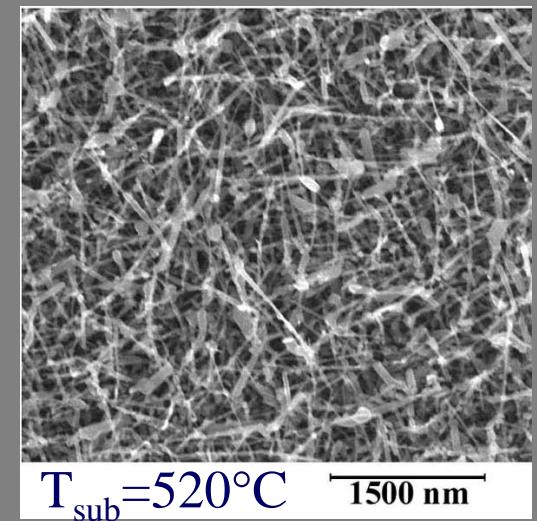
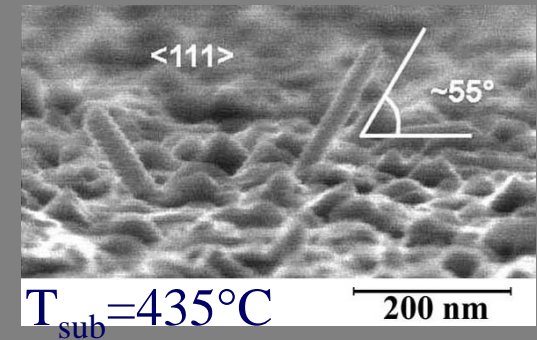
$T_{\text{sub}}=500^{\circ}\text{C}$

ナノクラスタ

(再掲)

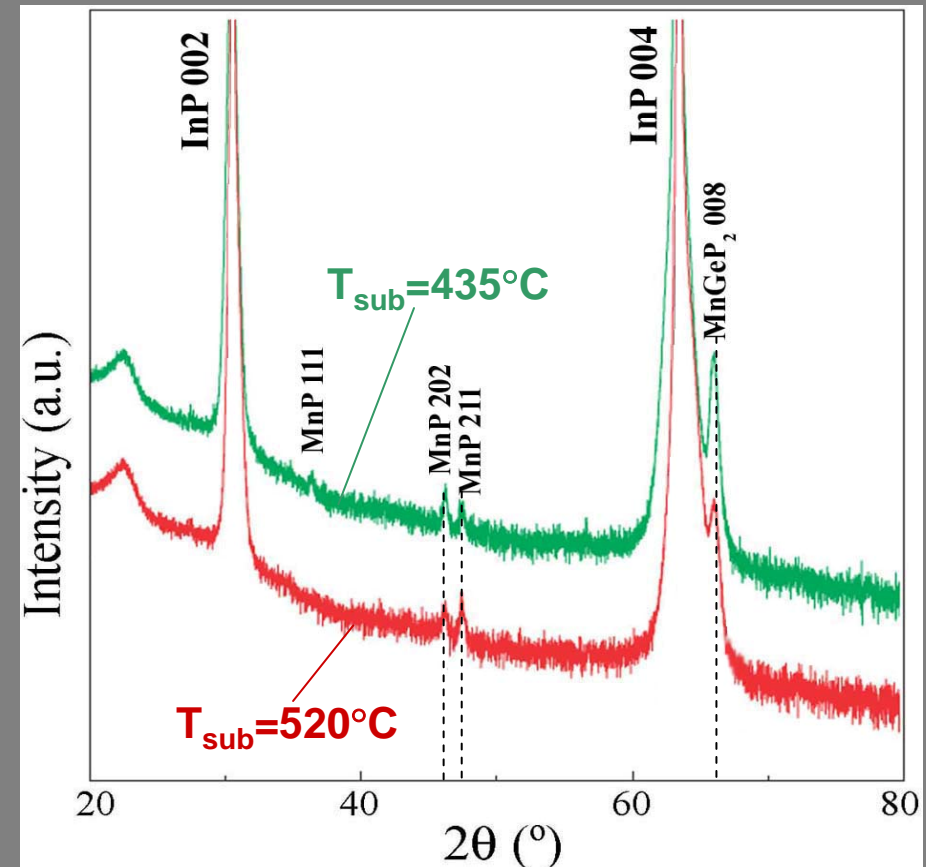
InP基板上に自己組織化したナノウィスカー

- 435°Cではまばらにウィスカーが成長
成長方向<111>
径30nm、長さ最長2μm
- 520°Cでは、全面がぎっしりとナノウィスカーで埋め尽くされる。



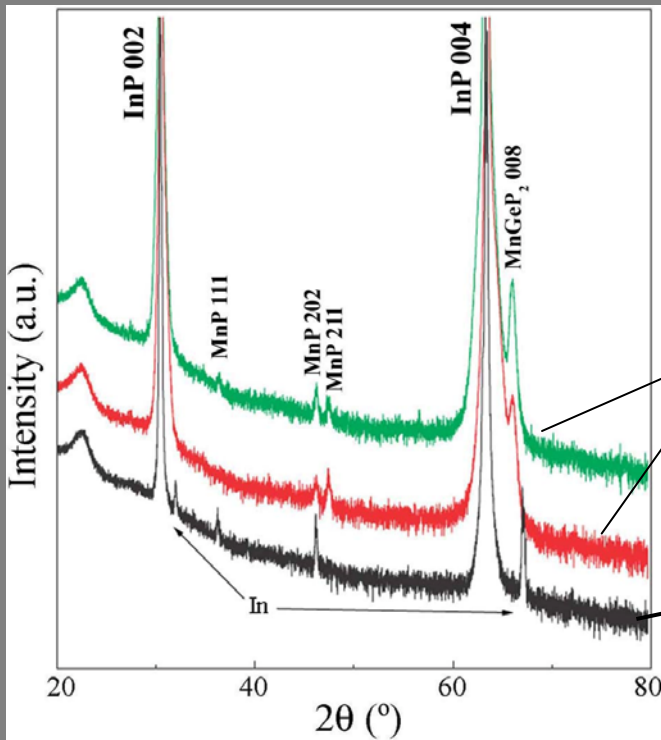
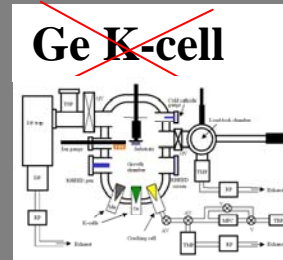
Mn:Ge:P/InP(001)のXRD

- 435°CではMnP111回折線が観測されるが、520°Cでは観測されない。
- いずれの基板温度でもMnGeP₂は確かに観測されている



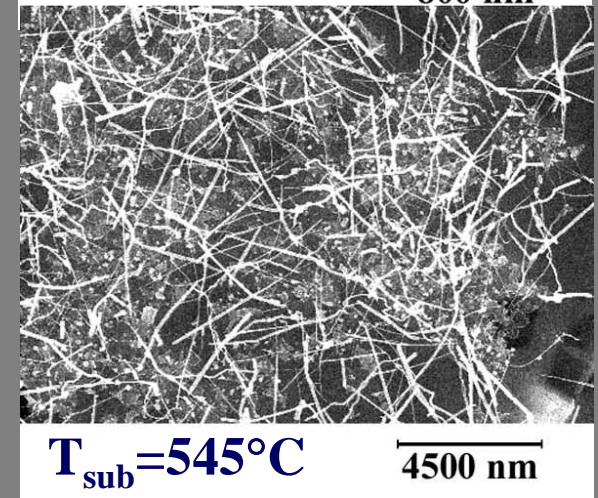
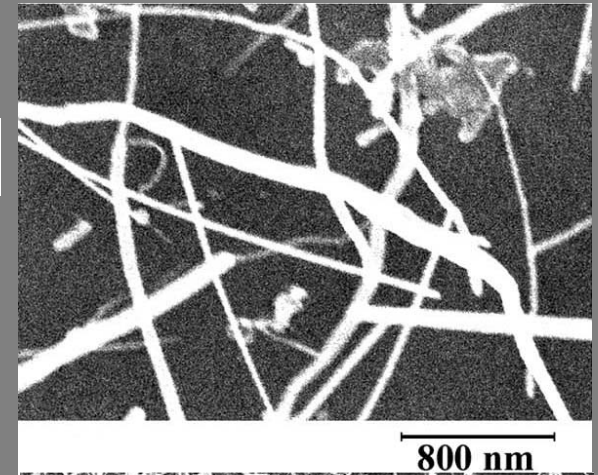
Mn-Pナノウィスカー/InP(001)

- Geのシャッターを閉じて成長



Mn-Ge-P/InP(001)

Mn-P/InP(001)

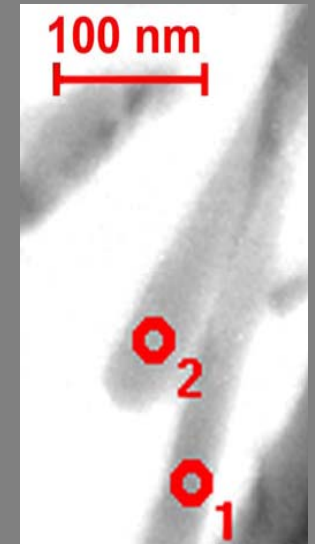
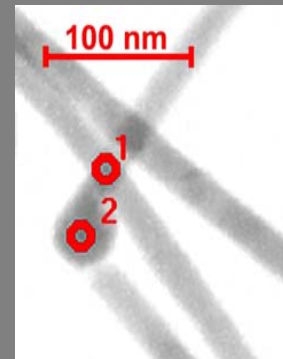


ナノウィスカーのTEM, EDX観察 (九州大学超高压電子顕微鏡室)



- TECNAI-20(STEM,EDX)
- 【加速電圧】 200 kV
【分解能】 0.23 nm
- 試料: 表面のナノウィスカーをテフロンテープで剥離

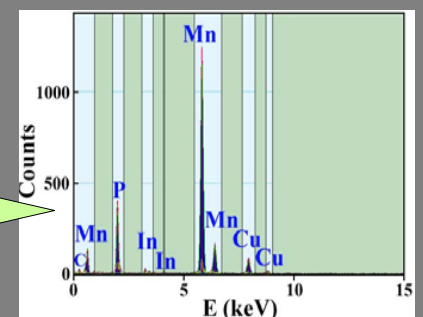
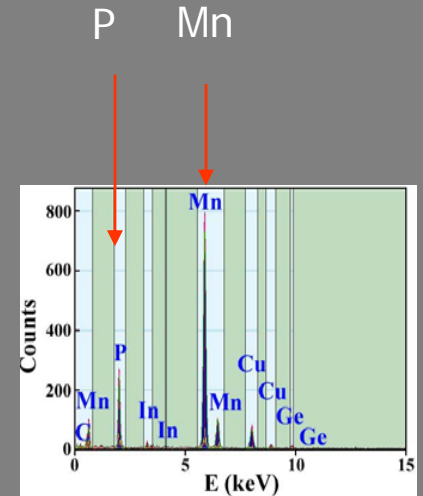
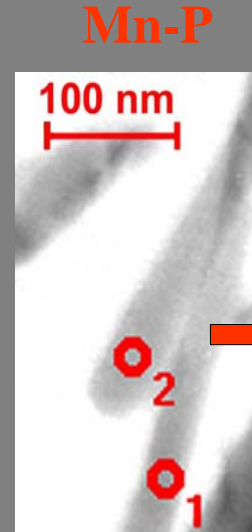
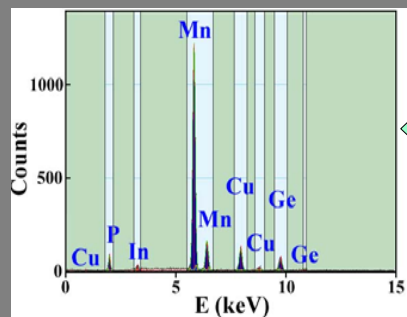
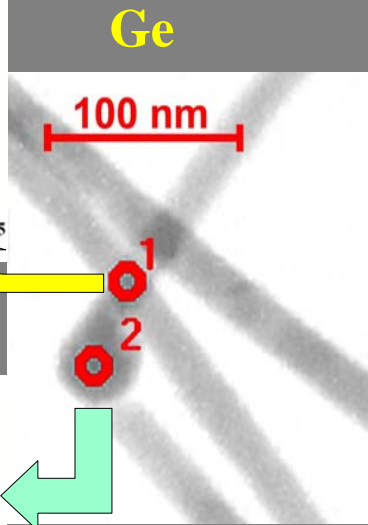
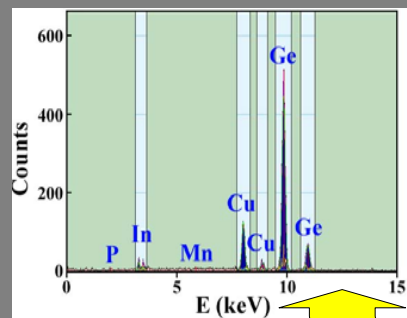
$T_{\text{sub}}=520^{\circ}\text{C}$
で作製した2
種類のナノ
ウィスカー



ナノウィスカーのTEM観察

- Geウィスカーの先端にはMnリッチなクラスターが存在

- Mn-Pウィスカーはどの位置でもほぼMn:P=3:1



$T_{\text{sub}} = 520^\circ\text{C}$

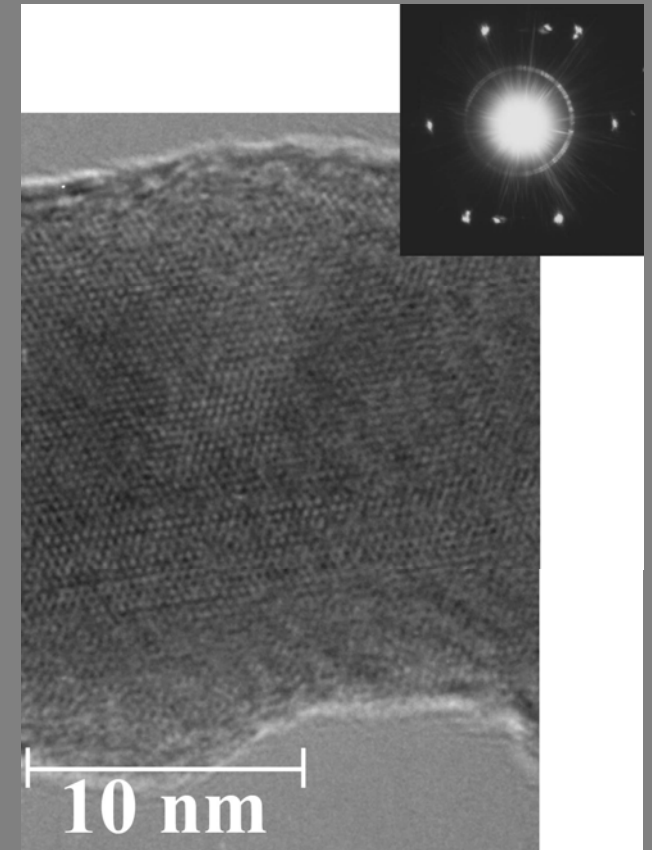
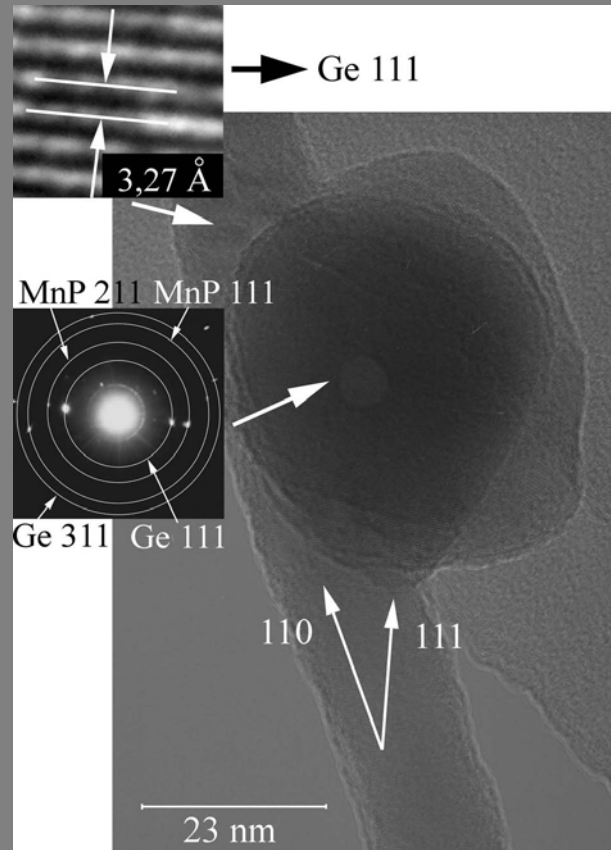
Mn:Ge:P = 78:6:5

InP(001) substrate

Mn:P = 65:20

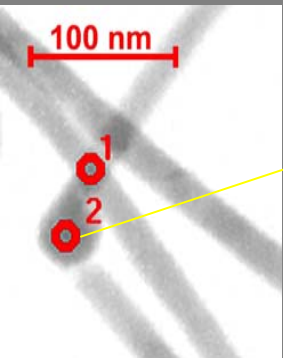
高解像度TEM(HRTEM)観察

- Mn系ナノクラスター終端部とバルク部分のGeナノウiskerのTEM像
- 内挿図: Ge ナノウiskerのHRTEM像とMn-系ナノクラスターの回折像



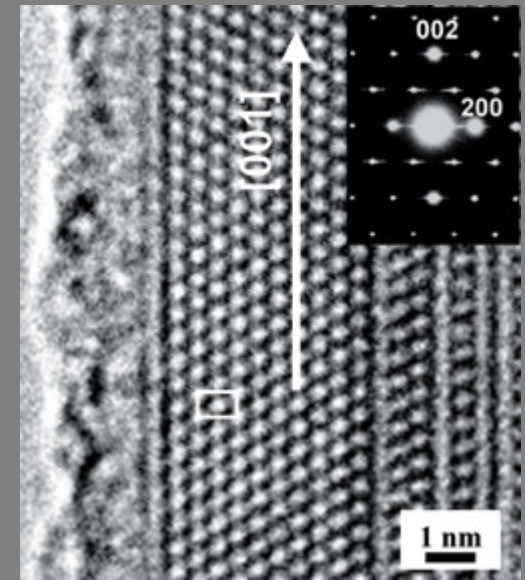
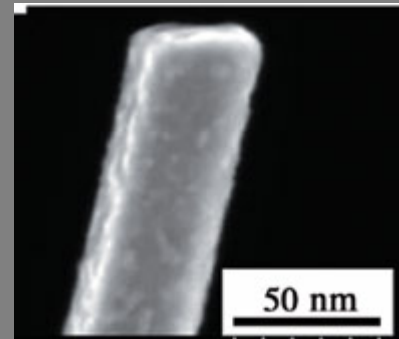
STEM観察のまとめ

- Geのナノウィスカーは高温ほどでやすく、MnPのウィスカーは低温ほど多く観測された。
- 意図的に触媒となる金属を使わなかったにもかかわらずGeのウィスカーが、**端部にクラスタ状のものを付けながら**成長したことから、Geの成長には文献にあるようなVLS的な成長機構が関与していると考えられる。
- この場合、図の**ポイント2**付近のMn系のナノクラスタ（Mn:P:Ge=78:5:6）が成長の初期段階で形成され、これが触媒としての役割を担っていると考えられる。



成長メカニズム

- SiナノウィスカーのVLS (vapor-liquid-solid)成長においては、Au添加触媒を起点として液相を経て成長するとされる。
- 触媒なしのウィスカー成長も報告されている。(ホウ素のナノワイヤ)



金を触媒とするInAsのNWのVLS成長

- InAs基板の上に金原子が到達
- 1ML相当の金原子が堆積すると、熱拡散により金のクラスタを形成
- AsH_3 雰囲気中での共晶点 450°C より高い 500°C アニールにより金は基板と反応してAu-In系合金の超微細な液滴を形成
- この際基板のAsははき出され、蒸発
- TMIと AsH_3 が供給されるとAuIn合金液滴の下部にInAsが成長

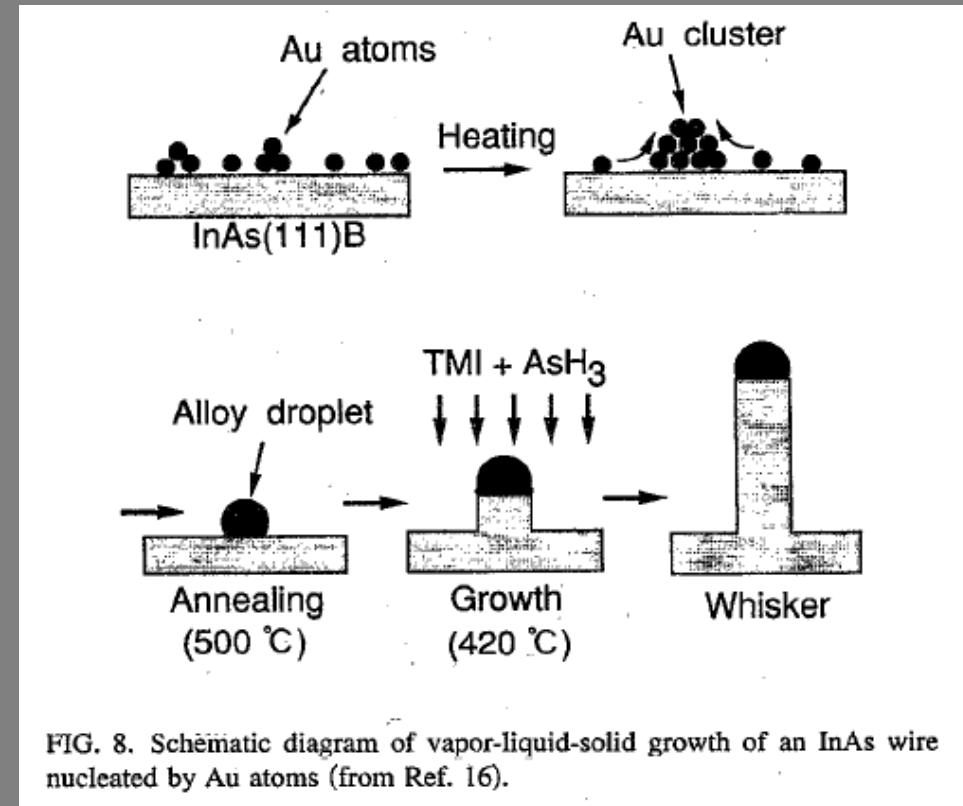
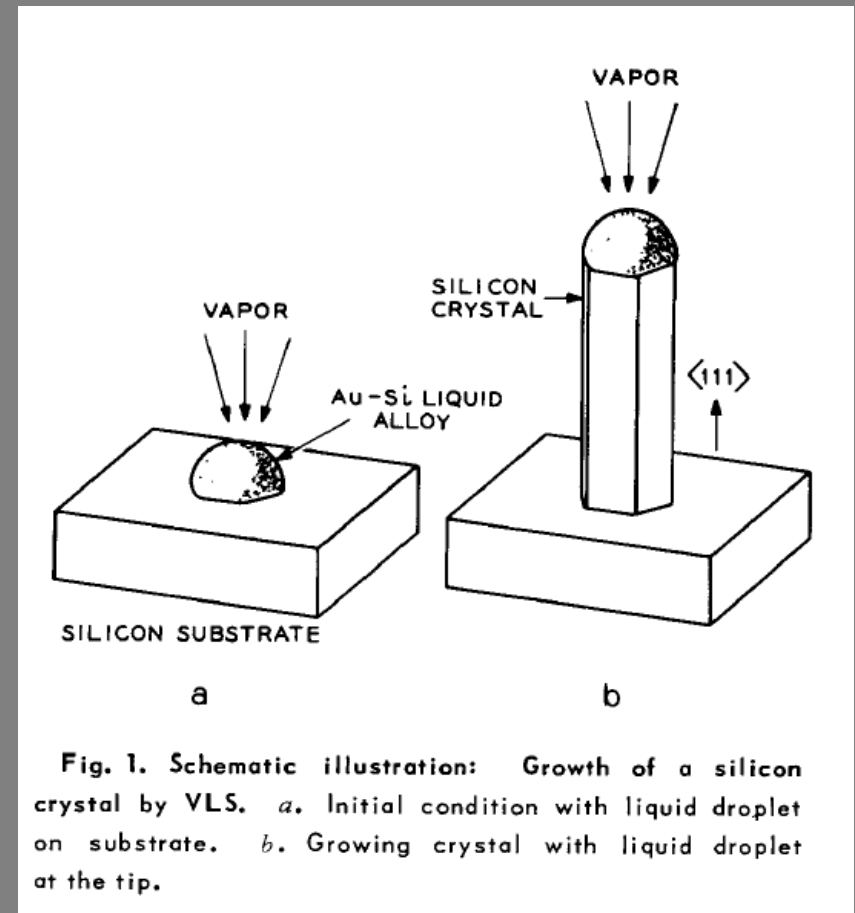


FIG. 8. Schematic diagram of vapor-liquid-solid growth of an InAs wire nucleated by Au atoms (from Ref. 16).

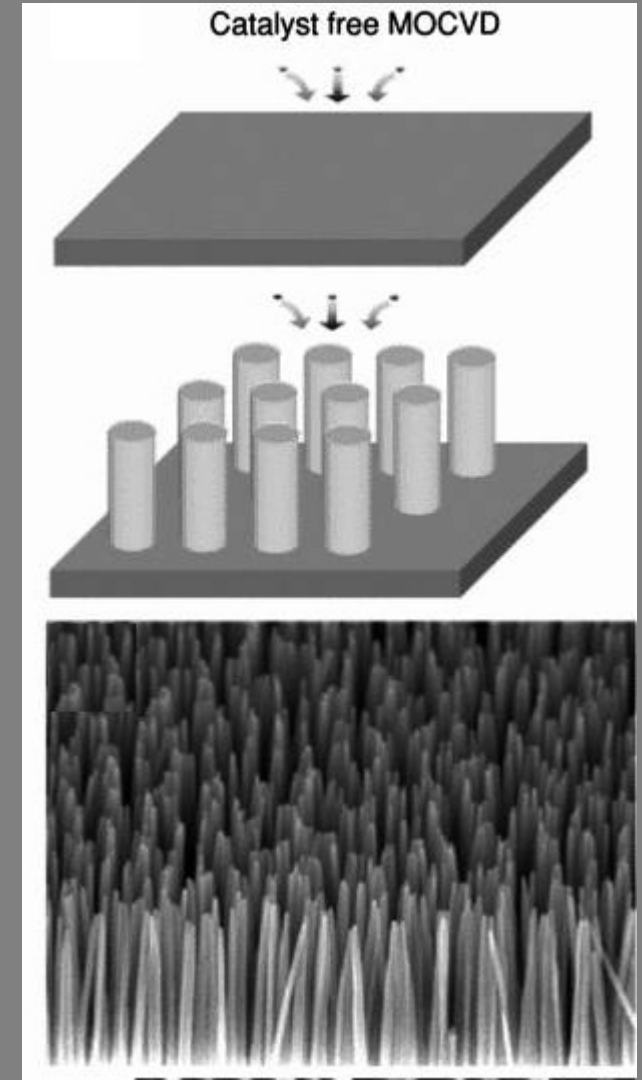
金を触媒とするSiのNWの成長

- Siウェハー上にAuが置かれ、950°Cに加熱されるとAu-Si合金の液滴が形成される。
- Au-Si液滴は気相から供給されるSiのシンクとなるとともに化学過程の触媒となる。
- Siは液体中に侵入し、固相Siと液相の界面で、非常にわずかなAuを含む固溶体として固化する。



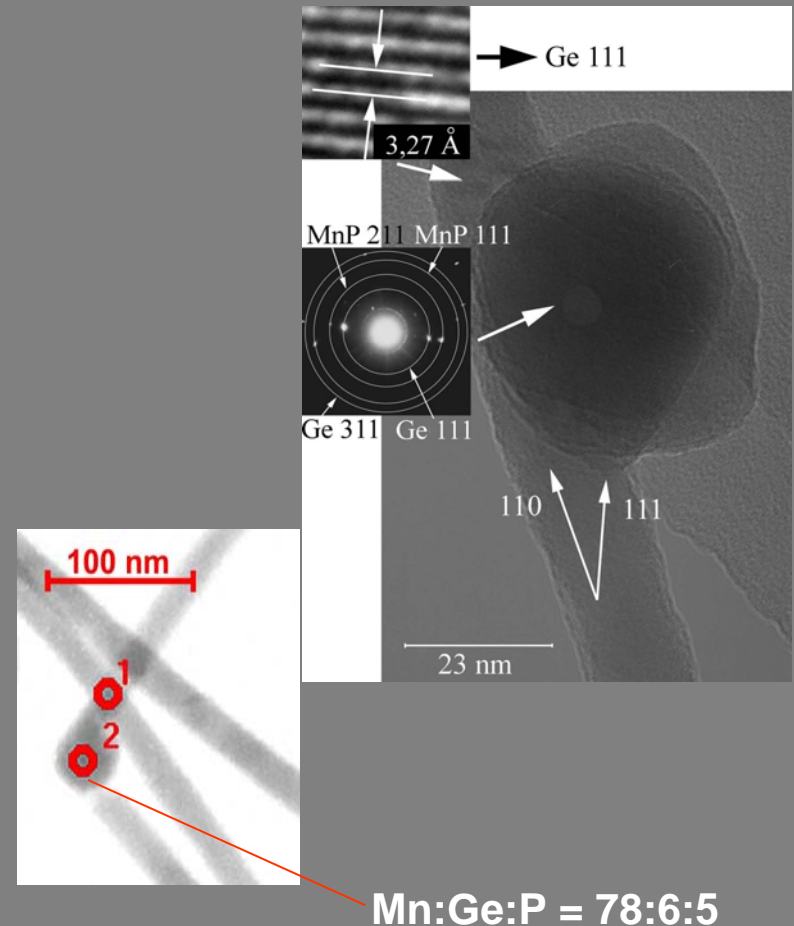
無触媒でのZnO-NWの成長

- ZnOのナノロッドはMOCVD法を用いると触媒なしで形成できる。
- ZnO結晶の表面エネルギーの異方性のために結晶成長の異方性が生じていると考えられる。

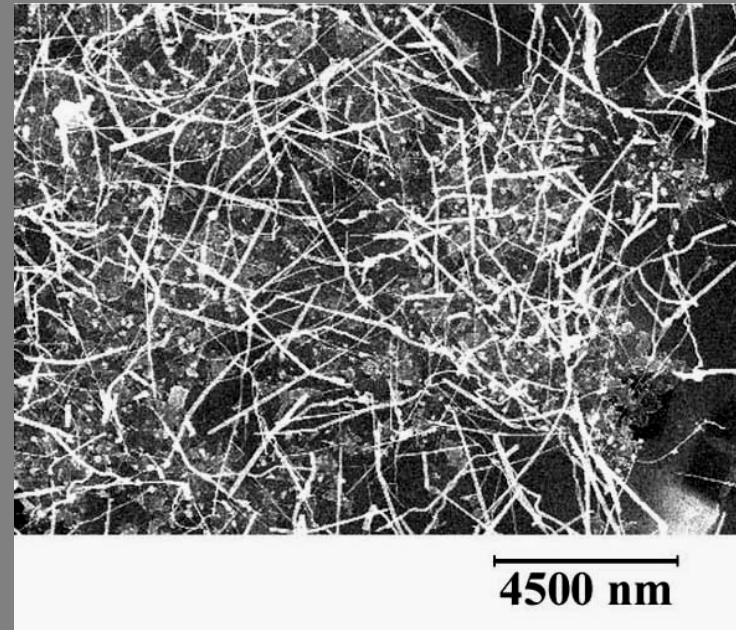
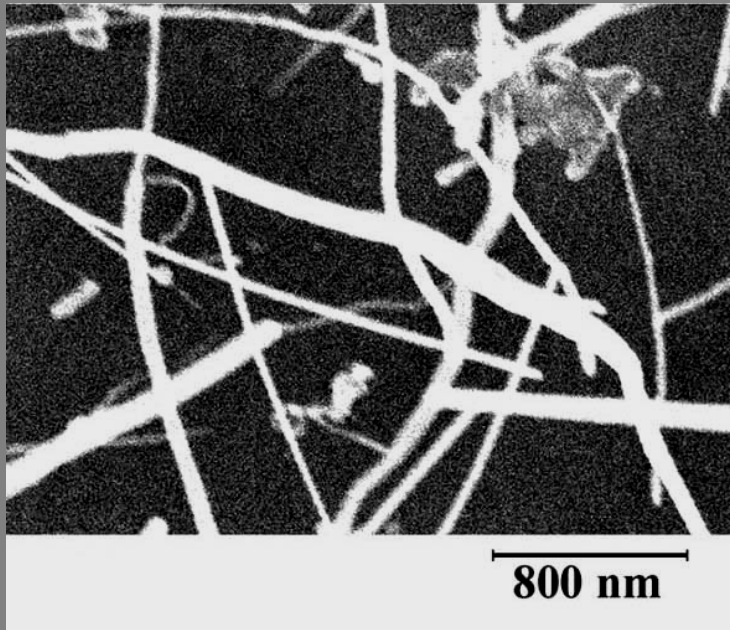


Geナノウィスカー成長メカニズム

- MnPをコアとするMnを主成分とするナノクラスターが触媒となり、界面にMn-Geの合金相が液体として存在し、Geが融液成長する。
- Mn-P系ナノクラスターは自己触媒の可能性はある

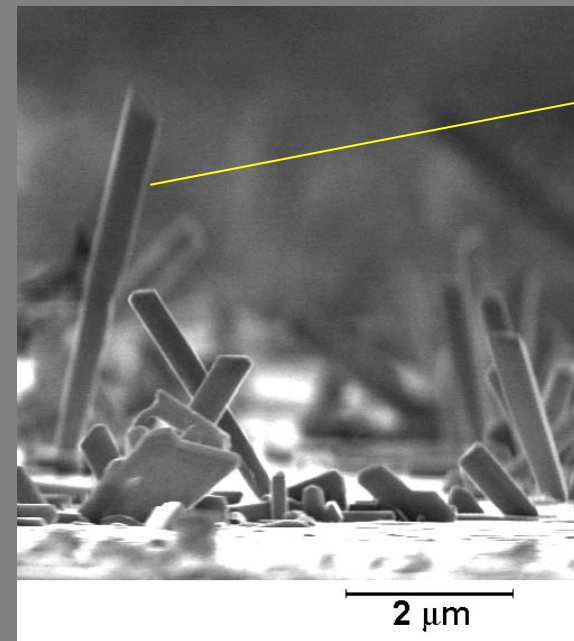
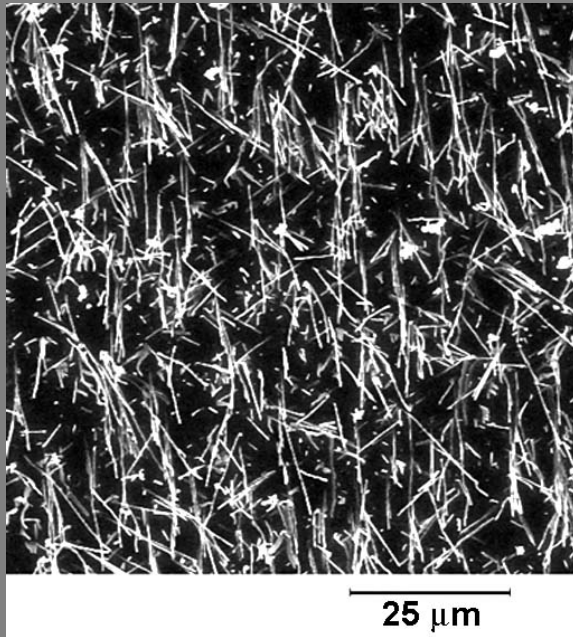


MnP ナノクラスター/InP(001)



$T_{\text{sub}}=545^{\circ}\text{C}$

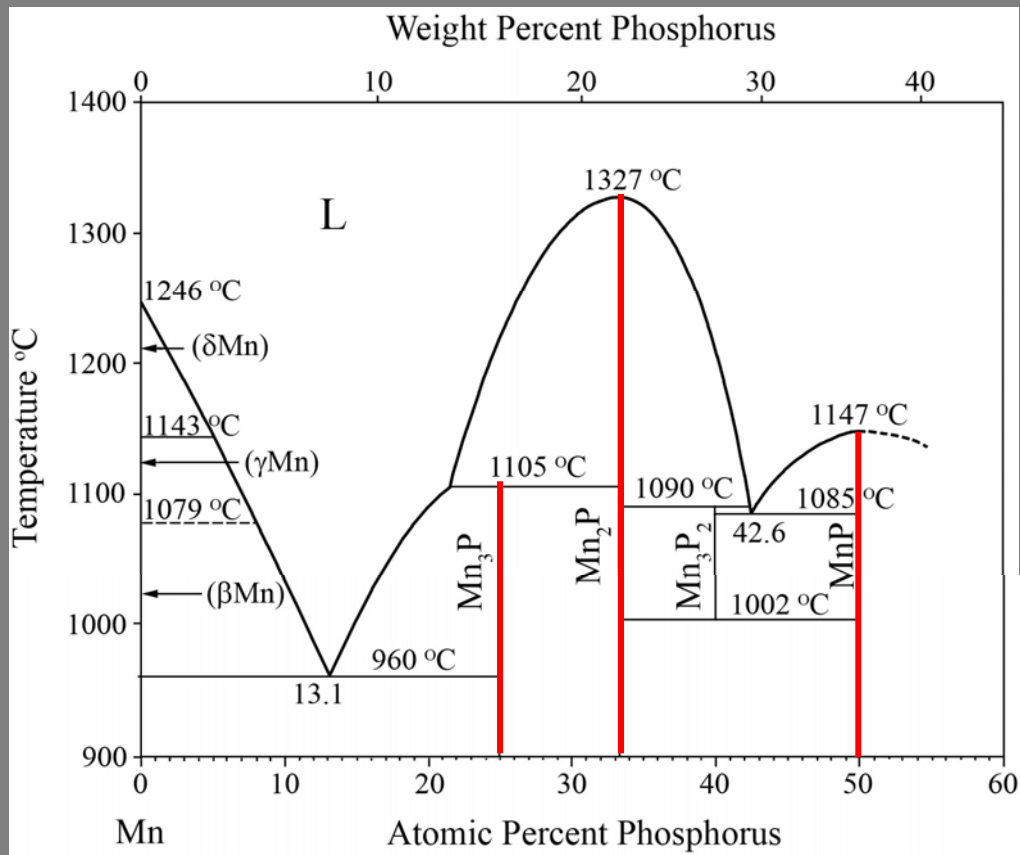
Mn-Pナノウィスカー/GaAs(111)_B



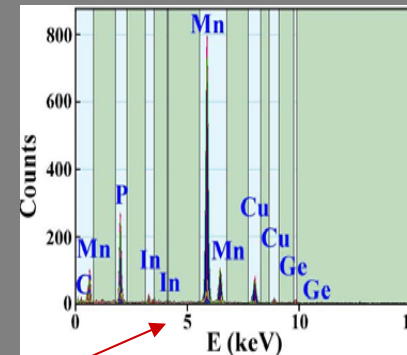
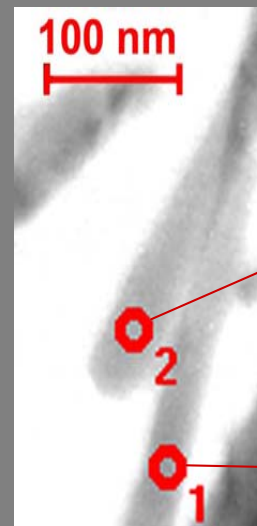
$T_{\text{sub}}=535^{\circ}\text{C}$

長さは30μmにもおよび、600 nmに達する幅をもつファセットが見られた。

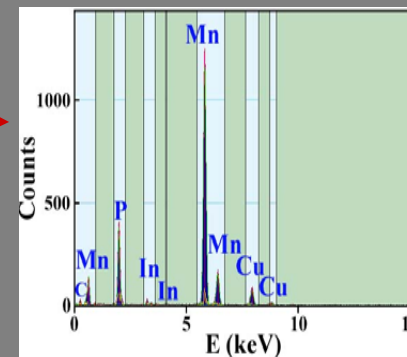
Mn-Pナノウィスカーの組成



Mn-P



Mn:P ~ 65:20

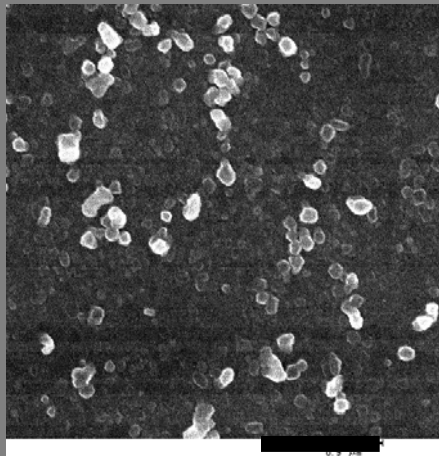


Mn₃Pか?
反強磁性

Mn-Pナノウィスカー/InP

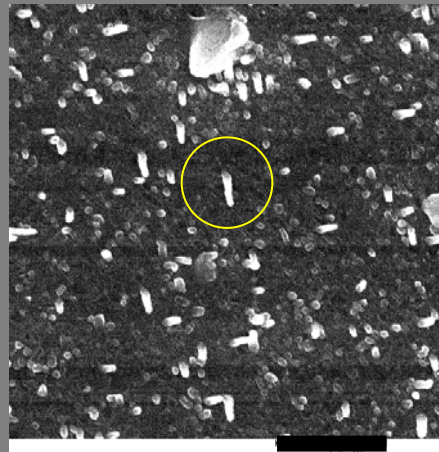
モルフォロジーのMn供給量依存性

- $T_{\text{sub}}=510^{\circ}\text{C}$ に固定してMn供給量を変化
- Mnセル温度を上げると 640°C でウィスカー出現



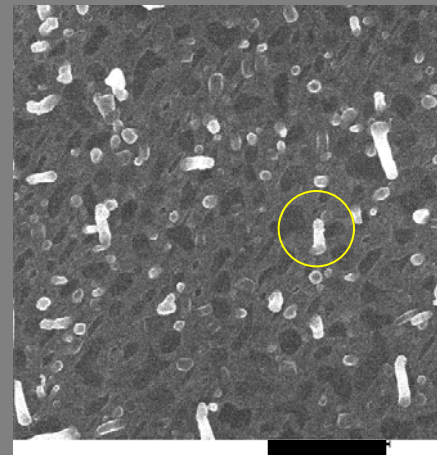
0.9 μm

$T_{\text{Mn}} = 630^{\circ}\text{C}$



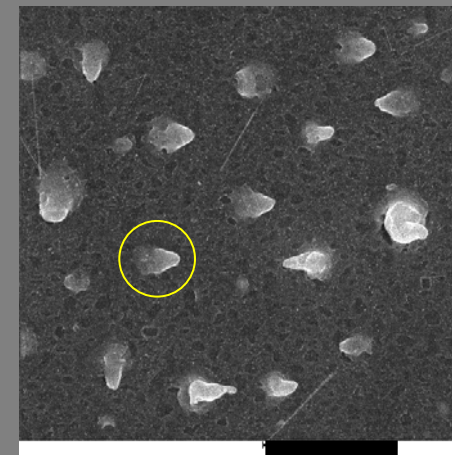
1.5 μm

$T_{\text{Mn}} = 640^{\circ}\text{C}$



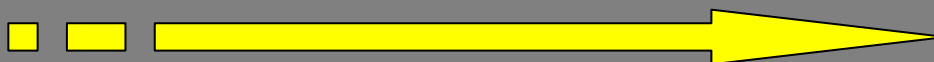
1 μm

$T_{\text{Mn}} = 650^{\circ}\text{C}$



2.5 μm

$T_{\text{Mn}} = 660^{\circ}\text{C}$

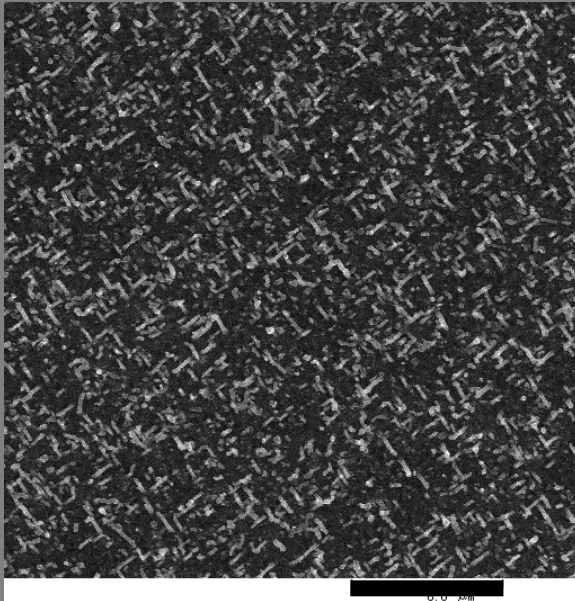


Mn供給量の増加

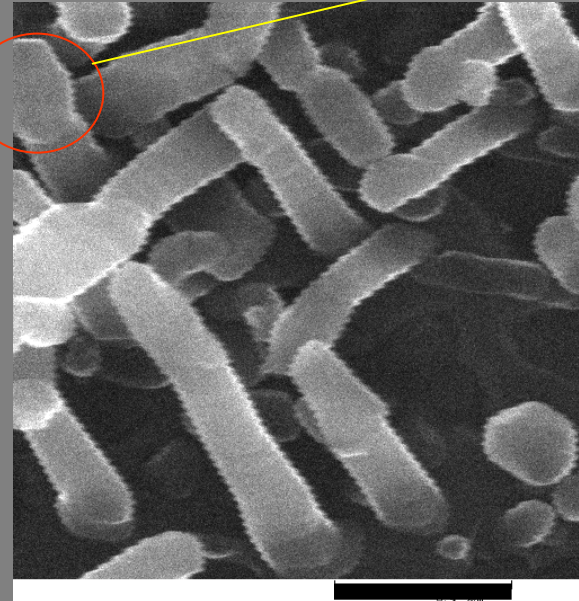
MnP/InP(001)

$T_{\text{sub}}=510^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Mn}}=650^{\circ}\text{C}$

→ ナノクラスタ



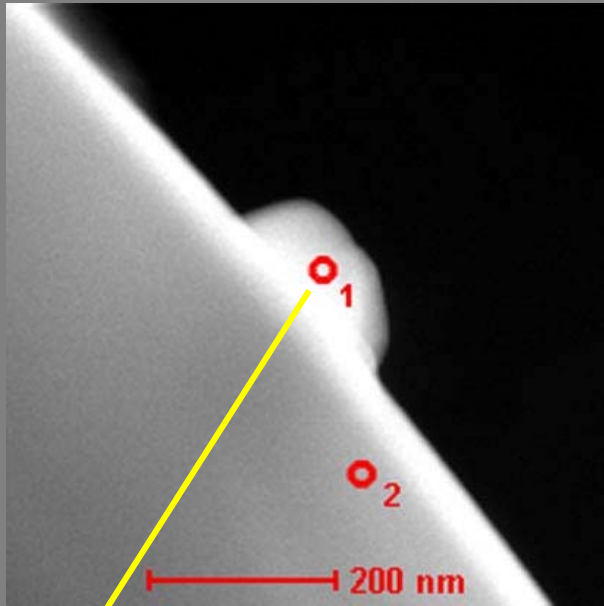
6 μm



400 nm

- 直径: 150 nm付近、長さ: 最大2 μm
- InP基板の<111>方位に配向

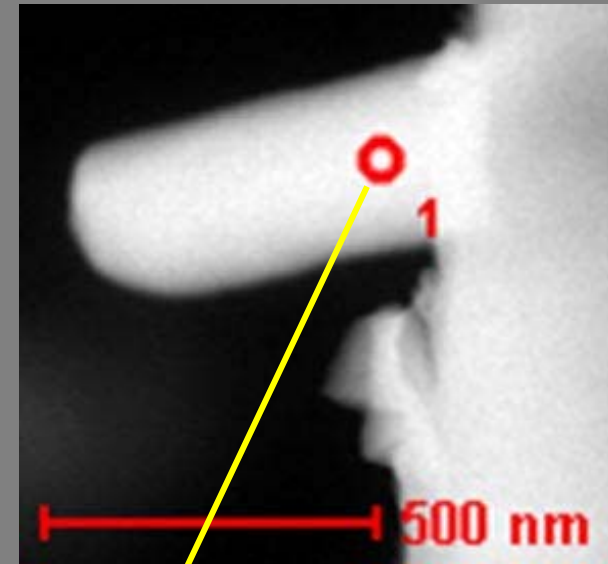
InP(001)およびGaAs(111)B上 Mn_xPナノウィスカーの初期過程



InP(001) 基板上的 Mn 系ナノクラスターのSTEM像。

point 1 – Mn:P ~ 20:14

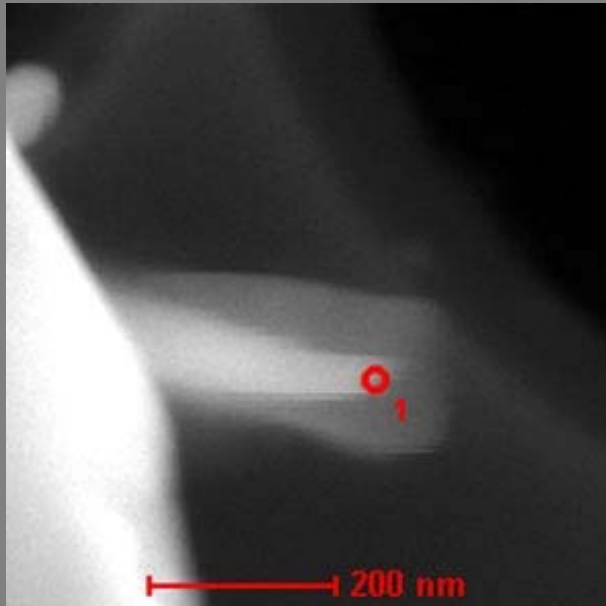
point 2 – InP(100)基板



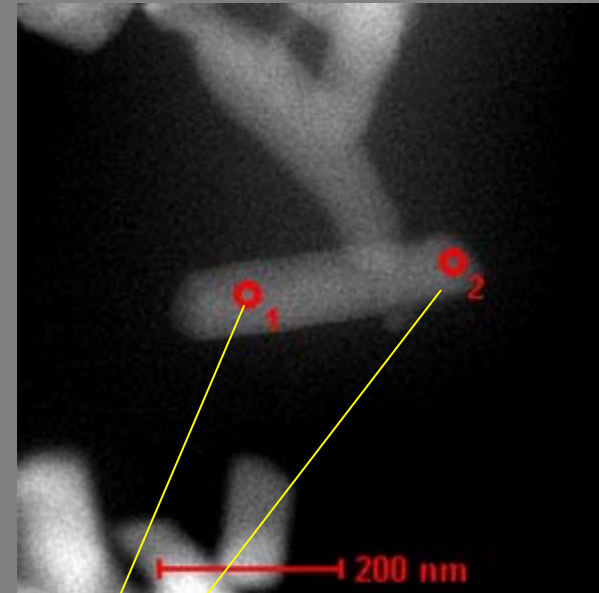
GaAs(111)B 基板上的 Mn 系ナノウィスカーの初期成長部分のSTEM像。

point 1 Mn:P ~ 48.8:25.4

InP基板上的のMnPナノクラスターのSTEM像



Mn:P ~38.50:38.48



1: In:Mn:P=34.47:13.2:36.5,
2: In:Mn:P 6.04:40.87:42.24

- Inを供給していないにもかかわらずナノワイスカーにInPの部分が存在した。これは、InP基板からInが蒸発して堆積したか、拡散したかによることを示している。おそらくMnPのナノワイスカーが触媒作用をしたものと推察される。

ナノウィスカーの磁性

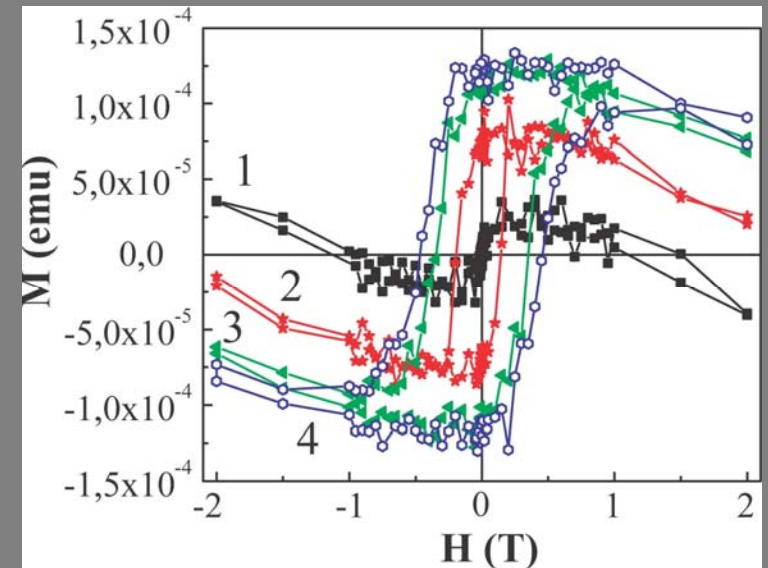
- SQUID測定：東北大学金研高梨研究室
- VSM測定：東京農工大学

関連する物質の磁性

相	磁性	磁気転移温度(K)
Mn	反強磁性	100
MnO	反強磁性	122
MnO ₂	反強磁性	84
Mn ₃ O ₄	強磁性	1443
MnP	強磁性	291
MnP	反強磁性	50
Mn ₃ P	反強磁性	115
Mn ₂ P	反強磁性	103
Mn _x Ge _{1-x}	強磁性	25-116
Mn ₅ Ge ₃	強磁性	296
MnGeP ₂	強磁性	320

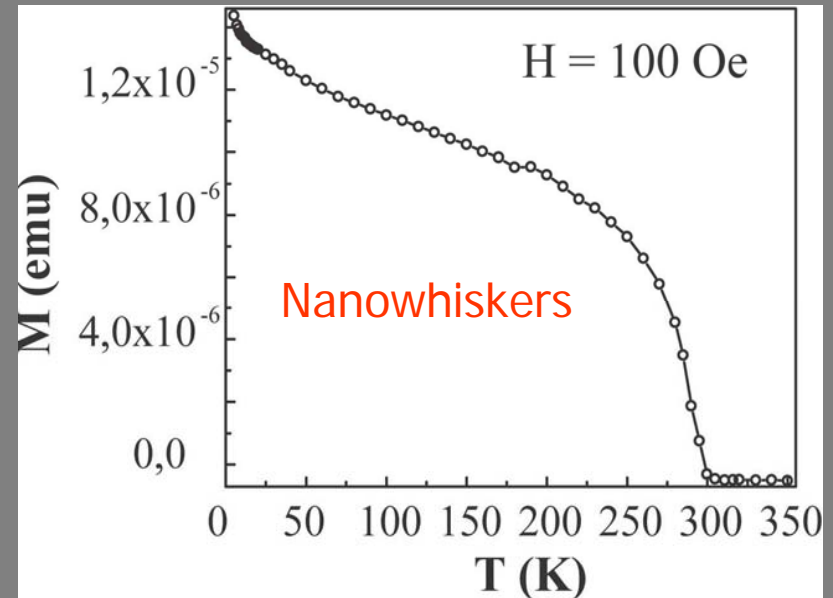
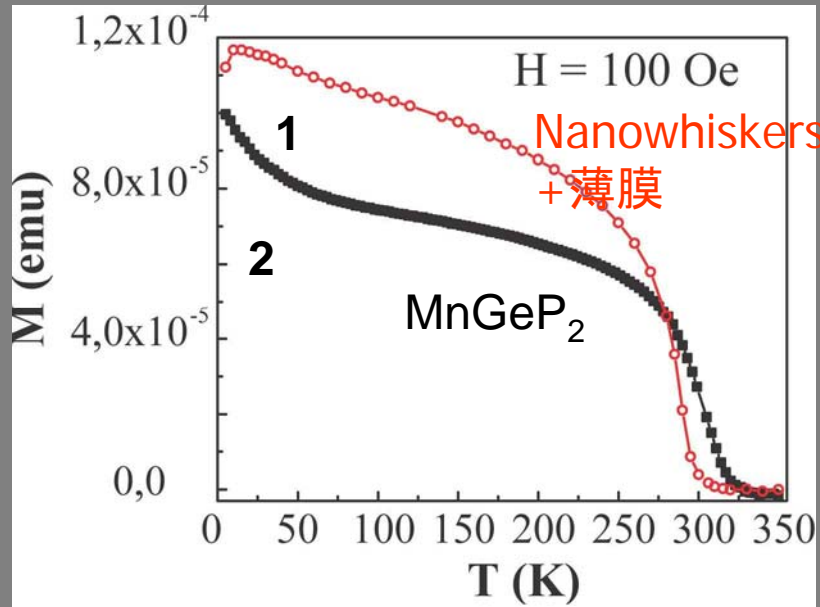
ナノウィスカーの磁性 (SQUID測定: 東北大学金研高梨研究室)

- $T_{\text{sub}}=520^{\circ}\text{C}$ で作製されたナノウィスカー/InPは強磁性を示した。
- $T_{\text{sub}}=535^{\circ}\text{C}$ で作製されたナノウィスカー/InP、ナノウィスカー/GaAsは強磁性を示さなかった。



Hysteresis loops for the sample with SA nanowiskers grown on InP(001) surface at 520°C measured by SQUID at different temperatures: (1) - 295 K; (2) - 70 K; (3) - 30 K; (4) - 5 K.

ナノクラスターの磁性

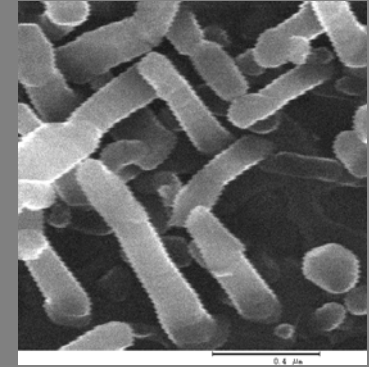


- (1) - SA nanowhiskers on InP(001)
- (2) - MnGeP₂ thin film grown on GaAs(001) substrate with Ge buffer layer

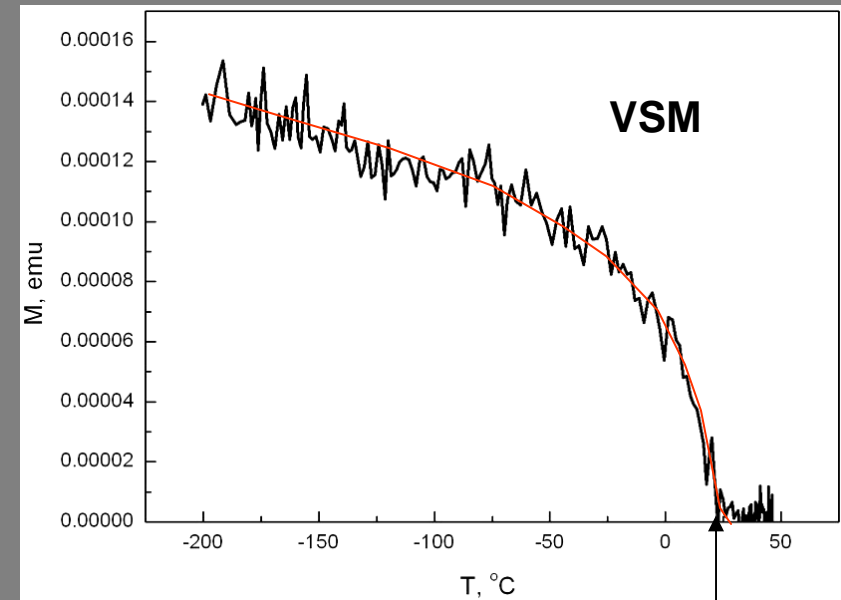
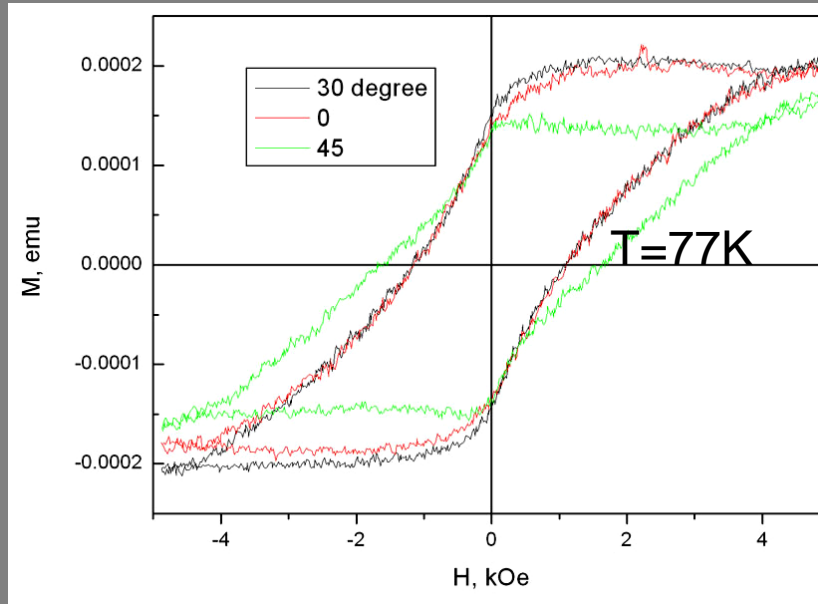
Pealed-off nanowhiskers from the substrate

この磁性はMn₅Ge₃かも

MnPナノウィスカー/InP(001) の磁性

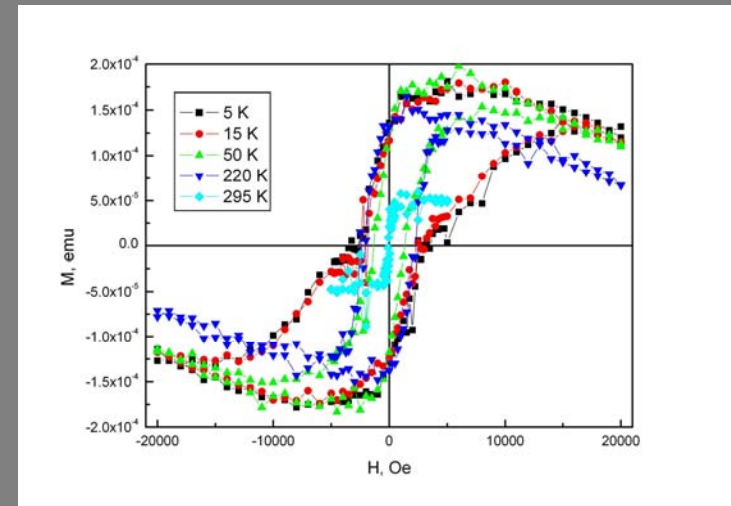
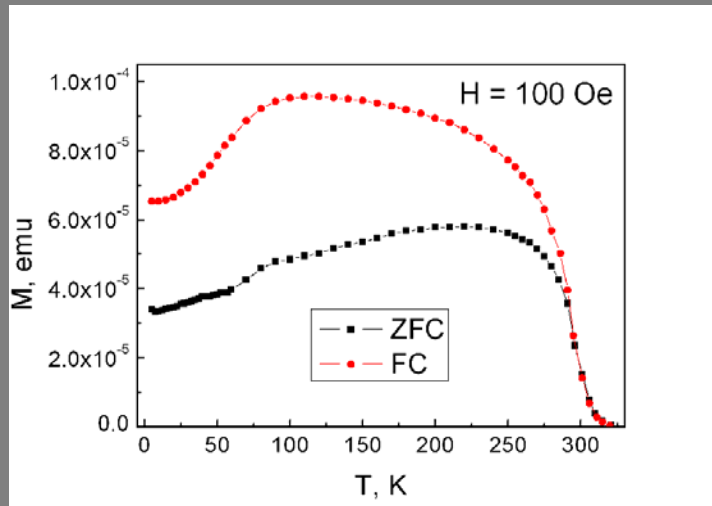


- $T_{\text{sub}}=510^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{\text{Mn}}=650^{\circ}\text{C}$ のナノウィスカーの磁性はMnPによると考えられる。



298°C

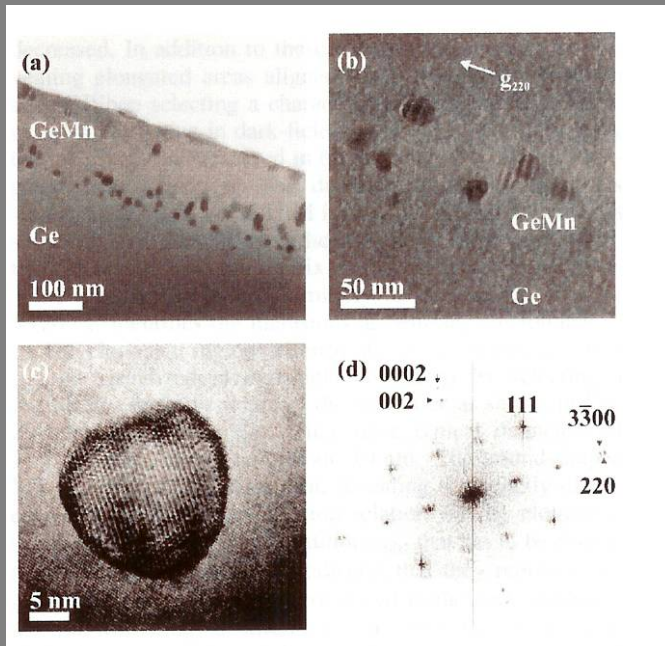
InP(100)上のナノウィスカーの磁性



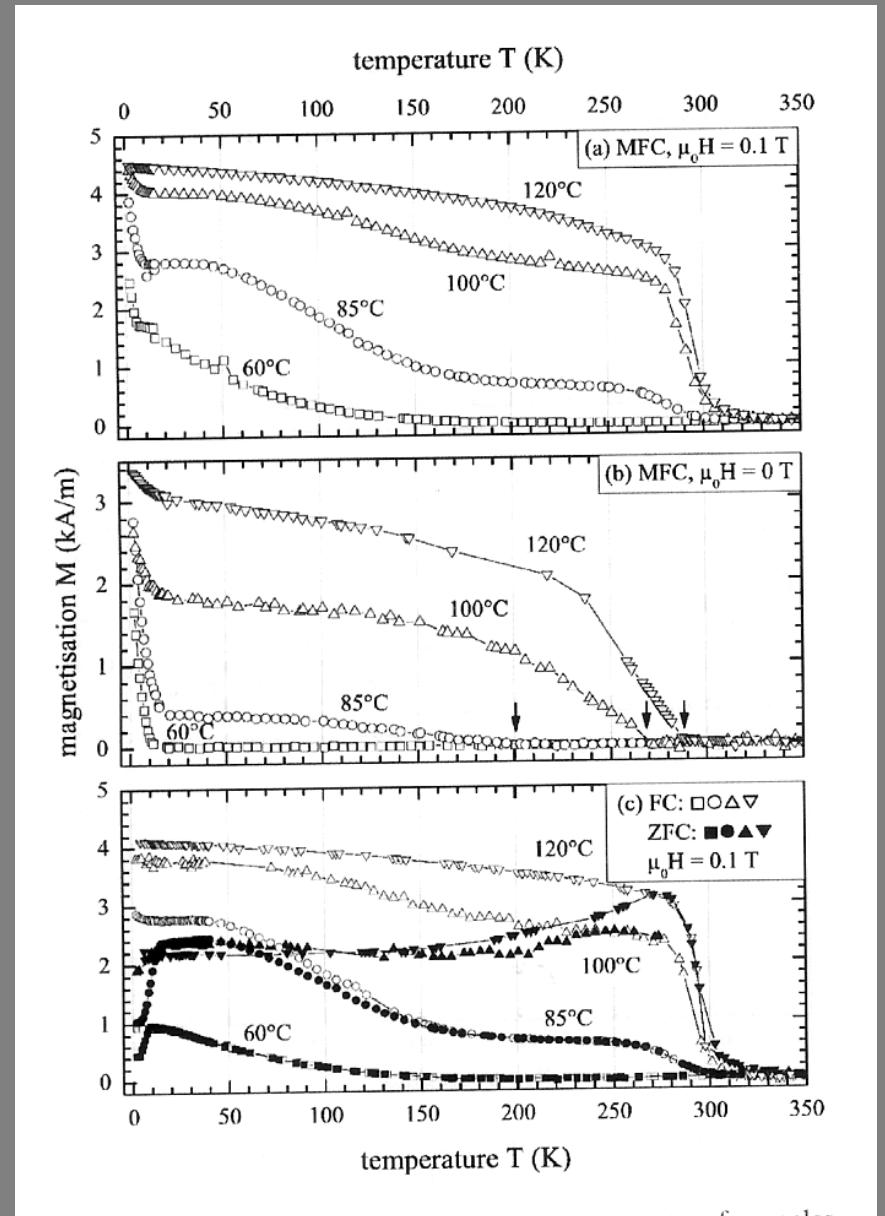
- InP基板上のMnxPナノウィスカーの磁化の温度変化、ゼロ磁界冷却と、磁界下冷却
- InP基板上のウィスカーの磁気ヒステリシスの温度変化

MnGeナノクラスターとMnPナノウィスカーの混合状態か

Mn₅Ge₃のナノク ラストの磁性

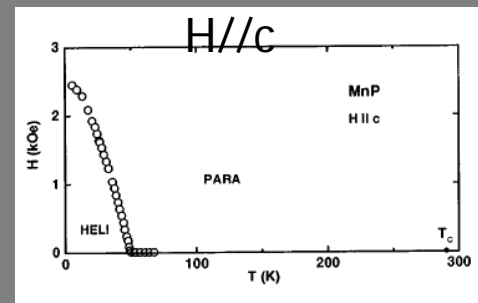
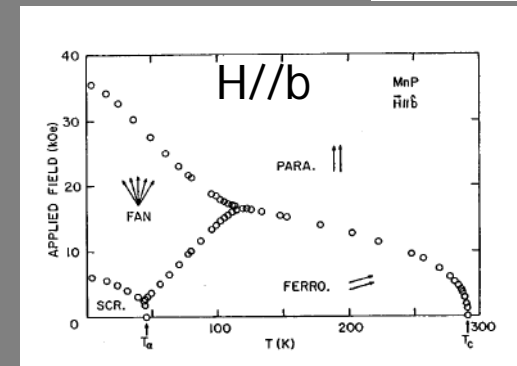
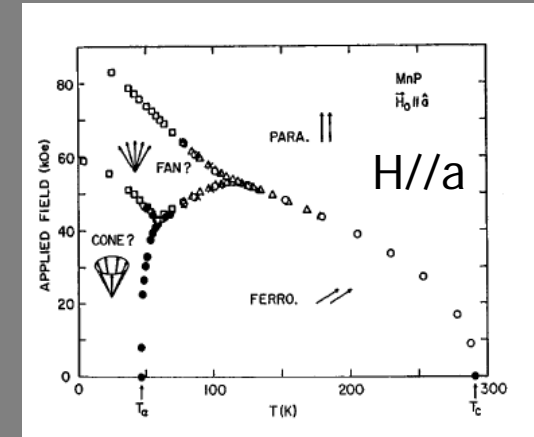


Ahlers et al. PR B74 214411
(2006)

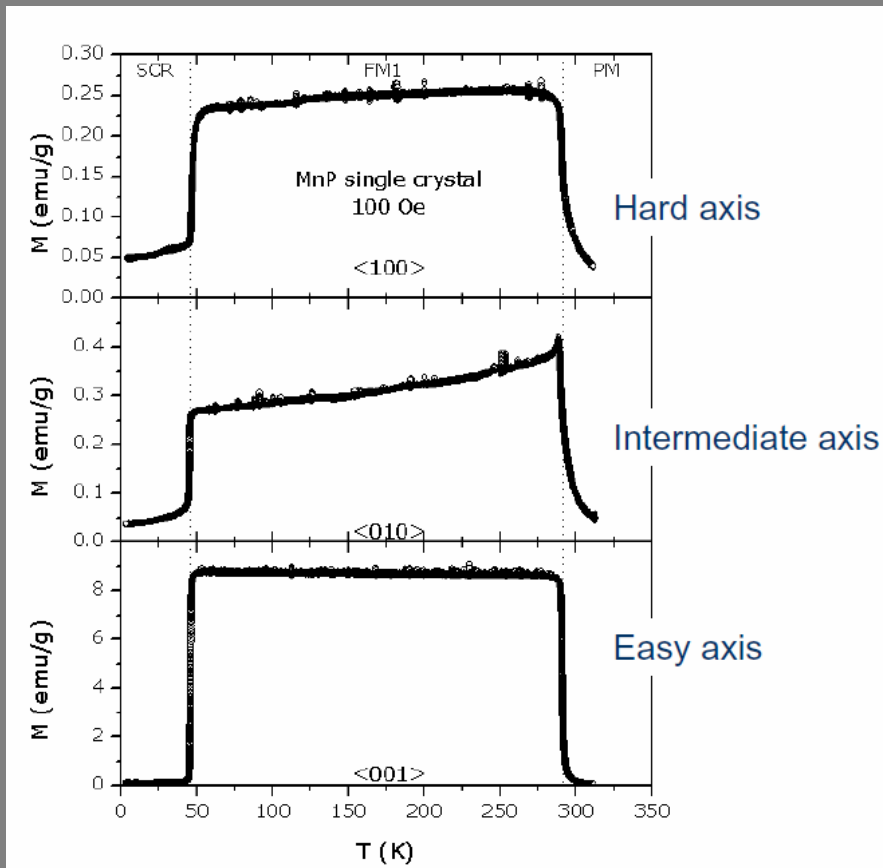


MnP単結晶の磁性

- MnPは1964年にHuberとRidgleyによってバルク単結晶の磁化測定が報告されて以来、MnPの複雑なスピン状態について活発な研究が行われている。
- 図はバルク単結晶におけるスピン状態の温度および磁場依存性を示したものであるが、強磁性は47K (T_R) から291K の T_C の間で現れることがわかる。



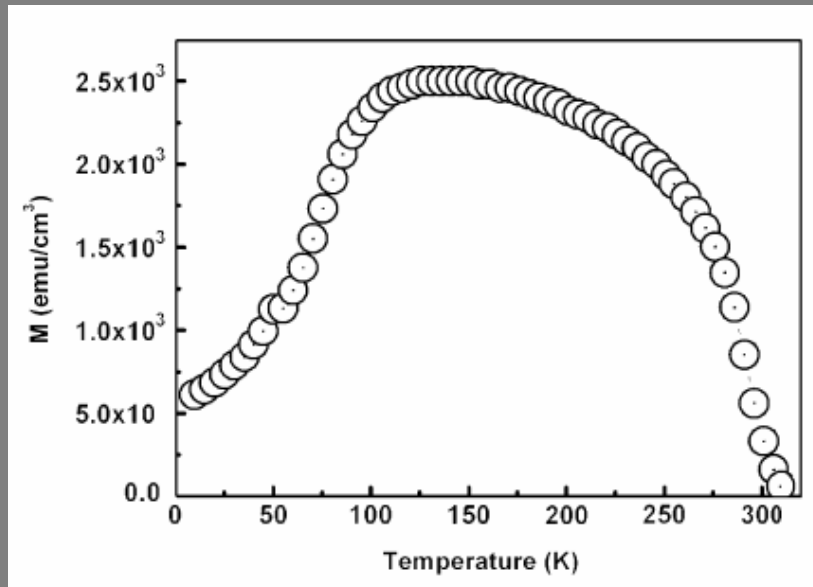
MnP単結晶の磁性



- 強磁性は47K から 291K の間で現れる

ポルトガルのAveiro 大学において測定された各結晶軸方向における磁化温度曲線

MnP薄膜の磁性



- Choiらの報告する磁化温度曲線はたMnPバルクの相転移温度から数 10°C のずれがあるものの、全体的な形としてはバルクの曲線に似ている

J. Choi, S. Choi, M. H. Sohn, H. Park, Y. Park, H. M. Park, S. C. Hong and S. Cho: J. Magn. Magn. Mater. 304 (2006) e112

まとめ

- Mn, Geを固体ソース、Pを気体ソースとするMBEによって、GaAs, InP, SrTiO₃基板の上に、GeおよびMn-Pのナノウィスカーを成長させることに成功した。
- 低温ではウィスカー密度は疎で、高温では密であった。
- GeのナノウィスカーはMn系粒子を触媒とするVLS機構で成長したものと考えられる。
- 高温成膜したウィスカーの強磁性はMn₅Ge₃によると見られる。
 - Mn-Pの組成はMn:P=3:1なので反強磁性体と考えられる。
- T_{sub}=510°Cで、強磁性MnPのナノウィスカーが得られた。
- MnPナノウィスカーの初期成長過程ではMn-Pクラスターができこれを触媒とするVLS機構が考えられる。

謝辞

- この研究は東京農工大学21世紀COEプログラム「ナノ未来材料」の一環として行った。
- 科学研究費基盤研究Bの助成を受けた。
- 著者の1人A.Bouravleuvは、日本学術振興会外国人特別研究員の助成を受けた。
- 透過電子顕微鏡測定については九州大学ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けた。(桑野教授に感謝)
- SQUID測定は、東北大学金属材料研究所の支援を受けた。(三谷助教授に感謝)

佐藤勝昭最終講義

- 2007.04.06 15:30
- 東京農工大学小金井キャンパス
- 新1号館L0111教室
- 終了後懇親会