

II-VI 族ベース 4 元系希薄磁性半導体の局所構造解析 Analysis of Local Structure of Quaternary Diluted Magnetic Semiconductors of II-VI Compounds

黒田 眞司^a, 金澤 研^a, 秋山 了太^a, 石塚 智史^a, 土門 武^a, 大淵 博宣^b
Shinji Kuroda^a, Ken Kanazawa^a, Ryota Akiyama^a, Satoshi Ishitsuka^a, Takeru Domon^a, Hironori Ofuchi^b

^a筑波大学 数理物質系物質工学域, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aInstitute of Materials Science, University of Tsukuba, ^bJASRI

II-VI 族半導体 ZnTe に 2 種類の遷移元素を添加した 4 元系の希薄磁性半導体(Zn,Cr,Fe)Te の薄膜結晶に対して蛍光 XAFS 測定を行い、遷移元素周辺の局所構造および電子状態を解析した。分子線エピタキシー(MBE)法により Cr 組成 0~6%、Fe 組成 0~3%の範囲で系統的に変化させた(Zn,Cr,Fe)Te の薄膜結晶を成長し、XAFS 測定により Cr, Fe 周辺の局所構造が組成によりどのように変化するかを調べた。その結果、Cr-K 吸収端の XANES スペクトルおよび動径分布関数は Cr が Zn サイトを置換した純粋な希積相と同じ局所構造を示すのに対し、Fe-K 吸収端では Fe 組成 2%程度を境に異なるスペクトルを示し、Fe 組成が 2%より低い場合は Fe 原子は母体の閃亜鉛鉱型構造における Zn の置換サイトに位置するのに対し、Fe 組成がそれより高い場合は Fe 原子はそれ以外のサイトに位置することを示唆する結果が得られた。

キーワード： スピントロニクス、強磁性半導体、分子線エピタキシー、XAFS、XANES

背景と研究目的：

電子のスピンを利用したスピントロニクスの実現のためには種々の要素技術の開発が必要となるが、半導体デバイスにおける電子スピンの利用のためには、スピンの揃った電子を半導体層に注入するためのスピン偏極源として強磁性となる材料が必要となり、スピン注入効率の観点から金属ではなく半導体で強磁性となる物質が望ましいとされる。非磁性の母体半導体に種々の磁性元素を添加した希薄磁性半導体(DMS)を対象として、高い転移温度を持つ強磁性半導体の物質探索が活発に行われているが、物質固有の性質として室温を超える高い温度で強磁性が確認されているものは少ない。本課題では、II-VI 族半導体 ZnTe に 2 種類の 3d 遷移元素である Cr と Fe を同時に添加した 4 元系混晶の(Zn,Cr,Fe)Te を対象とした研究を行った。これまでの DMS の研究は母体半導体に 1 種類の磁性元素を添加した 3 元系を対象としたものがほとんどで、2 種類以上の磁性元素を添加した 4 元系 DMS の磁性はほとんど知られていない。理論的には 4 元系 DMS では異種の遷移元素間の相互作用により新奇な磁性発現の可能性が指摘されており[1]、実験研究の報告が待たれている。本研究では、2013B 期に引き続き[2]、分子線エピタキシー(MBE)法により Cr 組成 0~6%、Fe 組成 0~3%の範囲で系統的に変化させた(Zn,Cr,Fe)Te の薄膜結晶を成長し、蛍光 XAFS 測定により遷移元素周辺の局所構造および電子状態を解析し、磁気特性との相関を調べた。

実験：

(Zn,Cr,Fe)Te の薄膜結晶は Zn, Te, Cr, Fe を原料とする固体ソース MBE 法により成長した。

GaAs(001)基板上に ZnTe 緩衝層を約 700 nm 堆積した後、厚さ約 300 nm の磁性半導体層を積層させた。Zn と Te の分子線供給量比(Zn/Te フラックス比)が Te 分子線の過剰供給(Te-rich)条件のもとで、Cr 組成 0~6%、Fe 組成 0~3%の範囲で系統的に変化させた一連の試料を作製した。これらの試料に対して蛍光 XAFS 測定を行い、Fe ないし Cr 周辺の局所構造および電子状態を調べた。

蛍光 X 線の検出には 19 素子半導体検出器を用いた。

結果および考察：

Cr 組成 0~6%、Fe 組成 0~3%の範囲で系統的に変化させた一連の(Zn,Cr,Fe)Te 薄膜結晶に対し、Cr-K および Fe-K 双方の吸収端での蛍光 XAFS 測定を行い、双方の遷移元素周辺の局所構造を調

べた。以下に本課題の測定で得られた結果について、2013B 期で得られた結果[2]も併せて、説明する。図 1,2 に Cr-K 吸収端での XANES スペクトルおよび動径分布関数を、図 3,4 に Fe-K 吸収端での XANES スペクトルおよび動径分布関数を示す[3]。図に見るように、Cr-K 吸収端での XANES スペクトルおよび動径分布関数は、参照試料である低 Cr 組成(~1%)の 3 元系(Zn,Cr)Te と同様の形状を示し、Cr は母体の閃亜鉛鉱型構造の Zn サイトを置換した純粋な希釈相と同じ局所構造となっていると考えられる。それに対して、Fe-K 吸収端の XANES スペクトルおよび動径分布関数は Fe 組成の増加に伴い変化し、Fe 組成 1.8%以下では、参照試料の低 Fe 組成(~1%)の 3 元系(Zn,Fe)Te と同様の形状であるのに対し、Fe 2%ではそれとは異なる形状を示している。これは(Zn,Fe)Te の場合[4]とほぼ同様に、Fe 組成 2%程度を境に Fe 周辺の局所構造が変化していることを示唆する結果である。すなわち、Fe 組成 2%以下では Fe は Zn の置換サイトに位置した純粋な希釈相となっているのに対し、Fe 組成がそれより高い場合は Fe 原子は置換サイト以外に位置することを示しており、異相の Fe 化合物の析出を示唆している。

今後の課題：

今回の XAFS 測定で得られた局所構造の解析結果に加え、TEM 観察で得られる結晶構造の情報、および磁化測定の結果も併せて、構造・物性を多面的に調べ、その相関を明らかにする。特に Fe 組成の僅かな違いにより Fe 周辺の局所構造に変化が見られたが、異相の析出物が生じる要因、およびそれが磁性に与える影響について検討し、この物質の DMS としての固有の磁性およびその起源を解明することを目指す。

参考文献：

- [1] H. Akai, M. Ogura, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026401 (2006).
- [2] 黒田真司 他、平成 25 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2013B), 2013B1592.
- [3] S. Ishitsuka et al., *18th Symposium on the Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors*, (PASPS-18) (Dec. 9-10, 2013, Osaka Univ., Japan).
- [4] S. Ishitsuka et al., *phys. stat. sol. (c)*, **11**, 1312 (2014).

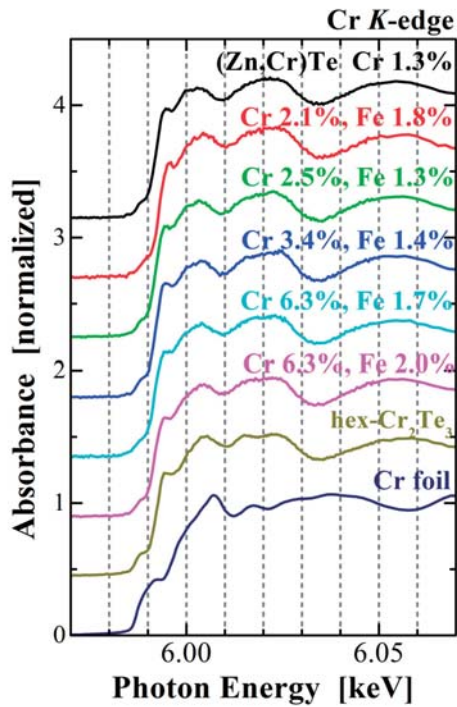


図 1. (Zn,Cr,Fe)Te 薄膜の Cr-K 吸収端近傍における微細構造(XANES)。参照試料として金属 Cr 箔および六方晶 Cr_2Te_3 粉末のスペクトルも併せて示す。

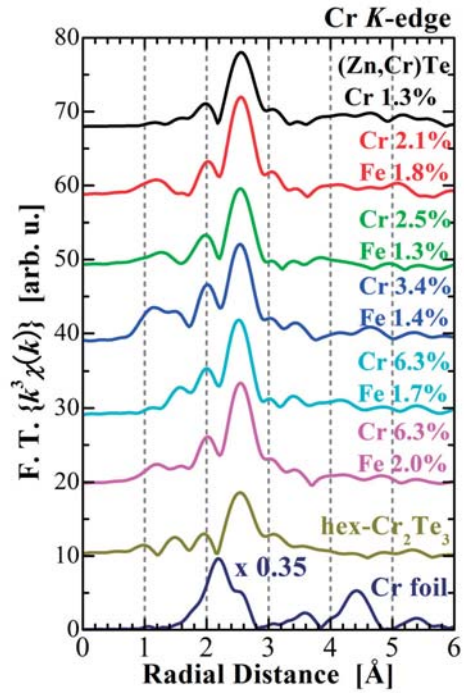


図 2. (Zn,Cr,Fe)Te 薄膜の Cr-K 吸収端における EXAFS 振動より得られた動径分布関数。参照試料として金属 Cr 箔および六方晶 Cr_2Te_3 粉末のスペクトルも併せて示す。

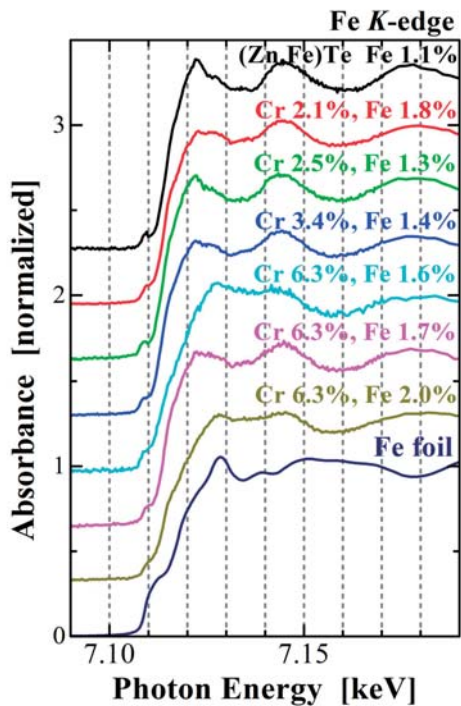


図 3. (Zn,Cr,Fe)Te 薄膜の Fe-K 吸収端近傍における微細構造(XANES)。参照試料として金属 Fe 箔のスペクトルも併せて示す。

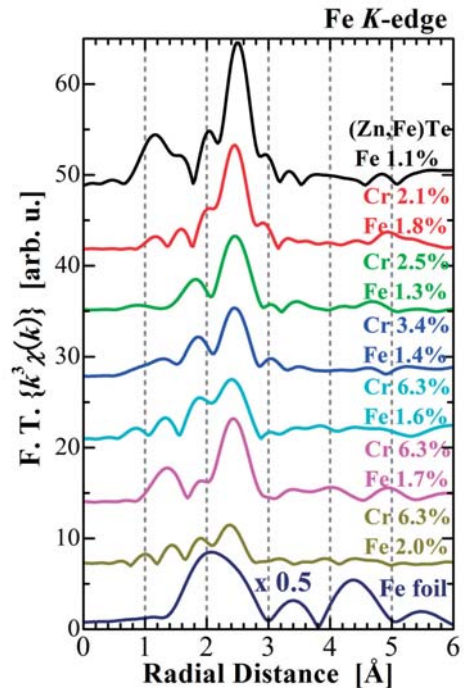


図 4. (Zn,Cr,Fe)Te 薄膜の Fe-K 吸収端における EXAFS 振動より得られた動径分布関数。参照試料として金属 Fe 箔のスペクトルも併せて示す。