

立方晶 GaCrN における磁性元素 Cr の電子状態並びに局所構造の XAFS 法による解析

江村修一

大阪大学産業科学研究所

§ 1 研究背景・目的

近年新規材料として注目を浴び、またスピントロニクスという新学問分野に発達した研究分野において中核をなす材料の一つに通称希薄磁性半導体と呼ばれる GaCrN がある。注目を浴びる理由は、それが半導体でしかも室温以上で強磁性を示し更に紫外域に発光を呈する故にある。つまり、一つの材料で3種類の機能を有するからである。その結果、その多機能を利して近未来の高度情報化社会を支える重要なデバイス材料と目されている。

その背景として、半導体物質を利用した高度情報化社会基盤を支えるナノスケールエレクトロニクスにおいては、ナノスケールオーダーに加工を施されたシリコンをベースとして、電子の持つ一つの自由度である「電荷」を制御することによって成立してきた。一方で更なる高度化情報社会に進むためには半導体物質で多機能を有する材料の開発は急務である。その一つの手段として電子の持つもう一つの自由度である「スピン」を積極的に利用することによって従来のデバイスが持っていない、全く新しい機能（特に磁性機能を合わせ持つ半導体）を持つナノスケールで制御できるデバイスが模索されている。そのスピンについて、最近の基礎研究により、半導体中を電子がスピン状態を保ったままマクロなスケールで伝播し、長い時間電子があるスピン状態を保ったままの状態を保持できることが見出されており、スピントランジスター、超高速光スイッチ、量子情報処理キュビットなどとして利用できる可能性が指摘されている。特に量子情報処理はコンピューターの性能の飛躍的向上には必須で、半導体中の長いコヒーレンス時間をもつ電子スピン状態や核スピンは量子情報処理キュビットとして有力である。このためには多くの可能性のある新しいナノ構造を利用して量子スピンエレクトロニクスの展開をはかり、次世代情報処理技術の基礎を作る必要がある。

現状のスピントロニクス（希薄磁性半導体）材料においては、強磁性転移温度が室温以下という大きな弱点があり、それを克服するために、本グループで GaN をベースとして、それに Cr、Gd など遷移金属あるいは希土類金属を固溶させることによって、室温でも強磁性を示す新しい希薄磁性半導体材料 GaCrN、GaGdN を世界に先駆けて創製に成功した。これらの半導体材料で室温強磁性が実現し制御可能となり、これらの材料を使用した受動・能動ナノデバイスが作製されるならば、情報化社会のより高度化に向けて大きなインパクトを与えるであろう。

しかし、本希薄磁性半導体（GaCrN、GaGdN 等）の研究は緒についたばかりであり、強磁性発現機構などの諸物性はほとんど明らかにされていない。本研究は、放射光と共に歩んできた XAFS 法という比較的新しい研究手段を用いて、強磁性発現機構を探るため、添加磁性元素である Cr の電子状態並びに局所環境を把握する事を目的

とする。本戦略活用プログラム課題“立方晶 GaCrN における磁性元素 Cr の電子状態並びに局所構造の XAFS 法による解析”では成長環境（条件）、成長基板、アニール条件等の異なる十数個の試料の X 線吸収スペクトルを測定したが、本報告ではデータ解析の結果、ユニークな配位環境の知見を得た 2 試料についてのみ述べる。

§ 2 試料作成と測定

本測定に用いた GaCrN は、ECR-MBE (Electron Cyclotron Resonance Molecular Beam Epitaxy) 法によって、GaAs(001)基板上に成長させたものである。測定したサンプルは 3 種類あり、ここでは仮に A、B、C と名前をつけてある。各試料の成膜条件を以下に書く。サンプル A : GaAs(001)アンドープ基板に化学的前処理を行い、基板温度 400℃でプリヒートを一時間行った後、基板温度を 600℃で As を照射しながらサーマルクリーニングを行った。基板温度 560℃、Ga セル温度 870℃ (1.2×10^{-7} Torr)、As の流量 1sccm で GaAs のバッファー層を 30 分間成長した後 (200nm 程度)、基板温度 600℃、Ga セル温度 840℃ (5.6×10^{-8} Torr)、Cr セル温度 1030℃で、窒素は ECR 放電源出力を 70W で 0.8sccm の流量で供給し GaN を 10 分間 (20nm 程度)、GaCrN を 105 分間 (270nm 程度)、キャップ層として GaN を 5 分間 (10nm 程度) 成長した。サンプル B についてはほぼ同じ条件下での成長であるが、念のため正確に成長条件を以下に示しておく。A と同じように GaAs(001)アンドープ基板に化学的前処理を行い、基板温度 400℃でプリヒートを一時間行った後、基板温度を 600℃で As を照射しながらサーマルクリーニングを行った。また A と同じように GaAs のバッファー層は基板温度 560℃、Ga セル温度 870℃ (1.2×10^{-7} Torr)、As の流量 1sccm で 30 分間成長した (200nm 程度)。今度は基板温度 50℃高めの 650℃、Ga セル温度は A より 10℃低めの 830℃ (4.4×10^{-8} Torr) にセットした。Cr セル温度 1030℃、窒素の流量も ECR 放電源出力 70W の 0.8sccm で同じである。その条件で GaN を 10 分間 (20nm 程度)、GaCrN を 105 分間 (270nm 程度)、キャップ層として GaN を 5 分間 (10nm 程度) 成長した。試料 C については、Cr 濃度を押さえるために Cr のセル温度を 990℃にした。そのほかの条件はサンプル B と同じである。表 1 に試料名と主な成長条件をまとめてみた。いずれも試料の Cr 濃度はそれ程高くない点を強調したい。これら 3 種類の試料はすべて室温で SQUID 測定では強磁性を示す。

表 1. 主な成長条件と Cr 濃度および 1 原子あたりに磁気モーメント

試料名	基板温度	セル温度	窒素流量	成長速度	濃度	μ_B
A	600℃	1030℃	0.8sccm	2.5nm/min	1.0at. %	1.0
B	650℃	1030℃	0.8sccm	2.5nm/min	0.9at. %	>0.2
C	650℃	990℃	0.8sccm	— nm/min	0.6at. %*	>0.2

*EPMA による。試料 A、B の値は試料 C の濃度を基にそれぞれの成長条件よりの推定値

ここでは、試料 A、と B について XAFS 解析の結果、非常にユニークな知見を得たので、それらについて解析・考察を述べるにとどめる。試料 C および今回の課題で

測定した他の試料についてはまだ十分な解析を行っていきなく解析終了後の又の機会に述べるつもりである。

スペクトルの測定は、高輝度光科学研究所運営管理の SPring-8 におけるビームライン BL0B1 (本課題提案者による建設提案並びに立ち上げのビームライン) で行った。試料は先に述べたように GaAs(0.6mm)基板上約 2700 Å と薄く、更に Cr 濃度が 1% 当りと少ない。それは、例えば CrN compound に換算すると 10 層程度に相当する。それ故、スペクトルの観測は、19 の素子が備えられている多素子 SSD (Ge(Li)) を検出器とした蛍光法を採用した。素子と試料の間隔をおよそ 50mm にとり、一個の素子の最大 photon 数を数え落としを極力すくなくするように抑えた。各素子の個性あるいは試料との位置関係のため、個々の素子での Cr K α 線の検出数は 3000 photons~15000 photons/秒と大きなバラツキが生じていた。マルチチャンネルアナライザーのウインドウの設定は Cr の K α 線のみを計数するように調整した。

X線分光器には Si の [111] 面を平行に 2 面有する定位置出射型 2 結晶分光器を用い、Storage ring からの白色光を分解能 3000~4000 で分光した。 f 値、迷光除去率や強度安定度は不明。ただし、高調波はコリメーター用前置ミラーと集光用後置ミラーによって 10^{-6} 程度には低減されている。入射光の垂直方向はその後置ミラーにより試料位置に集光した。上に述べたように試料は、約 2700 Å の極薄膜である。それ故、光を有効に利用するため試料への入射角はグランシングル角に近い値として (図 1 参照)、入射ビームに疑似平行においた。測定試料の形は $5 \times 10 \text{ mm}^2$ の短冊形で、そのためさらに入射角も考慮して試料前スリット (最終スリット=試料位置でのビームサイズを規定) は $4 \times 0.3 \text{ mm}^2$ とした。エネルギー校正は Cu の pre-edge 12.7185 度を用いて 6 μm の箔の観測スペクトルにより本試料測定の最初に行った。測定時間は一点 10 秒、そしておよそ 2 時間程度かけて一つのスペクトルを観測した。これは同程度の質のスペクトルを得るのに単素子 SSD の場合と比べて八分の一程度に短縮されている。しかし、素子数分の一ではないところは、SSD の方が蛍光 X 線検出としてはより優れているからであろう。測定エネルギー範囲は、検出器が多素子 SSD (Ge(Li)) のため単素子と比べて良好な S/N 比が期待されること、さらに微妙な解析を与儀されることを鑑み光電子の波数でおよそ 17 \AA^{-1} (吸収端から 1.1 keV) まで取れるように設定した。

本試料は GaAs 基板上に成膜した“立方晶” GaCrN であるので、SR 光の偏光特性は生かせない。その他、SR の特性は、蓄積電子エネルギー 8 GeV、蓄積電流地 100 mA の数分間隔でのトップアップ運転等である。

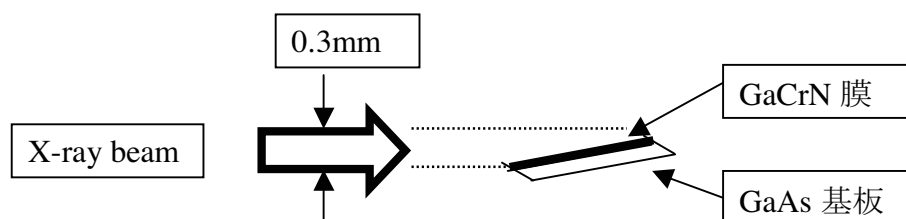


図 1 入射 X 線ビームと試料との位置関係

§ 3 観測スペクトルとその XAFS 解析

蛍光 X 線検出器が 19 素子（実際は 18 素子が稼働）と多素子であるため、一度のエネルギースキャンで 18 本のスペクトルが得られる。その中で、解析には良好なスペクトルのみを選んでそれらの加重平均をとった。図 2～4 に、観測スペクトル、 $\chi(k)$ 、フーリエ変換図をそれぞれ示す。図中の A、B、C は試料名を示し、A は § 2 で述べた基板温度 600°C クロムセル温度 1030°C の試料のスペクトル、B は基板温度 650°C クロムセル温度 1030°C、そして C は基板温度 650°C クロムセル温度 990°C のスペクトルである。図 4 のフーリエ変換の図より各ピークについてカーブフィッティング法によって得られた精密解析の結果をそれぞれの試料について表 2 に示す。カーブフィッティング法において、McKale のデータベースを使用した。表 2 には参考データとして GaN と CrN の文献から配位数と結合距離についての値も載せてある。これらのスペクトルや解析結果からいくつかの顕著な特徴が見られる。まず、図 1 から試料 A と B は試料 C とは XANES 領域並びに XAFS 領域においてスペクトルの様相が異なることを明らかに見て取れる。（掲載スペクトルは生データからバックグラウンドを引いた図である。）それは図 1 のスペクトルから XAFS 振動を抽出した図 2 にはっきり現れている。A と B は非常によく似た振動模様を示しているが、C の XAFS 振動は

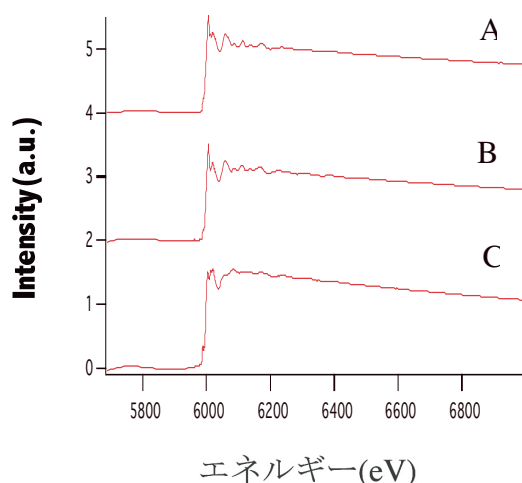


図 2. 試料 A、B、C の観測スペクトル

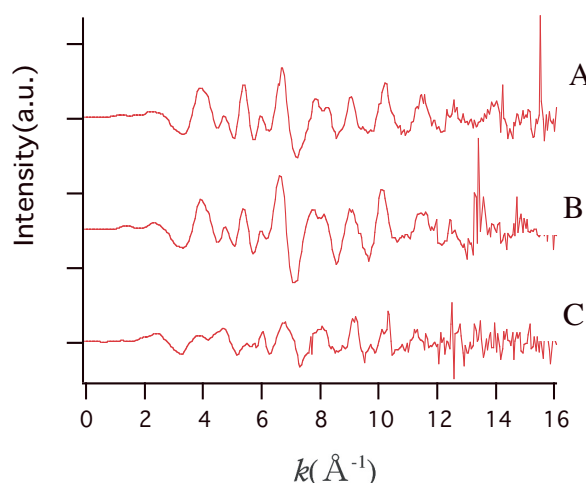


図 3. 図 2 から抽出した XAFS 振動 $\chi(k)$

全く異なる。まず周期が異なる。特に光電子の波数 k の小さいところでは顕著である。更に振動強度が全波数領域においておしなべて平坦である。今回の測定は丁寧に取った故、試料 A と B については $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ 近くまで振動構造が確認できる。

その結果、それらの違いは図 4 の動径分布関数を与えるフーリエ変換に明確に現れている。フーリエ変換は解析精度（信頼度）をあげるため k の範囲を $2.0 (1.5) \text{ \AA}^{-1} \sim 16.1 \text{ \AA}^{-1}$ まで蛍光法としては幅広く取ってある。試料 A と B の第一ピークと第二ピークは 2 つの山に別れており、ほぼ同じ位置にある。一方試料 C は単一ピークである。第一ピークは試料 A、B の 2 つに別れた第一ピークのちょうど中間に位置し。第二ピークは、試料 A、B の 2 つに別れた第二ピークより長距離のところにある。これは非常に興味深い事実である。ここで若干の気掛かりは第一ピークがかなりブローである点である。しかし、このピークを 2 shell モデルでもって解析しても良い結果は得ら

れなかった。結合距離からは、試料 C の Cr 原子は Ga と置換していることを示している。ただ、表に示されているように R-factor が悪いのでまだ解析の余地は十分ある。

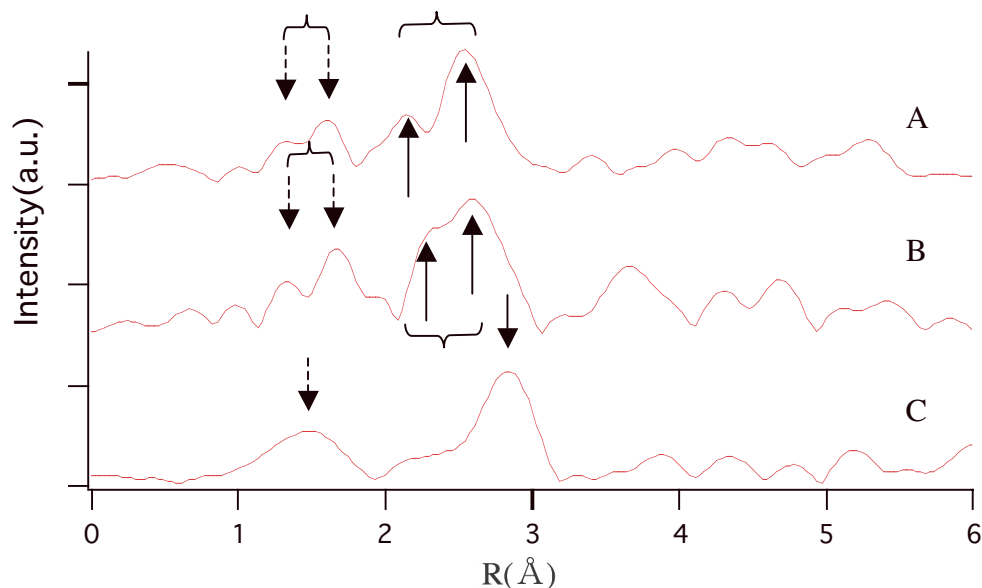


図4. フーリエ変換図。矢印付き波線は第一近接を、実線は第二近接のピークを示す。試料 A と B において、両者とも明確に分裂の様相が見て取れる。一方、試料 C においては、第一近接並びに第二近接とも単一ピークである。フーリエ変換は、 $k = 2.0 (1.5) \text{ \AA}^{-1} \sim 16.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で行った。

表2 試料 A, B, C のカーブフィッティングの結果 参考のため GaN 並びに CrN の文献値も載せてある。各々の観測配位数は試料が単結晶であることと入射 X 線が偏光していることから表の値の 1/3 であるが、習慣上それを 3 倍にした値を載せている。

	shell	N	R(Å)	$\delta E(\text{eV})$	DW(\AA^2)	MF(Å)	R factor(%)	フィッティング範囲(\AA^{-1})
サンプルA	Cr-N	2.2	1.96	-8.87	0.062	2.56	7.9	1.40 ~ 15.30
	Cr-N	2.1	2.08	8.92	0.017	5.69		
	Cr-Ga	6.0	2.75	-11.5	0.087	13.0	5.6	2.00 ~ 16.00
	Cr-Ga	5.9	2.89	-0.65	0.060	5.62		
サンプルB	Cr-N	2.4	1.96	-29.2	0.123	9.53	15.5	3.65 ~ 13.85
	Cr-N	1.9	2.08	11.1	0.008	9.16		
	Cr-Ga	6.9	2.77	0.98	0.009	2.60	19.5	2.95 ~ 14.95
	Cr-Ga	6.3	2.91	-2.39	0.008	6.88		
サンプルC	Cr-N	4	2.01	6.43	0.100	4.05	22.1	1.55 ~ 16.10
	Cr-Ga	12	3.18	-7.74	0.077	3.22		
GaN	Ga-N	4	1.949	—	—	—	—	—
	Ga-Ga	12	3.183	—	—	—	—	—
CrN	Cr-N	6	2.070	—	—	—	—	—
	Cr-Cr	12	2.927	—	—	—	—	—

図5 (a)、(b)及び(c)は、それぞれ試料 A の第一ピーク全体 ($r = 1.17 \sim 1.75 \text{ \AA}$) 並びに第二ピークの短距離側 ($r = 1.84 \sim 2.27 \text{ \AA}$) と長距離側 ($r = 2.33 \sim 2.88 \text{ \AA}$) の逆フーリエを、前者は $k = 1.40 \sim 15.30 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲を、後者の両方とも $k = 2.00 \sim 16.0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲をカーブフィッティング法で合わせたものである。この図より実測とフィッティングの一致度は相当良いことが分かる。蛍光法による測定であるにもかかわらず、フーリエ変換の範囲並びにフィッティング範囲の広さに注目していただきたい。それ故試料 A に対する得られた結果の信用度はかなり高い。図5 (a)の XAFS 振動のエンベロップは波数 k が大きくなるにつれて減衰していく典型的な軽元素のパターンを示している。これに対して、(c) は中間域に山を持つこれも典型的な中元素 ($Z = 26 \sim 38$) のパターンを示している。このパターンより Cr の周りの元素が推定できる。さらに図5 (a)をもう少し詳しく見ると、 $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$ を節とするビートがありそうである。これは、2種類の近い結合距離が存在する時に観測されるケースで、その結合距離の差に対応するビートが現れる。音波のビートと同じである。その長さより結合距離の差を見積もることが出来る。図5 (a)の場合、ビートの長さはおよそ 12 \AA^{-1} と見積もることが出来るので $(\pi/2) / 12 = 0.13 \text{ \AA}$ と計算でき、それは表2のカーブフィッティングの結果に現れている。

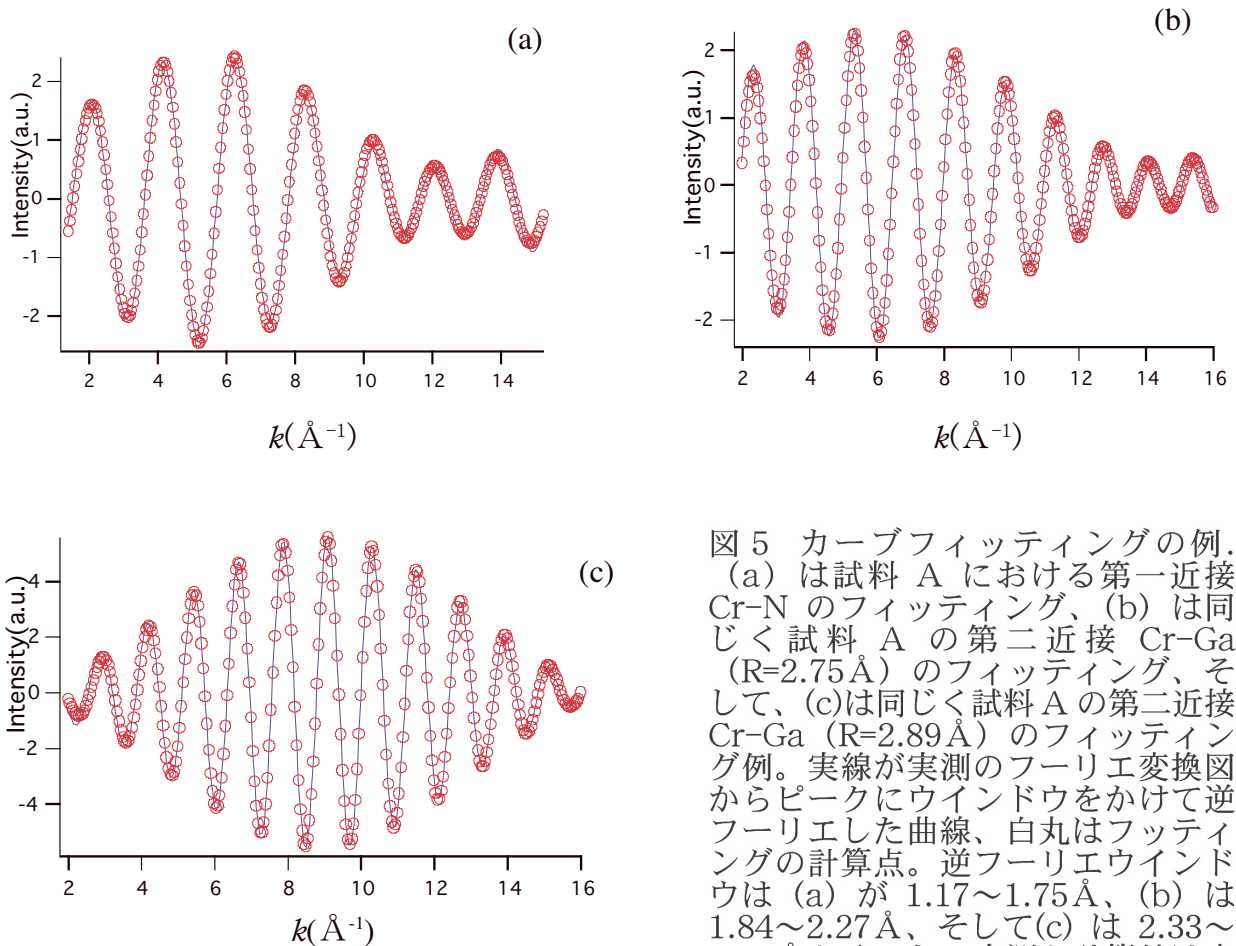
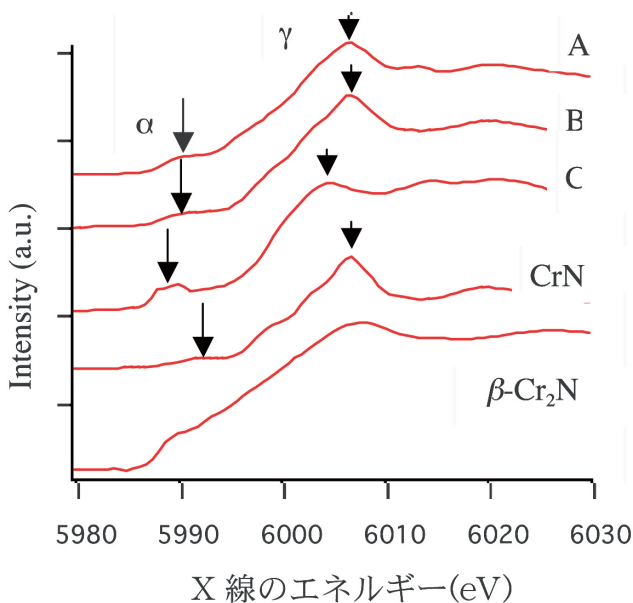


図5 カーブフィッティングの例。
 (a) は試料 A における第一近接 Cr-N のフィッティング、(b) は同じく試料 A の第二近接 Cr-Ga ($R=2.75 \text{ \AA}$) のフィッティング、そして、(c)は同じく試料 A の第二近接 Cr-Ga ($R=2.89 \text{ \AA}$) のフィッティング例。実線が実測のフーリエ変換図からピークにウインドウをかけて逆フーリエした曲線、白丸はフィッティングの計算点。逆フーリエウインドウは (a) が $1.17 \sim 1.75 \text{ \AA}$ 、(b) は $1.84 \sim 2.27 \text{ \AA}$ 、そして(c) は $2.33 \sim 2.88 \text{ \AA}$ と取った。実測と計算値は十分満足すべき一致度を示している。

試料 B については表に示すようにそれ程良く一致はしていないが、実効的な Cr 濃度が低く蛍光強度が高くない事を考えるとやむを得ないところである。試料 C の解析はまだ途中である。

最後に、添加元素 Cr の電子状態を § 4 の考察の項で概観するため、Cr の電子状態を反映している吸収端近傍のスペクトルについて簡単に触れておく。この領域を一般に、X-ray Absorption Near Edge Specter(XANES)と呼ぶ。図 2 からその部分を拡大整理して一番強い吸収の強度で規格化したスペクトルを図 6 に示す。比較のため、CrN 及び β -Cr₂N のスペクトルも併せてある。XANES スペクトルにおいても、試料 A と B はほぼ同じ形状を示しているが、試料 C は大きく異なる。まず、5990eV 付近に弱い吸収ピークが CrN も含めて観測されている。このピークは 1s → 3d パリティ禁制遷移と考えられているが、試料 C は二つのピークに分裂している様相を示すのに対して、試料 A と B はそれがはっきりしなく、エネルギー位置も矢印で示しているようにおよそ 2eV ほど高エネルギー側にある。さらに顕著な点は 1s → 4p 遷移に対応すると思われる鋭いピークが試料 C では鈍っている。このように試料 A、B と C 間で XANES スペクトルが大きく変化しているのは、配位環境のみならず Cr イオンの電子状態も試料 A、B と C 間では大きく異なることを強く示唆している。これは配位状態の違いによってもたらされた結果と考えるのが妥当のように思われる。

すべてのスペクトルを一見して、 β -Cr₂N の XANES が他の 3 試料とかけ離れて異なる形相をしていることが分かる。一方、試料 A と B の XANES は CrN のそれと比較的似ている。しかし、細かく見ていくと、ラベル α の pre-edge ピークのエネルギー位置は試料 A と B よりさらに高エネルギーにあり、その強度は試料 A、B、C より弱い。おそらく CrN のそのピークの振動子強度は、試料 A、B、C の十分の一ぐらいではないだろうか。試料 C が一番強いのは、この試料では Cr 原子は Ga 原子と置換して入っているために Cr の site symmetry が Td あるいはそれから下って出てくる対称性 (例えば C_{3v}) を持ち、Cr の位置は inversion symmetry がないためパリティ禁制が若干緩和しているためであろう。(N 原子の 2p 軌道との混成が有力である。) それに対して、CrN は NaCl 型構造で Cr 原子の site symmetry は 6 配位の Oh である。そのように考えると、試料 A と B での Cr 原子は試料 C よりパリティ禁制が強くなる方向に配位環境が変化していることを意味しているように見ることも出来る。つまり、試料 A と B の Cr 原子は CrN での Cr 原子の配置に近くなるように変形して



α 図 6 XANES スペクトル. 図 2 の測定スペクトルから edge-jump 近傍だけを抽出拡大した図。強度は規格化してある。このエネルギー領域でのエネルギー間隔は 0.8eV と細かくとって観測した。分解能はおよそ 1.5eV である。参考のため CrN と β -Cr₂N のスペクトルも載せてある。ラベル α は Cr 原子の 1s → 3d 遷移とおぼしきピーク、ラベル γ は Cr 原子の 1s → 4p 遷移に対応するピーク。

いるように考えられる。(マイナーな添加原子の自己主張) この点に関しては § 4 の考察で Jahn-Teller 効果の関係で詳しく述べる。

§ 4 考察

XAFS の解析結果に基づいて Cr 原子の局所環境と電子状態を考察してみよう。製作した 3 試料についての結果は、前項の表 2 に載せてある。前述したように、その内試料 A と B の結果は非常にユニークである。つまり、フーリエ変換図において第一ピーク (Cr-N に相当) と第二ピーク (Cr-Ga に相当) の分裂が観測されることである。カーブフィッティング法によるそれらの精密解析では第一ピークは、 1.96 \AA と 2.08 \AA 、第二ピークは $2.75 \sim 2.78 \text{ \AA}$ と $2.89 \sim 2.91 \text{ \AA}$ であり、第一ピークの配位元素を共に N、そして、第二ピークの配位元素を共に Ga にした時が一番 R-factor が小さくなった。

試料 A と B に関する結果を解釈するいくつかのモデルが考えられる。

- i) 相分離モデル
- ii) interstitial (格子間位置)モデル
- iii) 自己変形(Jahn-Teller 変形)モデル

順番に各モデルの可能性を論じていこう。この前に、表 2 で示した試料 A と B の解析結果は、その R-factor が特に試料 A について十分小さく得られた値等が高い信憑性を持つことを記しておきたい。

- i) 相分離モデル：よく知られているように、相性の悪い組み合わせを固溶させる場合、— 本研究の GaN (母体、ZnS 構造、空間群 F43m) と CrN (添加物、NaCl 構造、空間群 Fm3m) は典型的な相容れない構造— 一方の固溶度が $\sim 1\% \sim$ 数%を超えると相分離を起こす。相分離を起こすなら、本研究の場合 Cr 原子の一部は母体である GaN の Ga と置換し、残りの部分は CrN を形成していると考えるのが常識的なところであろう。もちろん、 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ 、 Ga_2CrN や Ga_3CrN の形成も考えられる。(後 2 者はポピュラーな物質ではなく、それほど安定に結晶できるわけではない。結晶成長には圧力などの物理的な諸条件が厳しい。) しかし、そのような化合物の析出の報告は現在のところない。また、XANES スペクトルの形から $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ が相当量析出している可能性はない。実際 4%を超えた濃度の試料における以前の我々の六方晶 GaN:Cr の観測ならびに 10%を超える濃度の試料における東北大学のグループのやはり六方晶 GaN:Cr の観測において CrN の形成が報告されている。本研究の試料 (立方晶 GaN:Cr) の濃度は微妙なところであり、その可能性は残る。まさに、第一近接 (Cr-N) の分裂した二つの結合距離の短い方は、GaN の Ga-N の結合距離に近く、長い方は CrN の Cr-N の結合距離に近い。しかしながら、第二近接 (Cr-Ga) の値はどちらの第二近接の結合距離よりも短い。もし仮に、第一ピークと第二ピークの長距離側 2.08 \AA と 2.90 \AA (平均) が CrN の第一近接と第二近接の結合距離に対応するとすると、残りの短距離側の 1.96 \AA と 2.77 \AA を Cr の Ga との置換型で説明することは難しい。なぜなら第二近接の対応する結合距離 2.77 \AA は GaN の Ga と N の結合距離 3.18 \AA に比べて短すぎる。さらに、CrN 出来ているとするならば、その第二近接は Ga ではなく Cr である。表 2 のフィッティングを Ga の代わり

に Cr で置き換えて試みてみると、その R-factor は 8.2% と悪くなる。表 2 の 5.6% との差は主に Cr 元素と Ga 元素との後方散乱因子 (Backscattering Amplitude) の違いによるものであろう。Cr を置換型とおく代わりに interstitial 型とすることも考えられるが、解析結果を満足する適当な位置が見当たらない。また、CrN と β -Cr₂N の析出とも考えられるが、基本的にはこれらは副事物である。まず、置換型で Cr が入りそれ以上濃度が濃くなると諸もろもろの副事物が出来てくるというのが従来の研究からの結論であった。それ故、置換型の Cr が無くいきなり両者の副産物が出来てくるというのはちょっと乱暴な発想である。以上の議論より相分離モデルは適当でない結論できる。

- ii) このモデルは一番考えにくいモデルである。第一ピークの解析結果は両結合距離とも 2 配位を示している。それを保って格子間位置にはいる Cr 原子の場所は限られている。図 7 に示す位置ぐらいである。容易にわかるように表 2 の結果を説明するのは容易ではない。
- iii) 本モデルは ii) の格子間位置モデルと似ているが、しかし、ここでは Cr 原子は母体の Ga 原子と置換型で入るけれども、周りの原子が正規の格子位置から変形する、もしくは Cr が格子位置からずれる、それとも両方の変形が同時に起きるケースである。これは、もし電子状態が宿退していれば生じるいわゆる有名な Jahn-Teller deformation とよばれる現象が起きていると観れるかもしれない。そのためには Cr の基底状態において電子の状態は宿退していることを調べなければならない。XANES スペクトルは、前節の最後で述べたように本モデルを示唆している。以下に立法晶 GaN 中の Cr 原子の電子状態から論じていき、Jahn-Teller 変形についてのべる。更に可能なら、それと磁性の関係について speculation を述べたい。

ちなみに、XANES スペクトルの edge-jump の立ち上がり位置より、本試料における GaN 中の Cr 原子の価数は 3 価と同定した。3 価という前提の基に以下にまず電子状態を概観する。

1. Cubic-GaN:Cr における Cr³⁺の電子状態の概略

下の表は群 Td の規約表現の指標の表である。電子状態考察の参考のため載せてある。

表 3. 群 Td の指標表。後ろ 2 列には基底関数を示している。

Td	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d	(h=24)	
A ₁	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T ₁	3	0	-1	1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
T ₂	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

まず、Cr の周りを CrN_4 分子と見做してその分子軌道の概略を定性的に見てみよう。

Cr の周りの4つの N の $2p$ と $2s$ による分子軌道は、指標を簡約して

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
N- $2p$	12	0	0	0	2
\implies	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{e} + \mathbf{t}_1 + 2\mathbf{t}_2$ (そのうち σ 結合は、 $\mathbf{a}_1 + \mathbf{t}_2$)				

(1)

N- $2s$	4	1	0	0	2
\implies	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{t}_2$				

(2)

を得る。

一方、

Cr の五重宿退の d 軌道は、 T_d symmetry において \mathbf{e} (下) ($d\gamma$) 軌道と \mathbf{t}_2 (上) ($d\epsilon$) 軌道に分裂する。

$$d\gamma \text{軌道 } \varphi_u = \varphi_{320}, \quad \varphi_v = (\varphi_{322} + \varphi_{32-2})/\sqrt{2} \quad (3)$$

$$d\epsilon \text{軌道 } \varphi_\xi = i(\varphi_{321} + \varphi_{32-1})/\sqrt{2}, \quad \varphi_\eta = -(\varphi_{321} - \varphi_{32-1})/\sqrt{2}, \quad \varphi_\zeta = -i(\varphi_{322} - \varphi_{32-2})/\sqrt{2} \quad (4)$$

従って、Cr の \mathbf{t}_2 軌道はまわりの4つ N の $2p$ 軌道からなる $\mathbf{t}_2 \sigma$ 軌道と結合し、結合軌道と反結合軌道に分かれる。一方、Cr の \mathbf{e} 軌道は同じくまわりの N の π 軌道と結合する。ただしこの結合は σ 結合より弱い。

これらの軌道に Cr の $(3d)^5(4s)^1$ の6個の電子が入る。 $3d$ 軌道の2個と $4s$ 軌道の1個は、 \mathbf{t}_2 結合軌道に N の $2p$ 軌道の3個と共に入り閉殻構造を作る。残り Cr の $3d$ 軌道の3個の入り方は配位子場分裂の強さと電子相関(電子間のクーロン反発力)の強さに依存して以下の2通りがある。電子相関が配位子場分裂より強い場合の 1. high spin state と、配位子場分裂が電子相関より強い場合の 2. low spin state である。このバランスには、Cr の $3d$ 軌道が周りの N にどの程度広がっているか、つまり N の $2p$ 軌道とどの程度分子軌道を形成しているかも大きなファクターである。N の $2p$ 軌道と分子軌道を形成すると Cr の \mathbf{t}_2 軌道は結合/反結合軌道に別れるので、反結合軌道は更に上に上がる。つまり、1 の high spin state にとっては不利である。

1. high spin state

\mathbf{e} 状態に2電子、 \mathbf{t}_2 状態に1電子が入った最終的な多重項は、群論的考察より

$$\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{t}_2 = 2\mathbf{T}_1 + 2\mathbf{T}_2 \quad (5)$$

となる。下に順序を追って上の結果がどのようにして出てきたかを示す。図8, 9, 10には具体的な電子配置の例をいくつか示してある。

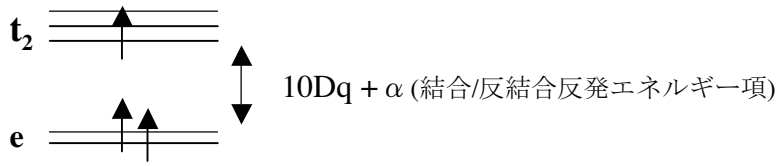


図 8. 電子配置

$$\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} = {}^1\mathbf{A}_1 + {}^3\mathbf{A}_2 + {}^1\mathbf{E} \quad ({}_4\mathbf{C}_2 = 1 + 3 + 2)$$

$$\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{t}_2 = \mathbf{T}_2$$

$$\mathbf{A}_2 \otimes \mathbf{t}_2 = \mathbf{T}_1$$

$$\mathbf{E} \otimes \mathbf{t}_2 = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$$

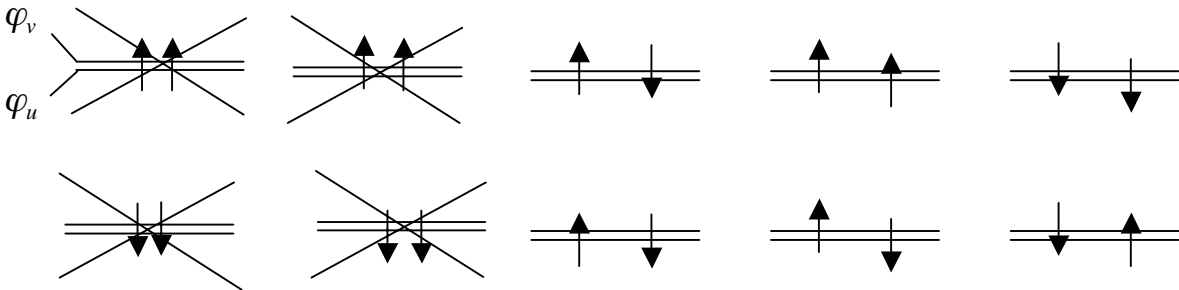


図 9. e 状態に 2 電子の電子配置の一例. ×印の例はパウリの排他原理より取ることが出来ない例。

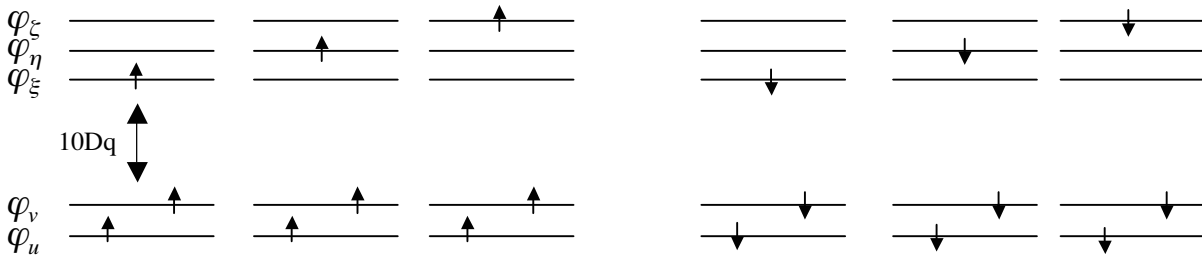


図 10. e 状態に 2 電子、t₂ 状態に 1 電子の電子配置の一例.

その基底状態は、

$${}^3\mathbf{A}_2 \otimes {}^2\mathbf{t}_2 = {}^4\mathbf{T}_1 \quad (6)$$

である。スピンは 3/2 で強磁性状態での磁気モーメントは 3 を取る。

2. low spin state

こちらは e 状態に電子が 3 個入るので出てくる多重項は一つで簡単である。

$$\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{e} = \mathbf{E} \quad ({}^2\mathbf{E}) \quad (7)$$

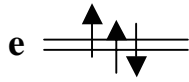


図 11

この場合のスピンは $1/2$ で強磁性状態での磁気モーメントは 1 である。表 1 に SQUID で測定した磁気モーメントを記載しているが、その値は low spin state を示唆している。

high spin state も low spin state も電子の軌道状態はそれぞれ 2 重、3 重に縮退している。それゆえ、この縮退を解くために Jahn-Teller deformation が生じる可能性は十分でてくる。

2. Jahn-Teller effect と磁性

まず、low spin state での Jahn-Teller 効果について考えてみる。電子状態は 2 重縮退の 2E 状態であるから同じ型の格子振動と結合してその縮退を解く可能性がある。

その前に、格子振動の解析を行っておく。可約表現の指標は、

E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
15	0	-1	-1	3

$\implies a_1 + e + (t_1) + (t_2) + 2t_2$

したがって、Cr の周りの局在振動としては $a_1 + e + 2t_2$ モードをもつ。() つきのモード (t_1) と (t_2) は回転と並進運動に該当し、振動モードで無いゆえここでは省く。具体的な振動形態を図 12 に示しておく。この解析から e タイプの振動モードが存在する故、low spin state はこのモードとカップリングして Jahn-Teller 変形を起こす。変形の形は図 12 に示した通りである。次に high spin state では、同じく t_2 モードと結合してその縮退を解く可能性がある。

以上の考察よりどちらの状態も軌道は縮退しているので、十分 Jahn-Teller deformation を引き起こす可能性を持っており、XAFS 解析の結果は、そのことを明示している。どちらの変形を引き起こしているかの判別は難しいが、SQUID による測定された磁気モーメントは表 1 に示しているように “1” 程度を与えている。low spin state の磁気モーメントはやはり “1” なので磁化測定の結果は low spin state を指示しているようである。一方で、XAFS 解析の方は、変形の形からどちらかといえは high spin state に好意的である。何れにせよその変形に伴い電子状態は縮退を解き更にエネルギー的により安定化する。このとき、そのひずんだ構造に於ていくつかの同等なひずみのうち特定の方向にスピンの向きがそろい、ひずんだ構造がさらに少し安定化する。そういう状況で、外部磁場の印加により、長距離の磁場の相互作用により Cr 原子の磁気モーメントがそろい、Cr 原子の周りの局所ポテンシャルがより安定化する (Magneto-Jahn-Teller Stabilization)。キューリー点はその局所ポテンシャルバリアを温度により Cr 原子が越えるか (2 次的相転移)、あるいは、局所ポテンシャル自体が温度により変化し磁気モーメントの配向をなくす (一次的相転移) ことで決まらるだろうと考えられる。

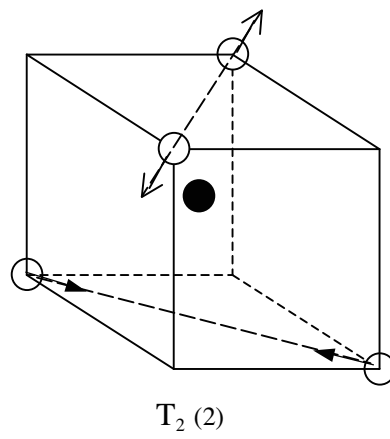
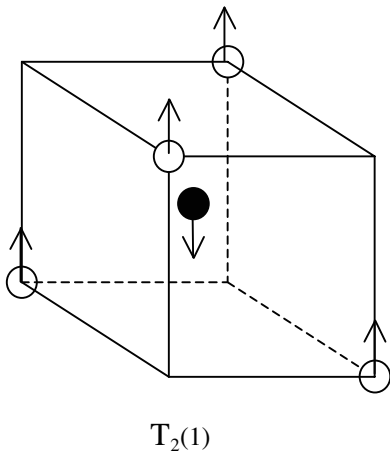
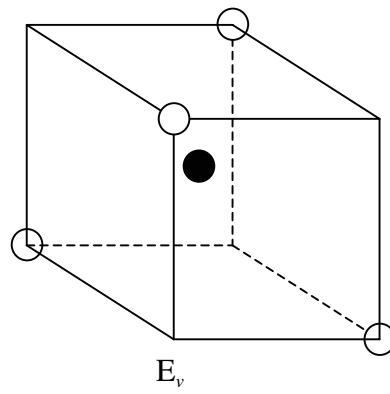
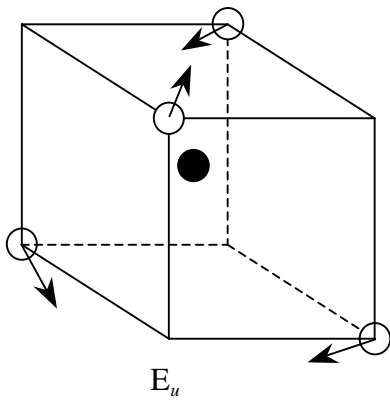
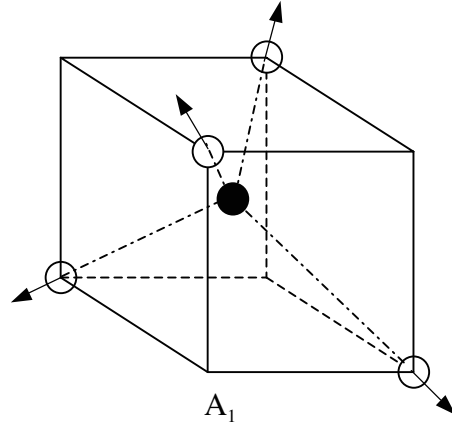
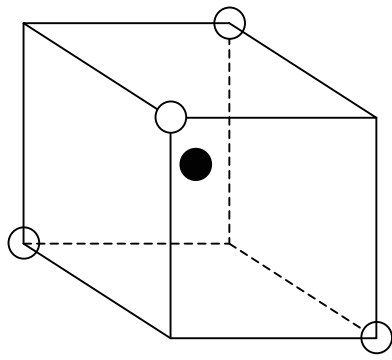


図 12 振動モードの型

§ 5 まとめ

今回得られた結果は、非常にユニークなものである。しかし、この結果は上に述べた（表1）成長条件下のものであり、普遍的な結果ではない。そもそも MBE 法による結晶性長法は熔融法などの平衡状態からの成長法と違って非平衡状態での結晶成長法であるので、基板温度等の結晶成長時の諸条件によって特に添加元素周りの原子配位環境は大きく変化するであろうと十分推測される。それが、まさに今回の3試料に現れている。試料C-解析途中-は、添加元素の Cr が母体の Ga と置換する置換型で説明が出来るであろう。ただし、第一ピークはかなりブローでなピークであり複雑な様相を示している。単一結合距離では説明できないかもしれない。したがって、詳細な解析を待たなければならないが、もしそうなら、ここでも添加元素の Cr 周りは微妙な変形を起こしている可能性が残る。試料 A と B については観測 XAFS スペクトルのフーリエ変換スペクトルが明確な分裂の様相を呈していることから Cr の周りは Jahn-Teller deformation を起こしていると結論される。やや意外な結論であるが、しかしながら特に試料 A ではカーブフィティングの結果、相当低い R-factor でもってフィッティング結果が得られた。それ故、結果の値の任意性はかなり低いと見做さなければならない。添加元素 Cr の電子状態は2通りの状態が有り、そのバランスは微妙なものであるように見える。SQUID による磁化測定並びに XANES スペクトルは low spin state を指示しているようである。XAFS 解析は変形の形において high spin state に肩を持ちそうである。この場合も、電子状態の宿退が Jahn-Teller 効果によって解かれた時 low spin state に落ちる可能性はまだ残る。残留磁化、保持力が弱く磁化曲線がだらだらした特徴を持つ本希薄磁性半導体 GaCrN の強磁性出現は、濃度が1%程度あるいは1%未満でも強磁性が出現している点も考慮に入れると、Jahn-Teller ひずみとなにがしの長距離力（例えば磁気双極子に因る相互作用）の相乗効果に因るものと推論できるかもしれない。XAFS・XANES 解析は従来の強磁性理論に無いものを要求しているようである。

謝辞

戦略活用プログラムにおける本研究課題は以下の共同研究者と共に遂行された。ここに謝意を表す。小林覚、木村重哉、崔誠佑、金武誠、周逸凱、長谷川繁彦、朝日一*（以上大阪大学産業科学研究所、*グループリーダー）、大淵博宣（高輝度光科学研究センター）

X線吸収スペクトルの測定は、筆者と木村、崔、小林、大淵の各氏と共に SPring-8、BL01B1 で行った。特に19素子 SSD 検出器の調整を含めてX線蛍光検出には、大淵博士に多大な援助を受けた。本報告書の試料は、主として小林が木村、崔のサポートを受けて作製した。XAFS 解析は理学製の「REX2000」XAFS 解析プログラムを用いて小林がひとりで行った。