

## II-VI 族ベース磁性半導体の局所構造解析 Analysis of local structure in II-VI magnetic semiconductor

黒田 眞司<sup>a</sup>, 金澤 研<sup>a</sup>, 秋山 了太<sup>a</sup>, 張 珂<sup>a</sup>, 石塚 智史<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>  
Shinji Kuroda<sup>a</sup>, Ken Kanazawa<sup>a</sup>, Ryota Akiyama<sup>a</sup>, Ke Zhang<sup>a</sup>, Satoshi Ishitsuka<sup>a</sup>, Hironori Ofuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>筑波大学数理物質系物質工学科, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Institute of Materials Science, University of Tsukuba, <sup>b</sup>JASRI

II-VI 族半導体ベースの磁性半導体 (Zn,Cr)Te および (Zn,Fe)Te を対象に、分子線エピタキシー (MBE)法により成長した薄膜結晶の蛍光 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た。(Zn,Cr)Te においては、アクセプター性不純物である窒素のドーピングにより強磁性が抑制されるが、Cr に対する窒素濃度の比  $[N]/[Cr]$  が 0.1 を境として Cr-K 吸収端近傍の微細構造 (XANES) に違いが生じ、窒素ドーピングに伴う Cr の電子状態の変化を示唆する結果が得られた。一方、(Zn,Fe)Te においては、EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数は Fe 組成 2% を境に異なる形状を示し、Fe 組成が 2% 以下では Fe が Zn サイトを置換した純粋な希釈相の形成を、2% 以上では異相の Fe 化合物の析出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:

半導体におけるスピントロニクスの実現には種々の要素技術の開発が必要とされるが、とりわけスピンの揃った電子を注入するためのスピン偏極源が必須であり、その実現のため強磁性となる半導体新材料の開発が求められている。室温以上の転移温度を持つ強磁性半導体の実現を目指し、これまで母体半導体と磁性元素のさまざまな組み合わせからなる希薄磁性半導体 (DMS) が研究されているが、DMS 固有の性質として室温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 Cr または Fe を添加した (Zn,Cr)Te および (Zn,Fe)Te を対象として、分子線エピタキシー (MBE) 法により成長した薄膜結晶の蛍光 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、磁性との相関を調べた。(Zn,Cr)Te はこれまでの研究で DMS 固有の性質として強磁性を示すが [1]、アクセプター性不純物である窒素のドーピングにより強磁性が抑制・消失することが明らかになっている [2]。本研究では XAFS 測定により窒素ドーピングに伴う Cr 周辺の局所構造変化ならびに電子状態の変化を調べ、強磁性抑制のメカニズム解明の手掛かりを得ることを目指した。一方、Fe 添加の II-VI 族 DMS は古くから研究されているものの [3]、Fe を高濃度に添加した結晶の磁性についてはこれまでほとんど知られていないため、本研究では、分子線エピタキシー (MBE) 法により ZnTe に Fe を非平衡成長条件で高濃度に添加した薄膜結晶を成長し、構造と磁性を調べた。

### 実験:

(Zn,Cr)Te および (Zn,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 700nm 堆積した後、厚さ約 300nm の磁性半導体層を積層させた。(Zn,Cr)Te においては、rf プラズマ励起した窒素ガスの供給により窒素ドーピングを施し、Cr 組成を 6~8% の範囲にし、窒素濃度を  $[N]=10^{19}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$  の範囲で変化させた一連の試料を作製した。(Zn,Fe)Te については、積層時の Zn と Te の分子線供給量比 (Zn/Te フラックス比) が Zn 分子線の過剰供給 (Zn-rich)、および Te 分子線の過剰供給 (Te-rich) のそれぞれの条件で成長し、Fe 組成を 0~20% の範囲で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、Cr ないし Fe 周辺の局所構造および電子状態を調べ、それらが (Zn,Cr)Te の場合は窒素濃度の変化により、また (Zn,Fe)Te の場合は Zn/Te フラックス比および Fe 組成によりどのように変化するかを調べた。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：

先述のように (Zn,Cr)Te は窒素ドーピングに伴い強磁性が抑制されるが、Cr 組成 6~8%の範囲内では、窒素濃度の増加に伴い強磁性転移温度が低下し、 $[N]=9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  付近で強磁性が消失することが報告されている[4]。この窒素濃度は Cr 組成に対する比で  $[N]/[Cr]=0.08$  程度に相当する。この磁性変化の閾値の前後の窒素濃度を有する一連の (Zn,Cr)Te 薄膜における Fe-K 吸収端近傍の微細構造 (XANES) および EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数をそれぞれ図 1, 2 に示す。図に見る通り、XANES スペクトルでは吸収の肩に位置する 5994eV 付近のピークが  $[N]/[Cr]=0.077$  以上の窒素濃度では消失し、また動径分布関数においても同じ窒素濃度の辺りでスペクトル形状に変化が生じている。この 5994eV 付近の吸収は Cr の  $1s \rightarrow 4p$  の遷移によると報告されており[5]、吸収ピークの消失は窒素ドーピングに伴う Cr の電子状態の変化を反映していると考えられる。このように強磁性の消失と XANES スペクトルの変化とがほぼ同じ窒素濃度で見られることから、磁性と Cr の電子状態変化との間の相関を示唆する結果と言える。

一方、(Zn,Fe)Te においては、一連の薄膜試料に対する X 線回折 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた結晶構造解析では、MBE 成長中の Zn/Te フラックス比により以下のような違いがあることが見出されている[6]。すなわち、Te-rich で成長した薄膜では Fe 組成 2%以上で正方晶 FeTe の析出が見られるのに対し、Zn-rich で成長した薄膜では、結晶中で Fe が高濃度に凝集した領域が形成されるもののはっきりした析出物は見られなかった。Te-rich および Zn-rich の条件で成長した各 Fe 組成の薄膜に対する蛍光 XAFS 測定より得られた Fe-K 吸収端近傍の微細構造 (XANES) および EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数をそれぞれ図 3, 4 に示す[7]。図に見る通り、分子線供給量比が Te-rich、Zn-rich のいずれの場合においても、Fe 組成 2%以下とそれ以上で XANES スペクトルおよび動径分布関数の形状が明らかに異なっていることがわかる。Fe 組成 2%以下では、Te-rich、Zn-rich のどちらの条件で成長した場合も似た形状のスペクトルを示し、動径分布関数は Fe が Zn サイトを置換した構造を仮定したシミュレーションの結果と似た形状を示すことから、これらの薄膜は Fe が Zn サイトを置換した純粋な希釈相からなると考えられる。Fe 組成が 2%以上になるとスペクトルの形状が変化し、異相の Fe 化合物の析出を示唆する結果となっている。

## 今後の課題：

(Zn,Cr)Te については、XANES スペクトルに現れる Cr 電子状態の変化をより詳細に解析し、また異なる Cr 組成における測定の結果を比較することにより、窒素ドーピングによる Cr 電子状態と磁性の変化の相関を調べ、強磁性抑制メカニズムの解明を目指す。(Zn,Fe)Te については、今回の局所構造の解析結果に加え、TEM 観察で得られる結晶構造および磁化特性などの情報も併せて、構造・物性を多面的に調べ、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. Saito, et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207202 (2003).
- [2] N. Ozaki, et al., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 192116 (2005).
- [3] W. Mac, et al., *Phys. Rev. B* **53**, 9532 (1996).
- [4] K. Zhang, et al., 6<sup>th</sup> International Conference on the Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors (PASPS-VI) (August 1-4, 2010, Univ. Tokyo, Japan).
- [5] M. Hashimoto, et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 103907 (2006).
- [6] 石塚 智史、他、第 73 回応用物理学会学術講演会 (2012 年 9 月 11-14 日、愛媛大学、松山大学).
- [7] S. Ishitsuka, et al., 17<sup>th</sup> Symposium on the Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors (PASPS-17) (Dec. 19-20, 2012, Kyushu Univ., Japan).

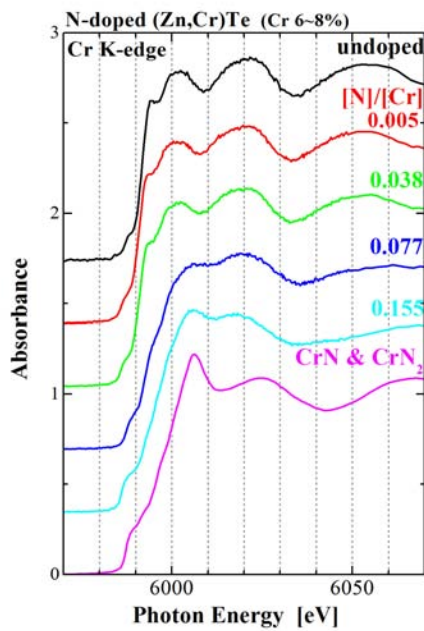


図 1. 窒素ドーピング(Zn,Cr)TeにおけるCr K吸収端の微細構造(XANES)スペクトル。Cr組成6~8%の範囲内で、窒素濃度[N]を $5 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $[N]/[Cr]=0.005 \sim 0.155$ )の範囲で変化させた一連の試料に対する測定結果を示す。窒素ドーピングをしていない薄膜(undoped)およびCrN, CrN<sub>2</sub>混合粉末に対する測定結果も併せて示す。

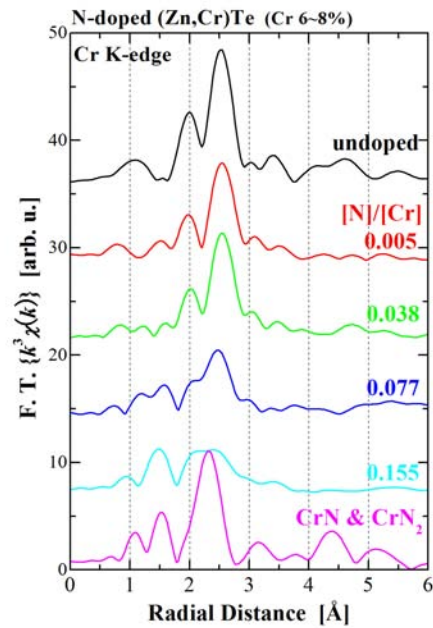


図 2. 図 1 と同じ窒素ドーピング(Zn,Cr)Te 薄膜試料における EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数。

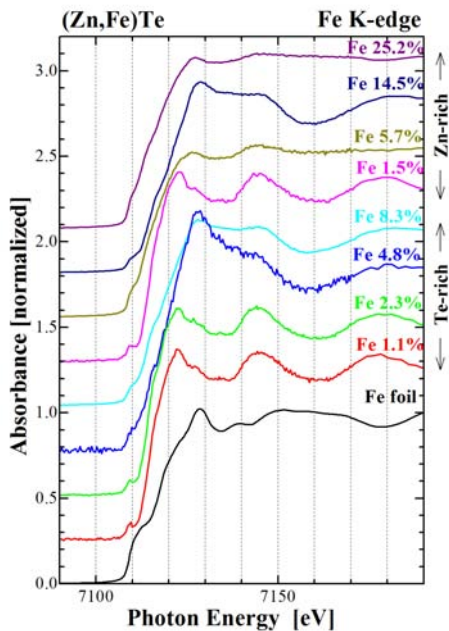


図 3. Te-rich, Zn-rich の条件で作製した各 Fe 組成の薄膜における Fe-K 吸収端近傍の微細構造(XANES)。

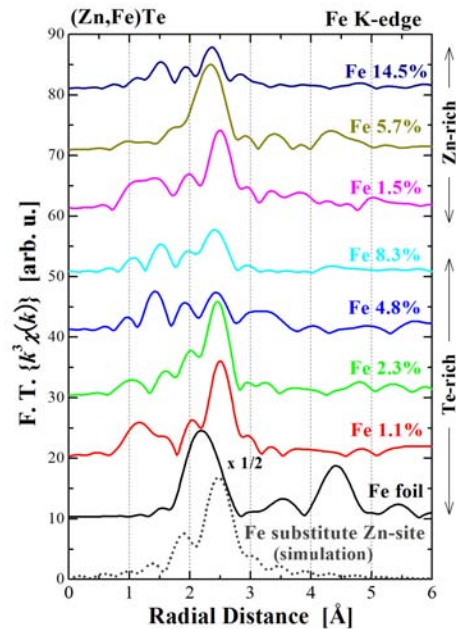


図 4. Te-rich, Zn-rich の条件で作製した各 Fe 組成の薄膜における EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数。Fe が Zn サイトを置換した構造を仮定したシミュレーション(1回散乱)の結果も併せて示す。