

II-VI 族ベースの新規希薄半導体の局所構造解析 Analysis of Local Structure in Novel 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 族半導体ベースの磁性半導体(Zn, Fe)Te および(Zn, Cr, 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。(Zn, Fe)Te においては、微細構造(XANES)スペクトルおよび 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。一方、(Zn, Cr, Fe)Te においては、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釈相と同じ局所構造を示すのに対し、Fe-K 吸収端では(Zn, Fe)Te と同様 Fe 組成 2%程度を境に変化を示し、Fe 組成が 2%以下では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 3d 遷移元素を添加した新規な系として、Fe を添加した 3 元系混晶の(Zn, Fe)Te および 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。分子線エピタキシー(MBE)法によりこれらの DMS 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。Fe 添加の II-VI 族 DMS は古くから研究されているものの[1]、Fe を高濃度に添加した(Zn, Fe)Te の磁性は知られていない。そこで本研究では、MBE を用いた非熱平衡結晶成長により Fe を高濃度に添加した薄膜結晶を製作し、構造と磁性を調べた[2]。一方、(Zn, Cr, Fe)Te のような二種類以上の遷移元素を含む 4 元系 DMS 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いるが、実験的研究はこれまで報告されていない。本研究では、MBE により Cr, Fe 組成の異なる(Zn, Cr, Fe)Te 薄膜を作成し、Cr, Fe 間の相互作用によりどのような磁性を示すかを調べた。

実験：

(Zn, Fe)Te および(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, Fe)Teについては 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[2]。(Zn, Cr, Fe)Te は Te-rich の条件で Cr 組成を 6%または 2%に固定し、Fe 組成を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[3]。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：

(Zn, Fe)Te については、2012B 期[4]に引き続き、Te-rich および Zn-rich の条件で成長した薄膜に対し、Fe-K 吸収端での蛍光 XAFS 測定を行い、Fe 周辺の局所構造を調べた。図 1, 2 に測定された微細構造(XANES)スペクトルおよび EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数を示す[2]。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%付近を境にして、XANES スペクトルおよび動径分布関数の形状に変化が生じ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薄膜のスペクトル形状は似通っており、かつ動径分布関数は Fe が閃亜鉛鉱(ZB)型構造の 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同じであることから、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。

一方、(Zn, Cr, Fe)Te については、Cr 組成一定(6% or 2%)で Fe の組成を変化させた一連の試料に対し、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。図 3, 4 に Cr-K, Fe-K 吸収端での XANES スペクトルを、図 5, 6 に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、低 Cr 組成(~1%)の参照試料と同様の形状を示し、Cr は 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%では低 Fe 組成(~1%)の参照試料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 Fe 組成 2%程度を境に、低 Fe 組成では Fe は Zn の置換サイトに位置するのに対し、高 Fe 組成では異相の 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：

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(Zn, Fe)Te、(Zn, Cr, Fe)Te のどちらにおいても 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] W. Mac et al., *Phys. Rev. B* **53**, 9532 (1996).
- [2] S. Ishitsuka et al., *phys. stat. sol. (c)*, in press.
- [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] 黒田 眞司 他、平成 24 年度 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2012B), 2012B1169.

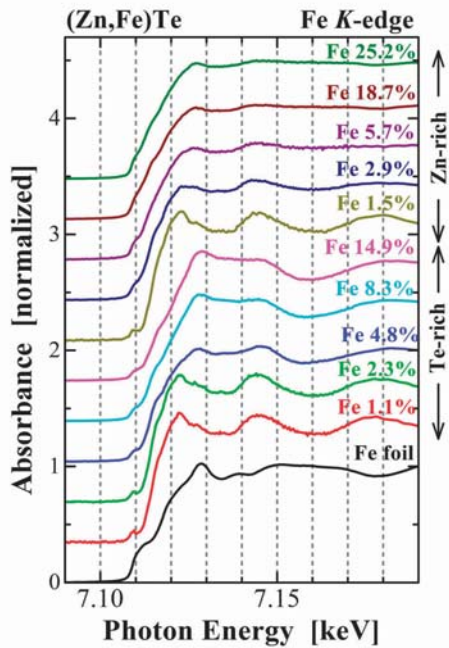


図 1. Te-rich, Zn-rich の条件で作製した (Zn, Fe)Te 薄膜試料における Fe-K 吸収端近傍の微細構造 (XANES)。

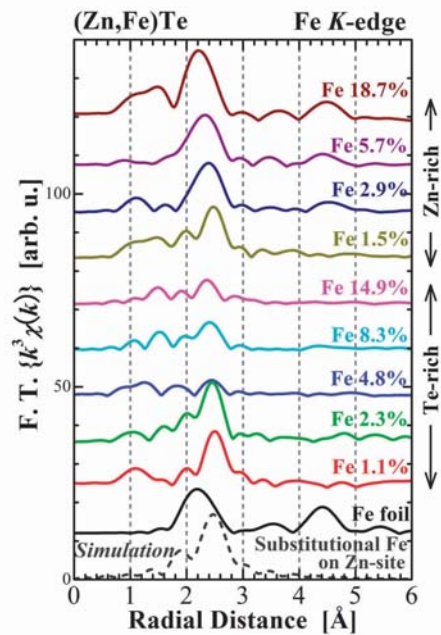


図 2. (Zn,Fe)Te 薄膜における EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数。閃亜鉛鉱型(ZB)構造で Fe が Zn サイトを置換した構造を仮定したシミュレーションの結果も併せて示す。

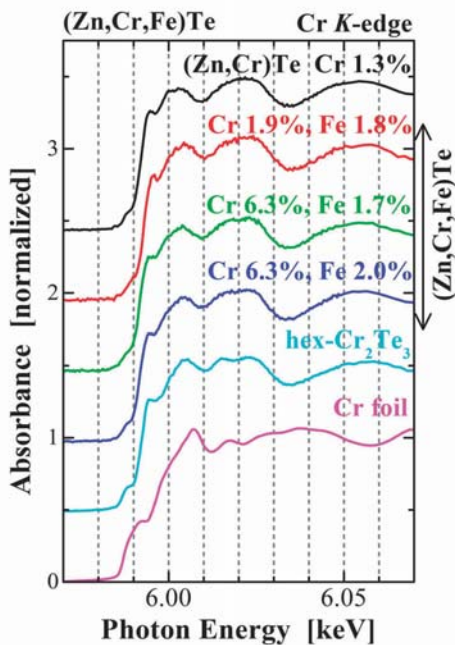


図 3. (Zn, Cr, Fe)Te 薄膜試料における Cr-K 吸収端近傍の微細構造 (XANES)。参照試料として金属 Cr 箔および六方晶 Cr_2Te_3 粉末の測定結果も併せて示す。

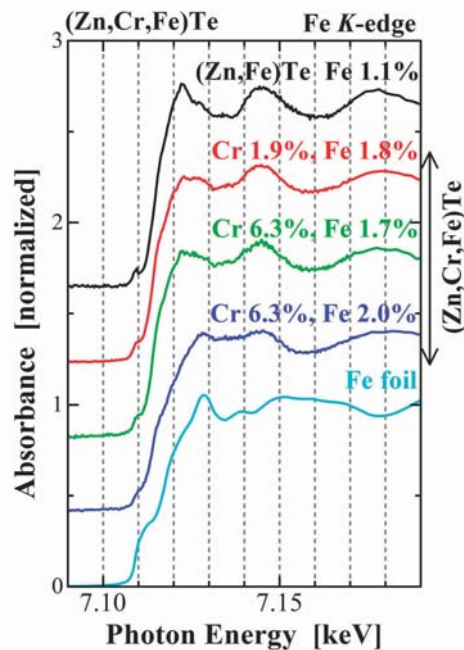


図 4. (Zn, Cr, Fe)Te 薄膜試料における Fe-K 吸収端近傍の微細構造 (XANES)。参照試料として金属 Fe 箔の測定結果も併せて示す。

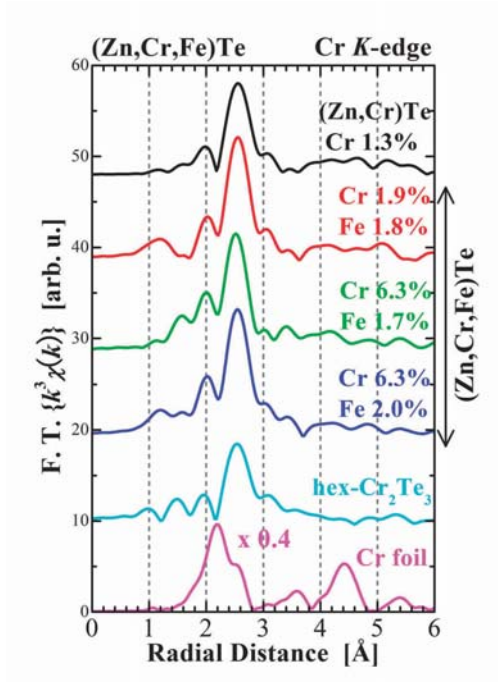


図 5. (Zn, Cr, Fe)Te 薄膜試料における Cr-K 吸収端の EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数。参照試料として金属 Cr 箔および六方晶 Cr_2Te_3 粉末の結果も併せて示す。

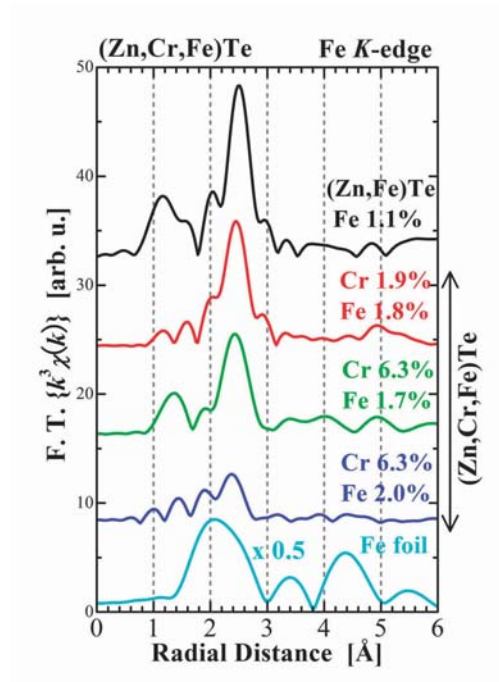


図 6. (Zn, Cr, Fe)Te 薄膜試料における Fe-K 吸収端の EXAFS 振動の解析より得られた動径分布関数。参照試料として金属 Fe 箔の結果も併せて示す。