

MBE により成長した二元化合物 CrTe 薄膜の局所構造解析Ⅲ Analysis of Local Structure around Cr in Binary Compound CrTe Thin Films Grown by MBE III

黒田 眞司^a, 金澤 研^a, 西尾 陽太郎^a, 関田 直也^a, 大淵 博宣^b
Shinji Kuroda^a, Ken Kanazawa^a, Yōtarō Nishio^a, Naoya Sekita^a, Hironori Ofuchi^b

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

高スピン偏極率を示す新規材料の候補として、遷移金属カルコゲナイドである CrTe の薄膜試料を分子線エピタキシー(MBE)法により作製し、蛍光 XAFS 測定により Cr 周辺の局所構造および電子状態の解析を行った。今回の測定では主として CdTe(001)面上に成長した CrTe 薄膜を対象に測定を行い、MBE 成長時の成長条件をさまざまに変化させて成長した一連の試料に対する測定より成長条件と構造特性との関連を調べた。その結果、CrTe 層の結晶構造は主として MBE 成長中の Cr と Te の分子線供給量比に依存して変化し、成長条件の変化により多様な構造の化合物が作製できることが明らかとなった。

キーワード： スピントロニクス、高スピン偏極率材料、分子線エピタキシー、XAFS、XANES

背景と研究目的：

現在のエレクトロニクスは電子の電荷のみを利用してきたが、スピンも併せて利用することで新機能の実現を目指すのがスピントロニクスである。スピントロニクスの実現のためには、スピンに関する物性の解明とスピンを制御する技術の開発が必要であり、とりわけスピンの揃った電子を供給するスピン源の開拓が必須である。半導体にスピン偏極した電子を注入する源としては、強磁性であるだけでなく高いスピン偏極率を有する材料が適しており、そのような特性を有する新材料の開発が望まれている。

我々は、以前より高スピン偏極率を有する物質の候補として遷移元素カルコゲナイドの CrTe に着目し、結晶成長と物性の研究を行ってきた。CrTe はバルク結晶における安定相では NiAs 型の結晶構造を取るが、理論計算によると準安定相として閃亜鉛鉱(ZB)型構造の CrTe が存在する可能性が示され、その電子状態はスピン偏極率 100%のハーフメタルとなると予測されている[1]。実験においても、ZB 型 CrTe 薄膜の MBE 成長に成功したとの報告がある[2][3]。本研究課題では、CrTe 薄膜を MBE により成長し、その結晶構造と電子状態とが成長条件によりどのように変化するかを明らかにし、高スピン偏極率を有する試料作製のための成長条件を探索することを目的とした。2009B, 2011A 期の重点産業利用課題に引き続き、MBE 成長条件をさまざまに変化させて成長した一連の CrTe 薄膜試料に対して蛍光 XAFS 測定を行い、Cr 周辺の局所構造および電子状態を解析することで、結晶成長条件と構造特性および電子状態との関連を明らかにすることを目指した。2009B, 2011A 期では、下地緩衝層として ZnTe(001)面上に異なる成長条件で成長させた CrTe 薄膜に対して測定を行ったが、一部 CdTe(001)面上に成長した CrTe 薄膜に対する測定も行い、X 線吸収スペクトルの形状から結晶構造は MBE 成長時の Cr, Te の分子線供給量比(フラックス比)により異なり、特に Cr/Te フラックス比の値の小さい条件で成長した試料では Cr 欠損による酸化の可能性が示された。今回の測定では、主として CdTe(001)面上に成長した CrTe 薄膜を対象として、Cr/Te フラックス比と成長中の基板温度を変化させて成長した一連の試料の測定を行い、それらの成長パラメーターによる変化を詳しく調べた。

実験：

CrTe 薄膜結晶は MBE 法により成長した。GaAs(001)基板上に ZnTe または CdTe 緩衝層を約 700 nm 堆積した後、厚さ 30~100 nm の CrTe 層を積層させた。CrTe 層成長時の分子線供給源としては Cr と Te の固体分子源を用いた。今回の測定で主な測定対象とした CdTe(001)面上に成長した CrTe 薄膜試料の一覧を 2009B, 2011A 期で測定した試料も含めて Table 1 に示す。成長パラメータとしては Cr/Te フラックス比および成長中の基板温度 T_S を変化させて成長した一連の試料に対する測定を行った。今回の測定試料では、下地の CdTe 層は Te 過剰雰囲気の中で成長し、Te に覆われた(2×1)の再構成パターンを示す CdTe 表面上に CrTe 層を積層し、また一部の試料では CrTe 層の酸化による変質を防ぐため、最表面に薄い CdTe 層を積層した。これら一連の試料に対して蛍光 XAFS 測定を行い、Cr 周辺の局所構造および電子状態が成長条件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：

ここでは CdTe(001)面上に成長した CrTe 薄膜に対する今回の測定について、2009B, 2011A 期での測定結果も含めて述べる。Cr/Te フラックス比および基板温度を変化させて成長した一連の試料に対する測定を行ったところ、試料の構造特性は主に Cr/Te フラックス比に依存して変化することが明らかとなった。Fig.1 は一連の試料における Cr K 端の吸収微細構造(XANES)スペクトルを試料成長時の Cr/Te フラックス比ごとに纏めて示したものである。左に Cr/Te~0.02, 0.1 で成長した試料、右に Cr/Te~0.5, 1 で成長した試料のスペクトルを示す。参照試料である Cr_2Te_3 、 Cr_2O_3 の吸収スペクトルも併せて示す。図に見る通り、XANES スペクトルは Cr/Te フラックス比により大きく異なる。Cr/Te~0.5 で成長した試料のスペクトルは、成長時の基板温度が $T_S=250\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲では 5.995 keV, 6.005 keV 付近の吸収のピークの位置と形状など Cr_2Te_3 のスペクトルと比較的似た形を示し、六方晶構造の $\text{Cr}_{1.5}\text{Te}$ が形成されていることを示している。一方、Cr/Te~0.1 で成長した試料のうち $T_S=250, 350^\circ\text{C}$ で成長した CrTe#30, 35 では、スペクトルの形状は Cr_2O_3 のスペクトルに近い形になり、結晶成長後に空气中で酸化が生じた可能性が示唆される。しかしながら同じ Cr/Te~0.1 で $T_S=300^\circ\text{C}$ で成長した CrTe#60 のスペクトルは異なる形状を示し、Cr/Te フラックス比がより小さい(Cr/Te~0.02)条件で成長した試料(CrTe#69,70)と同じ形状を示した。これら 3 つの試料では、CrTe 層表面に CdTe 層を積層しており、CdTe 層により酸化が妨げられたためであると考えられる。XRD 測定による構造解析の結果によると、これら 3 つの試料では六方晶構造の $\text{Cr}_{1.5}\text{Te}$ の c 面からと思われる回折ピークが現れており、六方晶構造の $\text{Cr}_{1.5}\text{Te}$ の形成が示唆されるが、参照試料の Cr_2Te_3 のスペクトルの形状と異なるのは結晶中の Cr と Te の組成比の違いによる可能性があり、フラックスが Te 過剰のため Cr の欠損割合が大きいことが示唆される。最後に、Cr/Te~1 で成長した CrTe#37 のスペクトルは Cr_2O_3 のスペクトルに近く、やはり酸化の可能性が考えられる。以上のように、CdTe(001)面上に成長した CrTe 薄膜の構造特性は、Cr/Te フラックス比により大きな違いが見られた。特に結晶成長後の酸化による構造変化の可能性のあるものの、表面の CdTe 層の積層により防げることが示された。また同じ六方晶構造の $\text{Cr}_{1.5}\text{Te}$ と思われる薄膜においても、フラックス比により異なるスペクトル形状を示し、結晶中の Cr 欠損量の違いによる可能性が示唆された。

今後の課題：

今回得られた蛍光 XAFS 測定で得られた CrTe 薄膜の局所構造、電子状態の解析結果に加え、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、結晶構造・物性を多面的に調べ、その成長条件による変化を明らかにする。今までのところ理論上ハーフメタルと予測されている ZB 型 CrTe の作製には至っていないが、安定相である六方晶構造の $\text{Cr}_{1.5}\text{Te}$ の場合でも大きな保磁力など比較的良好な磁化特性を示す試料も得られている。今後は、XAFS も含むさまざまな構造解析の結果と磁化特性とを比較・検討し、結晶構造と電子状態との相関を解明することにより、

スピン偏極電子源として特性の優れた試料の成長条件を探索し、新機能材料を開発することを目指す。

参考文献：

- [1] W.-H. Xie et al., *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 037204 (2003).
- [2] M. G. Sreenivasan et al., *IEEE Trans. Magn.*, **42**, 2691 (2006).
- [3] M. G. Sreenivasan et al., *J. Appl. Phys.*, **103**, 043908 (2008).

Table 1. CdTe(001)面に成長した CrTe 薄膜試料の一覧

試料名	下地層	Cr/Te フラックス比	基板温度 T_s [°C]	キャップ層
CrTe#70	CdTe(001)面	0.027	150	あり(CdTe)
CrTe#69		0.024	250	
CrTe#30		0.11	250	なし
CrTe#60		0.1	300	あり(CdTe)
CrTe#35		0.13	350	なし
CrTe#57		0.48	250	
CrTe#58		0.53	300	
CrTe#31		0.6	350	
CrTe#37		1.1	250	

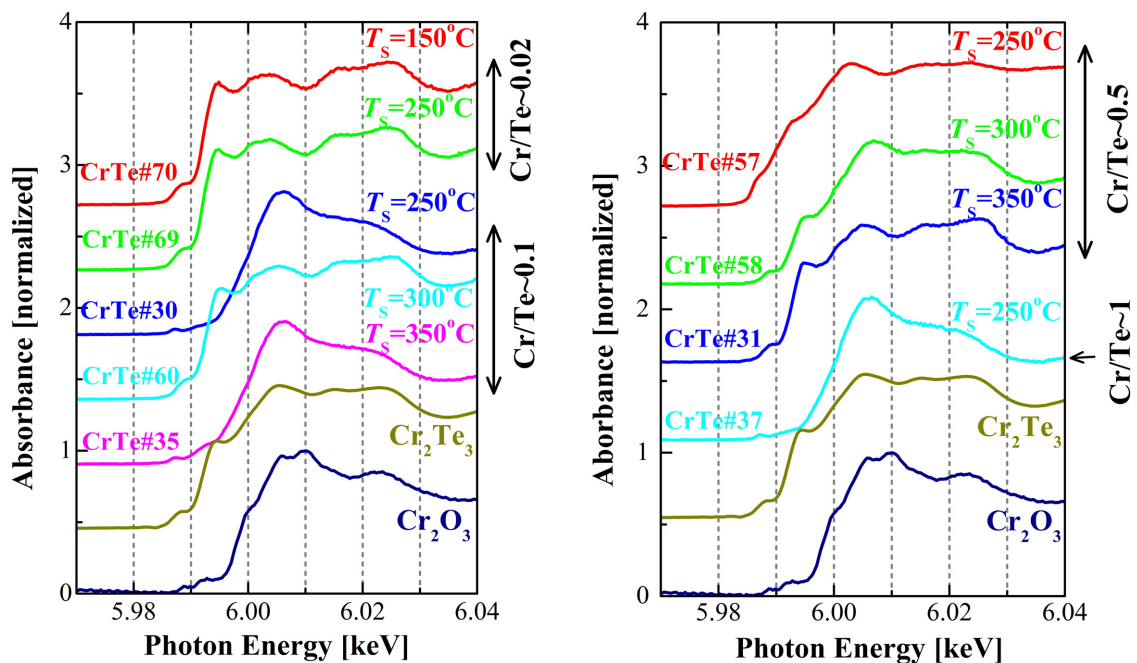


Fig.1. CdTe(001)上に各種成長条件で MBE 成長した CrTe 薄膜の XANES スペクトル。Cr/Te フラックス比約 0.02, 0.1(左)および 0.5, 1(右)で成長した試料のスペクトルを示す。