

(Zn,Cr)Teにおける荷電不純物ドーピングによる強磁性特性の制御

西沢 望

2008年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士(工学)

(Zn,Cr)Teにおける荷電不純物ドーピングによる強磁性特性の制御

西沢 望
(物性・分子工学専攻)

目次

論文要旨	1
第1章 序論	3
1.1 はじめに	4
1.2 本研究の背景	4
1.2.1 スピントロニクス	4
1.2.2 強磁性半導体の探索	5
1.2.3 (Zn,Cr)Te	6
1.3 研究目的	7
1.4 本論文の構成	7
第2章 基礎物性	9
2.1 II-VI 族化合物半導体	10
2.2 ZnTe	14
2.3 希薄磁性半導体	17
2.3.1 歴史	17
2.3.2 希薄磁性半導体中の d 電子の準位	18
2.3.3 希薄磁性半導体の磁性	20
2.3.4 強磁性半導体の現状	24
2.4 (Zn,Cr)Te の基礎物性	27
2.4.1 これまでの (Zn,Cr)Te に関する実験的報告	27
2.4.2 (Zn,Cr)Te の強磁性発現機構	34
第3章 試料の作製と構造・組成評価	35
3.1 MBE 成長	36
3.1.1 エピタキシー	36
3.1.2 MBE 法の概略と特長	36
3.1.3 MBE 装置の構成	38
3.1.4 分子線の強度と分布	40
3.1.5 RHEED	41
3.1.6 rf-プラズマ源	43
3.1.7 試料の作製方法	43
3.2 X 線回折	45
3.2.1 XRD からの N ドープ量の見積もり	45
3.3 ホール測定	47
3.4 組成評価	49
3.4.1 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)	49
3.4.2 2 次イオン質量分析 (SIMS)	52

第 4 章	実験結果 I 荷電不純物ドーピングによる強磁性特性の制御	53
4.1	序論	54
4.2	磁性の評価方法	54
4.2.1	SQUID 装置による磁化測定	54
4.2.2	強磁性転移温度の決定	55
4.3	結果	60
4.3.1	アンドープ試料	60
4.3.2	窒素ドーピング試料	62
4.3.3	ヨウ素ドーピング試料	63
4.4	まとめ	66
第 5 章	研究結果 II TEM/EDS による Cr 組成分布観察	69
5.1	序論	70
5.2	実験手法	70
5.2.1	高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM)	70
5.2.2	エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)	71
5.2.3	試料の加工方法	72
5.3	結果	74
5.3.1	断面 TEM 像	74
5.3.2	EDS による Cr 分布観察	74
5.3.3	EDS スポット解析	76
5.3.4	Cr-rich 領域と TEM 像の比較	76
5.4	考察	78
5.4.1	不均一分布と強磁性増強の相関	78
5.4.2	相分離の起源	83
5.4.3	Cr 分布の相違	86
5.5	まとめ	87
第 6 章	研究結果 III 磁気光学特性による Cr3d 準位の電子密度の評価	91
6.1	序論	92
6.2	実験手法	92
6.2.1	磁気円二色性	92
6.2.2	測定法	96
6.3	結果	97
6.3.1	考察とまとめ	100
第 7 章	結論	105
	謝辞	109
	参考文献	110

論文要旨

今日の情報産業を支える半導体デバイスは微細化と集積化によりメモリの大容量化を実現してきたが、従来技術の延長ではその微細化集積化も数年の内に限界を迎えることが指摘されており、新しい技術の確立が待ち望まれている。その一つとして、従来のデバイスでは別々に利用されている電子の電荷とスピンの双方を利用した新しい電子デバイスを創製しようという試みが“スピントロニクス”という分野として提案されている。このスピントロニクスを実現するためにはスピン秩序がマクロに現れる材料、即ち強磁性を示す材料が必要である。その候補の一つとして、母体となる半導体結晶の一部を磁性元素に置き換えた物質群である希薄磁性半導体(DMS)が注目されている。現在まで様々なホスト半導体と磁性元素の組み合わせが研究されているが、中でもII-VI族半導体であるZnTeにCrを添加したDMS (Zn,Cr)Teは、理論的にも高温での強磁性転移が予測されており、我々のグループを含めたいくつかのグループが強磁性転移を報告している。特に齋藤らによってCr濃度20%の(Zn,Cr)Teにおいて室温付近のキュリー温度(T_C)が報告され、スピントロニクス実現材料として注目されるようになった。これまでの齋藤らと我々の研究結果により(Zn,Cr)Teにおける強磁性発現が確認され、またその強磁性がDMSとしての性質であって析出物等によるものではないことが明らかになっている。しかしながら、(Zn,Cr)Teの強磁性の発現メカニズムについては未解明な部分が多く存在する。

そこで本研究では、この物質の強磁性発現メカニズムに関する知見を得るために荷電不純物のドーピング及び成長時の分子線供給比の変化による強磁性特性の変化を観測した。その結果、(Zn,Cr)Teの強磁性は荷電不純物のドーピング及び成長時の分子線供給量比をストイキオメトリからずらすことによって磁性は大きく変化することがわかった。さらに、試料内のCr組成分布の変化及びMCDスペクトルの変化を調べることにより、この物質の強磁性発現メカニズムと強磁性特性の制御の可能性について検証した。TEM及びEDSによる構造観察とCr分布観察の結果、 T_C の低い試料ではCr分布は比較的一様であるのに対し、 T_C のより高い試料では不均一なCr分布が観測され、30~50nm程度のCr-rich領域が形成されていることが確認された。Cr-rich領域の形成と強磁性との相関は、Cr間に強磁性相互作用が短距離の範囲で有効にはたらくと仮定することで解釈することができる。すなわち、Cr-rich領域はそのCr間の距離が短いためCr-rich領域が単磁区構造を形成し、超常磁性的に振舞う。このことにより強磁性特性が増強されていると解釈される。また、Crの不均一分布の形成の起源は、Cr間に引力が働く場合でのスピノーダル分解による相分離のためであると考えられる。本研究の実験結果のようにCr分布の均一性に違いが生じる原因については、荷電不純物のドーピングや成長条件によってCrの価数が変化し、Cr間の引力的相互作用が変化したためであると考えられる。また、各試料のMCDスペクトルを比較した結果、比較的Cr濃度の高い試料ではCrの3d軌道を介した遷移が見られたが、この遷移はCr濃度の減少さらにはNドーピングにより減衰していき、代わってアクセプタ準位から伝導帯への遷移が顕著に現れた。また、磁場依存性においても強磁性的振る舞いから常磁性的なものへと変化した。この結果は、Crの3d準位中の電子密度がNをドーピングすることにより減少したことを示している。

以上の結果から(Zn,Cr)Teの強磁性発現モデルを考察した。アンドープの(Zn,Cr)Teに対し

て提唱されている二重交換相互作用を基にしたメカニズムでは、強磁性特性は $Cr3d$ 準位中の電子密度に依存すると考えられてる。N ドープにおける強磁性の抑制は過剰なホールの供給によりこの準位中の電子密度が減少し、さらに消失したためであると考えられる。一方、I ドーピングに関しては電子の供給による $Cr3d$ の電子密度の増加により Cr 間の引力的相互作用が変化したため、Cr 分布が不均一になり強磁性が増強されたと考えられる。

本研究では $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の強磁性起源を解明する重要な知見が得られた。荷電不純物ドーピングによりその強磁性特性は大きく変化し、N による強磁性抑制は前述のモデル通りフェルミレベルの下方へのシフトによるもので、I による強磁性の増強は Cr-rich 領域の形成によるものであることが明らかとなった。加えて、本研究の結果は $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の外因性の作用による強磁性の制御の可能性を示すものである。すなわち、外部からのキャリアを注入することによってフェルミレベルを外部からシフトさせ、強磁性を制御できる可能性が考えられる。また、成長条件により磁性ナノクラスターの形成を制御することで大きく強磁性を変化させることができると考えられる。

第1章 序論

1.1 はじめに

1.2 本研究の背景

スピントロニクス

室温強磁性半導体の探索

$(\text{Zn,Cr})\text{Te}$

1.3 研究目的

1.4 本論文の構成

1.1 はじめに

本研究は強磁性半導体 $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ の磁性メカニズムを解明しスピントロニクスにおける実用可能性を検証することを目的とした研究である。

現在のエレクトロニクスでは、電子の電荷とスピンは半導体材料と磁性体材料でそれぞれ別々に利用されてきた。しかし近年、電子の電荷とスピンを同時に利用する次世代のデバイス技術“スピントロニクス”が提案され、その実現に向けて世界中で活発に研究が行われている。このような次世代デバイスの実現には、電子のスピンを制御するために室温以上で強磁性を示しかつ電荷制御もできる物質が必要であり、このような材料の有力な候補として希薄磁性半導体と呼ばれる物質群が有望視されている。

希薄磁性半導体のうち本研究の対象としたのは、II-VI 族化合物半導体 ZnTe に磁性元素 Cr を添加した $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ である。これまでに我々を含むいくつかのグループによってこの物質の強磁性発現が報告されているが、この物質の強磁性特性の発現メカニズムについては未解明な部分が多く存在している。

そこで、本研究ではこの $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ に対し荷電不純物ドーピング及び成長時の分子線供給量比の変化による強磁性特性の変化を観測し、その変化の原因を多角的に検証した。検証の方法として、試料の断面を高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて観察し、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 法を用いて試料中の Cr の分布を調べることにより Cr 分布と強磁性特性との相関関係を考察した。また、磁気光学効果として磁気円二色性 (MCD) を測定し、そのスペクトル及び磁場依存性からドーピングや成長条件による Cr の d 準位中の電子密度の変化を調べた。これらの結果を基に $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ の強磁性発現メカニズムを考察した。

本章では、本研究の目的を理解する上で必要な背景を述べた後、研究の目的及び本論文の構成を示す。

1.2 本研究の背景

1.2.1 スピントロニクス

今日の IT 産業を支える電子デバイスにおいて半導体と磁性体の果たす役割は非常に大きい。半導体デバイスは半導体中の電子の電荷を使って情報の伝達や演算処理を行う。他方、HDD などに代表される磁性体を用いた電子デバイスでは磁性体中のスピンをを用いて情報処理を行っている。これら電子の二つの自由度、すなわち電荷とスピンをそれぞれ利用したこれらの材料の研究はこれまで必ずしも一体となって進められてきたわけではなく、むしろ半導体分野、磁性体分野として独立に進められ発展してきた。

磁性体分野では、様々な材料を探索することによりデバイスの高性能化を目指した研究がなされてきた。1980 年代後半に Fert や Grünberg らによって Fe/Cr 多層膜が磁場によって電気抵抗が大きく変化する巨大磁気抵抗効果 (giant magnetoresistance effect : GMR) [1, 2] が発見され、さらに 1995 年には Miyazaki らによって GMR よりもさらに大きな磁気抵抗比を示す室温でのトンネル磁気抵抗効果 (tunnel magnetoresistance effect : TMR) [3] が報告された。これらのことが引き金となって従来型の磁性体そのものの応用ではなく、磁性研究に伝導の寄与を組み込んだ研究が注目されるようになった。一方半導体分野では、今日まで DRAM に代表されるように Si の微細化と集積化によりメモリの大容量化を実現してきた。しかし、従来技術の延長ではその微細化集積化も数年の内に限界を迎えることが指摘されており、この限界を打

破すべく磁性半導体の研究に見られるようにスピンの重要性が認識され、新デバイスの研究が注目されている。

このような経緯から半導体分野と磁性体分野の垣根を越えた新デバイスの研究・開発が盛んに行われるようになり、この分野は“スピントロニクス”と呼ばれ活発に研究がなされている。スピントロニクスとは従来のデバイスでは別々に利用されている電子の電荷とスピンの双方を利用した新しい電子デバイスを創製しようという試みであり、近年の高度に進んだ材料成長技術とナノスケールサイズの微細構造作製技術の進歩はこの分野の可能性をより一層高めている。スピントロニクスは大きく金属ベースと半導体ベースの領域に分けられ、それぞれ“金属系スピントロニクス”と“半導体スピントロニクス”と呼ばれることがある。前者は磁気抵抗効果を利用したMRAM(magnetoresistive random access memory)とHDD(hard disk drive)用の再生磁気ヘッドに関するものが主である。2007年にこの分野の発展のトリガーとなったGMR発見に対し前述のFertやGrünbergらがノーベル賞を受賞したことからわかるように、この分野の成果は非常に注目を集めており、また着々とその成果が実用化されている。一方、後者は磁性半導体の種々の性質を利用し半導体材料へのスピン注入を目指す分野である。こちらの分野は金属系スピントロニクスのさらに先を見据えた研究といえ、実用化に至るまでさまざまな課題が残されており今後も継続的な研究が必要な分野である。本研究はこの半導体スピントロニクスのベース材料の開発として位置づけられる。

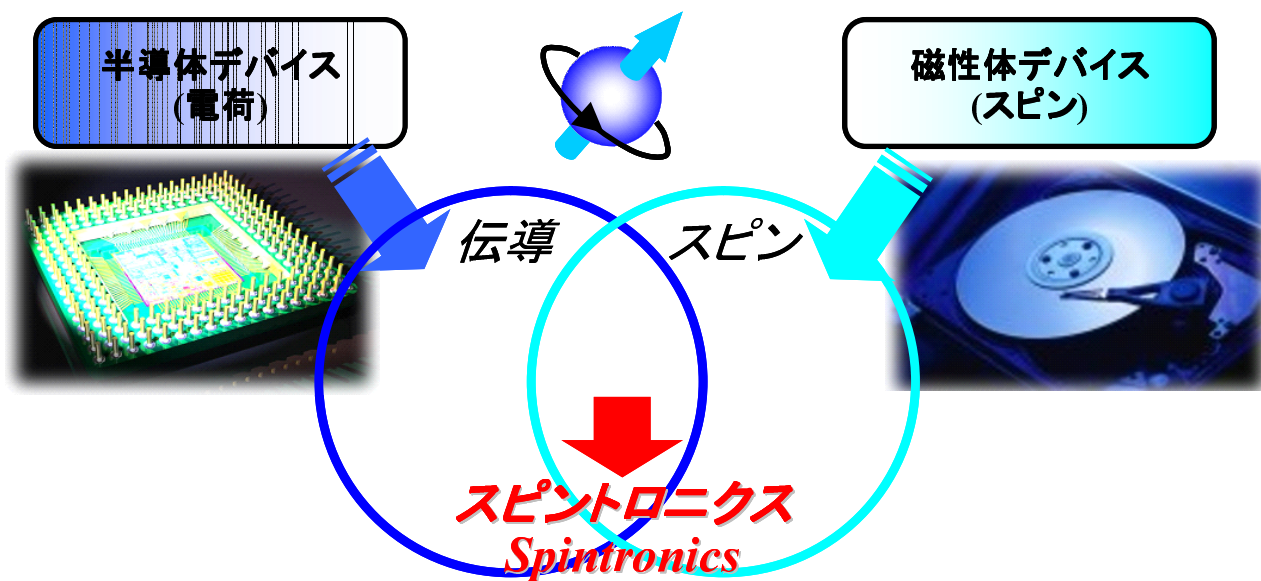


Fig. 1.1: スピントロニクスの概念図

1.2.2 強磁性半導体の探索

半導体スピントロニクスを実現するためにはスピン秩序がマクロに現れる材料、即ち強磁性を示す材料が必要である。その要件を満たす材料は金属や絶縁体でも数多く存在し、また利用されているが、磁性またはスピン機能を持つ半導体が作製できれば既存の半導体エレクトロニクスとの整合性から大きなメリットが期待できる。そのため半導体でありながら強磁性を示す材料の探索が、理論・実験の両面から盛んに行われている。

その候補の一つとして、母体となる半導体結晶の一部を磁性元素に置き換えた物質群である希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor: DMS) が注目されている。DMSは、磁性元

素の局在スピンとキャリアスピンとの相互作用 ($sp-d$ 交換相互作用) により巨大 Zeemann 分裂や巨大ファラデー効果などの特異な物性を示す物質として以前からよく知られている物質群であったが、大野らによる III-V 族 DMS(Ga,Mn)As の強磁性転移の報告 [4, 5] 以来、スピントロニクスを実現する材料として注目されるようになった。

この分野で最も盛んに扱われているのが Mn 添加の III-V 族系の物質群 [6] であるが、それらの強磁性転移温度 T_C は室温よりもはるかに低く [7, 8] , 実用性を考慮すると材料としての要件を満たしているとはいえず、基礎研究の域を出ない。そのため、より高い T_C をもつ強磁性 DMS の探索が実験及び理論の両面から活発に行われている。

1.2.3 (Zn,Cr)Te

強磁性半導体の物質探索においては現在まで様々なホスト半導体と磁性元素の組み合わせが研究されている。中でも II-VI 族半導体である ZnTe に Cr を添加した DMS (Zn,Cr)Te は、理論的にも高温での強磁性転移が予測されており [9, 10] , 我々のグループを含めたいくつかのグループが強磁性転移を報告している [11–13] 。特に齋藤らによって Cr 濃度 20% の $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.20$) が室温付近の T_C を持つと報告され [12] , スピントロニクス実現材料として注目されるようになった。

しかしながら、前述の齋藤らの強磁性転移報告では、Cr 濃度は $x=0.035, 0.20$ のみの報告で、Cr 濃度を变化させた際の構造の変化や磁気特性の詳細などについては報告されていなかった。そこで我々のグループではこれまでに、分子線エピタキシー (MBE) 法を用い Cr 組成を系統的に変化させた $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の薄膜を作製し磁気特性を測定することで、この物質の詳細な構造特性及び磁気特性を明らかにした。超伝導磁束量子干渉計 (SQUID) による磁化測定では、磁化曲線にヒステリシスが見られ、強磁性的振舞いが確認された。また、Cr 組成の増加に伴って飽和磁化や保磁力は増加した。さらに Arrott Plot により見積もられる T_C は Cr 組成にほぼ比例して増加し、Cr 組成 17% で最高の $T_C = 275K$ が得られた [13–16] 。この結果は前述の齋藤らによる報告と矛盾しないものであった。

これまでの齋藤らと我々の研究結果により (Zn,Cr)Te における強磁性発現が確認され、またその強磁性が DMS としての性質であって析出物等によるものではないことが明らかになった。しかしながら、(Zn,Cr)Te の強磁性の発現メカニズムについては未解明な部分が多く存在する。(Zn,Cr)Te は非常に高抵抗でキャリアがほとんど存在しないことから、Mn 添加の III-V 族 DMS 系で考えられているキャリア (ホール) 誘起による強磁性発現とは異なる起源を持つと考えられている。(Zn,Cr)Te のような絶縁性の強磁性半導体に対しては超交換相互作用による機構 [9] と二重交換相互作用による機構 [10] が提唱されている。超交換相互作用は絶縁状態でも作用するため観測された伝導特性とは矛盾しないが、その相互作用は非常に弱く 300K に達する T_C を説明することは困難である。一方、二重交換相互作用を基にした機構は、Cr イオンにより導入された $Cr3d$ 準位がバンドギャップ中に形成され、それが部分的に占有されることにより強磁性状態が安定化するという機構である。この場合、深い準位の波動関数の局在性を反映してほぼ最近接 Cr 間のみ相互作用がはたらく。この機構を基にした計算された T_C は実験で得られた T_C と良く一致しており [17] , この機構を基に (Zn,Cr)Te の強磁性発現を考察することが妥当であると考えられている。

1.3 研究目的

以上のような背景からスピントロニクス実現材料候補として有望視されている $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ の強磁性発現メカニズムの解明が必要とされている。そこで本研究では、成長条件の変化による強磁性特性の変化を観測し、その変化の原因を多角的に検証することで、この物質の強磁性発現メカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

Fig.1.2 に本研究の概略図を示す。本研究では、まず $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ への荷電不純物ドーピング及び成長時の分子線供給量比を変化させ強磁性特性の変化を測定した。ここで得られた強磁性の変化に対し、次に二つの観点からその変化の原因の解明を目指した。まず、試料の断面を HRTEM を用いて観察し EDS 法を用いて試料中の Cr の分布を調べることにより、Cr 分布と強磁性特性との相関関係を考察した。また、磁気光学効果として磁気円二色性 (MCD) を測定し、そのスペクトル及び磁場依存性からドーピングや成長条件による Cr の d 準位中の電子密度の変化を調べた。以上の結果から、 $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ の強磁性発現機構を考察した。

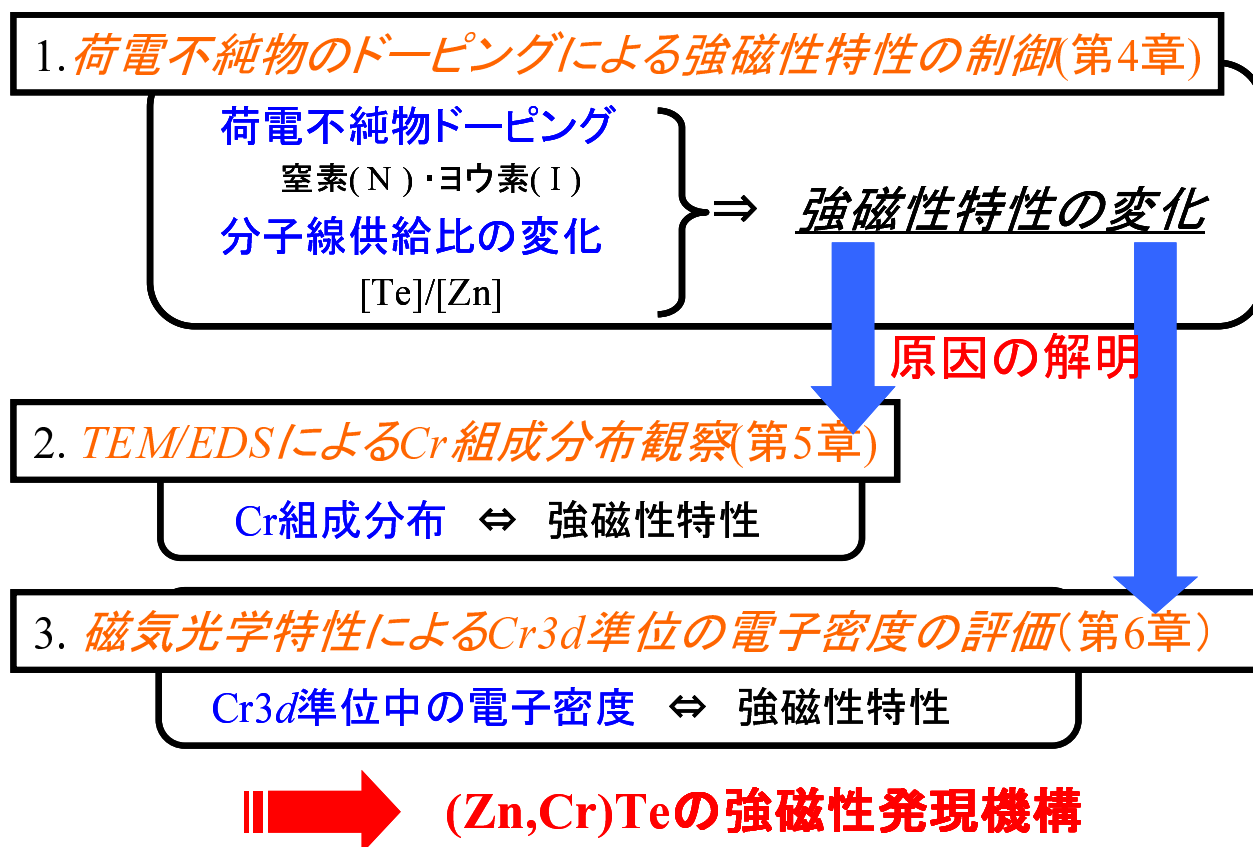


Fig. 1.2: 本研究の概略図

1.4 本論文の構成

本論文はこの第1章から第7章までの全7章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

- 第1章 序論
本章、本研究の背景と目的、本論文の概要と構成についてまとめる。

第 1 章 序論

- 第 2 章 (Zn,Cr)Te の基礎物性
この章では，母体となる II-VI 族化合物半導体の物性，本研究の研究対象である (Zn,Cr)Te の母体半導体である ZnTe の物性について述べ，最後に本研究の前提となる (Zn,Cr)Te の基礎物性及び理論的背景について述べる．
- 第 3 章 試料作製方法と構想・組成評価
この章では，本研究で共通に行った実験手法について述べる．MBE 法による試料の作製方法および試料の基礎物性として X 線回折による構造評価および試料内の不純物濃度の測定方法について述べる．
- 第 4 章 実験結果 荷電不純物ドーピングによる強磁性特性の制御
本研究では，ZnCrTe の強磁性特性の成長条件による変化について述べる．Cr のみをドーピングしたアンドープ試料ではその成長時の Zn と Te の分子線供給量比を変化させた場合の強磁性の変化について述べる．その後，ドナー性不純物としてヨウ素を，またアクセプタ性不純物として窒素をドーピングした試料についてその試料特性と不純物濃度に対する強磁性特性の変化について述べる．
- 第 5 章 実験結果 II TEM/EDS による Cr 組成分布観察
この章では，第 4 章で明らかとなった強磁性特性の変化，特に強磁性増強についてその原因を探るため試料の断面構造と内部の Cr 分布観察を行い，その Cr 分布と強磁性特性の相関関係について考察を行う．考察として，Cr 不均一分布と強磁性増強の関係について，不均一分布の起源及び不均一化の起源についてそれぞれ述べる．
- 第 6 章 実験結果 III 磁気光学特性による Cr3d 準位の電子密度の評価
この章では，第 4 章で述べられた強磁性特性の変化，特に強磁性抑制の原因を磁気光学効果として磁気円二色性による評価を行うことで調べた．
- 第 7 章 結論
第 4 章での成長条件による強磁性特性の変化を第 5 章で示した Cr 分布及び第 6 章で示した磁気光学特性の結果から考察し，(Zn,Cr)Te の強磁性発現起源について統一的な見解を示す．さらに，この結果から考えられる (Zn,Cr)Te の今後の可能性について述べる

第2章 基礎物性

2.1 II-VI族化合物半導体

2.2 ZnTe

2.3 希薄磁性半導体

歴史

希薄磁性半導体中の d 電子の準位

希薄磁性半導体の磁性

強磁性半導体の現状

2.4 (Zn,Cr)Teの基礎物性

これまでの (Zn,Cr)Te に関する実験的報告

(Zn,Cr)Te の強磁性発現機構

本章では、本研究の研究対象である (Zn,Cr)Te の母体半導体 ZnTe の基本的な物性について説明する。まず、ZnTe の属する II-VI 族化合物半導体の一般的な性質を述べ、その後 ZnTe の性質について述べる。最後に、本研究までに報告された (Zn,Cr)Te の強磁性特性についてまとめる。

2.1 II-VI 族化合物半導体

本節では、本研究の母体半導体 ZnTe を含む II-VI 族化合物半導体の基礎的な物性を述べる。特に II-VI 族化合物半導体に共通な自己補償効果については第 4 章で重要な意味を持つ。

II-VI 族化合物半導体は Zn, Cd, 及び Hg などの II 族元素と O, S, Se, Te の VI 族元素からなる半導体群を指す。

II-VI 族化合物半導体は、全て Γ 点に伝導帯の底と価電子帯の頂上を持つ直接遷移型のバンド構造をもつ。また、バンドギャップは、Fig.2.1 に示すように、HgTe の -0.30eV から ZnS の 3.8eV まで広範囲であるため、赤外領域—可視光—紫外線領域の広い範囲をカバーしている。また、混晶を作製することによりバンドギャップを連続的に制御することが可能である。これらのことから、II-VI 族化合物半導体は光半導体デバイスへの応用が期待されている材料群である。

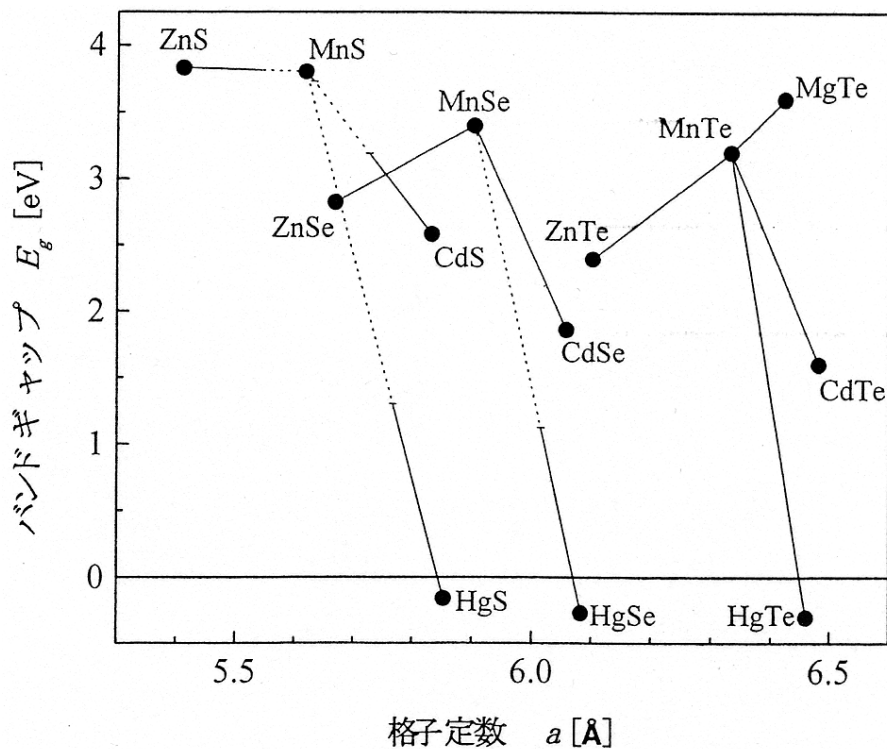


Fig. 2.1: II-VI 族化合物半導体のバンドギャップと格子定数の関係

II-VI 族化合物半導体はウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型のどちらかの構造をとり、ZnS のように双方の結晶エネルギーの差が小さい物質では積層欠陥を含んで両方の構造が存在するものもある。ZnO, CdS, CdSe はウルツ鉱型構造が支配的なのに対して、ZnSe, ZnTe, CdTe, HgTe, HgSe, HgS は閃亜鉛鉱型が支配的である。

II-VI 族化合物半導体の II 族元素と VI 族元素は、1 つの原子あたり平均して 4 つの価電子を持ち、四面体配位をとることによって安定している。その四面体配位の組み方によってウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型の 2 種類の構造に分かれる。以下にこの 2 つの構造の特徴について示す。

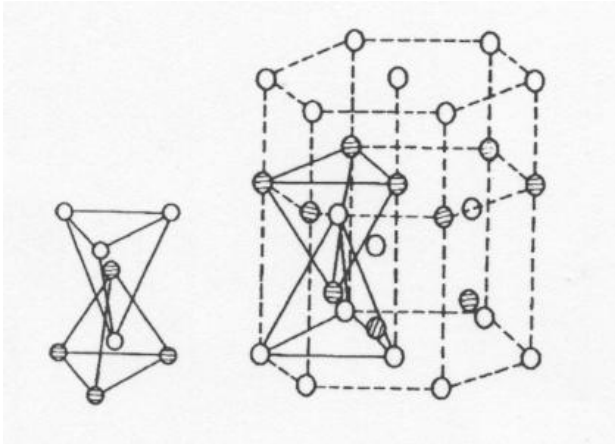


Fig. 2.2: ウルツ鉱型構造 (右図) とその四面体配位 (左図)

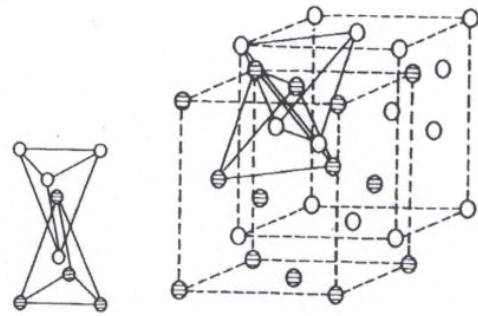


Fig. 2.3: 閃亜鉛鉱型構造 (右図) とその四面体配位 (左図)

- ウルツ鉱型 (wurtzite; WZ) 構造 (Fig.2.2)
ウルツ鉱型構造は六方晶系の構造であり, Fig.2.2の左図のような配位を基本にしている. 結晶は, 六方最密充填構造を c 軸方向に $\frac{3}{8}c$ ずらして重ねた構造をしており, II 族元素の最近接距離に VI 族元素が存在する (Fig.2.2(右)). 最近接原子間距離は $\frac{3}{8}c$ もしくは $\sqrt{\frac{3}{8}}a$ である.
- 閃亜鉛鉱型 (zinc blende; ZB) 構造 (Fig.2.3)
閃亜鉛鉱型構造は立方晶の構造であり, Fig.2.3の左図のような配位を基本にしている. 結晶は面心立方構造を $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ ずらして重ね合わせた構造をしており, II 族元素の最近接距離に VI 族元素が存在する (Fig.2.3(右)). 最近接原子間距離は $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ である.

一般に, II-VI 族化合物半導体の原子間結合は共有結合だけでなくイオン結合の影響も強く受けており, 共有結合性の比較的強い CdTe を除いて伝導型の制御が困難である. そのほとんどにおいて, 高キャリア濃度かつ低抵抗な n 型化の実現は比較的容易であるが, 高キャリア濃度かつ低抵抗な p 型化の実現は困難である. このような性質を単極性 (unipolarity または monopolarity) と呼ぶ. 表 2.1 に, Zn, Cd 系の各 II-VI 族化合物半導体における伝導型とその最大キャリア濃度を示す.

このように伝導型の制御が困難である理由として, 格子欠陥などが原因となる自己補償効果と残留不純物による効果の 2 つが考えられている.

自己補償効果 (self-compensation)

自己補償効果は格子欠陥とキャリアとの相互作用に基づくものであると考えられ, 全ての結晶中において起こる. イオン結合の強い材料では, 結晶中に電気的に活性な不純物が入ると, 結晶内部の電気的中性を保つように, 不純物と反対の電荷にイオン化された格子欠陥が生じる. この過程で生じた電子と正孔は再結合して E_r なるエネルギーを放出する. このとき, E_r に比べて格子欠陥の生成エネルギー E_f が大きければ, 不純物の添加によって格子欠陥の生成される割合が少なく, 結晶の電気的特性の制御は容易である. 逆に E_f が E_r より小さい場合には, 不純物の添加が格子欠陥を導くことになり, 結晶の電気的特性の制御は困難になる. 一般に E_r はバンドギャップ E_g と相関があり, また E_f は格子位置の原子を他種原子の格子位置や格子間

第 2 章 基礎物性

Table. 2.1: Zn, Cd 系の各種化合物半導体における最大キャリア濃度とドーパント

化合物	伝導型	ドーパント	基板	最大キャリア濃度 (cm^{-3})
ZnS	n	Cl	GaP	3.8×10^{17} [18]
	p	Li	GaAs	8.0×10^{15} [19]
ZnSe	n	Cl	GaAs	3.0×10^{20} [20]
	p	N	GaAs	1.0×10^{18} [21]
ZnTe	n	Al	<i>p</i> -ZnTe	4.0×10^{18} [22]
	p	N	CdZnTe	$\sim 10^{20}$ [23]
CdS	n	In		8.0×10^{16} [24]
	p	作製困難		—
CdSe	n			3.0×10^{18} [25]
	p	N	GaAs	1.0×10^{17} [26]
CdTe	n	I	GaAs	5.8×10^{18} [27]
	p	N	CdZnTe	1.0×10^{18} [23]

に置くためのエネルギーであるから、結晶の凝集エネルギーと関係する。このことから、バンドギャップの広いものほど、またイオン結合性強いものほど自己補償効果が強くなる。Fig.2.4 に各種化合物半導体のバンドギャップ E_g と空格子点生成エンタルピー ΔH_v の関係を示す。バンドギャップの広いものほど、またイオン結合性の強いものほど $E_g/\Delta H_v$ が大きく、自己補償効果の影響を受けやすいことがよく分かる。

一方、空格子生成のメカニズムは主に、化合物構成元素の蒸気圧に関係しているとも考えられている。II-VI 族化合物半導体において *n* 型、*p* 型の一方しか得られないのは、化合物の化学量論的組成からの偏差が影響していると考えている。Fig.2.5 に II-VI 族化合物半導体の蒸気圧特性を示す。例えば、ZnSe では VI 族元素の Se の蒸気圧 P_{Se} が II 族元素の Zn の蒸気圧 P_{Zn} より高く、伝導型は *n* 型を示す。同様のことが、ZnS, CdS について当てはまる。一方、ZnTe では P_{Zn} の方が P_{Te} より高く *p* 型を示している。つまり、II 族元素の蒸気圧より VI 族元素の蒸気圧が高いときは VI 族元素の空格子点 (vacancy) が生じ、結果的に *n* 型伝導を示す。逆に II 族元素の蒸気圧が VI 族元素のものよりも高い時は II 族元素の空格子点を生じ、結果的に *p* 型伝導を示すと考えられる。

残留不純物効果

自己補償効果説では II-VI 族化合物半導体において伝導型の制御が出来ないのは、主に空格子点などの真性欠陥が関係していると考えている。一方、Neumark は結晶中の残留不純物が伝導型の制御を困難にしていると考えている [30, 31]。ここで残留不純物の例として、両性のドーパントとしてはたらく可能性のある I 族元素に注目してみる。I 族元素が II 族元素位置に入りアクセプタとしてはたらくものと、格子間に割り込みドナーとしてはたらくものを考える。それぞれに対して別々に化学熱平衡式を求め、それらの平衡定数から伝導型や有効キャリア濃度を求めている。ZnSe に対して Li や Na は格子間に割り込み、ドナーとしてはたらくものの方が多いと考えられ、これらの物質を過剰にドーピングしてもドナーになるものとアクセプタになるもので互いに補償し、有効キャリア (ホール) の増加、*p* 型 ZnSe の形成には至らない。ホール濃度は高々 $10^{12} \sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$ にしかならない。逆に Li や Na の量が残留不純物程度まで減ったとしても、ドナーとしてはたらくものが残っているため、*n* 型高抵抗の ZnSe しか得られない。こ

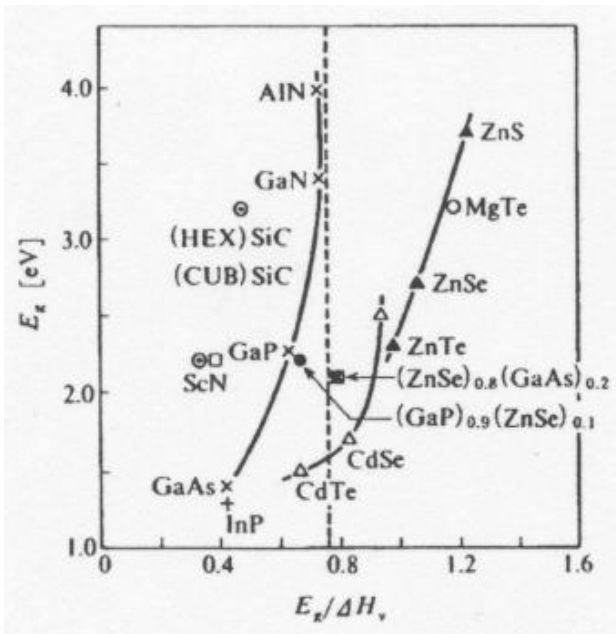


Fig. 2.4: 各種半導体のバンドギャップと空格子生成エンタルピー [29] .

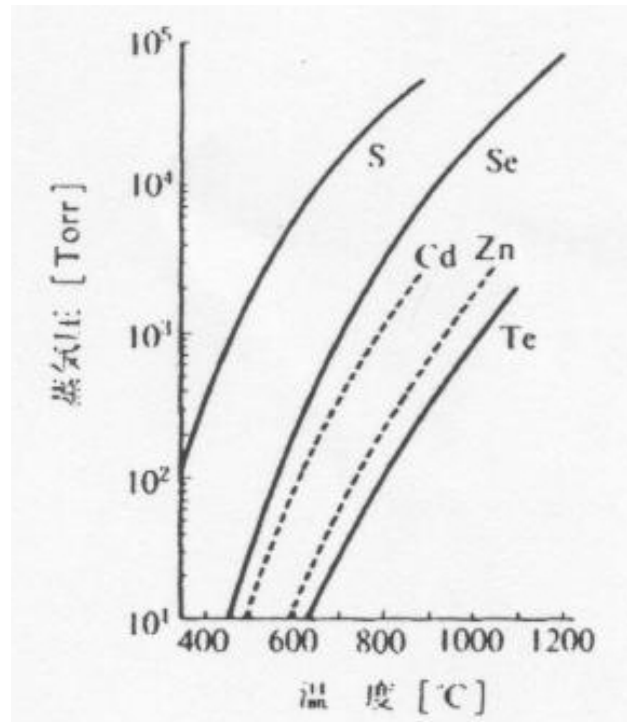


Fig. 2.5: II-VI 族化合物半導体の構成元素の蒸気圧特性 [29] .

これらのことから Li や Na などの残留不純物が ZnSe などの補償効果の主の原因になっていると結論づけている .

2.2 ZnTe

ZnTe は、4.2K で 2.391eV のバンドギャップを持つ閃亜鉛鉱型構造の直接遷移型ワイドバンドギャップ半導体である。そのため、緑色レーザの発光材料としての研究を中心に行われている。また、格子定数は 6.1037Å であり、それが基板材料として要望される大きさだったことや、レーザの開発にともなう結晶成長においてホモエピタキシャル成長での欠陥の少ない試料の作製が望まれることなどから、バルクの結晶成長も多く研究されている物質である。

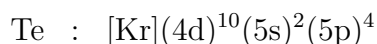
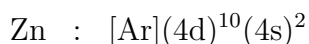
ZnTe と他の II-VI 族化合物半導体の物性定数の比較を表 2.2 に示す。本項では、ZnTe の電子状態、伝導型の制御、及び光学的性質について述べる。

Table. 2.2: ZnTe 及び II-VI 族化合物半導体の物性定数

化合物	結晶型 結晶構造	格子定数 [Å]		E _g [eV]		電子親和力 [eV]
		a ₀	c ₀	4.2K	300K	
ZnTe	ZB	6.1037	–	2.39	2.26	3.53
ZnO	WZ	3.2407	5.1955	3.44	3.2	–
ZnS:α	WZ	3.820	6.260	3.91	3.8	3.90
ZnS:β	ZB	5.4093	–	3.83	3.54	–
ZnSe	ZB	5.6687	–	2.818	2.67	4.09
CdS:α	WZ	4.1368	6.7163	2.538	2.41	4.79
CdSe	WZ	4.2985	7.0150	1.841	1.74	4.95
CdTe	ZB	6.481	–	1.60	1.44	4.28
HgS:β	ZB	5.851	–	–	2.5	–
HgSe	ZB	6.084	–	-0.24	-0.15	–
HgTe	ZB	6.460	–	-0.303	-0.14	–

電子状態

ZnTe の構成元素である ZnTe の電子配置はそれぞれ



である。ZnTe は 1 つの原子あたり平均して 4 つの価電子を持ち、四面体配位をとることによって安定している。そのため、メタン (CH₄) やアンモニア (NH₃) などにみられるような sp³ 混成軌道を形成する。このとき、電子状態は (4s)¹(5p)³ のようになるのだが、Zn よりも Te の方が電気陰性度が大きい (Zn:1.6, Te:2.1) ため、これらの sp³ 電子は Te の 5p 軌道に入り、反対側には Zn の 5s 電子が残ることになる。半導体の伝導電子は価電子帯の電子が伝導帯へ励起することによって生じるが、ZnTe の場合には、Te 原子側にひきつけられている電子がエネルギーを受け取り Zn 原子側に移動することによって伝導電子となる。このことから、価電子帯は Te の 5p 軌道から、伝導帯は Zn の 4s 軌道からなっていることがわかる。II-VI 族化合物半導体では、II 族元素よりも VI 族元素の方が電気陰性度が大きく、同様の考察が成り立つ。このため、II-VI 族化合物半導体の価電子帯は p 軌道的な、伝導帯は s 軌道的な対称性を持ち、しばしば伝導帯電子を s 電子、価電子帯電子を p 電子と呼ぶ。

Fig.2.6 に ZnTe のエネルギーバンド構造を示す．単純なモデルでは， p 軌道は 3 重に縮退していることを反映して価電子帯上端は 3 重に縮退している．しかし，実際には，スピン軌道相互作用のため，この縮退が解ける．スピン軌道相互作用を考慮すると，全角運動量 j に対する固有関数 $|j, j_z\rangle$ は， $|j, j_z\rangle = |\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ の 6 つの状態になる． Γ 点では，この 6 個の状態が，エネルギー固有関数となり，スピン軌道相互作用のために j の大きさによって 2 つに分裂する． $j = \frac{3}{2}$ を持つ 4 重縮退した高いエネルギーを持つバンドと $j = \frac{1}{2}$ を持つ 2 重縮退したエネルギーの低いバンドに分かれる．磁場を印加するとさらにそれぞれ 4 重と 2 重の縮退も Zeeman エネルギー $g\mu_B s \cdot H$ のため解ける．高エネルギー側の 4 重縮退したバンドは， $k \neq 0$ では，スピンのみの縮退を残して分裂する．上から順に重いホールバンド (heavy hole band)，軽いホールバンド (light hole band)，スプリットオフバンドと呼ばれている．スピン軌道相互作用は，重元素ほど大きくなる．スピンに関する縮退は Si や Ge では解けないが，反転対称性を持たない閃亜鉛鉱型構造をとる結晶では縮退が解ける．

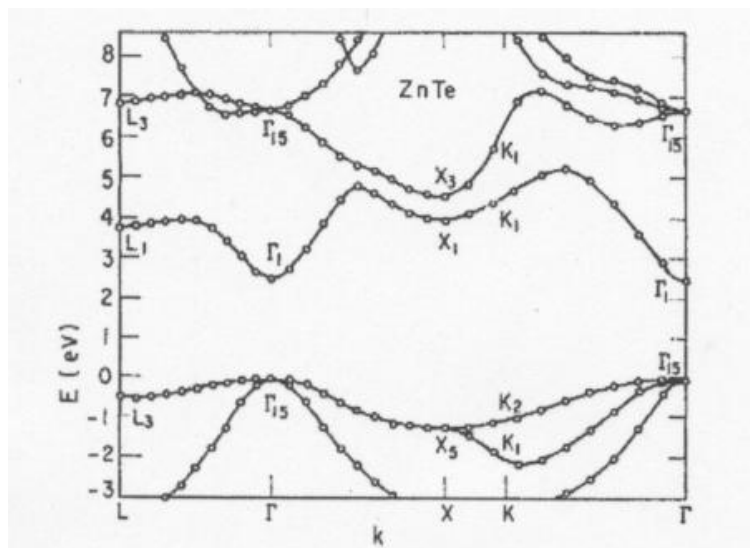


Fig. 2.6: ZnTe のバンド構造 [32] .

伝導性の制御

ZnTe は，ワイドバンドギャップの II-VI 族化合物半導体で唯一ノンドーブで p 型の電気伝導を示す特異な物質である．ZnTe への p 型ドーピング試料は容易に得ることができ，特に窒素プラズマ源を用いたドーピングによってキャリア濃度 10^{20}cm^{-3} 程度の試料が得られている．一方， n 型ドーピングについては，高キャリア濃度の試料を得ることは非常に困難とされているが，近年の成長技術の進歩により様々なドーパントの n 型 ZnTe が報告されるようになっている．以下，ZnTe への n 型ドーピングについて説明を行う．

ZnTe の n 型ドーパントには Al, Ga, Cl や I が用いられている [33–37]．特に，Al についての報告が多く，Chang は MBE 法を用いて ZnTe 基板上に成長させた ZnTe:Al でキャリア濃度 $4 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の試料が得られたと報告している [38]．Al と比較すると他のドーパントについての報告は少ないが，Kuhn らは GaAs 上に I をドーブした ZnTe:I でキャリア濃度 $9.2 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ となったことを示しており，I も n ドーパントとして期待できるとしている [36]．表 2.3 にこれまでに報告された n ドーピングした ZnTe のキャリア濃度と抵抗率を示す．

第 2 章 基礎物性

Table. 2.3: n ドーピングした ZnTe の抵抗率，キャリア濃度と移動度

ドーパント	成長法	基板	抵抗率 [Ωcm]	キャリア濃度 [cm^{-3}]	移動度 [cm^2/Vs]	文献
Cl	MBE	GaAs	–	3×10^{16}	–	[37]
Al	MOVPE	ZnTe	0.1	4×10^{17}	150	[35]
			0.3	1×10^{17}	200	
	MBE	ZnTe	0.0017	4×10^{18}	150	[38]
I	MOVPE	GaAs	3.99×10^6	9.2×10^{10}	17	[36]

光学的性質

前述のように ZnTe はバンドギャップが 2.38eV と可視光領域にある直接遷移型半導体であるため，緑色の光学素子材料として非常によく研究されている物質である．本項では ZnTe の光学特性として Photoluminescence (PL) について説明する．PL 測定は結晶の不純物準位などが得られ，その物質の詳細なバンド構造を知る上で重要な測定である．Fig.2.7 に ZnTe の PL スペクトルを示す．スペクトルはバンド端遷移が支配的であり，深い準位による発光などはほとんど見られない．まず， 520.59nm と 520.34nm にそれぞれポラリトンの upper branch (E_X^U) と lower branch (E_X^L) に関連した自由励起子発光が見られる．また， 521.94nm に中性アクセプタ束縛励起子 (A^0, X) が現れる．

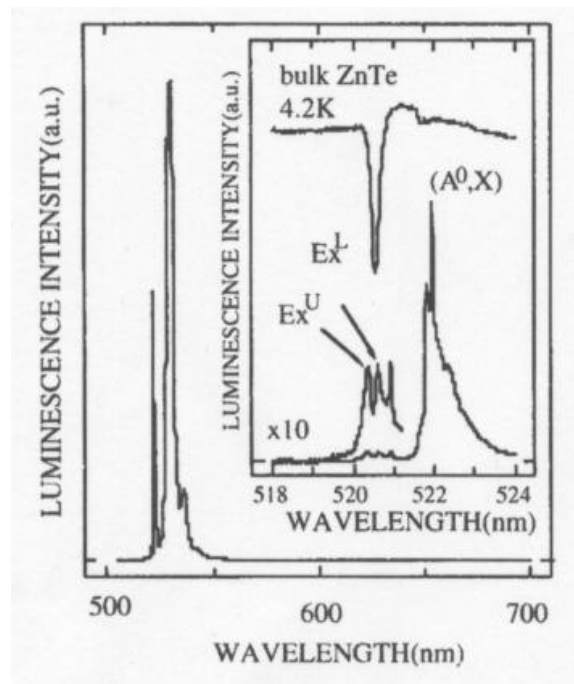


Fig. 2.7: バルク ZnTe の PL スペクトル．挿入図は励起子領域の詳細で下図が PL スペクトル，上図が反射スペクトル．測定温度は 4.2K [39] ．

2.3 希薄磁性半導体

磁性原子が母体半導体のカチオンサイトをランダムに置換した半導体を希薄磁性半導体 (diluted magnetic semiconductor:DMS) と呼ぶ。通常の半導体では、一般に電子のスピン状態は縮退しているが、そこに磁性を有する遷移金属原子を添加すると母体半導体の sp^3 軌道と d 電子の状態が混成を起こす。このため希薄磁性半導体はバンドの電子状態に大きなスピン分離をもたらすことが期待され古くから研究が行われた。

本節では、一般的な希薄磁性半導体の物性及びその磁性の起源を考えるのに必要な事項についてについて説明する。

2.3.1 歴史

希薄磁性半導体の研究は、1960年代から70年代にかけて研究が開始され、NaCl構造を有するPbMnTe系に代表されるIV-VI族系、次いでCdMnTeに代表されるII-VI族系に関する研究が行われた。IV-VI族系では、1970年代には強磁性の発現も確認されているが、遷移金属不純物の添加が一般には難しかったこともあり大きな発展にはつながらなかった。一方、II-VI族系では、Mnなどの遷移金属がII族サイトを2価の原子として置換するため、容易に高濃度の磁性不純物を添加することが可能であり、バルクでも不純物濃度70%までの作製が可能である。さらに本来Mn100%のMnTeはNiAs構造を有するが、MBE法を用いて閃亜鉛鉱型構造の基板上に成長することにより閃亜鉛鉱型構造を有するMnTeの成長も可能である。II-VI族DMSでは、磁性イオン間には反強磁性的相互作用がはたらき、通常は強磁性は観測されない。しかし、通常の磁性体と異なりII-VI族半導体はバンドギャップを有するため、近赤外光に対する透過率が高く、この利点を生かして小型で強力な永久磁石を内蔵させた $0.98\mu\text{m}$ 帯用の光アイソレーターが実用化されている。IV-VI族に関する研究は、1986年にポーランドのグループがPbSnMnTe系でホール濃度を制御することにより強磁性が発現することが報告され、キャリア誘起の強磁性が注目されるようになった[40]。

一方、III-V族半導体への遷移金属元素の固溶限界はきわめて低く磁性イオン間に交換相互作用が期待できるほど高濃度な不純物添加は困難であると考えられていた。ところが、1989年になって、MunekataらはInAsへのMnドーピングを基板温度を十分下げたMBE法を用いることにより30%まで添加できることを示した[8]。その後1992年になってOhnoらは*p*型InMnAsにおいて強磁性が発現していることを報告[4]して、にわかに半導体スピントロニクスの可能性が注目されるようになった。その後、GaAsにMnを添加したGaMnAsにおいてもより高いCurie温度が観測された[5]。Fig.2.8のCurie温度のMn濃度依存性を示す。Mn濃度が上昇すると2%程度の濃度から強磁性が発現し、Curie温度はMn濃度とともに上昇するがMn濃度が6-7%程度を超えると再び絶縁体となり磁性が失われる。この電荷補償の起源については、アンチサイトのAsや格子間に存在するMnによるキャリアの補償モデルなどが提案されている。また、300前後の比較的低温での熱処理によりCurie温度が大幅に上昇する現象が観測されている。これらのIII-V族

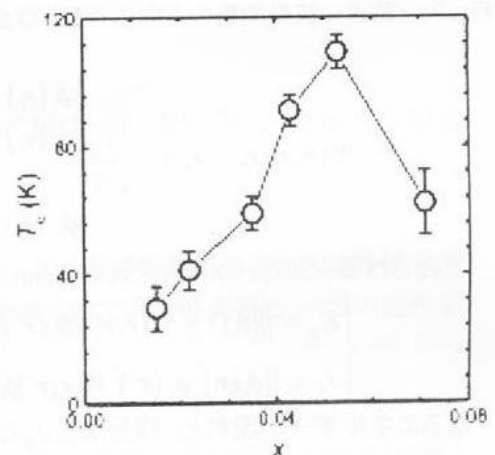


Fig. 2.8: GaMnAsにおけるCurie温度のMn依存性。

半導体で観測されたキャリア誘起による強磁性の発現の研究に触発され，II-VI 族希薄磁性半導体の p 型ドーピングにより強磁性が発現することが確認されている。

2.3.2 希薄磁性半導体中の d 電子の準位

本節では，磁性元素のもつ d 電子が非磁性半導体の中でどのような準位をとるかについて述べる．これは次節の希薄磁性半導体の磁性において重要な意味を持つ。

d 電子と f 電子は，それぞれ 10 重，14 重に縮退しているが，原子番号に従って電子数が増えるときどのように軌道に充填されるかは次の Hund 則に従う。

1. 不完全殻では合成スピン S が最大となるように電子が配置される
2. 1. を満たした上で L を最大とするように電子が配置される。

この規則の起源は，パウリの排他原理，電子間の Coulomb 相互作用，交換相互作用，スピン軌道相互作用にある．この電子間の Coulomb 相互作用や交換相互作用は，波動関数を一体近似の波動関数により反対称化した波動関数である Slater 行列式:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

で表される．この波動関数をもとの Schrödinger 方程式に代入すると，見かけ上

$$\begin{cases} K_{ij} = \iint |\phi_i(\mathbf{r})|^2 V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\phi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ J_{ij} = \iint \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{r}')^* V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (2.2)$$

なるエネルギーが現れる．積分 K_{ij}, J_{ij} はそれぞれ Coulomb エネルギー，交換エネルギーと呼ばれる．Coulomb エネルギー K_{ij} は ϕ_i と ϕ_j が局在して波動関数の重なりが大きいほどすなわち同じ空間部分の波動関数をもつほど大きくなることがわかる．このエネルギーは，電子相関エネルギーまたは Hubbard の U と呼ばれている．このため，電子はまず異なる空間部分の波動関数を占める．さらに，このときスピン軌道相互作用と交換エネルギーの効果によりスピンは同じ向きに入ることが優先される。

次に遷移金属が閃亜鉛鉱型結晶の格子位置を置換した場合を考える．Fig.2.9 に d 軌道の波動関数の方向依存性を示す．これらの軌道が閃亜鉛鉱型構造の格子サイトを置換すると最近接原子が，正四面体の頂点に存在することになる．この空間的な配置の違いにより，5 つの軌道は混成しやすい 3 つの $d\varepsilon$ 軌道と，ほとんど混成しない 2 つの $d\gamma$ 軌道の 2 種類に分かれる．3 つの $d\varepsilon$ 軌道は xy, yz, zx の対称性を持ち，2 つの $d\gamma$ 軌道は $3z^2 - r^2$ と $x^2 - y^2$ の対称性を持っている．Fig.2.9 からわかるように $d\varepsilon$ 軌道が，陰イオンの方向に伸びた軌道であるのに対して， $d\gamma$ 軌道は陰イオンのない方向に伸びている．結果として $d\varepsilon$ 軌道は陰イオンの p 軌道つまり価電子帯とよく混成し結合軌道 (t^b) と反結合軌道 (t^a) を形成する．一方， $d\gamma$ 軌道は混成が弱く，局在性の強い非結合軌道 (e) となる．模式図を Fig.2.10 に示す．形成された反結合軌道の一部はバンドギャップの中に形成される．一般に価電子帯を形成する p 軌道の真空準位から見たエネルギーは周期律表の早い周期の元素ほど低くなり，また， d 電子のエネルギーは d 電子数が増えるのにつれて低くなるため，バンドギャップに現れる d 準位は， d 電子が少なく周期の早い陰イオンの系ほどバンドギャップ中で価電子帯，伝導帯から離れる．これらの準位のどこまで電子が充填されるかは状態密度の形状と磁性元素の d 電子の数に依存する．以上のことは，強磁性 DMS の電子状態を理解する上で重要である。

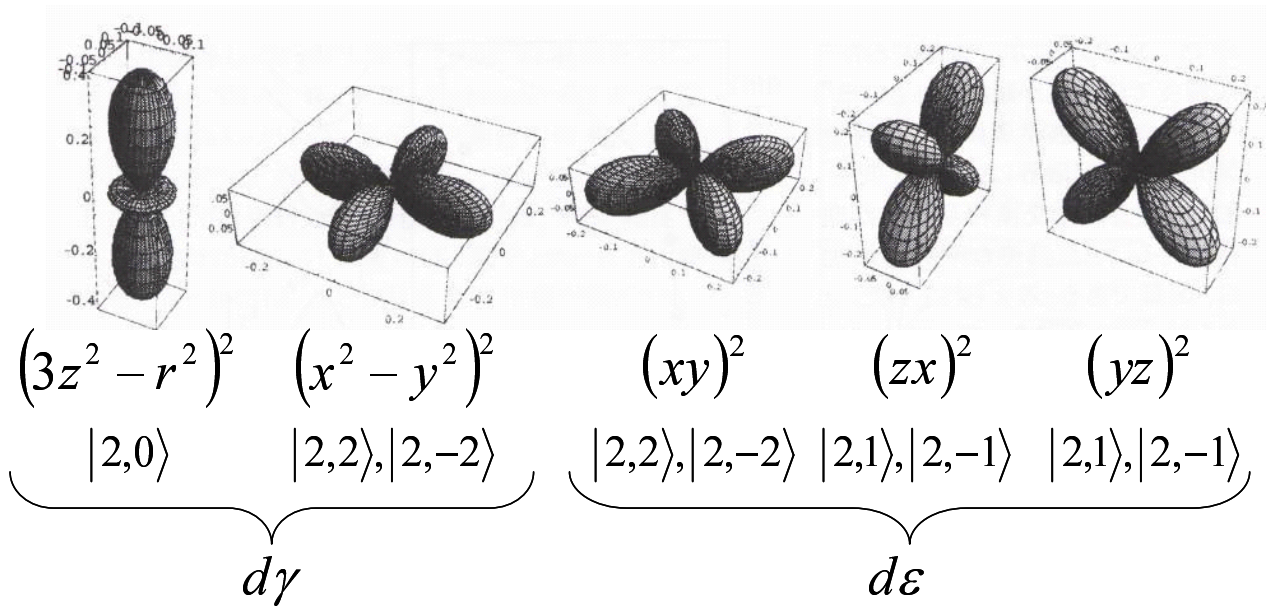


Fig. 2.9: d 軌道の方向依存性 .

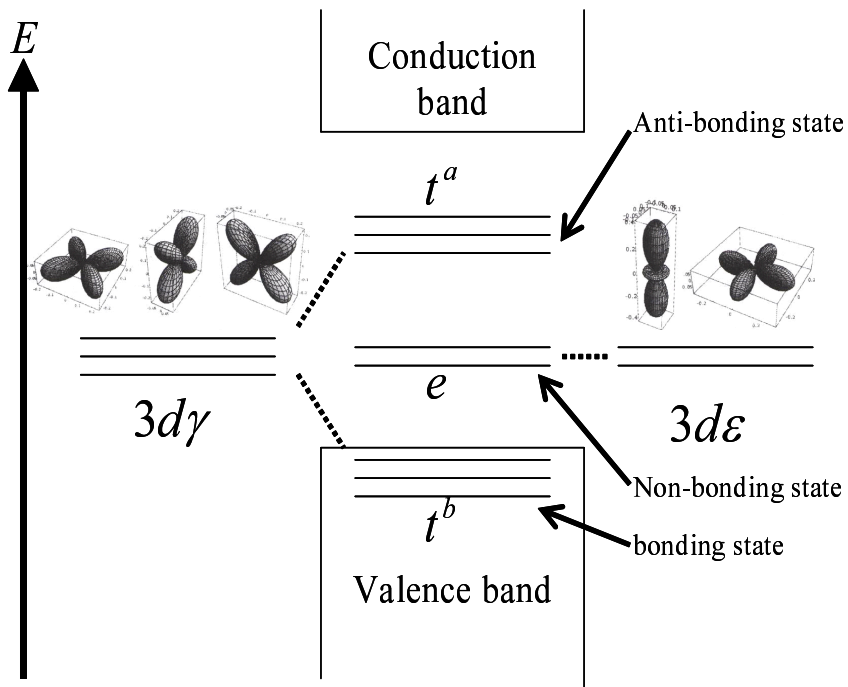


Fig. 2.10: 四面体配位での遷移金属原子の電子状態の模式図 . 遷移金属原子の d 軌道と価電子帯との反結合軌道に由来する t^a 状態と非結合状態の e 状態がバンドギャップ中に現れる .

2.3.3 希薄磁性半導体の磁性

前節で述べた電子状態は、II-VI 族，III-V 族の DMS において共通と考えられる．ところが，II-VI 族では通常 Mn 間には反強磁性的な相互作用がはたらくのに対して，III-V 族では Mn 間に強磁性的な相互作用がはたらいっているように見える．この違いは，Mn は II-VI 族中では II 族として II 族サイトを置換するため Mn の添加によってキャリアが導入されないが，III-V 族中では III 族サイトを II 族イオンとして置換するため Mn の添加としてホールが導入されるためである．この点が両者の磁性の大きな違いを与えていると考えられている．以下これらの物性の磁性に関連する磁氣的相互作用とその結果期待される磁性について述べる．

反強磁性的超交換相互作用

多くの II-VI 族 DMS の磁性は VI 族原子を介して磁性イオン間にはたらく反強磁性的相互作用

$$H' = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \xi_i \xi_j \quad (2.3)$$

により特徴づけられている，ここで ξ_i は格子サイト i に磁性イオンが存在する場合 1，それ以外で 0 である．分子場近似を用いて，まわりの磁性イオンのスピンを平均値 $\langle S \rangle$ で置き換えると，ひとつの磁性原子のハミルトニアンは

$$H = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + x \langle S \rangle \sum_i z_i J_i \mathbf{S} \quad (2.4)$$

と書ける．ここで x はイオン濃度， z_i, J_i はひとつの磁性原子の第 i 近接サイトの原子のサイトの数とその間の交換エネルギーである．第 2 項を分子場と考えて，磁化の平均値を表すと

$$\langle S \rangle = SB_s \left([g\mu_B H + x \langle S \rangle \sum_i z_i J_i] S / k_B T \right) \quad (2.5)$$

と書ける．ここで $B_s(x)$ は Brillouin 関数である．高温で $B_s(x) \approx \{(S+1)/3S\}$ なる近似を用いて， $\chi \rightarrow \infty$ となる Weiss 温度 Θ を求めると

$$\Theta = \frac{xS(S+1)}{3k_B} \sum_i z_i J_i \quad (2.6)$$

となり，高温での帯磁率は Curie-Weiss 則

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad C = \frac{xN(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (2.7)$$

により表せる．

一方，価電子帯と d 電子は， p - d 交換相互作用を持つため，バンドの電子は

$$H = g\mu_B H s_z - \sum_i J_i \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_i \xi_i \quad (2.8)$$

から，印加した磁場により局在スピンの整列する効果が p - d 交換相互作用を通してキャリアに及ぼされる．ここで S_i は d 電子の持つ局在スピン， s は伝導電子のスピンである．このとき，局在スピンのスピンを (2.5) で与えられる平均値で置き換えると，

$$H = g_{\text{eff}} \mu_B H s_z, \quad g_{\text{eff}} = g + \frac{xN_0 \langle S \rangle J}{\mu_B H} \quad (2.9)$$

と表すことができることから，磁場が局在スピンを偏極させた効果が p - d 交換相互作用を通じて伝導電子を偏極させるため，あたかも磁場が 100-1000 倍に増大したかのようになる．これが巨大 Zeeman 分裂などの起源である．

RKKY 相互作用

希薄磁性半導体における強磁性の発現は、初めポーランドのグループを中心として PbMnSnTe 系での研究が活発に行われた [40] . その結果、強磁性の発現が観測され、その磁性の起源は RKKY 相互作用であると考えられた .

伝導電子が磁性不純物の d 電子と混成を起こす場合、 d 電子の持つ局在スピン S_i と伝導電子のスピン s との間に

$$H_{sd} = - \sum_i J_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_i \quad (2.10)$$

という交換相互作用がはたらく . これは $sp-d$ 交換相互作用と呼ばれる . この相互作用のため、局在したスピンのまわりでは伝導電子はスピン偏極を起こし、磁化を生じる . この生じた磁化はまわりの自由電子により遮蔽される . これは、自由電子系の中におかれた不純物により余分な Coulomb ポテンシャルが導入された時に類似している . Coulomb ポテンシャルは、 $r \rightarrow 0$ で発散する深いポテンシャルである . 平面波で展開すると高波数まで収束せずに非常に高波数成分を含んでいる . このため、自由電子系は有限の Fermi 波数 k_F までの平面波で Coulomb ポテンシャルを遮蔽することはできず、 $2k_F$ よりも細かい構造が遮蔽されずに残る . このため不純物原子のまわりには Friedel 振動と呼ばれる電子濃度が振動しながら減衰する電荷分布が生じる . 同じように、局在スピンにより作られたポテンシャルは、磁化を完全に遮蔽しきれず up スピンの電子と down スピンの電子が、それぞれ振動しながら減衰しており、その結果、その差としての分極

$$m(r) = \frac{3}{2\pi} \frac{Ng\mu_B j k_F^3}{E_F} S_z \frac{(2k_F r) \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (2.11)$$

が生じる . スピン偏極は $1/2k_F$ の周期で振動しながら $1/r^3$ に比例して減衰する . ここで、 N はキャリア濃度である .

このような振動的なスピン偏極の中に別の局在スピン S_2 が存在すると、伝導電子のスピン s と局在スピン S_2 が相互作用するので、伝導電子のスピン s を媒介として局在スピン S_1 と S_2 の間に間接的な相互作用がはたらく . この相互作用を RKKY 相互作用と呼び、

$$H_{sd} = -J_{sd} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.12)$$

$$J_{sd} = -\frac{3N}{\pi} \frac{J^2 k_f^3}{E_F} \frac{(2k_F r) \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (2.13)$$

と書くことができる . この相互作用の特徴は、相互作用の符号が距離により振動的に変化することである . また、もともとの伝導電子と局在スピン間にはたらく相互作用の符号によらず、磁性イオン間の距離が小さいときは強磁性的な相互作用がはたらく . このような交換相互作用がはたらいっているとき、通常の交換相互作用と全く同じ議論を展開することができる . したがって、RKKY 相互作用に起因する Weiss 温度 Θ は

$$\Theta = \frac{2S(S+1)x}{3k_B} \sum_i J_{sd}^{(i)} \quad (2.14)$$

で与えられる . この和は、結晶構造を考慮すれば容易に計算ができる . キャリア濃度が低い場合、 k_F は小さくなり広い範囲に強磁性的な相互作用がはたらく、次に述べる $p-d$ 交換相互作用モデルに漸近する . 当初、III-V 族 DMS において観測される強磁性も RKKY 相互作用による説明が試みられたが、このモデルに従って観測される Curie 温度を説明しようとする Fermi エネルギーよりもはるかに大きい交換相互作用を仮定しなければならず、矛盾が指摘された .

第 2 章 基礎物性

p - d 交換モデル

p - d 交換モデルは, Zener によりキャリアと局在スピン系の磁性を説明するために提案したモデルで [41], Dietl らが III-V 族 DMS の強磁性を説明するために取り上げた [42]. 価電子帯を構成する p 軌道と局在スピンを与える d 軌道の間には, p - d 交換相互作用がはたらいっている. これが II-VI 族 DMS で観測される巨大 Faraday 効果を生じさせる起源となっていることは, 前項で述べたとおりである. ところが, 価電子帯にキャリアが存在する場合, この交換相互作用のため磁場が印加されたとき Zeeman 分裂が起こると同様に, スピン分裂が生じ, 結果としてスピン偏極が生じる. 逆に, このキャリアのスピン偏極は, 局在スピンに対して分子場としてはたらくため, 強磁性が安定化する.

バンドの電子系と局在スピン系の間には,

$$H' = -J \sum_{i,j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.15)$$

という交換相互作用がはたらく. この相互作用は, 局在スピンに対して $J(\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle) / g\mu_B$ の磁場がはたらいっているのと等価な作用を与える. $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle$ は, 電子のスピン総和の平均値で, up スピンと down スピンの電子数をそれぞれ n^+ , n^- と表すと $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle = \frac{1}{2}n^+ - \frac{1}{2}n^-$ と書ける. もし, 価電子帯が完全に電子で充填されていると, p - d 交換相互作用がはたらいて up スピンと down スピンの電子数は変化することができない. したがって $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle$ は, 0 である. ところが, 価電子帯にホールが導入されると, エネルギーの低い up スピンの電子が増加してスピン偏極が生じるので, $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle$ は 0 で無くなる. 逆に電子側から見ると, (2.15) 式の交換相互作用は, $\Delta E = JN_0x\langle S \rangle / 2$ のスピン分裂を生じる. $\Delta E \gg k_B T$ とすると

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_i \mathbf{s}_i \right\rangle &= \frac{1}{2}n^+ - \frac{1}{2}n^- = \frac{1}{2} \left(\int_0^{E_F + \Delta E} \rho(E) dE - \int_0^{E_F - \Delta E} \rho(E) dE \right) \\ &\simeq \rho(E_F) \Delta E \end{aligned} \quad (2.16)$$

と書けることがわかる. $M = g\mu_B N_0x\langle S_z \rangle$ という関係を用いると, 等価的な磁場は

$$\frac{J \left(\sum_i \mathbf{s}_i \right)}{g\mu_B} = \frac{J^2 \rho(E_F) N_0x\langle S_z \rangle}{2g\mu_B} = \frac{J^2 \rho(E_F)}{(2g\mu_B)^2} M \quad (2.17)$$

と書ける. 相互作用のない局在スピン S が単位体積あたり N_0x 存在する場合, 磁化 M は

$$M = g\mu_B N_0x\langle S_z \rangle = g\mu_B N_0x S B_s \left(\frac{Sg\mu_B H}{k_B T} \right) \quad (2.18)$$

で与えられる. ここで, $B_s(x)$ は Brillouin 関数である. H に等価的な磁場を付け加えると,

$$M = g\mu_B N_0x\langle S_z \rangle = g\mu_B N_0x S B_s \left(\frac{Sg\mu_B}{k_B T} \left(H + \frac{J^2 \rho(E_F)}{2(g\mu_B)^2} M \right) \right) \quad (2.19)$$

となる. T_C の近傍で Brillouin 関数の中身が小さいと仮定して展開すると,

$$M \left\{ 1 - N_0x \frac{S(S+1)}{3k_B T} \frac{J^2 \rho(E_F)}{2} \right\} = (g\mu_B)^2 N_0x \frac{S(S+1)}{3k_B T} H \quad (2.20)$$

なる関係が得られる. T_C は, 磁化率が発散する温度なので, 左辺のカッコ内を 0 とおくと Curie 温度

$$T_C \simeq N_0x \frac{S(S+1)}{3k_B T} \frac{J^2 \rho(E_F)}{2} \quad (2.21)$$

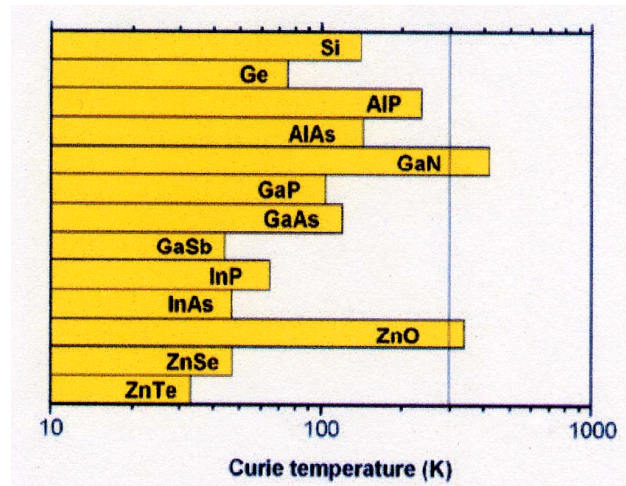


Fig. 2.11: Dietl が p - d 交換モデルに基づき計算した, Mn を 5% とホールを $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 添加した p 型半導体の Curie 温度の予測値 [42]

が得られる．すなわち Curie 温度は磁性原子の濃度 x と Fermi 面における状態密度 $\rho(E_F)$ に比例し, p - d 交換エネルギー J の 2 乗に比例する．

Dietl は, 価電子帯の複雑なバンド構造を $k \cdot p$ 摂動法で取り扱うことにより状態密度 $\rho(E_F)$ を求め, p - d 交換相互作用の大きさ $J = N_0\beta$ として格子定数 a に対して $J \propto a^{-3}$ という依存性を示すという経験則を基に様々な半導体における Curie 温度を見積もった [42]．その結果を Fig.2.11 に示す．Dietl は, 周期律表の周期が早く, 格子定数の小さい GaN や ZnO が有望な母体材料となる事を予言した．

二重交換相互作用

Akai は, CPA 近似により混晶効果を取り込んだ KKR 法による InMnAs のバンド計算の結果, 状態密度が, Fig.2.12 に示すように Fermi 面近傍に波動関数が d 電子から構成されており, Mn のドーピングにより d 軌道にホールが注入されていることから二重交換相互作用に基づく機構を提案した [28]．二重交換相互作用は, p - d 交換モデルと同じく Zener が提案した磁性モデルの内のひとつで, 例えば Mn 酸化物の磁性の起源として考えられている．定性的には, 二重交換相互作用は, 次のように説明される．正 8 面体配位した位置に置かれた遷移金属原子が周期的に並んでいる場合を考える．

Fig.2.10 に示したようにそれぞれの d 軌道は周りの陰イオンとよく混成してエネルギーの高い $d\gamma$ 軌道による反結合軌道とそれよりもエネルギーの低い $d\varepsilon$ 軌道による非結合軌道に分裂している．簡単のためにそれぞれひとつの軌道を考え, 各原子には 2 個の電子が存在する場合を考える．電子相関と原子内の強磁性直接交換相互作用により $d\gamma$ 軌道 $d\varepsilon$ 軌道にそれぞれ 1 個ずつ同じ向きを有する電子が入ることになる．一方, 最近接原子の d 軌道間には, 反強磁性的な交換相互作用がはたらくため反強磁性配列が実現される．いま, ホールをドープしてひとつのサイトに空きを作ると, 隣のサイトから電子が移動する事が可能となるが, スピンの向きが反対であるため, 原子内の交換相互作用により高いエネルギーが必要となる．もし, 反強磁性的な相互作用のエネルギーよりもキャリアの遷移エネルギーによるエネルギー利得が大きいと全てのサイトのスピンは同じ向きを向き, 強磁性が実現される．この場合, $d\gamma$ 軌道の電子の金属的な伝導と強磁性が共存するという特長があり, Mn 酸化物では, 強磁性状態が実現されると抵抗率が何桁にもわたって減少する現象 (colossal magneto-resistance) が説明される．

第 2 章 基礎物性

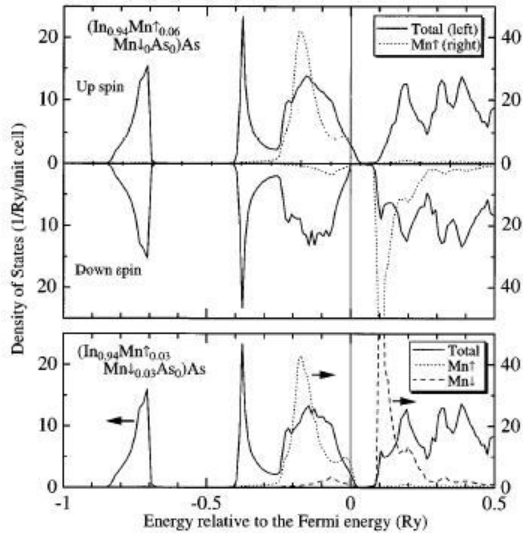


Fig. 2.12: CPA 近似により混晶効果を取り入れた KKR 法により計算された InMnAs の状態密度 [28]

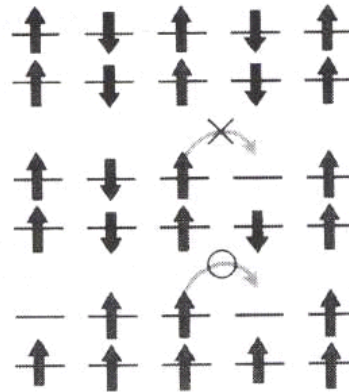


Fig. 2.13: 二重交換相互作用による強磁性発現機構

以上で説明してきたモデルのどちらが現実的に正しいかは一概には言えない． p - d 交換モデルも二重交換モデルもいずれもバンドにホールが注入された結果，交換相互作用により生じるスピン分裂が，エネルギー利得を生じるため強磁性が安定化したといえる．また，希薄磁性半導体では遷移金属原子は規則配列しているわけではないので，本来二重交換相互作用によるスピンの向きを揃えさせようとする強制は起こらない．必ず，陰イオン原子との間の p - d 混成が介在しているので，今の場合ホールが注入されるバンドは p と d の両方の成分を有していると考えられるので，両者の中間的な状態と考えるのが妥当と思われる．ただし，先に述べたようにホールの注入されるバンドの p と d の成分比は，半導体の母体と添加する遷移金属により異なるので，二重交換の性格が強くなるか p - d 交換の性格が強くなるかはそれらの組み合わせに依存する．Katayama-Yoshida らは様々な組み合わせでどちらの性格が強く現れるかを第 1 原理計算により計算している．Fig.2.14 に Zn をカチオンとした II-VI 族半導体に遷移金属を添加した系に対する強磁性状態とスピランダムな方向を向くスピングラス状態の一分子あたりのエネルギー差を示す．この図は強磁性状態とスピングラス状態でどちらが安定かを示しており，プロットが正になっている場合には強磁性状態が安定であることを意味している．本研究の (Zn,Cr)Te はこの図により強磁性状態が安定であるという予測がなされている．

2.3.4 強磁性半導体の現状

本節では，室温強磁性半導体研究の現状を説明する．希薄磁性半導体はその有力候補であるため，希薄磁性半導体について中心的に述べる．

希薄磁性半導体の磁性体化すなわち強磁性体化は非常に興味もたれ種々の取り組みが行われているが，大きな問題点はいかに Curie 点を上げ，磁化がしっかりした室温強磁性を実現するかである．強磁性半導体には，磁性元素として Fe, Co, Ni の強磁性元素以外に V, Cr, Mn が用いられる．このうち最も報告が多いのは Mn を用いたものである．母体半導体としては IV 族, III-V 族, II-VI 族の他にも多くのものが用いられている．試料作製上の難しい点は，磁性原子で半導体原子の一部を置換するわけであるが，置換せずに半導体中に磁性原子が析出して

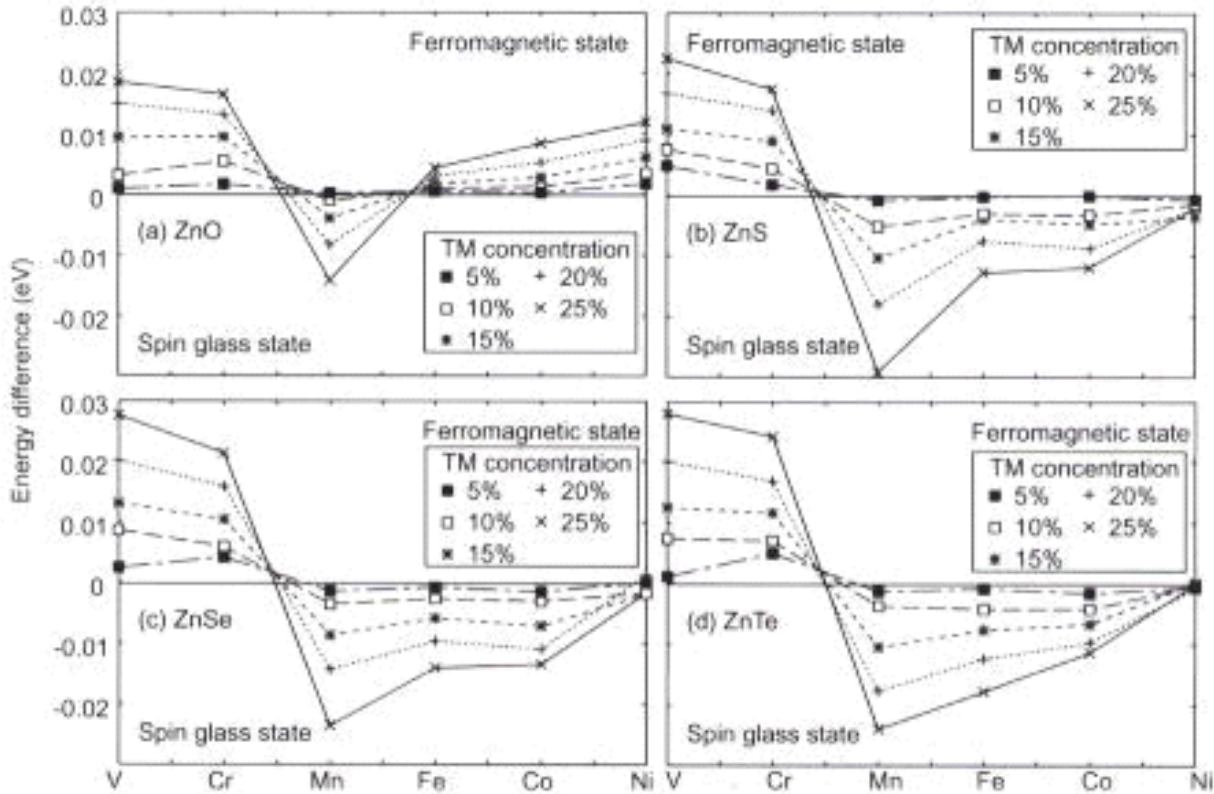


Fig. 2.14: Zn系化合物半導体に遷移金属を添加した場合の強磁性状態とスピングラス状態のエネルギー差 [43] .

しまうことである．そうすると，本来のDMSの性質ではなく析出物の磁性を見ってしまうことになる．特に，室温強磁性DMSを得るためには磁性元素濃度をある程度多くする必要があり，試料の作製と物性評価を注意して行う必要がある．DMSであるか否かは構造解析に加えて， $sp-d$ 交換相互作用がはたらいっているか否かを調べる必要がある．これには，磁気光学効果として磁気円二色性 (magnetic circular dichroism: MCD) の測定が有効であるとされている．原理などについては，第6章で詳しく説明する．一方，磁性の評価は磁化測定により行っている．特にこの研究では，室温強磁性の実現に興味があるため，Curie 温度 T_C の決定は重要である．強磁界を印加して測定した $M-T$ 曲線から T_C を決定すると誘導磁化のため T_C は高く見積もられてしまう．そのため，磁性半導体の強磁性転移温度の決定には後述する Arrott Plot による手法が最も信頼されている．

表 2.4 にこれまでに報告されている希薄磁性半導体の Curie 温度を母体の半導体のグループごとに示す．表に見るように多くのDMSで室温強磁性が実現されていることになるが，MCD測定により $sp-d$ 交換相互作用が確認されているのは，(Ga,Mn)As, (In,Mn)As, (Zn,Cr)Te や GeMn など数例である．

Table. 2.4: 現在までに研究されている主な磁性半導体

グループ	物質	結晶構造	Curie 温度 (K)	文献
IV	$\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$	Diamond	$>400(x = 0.06)$	[44]
	$\text{SiC}+\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$)	Zinc-blende	$50(5\% \text{Ni}), 250(5\% \text{Mn})$ $270(5\% \text{Fe})$	[45]
II-VI	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	Zinc-blende	$10(x = 0.019),$	[46]
	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$		$15(x = 0.35), 300(x = 0.20)$	[11 ,12]
	$\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$		$2.4(x = 0.1\text{Mn})$	[47]
	$\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Mn}, \text{Co}$)	Wurtzite	$>350(x = 0.15\text{V})$ $>350(x = 0.25\text{V})$ $>300(x = 0.1\text{CoFe})$ $550(x = 0.15\text{Fe}+0.01\text{Cu})$	[48] [49] [50] [51]
III-V	$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$	Zinc-blende	$173(x = 0.09)$	[52]
	$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$		$118(x = 0.05), 140(x = 0.06)$	[53]
			$120(x = 0.08)$	
	$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$	$35(x = 0.05), 333(x = 0.14)$	[54 ,55]	
	$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$		$85(x = 0.028)$	[56]
	$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$	Wurtzite	$250(x = 0.094)$	[57]
	$\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$		$300(x = 0.03)$	[58]
$\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$	$280(x = 0.03)$		[59]	
V_2VI_3	$\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$	Rhombohedral	$>350(x = ?)$	[60]
	$\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$		$>900\text{K}$	[61]
V_2VI_3	$\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$	Rhombohedral	$12(x = 0.08)$	[62]
	$\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_3$		$24(x = 0.03)$	[63]
IV-VI	$\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$	Rock salt	$32.7(y = 0.72, x = 0.12)$	[64]
	$\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	Amorphous	$150(x = 0.5)$	[65]
II-IV- V_2	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$	Chalcopyrite	$>300(x = 0.17)$	[66]
	$\text{ZnSiN}_2 + 5\% \text{Mn}$		$200\sim 280(5\% \text{Mn})$	[67]
	$\text{ZnGeSiN}_2 + 5\% \text{Mn}$			
II-IV- VI_3	$\text{BeTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	Perovskite	$>300(x = 0.43)$	[68]

2.4 (Zn,Cr)Te の基礎物性

本節では、本研究の前段階として報告された (Zn,Cr)Te に関する研究について述べる。初めに、これまで実験的に明らかにされている (Zn,Cr)Te の物性について述べ、その後この物質について理論的に報告されている強磁性発現機構について述べる。

2.4.1 これまでの (Zn,Cr)Te に関する実験的報告

結晶構造及びバンド構造

DMS (Zn,Cr)Te は化合物半導体 ZnTe の Zn 原子の一部を遷移元素 Cr で置換した物質で、その結晶構造は母体である ZnTe の結晶構造を維持し閃亜鉛鉱型構造をとる。現在までのところ、閃亜鉛鉱構造をとることが確認されている Cr 濃度の上限は Cr20% までであり、その上限については現時点では明らかになっていない。(Zn,Cr)Te の格子定数の変化については詳しくは後述するが ZnTe の格子定数 6.1037\AA よりも一般に大きくなる傾向にある。また、ZnTe に Cr 原子を導入する場合を単純に考えると Cr 原子は $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$ イオンの形で Zn サイトに置換していると考えられる。孤立 Cr 原子の外殻電子状態は $(3d)^5(4s)^1$ であるが、アニオンである Te と sp^3 混成軌道を形成して共有結合するためには電子が 2 つ必要であることから、 $4s$ 電子 1 つと $3d$ 電子 1 つが結合に寄与して Cr^{2+} になることで、系はエネルギー的に最も安定化すると考えられる。しかし、実際の結晶中での Cr の荷電状態については成長条件や Cr 濃度などによって異なると考えられる。この結晶中の Cr の荷電状態については第 5 章で強磁性特性との相関と共に詳しく述べる。

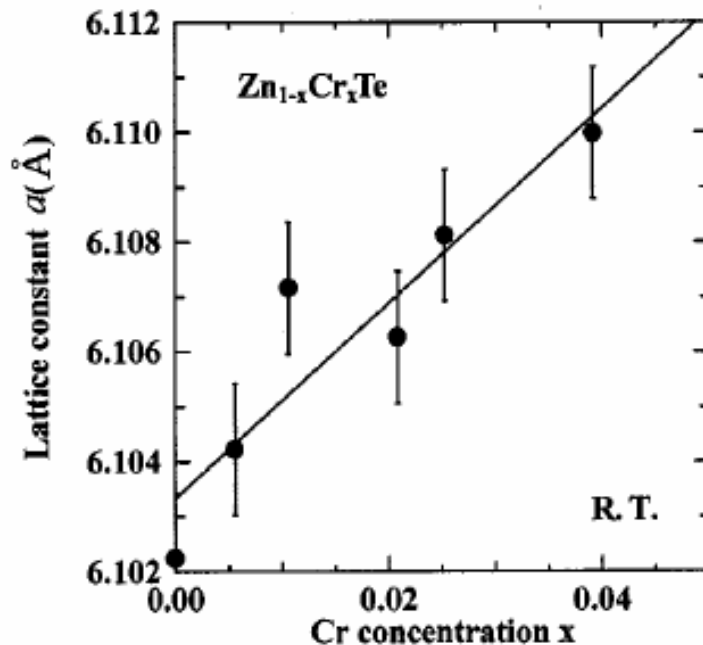


Fig. 2.15: Saito らによる $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の格子定数の Cr 濃度依存性 [11]

1996 年に Mac らによって $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の Bulk 結晶において $sp-d$ 交換相互作用の確認が報告された [69]。この試料は Bridgman 法で熱平衡状態での結晶成長により作製されたものである。しかし当時の x の組成範囲はおおよそ $x = 0.001$ が最大であり、それ以上 Cr を添加しても析出物が生じてしまうことから DMS としての高濃度 Cr 試料の作製は困難であった。しかし、近年

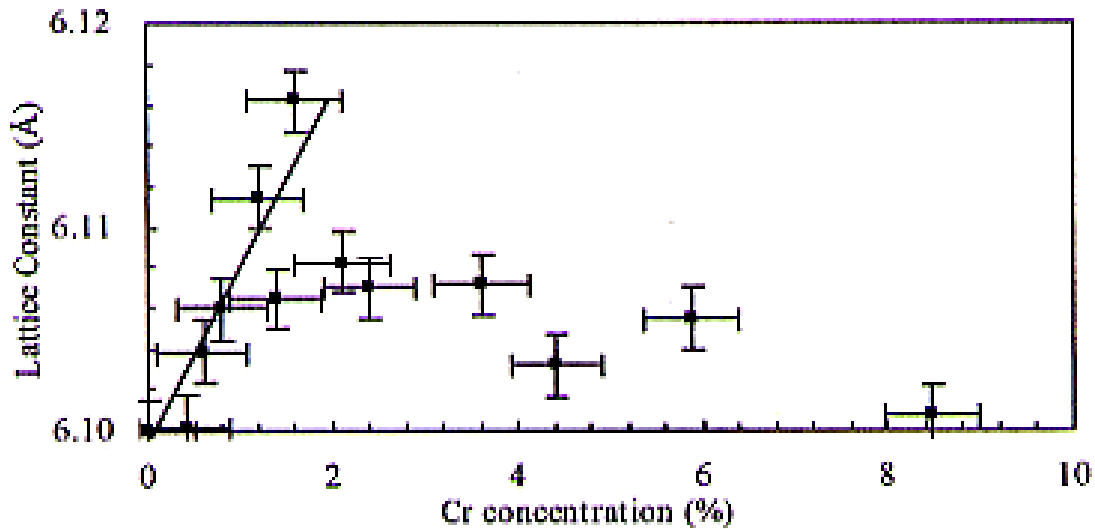


Fig. 2.16: 我々のグループによる $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の格子定数の Cr 濃度依存性 [13]

MBE 法などの非熱平衡状態での薄膜成長により $x = 0.20$ に達する DMS $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の作製報告が Saito ら [12] や我々のグループによりなされるようになった。

仮にドーブしたすべての Cr 原子が Zn サイトに置換されると仮定すると Cr のイオン半径は Zn のそれよりも大きいので、閃亜鉛鉱構造の $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の格子定数は x の増加に伴い単調に増加していくと予想される (Vegard 則)。Saito らによると、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ では $x = 0.04$ までは Vegard 則に従うことが実験的に示されている [70] (Fig.2.15)。ここで得られた結果から $x = 1.00$ に外挿することで見積もられた仮想上の閃亜鉛鉱構造 CrTe の格子定数は 6.28\AA になるとされている。ZnTe とここで見積もられた CrTe の格子定数の比は $a_{\text{CrTe}}/a_{\text{ZnTe}} = 1.029$ となり、これは Shoren らによって第一原理計算を用いて計算された結果 $a_{\text{CrTe}}/a_{\text{ZnTe}} = 1.024$ [71] とよい一致を示す。格子定数の Cr 組成依存性については我々のグループによりより詳細に調べられており [13]、それによるとおよそ $x = 0.015$ 程度までは Vegard 則に従い、それ以上の Cr 濃度では Vegard 則には従わず、ZnTe の格子定数に漸近していく (Fig.2.16)。格子定数が $x = 0.015$ 以上で Vegard 則に従わない理由は、積層欠陥の形成によって格子歪の緩和が生じるためであると解釈される。Vegard 則に従う上限値が Saito らと我々で異なる点については、格子歪の影響が大きいと考えると緩衝層の厚さや成長前の基板の状態などによりこのような相違が生じている可能性が考えられる。しかしながら、明確な理由は不明である。

(Zn,Cr)Te のバンド構造は基本的に ZnTe と同じ構造を持ち Γ 点に伝導帯の底と価電子帯の頂上を持つ直接遷移型の半導体であると考えられるが、実際に成長した $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ も ZnTe のバンド構造を継承しているかどうかは光学測定などにより確認する必要がある。また、Fig.2.17 に Cr^{2+} イオンの $3d$ 電子の結晶場 (Crystal Field)、Jahn-Teller、spin-orbit、spin-spin effect によるエネルギー準位の分裂を示す [72]。

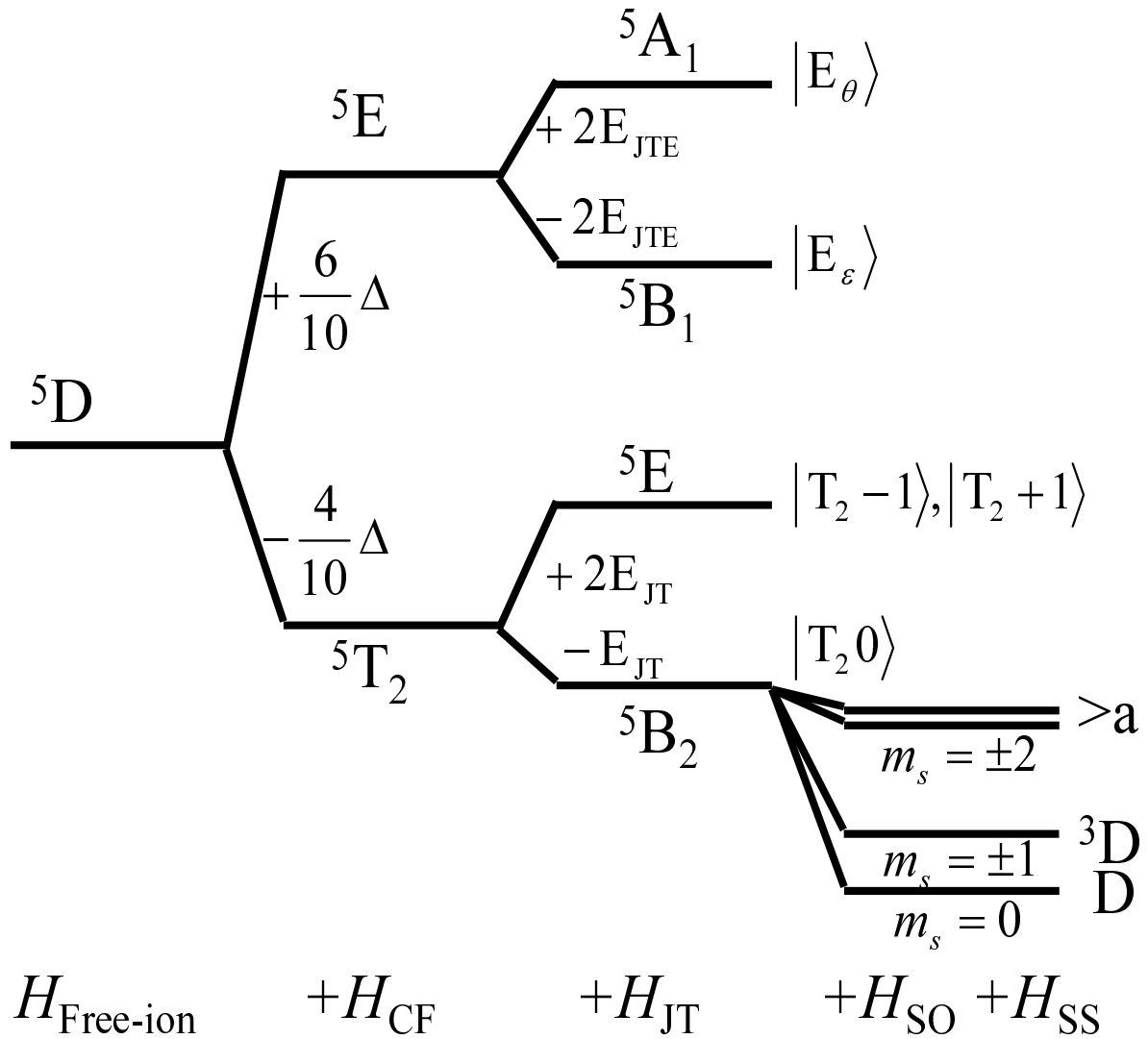


Fig. 2.17: Cr^{2+} イオンの $3d$ 電子の結晶場，Jahn-Teller，spin-orbit，spin-spin effect によるエネルギー準位の分裂の様子 [72]

第 2 章 基礎物性

磁気特性・電気伝導特性・磁気光学特性

はじめに, Saito らによって報告された $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ に関する研究結果について述べる [11, 12, 70, 73] .

Fig.2.18 に SQUID を用いて測定された $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) の磁化の磁場依存性 (以下 M - H 曲線) の温度依存性を示す. 磁場は成長面に垂直に印加されている. 20K では明瞭な強磁性ヒステリシスループが観測されており, $H=1\text{T}$ における磁気モーメントは Cr イオン当たりおよそ $2.6\mu_B$ であると見積もられている [12] . また, $x = 0.035$ の試料でも同様に強磁性ヒステリシスが観測されており, こちらの試料においても飽和磁化の磁気モーメントはおよそ $2.2\mu_B$ であると報告している [11] . Fig.2.18 の右下には $x = 0.20$ の試料における Arrott Plot の結果が示されている. Arrott Plot による強磁性転移温度 (T_C) の見積もり方法については第 4 章で詳しく述べるが, この結果から T_C は 300K と見積もられる.

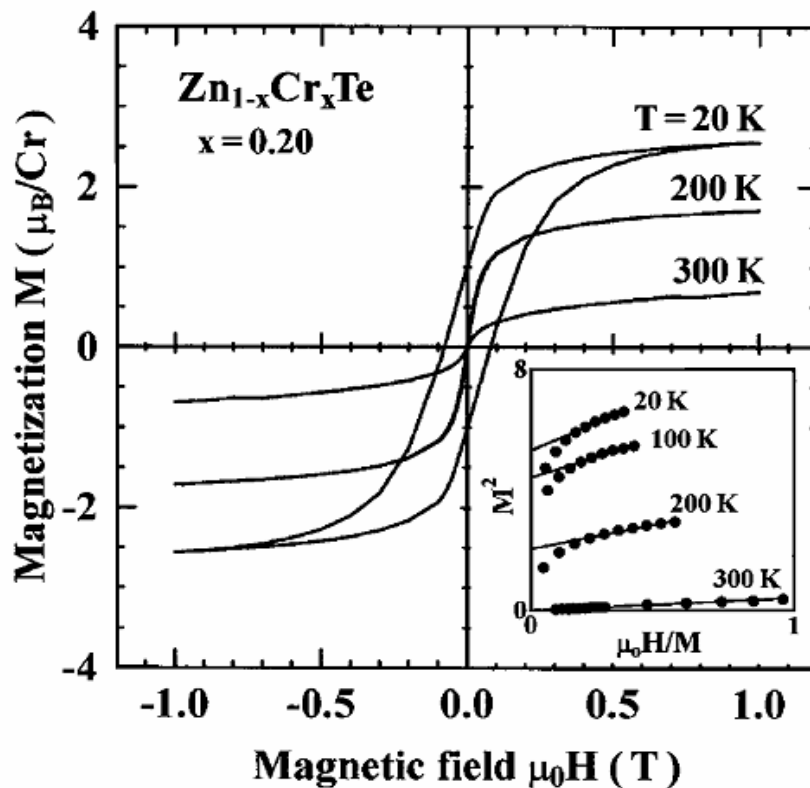


Fig. 2.18: $\text{Zn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{Te}$ の磁化の磁場依存性. 挿入図は同試料の Arrott Plot の結果 [12]

Fig.2.19 は $\text{Zn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{Te}$ の抵抗率 ρ の温度依存性である. 図で示されているように, 試料の抵抗は非常に高く伝導性は絶縁性を示している. ρ の大きさは $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 膜 [74] や N-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [75] のそれと比較して 3~5 桁ほど高い. GaAs 中の Mn が価電子帯から約 0.1eV 程度の比較的浅いアクセプタ準位を形成するのに対して [76] , この結果は $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ではそのような浅い不純物準位が存在しないことを示している. Fig.2.20 は同試料の各温度におけるホール抵抗率 ρ_{Hall} の磁場依存性である. 350K ではホール効果が明瞭に観測され, ρ_{Hall} は磁場に対して正に増加していることから, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の伝導性は p 型 (キャリアがホール) であることが示される. なお, 前述のように p 型伝導は ZnTe が示す一般的な性質であり, Zn 空孔に起因するとされている [77] . ρ_{Hall} は温度の減少に伴い急激に小さくなり, 室温以下ではほとんど観測されなくなる. 250K において移動度は $0.2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以下と見積もられ, 薄膜の ZnTe の値に比較して 3~4 桁ほど小さな値である. このような小さな移動度は, ホッピング伝導と呼

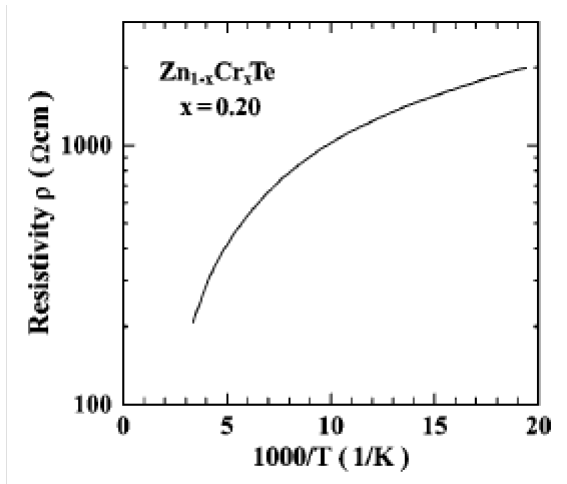


Fig. 2.19: $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ の抵抗率の温度依存性 [11]

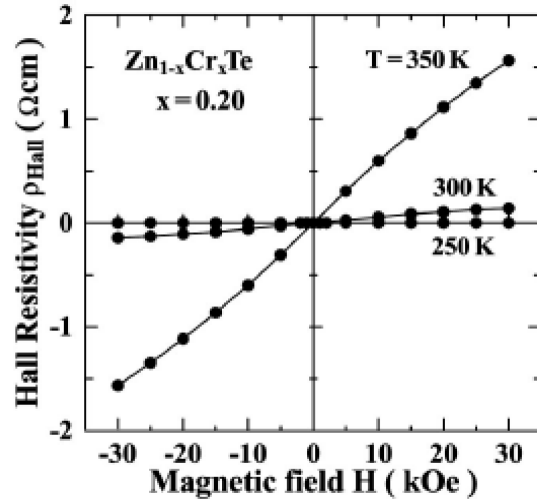


Fig. 2.20: $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ の Hall 抵抗率の温度依存性 [11]

ばれる伝導様式が支配的であることを意味している [78] . すなわち, 室温以下で主に電気伝導に寄与するのは, 熱エネルギーによって価電子帯に励起された自由なホールではなく強く束縛された (局在した) ホールである . なお, 移動度は 300K において $2.6\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 350K において $37\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と見積もられ, 温度の増加に伴い室温以上で急激に増加する . この結果により, ホッピング伝導が支配的である温度領域はおおよそ室温以下であり, より高温では移動度の高い自由ホールによるバンド伝導が支配的となることがわかる . 以上と同様な現象が (Ga,Mn)As においても観測されている [73] .

Saito らは, 観測された $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ の強磁性が本質的なものであるかどうかを調べるために MCD 測定を行った ($T = 20\text{K}$, $\mu_0 H = 1\text{T}$) . MCD 測定の詳細については第 6 章で述べる . Saito らは MCD スペクトル形状を解析することで, バンド構造の特定と $sp-d$ 交換相互作用の検出を試みた . Fig.2.21 の (a) は Ni-As 型構造の室温強磁性化合物 CrTe 薄膜の MCD スペクトルであり, 金属的性質を反映するブロードなスペクトルを示している . ここでは, ZnTe に Cr を添加した場合の析出物として考える物質として CrTe の MCD スペクトルを示し比較している . (b) は膜厚 100nm の ZnTe 薄膜の MCD スペクトルで Γ 点 (2.38eV) 及び L 点 (3.7eV, 4.2eV) 付近で一般の半導体で見られる反磁性的な Zeeman 分裂によると考えられる弱い MCD シグナルが見られる . (c) は数 monolayer の ZnTe 緩衝層の上に成長した膜厚 80nm の $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ 薄膜の MCD スペクトルである . 母体半導体 ZnTe の L 点に対応するエネルギーで顕著なシグナルを示すことから, ZnTe と類似のバンド構造を有していることがわかる . また, ZnTe の L 点での MCD シグナルは 3.7eV と 4.2eV のどちらでも正のシグナルを示すが, $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ では, 3.7eV では正の, 4.2eV では負のシグナルを示した . この 2 つ L 点において極性が異なる特徴的な MCD シグナルは $sp-d$ 交換相互作用によって誘起される Zeeman 分裂の一般的な性質に対応するものであり, p 電子と d 電子のスピン間の強磁性的な結合に由来する . また, (Zn,Cr)Te の強磁性析出物として考えられる CrTe のスペクトルとはまったく異なる形状をなしている . 以上のことから $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ 薄膜は DMS であると証明された . (d) は, 膜厚 200nm の ZnTe 緩衝層上に成長した膜厚 400nm の $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ の MCD スペクトルである . この試料の場合 ZnTe 緩衝層が厚くバンドギャップより大きいエネルギー領域では光学吸収が巨大であるため, 2.7eV 以下のスペクトルのみ意味を持つと考えられる . バンドギャップ以下の MCD スペクトルは (c) と (d) で同様の形状をなしており, Γ 点以下の領域で強い MCD シグナルを示している . バン

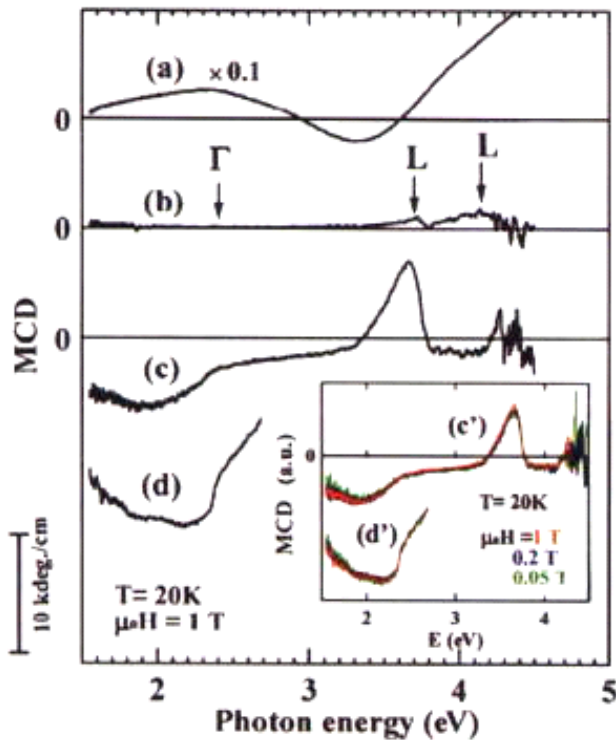


Fig. 2.21: MCD スペクトルの比較 . (a)CrTe 薄膜 . (b)ZnTe 薄膜 . (c)Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te 薄膜 (膜厚 80nm) . (d)Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te 薄膜 (膜厚 400nm) . $T=20\text{K}$, $H=1\text{T}$. [11]

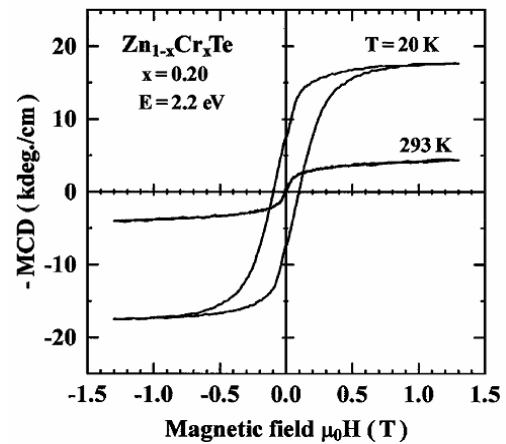


Fig. 2.22: Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te 薄膜の Γ 点付近 ($E=2.2\text{eV}$) での MCD 信号の磁場依存性 $T=20\text{K}, 295\text{K}$. [11]

ドギャップ以下の領域で Broad な MCD スペクトルが見られる原因及びその Cr 濃度による変遷については第 6 章で述べる . また , Fig.2.21 の挿入図は (c) 及び (d) の試料に対して磁場を $H=1.0\text{T}, 0.2\text{T}$ 及び 0.05T と印加した場合の MCD スペクトルを規格化して重ねて示している . 印加磁場が異なるスペクトルが同一の形状を示していることは , 試料の強磁性の起源が単一であることを示している .

Fig.2.22 は Fig.2.21 の (c) の試料に対して , Γ 点付近のエネルギーの光による MCD シグナルの磁場依存性を示している . 測定温度は 20K 及び 293K である . 測定された MCD シグナルの磁場依存性は SQUID により測定された同試料の磁化曲線 (Fig.2.18) とよく一致しており , 室温付近まで強磁性な特徴が観測されている . つまり , 前述の MCD スペクトルの解析からこの MCD シグナルが本質的なものであることがわかっているため , SQUID で観測された強磁性は析出物によるものではなく , Zn サイトを Cr が置換した DMS 由来のものであると結論付けられる .

次に , 我々のグループで得られている結果について示す [13–15] .

Fig.2.23 に SQUID で測定された M-H 曲線の Cr 濃度依存性を示す . 測定温度はいずれも 2K で , 磁場は成長面に対し面直に印加されている . 図に示したように異なる Cr 組成の試料で明確な強磁性ヒステリシスが観測されている . また , $0 \leq x \leq 0.17$ の Cr 組成の範囲で Cr 組成 x の増加に伴い飽和磁化が単調増加することがわかった . また , 1T における Cr イオンあたりの磁気モーメントは Cr 組成によらず $\sim 1.4\mu_B$ と概ね一定の値となった . もし , Cr イオンが Cr^{2+} の状態で II 族サイトを置換しているとするれば , 磁気モーメントは最大で $4\mu_B$ になるはずであるが , 絶対零度以外では熱によってスピンの散乱されてしまうため , 十分に磁場がかけられていない状態では実際に得られる値は最大磁気モーメント ($3d$ 電子数) より小さくなると考えられ

る．Saito らが報告した Fig.2.18 の磁気モーメントと比較すると，我々のグループの測定のほうが測定温度が低いにもかかわらず，磁気モーメントは小さいが，この原因については明らかになっていない．Fig.2.24 は Arrott plot により見積もられた T_C の Cr 濃度依存性を示している．図から Cr 組成の増加にしたがって， T_C がほぼ線形的に上昇していることがわかる．われわれの結果では Cr 濃度 $x = 0.17$ で $T_C = 275\text{K}$ となっており，これは Saito らによる結果と矛盾しない値となっている．

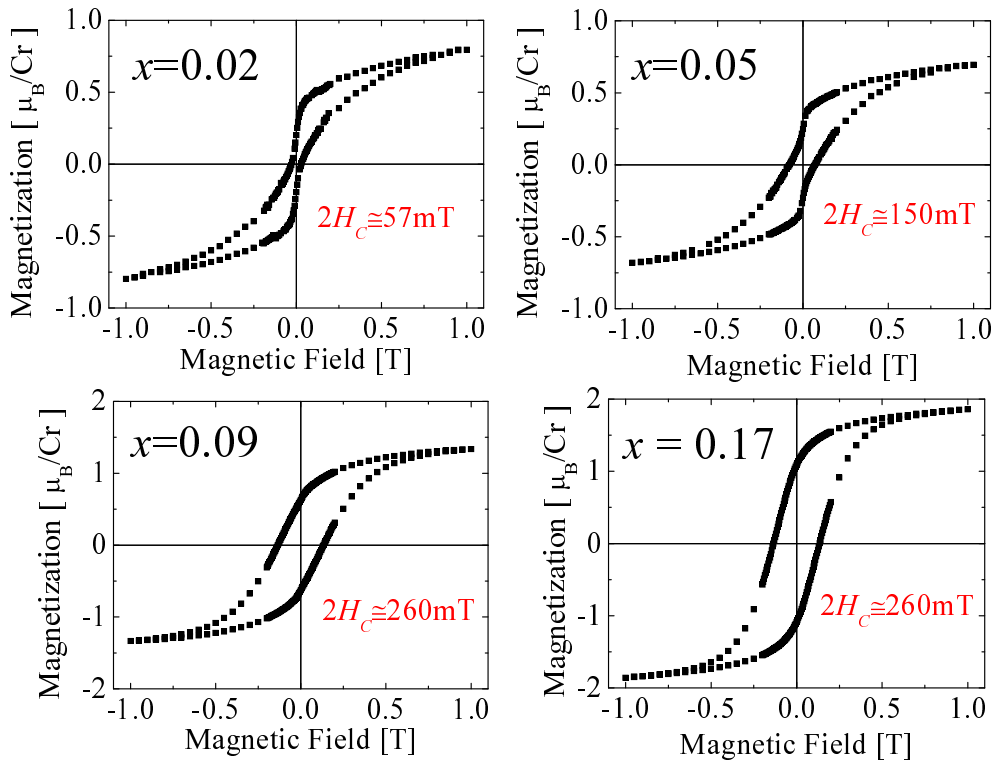


Fig. 2.23: Zn_{1-x}Cr_xTe の磁化曲線の Cr 濃度依存性． $T=2\text{K}, H \perp \text{plane}$. [13]

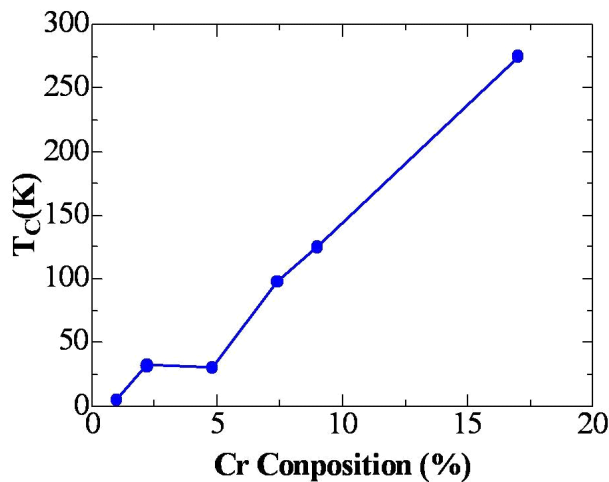


Fig. 2.24: Arrott Plot から見積もられた Zn_{1-x}Cr_xTe 薄膜の T_C の Cr 濃度依存性 [13]

2.4.2 (Zn,Cr)Te の強磁性発現機構

DMS(Zn,Cr)Te の強磁性転移に関しては、これまで Blinowski による超交換相互作用を基にした予測 [9] と Katayama-Yoshida らによる二重交換相互作用を基にした予測 [10] の 2 種類がなされている。

Blinowski らによる超交換相互作用を基にした機構において (Zn,Cr)Te の強磁性転移が予想されている。超交換相互作用は絶縁状態でも作用することから、(Zn,Cr)Te の伝導特性が絶縁的であることに矛盾しない。しかしながら、その相互作用は非常に弱く、 T_C は 1K 以下とされており、Saito らによって報告された 300K に達する高温の強磁性転移を説明することは困難である。

一方、Katayama-Yoshida らにより二重交換相互作用による強磁性転移もなされている。この機構では、Cr イオンにより導入された Cr 3d 準位がバンドギャップ中に形成され、それが部分的に占有されることにより強磁性状態が安定化するという機構である。この機構の場合には、一般に金属的な電気伝導特性を示すことが期待されるが、(Zn,Cr)Te は絶縁性の伝導を示すため、強磁性発現機構として単純には整合しない。前述のように高 Cr 濃度の (Zn,Cr)Te では Cr の局在準位間のホッピング伝導が観測されている。そこで低 Cr 濃度の (Zn,Cr)Te においても近接 Cr の局在準位間でのホッピング伝導により二重交換相互作用が作用すると考えることによりこの機構が整合すると考えられる。図 2.25 に (Zn,Cr)Te における二重交換相互作用の模式図を示す。Cr の d 準位は ZnTe のバンドギャップの中ほどに形成される。ここでこの 3d 準位が電子により部分的に占有されていると仮定すると、この局在した準位間を電子がホッピングしながら二重交換相互作用によりスピンを揃えていくことにより強磁性が発現すると考えられている。Fig.2.26 にこの機構を基に計算された強磁性転移温度を示す [17]。赤線で示された理論計算結果と黒プロットで示された実験結果は非常によく一致しており、(Zn,Cr)Te による強磁性発現はこの機構をもとに考察することが妥当であると考えられる。

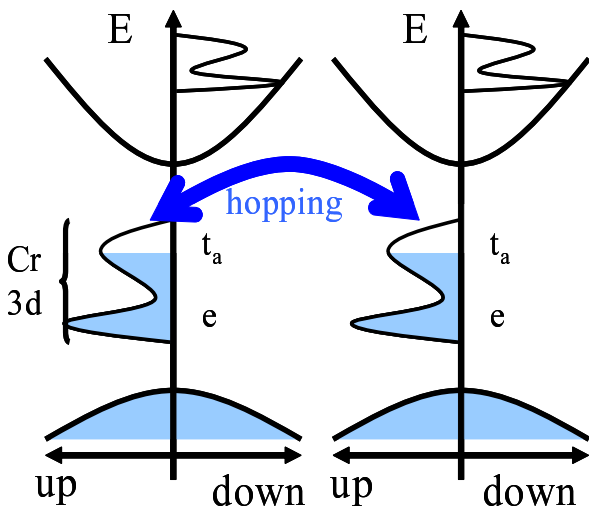


Fig. 2.25: (Zn,Cr)Te における二重交換相互作用の模式図

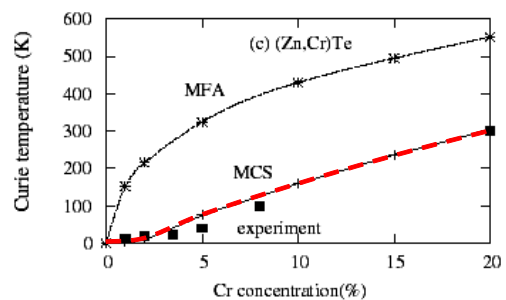


Fig. 2.26: $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の理論計算による T_C と実験結果との比較。 [17]

第3章 試料の作製と構造・組成評価

3.1 MBE成長

エピタキシー

MBE法の概略と特長

MBE装置の構成

RHEED

rf-プラズマ源

試料の作製方法

3.2 X線回折

XRDからのNドープ量の見積もり

3.3 ホール測定

3.4 組成評価

電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

2次イオン質量分析 (SIMS)

本章では、以下第 4 章から第 5 章で用いる共通の実験手法について述べる。

3.1 MBE 成長

本節では、本研究の試料の作製方法である MBE 法について、その構成と原理について説明する [79]。

3.1.1 エピタキシー

エピタキシー (epitaxy) という言葉は、epi と taxy からなる。epi は on, taxy は arrange または order を意味する。つまりエピタキシーは適当な基板の上に基板の結晶軸とある関係を持って次の物質を結晶軸を揃えて堆積させることを意味している。この意味から出発して、基板上にある物質を結晶成長させることというイメージで使われることも多い。この方法で行う成長をエピタキシャル成長といい、主に薄膜成長で用いられる。現在では、半導体デバイスのみならず種々の材料の薄膜成長に欠かすことのできない重要な成長法となっている。エピタキシャル成長は、目的とする結晶の融点よりも低い温度で結晶成長が行われる。このために、不純物の結晶欠陥が少ない高品位な結晶の成長が可能となる。エピタキシャル成長の方法は原料の輸送形態により液相成長 (Liquid Phase Epitaxy:LPE)、気相成長 (Vapor Phase Epitaxy:VPE) および分子線法 (Molecular Beam Epitaxy:MBE) に大別できる。

3.1.2 MBE 法の概略と特長

分子線エピタキシー法とは 10^{-10} Torr. 程度の超高真空中に基板を置き、これを数 100 に加熱しておき、堆積させたい物質を別々の坩堝状の容器 (セルと呼ぶ) に入れて加熱し、蒸発昇華により気相として基板上に供給し、結晶成長を行う方法である。ZnTe の成長の場合には、ひとつのセルには Zn 金属を、他のセルに Te 金属を入れて加熱する。この方法では真空度が高いので気相の分子の平均自由行程は 1000km 以上になり、坩堝容器を飛び出した分子は互いに衝突することなく、基板に到達する。進む方向の揃った分子の流れを分子線と呼んでいるので、このエピタキシー成長の方法を分子線エピタキシー法と呼んでいる。

以下に MBE 法の特長を挙げる。

MBE 法の特長は次のように上げることができる。

- 成長速度を遅くすることができる ($\approx 1\text{ML/s}$ ML は分子層)
- 成長温度を低くすることができる
- 複数の原料を選択的に供給することができる
- 超高真空であるため、分子線やイオンをプローブとする評価が成長中に利用できる

成長速度および成長温度の制御に加えて、複数の原料を供給できることは、非平衡状態において急峻なヘテロ界面を作製することができることを意味する。これは種々の量子構造をはじめ高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor:HEMT) や半導体レーザのようなデバイス作製には不可欠な技術である。また反射高エネルギー電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction:RHEED) は、MBE 成長における「その場観察」の代表であり、リアルタイムで成長層表面の情報を知ることができる。

これらの特長をもつ MBE 法は有機金属気相エピタキシャル法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy:MOVPE) とならんで、材料探索からデバイス作製までに応用される幅広い結晶成長技術である。

MBE 成長が最も広く普及している材料系は半導体結晶である。大別すると次のようにまとめることができる。

- III-V 族化合物半導体

AlGaAs 系では GaAs と AlAs 間の格子不整合が 0.1% と最も小さいこともあり、古くから成長が行われている。InGaAs 系では GaAs と InAs 間の格子不整合が 7% と大きいため、歪緩和過程の研究や自己形成量子ドットの作製などに MBE が用いられる。As 系に対して P 系は、原料である P の蒸気圧が高いため分子線強度の制御が困難であり、MOVPE で使われることが多い。窒化物では N_2 をプラズマによって活性化させるか NH_3 を N 原料とする。

III-V 族化合物半導体の場合、III 族原子の吸着係数がほぼ 1 であるのに対し V 族原子の吸着係数が小さいため、成長は V 族リッチの条件で行われることが多い。

- II-VI 族化合物半導体

1990 年代に半導体青色レーザー用の材料として ZnSe をベースに MBE 成長が盛んに行われてきた。また、不純物密度の低減、アクセプタドーピング、超格子電極層は MBE 法なしでは実現できなかった。酸化物半導体においては、非平衡状態を利用して均一な高 Mg 組成の ZnMgO 混晶が成長されている。

- IV 族半導体

Si 系では 2 次元電子 (正孔) ガスを生成するためのポテンシャル変調や量子構造による直接遷移型の光学遷移を実現するため、SiGe 混晶や超格子、量子井戸の作製に MBE が用いられる。化合物半導体では固体原料の温度が 1000 以下で実用的な蒸気圧が得られるのに対し、Si は融点が高いために通常の K セルによる蒸発ではなく、原料の電子線を照射する衝撃加熱方式が一般的である。または、固体原料を使用せず、 SiH_4 などの気体を用いるガスソース MBE が用いられる。

(Ga,Mn)As, (In,Mn)As などの磁性半導体の実現は MBE などの非平衡成長技術によるところが大きい。それまで、III-V 族への遷移金属元素の固溶限界が非常に低かったため、十分な量の添加はできなかったが、MBE 法によりそれが可能となった。

最後に、いくつかの種類 MBE について簡単に説明する。まず、MBE の代表格、本研究でも用いる固体ソース MBE である。これは固体原料を K セル (Knudsen cell) により加熱して基板に供給する方法である。詳細は次項で説明する。この方法により MBE の有用性が認知されると、より多くの半導体材料へと適用されるようになった。しかし前述のように P 系の III-V 半導体の場合は、固体 P の蒸気圧が高く、その制御が大きな問題であった。その解決策が V 族原料として PH_3 などの気体を用いるガスソース MBE である。この方法は、固体ソース MBE が苦手とする InGaAs/InP などのような V 族元素が異なるヘテロ界面の形成に適している。V 族だけでなく III 族も固体ソースではなく、TMGa や TMIIn などの有機金属を用いる方法は MOMBE (Metalorganic MBE) と呼ばれる。使用する原料が MOVPE と変わらないため MOMBE は MOVPE の成長メカニズムの解明に用いられた。それぞれの方法に一長一短があり、目的とする結晶物質や環境などにより選択されている。

3.1.3 MBE 装置の構成

本項は、本研究で用いた固体ソース MBE について説明を行う。

本研究で用いた MBE 装置は (株) エイコーエンジニアリング製の EV-500 である。装置の概観、真空排気系統図および模式図をそれぞれ Fig.3.1, Fig.3.2 および Fig.3.3 に示す。

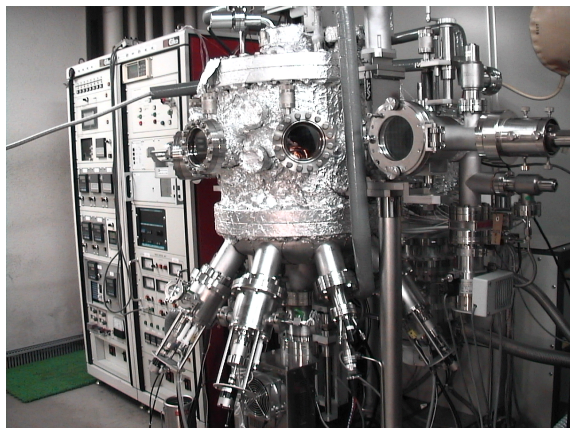


Fig. 3.1: MBE 装置 EV-500 の概観写真

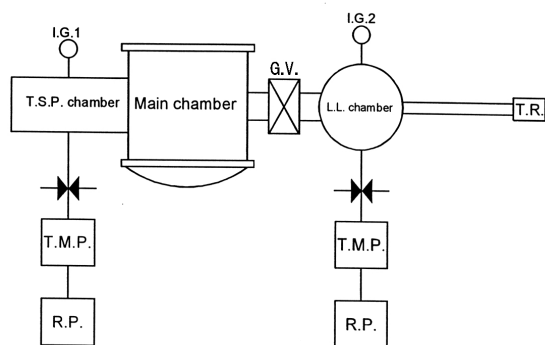


Fig. 3.2: MBE 装置の真空排気系統図

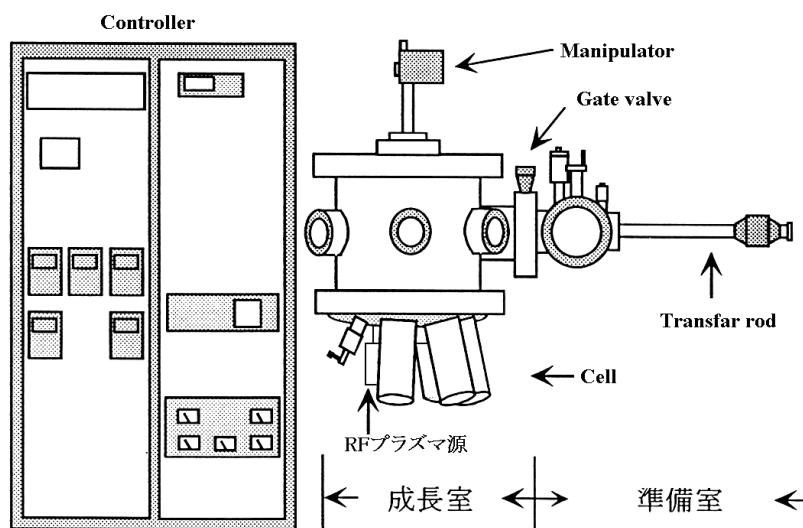


Fig. 3.3: MBE 装置の模式図

MBE は成長室と準備室の二つのチャンバーがある。成長室の下部には基板に向けて原料のそれぞれのセルと可動式の RF-プラズマ源が取り付けられており、成長室に備えられている RHEED により成長時のその場観察が可能である。以下、各パーツについて説明するが、RHEED については次節以降で説明する。

チャンバー

MBE には、二つのチャンバー（真空室）がある。試料交換の際にはシステムを大気リークする必要があるが、試料成長室（Main Chamber）を超高真空に保つため、成長室をゲートバルブを介して接続されている試料準備室（L.L.Chamber）のみリークする。試料を成長させる土台と

なる基板は基板ホルダーに固定された状態で、成長室へと導かれる。ここで基板ホルダーは熱伝導を考慮し Molybdenum 製のものを用い、また基板ホルダーへの基板の固定も、Molybdenum 製の爪と螺子により行う。成長室内において、基板はセルの分子線照射口に向けてセットされる。

排気系と真空計

成長室は、ターボ分子ポンプ (N_2 :1500[l/s]) とロータリーポンプにより $\sim 10^{-10}$ [Torr.] の真空度を維持できる。また準備室も同様に、ターボ分子ポンプ (N_2 :56[l/s]) とロータリーポンプにより $\sim 10^{-8}$ [Torr.] の真空度まで排気される。成長室への試料の出し入れは全て準備室を介して行い、常に成長室の真空度を悪化させないように保つ。さらにセルや基板の温度が高くなる成長中でも超高真空を保つため、液体窒素を流しメイン・チャンバ - 全体を冷却する。

真空計は B-A イオンゲージが用いられ、成長室と準備室に備わっている。そのほかにビームフラックスモニタと呼ばれる真空計がある。原料は分子線として供給されるために指向性を持つが、それは全て基板中央に集中されるように設置されている。このビームフラックスモニタは、基板付近までロードすることで分子線強度に対応する圧力 (Beam Equivalent Pressure: BEP) を測定するものである。化合物半導体の成長にはそれぞれの構成元素の供給量の比が重要であるが、この分圧比、すなわち分子線強度比を元素供給量の比として用いる。本研究では、この分子線供給量比が重要な factor となるため、フラックスモニタのロード位置及び Background の真空度は試料間で相違が生じないように注意して測定した。

セル

Zn と Te の蒸発用セルとしては Crystal セルを、Cr は Effusion セルを、I には Knudsen セルをそれぞれ用いた。蒸発源として Zn, Te, Cr, CdI_2 を用いた。各セルの温度制御は、Crystal セルにおいては石英ガラス製坩堝、Knudsen セルにおいては PBN 製坩堝の底に接触させた熱電対からの信号を用いて PID 制御により行う。また成長中の基板温度の制御は、T/C 位置制御ユニットにより行う。T/C 位置制御ユニットとは、基板温度制御部の温度設定用熱電対の測定位置を基板設定温度に対応して移動し、基板表面温度と制御温度の誤差が最小になるように熱電対を制御するユニットである。

基板マニピュレータ

準備室から基板ホルダーを受け取り、成長温度まで加熱する部分である。基板の加熱は基板ホルダー裏面のヒータからの輻射である。基板温度は基板ホルダの裏面で熱電対により測定する。各セルからの分子線は指向性を持つため、基板が大きいと試料の面内で組成や膜厚の不均一が発生する。これを解消するため、成長中は基板ホルダを回転させる。また RHEED 観察においても種々の方向から電子線を入射したり、入射角を変化させて回折パターンを観測する。このような基板の回転、位置の制御を行うのが基板マニピュレータである。

シャッター

セルの分子線射出口前と基板前には圧空システムによる開閉シャッターが取り付けられている。ある単結晶のエピタキシャル成長開始または終了は、その単結晶の積層に必要な原料の入ったセル及び基板のシャッターを開閉することで制御できる。

以上のような様々な機能を用いて、超高真空を保ちつつエピタキシャル成長を行うことで、MBE 装置は大面積で複雑な単結晶マルチヘテロ構造を持つ薄膜を作製することを実現する。

3.1.4 分子線の強度と分布

MBE 法では分子線として放出された原料分子あるいは原子が基板に到着して吸着し結晶格子に組み込まれることによって成長が生じるため、分子線の強度及びその分布は、結晶の組成及び成長速度を決定する上で非常に重要となる。ここでは一般的な蒸発源である Knudsen セルを例にあげ、分子線の強度と分布を述べる。

理想的な Knudsen セルは、開口部の大きさがセル内部の蒸発原料の表面積やガス分子の平均自由行程に比べて十分に小さく、セル内の蒸気圧が材料の平衡蒸気圧に等しいという Knudsen 条件を満たしている。この場合、単位時間あたりにセル外部に放出される分子数(分子線フラックス)は、

$$J = \frac{A}{\pi l^2} \frac{p_e \cos \theta}{\sqrt{2\pi M k_B T}} \quad [\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (3.1)$$

と表される。ここで、 p_e はセル内の平衡蒸気圧、 M は分子線の質量、 k_B は Boltzman 定数、 T は温度、 A はセルの開口部の面積、 l はセルの開口部から基板までの距離、 θ は分子線と基板がなす角度である。これによって温度 T における平衡蒸気圧 p_e が分かれば、基板上の分子線強度を決定することが出来る。

これらの条件を満たすような理想的な Knudsen セルの分子線強度は cosine 則に従うが、その絶対強度は著しく弱い。このため実際の MBE 成長では開放端を持つ筒型の坩堝が使用されることが多いが、この場合、式 (3.1) に対し補正が必要となる。特に、開放端から蒸発原料表面までの距離の増加に伴って、分布は Fig.3.4 のように強い指向性を持つようになる [80]。分子線強度やその分布は、坩堝の形状によっても強い影響を受ける。従って、式 (3.1) を用いて決定される値は、結晶基板上の分子線強度の大まかな目安と考えるべきである。

基板結晶上の分子線強度の測定法としては、基板位置にロードされた真空計(フラックスモニター)によって測定される、分子線強度に対応する圧力 (BEP, P_{BE}) を用いる方法がある。分子 i 、 j の分子線強度をそれぞれ J_i 、 J_j とすると、分子線強度比 J_i/J_j は、

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{P_{BE,i} \eta_i}{P_{BE,j} \eta_j} \sqrt{\frac{T_i M_j}{T_j M_i}} \quad (3.2)$$

のように求めることが出来る [81]。ここで、 $P_{BE,i(j)}$ は分子 $i(j)$ の BEP、 $M_{i(j)}$ は分子 $i(j)$ の分子質量、 $T_{i(j)}$ は分子 $i(j)$ の分子温度、すなわちセル温度を示す。 $\eta_{i(j)}$ は測定分子 $i(j)$ の N_2 分子

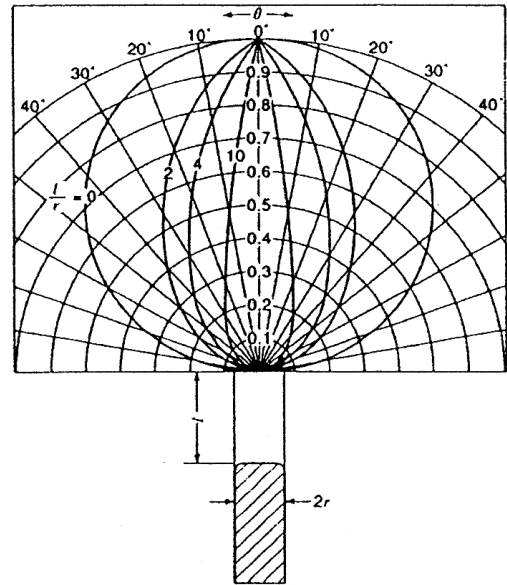


Fig. 3.4: 開放端を持つ筒状分子線源からの分子線強度の角度依存性。[80]

に対する B-A イオンゲージの相対感度で、測定分子 1 個の持つ電子の総数 $Z_{i(j)}$ を用いて、およそ

$$\eta_{i(j)} = \eta_{N_2} \left(0.6 \times \frac{Z_{i(j)}}{14} + 0.4 \right) \quad (3.3)$$

のように与えられる [82] .

3.1.5 RHEED

RHEED 法は 10 ~ 50kV で加速された電子ビームを基板表面に浅い角度 (1 ~ 2 °以下) で入射させ、表面原子によって反射回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して結晶の表面状態を調べる技術で、MBE では最も標準的なその場観察技術である。Fig.3.5 に MBE 成長に用いられる RHEED の原理構成を示す。電子ビームの入射、反射/回折ビームの計測が浅い角度で行われるため、ほぼ基板に垂直な方向から行われる分子線の供給に影響を与えないことが RHEED の最大の利点である。RHEED における電子の de Broglie 波長は

$$\lambda \sim \sqrt{\frac{150}{V(1 + 10^{-6}V)}} [\text{\AA}] \quad (3.4)$$

のように表される。ここで V は加速電圧 [V] である。本研究では加速電圧 15kV で行ったため、 λ は 0.1Å である。このような電子の結晶内への浸透は極めて浅く、回折電子ビームから結晶表面の情報を得ることができる。

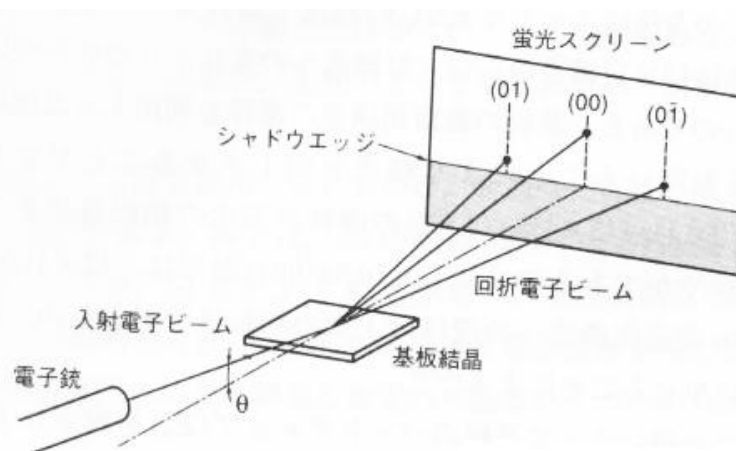


Fig. 3.5: RHEED 測定の原理

さて 3 次元格子における電子ビームの回折条件は、逆格子ベクトル r^* を用いて Laue の式

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{r}^* \quad (3.5)$$

で表される。ここで \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_1 はそれぞれ入射電子ビーム、回折電子ビームの波数ベクトルである。散乱による電子のエネルギー損失は無視できるので、この条件では Fig.3.6 に示すように逆格子点と半径 $|\mathbf{k}_0|$ の球 (Ewald 球) の交点によって与えられる。ここで各点は逆格子点である。RHEED 法では電子線の入射角が浅いため、結晶表面は 2 次元格子として電子線に作用する。2 次元格子は垂直方向の次元に周期性がないため、回折条件が大幅に緩和される。その結果対応する逆格子は、Fig.3.7 に示すように結晶格子面に垂直な方向に伸びた 1 次元角の線状 (ロッド

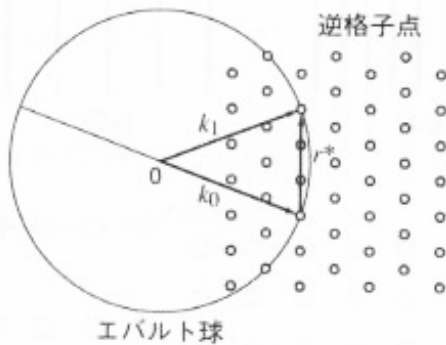


Fig. 3.6: 3次元格子の RHEED の回折条件

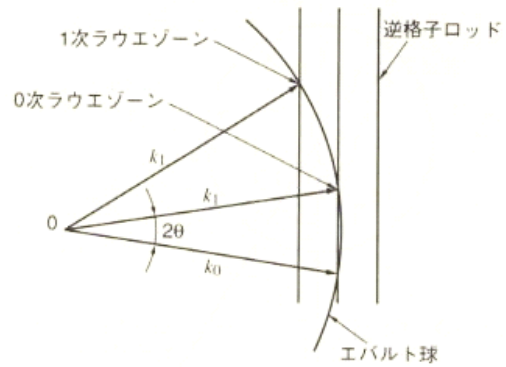


Fig. 3.7: 2次元格子の RHEED の回折条件

状)になる。MBE に用いられる RHEED の条件下では、Ewald 球の半径は 2 次元格子の逆格子ロッド間隔に比べて十分大きい。本研究での条件では Ewald 球の半径は $|k_0| = 63\text{\AA}^{-1}$ であるのに対し、GaAs(001) 面上の [110] 主軸方向の 2 次元逆格子ロッドの間隔は $2\pi/a_{[110]} = 1.57\text{\AA}^{-1}$ にすぎない。このために多くのロッドは Ewald 球と交わり、回折点を生じるわけである。回折点のうち、入射ビームを基準にして低い角度に現れるものの順に 0 次 Laue zone, 1 次 Laue zone のように呼ばれる。

Fig.3.7 に示したように、蛍光スクリーン上に回折点は Ewald 球と逆格子ロッドの交点に対応して発生する。したがって理想的な 2 次元格子の場合、回折点はスクリーン上で小さな輝点として現れるはずである。しかし実際の成長表面には、成長に伴う成長核や 1 原子層の高さをもつ島 (アイランド) およびその他の結晶欠陥が分布している。このため、逆格子ロッドはある程度の太さを持つことになる。この結果、蛍光スクリーン上の像は、ロッドの方向に細長い streak 状となり、その幅も入射電子ビームのエネルギー分布やビームの広がりによって決定される値に比べて著しく大きい。このように streak 状の RHEED 像は、成長表面の凹凸やその他の欠陥に由来する。しかし、表面の凹凸が数原子層を超えるとこのような像は見られなくなるため、streak 状の像の出現は、結晶表面の平坦性実現のひとつの目安に用いられる。成長表面の凹凸が激しくなり 3 次元性のアイランドが形成されると、これらのアイランドを透過回折した電子ビームの寄与が大きくなり、streak 状の像は消失して点状 (spotty) の像が現れる。成長層が単結晶にはならず、微小な単結晶の集まりである多結晶体を形成すると、スポットは消失してリング状の回折像が得られる。これは微結晶の方位がランダムに分布していることによって生じる。成長膜が非晶質の場合、原子配列の周期性がなくなり、したがって回折条件が満たされなくなり RHEED 線は一樣な強度の帯状 (halo) となる。一般に化学研磨された基板表面には薄い酸化膜が形成されているため、このままの状態ではエピタキシャル成長ができない。酸化膜は非結晶であるため RHEED 像は halo になる。酸化膜の除去には後述する Thermal Cleaning を用いるが、RHEED 像の halo から streak への変化を観察することによって、酸化膜の除去が確認できる。

このように RHEED 像は成長表面の原子配列や成長過程を直接反映しており、成長条件の確立に大きな役割を示す。

3.1.6 rf-プラズマ源

本研究では水素ガス及び窒素ガスをプラズマ化し基板に照射することにより、基板の洗浄及び窒素ドーピングを行った。本項ではそのプラズマ化の装置について述べる。

本研究ではEIKO社のER-1000型rfプラズマ源を用いた。この装置では13.56MHzの高周波放電により各ガスの活性種を生成し、基板表面に照射することができる。rf電源により最大300Wのプラズマパワー出力が可能であり、本体内部の高周波コイルにより放電を行う。rf-1000型プラズマ源の利点を以下に記す。

1. 放電室が十分に大きくしかも無電極であるため、長時間プラズマ放電を持続させても汚れがまったくなく安定した窒素プラズマを供給できる。
2. 光ファイバースコープにより放電中のプラズマ発光強度をモニターすることが可能で、ビームの量の調整操作を行うことができる。
3. 噴出口付近の平行平板電極を用いて活性イオンをトラップすることにより、基板表面にダメージを与えずに成長が行える

しかし、本研究ではイオントラッパーが故障し使用できなかったため、中性の活性種だけでなくイオン化したものも同様に基板に照射しているため、上記の3番目には当てはまらない。

ガス流量の調整にはエステック社製のマスフローコントロールユニットPAC-D2を使用した。この装置では、デジタル目盛りにより0~1000の間で制御でき、これは流量に換算すると大気圧下、0で0~1.0cc/min(1SCCM)が得られる。実際にはMBEチャンバー内は超高真空であるため本質的には正確ではない。

また、従来のガス噴出口は基本的に穴をひとつのみ備えているが、本研究では窒素ドーピングにおいてより多量にドーピングさせるために穴を多数開けた噴出口を用いた。

3.1.7 試料の作製方法

GaAs 基板

本研究で作製した試料は半絶縁性GaAs(100)基板上にエピタキシャル成長させたものである。GaAs基板には以下のような利点がある。

- GaAsは良質な大面積の基板が得られる
- 成長前の基板の処理が容易である
- 比較的安価である

表3.1に基板結晶のウェハの規格とZnTeとの格子不整合を示す。ZnTeとGaAsは、格子不整合が7.9%と大きい。その意味では、確かにZnTe基板上へのホモエピタキシャル成長の方が結晶性では優れた試料ができる。しかし、ZnTe基板は高価で入手が困難であり、前処理技術も確立されてはいない。ZnTeは光エレクトロニクス材料として研究が行われており、実際にいくつかの研究グループがGaAs上にZnTeをヘテロエピタキシャル成長させている。したがって、本研究でもGaAs基板を用いることとした。GaAs基板はおよそ12mm×12mmの大きさに劈開して用いた。

Table. 3.1: 基板結晶ウェハの規格及び ZnTe との格子不整合

基板結晶ウェハ	Gallium Arsenide/Undoped
メーカー	Wafer Technology LTD.
直径	2[inch]
厚さ	$350 \pm 25[\mu\text{m}]$
面方位	$(001) \pm 0.1^\circ$
GaAs の格子定数	$5.65[\text{\AA}]$
ZnTe との格子不整合	7.9[%]

エッチングとクリーニング

GaAs 基板は成長表面の酸化膜の除去と平坦化のために化学エッチングを施した．トリクロロエチレンに浸して 15 分間超音波洗浄を行いながら脱脂した．その後，同様にしてアセトン，エタノールの順番で 10 分間超音波洗浄を行った．次に $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ を 5:1:1 の比率で混合したエッチング液を用いて，ホットバスの中で 60°C に保ちながら 3 分間，湿式の化学エッチングを行った．以上の処理を施した基板を Molybdenum 製の基板ホルダーに同製の爪と螺子で取り付けた後，MBE の準備室に導入した．

成長室へ搬入した後，基板表面の酸化膜をさらに除去するため以下の二つの方法のいずれかを用いて基板表面のクリーニングを行った．一つ目は基板温度を高温に保つことによって酸化膜を除去するサーマルクリーニングである．この方法は Te 雰囲気中で基板温度を 580°C に 5 分間保つことで行った．一般に GaAs 基板は As 雰囲気中のサーマルクリーニングによって As 抜けによる表面劣化が抑えられることが知られている．当研究室の MBE には As セルが備わっていないため，代わりに Te 雰囲気中でのサーマルクリーニングによって代行した．これは，当研究室のこれまでの研究で Te 雰囲気中のサーマルクリーニングでも表面の劣化を抑えられることが報告されているためである [83]．エッチングが成功している場合，サーマルクリーニング後の RHEED パターンは streak になることから，この方法で基板表面を劣化させずに酸化膜を除去できたことが確認できる．二つ目の方法は，水素プラズマを照射して酸化膜成分と反応させることによる水素プラズマクリーニングである．この方法は，基板温度を 400°C に保ち，rf プラズマ源を用いて水素プラズマを 5 分間照射することによって行った．当研究室のこれまでの研究で，この方法では基板温度がサーマルクリーニングよりも高くないため GaAs 基板自体へのダメージが少なく，また酸化膜の除去の効果が高いことがわかっている．本研究では，研究初期の ZnCrTe 薄膜やプラズマ源の併用となってしまう N ドープ試料ではサーマルクリーニングを主に用い，I ドープ試料では水素クリーニングを用いた．

試料成長

このような前処理の後に，GaAs 基板上に成長を行った．本研究では GaAs 基板上に ZnTe の Buffer 層を成長させた上に試料を作製した．本研究で作製した試料の構造は Fig.3.8 のようになっている．Buffer 層の厚さは GaAs と ZnTe の格子不整合を緩衝するのに十分な厚さとしておよそ 700nm 積層し，その上に試料を成長させた．

$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 層の膜厚は，後述する EPMA による電子線の侵入長を考慮し，300~400nm とした．なお，作製した試料の膜厚は，ホルダーの爪が覆っていたために成長が行われなかった部分と成長層との段差をタリステップで測定して求めた．

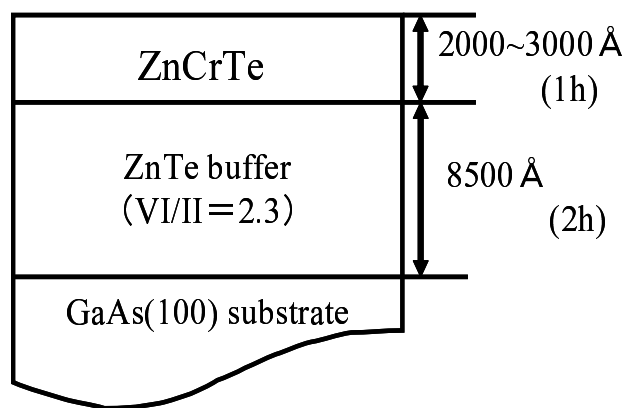


Fig. 3.8: 本研究で作製した試料の構造

3.2 X線回折

本研究では、試料の結晶性と格子定数を調べることを目的としてX線回折(X-ray diffraction: XRD)の測定を行った。

半導体では、結晶面や結晶軸の方位決定、面間隔を求めるのに、しばしばディフラクトメータが用いられる。Fig.3.9にディフラクトメータの基本的な構成を示した。この方法ではX線回折強度を計数管で測定するため、回折角が正確に求められ、しかも回折強度も定量的に求められる。X線源はCuの $K\alpha$ 線であり、同時に $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の2本のX線が照射されている。それぞれの波長は $K\alpha_1$: $\lambda = 1.540562\text{\AA}$ 、 $K\alpha_2$: $\lambda = 1.544390\text{\AA}$ である。

本研究室で作製したZnTe薄膜のX線回折パターンをFig.3.10に示す。図において 66.120° と 66.310° に見えるピークは、それぞれGaAs基板の(400)面からの $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の回折ピークである。そして、 60.7380° と 60.9102° に見えるピークはそれぞれZnTeの(400)面からの $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の回折ピークである。

この結果からZnTeの格子定数を求める。まず、測定時の試料の傾きなどによる回折ピークのシフトを補正する必要がある。GaAs標準試料の(400)面からの $K\alpha_1$ 線の回折ピークは 66.045° に出ることが知られている。そこでGaAs(400)面からの $K\alpha_1$ 線の回折ピークを利用してピーク位置の補正を行い、ZnTeのピーク位置を補正する。格子定数を a 、面間隔を d をし、X線の波長を λ とすると、Braggの法則より

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.6)$$

となる。閃亜鉛鉱型構造は立方晶であるから、(400)面の場合 $d = a/4$ であるので、

$$a = \frac{1.540562}{2 \sin \theta} \quad (3.7)$$

と表せる。この式を用いて試料の格子定数を求めた。また、その他のピークの乱れを観察することにより結晶性の評価も行った。

3.2.1 XRDからのNドーパ量の見積もり

本項では、Nドーパ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 薄膜の格子定数からNドーパ量を見積もる方法について述べる。ZnTeにおけるNドーパ量と格子定数変化量の関係はBaronらによって、次のような式

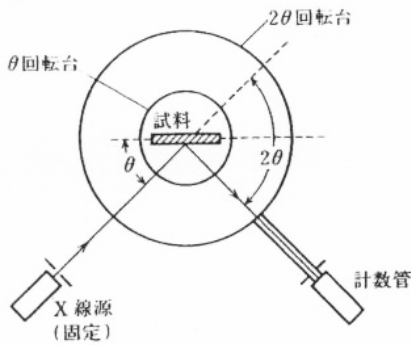


Fig. 3.9: ディフラクトメータ法の基本構成 .

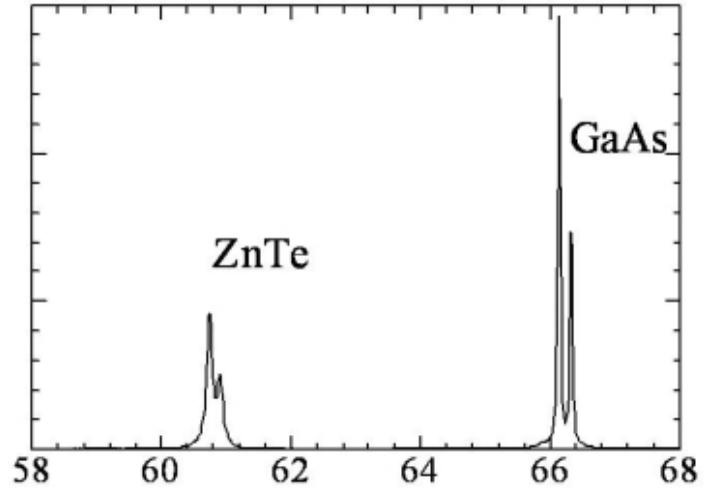


Fig. 3.10: 本研究で作製したノンドープ ZnTe の X 線回折パターン

が提案されている [23] .

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{ZnTe:N}} = \frac{\delta d}{d_{\text{Zn-Te}}} \frac{[\text{N}_{\text{Te}}]}{[\text{Te}]_{\text{ZnTe}}} \quad (3.8)$$

ここで、各パラメーターは

$$\begin{aligned} \delta d &= (\text{Te の結合半径}) - (\text{N の結合半径}) \\ &= 1.405 - 0.719 \\ &= 0.686 \quad [\text{\AA}] \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} d_{\text{ZnTe}} &= (\text{Zn-Te 間のボンド長}) \\ &= 1.225 + 1.405 \\ &= 2.630 \quad [\text{\AA}] \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} a &= (\text{ZnTe の格子定数}) \\ &= 6.103 \quad [\text{\AA}] \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} [\text{Te}]_{\text{ZnTe}} &= (\text{Te 濃度}) \\ &= 1.76 \times 10^{22} \quad [\text{cm}^{-3}] \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\Delta a = (\text{ZnTe と ZnTe:N の格子定数差}) \quad (3.13)$$

とする . この値を用いると , $[\text{N}_{\text{Te}}]$ (Te サイトに置換している N の濃度) は ,

$$[\text{N}_{\text{Te}}] = 1.1056 \Delta a \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}] \quad (3.14)$$

となる . XRD 測定の結果から , $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te:N}$ の格子定数を求め , ZnTe の格子定数との差を上式に代入することにより , N のドーピング量を見積もることができる . 注意すべきことは , この手法で求められる N のドーピング量は試料内の Te サイトを置換している N の濃度であり , 試料中のホール濃度とは異なることである .

3.3 ホール測定

ホール測定をすることでキャリア密度及びキャリアの種類を決定することが出来る．はじめにホール効果の原理について解説する．図 3.11 にホール効果の概念を示す．電場は+x 方向に，磁場は+z 方向に印加されている．いま図 (b) の p 型半導体を考える．磁場による-y 方向へのローレンツ力 $qv \times B (= qv_x B_z)$ が+x 方向に流れている正孔に作用する．そのためその力を妨げようとする向き，つまり+y 方向に直流電場 E_y がはたらく．定常状態では y 方向には正孔の流れはないので y 方向のローレンツ力と電場による力は均衡している．よって

$$qE_y = qv_x B_z \quad (3.15)$$

となる． E_y と $v_x B_z$ が等しくなると，正孔にはたらく y 方向の力はなくなり，x 方向にドリフトする．この電場の発生がホール効果であり，式 3.15 はホール電場，また端子間電圧 $V_H = E_y W$ はホール電圧と呼ばれている．

本研究ではホール測定を行うために六端子法を用いた．六端子法では，磁場を試料の面内に垂直印加の場合の磁気抵抗率 (磁場を印加した際の抵抗率) とホール抵抗率の同時測定が行えることが特徴である．また，電流印加端子と電圧測定端子とを分離することにより，接触抵抗の影響をとり除き，高精度な測定が可能となる．ただし，電圧測定端子に電流が流れ込まないよう電圧計の入力インピーダンスは試料の抵抗に比べ高く保たれる必要がある．

図 3.12 に六端子法の概略図を示す．図 3.12 のように端子 AB 間に電流 I を流し，試料の面内に垂直に磁場 B を印加した時，それらに垂直な方向つまり CD 間にホール抵抗率 ρ_H が，電流と平行な方向 CE 間には磁気抵抗率 ρ_{MR} が生じる．ただし，実際の測定では端子が理想的な位置からずれてしまうために，ある補正をしなければならない．それは次のようなものである．

実際の測定電圧 $V(B)$ にはホール抵抗成分 $V_H(B)$ と磁気抵抗成分 $V_{MR}(B)$ の両方の電圧が含まれる．

$$V(+B) = V_H(+B) + V_{MR}(+B) \quad (3.16)$$

$$V(-B) = -V_H(-B) + V_{MR}(-B) \quad (3.17)$$

ちなみに，磁場に対して $V_H(B)$ は奇関数， $V_{MR}(B)$ は偶関数である．

すなわち実際に測定される電圧として CD 間を V_{xy} ，CE 間を V_{xx} とし，試料の膜厚を d ，CE 間，CD 間の長さをそれぞれ L ， W とすると，ホール抵抗率及び磁気抵抗率は

$$\rho_H(+B) = \frac{V_{xy}(+B) - V_{xy}(-B)}{2I} d \quad (3.18)$$

$$\rho_H(-B) = \frac{V_{xy}(-B) - V_{xy}(+B)}{2I} d \quad (3.19)$$

$$\rho_{MR}(+B) = \frac{V_{xx}(+B) + V_{xx}(-B)}{2I} \frac{Wd}{L} \quad (3.20)$$

$$\rho_{MR}(-B) = \frac{V_{xx}(-B) + V_{xx}(+B)}{2I} \frac{Wd}{L} \quad (3.21)$$

で計算される．また異常ホール効果の寄与がなく正常ホール効果のみが見られる時，正常ホール係数 R_H は

$$R_H = \frac{\rho_H}{B} \quad (3.22)$$

と表されるので，素電荷を e とするとキャリア (ホール) 濃度 p は

$$p = \frac{1}{R_H e} \quad (3.23)$$

第 3 章 試料の作製と構造・組成評価

となる．またキャリアの移動度 μ は

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.24)$$

で求められる．

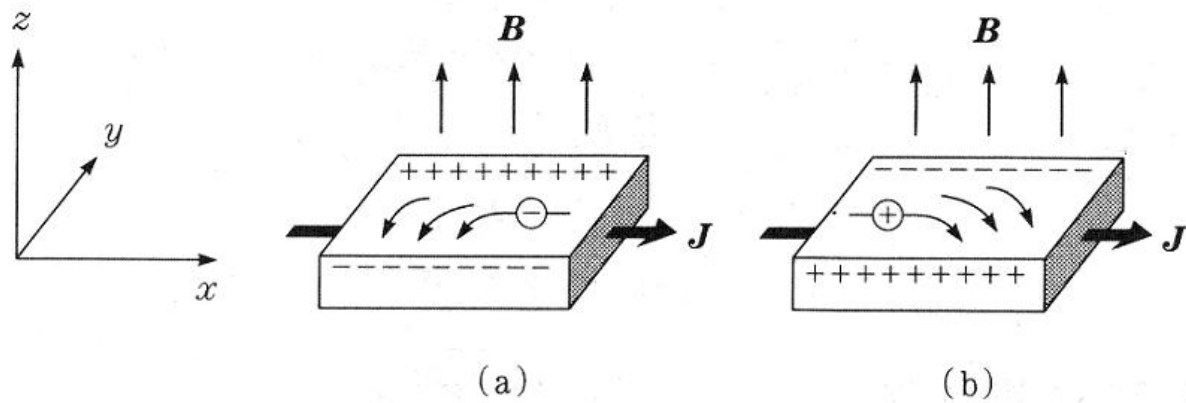


Fig. 3.11: Hall 効果の概念図

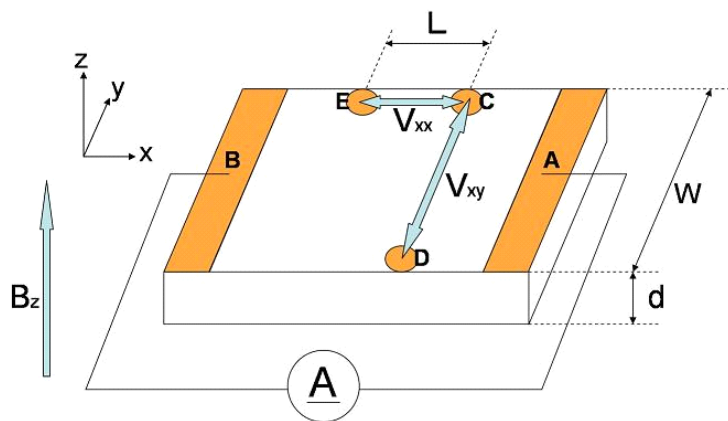


Fig. 3.12: 本研究で作製された六端子法の模式図

3.4 組成評価

3.4.1 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)

試料を元素分析する方法として、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) がある。物質に電子を当てると物質と電子線との相互作用により物質から二次電子、反射電子、連続 X 線、特性 X 線、オージェ電子等が放出される (Fig.3.13)。特性 X 線の発生原理を Fig.3.14 に EPMA 装置の構成を Fig.3.16 に示す。

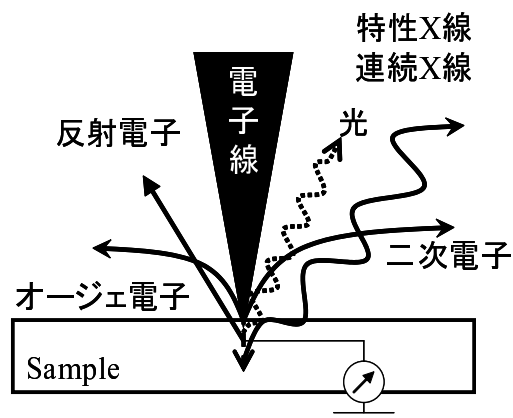


Fig. 3.13: 試料と電子線の相互作用現象

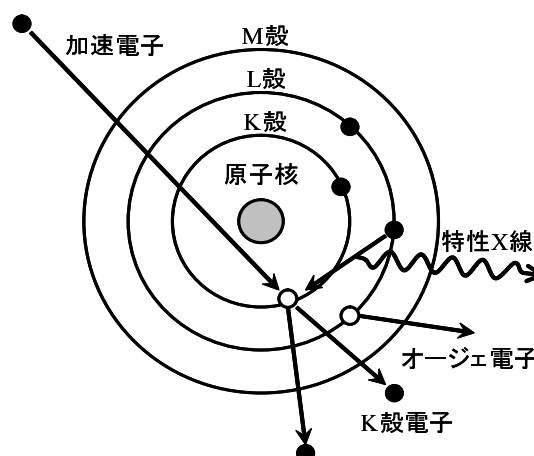


Fig. 3.14: 特性 X 線とオージェ電子の発生原理図

EPMA では通常数 keV~30keV のエネルギーを持つ電子線を固体試料表面上で $\phi 10\sim 100\mu\text{m}$ に絞って照射する。この時、固体内に進入した電子は弾性散乱及び非弾性散乱により方向変化やエネルギー損失を受け、固体内に静止するか (吸収)、再び固体外へ飛び出す (後方散乱)。この過程において固体内原子が励起されて特性 X 線が発生する領域は数 μm 以下の深さであり、微小領域の分析が可能となる。

電子線の進入深さ (特性 X 線の発生領域) は Fig.3.15 にあるように物質の密度及び加速電圧に依存する。Zn_{1-x}Cr_xTe の密度が ZnTe の密度 ($\rho = 5.636\text{g}/\text{cm}^3$) とほぼ変わらないとすると、図から加速電圧の増加に伴い、進入深さも増し、7keV で約 350nm、15keV で約 1.3 μm である。

原子核に束縛されている電子を飛び出させるために必要なエネルギーを臨界励起電圧という。つまり、臨界励起電圧以上の加速電圧で電子線を照射しなければ特性 X 線は発生しない。臨界励起電圧は各元素に固有の値を持ち、例えば Zn では K 線 9.659keV、L 線 1.198keV、Cr では K 線 5.988keV、L 線 0.742keV、Te では K 線 31.813keV、L 線 4.939keV である。

X 線の検出法には波長分散方式 (WDS) とエネルギー分散方式 (EDS) がある (Fig.3.17)。WDS では分光結晶を用い、検出器とともに機械的に動かすことによって発生した特性 X 線の波長分解ができる。一方、EDS では Li をドーブした Si 半導体検出器で発生した全 X 線を同時に取り込み、X 線のエネルギーに比例した電圧パルスに変換した後、マルチチャンネルアナライザでエネルギー分解する。WDS では一つの分光結晶で全元素をカバーすることができず、通常波長範囲に応じて 4 種類の分光結晶が使い分けられる。したがって、分光器の数を多くするほど効率的な測定ができる。EDS は定性分析を得意とするがエネルギー分解能は WDS より 1 桁悪い。WDS ではホウ素より重い元素の、EDS ではナトリウムより重い元素の定性・定量分析が可能で、検出精度は WDS で約 0.01wt%、EDS で約 0.1wt% である。WDS 及び EDS の比較については第 5 章で詳しく述べる。ちなみに、理論的に水素 (H) とヘリウム (He) は特性 X 線を

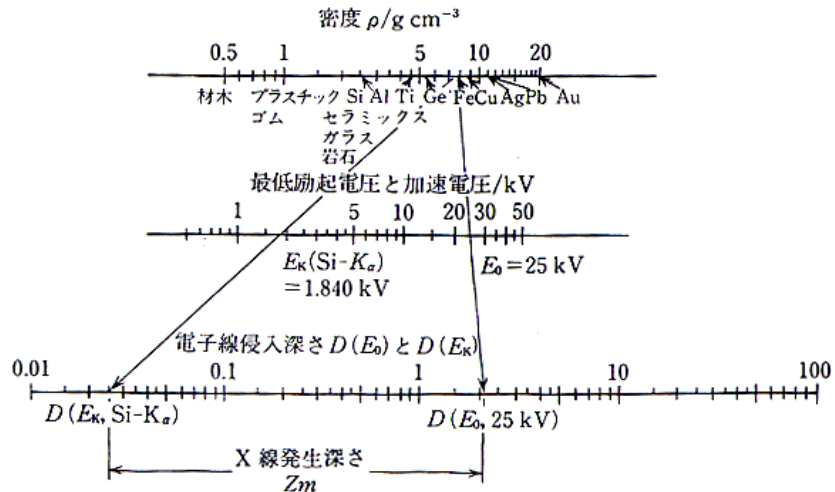


Fig. 3.15: 電子線進入領域と X 線発生領域の概算モノグラム [84] .

持たないため計測出来ず，またホウ素や炭素，窒素等の軽元素は X 線強度が弱く検出感度が極端に低いことが知られている．

EPMA では分析試料から発生した特性 X 線の強度と標準試料のそれとの相対強度 K により定量分析を行っている．分析試料から発生した特性 X 線の強度は，基本的には重量濃度に比例するため， K が分析試料の真の重量濃度を示すと考えられるが，ZAF 効果によりある種の補正をしなければ得られた値の精度は悪くなる．ZAF 効果とは分析試料と標準試料において構成している元素の種類や濃度が異なることによって生じる効果で，原子番号効果 Z (分析試料と標準試料で特性 X 線の発生寄与率が異なる)，吸収効果 A (分析試料と標準試料で発生した特性 X 線の吸収度合いが異なる)，蛍光励起効果 F (分析試料と標準試料で蛍光励起量が異なる) である．ZAF 補正法についての記述はここでは控えるが，ZAF 効果を考慮した理論補正 (補正係数 G) を施すことで分析試料中の濃度 C は $C = K \cdot G$ として求めることができる．

以上、EPMA の原理について述べてきたが，本研究では $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 試料中の Cr 組成を測定するために WDS による EPMA (日本電子 JXA-8100) を用いた．測定の際，電子線の加速電圧は 7kV、照射電流は $70\mu A$ と常に一定にした．上述したように電子線の進入深さは 7kV ではおよそ 350nm 程度であり， $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 層の厚さは約 350nm であることから，検出される特性 X 線はほぼすべて $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 層から生じているものと考えられる．また， Zn と Te では L 線を， Cr では K 線を用いることで各元素の特性 X 線は十分に発生し，それらのエネルギーの重畳も防ぐ．照射電流については，その値が大きいくほど発生する特性 X 線の強度は基本的に増すことから，その分，定量分析の精度も良くなる．しかし照射電流がある臨界値を越えるとフィラメントの断線につながったり，試料にダメージを与えることにもなりかねないため設定には十分な注意が必要である．本研究では Cr の特性 X 線の強度分布を参考にして，妥当と思われる値 $70\mu A$ にした．ただし， Cr 組成がおおよそ 1% 以下では Cr が発生する特性 X 線の強度が非常に弱く，その精度には問題がある．

本研究では 1 つの試料につき 5 回測定を行い，その平均値から Cr 組成を決定した．また， Cr 組成は測定・解析された各元素の組成比率 ($[Zn]$ ， $[Te]$ ， $[Cr]$) を用いて

$$x = \frac{[Cr]}{[Zn] + [Cr]} \frac{50}{[Te]} \times 100 \quad (3.25)$$

から求めた．

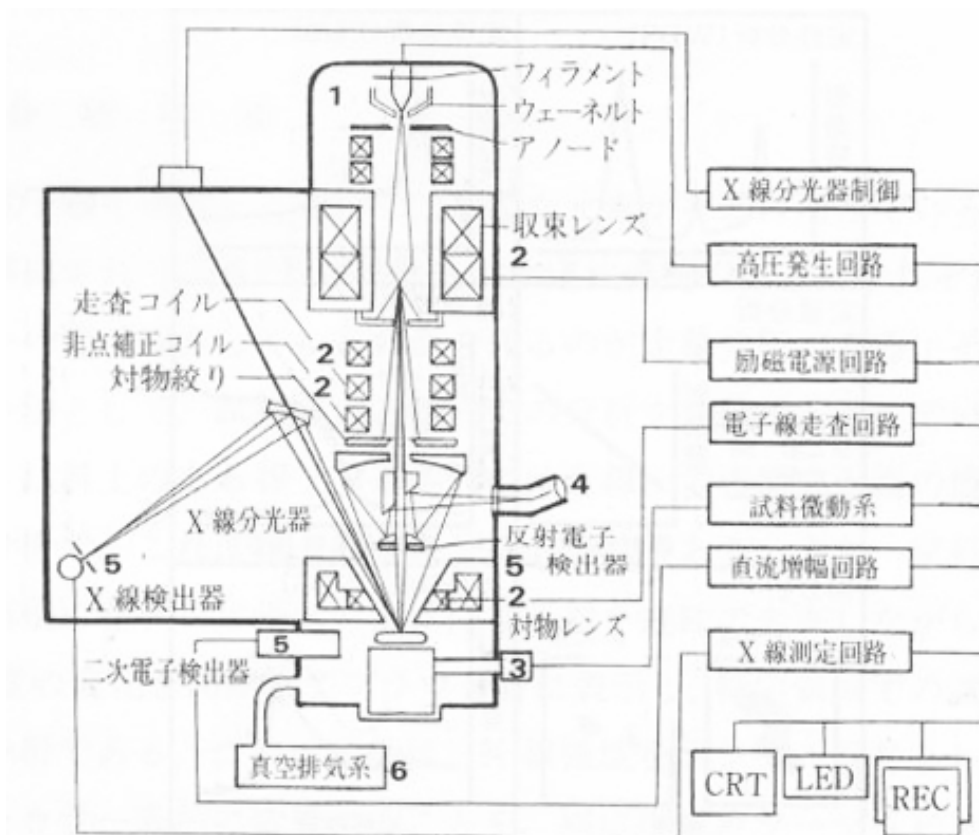


Fig. 3.16: EPMA の構成 [84] .

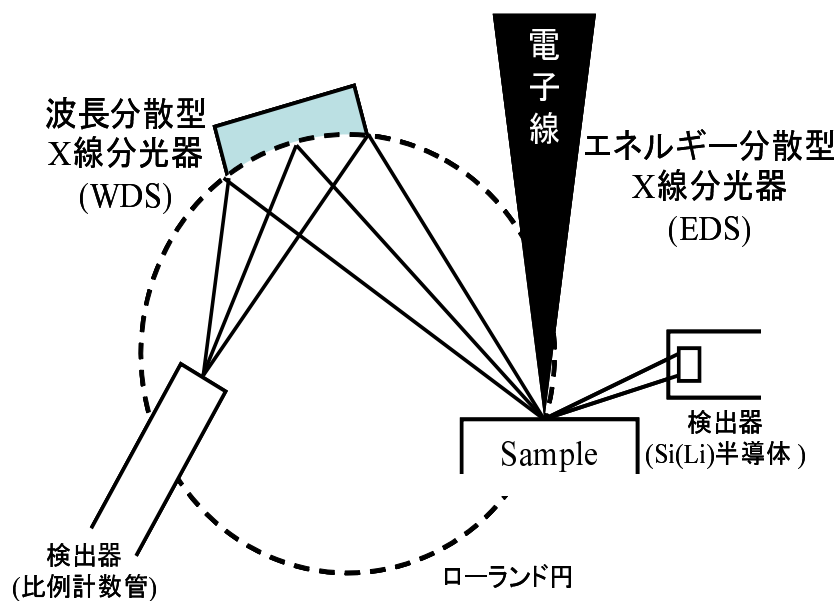


Fig. 3.17: X線分光法の概念 WDS法とEDS法

3.4.2 2次イオン質量分析 (SIMS)

固体表面に数 keV のイオンビームを照射すると、固体自身を構成する原子・分子が中性粒子またはイオン粒子として放出されるが、このイオン粒子の質量の測定によって固体表面の化学分析を行う方法を二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) 法という。材料中の不純物の微量測定、偏析、析出物の同定、表面・界面の研究などに利用されている。入射イオンとしては希ガス (Ar^+ など) や活性ガス (O^- , O_2^+ , N_2^+ , Cs^+) が試料の性質に応じて使い分けられ、試料表面から放出される二次イオンの質量分析には電場・磁場を用いた分析計や飛行時間型質量分析形などが使われている。二次イオンは表面から数十Å 以内の固体内から主として放出されるため、試料表面の分析法として有力である。表面を一様にスパッタリングしながら二次イオンの質量分析を行うことで試料の深さ方向の定量的化学分析を行うことができる。

本研究では、EPMA で検出が困難であった I の濃度測定に用いた。

第4章 実験結果I 荷電不純物ドーピングによる強磁性特性の制御

4.1 序論

4.2 磁性の評価方法

SQUID 装置による磁化測定

強磁性転移温度の決定

4.3 結果

アンドープ試料

窒素ドーブ試料

ヨウ素ドーブ試料

4.4 まとめ

4.1 序論

本章では (Zn,Cr)Te に対して荷電不純物のドーピング及び成長時の分子線供給量比を変化させた成長を行い強磁性特性を比較したので、その結果について述べる。

第2章で述べたように Saitoら [11, 12, 70, 73] と我々の研究結果により (Zn,Cr)Te [13-15] における強磁性発現が確認され、またその強磁性が DMS としての性質であって析出物等によるものではないことが明らかになっている。しかしながら、(Zn,Cr)Te の強磁性の発現メカニズムについては未解明な部分が多く存在する。(Zn,Cr)Te は非常に高抵抗でキャリアがほとんど存在しないことから、Mn 添加の III-V 族 DMS 系で考えられているキャリア (ホール) 誘起による強磁性発現とは異なる起源を持つと考えられている。

そこで我々は、この物質の強磁性発現メカニズムに関する知見を得るために荷電不純物のドーピングした試料及び成長時の分子線供給量比を変化させた試料を作製し、その強磁性特性を比較した。荷電不純物をドーピングしていない (Zn,Cr)Te (以下アンドープと表記) では、結晶成長時の分子線供給量比を変化させ強磁性特性を比較した。また、荷電不純物ドーピングにはアクセプタ性不純物として窒素 (N) を、ドナー性不純物としてヨウ素 (I) を用い、その強磁性特性を比較した。

本章では最初に試料の磁気特性の評価方法について述べ、その後アンドープ試料、窒素ドーピング試料、ヨウ素ドーピング試料のそれぞれについて各パラメータによる強磁性特性の変化について述べる。これらの強磁性特性の変化の起源については次章以降の研究をもって考察する。

4.2 磁性の評価方法

本節では、本章の研究で行った実験手法として試料の磁化測定法及び本研究における強磁性転移温度の定義について述べる。

4.2.1 SQUID 装置による磁化測定

本研究では磁化測定として超伝導磁束量子干渉計 (Superconducting QUantum Interference Device : SQUID) を用いて測定を行った。SQUID は超伝導の量子化現象を利用した超高感度磁気センサーであり、従来の磁気センサーの 100 倍の感度を持ち、地磁気の 5000 万分の 1 以下の微弱磁場を検出することができる。SQUID は Fig.4.1 の左図のように超伝導体で薄い絶縁体を挟んだ接合 (ジョセフソン接合) を 2 つ使ったリング構造をしている。超伝導リングに外部から磁場を印加すると、鎖交する磁束の数に応じてそれを打ち消すようにリング内に接合間を流れるトンネル電流の位相差が変調される。SQUID 磁力計は、これを利用し磁性体がつくる磁束の本数を量子磁束 Φ_0 を単位として測定するものである。その磁束分解能は約 $10^{-19} \sim 10^{-21}$ Wb/Hz にもおよび、非常に高い感度を持っている。

本研究では SQUID 磁束計として RSO 測定モードを付属した Quantum Design(USA) 製の MPMS(磁気特性測定システム) を用いた (Fig.4.2)。

本研究で作製された試料は多層構造であるため、 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 層のみの磁化信号を測定するには、基板の GaAs 及び buffer 層の ZnTe から生じる反磁性成分を除去する必要がある。本研究では、以下に記すような GaAs 基板等の寄与を除去する 2 つの方法により $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 単層の磁化を得ている。一つは、GaAs 基板のみを測定した磁化成分を測定試料の重量と膜厚から求めた体積比率で換算し、測定データからその成分を差し引く方法である。もう一つは、2K での磁場の磁化依存性測定の際に、磁場を最大 5T まで印加しその磁化の負の傾きを GaAs 基板の反磁性

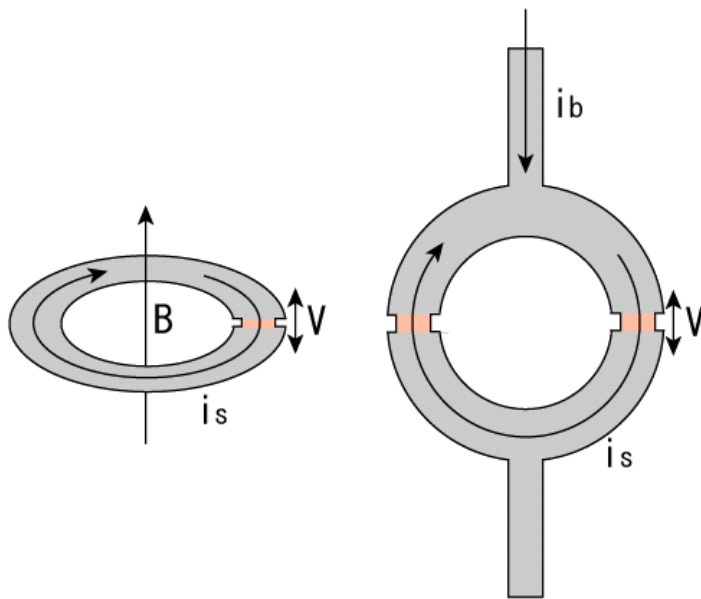


Fig. 4.1: SQUID 装置の原理図



Fig. 4.2: 本研究で使用した Quantum Design 社製の MPMS

成分として差し引く方法である．この手法では，5Tまで印加することによって $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 層の強磁性成分が十分飽和していると仮定し高磁場領域の磁化の変動がすべて GaAs 基板の寄与によるものであるとしている．本研究では，概ね前者の手法により GaAs 基板の寄与を差し引いており，この場合後者による差し引きとの結果の相違は少ないが， $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 層の強磁性信号が比較的強い試料では前者の手法では差し引きが不十分または過剰になることが多く後者の手法を用いている．これらの操作による測定結果の相違は， $M-H$ 測定や後述する Arrott Plot による T_C の決定には大きな違いは生じないが， $M-T$ 測定，特に後述する常磁性 Curie 温度の決定においては大きく作用する．GaAs 基板の寄与を除去する際には適宜このような点に注意して行う必要がある．

本研究では，各試料について磁化の磁場依存性 ($M-H$) 測定，及び磁化の温度依存性 ($M-T$) 測定を行った． $M-H$ 測定では $\pm 1T$ の磁場を成長面に垂直に印加して測定した． $M-T$ 測定では $+500Oe$ の磁場を成長面に垂直に印加し，次の二つの過程を測定した．ひとつはゼロ磁場状態で 2K まで冷却し，その後磁場を印加して昇温しながら測定する零磁場冷却 (Zero Field Cooling : ZFC) 過程である．もう一方は，その後 350K の高温から磁場を印加したまま 2K まで温度を低下させる過程で磁場の变化を測定する磁場印加冷却 (Field Cooling : FC) 過程である．

4.2.2 強磁性転移温度の決定

本研究では前項の SQUID 磁束計を用いて磁化を測定し，その強磁性転移温度を以下のように求めた．本研究では試料の強磁性成分及び機構が単一であるとは限らないため，以下のように 3 つの臨界温度をその強磁性特性を指標する温度として決定した．すなわち，Arrott Plot により見積もった Curie 温度 T_C ，Curie-Weiss Plot により見積もられた常磁性 Curie 温度 θ_p 及び $M-T$ 測定における ZFC と FC における付加逆性の現れる温度として T_B を求めた．以下に各臨界温度の求め方を示す．なお，本研究におけるこれら強磁性転移温度の物理的意味は次章で

詳しく考察する．

Arrott Plot による T_C の決定

Arrott Plot は自発磁化 M_0 及び Curie 温度を M-H 曲線の高磁場領域から解析し求める方法である [85]．本来， T_C の定義はこの温度以下の温度で強磁性を示す，すなわち外部磁場がない状態で磁化を示す温度であるが，ゼロ磁場の極限においてはより高い T_C をもつ強磁性不純物や磁化の不均一性，磁区構造や磁気異方性などによる複雑な現象の影響を受ける可能性があり，ゼロ磁場における T_C の見積もりはあいまいさを有する．そこで Arrott は，有限磁場での測定による磁性解析法として Arrott Plot による手法を提案した．この手法は現在強磁性薄膜の転移温度決定において非常によく用いられている．

磁化 M は Weiss-Brillouin の手法により次式で与えられる．いま， $S = 1/2$ とし，絶対零度での磁化を M_0 ，分子場係数を ω とすれば磁化 M は，

$$M = M_0 \tanh \frac{\mu_B(H + \omega M)}{k_B T} \quad (4.1)$$

と書くことができる．この式を書き換えると

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} + \omega \frac{\mu_B M}{k_B T} = \tanh^{-1} \left(\frac{M}{M_0} \right) \quad (4.2)$$

となる． $M \ll M_0$ として右边を展開すると

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} + \omega \frac{\mu_B M}{k_B T} = \left(\frac{M}{M_0} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0} \right)^5 + \dots \quad (4.3)$$

となる．帯磁率 χ は

$$\chi = \left(\frac{M}{H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (4.4)$$

であるから，磁化の 3 次以降の項を無視すると

$$\frac{1}{\chi} = \frac{k_B T}{\mu_B M_0} - \omega \quad (4.5)$$

となる．したがって T_C は

$$T_c \left(\frac{1}{\chi} \rightarrow 0 \right) = \frac{\mu_B \omega}{k_B} M_0 \quad (4.6)$$

となり， M_0 が大きいものほど T_C が大きいということがわかる．この式から分子場係数 ω は，

$$\omega = \frac{k_B T_c}{\mu_B M_0} \quad (4.7)$$

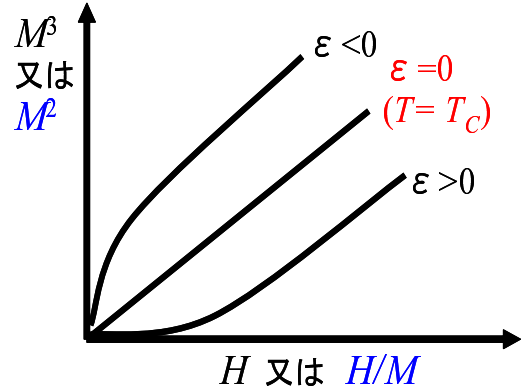


Fig. 4.3: Arrott Plot による T_C の求め方． $T = T_C$ のとき高磁場側の直線成分の延長が原点を通過する．

となる。

$T = T_C$ では式 (4.3) は、

$$\frac{\mu_B H}{k_B T_c} = \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \dots \quad (4.8)$$

となる。 T_C 近傍では

$$\frac{\mu_B H}{k_B T_C} = \varepsilon \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \dots \quad (4.9)$$

と表される。ここで、

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{T_C}{T} \right) \quad (4.10)$$

である。

ここで T_C 前後の温度で測定した磁化曲線を横軸 H 又は H/M 、縦軸に M^3 または M^2 としてプロットすると、Fig.4.3 で見られるように高磁場側の線形領域を外挿した直線の切片は ε の符号に依存する。つまり $\varepsilon < 0$ では切片は正に、 $\varepsilon > 0$ となり、 $\varepsilon = 0$ すなわち $T = T_C$ で原点を通過する。Fig.4.4 に $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 合金に対しての Arrott Plot の例を示す。

以上の解析では一様な系を仮定しているが、より複雑な磁性機構を持つ場合にはこの Arrott Plot による解析を改良した次のような解析が用いられることがある。

$$\left(\frac{H}{M} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{T - T_C}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1} \right)^{\frac{1}{\beta}}. \quad (4.11)$$

測定物質に従って γ, β, T_1, M_1 を決め、この式に代入することで磁化を fitting することにより T_C を求めることができる。また、式中の β, γ の他に α, δ は臨界指数とよばれ、 T_C 近傍での物理量の異常性を特徴付ける指標である。各臨界指数の定義を以下に示す。

- 自発磁化 M_S の温度依存性 $M_S \sim |\varepsilon|^\beta$
- 磁化率 $\chi \sim \varepsilon^{-\gamma}$
- 磁化 M の磁場依存性 $M(T_C) \sim H^{\frac{1}{\delta}}$
- 比熱 $C \sim \varepsilon^{-\alpha}$

ここで、 $\beta = 0.5, \gamma = 1$ とすれば、一様な系の場合の式 (4.3) に一致することは簡単に確認することができる。また、 $\beta = 2/5, \gamma = 3/4$ としたプロットを Arrott-Noakes Plot [87] と呼ばれ、 T_C 近傍でよく成り立つ。

第 4 章 実験結果 I 荷電不純物ドーピングによる強磁性特性の制御

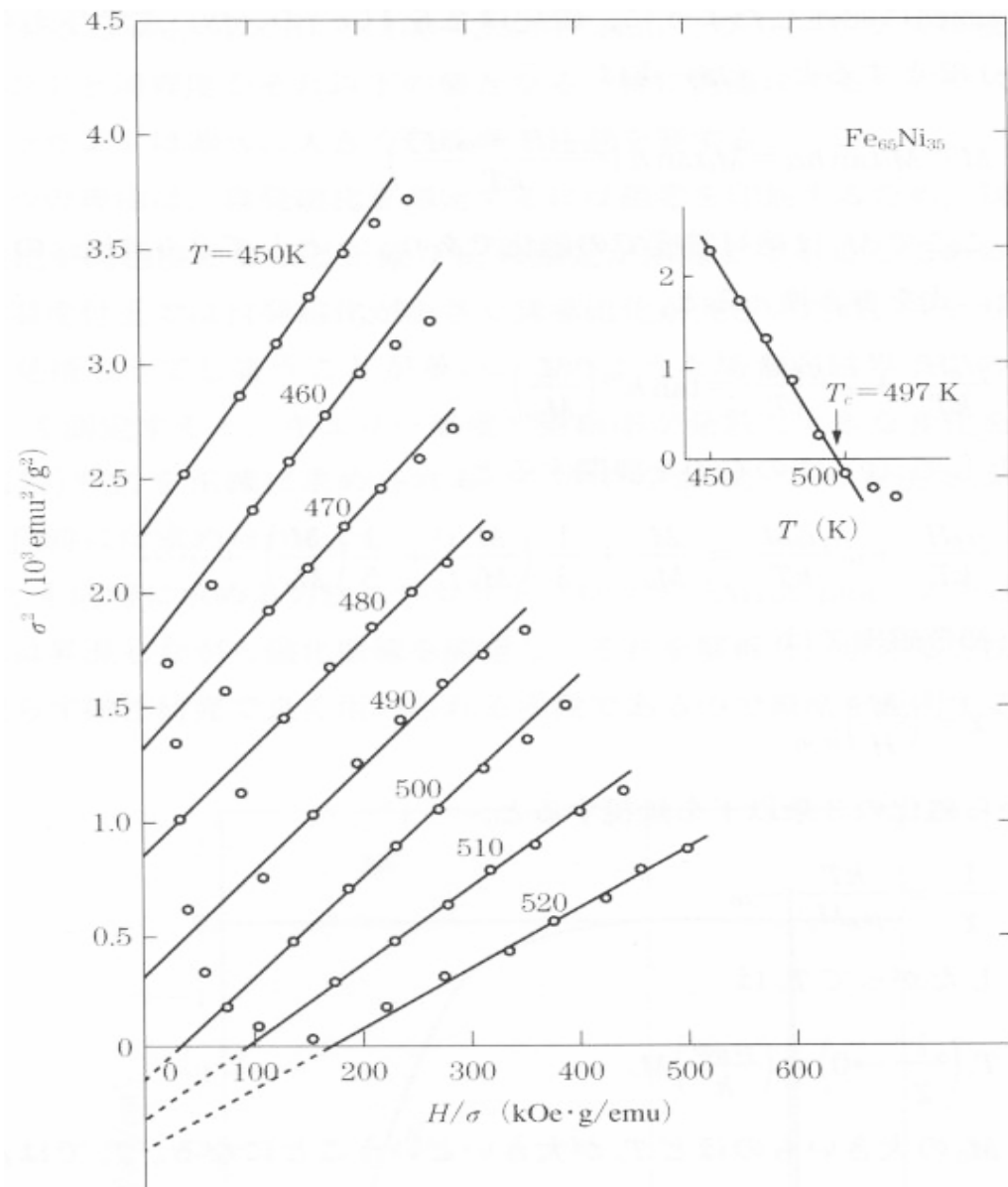


Fig. 4.4: アロットプロットの例 . $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 合金の場合 , T_c は 497K (文献 [86])

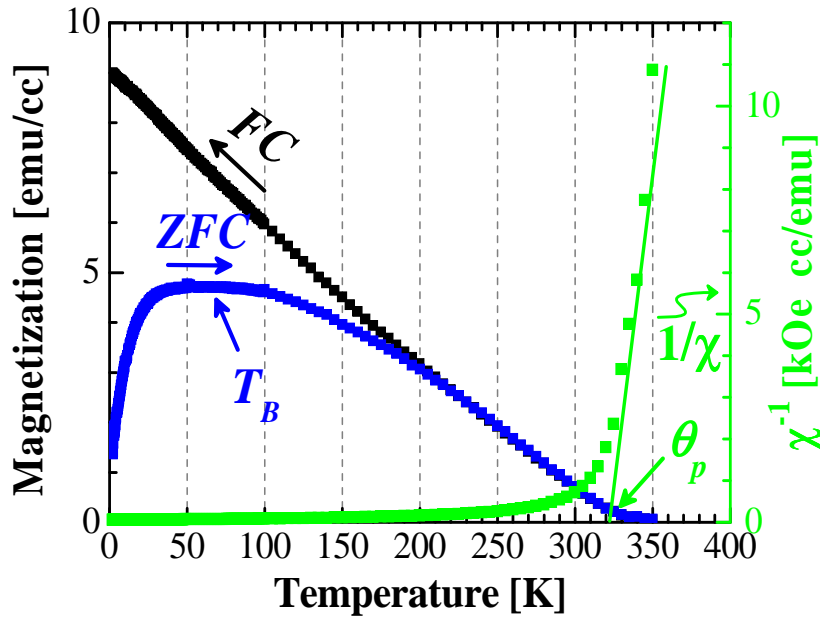


Fig. 4.5: M - T 曲線及び $1/\chi$ - T の例．試料はI ドープ試料 ($[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 200$)) ．

常磁性 Curie 温度

第2章で述べたように常磁性帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P} \quad (4.12)$$

と書ける．この式は，

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}(T - \theta_P) \quad (4.13)$$

と書けるので， θ_P は $1/\chi$ - T プロットにおいて高温部の直線成分の x 切片として決定することができる．Fig.4.5 に $\frac{1}{\chi}$ - T の例を示す．この図は，I ドープ試料 ($[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 200$)) のものである (試料の詳細は後述)．図中で緑プロットが， M - T 曲線から求めた Curie Weiss Plot ($1/\chi$ - T) である．図中の矢印で示したように θ_P はこの曲線の高温部の直線成分の x 切片として決定した．前述のようにこの θ_P は GaAs 基板等の寄与の差し引きの加減で大きく変化するため，注意が必要である．

ブロッキング温度

ブロッキング温度とは M - T 曲線の FC 曲線と ZFC 曲線の不可逆性を示し指標となる温度であり，磁性体では一般に磁気モーメントが固定された配向を持ちえなくなる温度である．すなわち，十分高温で磁気モーメントが乱雑に配向している状態のまま冷却すると，異方性エネルギーなどのために磁気モーメントは乱雑なまま凍結される．その状態では磁場を印加しても磁気モーメントは変化できない．温度を上昇させると，磁気モーメントは熱エネルギーを得て徐々に磁場に沿った方向へと配向する．そして，ある温度以上で凍結が完全に解ける．この温度をブロッキング温度という．本研究では，ZFC 曲線におけるピークをブロッキング温度 (T_B) として定義した．また，Fig.4.5 に見られるように ZFC 曲線に Broad な部分が観測された場合には，Broad な範囲全体を T_B と定義した．

以上のように定義した Curie 温度 T_C , 常磁性 Curie 温度 θ_p 及びブロッキング温度 T_B の本研究における物理的意味は次章において考察する .

4.3 結果

4.3.1 アンドープ試料

第2章で述べたように, 荷電不純物をドーピングしていない (Zn,Cr)Te では強磁性発現が確認されている . これまでの我々の研究では, (Zn,Cr)Te への Cr 組成の変化による強磁性特性の変化を調べてきたが, Cr 組成以外のパラメータとして本研究では成長時の Zn と Te の分子線供給量比 $[\text{Te}]/[\text{Zn}]$ を変化させ強磁性特性の変化を調べた . ZnTe の薄膜試料の MBE 成長において高品質単結晶試料を得られる条件として, Te 過剰雰囲気下で成長が行われることが通例である . これは, Te の加熱基板上からの再蒸発確率が Zn に比べて大きいためである . 我々の初期の研究ではこのような ZnTe 結晶成長の研究を受けて (Zn,Cr)Te の成長においても Te 過剰雰囲気下 ($[\text{Te}]/[\text{Zn}]=2.0 \sim 2.8$) で行っていた .

本研究ではこの分子線供給量比 $[\text{Te}]/[\text{Zn}]$ を $[\text{Te}]/[\text{Zn}]=2.3$ の Te-rich 条件から $[\text{Te}]/[\text{Zn}]=0.7$ の Zn-rich 条件まで系統的に変化させて成長し, 磁気特性を比較した . 分子線強度は基板直下までロードすることのできるフラックスモニタによって真空度という形でそれぞれ別々に測定した . 成長の際, Zn と Te の分子線強度の和を一定 (8.0×10^{-7} Torr.) にすることで, 成長速度に大幅な違いが生じないように配慮した . また, Cr 濃度に関しても成長雰囲気に応じて Cr の置換に違いが生じたため, 常に Cr が 5% で一定となるよう適宜 Cr セル温度を調整した . Cr の分子線強度を一定にした場合, Te-rich 条件で成長した場合と比較して Zn-rich 条件で成長した場合には Cr 濃度が 1~2% 程度低下した .

Fig.4.6 に Te-rich 成長した試料及び Zn-rich 成長した Cr5% の試料の各 Arrott Plot 及び $M-T$ 曲線と Curie-Weiss Plot を示す . Te-rich 成長した試料では Arrott Plot から見積もった T_C は 30K(a), ZFC における $M-T$ 曲線のピークが現れる T_B は 8K, Curie-Weiss Plot から得られた θ_p はおよそ 175K となった (b) . これと比較して, Zn-rich 成長した試料の T_C は 280K(c), T_B は 90K, θ_p は 300K(d) となり, どの温度も上昇した . 分子線供給量比 $[\text{Te}]/[\text{Zn}]$ に対する各強磁性転移温度を Fig.4.7 に示した . 各転移温度は Te-rich 成長から Zn-rich 成長へと変化させるに従い上昇し, Zn-rich 成長した試料は T_C が 280K と室温近傍まで上昇した .

成長時の分子線供給量比を変化させることは, 結晶中の構成元素比を Stoichiometry から逸脱させるはたらきがある . この結果はこの Stoichiometry からのずれが後述する荷電不純物ドーピングと同様に (Zn,Cr)Te の強磁性特性を決定する重要なパラメーターであること示している .

最後に Te-rich 条件下で成長した (以下, Te-rich 成長) 試料及び Zn-rich 条件下で成長した (以下, Zn-rich 成長) 試料の $M-H$ 曲線を Fig.4.8 に示す . Zn-rich 成長及び Te-rich 成長において $M-H$ の飽和磁化, 自発磁化, 保磁力には大きな違いは見られない . しかしながら, Zn-rich 成長の試料ではゼロ磁場付近において Te-rich 成長の試料では見られない括れが生じていることがわかる . すなわち, 磁性の飽和過程において複数の過程が存在しているように見える . この括れは次章での Cr 組成分布解析において明らかとなる Cr-rich クラスターの形成によるものであると考えられるが, 詳細は明らかとなっていない . このような括れは Te-rich 成長の試料でも Cr1% 以下の低濃度で見られている .

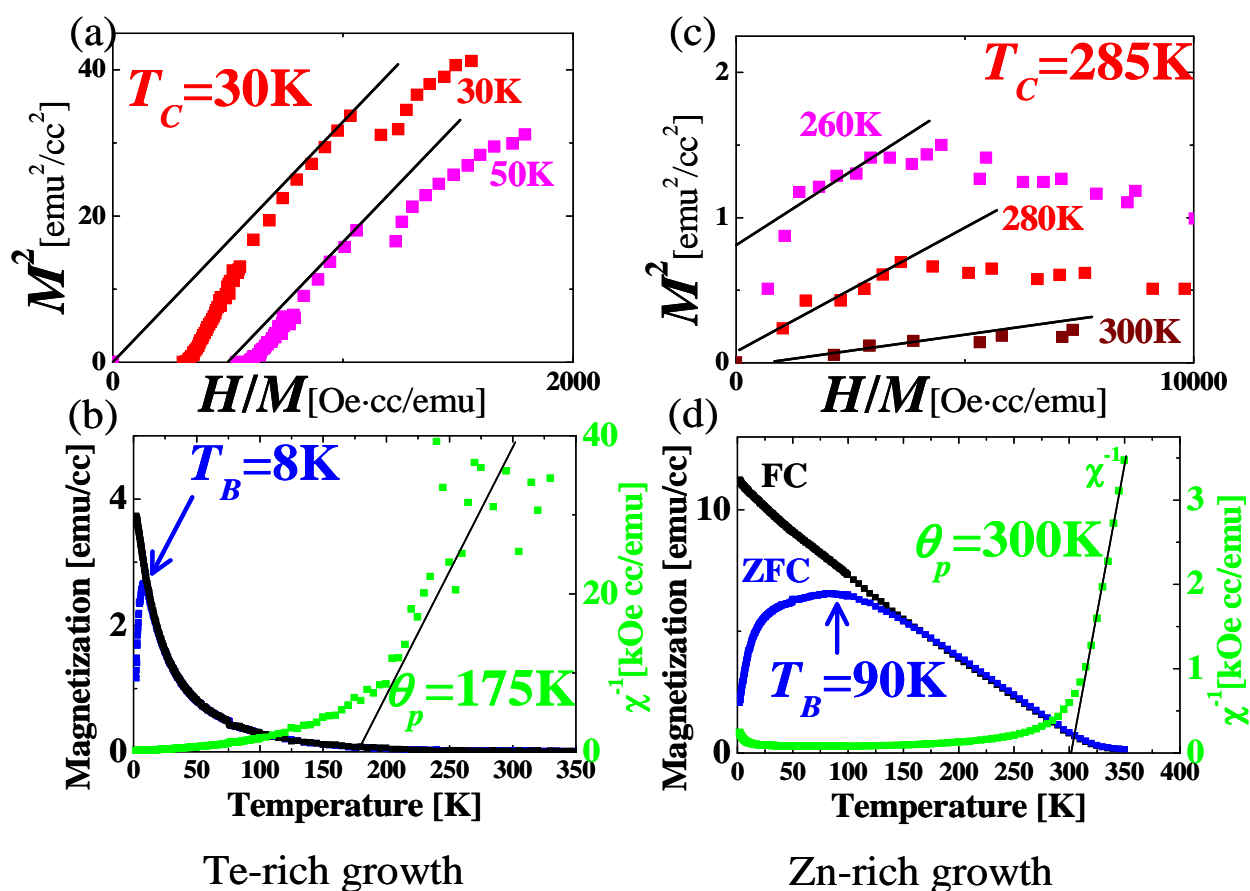


Fig. 4.6: Cr5% のアンドープ試料の強磁性転移温度測定 . Te-rich 成長した試料の (a)Arrott Plot 及び (b) $M-T$ 測定結果と Curie-Weiss Plot . Zn-rich 成長した試料の (a)Arrott Plot 及び (b) $M-T$ 測定結果と Curie-Weiss Plot .

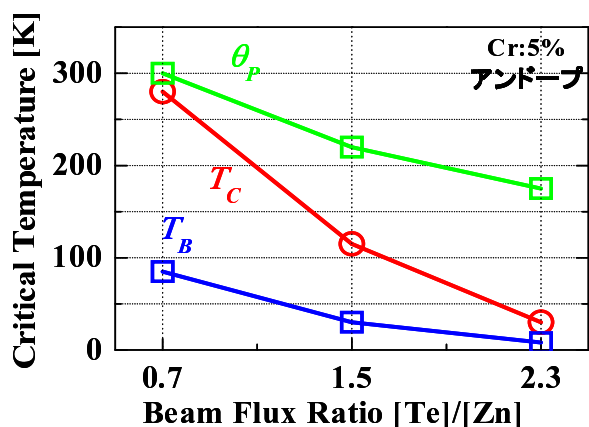


Fig. 4.7: Cr5% のアンドープ試料の強磁性転移温度の分子線供給量比 ($[Te]/[Zn]$) 依存性 .

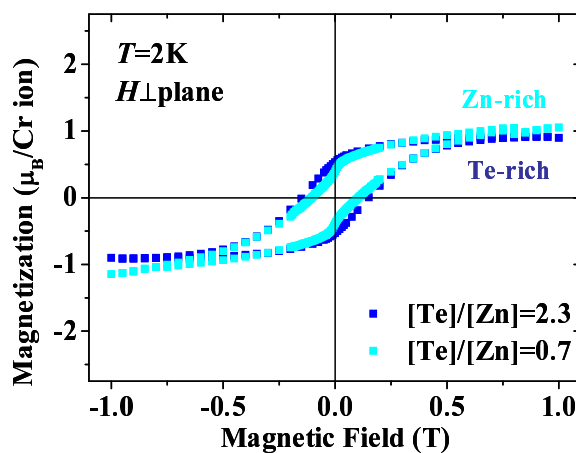


Fig. 4.8: Cr5% の Zn-rich 成長及び Te-rich 成長したアンドープ試料の $M-H$ 曲線 .

4.3.2 窒素ドーピング試料

N ドープした試料は Te-rich 条件下で Cr 濃度及び N ドープ量を系統的に変化させて成長した。この際、N ドープ量の制御には窒素流量は 0.2cc/min. に固定し励起出力を 140~300W で変化させることによって行った。

まず、Cr 濃度の変化に対する N ドーピングの効果について述べる。Fig.4.9 に N ドープ試料の N ドープ量、キャリア濃度及び N の活性化率の Cr 濃度依存性を示す。このとき、窒素流量は 0.2cc/min.、励起出力 300W と本研究で用いた装置において最も N ドープ量が大きくなる条件に固定した。図中の黒点で示したプロットは XRD の $Zn_{1-x}Cr_xTe$ のピークから求めた N ドープ量 $[N_{Te}]$ の Cr 濃度依存性である。これによると、N の最大ドーピング量は Cr 組成に関わらずおよそ $10^{20}cm^{-3}$ 台であった。一方、ホール測定から見積もられたキャリア濃度 p (図中の赤プロット) は Cr が 1% 程度まではほぼ添加量と同程度であったが、Cr 濃度の増加に伴ってキャリア濃度は減少し 3% で $p \sim 10^{17}cm^{-3}$ にまで低下した。よって、N のドーピングに対するホール濃度の割合、すなわち N の活性化率 $p/[N_{Te}]$ (図中の青プロット) は Cr 濃度の増加に伴い急激に低下した。また、Fig.4.10 に同試料の抵抗率の温度依存性を示す。Cr 濃度が 1% 程度までは抵抗率は低温までほぼ一定で金属的な伝導を示すが、Cr 組成の増加に伴い半導体的な伝導を介して絶縁的に変化した。これらの結果はドーピングした N によるキャリア (ホール) が ZnTe のバンドギャップ中に形成される $Cr3d$ 準位にトラップされていることを示している。この N ドープ量の変化に伴う $3d$ 準位中の電子密度の減少については第 6 章で磁気光学の見地から詳しく述べる。

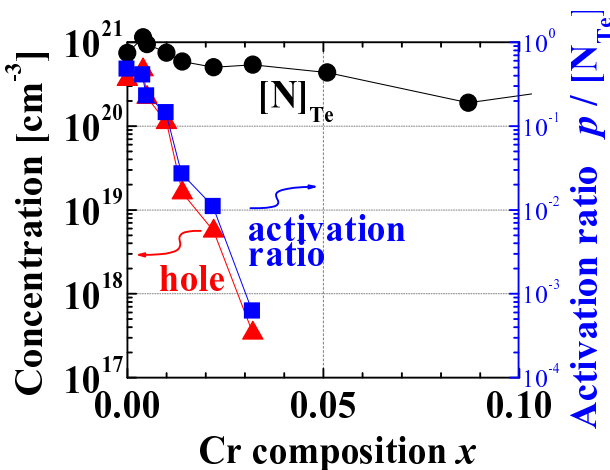


Fig. 4.9: N ドープ試料の XRD から見積もられた窒素ドーピング量 $[N]$ (黒)、キャリア濃度 p (赤) 及び窒素の活性化率 $p/[N]$ (青) の Cr 濃度依存性 [88]

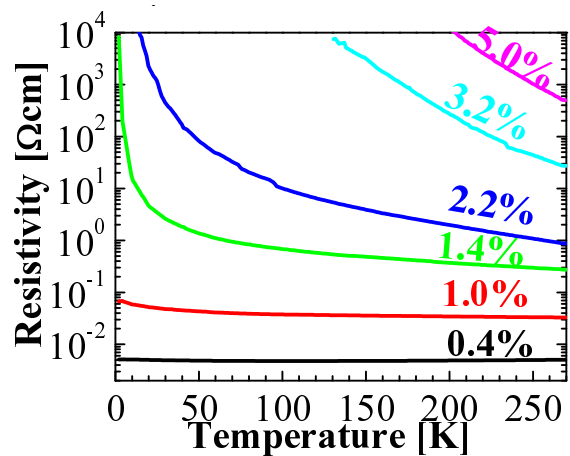


Fig. 4.10: N ドープ試料の抵抗率の温度依存性 [88,89] .

次に磁気特性のホール濃度依存性について示す。Fig.4.11 に Cr を 1% に固定し、N ドープ量を変化させた試料の $M-H$ 曲線を示す。黒いプロットで示されたアンドープ試料では強磁性的なヒステリシスが見られているが、N をドーピングをした試料では、ホール濃度 p が $10^{15}cm^{-3}$ から $10^{18}cm^{-3}$ 、 $10^{20}cm^{-3}$ と増加するにしたがって、飽和磁化が減少し、ヒステリシスは抑制され、常磁性的振る舞いへと変化した。

さらに Cr 濃度の高い試料でも N ドーピングの効果と比較した。Cr が 1% 以上の試料では N ドープ量、もしくはキャリア (ホール) 濃度の制御が困難であり、N ドープ試料はすべて最も N ドープ量が高くなる条件 (窒素流量は 0.2cc/min.、励起出力 300W) でドーピングを行った。

Fig.4.12 に Cr 濃度 2% , 5% , 9% のアンドープ及び N ドープ試料の M - H 曲線を示す . どの Cr 濃度においてもアンドープで見られた明確な強磁性ヒステリシスが , N ドープ試料では消失しており , 飽和磁化も減少している .

以上の結果から , 添加した窒素によるキャリア (ホール) は磁化を抑制するはたらきを示した . この結果は従来の Mn 添加の III-V 族 DMS で提唱されているキャリア誘起による強磁性発現とは正反対の性質を示しており , この結果からも $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ はキャリア誘起とは異なる機構により強磁性を発現していることが示唆された [16 ,88 ,89] .

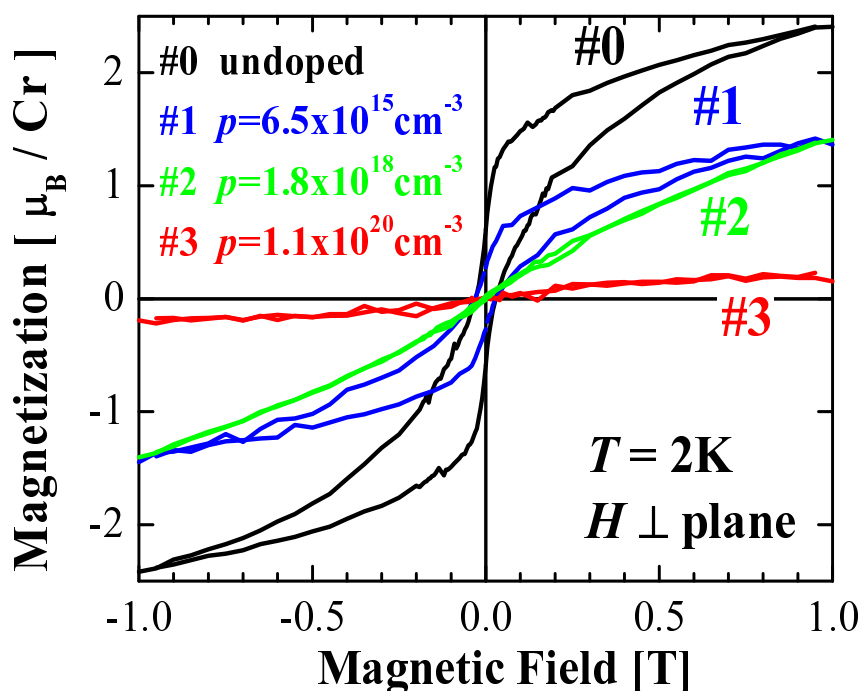


Fig. 4.11: アンドープ試料 (黒) 及び N ドープ試料の磁化曲線 . $p = 6.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (青) , $p = 1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (緑) , $p = 1.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ (赤) . Cr 濃度は 1% [88 ,89]

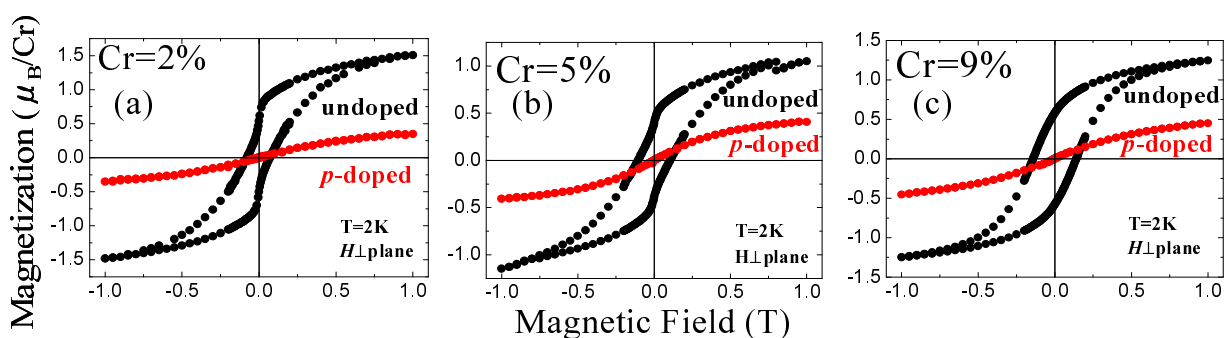


Fig. 4.12: アンドープ試料及び N ドープ試料の M - H 曲線 . (a) $x = 0.02$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.09$ [88]

4.3.3 ヨウ素ドープ試料

I ドープした試料は Zn-rich 条件下で I 濃度を系統的に変化させて成長を行い , その伝導特性及び磁気特性を比較した . I ドープ試料は通常の ZnTe 成長時の Te-rich 条件ではなく Zn-rich 条

件下で行った．第 2 章で述べたように，ZnTe を含む II-VI 族半導体は一般にイオン結合性が強く，自己補償効果のためにキャリアドーピングによる伝導性の制御が困難である．ZnTe では，前述の p 型ドーピングは比較的容易であるが， n 型ドーピングは困難であることが知られている．これは $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の場合にも同じであると考えられる．本研究ではドナー性不純物としての I の磁気特性に対する効果を効率的に観測するために，可能な限りドナー濃度の高い試料を作製する必要がある．そこで，本研究の前段階として ZnTe へ I ドーピングした試料を作製し，I ドーピングの最適条件を調べた．その結果，成長時の分子線供給量比 $[Te]/[Zn]=0.7$ の Zn-rich 条件で基板温度 300°C を最適条件とした [90]．Zn-rich 条件が最適である理由は，VI 族サイトに置換する原子量を相対的に減ることで I の置換を促進されるためであると考えられる．本節ではこの条件で作製した試料に関して比較を行う．I 濃度の制御には I 源である CdI_2 セルの温度 (T_{CdI_2}) を 120°C ~ 240°C まで調整することで行った．SIMS により見積もった I ドープ試料中の I ドープ量 $[I]$ は $T_{CdI_2} = 120^\circ\text{C}$ で $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ でセル温度の上昇に伴い上昇し， $T_{CdI_2} = 240^\circ\text{C}$ で $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ となった．

Fig.4.13 に室温 ($T = 270\text{K}$) での抵抗率の Cr 濃度依存性を示す．I ドープ試料では基板温度は 300°C ， T_{CdI_2} は 200°C で固定して成長した試料を比較している．Te-rich 条件で作製したアンドープ試料の抵抗率 (緑プロット) と比較して，I ドープ試料では抵抗率がそれよりも 1~4 桁ほど高く，I ドープ試料の伝導性はドナー性のドーパントを添加しているにも関わらず， n 型の伝導を示すまでには至らなかった．

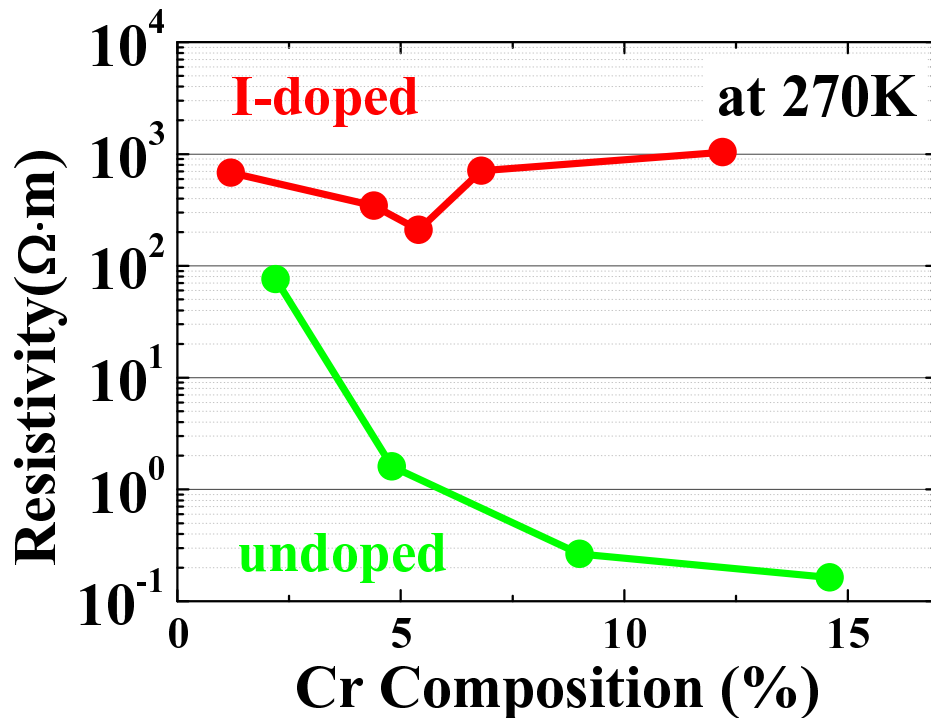


Fig. 4.13: I ドープ試料の抵抗率の Cr 濃度依存性．

次に，I ドープ試料の磁気特性について示す [91]．Fig.4.14 に I ドープ試料の強磁性転移温度の I 濃度 $[I]$ 依存性を示す．試料はすべて Zn-rich 条件，基板温度 300°C で成長し，Cr 濃度は 5% と一定になるように調節した． T_C は $[I]$ の増加に従って増加し， $[I]=2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 200^\circ\text{C}$) を最適値として最高値 300K に達し，その後減少した． T_B も同様の増減を示したが， $[I]=1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 180^\circ\text{C}$) と $[I]=2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 200^\circ\text{C}$) の試料では $M-T$ 曲線の ZFC において 1 つのピークではなく Broad な部分が現れたため， T_B は数 10K 程度の幅を示した．

また, θ_P も同様に $[I]$ の増加とともに上昇したが, $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 200$) 以降の低下は見られなかった. Fig.4.15 に $[I]=5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 120$), $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 200$) 及び $[I]=1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 240$) の試料の $M-H$ 曲線を示す. 飽和磁化, 自発磁化は T_C と同様に $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の試料で最も大きくなったが, 保磁力及び飽和過程 (形状) に関しては違いが見られなかった.

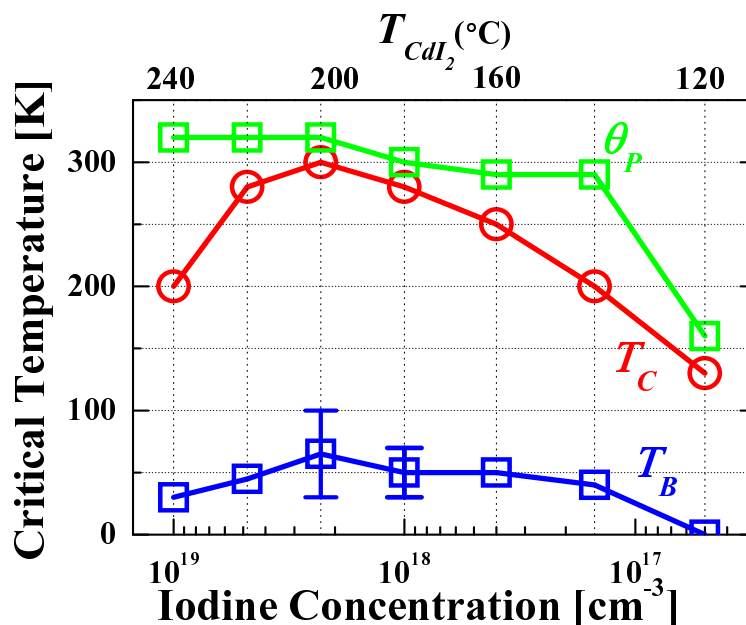


Fig. 4.14: I ドープ試料の強磁性転移温度の $[I]$ 依存性. Cr 濃度は 5%

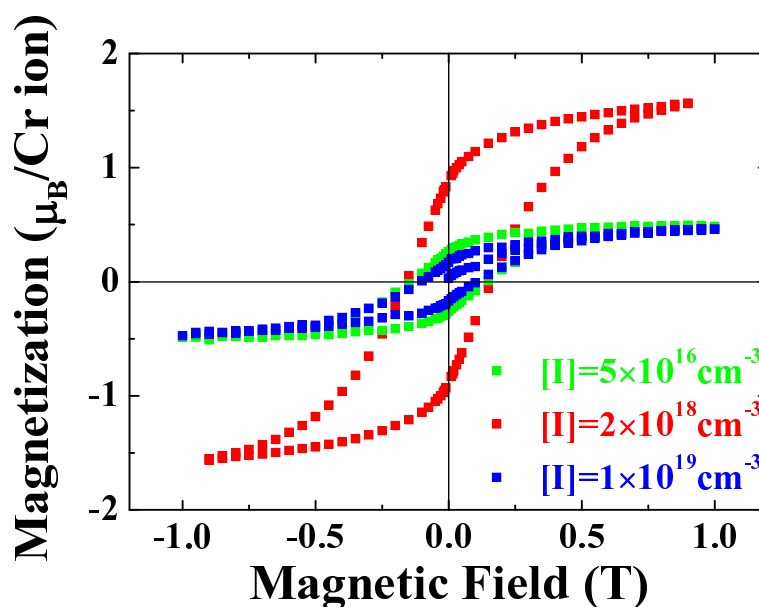


Fig. 4.15: I ドープ試料の $M-H$ 曲線. $[I]=5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 120$) (緑), $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 200$) (赤) 及び $[I]=1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 240$) (青)

4.4 まとめ

以上の結果のうち磁気特性についてまとめる．Fig.4.16 に Cr5% のアンドープ、N ドープ及び I ドープ試料の強磁性転移温度のそれぞれのパラメータ依存性を示す．アンドープ試料は分子線供給量比 $[Te]/[Zn]$ 依存性，I ドープ試料に関してはヨウ素濃度 $[I]$ 依存性，N ドープはホール濃度 $[N]$ 依存性である．すべての試料は基板温度 300 で成長しており，N ドープ試料は $[Te]/[Zn]=2.3$ の Te-rich 条件で，I ドープ試料は $[Te]/[Zn]=0.7$ の Zn-rich 条件で成長した．

アンドープ試料では，分子線供給量比 $[Te]/[Zn]$ の変化に対して転移温度は大幅に変化した．Te-rich 成長した試料では T_C は 30K であるのに対し，Zn-rich 成長した試料では T_C は 280K と飛躍的に上昇した．このことは，この分子線供給量比 $[Te]/[Zn]$ が $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の強磁性特性を決める重要なパラメータであることを示している．一方， $M-H$ においては飽和磁化，自発磁化は成長条件によって変化しなかったが，Zn-rich 成長した試料では低磁場において括れが見られ，磁化の飽和過程が単一ではないと考えられる．

N ドープ試料では，Cr 濃度が 1% 程度ではホール濃度の増加に伴う強磁性特性の抑制がみられた．Cr5% 試料では N ドープ量の制御が困難で $[N]=4.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の試料のみが得られている．この試料では，2K に至るまで強磁性転移が確認されなかった．

I ドープ試料では $[I]$ 濃度の増加に伴って T_C は増加し， $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 200$) を最適値として最高値 300K に達し，その後減少した．また， $[I]$ の変化に対して $M-H$ 曲線の飽和磁化，自発磁化は同様の傾向を示し， $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 200$) で最大となった．また，特に高い T_C を示した試料では $M-T$ 測定の ZFC において単一のピークではなく，Broad な振る舞いが見られ， T_B に幅が観測された．

次章以降では，これらの強磁性特性の変化の起源を調べた．第 5 章では Zn-rich 成長及び I ドーピングによる強磁性特性の増強の起源を，第 6 章では N ドーピングによる強磁性特性の抑制の起源をそれぞれ Cr 組成分布及び Cr3d 準位の電子密度を調べることにより考察した．

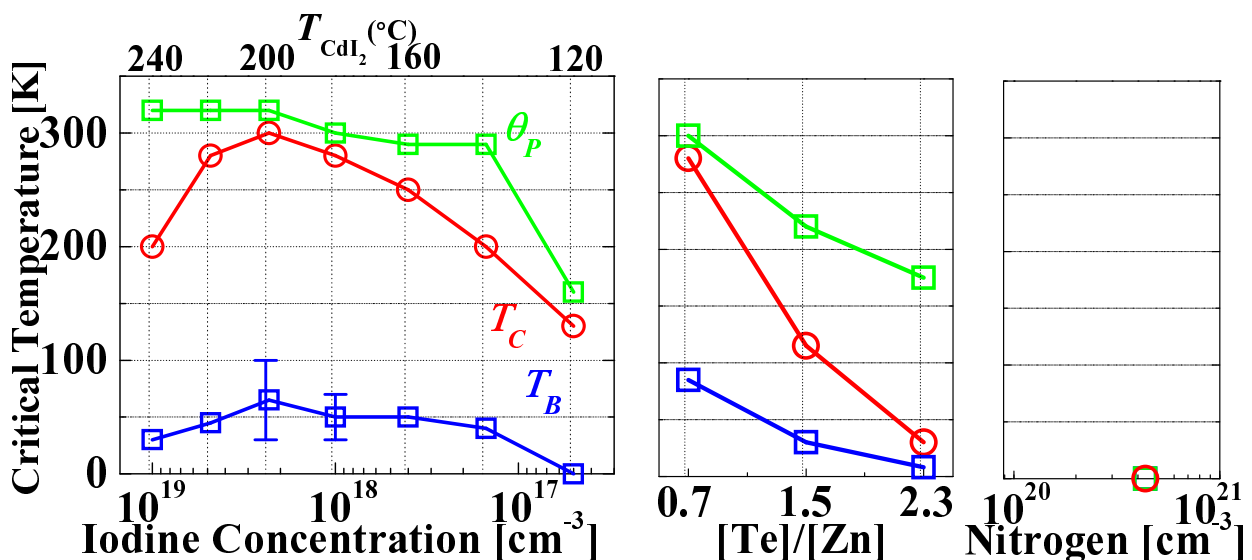


Fig. 4.16: アンドープ試料，N ドープ試料及びI ドープ試料の強磁性転移温度の各パラメータ依存性．左から I ドープ試料の $[I]$ 依存性，アンドープ試料の $[Te]/[Zn]$ 依存性，N ドープ試料の $[N]$ 濃度依存性．Cr 濃度は 5%

最後に、本節での実験結果を模式的に Fig.4.17 に示す。

(Zn,Cr)Teにおける強磁性特性の制御

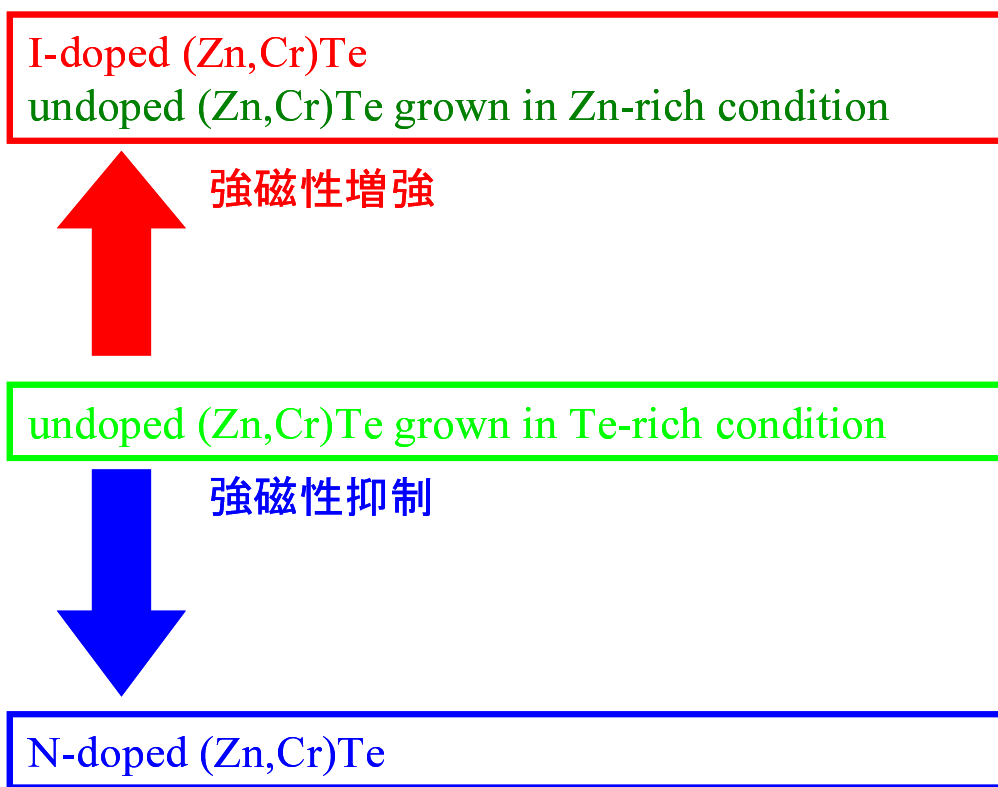


Fig. 4.17: 第4章のまとめ

第5章 研究結果II TEM/EDSによるCr組成分布観察

5.1 序論

5.2 実験手法

高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM)

エネルギー分散型X線分光法 (EDS)

5.3 結果

5.4 考察

1 : 不均一分布と強磁性増強の相関

2 : 相分離の起源

3 : Cr分布の相違

5.5 まとめ

5.1 序論

前章の結果のように荷電不純物のドーピング及び成長時の分子線供給量比の変化によって強磁性特性は大きく変化した。この強磁性変化の原因を探るため、アンドープ及び荷電不純物ドーピングをした $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ に対し TEM による断面構造観察及び EDS による Cr 組成分布観察を行い、その結果から Cr 分布と強磁性特性との相関について検証を行った [92, 93]。

本章では、まず断面構造観察及び組成分布観察の方法について述べた後に実験結果について示す。その後、実験結果について 3 つの観点から考察を行い、前章で示した実験結果のうち I ドーピング及び Zn-rich 成長での強磁性増強の起源について述べる。

5.2 実験手法

本節では、本章で用いた実験手法として高分解能透過型電子顕微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope : HRTEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS or EDX) の測定原理及び装置について述べ、最後に試料の加工方法について述べる。

5.2.1 高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM)

高速の電子が固体物質に衝突するとき、種々の相互作用が生じ、二次電子や特性 X 線などが放出される (第 3 章 Fig.3.13)。物体が非常に薄い場合には大部分の電子は何も相互作用を起こすことなく通り抜ける (透過電子) が、一部の電子は散乱される (散乱電子)。散乱にはエネルギーを全く失わない場合 (弾性散乱) とエネルギーを一部失う場合 (非弾性散乱) とがある。透過型電子顕微鏡では通常、透過電子、弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波が拡大されて像が結ばれる。透過波のみで結像する方法を明視野法、また回折波のみで結像する方法を暗視野法という。この明視野法および暗視野法を用いて、転位や界面などの多くの格子欠陥を同定や析出物・介在物の分布測定などに利用されている。しかし微細加工技術の発達により、明視野法や暗視野法では観察できないほど微小な領域の観察が必要となり、このような場合には高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 法による観察が有用である。この手法は、透過波と回折波の干渉コントラストを利用するもので、物質の構造や微小欠陥などを原子レベルで直接観察できる方法である。

また、TEM では像モードと回折モードを切り替えて電子回折像のみを見ることができる。電子回折像には試料結晶に関する種々の情報が含まれている。その情報から格子定数や結晶系などを得て試料物質の同定や結晶方位を決定することができる。



Fig. 5.1: 透過型電子顕微鏡 (TEM) 装置の概観図

本研究では、300kV FE-TEM(JEOL) を用いて試料断面の構造を観察し、析出物などによる結晶構造の変化の有無を観察した。

5.2.2 エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)

エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS or EDX) は特性 X 線をエネルギーの違いを分光して検出する方法である。

第 3 章の EPMA の箇所で述べたように特性 X 線とは、原子に電子線を照射した際に内殻電子の 1 つが放出されてできた空孔が生じた場合に他の内殻電子が落ち込みその内殻電子のエネルギー差に応じたエネルギーを持つ光子を放出することによるものである。このとき弾き出される内殻電子と落ち込む電子の軌道によって次のような規則で名前がつけられている。例えば、弾き出される電子が K 殻で落ち込む電子が L 殻の場合は K_{α} 、落ち込む電子が M 殻の場合は K_{β} 、弾き出される電子が L 殻で落ち込む電子が M 殻の場合は L_{α} となる。 K_{α} は K_{β} よりも数倍多く観測される (モーズレーの法則)。また、連続 X 線も同時に放出される。入射電子が原子核と相互作用してエネルギーが変化しその変化分のエネルギーを持った X 線が放出されるためである。この X 線は連続 X 線と呼ばれ元素に関係なく常に発生しエネルギー的に連続的な強度を持つため、EPMA や EDS 測定ではバックグラウンドとして観測される。

特性 X 線の発生領域は入射光のプローブ径や試料の密度や膜厚などに依存する。入射電子の広がり (空間分解能) b は、

$$b = b_0 + 6.25 \times 10^4 \left(\frac{Z}{E_0} \right) \times \left(\frac{\rho}{A} \right) \times t^{\frac{3}{2}} \quad [\text{m}] \quad (5.1)$$

で表される。ここで b_0 は入射電子のプローブ径、 Z は原子番号、 E_0 は加速電圧、 ρ は試料の密度、 A は質量数、 t は試料の膜厚である。実際的にはおよそ 0.5~1.0nm 程度である。

前述のように X 線の分光法には以下の 2 つの方法がある。1 つは波長分散型 X 線分光 (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy : WDS or WDX) 法とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 法である。Table.5.1 に WDS と EDS の比較を示す。

Table. 5.1: WDS と EDS の比較

	WDS	EDS
分光	検出器の前でエネルギーは分光されている	検出後にエネルギーを分光する
エネルギー	特定のエネルギーのみ	全エネルギー範囲をカバー
検出法	アナログ的	デジタル的
検出器の飽和	X 線強度のみで飽和	時間分解能による飽和
元素分析	検出器の数と分光結晶により限定	全元素の同時検出可能
照射電流	10n~1mA	~10nA
測定時間	数分 ~ 数十分	100 秒 ~ 数分
分解能	~10eV	120~150eV
検出限界	~0.01wt%	~0.1wt%
メンテナンス	容易	Liq.N ₂ が常時必要
設置空間	大きい	小さい

第 5 章 研究結果 II TEM/EDS による Cr 組成分布観察

WDS, EDS の特長は以下のようなことが挙げられる。
WDS の特長

- エネルギー分解能が高い
- 検出限界が高い

EDS の特長

- 検出効率が高く全元素 (B 以上) を同時に検出
- 照射電流が 3 桁少ない
- 測定が短時間であるため試料のダメージが少ない

TEM 及び TEM に装着された二次電子像観察装置と EDS 装置の模式図を Fig.5.2 に示す。上部の電子銃から放出された電子は中央に配置された試料を透過し、レンズで集光され蛍光板で像を結ぶ。EDS 装置及び二次電子検出器は試料の上部横に設置されている。本研究で用いた装置での EDS の空間分解能はおよそ $\sim 5\text{nm}$ である。また、最下部には電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) 装置が備わっている。この手法は、非弾性散乱電子のエネルギー損失量を分光、検出する手法である。後述するように EELS による磁性元素分布観察の報告も数例あり、本研究でも EELS を用いることを試みたが EDS ほどのコントラスト像は得られなかった。これは EELS は試料の膜厚の均一性が要求されるためであり、本研究の試料加工はその要件を満たさなかったためと考えられる。

5.2.3 試料の加工方法

試料断面を観察するためには、電子を透過させる必要があるので試料を 100nm 程度かそれ以下の厚さに切り出す必要がある。そこで本研究では試料は FIB(Focus Ion Beam) 微細加工装置を用いて加工を行った。Fig.5.3 に加工の模式図を示す。図に示すように試料の断面に垂直な方向に 100nm 程度の厚さに切り出し、TEM 観察に用いた。

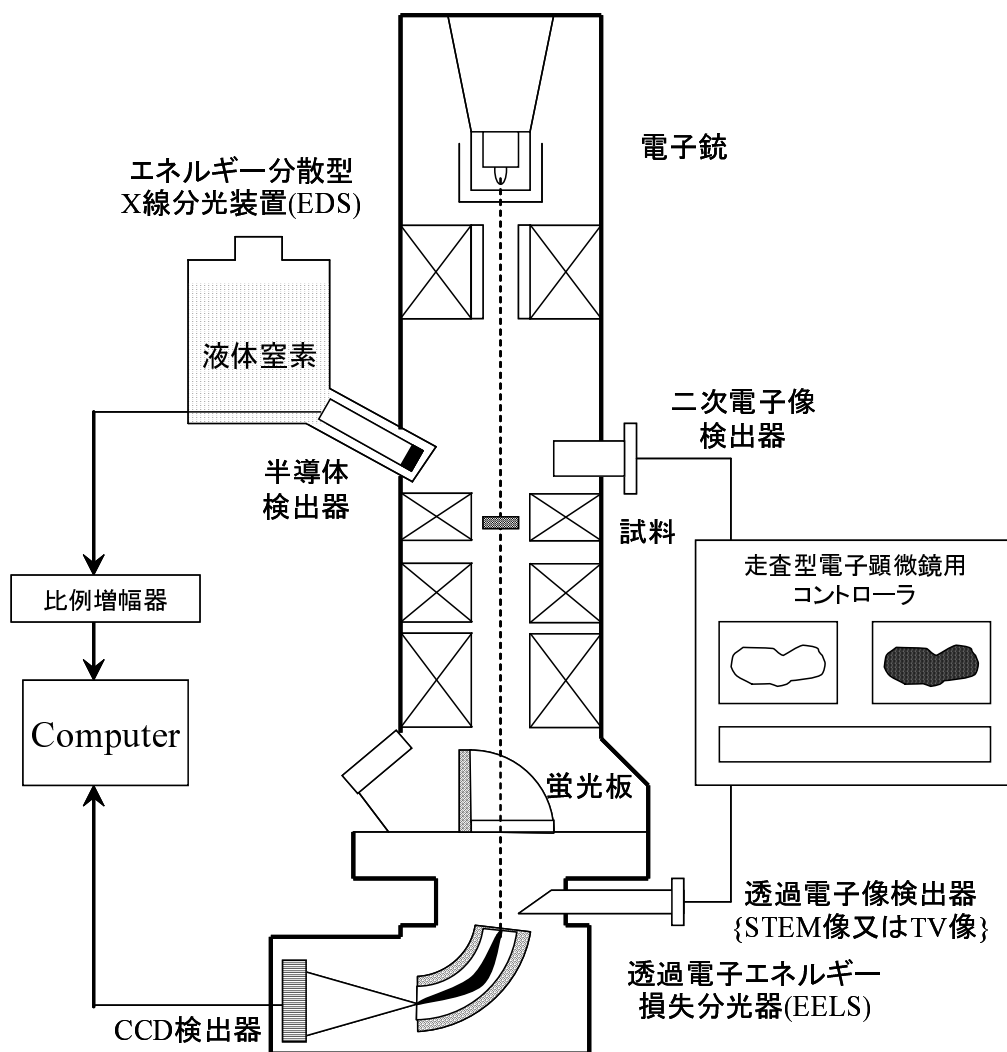


Fig. 5.2: TEM 及び TEM に装着された二次電子像観察装置と EDS 装置の模式図

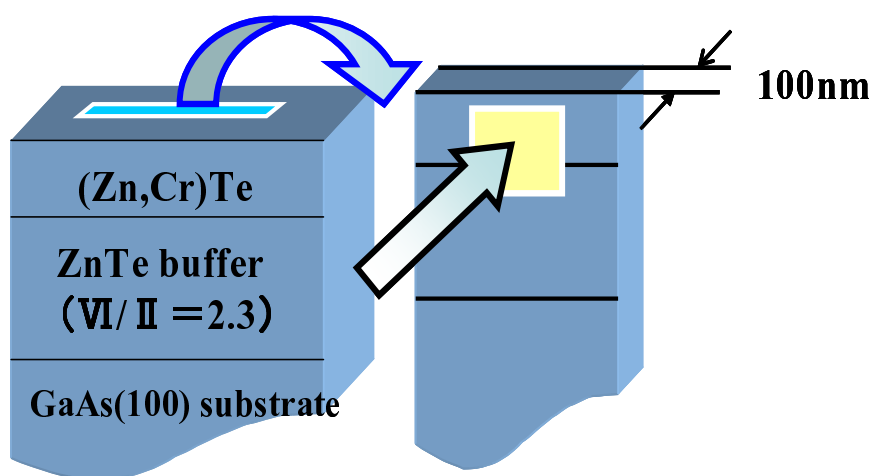


Fig. 5.3: TEM による断面観察用のサンプル加工

5.3 結果

5.3.1 断面 TEM 像

Fig.5.4 に Cr 濃度 $x = 0.054$, $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で T_C は 300K の I ドープ試料の断面 TEM 像及び電子線回折像を示す．断面 TEM 像では $\{111\}$ 面に沿った積層欠陥と思われる直線状の縞模様が見られ，回折像にはその積層欠陥を反映したと考えられる回折点が Zincblende 構造の回折点間の 3 倍点の位置に見られている．しかしながら，試料はほぼ均一な Zincblende 構造が形成されており，Zincblende 構造以外の異なる結晶構造は見られなかった．また，アンドープ試料の断面観察においても同様に多数の積層欠陥を含んだ構造が確認された．一方，N ドープ試料では積層欠陥の少ない非常に結晶性のよい Zincblende 構造が見られた．

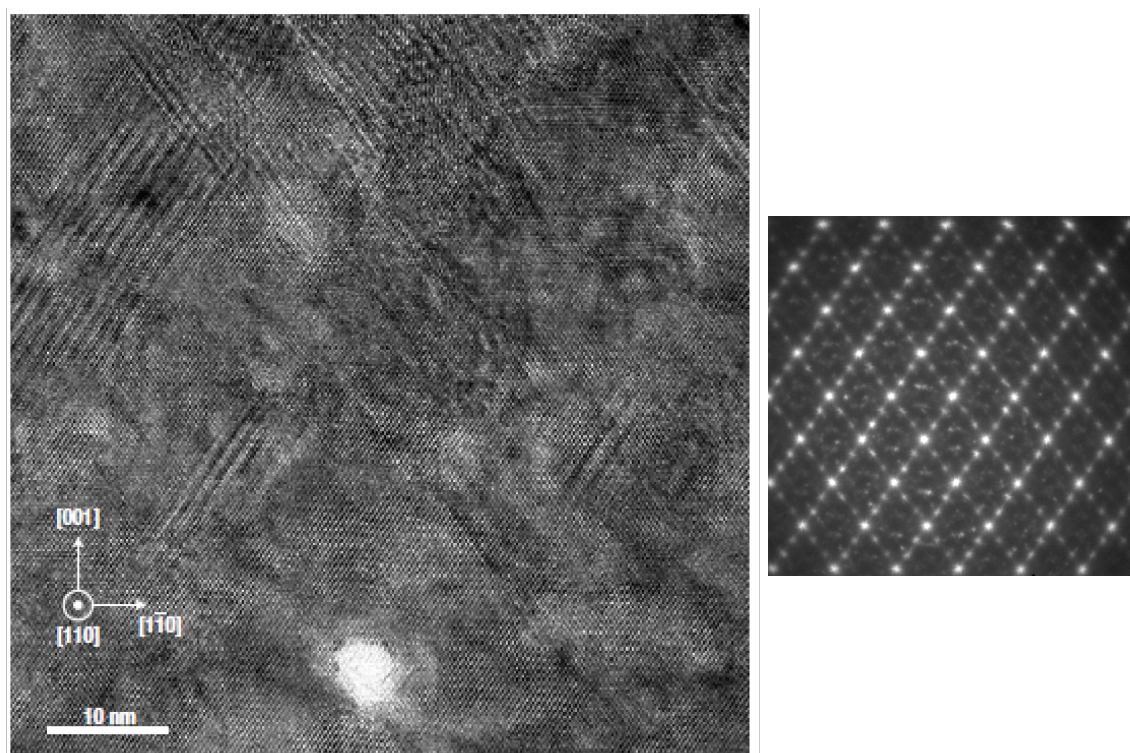


Fig. 5.4: I ドープ試料 ($x = 0.054$, $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $T_C = 300\text{K}$) の断面 TEM 像 (右) 及び電子線回折像 (左)

5.3.2 EDS による Cr 分布観察

これらの試料に対して EDS による構成元素の分布観察を行った．EDS 測定結果の例として Fig.5.5 に Cr 濃度 $x = 0.054$, $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で T_C が 300K の I ドープ試料の STEM 像及び EDS による Zn, Te 及び Cr の分布像を示す．すべての像は試料の同じ領域をほぼ同時に見た像である．また，分布像はそれぞれ有色の部分試料からの EDS スペクトルの強度が大きい部分である．すなわち，有色の点が各元素の分布を示している．Zn 及び Te の分布像からこれらの元素はほぼ一様に分布していることがわかる．本研究で EDS による元素分布を調べた試料すべてにおいて Zn 及び Te の分布はこの図のように一様に分布していた．一方，Cr の分布像は試料により異なり，この試料では不均一に分布していることがわかる．

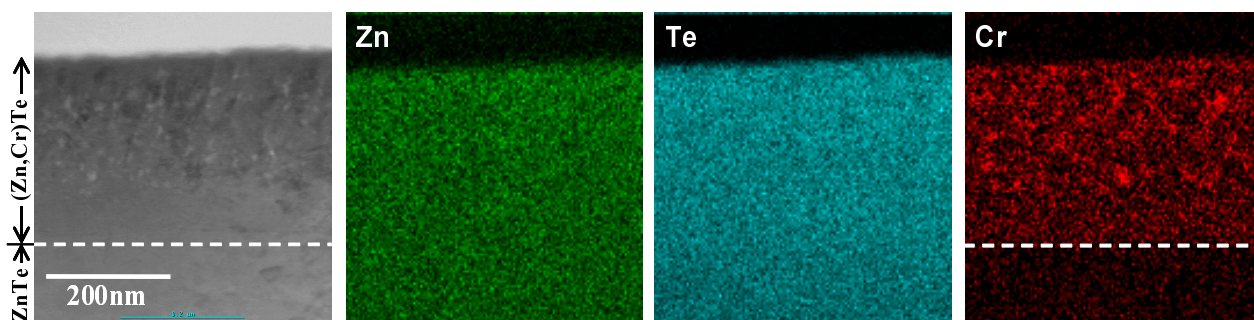


Fig. 5.5: Iドープ試料 ($x = 0.054$, $[I] = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $T_C = 300 \text{K}$) の STEM 像 (右) 及び EDS による Zn, Te 及び Cr の分布像 (左)

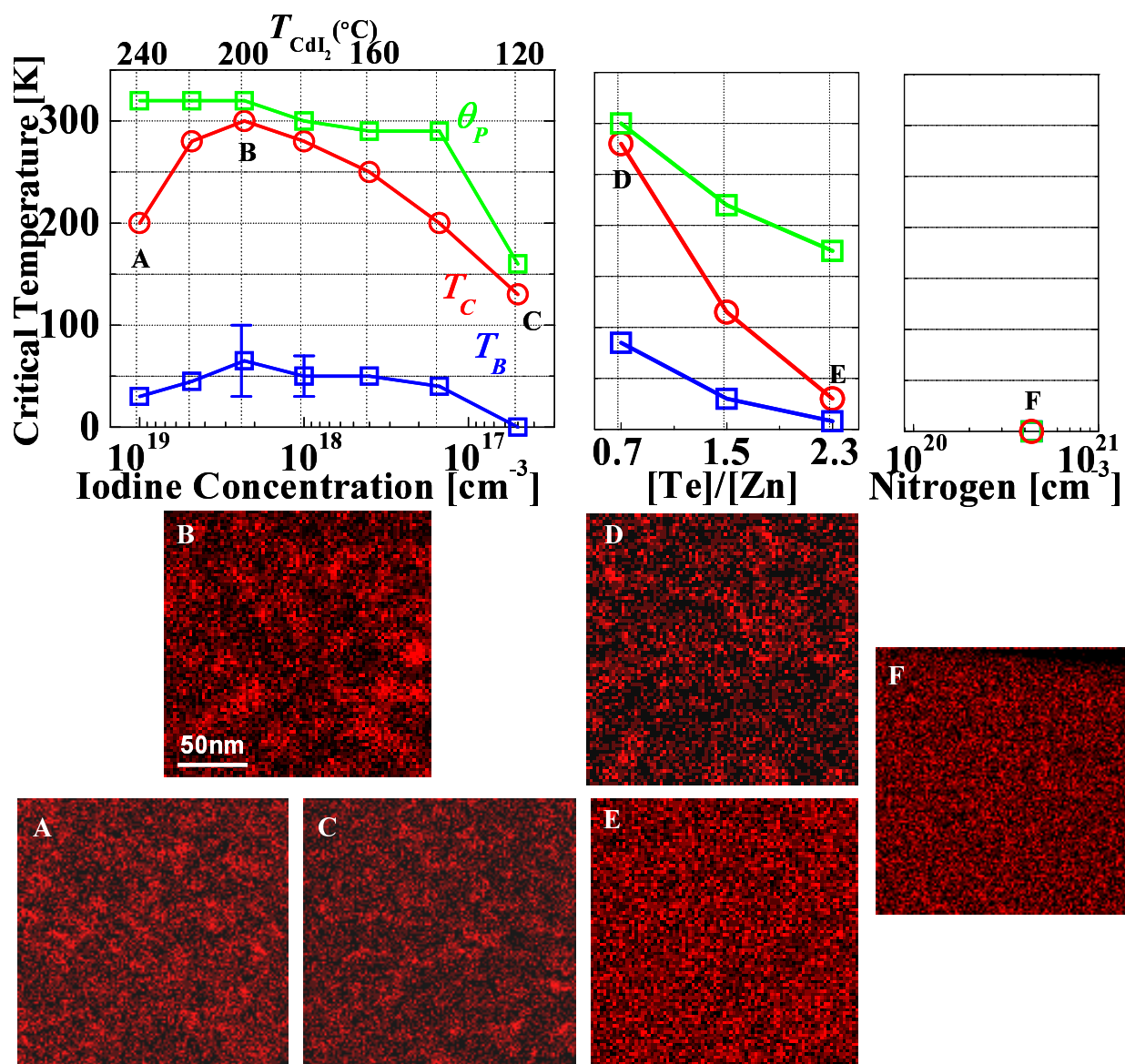


Fig. 5.6: (上図)Cr5% の Iドープ試料, アンドープ試料, Nドープ試料の強磁性転移温度の各パラメータ依存性 (詳細は第4章 Fig.4.16). (下図) 上図中 A~F で示された試料の EDS による Cr 組成分布像. スケールは共通 (B 図)

次に、荷電不純物ドーピング及び成長条件により強磁性特性の異なる試料についてこの Cr 分布を比較した。Fig.5.6 に第 4 章で得られた成長条件と T_C の関係と対応させて Cr 分布像を比較して示した。 T_C のグラフと Cr 分布像のラベルは同じ試料に対する T_C 及び Cr 分布像であることを示している。また、試料の Cr 濃度はすべて 5% である。

(A)~(C) は I ドープ試料の Cr 分布像である。(A) は $[I]=1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 240$) の試料、(B) は $[I]=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 200$) の試料、(C) は $[I]=5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ($T_{CdI_2} = 120$) の試料のものである。これらの Cr 分布像は Cr が不均一に分布していることがわかる。特に (B) の T_C が最も高い試料の Cr 分布は不均一の度合いが大きく、30~50nm 程度の Cr-rich 領域が形成されていることがわかる。一方、(A) や (C) の試料でも Cr は不均一に分布していたが、その不均一の度合いは (B) に比べると小さく、形成されている Cr-rich 領域の大きさも 10~20nm と小さいことがわかった。

(D) は Zn-rich 条件で (E) は Te-rich 条件で成長したアンドープ試料の Cr 分布像である。280K と高い T_C を示した (D) の試料では Cr は不均一に分布しており、その Cr-rich 領域の大きさは (B) の試料と同程度の 30~50nm ほどであった。一方、 T_C の低い (E) の試料では、Cr は比較的均一に分布しており Cr-rich 領域の形成は確認されなかった。

(F) は N ドープ試料の Cr 分布像である。2K に至るまで強磁性を示さなかったこの試料では (E) の試料と同様に Cr は比較的均一に分布していることが確認された。

以上のことから、強磁性特性の指標としての T_C と Cr 分布との間には相関関係があることがわかった。すなわち、 T_C が 300K、280K と高温の試料 ((B) と (D)) では、Cr は不均一に分布しており、形成される Cr-rich 領域の大きさは 30~50nm であった。これらよりも T_C が 200K、130K と低い試料 ((A) と (C)) では、不均一には分布しているものの Cr-rich 領域は 10~20nm と不均一の度合いが小さいことが確認された。さらに、Te-rich 成長した T_C が 30K と比較的低いアンドープ試料 (E) 及び強磁性転移が確認できなかった N ドープ試料 (F) では Cr は不均一に分布していた。

5.3.3 EDS スポット解析

本節では EDS による Cr 分布像において不均一な Cr 分布が観察された試料に対して、その Cr-rich 領域及び Cr-poor 領域での Cr 濃度の相違を EDS スポット解析により示す。

Fig.5.7 にスポット解析の結果を示す。試料は Fig.5.6 で (B) で示された $T_C = 300\text{K}$ の I ドープ試料である。左上の EDS による Cr 分布像中のコントラストの強い 2 点、すなわち赤スポットが特に濃い点 #1 及びその周りの赤スポットが薄い #2 を選び、それぞれの点での EDS 信号の強度を比較した。右のグラフが #1 及び #2 における EDS スペクトルであり、5.3keV 付近に見えるピークが Cr による信号である。この部分を比較すると #1 及び #2 で Cr による信号に大きな違いが生じている。左下表にこの 2 つの点における Zn、Te 及び Cr の濃度比を示している。表にあるように、Cr の濃度比において大きな違いが生じていることが確認された。一方、Cr が比較的一様に分布している試料でも同様の Spot 解析を数点で行ったが、この場合には Cr 濃度の差は小さく、EPMA で測定される平均 Cr 濃度とほぼ同じ濃度が得られた。よって、視覚的な比較だけでなく定量的な比較においても Cr の均一、不均一が確認された。

5.3.4 Cr-rich 領域と TEM 像の比較

本節では、不均一分布と TEM による構造解析で見られた積層欠陥との間の相関について比較を行う。Fig.5.8 に同試料同領域の Cr-rich 領域の分布と TEM 像の比較を示す。試料は Fig.5.6

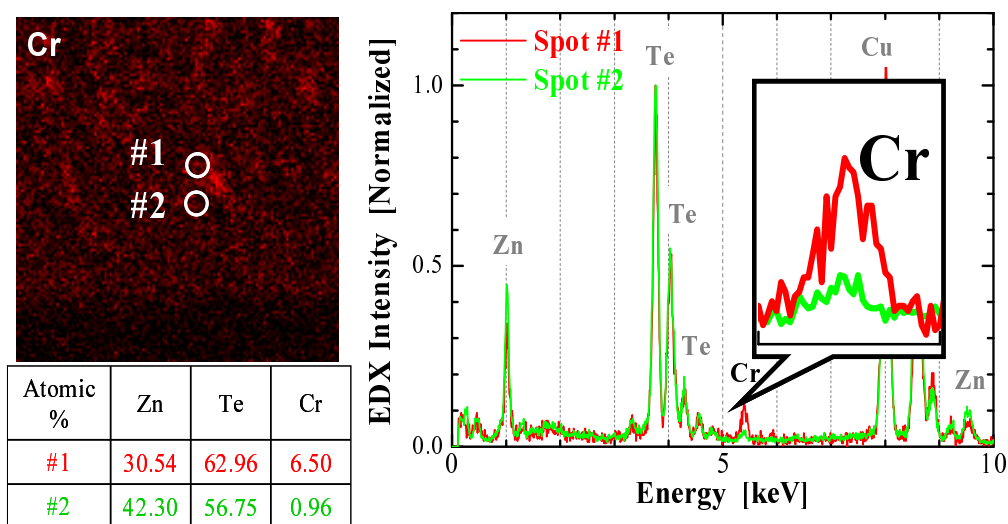


Fig. 5.7: Cr 不均一試料における EDS スポット解析の結果．(左上)EDS による Cr 分布像．#1 及び #2 は Cr からの X 線強度の強い点，弱い点．(右)#1 及び #2 における EDS スペクトル．(左下)#1 及び #2 における各元素の濃度比 (Atomic %)

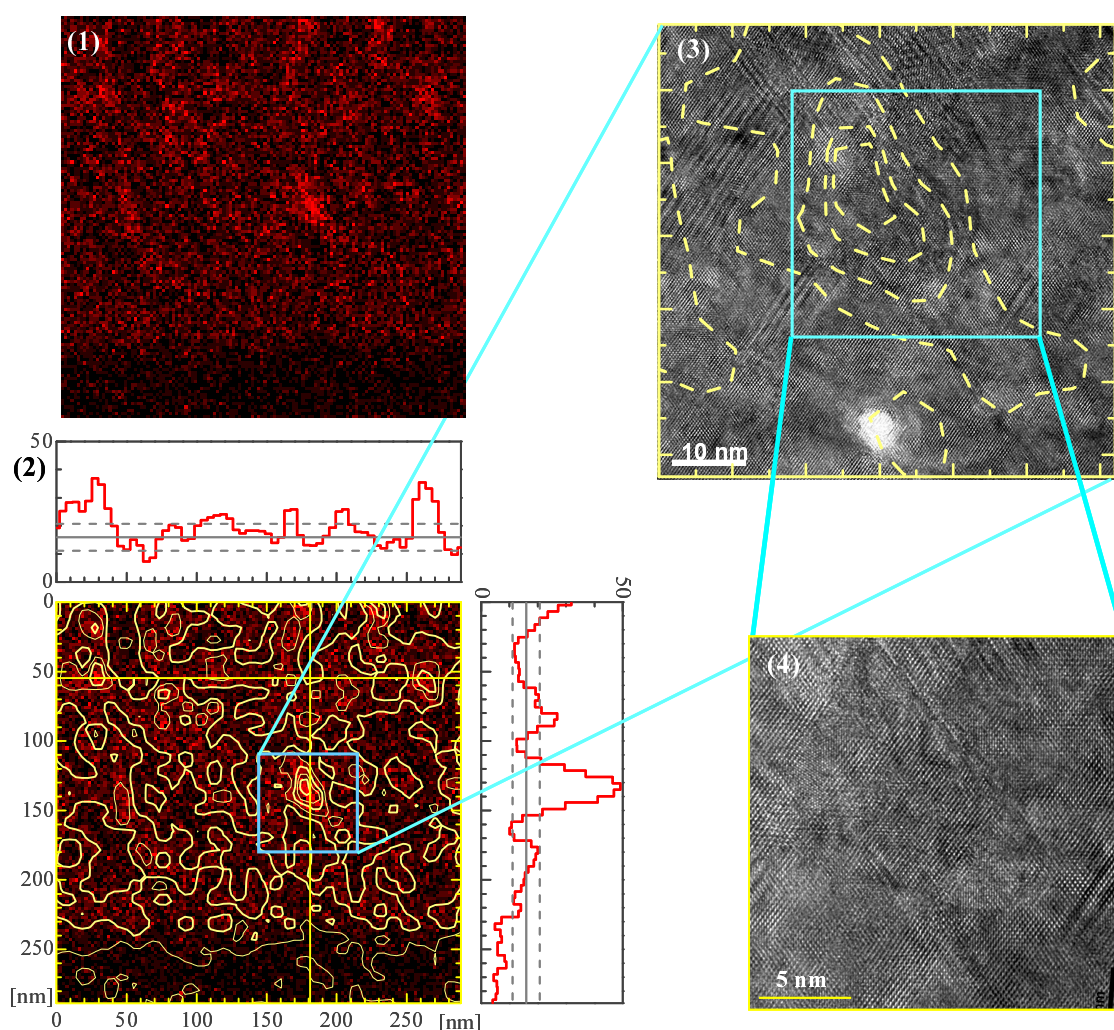


Fig. 5.8: Cr-rich 領域の分布と TEM 像の比較．試料は Fig.5.6 中の (B) と同試料．(1)EDS による Cr 分布像，(2)Cr 分布像上に等 Cr 濃度線を重ねた図，(3)(2) 中の青四角で示された領域の TEM 像，(4)(3) で中の青四角で示された領域の拡大像．

で (B) で示された $T_C = 300\text{K}$ の I ドープ試料である．図中の (1) はこの試料の Cr 分布像であり，この図に Cr が等濃度である点を結んだ線 (仮に等 Cr 濃度線と呼ぶ) を重ねた像が (2) である．(2) の上部及び右部に示したグラフは (2) 中央図の黄色の直線で示した線上の地点の Cr 濃度を示したものである．この (2) の図の中央付近に特に Cr 濃度の高い 30nm 程度の領域，すなわち Cr-rich 領域が形成されていることがわかる．この Cr-rich 領域周辺部分 (図中で青四角で囲んだ領域) の TEM 像が (3) であり，図中の黄色点線は (2) と同様の等 Cr 濃度線である．さらに Cr-rich 領域の中心付近の TEM 像が (4) である．(3)，(4) からわかるように Cr-rich 領域と TEM 像に現れる積層欠陥やコントラストの間には相関関係は見られない．すなわち，Cr-rich 領域及びその周りの Cr-poor 領域において結晶構造の相違は生じていないことが示された．

Cr を ZnTe に添加した系において析出物として最も可能性が高いものは強磁性金属の CrTe ($T_C = 340\text{K}$) であるが，この CrTe は一般には Ni-As 型構造を形成する．さらに，第 6 章で示すが，Cr 不均一が観測された I ドープ試料の MCD 測定の結果，SQUID で観測された磁気特性は析出物のものでなく Cr が Zn サイトを置換した $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ によるものであることが示された．以上のことから，EDS で見られた Cr-rich 領域は，他の構造 (Ni-As 型など) を持つ CrTe などの析出物ではなく，Cr 濃度の低い $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ 中に Cr 濃度の比較的高い $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ が形成されているものと考えられる．

5.4 考察

以上のような強磁性特性と Cr 組成分布との間には相関関係があることが明らかとなった．この実験結果に対し次の 3 点について考察を行う．初めに，不均一分布すなわち Cr-rich 領域の形成と強磁性の増強との相関について考察する．次に，不均一分布が生じる原因についてスピノーダル分解について述べつつ考察する．最後に，本研究のように成長条件による相分離の有無が生じた原因について考察する．

5.4.1 不均一分布と強磁性増強の相関

本節では実験結果における Cr 不均一と強磁性の相関について考察するが，前節の実験結果を理解する上で重要な物理的背景である超常磁性について述べ，その背景を基に実験結果を考察する．

超常磁性

超常磁性 (superparamagnetism) とは，強磁性体微粒子の集合体で観察される特異な磁性である．ある臨界直径以下の大きさの強磁性体微粒子は単磁区構造を形成し，その微粒子内のスピンはそろったまま熱的に擾乱されて異なる磁化容易軸に任意に向きを変える．この様子が，あたかも常磁性体スピンのように振舞うため超常磁性体と呼ばれる．

強磁性体を細分化していくと，その磁気特性，特に保磁力 H_C が大きく変化する．Co や Fe などの強磁性体の微粒子では，粒径 d を小さくしていくと保

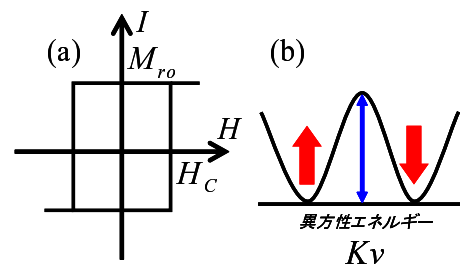


Fig. 5.9: 一軸異方性をもつ物質のヒステリシス (a) とそのポテンシャルエネルギー (b)

磁力 H_C は最初 $1/d$ に比例して増大し、ある粒径で最大値をとって再び減少する [95]。 H_C が最大となる粒径は、その粒子の磁壁がなくなる大きさと一致する。粒径が小さくなると、磁壁のエネルギー (d^2 に比例) の方が、単磁区の場合の反磁場による静磁エネルギー (d^3 に比例) よりも大きくなるので、ある臨界直径以下では磁壁はできなくなる。磁壁がなくなれば、磁化の反転は磁気モーメントの回転でしか起こらないので、保磁力は磁壁がある場合よりも必然的に大きくなる。粒子の直径がさらに小さくなったときに H_C が減少するのは、以下に述べる熱揺らぎの減少によるものであると考えられる。今簡単のために一軸異方性を持った単磁区微粒子を考える。粒子内の磁気モーメントは、外磁場がなければ、磁化容易軸の方向に固着されており、それを逆転させるには磁気異方性エネルギー $K_u v$ のポテンシャルの山を飛び越えさせなければならない (Fig.5.9(b))。ここで K_u は磁気異方性定数、 v は粒子の体積である。外磁場を磁気モーメントと逆向きに向けたときに、これを逆転できる磁場、すなわち保磁力 H_C は、

$$H_C = \frac{2K_u v}{I_S} \quad (5.2)$$

と与えられる。ここで、 I_S はこの粒子内の磁化の強さである。粒子の体積 v が小さくなり、 $K_u v$ が熱エネルギー $k_B T$ に比べて十分に小さくなると、磁気モーメントの一部は熱擾乱のみによってポテンシャルの山を飛び越え、逆向きになる。そこで Fig.5.9(a) のように、全ての磁気モーメントが一方向を向き、残留磁化 M_{r0} であったとすると、 M_{r0} は熱擾乱によって時間とともに減少し、 t 秒後には $M_r(t)$ になる。 $M_r(t)$ は、

$$M_r(t) = M_{r0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.3)$$

のように、緩和時間 τ で表される。 Néel によるとこの τ は温度 T とポテンシャルの山の高さ $K_u v$ の関数として次のように書くことができる [96]。

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{K_u v}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

$$= f_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{H_C I_S v}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

f_0 は擾乱による磁気モーメントの逆転機構に関係した定数でおよそ $f_0 = 10^9 \text{s}^{-1}$ となる。この式から磁性微粒子の熱擾乱について重要な結論が得られる。熱擾乱の影響を受けて保磁力が減少するためには、熱擾乱の緩和時間 τ が測定時間と同じ程度でなければならない。そこで普通の静的測定法の測定時間と同程度の緩和時間として $\tau = 10 \text{s}$ として、このときの温度を T_B とする。今温度 T が $T = T_B + \Delta T$ となったときの τ を式 (5.5) を用いて計算すると、 τ が温度の僅かな変化で著しく変化することがわかる。例えば、温度が T_B より 20% 高くなると、 τ は 1s になるので、この温度では磁気モーメントは測定時間から見て十分に速い速度でふらついているとよい。一方温度が T_B よりも 15% 下がれば τ は 10^4s となるので、短い測定時間内では熱擾乱の影響は観測されない。このように比較的狭い温度範囲で熱揺らぎが変化するということが、この現象の特長である。 T_B はこれ以下の温度で磁性微粒子の熱揺らぎが停止する (観測上停止するよう見える) 温度という意味で blocking temperature と呼ばれる。 T_B より高い温度でも粒子内の磁気モーメントは交換相互作用で十分に強く結合しているので、熱揺らぎを受けるのは粒子全体の磁気モーメント $\mu = I_S v$ である。 μ は常磁性体の磁気モーメントに比べて 10^2 も 10^3 も大きい場合もあり、大変大きい磁気モーメントが常磁性的に振舞うことになる。この意味でこの現象は超常磁性と呼ばれる。

微粒子が超常磁性を示さなくなる温度 T_B は、式 (5.5) に $\tau=100 \text{s}$ を代入すれば、

$$K_u v = 25 k_B T_B \quad (5.6)$$

と書くこともできる．この式を用いて，実験的に T_B を決定することにより，その温度で超常磁性を示さなくなる粒子の半径を定めることができる [97] ．

次に超常磁性体の磁化曲線について述べる． $T > T_B$ となる温度で，粒子の体積が等しいと仮定した場合の磁化曲線は粒子の磁気モーメント μ は熱擾乱によって乱雑な方向を向いているので，集合体の磁化曲線は古典的常磁性理論と同様に Langevin 関数で表される．通常の常磁性体との異なる点は， μ が常磁性体の場合の原子の磁気モーメントに比べて $10^2 \sim 10^3$ 倍も大きいので， μH は常温の $k_B T$ とほぼ同程度になり，したがって磁化曲線は比較的弱い磁場でも飽和傾向を示す．しかしながら，実際の強磁性微粒子の集合体では，磁化曲線は Langevin 関数では表せない．その原因としては 3 つのことが考えられる．第一の理由は粒子の体積にばらつきがあるためである．ばらつきをガウス分布関数などを用いて表すこともできるが，一般にはこの場合の磁化曲線を単一の式で表すことは難しい．第二に粒子の磁気モーメント μ が温度変化するためである．第三には粒子内だけでなく粒子間にも磁氣的相互作用があるためである．この第二，第三の場合には超常磁性の解析は容易ではない．しかしながら，もし，粒子が一定の間隔で並んでいて粒子間の相互作用が一種類と考えられるときにはこれを分子場近似で $\omega M(H)$ とおくことができ，Langevin 関数中の H の代わりに $H + \omega M$ とおくことで磁化曲線を求めることができる．この場合，磁化率は Curie-Weiss 則に従う．実際には粒子間の距離はある分布をなしているので，相互作用も分布しており，従って磁化率の逆数は温度に対して直線的になる代わりに，本研究でも見られたような下に凸であるような曲線を描く．このような曲線の物理的意味は，温度が下がってくると磁氣的相互作用によっていくつかの粒子が結合して，あたかも大きな粒子になったがごとくに振舞うため，低温になると見かけ上の体積が次第に増加し， $1/\chi-T$ 曲線は低温になるにつれてその傾斜が緩やかになると考えられている．このような磁化率の特異な振る舞いは，粒子間に磁氣的相互作用がある場合の超常磁性で実際に観測されている [98] ．

磁性イオン不均一分布による強磁性増強の報告例

前節で (Zn,Cr)Te で示されたような DMS 中の磁性イオンの不均一分布による強磁性増強は，本研究以外にも数例報告されている．Fig.5.10 に Jamet らによる GeMn の Mn 分布観察の結果を示す [44] ．左から GeMn 薄膜の断面と表面の EELS による Mn 分布図，右図は柱状構造に垂直な方向での Mn 濃度の分布を示す．この報告では，成長面に対して垂直に柱状の Mn-rich 領域が形成されている様子が見られている．この Mn-rich 領域は組成比から Ge_2Mn という物質により形成されており， T_C は 400K 以上に達している．また，Fig.5.11 に Gu らによって報告された Cr 添加した AlN の EELS による Cr 分布像を示す [61] ．この報告では，成長温度を変化させることにより試料中の Cr 分布に相違が生じており，結果として強磁性特性にも違いが生じている．基板温度 700 °C で成長した試料では，図で示されているように成長面方向に 1 次元的な Cr-rich 領域の広がりが見られる．一方，基板温度 800 °C では，Cr は 0 次元的な孤立したクラスター状に分布している．1 次元的な構造が見られた試料では 900K 以上の T_C が観測されている一方，クラスター状の分布が見られた試料では強磁性転移が観測されず，一次元構造の形成が強磁性特性に大きく寄与していることがわかる．また，(Ga,Mn)N [99] においても Mn-rich 領域の形成が確認されており，(Ga,Mn)As でもアニールすることで MnAs クラスターの形成が促進されると報告 [100] されている

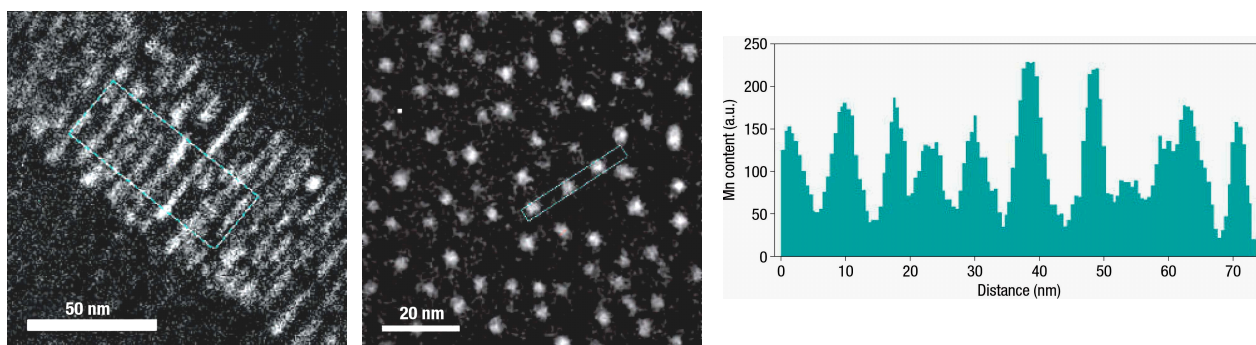


Fig. 5.10: $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ における EELS による Mn 分布．左から GeMn 薄膜の断面図と表面図．右図は柱状構造に垂直な方向での Mn 濃度の分布．[44]

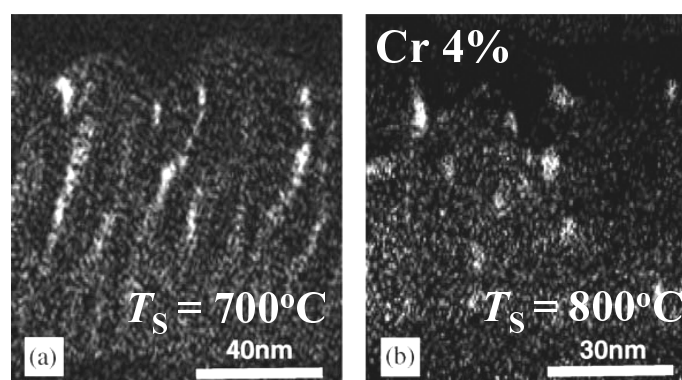


Fig. 5.11: $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ における EELS による Cr 分布．左は基板温度 700 で，右は 800 成長した試料の Cr 分布図．平均 Cr 濃度はどちらも 4% [61]

磁性イオン不均一による強磁性増強の起源

本研究の結果を含むこれらの磁性元素の不均一による強磁性促進の起源については，磁性イオン間の磁性相互作用が短距離的にはたらくと仮定することで以下のように理解することができる．磁性イオンが不均一に分布すると，磁性イオンの多い領域は短距離的な相互作用を介して強磁性クラスターとして振舞う．この強磁性クラスターは低温では単磁区構造を形成し，超常磁性的な振る舞いを見せ $M-T$ 測定において T_B が現れる．また，超常磁性を示す物質は外部磁場を印加すると各微粒子のスピンの方向が揃うため $M-H$ 測定において試料全体としての大きな磁化が観測され，保磁力，自発磁化も観測され，強磁性特性の見かけ上の増強が見られる．このようにして，磁性イオンの不均一による強磁性の増強を解釈することができる．ここで見かけ上の強磁性の増強としたのは，一般の強磁性金属の強磁性とは機構が異なるためである．

ここで，本研究における Cr が不均一な試料に対する強磁性転移温度の物理的な意味を考える．まず，超常磁性を指標する温度としてプロッキング温度 T_B は定義通りの意味を持つ．すなわち，Cr-rich 領域が超常磁性的振る舞いをする下限の温度として解釈できる．言い換えれば，これ温度以下では各強磁性クラスターの磁気モーメントは凍結する．この T_B は式 (5.6) にもあるように，Cr-rich 領域の体積に比例する．実際の Cr 分布観察においてより大きな Cr-rich 領域が見られた試料 (I ドープ試料，Zn-rich 成長したアンドープ試料) では，このことを反映してより高い T_B が観測されており，不均一の度合いと T_B の間に超常磁性を介した明確な相関があることがわかる．また，前述の式を用いることで得られた T_B から粒子径を見積もることができ

る．式 (5.2) と式 (5.6) を用いると

$$V = \frac{25k_B T_B}{K_u} = \frac{50k_B T_B}{H_C I_S} \quad (5.7)$$

ここで，Cr-rich 領域を直径 d の均一な球体であると仮定すると，

$$d^3 = \frac{6V}{\pi} = \frac{150k_B T_B}{\pi K_u} = \frac{300K_B T_B}{\pi H_C I_S}$$

と書くことができる．ここで， $T_C = 300\text{K}$ の I ドープ試料に対して I_S を Cr の飽和磁化として $7.2 \times 10^2 \text{emu}$ ， H_C を 500Oe ， T_B を後述の解釈から $40 < T_B < 300\text{K}$ とすると， d はおよそ $11 \sim 22\text{nm}$ となり EDS で観測された径と矛盾しない値が得られる．また強磁性特性が特に強く表れている I ドープ試料では，ZFC 過程の $M-T$ 曲線において磁化がピークではなくブロードな振る舞いを見せ， T_B に幅が観測されている．これは Cr 分布の不均一性が増したことによりさまざまな大きさのクラスターが形成されたためであると考えられる．

次に， $1/\chi-T$ 曲線の高温直線部分の外挿点として得られる θ_P の解釈をする．前述のように粒子間に磁氣的相互作用がはたしている場合の超常磁性粒子の集合体においては $1/\chi-T$ は低温になるにつれてその傾斜が緩やかになる．これは，前述のように粒子間に磁氣的相互作用が働く場合，高温になるにつれて超常磁性粒子の体積が見かけ上小さくなるためと解釈されている．本研究で不均一な Cr 分布を示した試料ではこのような傾向が見られている．このことは，低温では単一の超常磁性粒子として働いていたものが，高温になるにつれて Cr-rich 領域内の Cr 間の相互作用が弱まり，単磁区粒子の細分化が進むためと考えられる． $1/\chi-T$ の高温部の直線領域の外挿線から得られる θ_P はこの Cr-rich 領域内の相互作用が完全に消えた領域側からみた相互作用が現れ始める温度として解釈することができる．

最後に Arrott Plot による T_C の意味を考察する．一様な系ではなく磁性イオンが不均一な試料では磁化の飽和過程は単純な Langevin 関数で表すことはできず，この系では Arrott Plot により決められた強磁性転移温度は分子場近似の成り立つ強磁性金属などの T_C とは必ずしも同じ意味を持つとはいえない．しかしながら，Cr が不均一な系では，Cr-rich 領域の大きさには分布があり，各領域での超常磁性としての T_B にも分布があり，それは領域の体積に比例する．前述のように T_B 以下ではその粒子は磁気異方性のために $M-H$ 曲線においてヒステリシスを示し，自発磁化及び保磁力を有する．Cr-rich 領域は個々の領域の T_B まではヒステリシスを示し，それ以上の温度では超常磁性粒子として振舞う．低温から温度を上げていくと径の小さな領域が先に自発磁化を示さなくなり，次第に大きな領域だけがヒステリシスを示すようになる． T_B が測定温度よりも高い領域は強磁性的なヒステリシスを示すため，Arrott Plot では依然強磁性状態を示すが，最も径の大きい Cr-rich 領域の T_B 以上でヒステリシスを示さなくなると，Arrott Plot においても強磁性を示さなくなると考えられる．すなわち，Arrott Plot では T_B の上限としての温度が得られると考えられる．

上記の解釈では磁性イオン間の相互作用が短距離的であることを仮定して考察を行っている．

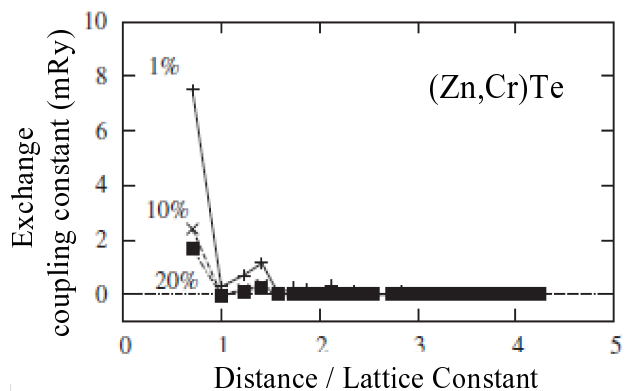


Fig. 5.12: (Zn,Cr)Te における Cr 間の交換相互作用数の Cr 間距離依存性 [101]

(Zn,Cr)Te の場合には、理論計算により Cr イオン間の強磁性的相互作用は短距離的にはたらくことが報告されている [17,102] . Fig.5.12 に Fukushima らにより計算された (Zn,Cr)Te 中の Cr イオン間の強磁性相互作用の交換相互定数を距離の関数として示す. この計算結果によると, Cr 間にはたらく強磁性相互作用は格子定数の $\sqrt{2}/2$ 倍及び $\sqrt{2}$ 倍の点, すなわち Zincblende 構造では第 1 近接及び第 3 近接の格子点では交換相互定数が大きく, Cr 間距離が近距離であるほど強磁性相互作用が有効である. この理論計算の結果を適用することにより上記の考察は (Zn,Cr)Te においても妥当であると考えられる.

5.4.2 相分離の起源

本節では, Cr 不均一が生じる起源について考察する. この起源としては Sato らによりスピノーダル分解による相分離が提唱されている [101] . まず, スピノーダル分解についての物理的背景について述べ, その後 Sato らにより提唱されている (Zn,Cr)Te を含む DMS におけるスピノーダル分解のモンテカルロシミュレーションの結果について示す.

スピノーダル分解

スピノーダル分解とは, 主に金属系などの二成分系固溶体を高温から急冷した場合に起こる相分離のことを指す. 二成分系固溶体の Gibbs の自由エネルギーは

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (5.8)$$

と, 混合のエネルギー項とエントロピー項の和で表現される. このとき, エントロピー S は熱のエントロピー S_T と固溶エントロピー S_0 に分けて考えることができる. 今, 単位体積あたりの原子数を N とし 2 成分の個数をそれぞれ n , $(N - n)$ とすると S_0 は

$$\begin{aligned} S_0 &= k_B \ln w = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \\ &\simeq k_B [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)] \\ &= Nk_B [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] \end{aligned} \quad (5.9)$$

と書くことができる. ここで c は個数 n の成分の濃度 ($c \equiv n/N$) である. この固溶エントロピーは, $c = 0.5$ に頂点を持ち, $c = 0, 1$ で 0 となる上に凸の形になる. また, 熱によるエントロピー S_T 及びエンタルピー H (pV は無視) は

$$S_T = \int_0^T \left(\frac{dQ}{T} \right) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad (5.10)$$

$$H \simeq U_0 + \int_0^T C_P dT \quad (5.11)$$

とかくと, 以上から Gibbs の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} G &= H - TS \simeq U - T(S_T + S_0) \\ &= U_0 + \int_0^T C_P dT + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + Nk_B T [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] \end{aligned} \quad (5.12)$$

と書くことができる. 第 2 項と第 3 項は比熱の項なのでここでは無視する. 第 1 項の U_0 は 2 成分からなる結晶の格子内の最近接原子間の相互作用エネルギーの和として次のように与えられ

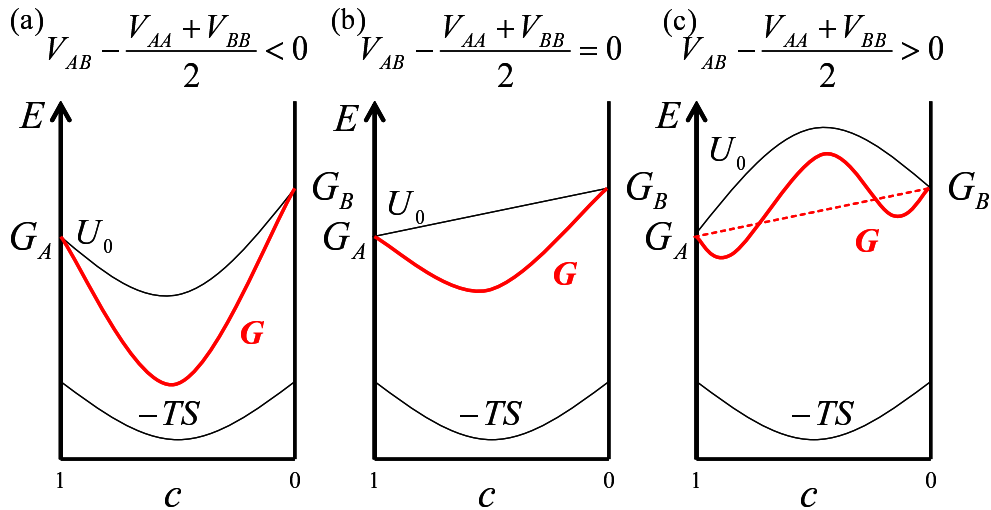


Fig. 5.13: 二成分系固溶体における Gibbs のエネルギーの相違

る．今，2成分を A(濃度 c) と B(濃度 $1-c$) とし，その配位数を z とすれば，A-A 対，A-B 対，B-B 対の個数はそれぞれ

$$N_{AA} = \frac{Nzc^2}{2}, \quad N_{AB} = Nz c(1-c), \quad N_{BB} = \frac{Nz(1-c)^2}{2} \quad (5.13)$$

と書ける．各対の結合エネルギーを V_{AA} ， V_{AB} ， V_{BB} とすると，

$$\begin{aligned} U_0 &= N_{AA}V_{AA} + N_{AB}V_{AB} + N_{BB}V_{BB} \\ &= \frac{1}{2}Nz \left\{ c^2V_{AA} + (1-c)^2V_{BB} + 2c(1-c)V_{AB} \right\} \\ &= \frac{1}{2}Nz \left\{ cV_{AA} + (1-c)V_{BB} + 2c(1-c) \left(V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (5.14)$$

と書くことができる．

括弧内の第 1 項と第 2 項は純成分 A と B が機械的に混合されたただけの場合の U_0 であり， U_0 の振る舞いを決めるものは第 3 項の符号による．Fig.5.13 にこの項の符号による自由エネルギーの違いを示す．この図のように第 3 項の符号が正のとき自由エネルギーは 2 つの極小点をもつことがある．このとき，第 3 項は $V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ となり，これは A-B 対ができにくく，より同成分同士が結合する傾向，すなわち析出型傾向があることを示している．

Fig.5.14 に Fig.5.13(c) の場合の任意の温度 $T = T_0$ における Gibbs の自由エネルギーと Spinodal 曲線，Binodal 曲線を示す．この図の意味することは濃度 c が， $\phi_{\alpha 1} < c < \phi_{\alpha 2}$ である場合には， $\phi_{\alpha 1}$ と $\phi_{\alpha 2}$ の濃度をもった 2 相に分離したほうが安定であるということである．この範囲の両端の集合を Binodal 曲線といい，G の 2 階微分が 0 となる点の集合を Spinodal 曲線という．Spinodal 曲線の内側 ($\phi_{S1} < c < \phi_{S2}$) では，微小な濃度揺らぎによって G は減

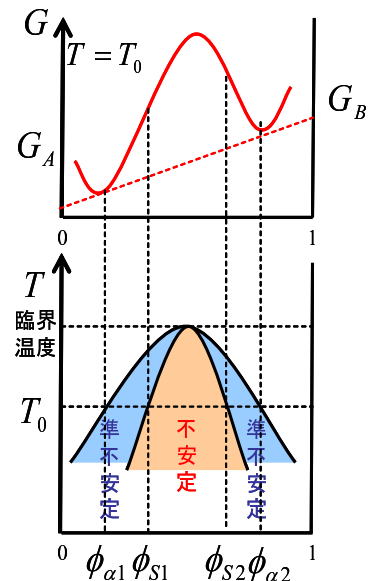


Fig. 5.14: 臨界温度以下の任意の温度 $T = T_0$ における Gibbs の自由エネルギーと Spinodal 曲線，Binodal 曲線

少し、揺らぎが不安定となり、系の揺らぎを増幅するため、核の生成なしに容易に2相に分離する。一方、Spinodal 曲線の外側で Binodal 曲線の内側の領域では、揺らぎが安定しており核が生成しない限り相分離は起きない。この Spinodal 曲線の内側の領域で起こる核生成を起ささない相分離のことを Spinodal 分解という。

スピノーダル分解に対する理論計算

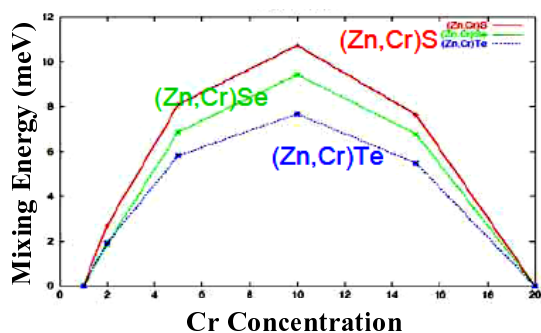


Fig. 5.15: Cr ドープ Zn 系 DMS における Mixing Energy の Cr 濃度依存性 [103]

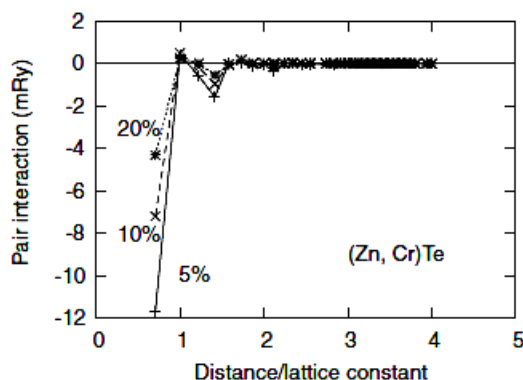


Fig. 5.16: (Zn,Cr)Te における有効原子対相互作用の距離依存性 [104]

多くの DMS では、熱平衡状態における磁性不純物の半導体への固溶限界は低く、その限界以上に磁性元素を添加すると不純物相と母体半導体相への相分離を起こす。

前節で述べたように、スピノーダル分解が生じるための条件は、混晶になる結合エネルギーが単結晶の結合エネルギーよりも大きいこと ($V_{AB} > \frac{V_{AA}+V_{BB}}{2}$) である。言い換えれば、磁性原子間に引力的相互作用がはたらくことがスピノーダル分解の起こる条件である。Sato らによる第一原理計算によると、(Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Cr)Te などでは磁性不純物間の有効原子対相互作用が引力的であることが示されている [103]。Fig.5.15 に Cr ドープした Zn 系 II-VI 族半導体の Mixing Energy(前項の U_0 に相当)のそれぞれ計算結果を示す。(Zn,Cr)Te の場合には上に凸の曲線が得られており、Cr 間に引力的相互作用が生じておりスピノーダル分解が生じる条件を満たしていることを示している。より直接的に Cr 間の原子対相互作用の距離依存性も計算されている (Fig.5.16) [104]。最近接において最もエネルギーが低く、この結果も Cr 間に引力的相互作用がはたらいっていることを示している。

これらの結果のように磁性元素間に引力的相互作用がはたらいっていると考えられる系では、MBE などの低温非平行結晶成長で遷移金属不純物の拡散を制御して結晶成長させるときにも、ナノスケールサイズのスピノーダル

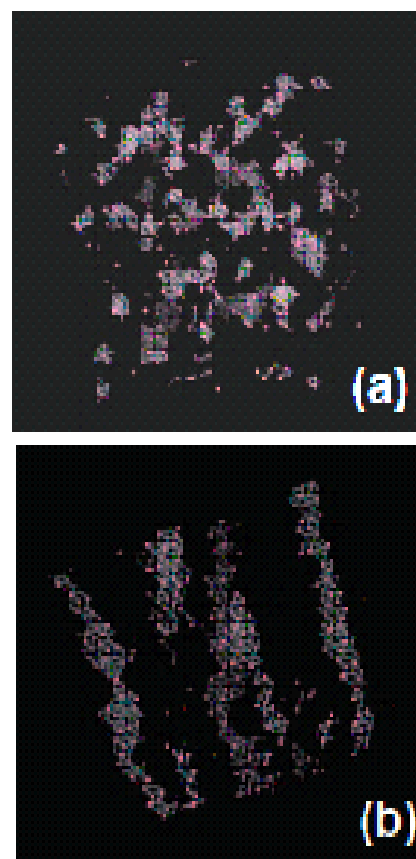


Fig. 5.17: (Zn,Cr)Te におけるスピノーダル分解のモンテカルロ・シミュレーション (a)3次元 (b)2次元スピノーダル分解 [104]

分解が生じることが、有効原子対相互作用に基づくイジング模型に対するモンテカルロ・シミュレーションにより示されている。Fig.5.17 に (Zn,Cr)Te の場合のモンテカルロシミュレーションの結果を示す。(a) は 3 次元結晶を基にしたシミュレーションの結果であり、この場合にはナノクラスターが形成される様子が見られている。一方、実際の MBE や MOVPE などのような原子層成長では、磁性元素や母体原子の拡散が結晶成長面内だけに限られる。この効果をシミュレーションに取り入れ、2 次元スピノーダル分解と原子層成長の繰り返しの結果が (b) である。こちらの結果では、擬一次元のナノ構造が自己組織化により形成されている [104]。

以上の理論計算で示されるように (Zn,Cr)Te における Cr-rich 領域の形成はナノスケールサイズのスピノーダル分解による相分離のためであると考えられる。

5.4.3 Cr 分布の相違

最後に、荷電不純物のドーピングや成長条件によって Cr 組成分布に違いが生じる原因について考察する。第 4 章と本章の結果から、Te-rich 成長をする、もしくはアクセプタ性不純物として窒素をドーピングすると比較的一様な Cr 組成分布が得られる。すなわち、この場合にはスピノーダル分解は起こっていない。一方、Zn-rich 成長をする、またはさらにドナー性不純物であるヨウ素をドーピングすると Cr-rich 領域が形成され、スピノーダル分解による相分離が起こっていると考えられる。前述のように、一定の Cr 濃度及び成長温度においてスピノーダル分解が起こる条件は、2 成分間及び同成分間の結合エネルギーの大小関係に依存する。すなわち、本研究の結果は、不純物ドーピングや成長条件などの成長時の作用が Cr 間の結合エネルギーを変化させたことによって生じていると考えられる。

我々の研究結果に対して、T.Dietl は結晶中の Cr 価数が変化すると Cr 間の引力が変化し、結果として Cr 分布に相違が生じたというモデルを提案をした [105]。Fig.5.18 に K.Osuch により計算された Cr 間の最近接の束縛エネルギーと Cr 価数の関係を示す。この図では、Cr 価数が 2+ のときには前述の Fukushima らによる計算 [104] と同様に最近接における束縛エネルギーは負となっており、引力的な相互作用がはたらくと考えられる。しかしながら、Cr の価数が 2+ からずれるとその束縛エネルギーは符号も含めて大きく変化することがわかる。今、ZnTe 中に Cr がドーピングした場合を単純に考えると、Cr は 2+ の状態で Zn^{2+} と置換する。このとき、Cr イオンは結晶中で電氣的に中性な状態にある。これまで示した理論計算の結果により、この場合には Zn サイトに置換された Cr は最近接位置に Cr-Zn とあるよりも Cr-Cr となる場合のほうがエネルギー的に安定であり、そのため見かけ上の引力がはたらくことがわかる。そのため、この場合には Cr は凝集し、Cr 分布は不均一になると考えられる。しかしながら、前述のように Cr 間の引力は Cr の価数によって敏感に変化する。何かの作用により Cr の価数が中性の 2+ からずれると、Cr 間のクーロン反発力が強くなり Cr 間の引力は弱くなると考えられる。この場合には、スピノーダル分解が起こらず Cr 分布は均一に分布すると考えられる。

本研究の場合には、荷電不純物のドーピングや成長時の Stoichiometry からのずれによって Cr 分布に違いが生じており、これらの成長条件が Cr の価数変化を促していると考えられる。第 2 章でも述べたように Te-rich 条件下での成長では、自然発生した Zn 空孔によりわずかに *p* 型にドーピングされた試料が得られる。このため、Te-rich 成長の試料では Cr の価数は 2+ よりも大きくなっていると考えられる。Fig.5.19 に Cr 価数に応じた Cr 準位のバンドギャップ中における位置とアクセプタ、ドナー準位の位置を示す。この図によると、 Cr^{2+} の準位はアクセプタ準位よりも高エネルギー側にあるため、アクセプタ準位にホールが生成されると、ホールは Cr 準位に落ち込み、Cr の価数は増加する。Zn 空孔によって供給されるホールによっても Cr 価数は

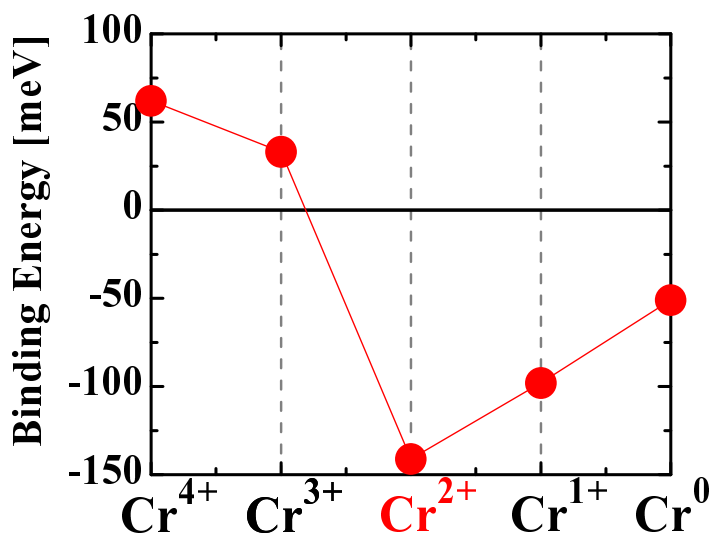


Fig. 5.18: 最近接サイトにおける Cr-Cr 対生成によるエネルギー変化の Cr 価数依存性 [105]

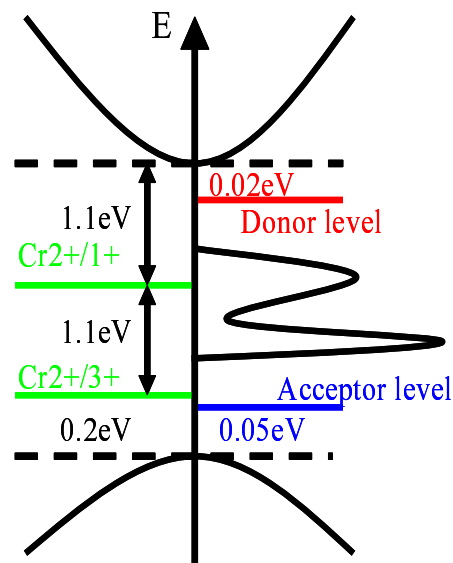


Fig. 5.19: Cr 荷電状態に対する Cr 準位とアクセプタ及びドナー準位の位置の模式図 [92]

増加すると考えられる。(Zn,Cr)Te の場合の自然発生する Zn 空孔の濃度は厳密には決められないが、この場合の Cr の価数は $+(2+\alpha)$ と書くことができる。さらに、N をドーピングすると N のアクセプタ準位からホールが供給されるため価数はさらに大きくずれることになる。これらの場合には、Cr 間の引力は弱い、もしくは斥力がはたらき、スピノーダル分解が生じないため Cr 分布は均一になると考えられる。

一方、Zn-rich 条件で成長した I ドープ及びアンドープの試料の場合には、逆の現象が起こると考えられる。Zn-rich 成長による過剰な Zn の供給により Zn の空孔が生じにくくなるため、適当な Zn-rich 条件で成長が行われるとアンドープ試料においても Cr 価数が補償され Cr の価数が 2+ に近づく。また、I ドープ試料では Fig.5.19 から I によるドナー準位は Cr の 2+ の準位よりも高く、I により電子が供給されると Cr の価数は低下し、I を適当な濃度ドーピングすることで Cr 価数は 2+ に近づくと考えられる。これらの場合には、Cr 間に引力がはたらき Cr 分布は不均一になったと考えられる。この結果をまとめたものを Fig.5.20 に示す。以上のように、Cr 価数の変化によって Cr 間の相互作用が変化するために Cr 組成分布の不均一性の程度が変化するとして本研究の結果を定性的に説明することができる。

5.5 まとめ

本章の内容をまとめる。

TEM と EDS による断面構造観察及び Cr 組成分布観察により、(Zn,Cr)Te における強磁性と Cr 分布との相関関係が明らかとなった。すなわち、強磁性特性が強く enhance されている試料では Cr は不均一に分布し Cr-rich な領域の形成が確認された。一方、強磁性転移温度が低い、もしくは転移が見られなかった試料では Cr は均一に分布していた。Cr-rich 領域が見られた試料の Cr 分布像と断面 TEM 像の比較を行ったが、Cr の分布による結晶構造の変化や積層欠陥との関連は見られなかった。すなわち、EDS 分布観察で見られた Cr-rich 領域は CrTe などの他の構造を持つ析出物によるものではなく Cr 濃度の高い (Zn,Cr)Te であると考えられる。

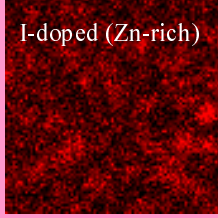

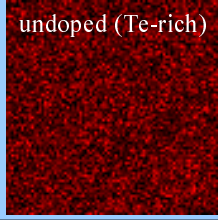
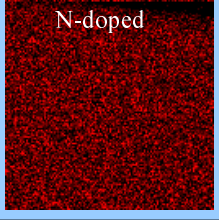
Doping(VI/II)		磁性 (T_c)	Cr 価数	相互作用	Cr組成分布	
I-doped(Zn-rich)		300	+2	引力 Spinodal 分解		
undoped	Zn-rich	280				
undoped N-doped	Te-rich	30	$+(2+\alpha)$	斥力		

Fig. 5.20: 試料の強磁性特性，Cr 分布及びそのときの Cr 価数の関係

この結果に対し，大きく 3 つの考察を行った．第一に，Cr 不均一と強磁性特性との関係について考察した．理論計算により Cr 間の強磁性的相互作用は短距離の範囲内ではたらくと考えられ，この仮定の基では Cr が凝集することで，Cr-rich 領域は強磁性クラスターとして超常磁性的振る舞いを見せる．そのため，強磁性特性が増強されたと考えられる．第二に，Cr 不均一の起源については，スピノーダル分解による相分離と考えられる．Cr 間の原子対相互作用が引力的である場合には，結晶内で核を生成しない相分離が生じる．(Zn,Cr)Te の場合にもこのようなスピノーダル分解が起こりうるということが Sato らによるシミュレーションで示されている．第三に，本研究の結果のように，荷電不純物ドーピング及び成長時の分子線供給量比による Cr 不均一の相違について考察した．スピノーダル分解は Cr 間の原子対相互作用が引力的か斥力的かによるため，これらの成長時の作用が Cr 間相互作用を変化させたと考えられる．Dietl による理論計算では，Cr 間の原子対相互作用は結晶内で中性となる Cr^{2+} のときは引力的ではあるが，Cr の価数が $2+$ からずれるとこの相互作用は敏感に変化する．このことから，ドーピングや成長条件によって Cr の価数が変化したため Cr 分布に相違が生じたと考えられる．すなわち，Te-rich 条件で成長した試料は Zn の空孔が生じやすく natural に p ドープされた状態で成長するため，Cr の価数は $+(2+\alpha)$ となっていると考えられ，この場合には Cr 間の引力は弱いため，または斥力がはたらくため相分離は起こらない．一方，Zn-rich 条件で成長した試料では，過剰な Zn の供給により Zn の空孔が補償されるため，Cr の価数は $2+$ に近づく．また，I ドープ試料ではさらに I による電子の供給により同様に Cr の価数は $2+$ へと近づく．これらの場合，Cr 間には引力的相互作用がはたらき相分離が生じる．このようにして，成長条件による Cr 組成分布の変化を定性的に説明することができる．

以上の結果から，成長時に荷電不純物ドーピングを行う，または分子線供給量比を変化させることによって Cr-rich 領域の形成を制御することができることが示された．このような手法は (Zn,Cr)Te に限らず他の同様の DMS においてもクラスター形成や強磁性を制御する有効な手段であると考えられる．すなわち，他の DMS 系においても荷電不純物ドーピングや成長時にストイキオメトリーからのずれを生じさせることによって磁性イオンの価数を変化させることができる場合には，磁性イオン間の原子対相互作用を変化させることができる可能性があり，磁性元素の凝集，拡散を制御できると考えられる．また，不均一性と強磁性特性との関係を説明する上で，強磁性相互作用は短距離の範囲内ではたらくしていると考えることが妥当であると

考えられ、(Zn,Cr)Teの強磁性機構の解明において重要な知見が得られた。

最後に、本節までの実験結果を模式的に Fig.5.21 に示す。



Fig. 5.21: 第5章までのまとめ

第6章 研究結果III 磁気光学特性による Cr3*d*準位の電子密度の評価

6.1 序論

6.2 実験手法

磁気円二色性

測定法

6.3 結果

6.4 考察とまとめ

6.1 序論

前章において強磁性の増強の原因については Cr-rich 領域の形成が寄与していることが明らかとなった。一方、本章では主に N ドーピングによる強磁性特性の抑制について磁気光学効果の観点からドーピングと Cr3d 準位中の電子密度との相関を考察した。すなわち、低 Cr 濃度のアンドープ試料及び N ドープ試料の MCD スペクトル及び MCD 信号の磁場依存性を比較し、そのスペクトル中における遷移を考察することにより Cr3d 準位中の電子密度の変化について検証した [106]。

6.2 実験手法

本節では本章の研究について行った実験手法である磁気円二色性 (Magnetic-Circular Dichroism : MCD) についてその原理と測定法について述べる [107]。

6.2.1 磁気円二色性

第 2 章で述べたように、希薄磁性半導体 (DMS) は母体半導体のカチオンサイトを遷移元素が置換した物質である。遷移元素の d 軌道は最近接アニオンの p 軌道と強く混成し価電子帯に大きく作用するが、 s 軌道とは混成が少なく伝導帯への影響は少ない。このような磁性元素の d 電子と母体半導体の s, p 電子との相互作用は $sp-d$ 交換相互作用と呼ばれている。巨大ゼーマン分裂はこの $sp-d$ 交換相互作用が直接的に現れた現象であり、これは種々の磁気光学効果の原因となる。したがって、磁気光学効果を測定することは $sp-d$ 交換相互作用の評価及び DMS の電子構造を調べる手段として有用である。また、DMS における磁気光学効果はメモリー用磁気光学ディスク [108] や光学アイソレータ、光学通信用サーキュレータ [109] など応用上有用であるため、その観点からの研究も進められている。これは、DMS の磁気光学効果が非磁性半導体のそれよりも 2 桁から 3 桁大きいためである [110, 111]。例えば、 $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Hg}_y\text{Mn}_x\text{Te}$ の巨大ファラデー効果を用いた光学アイソレータは光学ファイバー・アイソレータに必要な不可欠な素子として利用されている [112]。

DMS

sp 電子と d 電子との間の相互作用には二つの機構がある。1 つは、 s 電子と d 電子との間の $1/r$ で寄与するクーロン型ポテンシャルによる直接交換相互作用である。この相互作用は強磁性的にはたらき、バンド電子の s 軌道は磁性元素の d 軌道に揃おうとする。この相互作用はホスト半導体や添加した磁性元素の種類によらず、“ $s-d$ 交換相互作用” と呼ばれる。単位体積あたりの $s-d$ 交換相互作用の大きさ $N_0\alpha$ はおよそ 0.2eV であることが知られている。もう一方は、バンド電子の p 軌道と d 軌道の電子の波動関数の overlap による交換相互作用で、“ $kinetic$ ” もしくは“ $p-d$ 交換相互作用” と呼ばれる。第 2 章で述べたように、遷移金属イオンは四面体配位し、その頂点に最近接原子が存在する。空間的な配置の違いから混成しやすい 3 つの $d\varepsilon$ 軌道は結合軌道 (t^b) と反結合軌道 (t^a) を形成し、混成しにくい 2 つの $d\gamma$ 軌道は局在性の強い非結合軌道 (e) を形成する。この $p-d$ 混成により $p-d$ 交換相互作用が生じ、その単位体積あたりの大きさ $N_0\beta$ は DMS の電子構造を理解するうえで最も重要な物理パラメータである [113]。 $N_0\beta$ は多くの場合、負 (反強磁性的) になることが知られているが、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の場合には正 (強磁性

的) となるとされている．Table.6.1 に典型的な DMS における $sp-d$ 交換相互作用定数の大きさを示す．

Table. 6.1: 典型的な DMS における $sp-d$ 交換相互作用定数

Materials	$N_0\alpha$ [eV]	$N_0\beta$ [eV]	Reference
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	+0.22	-0.88	[110]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	+0.19	-1.09	[114]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	+0.25	-1.4	[115]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	+0.20	+0.85	[69]

巨大 Zeeman 分裂

DMS ではこの $sp-d$ 交換相互作用のため外部磁場による半導体バンド構造の分裂が 10 倍～100 倍大きくなる巨大 Zeeman 分裂が生じる． $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の場合の巨大 Zeeman 分裂の様子を Fig.6.1 に示す．

Γ_6 の伝導帯及び Γ_8 の価電子帯はそのスピン各運動量によって

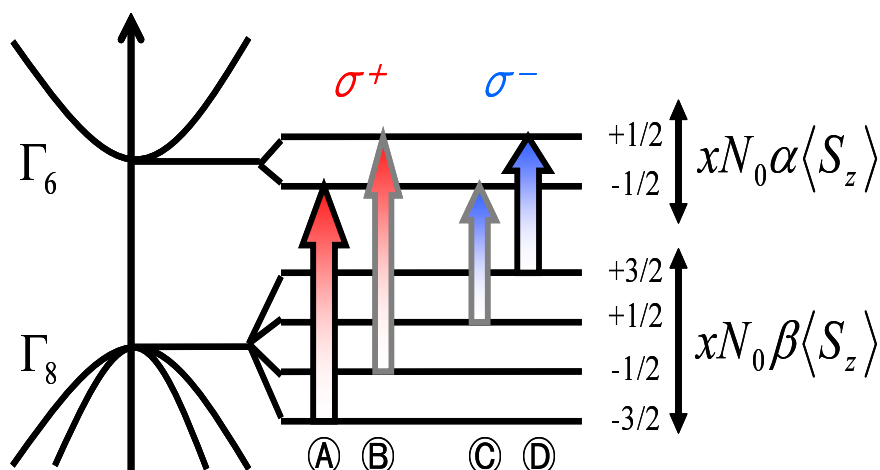
$$E_{\frac{1}{2},j_z} = xN_0\alpha\langle S_z\rangle j_z, \quad j_z = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad (6.1)$$

$$E_{\frac{3}{2},j_z} = xN_0\beta\langle S_z\rangle j_z, \quad j_z = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \quad (6.2)$$

だけ分裂する．すなわち，価電子帯の頂上から測った分裂した伝導帯のエネルギーは

$$E_c^\uparrow = E_g - \frac{1}{2}xN_0\alpha\langle S_z\rangle \quad (1)$$

$$E_c^\downarrow = E_g + \frac{1}{2}xN_0\alpha\langle S_z\rangle \quad (2)$$

Fig. 6.1: $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ における巨大 Zeeman 分裂と Γ 点における σ^+ と σ^- の光学遷移の様子

となる．また，価電子帯は $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の場合，

$$E_v\left(J_z = +\frac{3}{2}\right) = +\frac{1}{2}xN_0\beta\langle S_z \rangle \quad (3)$$

$$E_v\left(J_z = +\frac{1}{2}\right) = +\frac{1}{6}xN_0\beta\langle S_z \rangle \quad (4)$$

$$E_v\left(J_z = -\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{6}xN_0\beta\langle S_z \rangle \quad (5)$$

$$E_v\left(J_z = -\frac{3}{2}\right) = -\frac{1}{2}xN_0\beta\langle S_z \rangle \quad (6)$$

となる．ここで E_g はバンドギャップ， x は磁性元素の濃度， $\langle S_z \rangle$ は磁場方向 (z) の磁性イオンの平均スピンモーメントであり，一般に $\langle S_z \rangle$ は負である．分裂の順序は $N_0\alpha$ 及び $N_0\beta$ の符号に従う．また，この他に Γ_8 より低いところに Γ_7 の spin-orbit split-off band があり， Γ_8 と反対の polarity をもつが，本節では省略する．

光の伝播方向と同軸方向に磁場を印加する Faraday 配置の場合，選択側に従い σ^- と σ^+ の光学遷移が許される．それらのエネルギーは，

$$A \quad (6) \rightarrow (1) \quad E_A(\sigma^-) = E_g + \frac{1}{2}x(N_0\beta - N_0\alpha)\langle S_z \rangle \quad (6.3)$$

$$B \quad (5) \rightarrow (2) \quad E_B(\sigma^-) = E_g + \frac{1}{6}x(N_0\beta + 3N_0\alpha)\langle S_z \rangle \quad (6.4)$$

$$C \quad (4) \rightarrow (1) \quad E_C(\sigma^+) = E_g - \frac{1}{6}x(N_0\beta + 3N_0\alpha)\langle S_z \rangle \quad (6.5)$$

$$D \quad (3) \rightarrow (2) \quad E_D(\sigma^+) = E_g - \frac{1}{2}x(N_0\beta - N_0\alpha)\langle S_z \rangle \quad (6.6)$$

となる．この場合， σ^- の遷移より σ^+ の遷移の方がエネルギーが高い． $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の Γ_8 から Γ_6 への遷移における σ^+ と σ^- の差はその Zeeman 分裂の差に相当する．

Brillouin zone の中心から離れた場所での光学遷移の Zeeman 分裂は DMS の電子構造においてより多くの情報を示してくれる．Bhattacharjee [116] は Brillouin zone の Λ 点と L 点における光学遷移 E_1 及び $E_1 + \Delta_1$ について理論計算を行った．彼の計算によると，一般に DMS の $sp-d$ 交換相互作用により E_1 の遷移と $E_1 + \Delta_1$ の遷移では符号が逆になる．このことは， $Cd_{1-x}Mn_xTe$ や $Hg_{1-x}Mn_xTe$ ， $Zn_{1-x}Mn_xTe$ において確認されており [117–119]， $Zn_{1-x}Cr_xTe$ においても Saito らによって確認されている [11] (Fig.2.21)．しかし，理論的に見積もられた E_1 の Zeeman 分裂幅は実験的に観測された値よりもおよそ 3 倍大きく，Brillouin zone の中心から離れた場所での Zeeman 分裂については依然として議論の余地が残っている．

Table.6.2 に E_0 ， $E_0 + \Delta_0$ ， E_1 ， $E_1 + \Delta_1$ における Zeeman 分裂幅を示す．DMS の $sp-d$ 交換相互作用の大きさを測定する手段として最も有効なのはこの表にあるような Zeeman 分裂幅を測定することである． $N_0\beta$ が $N_0\alpha$ よりも大きいことから，最も強度の強い E_0 の Zeeman 分裂幅を測定することから $N_0\beta$ の符号を決定することができる．また，異なる二つの遷移の Zeeman 分裂幅を測定できれば $N_0\beta$ と $N_0\alpha$ の大きさを別々に決定することもできる．

Magnetic Circular Dichroism

このような Zeeman 分裂により偏光に依存した光学的異方性，すなわち磁気光学効果が生じる．光学吸収における異方性，すなわち円偏光の吸収差を磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism : MCD) と呼び，屈折率における異方性，すなわち直線偏光の偏光面の回転を Faraday

Table. 6.2: $E_0, E_0 + \Delta_0, E_1, E_1 + \Delta_1$ における Zeeman 分裂

Transition	$\Delta E = E(\sigma^-) - E(\sigma^+)$	Intensity
E_0 (heavy-hole)	$x(N_0\beta - N_0\alpha)\langle S_z \rangle$	3
E_0 (light-hole)	$\frac{1}{3}x(N_0\beta + 3N_0\alpha)\langle S_z \rangle$	1
$E_0 + \Delta_0$	$\frac{1}{3}x(-N_0\beta + 3N_0\alpha)\langle S_z \rangle$	2
E_1	$rx(\frac{1}{4}N_0\beta - N_0\alpha)\langle S_z \rangle^*$	-
$E_1 + \Delta_1$	$-rx(\frac{1}{4}N_0\beta - N_0\alpha)\langle S_z \rangle^*$	-

* r is a numerical factor between 0.4 and 0.5 depending on the magnetic field orientation [116]

効果と呼ぶ。MCD と Faraday 効果は密接に関連した効果であり、物質の電子構造について同じ情報を含んでいる。典型的な DMS の Zeeman 分裂幅は数十 meV 程度であるため、分裂幅を直接測定することは困難である。磁性イオン濃度が低い、結晶性が低い、過剰にキャリアドーピングが施されている、磁性イオン濃度が高く吸収スペクトルが Broad であるなどの場合には特に測定は困難である。そのため、Zeeman 分裂幅の測定には照射光の偏光面を変調させて MCD を測定する方法 (変調 MCD 測定法) がとられる。

今、磁場を印加していない状態でのサンプルを透過した光の強度を

$$I = I_0 \exp(-k(E)L) \quad (6.7)$$

と表す。ここで $k(E)$ はエネルギー E における光学吸収係数、 L はサンプル膜厚、 I_0 は入射光強度を示す。磁場を印加すると、光学吸収スペクトルはその形状を変えずにシフトする。 σ^+ 及び σ^- に対する吸収係数 k^+, k^- は

$$k^+(E) = k\left(E + \frac{\Delta E}{2}\right) \quad (6.8)$$

$$k^-(E) = k\left(E - \frac{\Delta E}{2}\right) \quad (6.9)$$

と表される。ここで、 ΔE は Zeeman 分裂幅のエネルギーであり、これは有効 g 因子 g_{eff} を用いて

$$\Delta E = -g_{eff}\mu_B H \quad (6.10)$$

と書かれる。 μ_B は Bohr 磁子、 H は外部磁場である。MCD の大きさは偏向角を用いて

$$\theta = \frac{90}{\pi} \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (6.11)$$

と書くことができる。式 (6.11) に式 (6.7),(6.8),(6.9) を代入すると

$$\theta = \frac{90}{\pi} \frac{I_0 \exp(-k^+(E)L) + I_0 \exp(-k^-(E)L)}{I_0 \exp(-k^+(E)L) - I_0 \exp(-k^-(E)L)} \quad (6.12)$$

ここで

$$\exp(-k^+(E)L) = \exp\left\{-k\left(E + \frac{\Delta E}{2}\right)L\right\} \quad (6.13)$$

$$\simeq \exp\left\{-\left(k(E) + \frac{\Delta E}{2} \frac{dk(E)}{dE}\right)L\right\} \quad (6.14)$$

$$= \exp\{-k(E)L\} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E}{2} \frac{dk(E)}{dE} L\right\} \quad (6.15)$$

とすることができる．これを代入して exp の中身を 1 次まで展開して整理すると

$$\theta = -\frac{45}{\pi} \Delta E \frac{dk(E)}{dE} \quad (6.16)$$

となる．この式から MCD は Zeeman 分裂幅 ΔE のみではなく，光学吸収係数のエネルギー微分 $dk(E)/dE$ にも比例することがわかる．よって，MCD 測定と吸収測定を組み合わせることで ΔE の大きさを求めることができる．

MCD 測定の利点は Zeeman 分裂を直接測定することにより、*sp-d* 交換相互作用に寄与したスピン状態のみを抽出して観測でき、析出物による磁化との識別が可能である点があげられる．特に強磁性 DMS 探索においてはこの手法により析出物による寄与の有無を確認することができるため，DMS であることの確認方法として有力な手段である．また，母体半導体の Critical point における信号を比較することによりバンド構造に関する詳細な情報を得ることができる．

6.2.2 測定法

次に，MCD 測定装置の概略について説明する．図 6.2 に測定装置の模式図を示す．MCD 測定系は，光源，分光器，チョッパー，偏光子，PEM，クライオスタット付超伝導マグネット，フォトマルチプライアーおよびロックインアンプによって構成されている．透過スペクトルは，光源から照射された光をチョッパーで切り試料を透過させた後，後方のフォトマルチプライアーによって検出した強度をチョッパーと同期させることにより得られる．一方，MCD 測定はチョッパーの代わりに偏光子と PEM を光軸上に配置し以下のようにして行う．分光した光を偏光子によって直線偏光にした後，PEM に通して左右の円偏光を 50kHz で周期的に出力させる．磁場をファラデー配置に印加した試料にこの円偏光を透過させてフォトマルチプライアーによって検出する．検出された光と PEM の周期をロックインアンプによって同期させる変調法により信号の円偏光の吸収率の差を測定する．実際の測定では MCD スペクトル測定として試料の成長面に垂直に +1T ~ -1T の一定磁場を印加し，温度を 2K で行った．また，磁場に垂直な成分を除去するため，磁場の方向を逆向きにして測定したスペクトルの平均を取った．MCD の 1degree は σ^+ と σ^- の偏光強度差が 7% であることに対応するため，MCD 測定で得られた信号強度を透過光スペクトルの信号強度を用いて以下のように計算することによって MCD スペクトルが得られる．

$$\text{MCD}[\text{kdeg/cm}] = \frac{[\text{MCD}(B+)] + [\text{MCD}(B-)]}{2} \cdot \frac{1}{[\text{Transition}] \times \frac{7}{100}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (6.17)$$

ここで $[\text{MCD}(B+)]$ ， $[\text{MCD}(B-)]$ および $[\text{Transition}]$ はそれぞれプラス磁場下，マイナス磁場下での MCD 信号強度，透過光スペクトルの信号強度を示す．

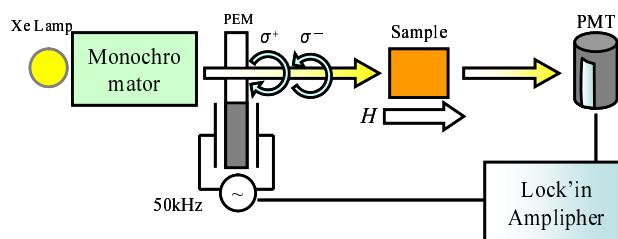


Fig. 6.2: MCD 測定装置の模式図

6.3 結果

Fig.6.3 はアンドープ試料と N ドープ試料の可視光領域での MCD スペクトルを比較したものである。バンドギャップ以下のブロードなスペクトルを比較する上で便宜上、縦軸の符号は反転して示している。スペクトルはすべて温度 1.7K で磁場を試料に垂直に 0.2, 0.5, 1.0T それぞれ印加して測定した。各磁場での MCD スペクトルは規格化によりほぼ同一に重なる。また、図中の矢印は Fig.6.4 に示した MCD の磁場依存性を測定した照射光のエネルギーを示す。Fig.6.4 は Fig.6.3 で示したそれぞれの試料の MCD 信号の磁場依存性及び SQUID で測定した磁化曲線である。形状を比較するため、磁化と MCD の縦軸の大きさは適宜調整してある。

Cr5% のアンドープ試料の MCD スペクトル (Fig.6.3 (a)) では、ZnTe のバンドギャップに相当する 2.38eV 以下の領域に 1.9~2.3eV に亘る broad な負のバンドが観測された。MCD スペクトルに現れるこのような broad なバンドは (Zn, Cr)Te で一般に観測されている [12, 89]。この broad なバンド中の Fig.6.3 (a) 中の矢印で示したエネルギーに照射光のエネルギーを固定して MCD 信号の磁場依存性を測定すると強磁性的なヒステリシスが見られた (Fig.6.11 (a) 緑線)。このヒステリシスを SQUID で測定された同試料の M - H 曲線 (同図 □) と比較すると、保磁力に関しては完全には一致しないもののその強磁性的振る舞いは類似している。

一方、Cr1% の N ドープ試料の MCD スペクトル (Fig.6.3 (c)) ではこれとは異なるスペクトルが観測された。この N ドープ試料はホール測定の結果、室温でキャリア濃度 $6.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の p 型の伝導を示した。また、磁化測定では 2K においても常磁性的振る舞いを示した。MCD スペクトルでは、Cr5% のアンドープ試料で見られた broad なバンドは見られず、その代わりに 2.3eV 付近のバンドギャップの直下に比較的鋭いピークが見られた。照射光のエネルギーをこの鋭いピークのエネルギー (Fig.6.3 中の矢印) に固定して MCD シグナルの磁場依存性を測定すると、Fig.6.11 (c) のように磁化曲線と同様の常磁性的な振る舞いが見られた。

一方、Cr1% のアンドープ試料 (Fig.6.3 (b)) では、前述の二つのスペクトルで見られる特徴が重ねあわされたような MCD スペクトルが観測された。すなわち、1.9~2.35eV に亘る broad なバンドに加え 2.36eV に小さな鋭いピークが見られた。また、MCD シグナルは照射光のエネルギーによりそれぞれ異なる磁場依存性を示した (Fig.6.11 (b))。2.36eV の鋭いピークでの磁場依存性はより常磁性的な緩やかな振る舞いを示した。これに対し、broad なバンド中の 2.15eV での磁場依存性では比較的強磁性的な S 字型のヒステリシスが見られた。この試料の磁化曲線は、MCD で見られるこれら二つの振る舞いを足し合わせたような低磁場側で括れたヒステリシスを示した。

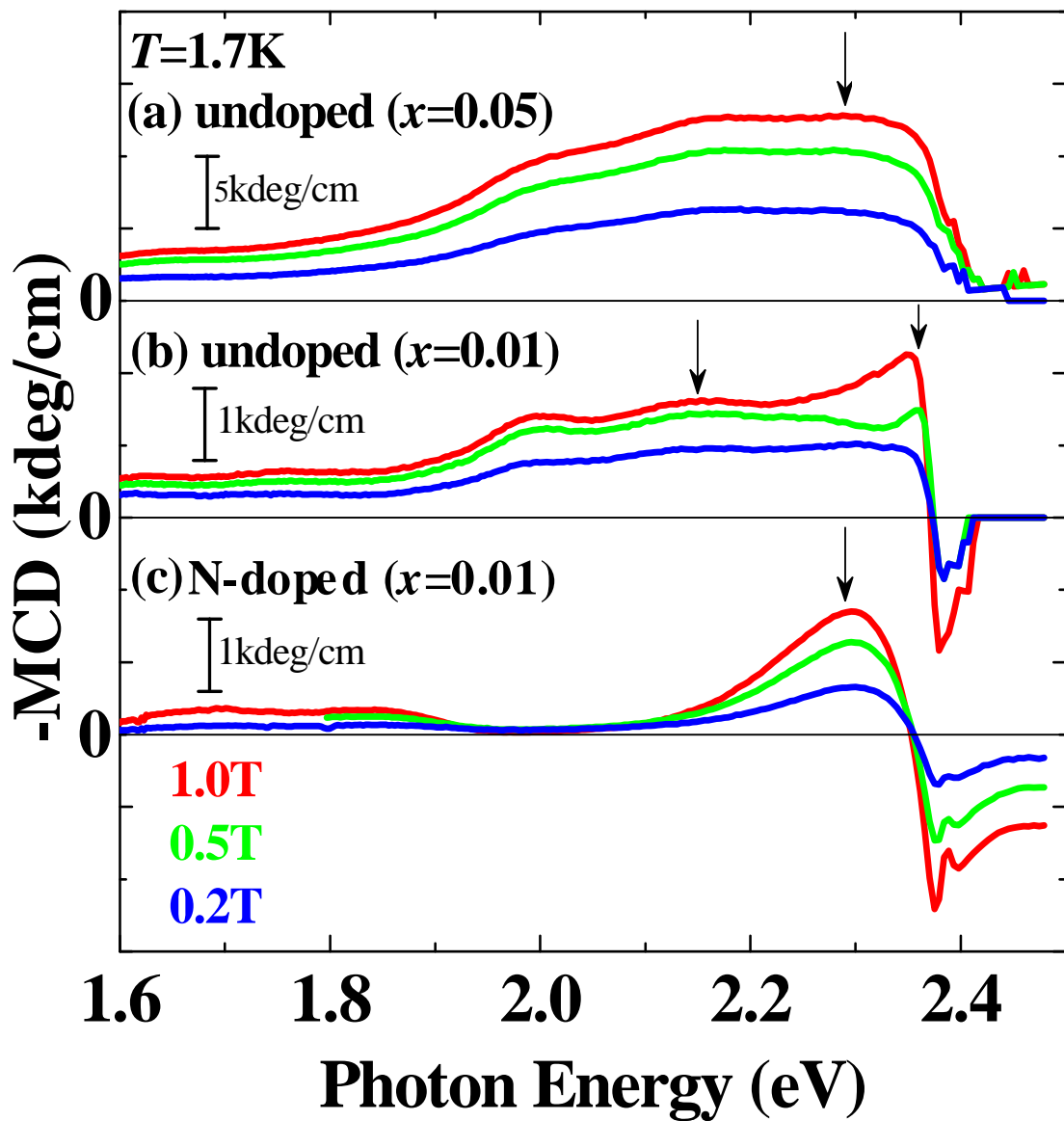


Fig. 6.3: アンドープ及び N ドープ試料の MCD スペクトル． $H=1.0\text{T}$ (赤)， 0.5T (緑)， 0.2T (青)(a) アンドープ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0.05$)，(b) アンドープ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0.01$)，(c) N ドープ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x=0.01, p=6.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)．図中の矢印は Fig.6.11 で示される磁場依存性を測定した照射光のエネルギーを示す．

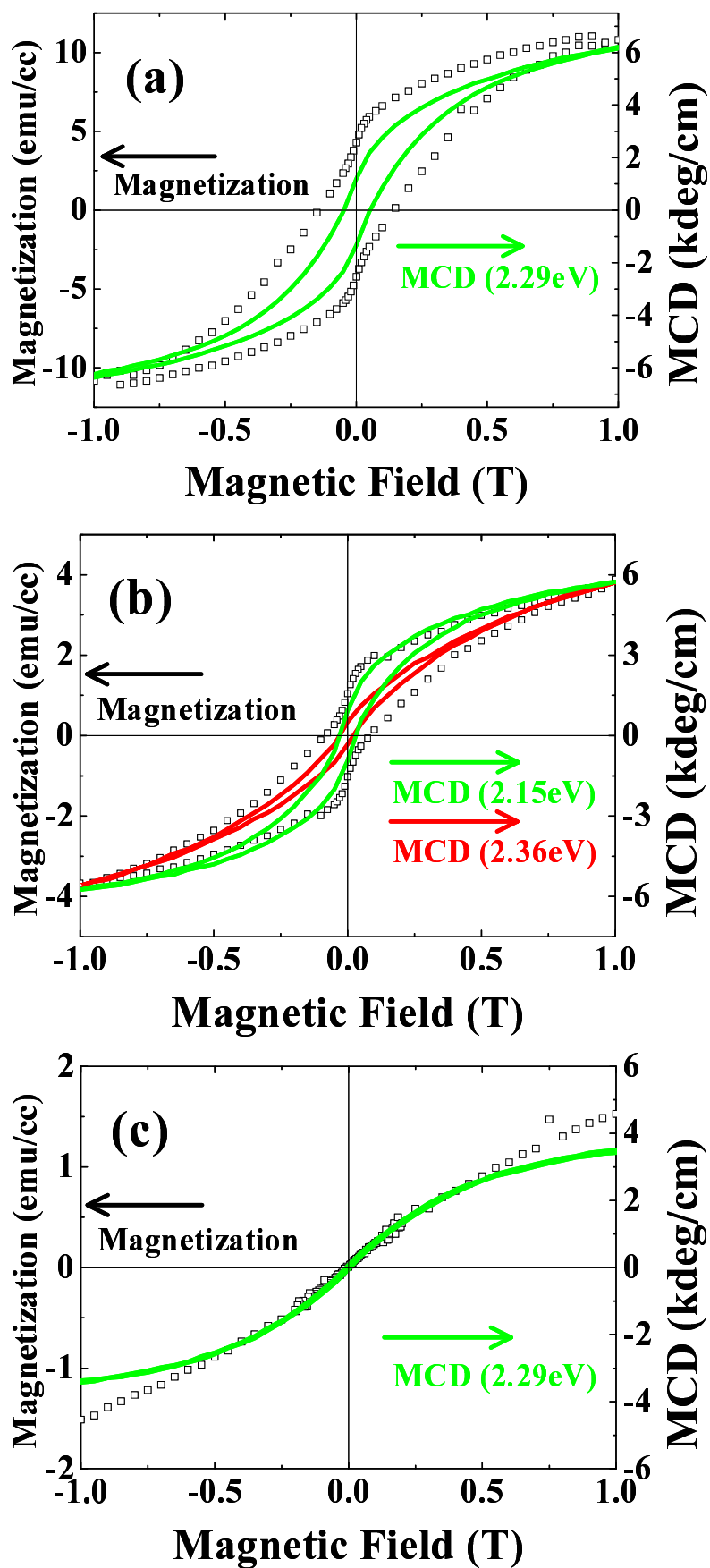


Fig. 6.4: MCD 信号 (緑 or 赤 : 右軸) 及び磁化 (\square : 左軸) の磁場依存性 . 試料は Fig.6.3 と同試料 .

6.3.1 考察とまとめ

以上のように, (Zn, Cr)Te の MCD スペクトルにおいて Cr 濃度の変化及び N ドーピングに伴って異なるスペクトルが得られた. スペクトルには以下の 2 つの特徴的な形状が見られた. 一方は, 1.9~2.3eV に亘る broad なバンドで, 照射光のエネルギーをその broad なバンド中のエネルギーに固定して MCD 信号の磁場依存性を測定すると比較的強磁性的な振る舞いを示した. もう一方は, 2.38eV 付近に現れる鋭いピークで, このピークにおける磁場依存性は常磁性的な振る舞いを見せた. 第 2 章で述べたように (Zn, Cr)Te の強磁性発現機構としては二重交換相互作用を基にした機構が有力視されている. そこでこの機構に基づいて MCD で見られた遷移の起源と Cr 準位中の電子密度との相関について考察する.

二重交換相互作用を基にした強磁性発現機構 [10] では, その相互作用の強度は部分的に占有された Cr3d 準位の電子密度に大きく依存している. すなわち, 強磁性的相互作用の強度は Cr 準位中にあるフェルミ準位の位置に依存している. 理論的にアンドープの (Zn, Cr)Te のフェルミレベルは Cr 準位中の中ほどに位置することが示されており [103], また第 5 章で示したように Cr 準位は N によるアクセプタ準位よりも高エネルギー側に形成される. このことから N をドープすると Cr 準位の電子が N によるアクセプタ準位に落ち込み, 結果としてフェルミ準位が下方にシフトする. このため, Cr3d 準位の電子密度が低下すると考えられる. そのため二重交換相互作用は弱まり, 強磁性は抑制されると考えられる. このような機構で考えると実験結果を定性的に説明できる (Fig.6.5).

このメカニズムに基づいて MCD スペクトルで見られた遷移について考察する.

比較的 Cr 濃度が高い試料で見られる broad なバンドの起源については, Godlewski らによる EPR(電子常磁性共鳴) 測定の結果 [77] から次のように解釈することができる. Godlewski らは, Fig.6.6 に示すように Cr0.1% のバルク結晶 (Zn, Cr)Te の吸収スペクトル及び Cr¹⁺ に相当する光励起 EPR の測定結果を報告している. 吸収スペクトルにおいて 1.5eV 付近に吸収端が見られており, また EPR 信号強度の波長依存性においてもこのエネルギー付近で信号強度の立ち上がりが見られている. このことから, 吸収スペクトルにおける吸収端は Cr²⁺ から Cr¹⁺ への遷移



によることがわかる.

すなわち, この遷移は Fig.6.8 に示す価電子帯からバンドギャップ中に局在した Cr3d 準位への遷移であると考えられる. また, スペクトルの broadening についても Cr の価数変化による格子変形によるものであるとして Fig.6.7 に示すようなダイアグラムで解釈されている.

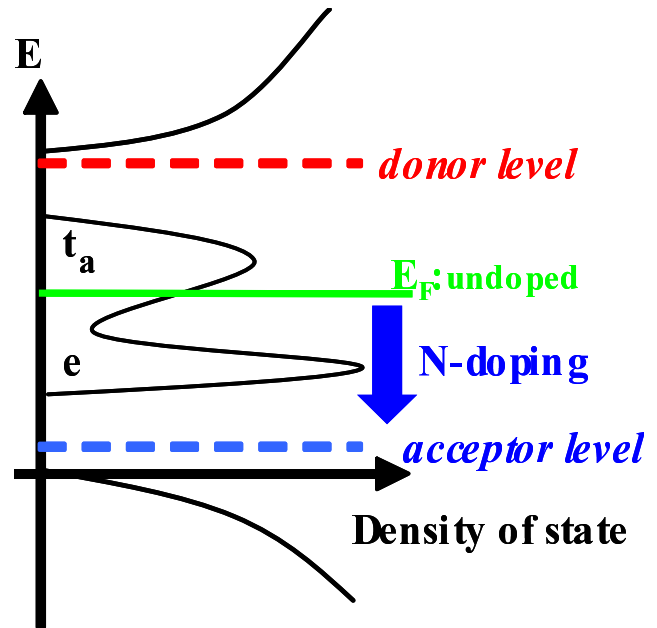


Fig. 6.5: (Zn,Cr)Te のバンド構造と N ドーピングによるフェルミレベルのシフトの模式図. アンドープ試料のフェルミレベルを緑線の位置に仮定するとフェルミレベルは N ドーピングにより下方にシフトする

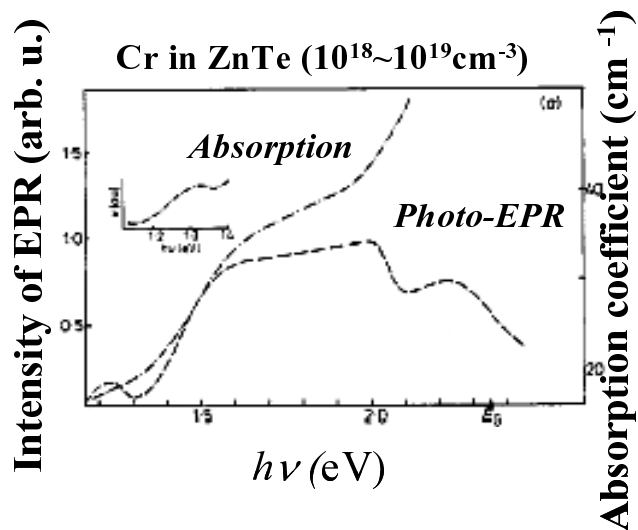


Fig. 6.6: Bulk 結晶における $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.001$) の吸収スペクトルと Cr^{1+} に相当する光励起 EPR の測定において EPR 信号強度の波長依存性 [77] .

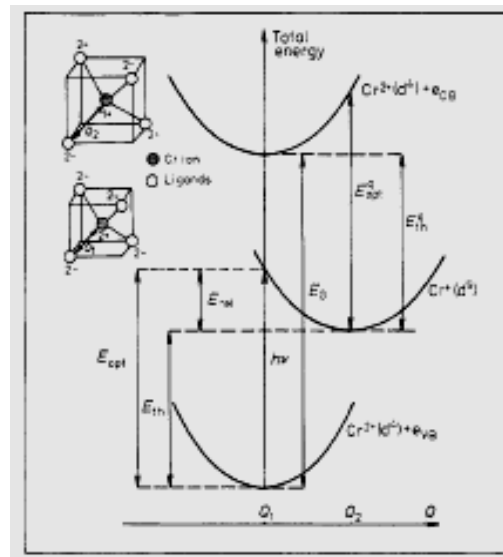


Fig. 6.7: $(Zn,Cr)Te$ における Cr 添加による photogeneration 過程 ($Cr^{2+} + e_{VB} \rightarrow Cr^{3+}$) と photoionization 過程 ($Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+} + e_{CB}$) の格子配置ダイアグラム . [77] .

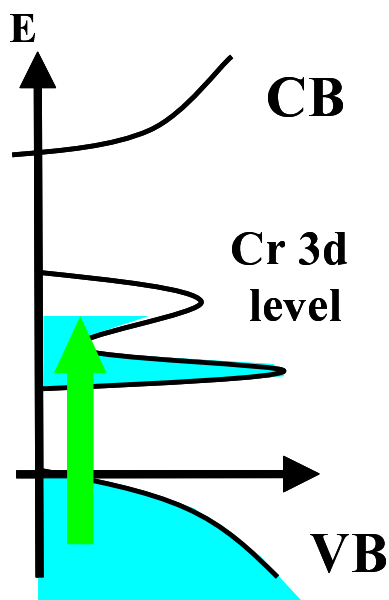


Fig. 6.8: バンド構造と価電子帯から $Cr3d$ 準位への光学遷移 (矢印) の模式図

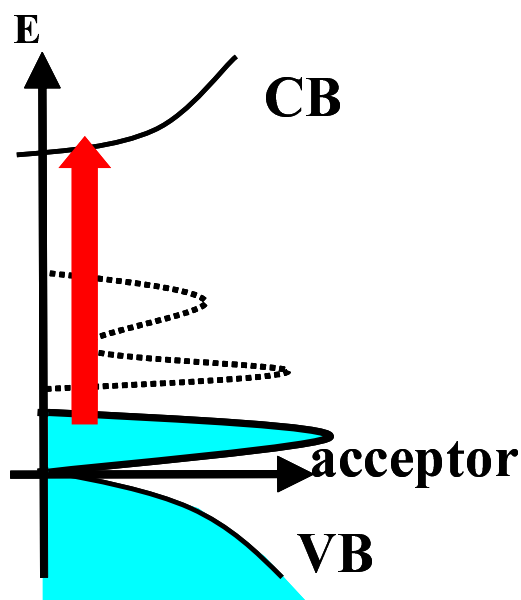


Fig. 6.9: バンド構造と N によるアクセプタ準位から伝導帯への光学遷移 (矢印) の模式図

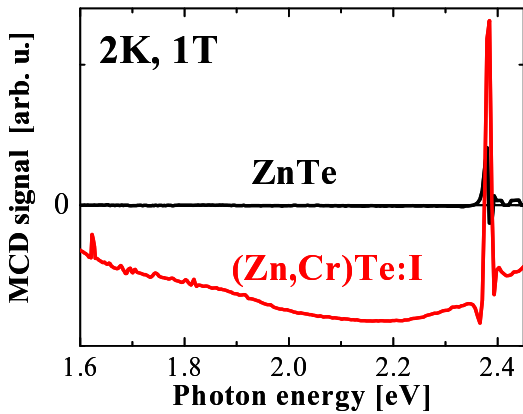


Fig. 6.10: ZnTe と I ドープ $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.065$) の MCD スペクトル．印加磁場は 1T，測定温度は 1.7K

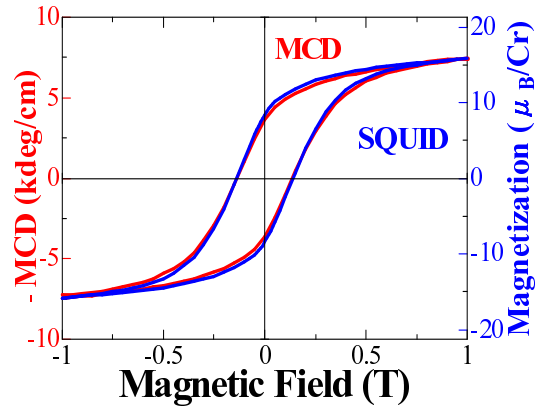


Fig. 6.11: I ドープ $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.065$) の磁化曲線と MCD 信号の磁場依存性．MCD の照射光エネルギーは 2.2eV．測定温度は 1.7K．

本研究で扱っている試料における Cr 濃度はこの報告にある濃度よりも大きいですが，MCD スペクトルに見られる broad なバンドは同じ遷移によるものであると考えることができる．前述の二重交換相互作用を基にしたモデルでは，Cr の 3d 局在準位は部分的に占有されており，この準位中の電子が強磁性に寄与している．そのため，このバンド中での MCD の磁場依存性は強磁性的な振る舞いを示す．

一方，N ドープ試料で顕著に見られたバンドギャップ直下の鋭いピークについては，Fig.6.9 に示すアクセプタ準位から ZnTe の伝導帯への遷移によるものであると解釈できる．高濃度にアクセプタをドーピングすると，Cr の局在準位中の電子密度が減少し Cr 価数が変化する．その結果，価電子帯から Cr 準位への遷移は減少し，アクセプタ準位から伝導帯への遷移が支配的になるため，N ドープ試料では broad なバンドは消失し鋭いピークが現れる．また，Cr 準位中の電子密度が減少することから，MCD の磁場依存性では常磁性的な振る舞いに变化する．

また，アンドープで Cr1% の試料の MCD スペクトル (Fig.6.3(b)) では，これら二つの遷移が共に生じていると考えられる．単一の結晶内で異なる遷移が共存する理由は明らかになっていないが，おそらく電荷の不均一な分布によるものであると考えられる．前述のようにドーピングを施していない ZnTe は一般に，自然に発生する Zn の空孔によって試料内にホールが生じている [23]．このような Zn 空孔が不均一に分布しているため，単一試料内で異なる遷移が生じていると考えることができる．

最後に，I ドープ試料の MCD について述べる．Fig.6.10 に ZnTe と I ドープ $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.065$) の MCD スペクトルを示す．I ドープ試料の MCD スペクトルは同程度の Cr 濃度のアンドープ試料のスペクトルとほぼ同じ振る舞いを示した．すなわち，低エネルギー側に見られる broad なバンドが観測された．また，MCD 強度の磁場依存性を Fig.6.11 に示す．磁場依存性は強磁性的振る舞いが観測され，磁化と MCD の磁場依存性とで非常によい一致が得られた．第 5 章で示したような Cr 組成の不均一を反映した特異な振る舞いは見られなかったが，この一致は I ドープ試料の磁気特性の起源が析出物によるものではなく，Cr が Zn を置換した DMS としての $(Zn,Cr)Te$ の性質によるものであることを示している．すなわち，前章で示した Cr-rich 領域の形成は CrTe などの析出によるものではないことが確認できる．しかしながら，Cr 組成が不均一な試料における MCD の振る舞いについては更なる研究が必要である．

以上のように，MCD スペクトルには 2 つの異なる遷移が見られ，これらは Cr 濃度及び N ドーピングによる Cr3d 準位中の電子密度の変化に対応した遷移であることが示された．また，

このことは外部からアクセプタの供給または除去することにより Cr3d 準位中の電子密度，すなわち強磁性を制御することができる可能性を示している。

最後に，本節までの実験結果を模式的に Fig.6.12 に示す。

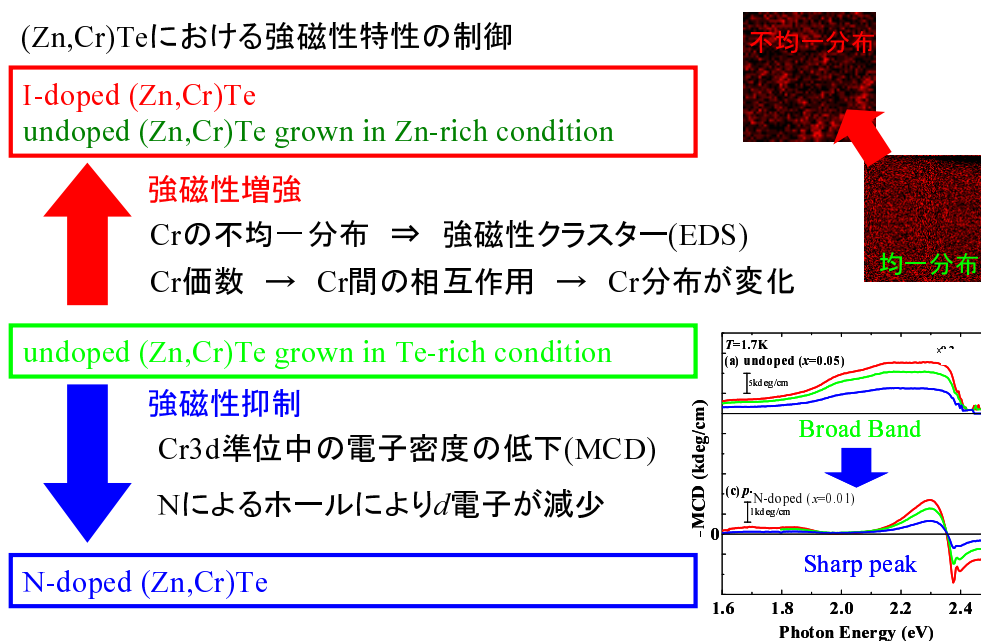


Fig. 6.12: 第6章までのまとめ

第7章 結論

本研究は、荷電不純物ドーピング等を施した $Zn_{1-x}Cr_xTe$ に対してその強磁性特性の変化、試料内の Cr 組成分布の変化及び MCD スペクトルの変化を調べることにより、この物質の強磁性発現メカニズムの解明と強磁性特性の制御の可能性についての検証を目的に行った。

これまで示した実験結果のまとめを Fig.refChapter7 に示す。

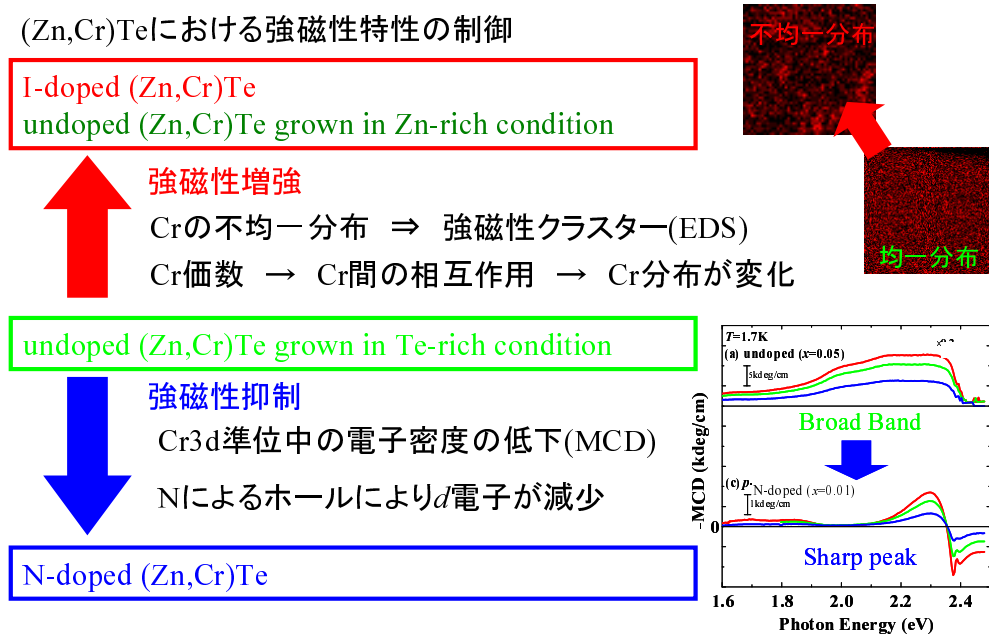


Fig. 7.1: 本研究のまとめ

$Zn_{1-x}Cr_xTe$ の強磁性特性は荷電不純物のドーピング及び成長時の分子線供給量比を変化させることによって大きく変化する。ここでは Te-rich 条件で成長したアンドープ試料 ($T_C = 30K$) を中心に考えて実験結果と考察をまとめる。

分子線供給量比を Te-rich 条件から Zn-rich 条件に変化させると強磁性特性は増強する。また、Zn-rich 条件でさらに I をドーピングすることによっても強磁性は増強する。これらの強磁性増強の原因は、TEM 及び EDS による構造観察と Cr 分布観察の結果、Cr 組成が不均一に分布しているためであることが明らかとなった。Zn-rich 条件での成長および I ドーピングは試料内の Cr の価数を中性状態の 2+ に近づける作用がある。Cr の価数が 2+ に近づくと Cr 間の原子対相互作用は引力的に働き、その結果僅かな Cr 組成の揺らぎが生じるとスピノーダル分解による相分離が生じ、Cr-rich な (Zn,Cr)Te の領域が Cr-poor な (Zn,Cr)Te 中に生成される。Cr 間の強磁性相互作用は短距離範囲内で有効にはたらくことが示されており、このため Cr-rich 領域は単磁区構造の強磁性クラスターとして超常磁性的な振舞いを示す。そのため、 $M-H$ 曲線において大きな飽和磁化を示し、結果として T_C が上昇する。このように考えることで、強磁性特性の増強方向への変化を説明することができる。

一方、分子線供給量比は Te-rich 条件のまま変化させず、アクセプター不純物として N をドーピングすると強磁性特性は抑制され、2K に至るまで強磁性転移を示さなくなる。この強磁性抑制の原因は、低 Cr 濃度のアンドープ及び N ドープ試料の MCD スペクトルを比較することによって Cr3d 準位の電子密度の低下であることが明らかとなった。アンドープ試料では、価電子帯から Cr3d 準位への遷移による MCD 信号がバンドギャップよりも低い領域で観測された。Cr 濃度を低くし、N をドーピングしていくと供給されたホールにより Cr3d 準位の電子密度は低下する。そのため、Cr の価数が変化し、Cr3d 準位間でのホッピングが抑制されるため二重交換相互作用の強度は低下する。その結果、強磁性特性は抑制され常磁性的振る舞いが磁化及び MCD で観

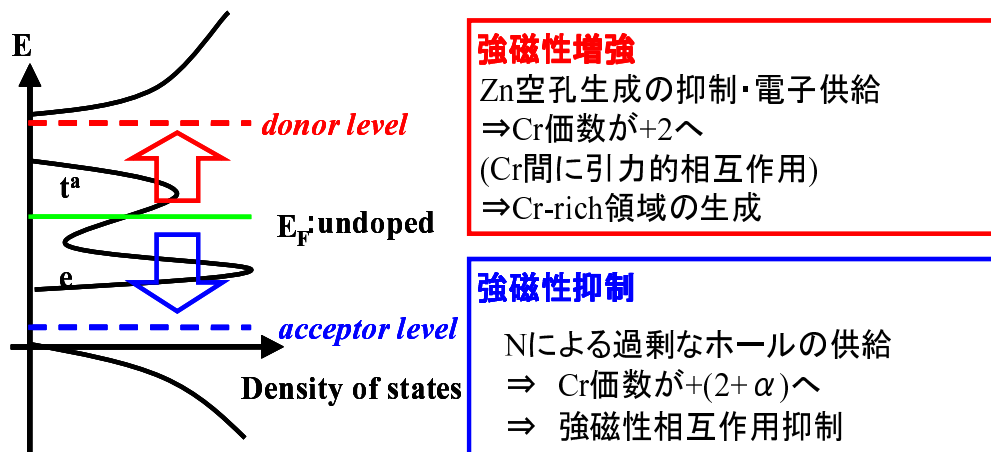


Fig. 7.2: (Zn,Cr)Teの強磁性発現機構と強磁性特性変化の模式図

測される．このような説明により強磁性特性は抑制されると解釈できる．

以上のように強磁性特性の成長条件による増強，抑制の両方向への変化を Cr 価数 (Cr3d 準位の電子密度) の変化によるものとして解釈することができる (Fig.7.2) ．

以上の考察と絶縁性 DMS に対して提唱されている二重交換相互作用を基にした機構との整合を考察する．これまで述べてきた (Zn,Cr)Te の強磁性変化のメカニズムは二重交換相互作用の機構とは矛盾しないものである．しかしながら，強磁性増強での結論では，磁氣的相互作用が短距離的にはたらくと考えられる一方，それが二重交換相互作用であるとは言えない．また，強磁性抑制での結論では，Cr3d 準位の電子密度の変化が強磁性状態を変化させているが，磁性に寄与する電子数の変化によると考える上では，こちらに対しても二重交換相互作用である必要はない．すなわち，本研究の結果からは二重交換相互作用により強磁性が現れているとは言えない．現段階において言えることは (Zn,Cr)Te の強磁性機構として二重交換相互作用によるメカニズムを適用すると矛盾なく説明できるという点に留まる．

以上の結果に加えて，本研究の結果は $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の外因性の作用による強磁性の制御の可能性を示すものである．すなわち，外部からのキャリアを注入することによってフェルミレベルを外部からシフトさせ，強磁性を制御できる可能性が考えられる． $Zn_{1-x}Cr_xTe$ を $Zn_{1-x}Cr_xTe$ よりもバンドギャップの大きな材料で挟みこんだ量子井戸構造を作製し，そこへ電界によりキャリアを落とすことができれば，Cr3d 準位の電子密度を変化させることができる可能性が考えられる．また，電界効果トランジスタ (Field effect Transistor : FET) のように $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 薄膜上に薄い絶縁体を挟んで金属電極を蒸着し，電界を印加することにより $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 層のバンド端を湾曲させることでキャリアを供給することで強磁性を変化させることできる可能性もある．一方，成長時の強磁性特性の制御として，成長時の元素供給雰囲気や荷電不純物のドーピング量及びドーパントの種類を変えることにより磁性ナノクラスターの形成を制御すること，すなわち強磁性を増強させることが $Zn_{1-x}Cr_xTe$ と同様のバンド構造を持つ他の物質系できると考えられる．このように室温強磁性半導体 $Zn_{1-x}Cr_xTe$ は今後スピントロニクスの実現材料としての可能性を十分もちえており，今後の更なる研究が期待される．

謝辞

本研究を行うにあたりご指導頂きました筑波大学物質工学系の黒田眞司准教授に感謝いたします。また、筑波大学物質工学系の瀧田宏樹名誉教授には親切なご指導頂きました。感謝申し上げます。また、修士課程までの間非常に熱心にご指導下さった現筑波大学物理工学系の尾崎信彦講師に心から深く感謝いたします。

また、ポーランド科学アカデミーのTomasz Dietl博士には考察及び解釈においてご協力いただき、貴重なご提案及びご指導を頂きました。心からお礼申し上げます。

TEM 及び EDS 測定は、物質・材料研究機構 (NIMS) の装置を使わせていただきました。板東義雄教授、三留正則博士には、お忙しい中測定のために時間を割いて頂き心から感謝申し上げます。

磁化測定では、筑波大学物質工学系門脇・掛谷研究室の SQUID 装置を使わせていただきました。利用に関して色々とお便を下さった門脇和男教授、掛谷一弘講師に心から感謝申し上げます。また、実験装置に関してご配慮いただき、また実験を支援して下さった山本卓博士、八巻和宏氏 (博士後期課程 1 年)、安永紳也氏 (博士前期課程 2 年) を初めとする門脇・掛谷研究室の学生の皆様に深く謝意を表します。

SIMS 測定は名古屋工業大学の江龍修教授に測定していただきました。江龍教授ならびに職員、学生の方々に心より感謝申し上げます。

蒸着装置ならびに膜厚測定用タリストップは末益研究室の装置を使わせて頂きました。末益先生ならびに学生の方々に深く感謝いたします。このほか、末益先生ならびに末益研究室の方々には、半導体処理室やクリーンルームの管理などで研究環境を整えていただきました。感謝いたします。

FIB による試料の加工や装置の改良などをして下さった筑波大学物性・分子工学専攻の Technical Support Group の室井光裕技官ならびに技術職員の方々に感謝申し上げます。

液体ヘリウム、液体窒素を供給して頂きまた低温寒剤の管理などにご指導いただきました研究基盤センター低温部門の技官の方々に心から深く感謝いたします。

また、研究者としてご示唆くださった東京理科大学の上村洸名誉教授、筑波大学で学ぶ機会を与えていただいた筑波大学物理工学系の喜多英治教授、柳原英人講師ならびに喜多・柳原研究室の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に、本研究は、尾崎信彦講師、Stéphane Marcet 博士 (現 東北大学電気通信研究所)、桑川竜巳氏 (現 パナソニック半導体ディスクリートデバイス社)、石川弘一郎氏 (博士前期課程 1 年) との共同研究として行われました。それぞれの方々のご協力深く感謝いたします。

ならびに、有益な助言を頂き、またご協力していただいた黒田研究室の皆様とに感謝申し上げます。また、黒田研究室の前身である瀧田・黒田研究室の卒業生として助言をして下さった産業技術総合研究所の秋永広幸博士、高野史好博士に御礼申し上げます。

最後に、温かく見守って下さったと両親ならびに妻と娘に心から感謝いたします。特に、博士課程在学中に召天した母に心より感謝いたします。

参考文献

- [1] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Creuzet, A.Friedrich, and J.Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988)
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys.Rev. B. **39**, 4828 (1989)
- [3] T.Miyazaki, and N.Tezuka, J.Magn.Magn.Mater. **139**, L231 (1988)
- [4] H.Ohno, H.Munekata, T.Penney, S.von Molnár, and L.L.Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992)
- [5] H.Ohno, A.Shen, F.Matsukura, A.Oiwa, A.Endo, S.Katsumoto, and Y.Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996)
- [6] H.Ohno, Science **281**, 951 (1998)
- [7] T.Jungwirth, K.Y.Wang, J.Mašek, K.W.Edmondsm Jürgen, Jairo Sinova, M.Polini, N.A.Goncharuk, A.H.MacDonald, M.Sawicki, A.W.Rushforth, R.P.Campion, L.X.Zhao, C.T.Foxon, and B.L.Gallagher, Phys. Rev. B **72**, 165204 (2005)
- [8] H.Munekata, H.Ohno, S.von Molnár, Armin Segmüller, L.L.Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989)
- [9] J. Blinowski, P.Kacman, and J.A.Majewski, Phys. Rev. B **53**, 9524 (1996)
- [10] K.Sato, and H.Katayama-Yoshida, phys. stat. sol. (b) **229**, 673 (2002)
- [11] H.Saito, W.Zaets, S.Yamagata, Y.Suzuki, and K.Ando, J. Appl. Phys. **91**, 8085 (2002)
- [12] H.Saito, V.Zayets, S.Yamagata, and K.Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 207202 (2003)
- [13] N.Ozaki, N.Nishizawa, K.-T.Nam, S.Kuroda, and K.Takita, phys. stat. sol. (c) **1**, 957 (2004)
- [14] N.Ozaki, N.Nishizawa, S.Kuroda, and K.Takita, J. Phys. : Cond. Matt. **16**, S5773 (2004)
- [15] N.Ozaki, N.Nishizawa, S.Marcet, S.Kuroda, and K.Takita, J.Supercond. **18**, 27 (2005)
- [16] N.Ozaki, N.Nishizawa, S.Kuroda, and K.Takita, AIP Conf. Proc. **772**, 345 (2005)
- [17] T.Fukushima, K.Sato, H.Katayama-Yoshida, and P.H.Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1416 (2004)
- [18] J.W.Cook Jr., D.B.Eason, R.P.Vaudo, and J.F.Schetzina, J.Vac.Sci.Technol.B **10**, 901 (1992)

第 7 章 結論

- [19] I.Mitsuishi, J.Shibatani, M.Kao, M.Yamamoto, J.Yoshino, and H.Kukimoto, Jpn.J.Appl.Phys. **29**, L733 (1990)
- [20] Z.Zhu, H.Mori, and T.Yao, Appl.Phys.Lett. **61**, 2811 (1992)
- [21] J.Qiu, J.M.Depuydt, H.Cheng, and M.A.Haase, Appl.Phys.Lett. **59**, 2992 (1992)
- [22] J.H.Chang, T.Takai, B.H.Koo, J.S.Song, T.Hanada, and T.Yao, Appl.Phys.Lett. **79**, 785 (2001)
- [23] T.Baron, K.Saminadayar, and N.Magnea, J.Appl.Phys. **83**, 1354 (1998)
- [24] A.Mzerd, D.Sayah, I.J.Saunders, and B.K.Jones, Phys.Stat.Sol.(a) **119**, 487 (1990)
- [25] M.Leby, and M.P.Sarachik, J.Appl.Phys. **69**, 2703 (1993)
- [26] T.Ohtsuka, J.Kawamata, Z.Zhu, and T.Yao, Appl.Phys.Lett. **65**, 466 (1994)
- [27] 渋谷昌彦, 修士論文「MBE 法により作製した n 型 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の磁気輸送特性」筑波大学 (1999).
- [28] H.Akai, Appl.Phys.Lett. **81**, 3002 (1998)
- [29] 小長井誠 著, 半導体超格子入門, 培風館, (1987).
- [30] G.F.Neumark, J.Appl.Phys **51**, 3383 (1980)
- [31] G.F.Neumark, Phys.Rev.Lett. **62**, 1800 (1989)
- [32] M.L.Cohen, and T.K.Bergstresser, Phys.Rev. **141**, 789 (1966)
- [33] K.Wolf, M.Wörz, H.P.Wagner, W.Kuhn, A.Naumov, and W.Gebhardt, J.Cryst.Growth **126**, 643 (1993)
- [34] K.Wolf, A.Naumov, H.P.Wagner, F.Gilg, H.Sahin, H.Stanzl, and W.Gebhardt, J.Lumin. **60,61**, 544 (1994)
- [35] H.Ogawa, G.S.Irfan, H.Nakayama, M.Nishio, and A.Yoshida, Jpn.J.Appl.Phys.,Part2 **33**, L980 (1994)
- [36] W.Kuhn, H.P.Wagner, H,Stanzl, K.Wolf, K.Worle, S.Lankes, J.Betz, M.Worz, D.Linchtenberger, H.Leiderer, W.Gebhardt, and R.Triboulet, Semicond.Sci.Technol. **6**, A105 (1991)
- [37] I.W.Tao, M.Jurkovic, and W.I.Wang, Appl.Phys.Lett. **64**, 1848 (1994)
- [38] J.H.Chang, T.Takai, B.H.Koo, J.S.Song, T.Handa, and T.Yao, Appl.Phys.Lett. **79**, 785 (2001)
- [39] K.Sato, T.Asahi, M.Hanafusa, A.Noda, A.Arakawa, M.Uchida, O.Oda, Y.Yamada, and T.Taguchi, Phys.stat.sol.(a) **180**, 267 (2000)
- [40] T.Story, R.R.Gałązka, R.B.Frankel, P.A.Wolff, Phys.Rev.Lett. **56**, 777 (1986)

- [41] C.Zener, Phys.Rev. **81**, 440 (1950)
- [42] T.Dietl, H.Ohno, and F.Matsukura, Phys.Rev.B **63**, 195205 (2001)
- [43] K.Sato, and H.Katayama-Yoshida, Jpn.J.Appl.Phys. **40**, L485 (2000)
- [44] M.Jamet, A.Barski, T.Devillers, V.Poydenot, R.Dujardin, P.Bayle-Guillemaud, J.Rothman, E.BELlet-Amalric, A.Marty, J.Cibert, R.Mattana, and S.Tatarenko, Nature Materials **5**, 653 (2006)
- [45] N.Theodoropoulou, A.F.Hebard, S.N.G.Chu, M.E.Oberberg, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, R.G.Wilson, J.M.Zavada, Y.D.Park, J.Vac.Sci,Technol.A **20**, 579 (2002).
- [46] D.Ferrand, J.Cibert, A.Wasiela, C.Bourgognon, S.Tatarenko, G.Fishman, T.Andrearczyk, J.Jaroszynski, S.KKolesnik, T.Dietl, B.Barbara, and D,Dufeu, Phys.Rev.B **63**, 085201-1 (2001).
- [47] L.Hansen, D.Ferrand, G.Richter, M.Thierley, B.Hock, N.Schwarz, G.Reuscher, G.Schmidt, L.W.Molenkamp, and A.Waag, Appl.Phys.Lett. **79**, 3125 (2001).
- [48] H.Saeki, H.Tabata, and T.Kawai, Solid State Comm. **120**, 439 (2001).
- [49] H.J.Lee, S.Y.Jeong, C.R.Cho, and C.H.Park, Appl.Phys.Lett. **81**, 4020 (2002).
- [50] Y.M.Cho, W.K.Choo, H.Kim, D.Kim, and Y.E.Ihm, Appl.Phys.Lett. **80**, 3358 (2002).
- [51] S-J.Han, J.W.Song, C-H,Yang, S.H.Park, J-H.Park, Y.H.Jeong, and K.W.Rhie, Appl.Phys.Lett. **81**, 4212 (2002).
- [52] K. Wang, R.Campion, K.Edmonds, M.Sawicki, T.Dietl, C.Foxon, and B.Gallagher AIP Conf. Proc. **772**, 333 (2005).
- [53] K.W.Edmonds, K.Y.Wang, R.P.Campion, A.C.Neumann, N.R.S.Farley, B.L.Gallagher, and C.T.Foxon, Appl.Phys.Lett. **81**, 4991 (2002).
- [54] T.Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert, and D.Ferrand, SCIENCE **287**, 1019 (2000).
- [55] A.J.Blattner, and B.W.Wessels, J.Vac.Sci.Technol.B **20**, 1582 (2002).
- [56] T.Wojtowicz, G.Cywinski, W.L.Lim, X.Liu, M.Dobrowolska, J.K.Furdyna, K.M.Yu, W.Walukiewicz, G.B.Kim, M.Cheon, X.Chen, S.M.Wang, and H.Luo, Appl.Phys.Lett. **82**, 4310 (2003).
- [57] M.E.Oberberg, B.P.Gila, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, N.A.Theodoropoulou, K.T.McCarthy, S.A.Arnason, and A.F.Hebard, Appl.Phys.Lett. **79**, 3128 (2001).
- [58] G.T.Thaler, M.E.Overberg, B.Gila, R.Frazier, C.R.Abernathy, S.J.Pearton, J.S.Lee, S.Y.Lee, Y.D.Park, Z.G.Khim, J.Kim, and F.Ren, Appl.Phys.Lett. **80**, 3964 (2002).
- [59] S.E.Park, H-J Lee, Y.C.Cho, S-Y Jeong, C.R.Cho, and S.Cho, Appl.Phys.Lett. **80**, 4187 (2002).

第 7 章 結論

- [60] S.Y.Wu, H.X.Liu, L.Gu, R.K.Singh, L.Budd, M.van Schilfgaarde, M.R.McCartney, D.J.Smith, and N.Newman, *Appl.Phys.Lett.* **82**, 3047 (2002).
- [61] L.Gu, Stephen Y.Wu, H.X.Liu, R.K.Singh, N.Newman, and David J.Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 1395 (2005)
- [62] V.A.Kulbachinskii, A.Yu, Kaminskii, K.Kindo, Y.Narumi, K.Suga, P.Lostak, and P.Svanda, *Phys.Lett.A* **285**, 173 (2001).
- [63] J.S.Dyck, W.Chen, P.Hajek, P.Lostak, and C.Uher, *Physica B* **82**, 0 (2002).
- [64] M.V.Radchenko, G.V.Lashkarev, V.Osinnity, B.Witkowska, V.Domukhovski, and T.Story, *J.Magn.Magn.Mater.* **247**, 77 (2002).
- [65] Y.Fukuma, H.Asada, N.Nishimura, and T.Koyanagi, *J.Appl.Phys.* **89**, 7389 (2001).
- [66] G.A.Medvedkin, T.Ishibashi, T.Nishi, K.Hayata, Y.Hasegawa, and K.Sato, *Jpn.J.Appl.Phys.* **39**, L949 (2000).
- [67] S.J.Pearton, M.E.Overberg, C.R.Abermathy, N.A.Theodoropoulou, A.F.Hebard, S.N.G.Chu, A.Osinsky, V.Fuflygin, L.D.Zhu, A.Y.Polyakov, and R.G.Wison, *J.Appl.Phys.* **92**, 2047 (2002).
- [68] R.Maier, J.L.Cohn, J.J.Neumeier, and L.A.Bendersky, *Appl.Phys.Lett.* **78**, 2536 (2001).
- [69] W.Mac, A.Twardowski, and M.Demianiuk, *Phys. Rev. B* **54**, 5528 (1996)
- [70] H.Saito, V.Zayets, S.Yamagata, and K.Ando, *Phys. Rev. B* **66**, 081201(R) (2002)
- [71] H.Shoren, F.Ikemoto, K.Yoshida, N.Tanaka, and K.Motizuki, *Physica E (Amsterdam)* **10**, 242 (2001)
- [72] T.M.Pekarek, J.E.Luning, I.Miotkowski, and B.C.Crooker, *Phys. Rev. B* **50**, 16914 (1994)
- [73] H.Saito, V.Zayets, R.Akimoto, K.Ando, Y.Mishima, and M. Tanaka, *J.Appl.Phys.* **89**, 7392 (2001)
- [74] H.Ohno, *J.Magn.Magn.Mater.* **200**, 110 (1999)
- [75] K.-T.Nam, 博士論文 MBE 法と窒素プラズマによる希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ の p 型ドーピングと磁気輸送特性に関する研究 筑波大学 (2003)
- [76] A.Oiwa, S.Katsumoto, A.Endo, M.Hirasawa, Y.Iye, H.Ohno, F.Matsukura, A.Shen, and Y.Sugawara, *Solid State Commun.* **103**, 209 (1997)
- [77] M.Godlewski, and K.Kamiński *J. Phys. C : Solid St.Phys.*, **13**, 6537 (1980)
- [78] D.C.Look, D.C.Walters, M.O.Manasreh, J.R.Sizelove, C.E.Stutz, and K.R.Evans, *Phys. Rev. B* **42**, 3578 (1990)
- [79] 権田俊一 著, 分子線エピタキシー, 培風館, (1994) .
- [80] P. E. Luscher, and D. M. Collins, *Cryst. Growth Charact.* **2**, 15 (1979).

- [81] C. E. C. Wood, D. Desimone, K. Singer, and G. W. Wicks, *J. Appl. Phys.* **53**, 4230 (1982).
- [82] T. A. Flaim, and P. E. Ownby, *J. Vac. Sci. and Technol.* **8**, 661 (1971).
- [83] 秋永広幸, 博士論文「MBE法による $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 及びその超格子構造の作製と電子物性の研究」筑波大学 (1991).
- [84] 日本表面化学会 編, 電子プローブマイクロアナライザー, 丸善, (1998) .
- [85] A. Arrott, *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957)
- [86] 宮崎照宣 著, スピントロニクス, 日刊工業新聞社, (2004) .
- [87] A. Arrott, and J. E. Noaks, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967)
- [88] N. Ozaki, I. Okabayashi, T. Kumekawa, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, and K. Takita, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 192116 (2005)
- [89] S. Kuroda, N. Ozaki, N. Nishizawa, T. Kumekawa, S. Marcet, and K. Takita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 558 (2005)
- [90] 西沢望, 修士論文「強磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の n 型ドーピングとその磁性への影響」筑波大学 (2005).
- [91] N. Ozaki, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, O. Eryu, and K. Takita, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 037201 (2006)
- [92] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, and T. Dietl, *Nature Materials* **6**, 440 (2007)
- [93] N. Nishizawa, K. Ishikawa, S. Kuroda, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, and T. Dietl, *J. Korean Phys. Soc.* *submitted*
- [94] M. G. Sreenivasan, X. J. Hou, K. L. Teo, M. B. A. Jalil, T. Liew, and T. C. Chong, *Thin film solid.* **505**, 133 (2006)
- [95] W. H. Meiklejohn, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 302 (1953)
- [96] L. Néel, *Ann. de Geophys.* **5**, 99 (1949)
- [97] S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166601 (2004)
- [98] E. Kneller, *Proc. International Conf. Mag. Nottingham*, 174 (1964)
- [99] G. Martinez-Criado, A. Somogyi, S. Ramos, J. Campo, R. Tucoulou, M. Salome, J. Susini, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131927 (2005)
- [100] M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **97**, 10D317 (2005)
- [101] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L948 (2005)

第 7 章 結論

- [102] L.Bergqvist, O.Eriksson, J.Kudrnovsky, V.Drchal, P.Korzhavyi, and I.Turek, Phys. Rev. Lett. **93**, 137202 (2004)
- [103] H.Katayama-Yoshida, K.Sato, T.Fukushima, M.Toyoda, H.Kizaki, V.A.Dinh, and P.H.Dederichs, phys. stat. sol. (a) **204**, 15 (2007)
- [104] T.Fukushima, K.Sato, H.Katayama-Yoshida and P.H.Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L416 (2006)
- [105] T.Dietl, Nature Materials **5**, 673 (2006)
- [106] N.Nishizawa, S.Marcet, N.Ozaki, S.Kuroda, and K.Takita, phys. stat. sol. (c) **3**, 4102 (2006)
- [107] K.Ando, Springer Series in Solid-State Science (Springer, Berlin, 2000), vol.128, p.211
- [108] M.Kaneko, Springer Series in Solid-State Science (Springer, Berlin, 2000), vol.128, p.—
- [109] K.Ando, SPIE **1126**, "Electro-Optics and Magneto-Optic Materials and Applications", **58** (1989)
- [110] J.A.Gaj, R.R.Galazka, M.Nawrocki, Solid State Commun. **25**, 193 (1978)
- [111] A.E.Turner, R.L.Gunshor, S.Datta, Appl. Opt. **22**, 3152 (1983)
- [112] K.Onodera, T.Masumoto, M.Kimura, Electron. Lett. **30**, 1954 (1994)
- [113] S-H.Wei, A.Zunger, Phys. Rev. B **35**, 2340 (1987)
- [114] A.Twardowski, P.Swidorski, M.von Ortenberg, R.Pauthenet, Solid State Commun. **50**, 509 (1984).
- [115] A.Twardowski, T.Dietl, M.Demianiuk, Solid State Commun. **48**, 845 (1983).
- [116] A.K.Bhattacharjee, Phys. Rev. B **41**, 5696 (1990)
- [117] J.Ginter, J.A.Gaj, L.S.Dang, Solid State Commun., **48**, 849 (1983)
- [118] D.Coquillat, J.P.Lascaray, M.C.Desjardins-Deruelle, J.A.Gaj, R.Triboulet, Solid State Commun. **59**, 25 (1986)
- [119] D.Coquillat, J.P.Lascaray, J.Deportes, J.K.Furdyna, Phys. Rev. B **39**, 10088 (1989)