

氏名(本籍)	にし 西	ざわ 沢	のぞみ 望(東京都)
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4589号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	(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		
主査	筑波大学教授	理学博士	門脇和男
副査	筑波大学教授	工学博士	喜多英治
副査	筑波大学教授	理学博士	秋本克洋
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	末益崇
副査	筑波大学准教授	理学博士	黒田真司

### 論文の内容の要旨

本論文はII-VI族半導体と遷移元素Crを添加した(Zn, Cr)Teの強磁性のドーピングによる制御および強磁性の起源に関する研究について述べたものである。(Zn, Cr)Teは2003年に産総研の齋藤らにより室温で強磁性になることが発見され、スピントロニクスの実用材料として注目を集めている。しかし電気的には絶縁性であることから強磁性の起源は(G, Mn)Asなどにおけるキャリア誘起メカニズムとは異なると考えられ、現在に至るまでよく理解されていない。本研究において、著者は(Zn, Cr)Teにおいて荷電不純物のドーピングないし成長時のZn, Teフラックスの供給量比による強磁性特性の大幅な変化を見出した。すなわち、(Zn, Cr)Teにドナー性不純物であるヨウ素をドーピングすると強磁性特性は増強され、逆にアクセプター性不純物である窒素をドーピングすると強磁性は抑制される。またこれらのドーパントを添加しないアンドープの結晶においても、分子線エピタキシー(MBE)による成長中にTeフラックスの過剰供給下(Te-rich)で成長すると強磁性は抑制され、逆にZnフラックスの過剰供給下(Zn-rich)で成長すると強磁性は増強される。特にCr組成が5%と一定の(Zn, Cr)Te結晶において、これらのドーピングの有無ないしZn/Teのフラックス比により、強磁性転移温度が0Kから300Kの広い範囲で変化することを発見した。著者はこれらのドーピングないしフラックス比による強磁性特性の著しい変化の原因を追究するべく、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた結晶構造・組成の分析ならびに磁気円二色性(MCD)スペクトル測定による磁気光学効果の評価を行った。

まずTEMによる結晶構造観察では、(Zn, Cr)Te薄膜は基本的には閃亜鉛鉱型構造で、積層欠陥などが見られるものの他の結晶構造の析出物は検出されないと報告している。さらにエネルギー分散型X線スペクトロスコーピー(EDS)を用いた組成分析により、結晶中のCr原子の分布の様子がドーピングないしフラックス比により著しく変化していることを見出した。すなわち、ヨウ素ドーピング試料およびアンドープでZn-rich下で成長した試料では結晶中のCrの分布は不均一となり、大きさ30~50nm程度のCr原子が凝集したCr-rich領域が形成されていた。一方、アンドープでTe-rich下で成長した試料および窒素ドーピング試料では結晶中のCr分布は均一であった。これらの結果から、(Zn, Cr)Teの強磁性特性は結晶中のCr分布の均一

度と明確な相関があり、高い転移温度の強磁性は Cr-rich 領域の形成が原因であることを明らかにした。この強磁性特性と Cr 分布の間の相関は、Cr-rich 領域が強磁性のクラスターとしてはたらくために結晶全体の磁性が超常磁性的になり、磁化過程における履歴など見かけ上強磁性的振舞いを示すためと説明している。Cr 分布の均一度がドーピングないしフラックス比により変化する原因を説明するため、著者は以下に述べるようなメカニズムを提唱している。すなわち ZnTe 中で Cr は 2 価のイオンとして取り込まれ電氣的に中性であるが、この場合の固溶度は低く、Cr の添加量が固溶限界を超えると相分離が生じ Cr 組成の高い領域と低い領域とが形成される（スピノーダル分解）。これは  $\text{Cr}^{2+}$  イオン間に引力的相互作用が作用するためであると見做すことができるが、 $\text{Cr}^{2+}$  の 3d 電子は ZnTe のバンドギャップ中に局在準位を形成し、ドーピングないしフラックス比の変化によるストイキオメトリーからのずれが生じると、フェルミ準位のシフトにより Cr イオンの価数は変化する。Cr イオンの価数が変化すると、その間の静電的相互作用により引力の大きさが変化し、Cr の凝集の度合いが変化して分布の均一度に違いが生じるという訳である。このように半導体中の磁性不純物添加におけるスピノーダル分解とドーピングないしストイキオメトリーからのずれによる磁性不純物の価数変化を通じた凝集力の変化とを結びつけたモデルにより、著者は実験結果に対して矛盾の無い説明を与えている。

一方、(Zn, Cr)Te の MCD スペクトルに関しては、これまでの研究で ZnTe の  $\Gamma$  点 (2.38eV) 付近にブロードな MCD バンドが現れ、その信号強度が磁化と同じ磁場依存性を示すことから、強磁性は純粋な希釈相に起源を持つ物質固有の性質であることの証左とされてきた。しかしながら、スペクトル幅が数 100meV にも及ぶブロードな MCD バンドの起源がどのような遷移によるものかははっきりと同定されていなかった。本研究では著者はアンドープで Te-rich 下で成長した試料と窒素をドーピングした試料の MCD スペクトルの比較・検討をし、その起源および強磁性特性との関連を考察した。その結果、窒素のドーピング濃度を増加させると、アンドープ試料で観測されるブロードな MCD バンドはその強度が低下し、代わって ZnTe の  $\square$  点直下に比較的シャープなピークが現れることを見出した。さらに 2 つの MCD バンドの信号強度は異なる磁場依存性を示すことを明らかにした。すなわち、ブロードなバンドの方は履歴を伴う強磁性的な磁場依存性を示すのに対して、シャープなバンドの方は常磁性的な振舞いを示す。上述のように窒素ドーピングによって強磁性は抑制されるが、その原因はアクセプター準位の状態密度の増加によりバンドギャップ中の  $\text{Cr}^{2+}$  の 3d 準位の電子数が減少して、Cr 間の強磁性的相互作用が抑制されるためと考えられる。著者は窒素ドーピングに伴う MCD バンドの移り変わりも、この Cr 3d 準位の占有状態の変化により説明できることを示している。すなわちアンドープ試料では価電子帯から Cr の 3d 準位への遷移が支配的であったのが、Cr 3d 準位の電子数の減少により、アクセプター準位から伝導帯への遷移に移り変わる。著者はこのように MCD スペクトルの変化から、窒素ドーピングによる強磁性抑制の起源を実験的に初めて明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、室温強磁性半導体として注目されている (Zn, Cr)Te について、その強磁性の起源は何かという未解決の問題に対し重要な手がかりとなる成果を示したものと評価できる。ドナーあるいはアクセプター性不純物のドーピングないしフラックス供給量比により強磁性特性が著しく変化するということを見出し、その起源を結晶中の Cr 組成の分布および磁気光学スペクトルの測定を通じて解明した。特にドナー性不純物のヨウ素ドーピングおよび Zn フラックスの過剰供給による強磁性の増強の原因として、結晶中に Cr 原子が凝集した強磁性クラスターが形成されることを見出し、このクラスター形成のメカニズムとしてフェルミ準位のシフトによる Cr の価数変化を通じた凝集力の変化というきわめて独創的なモデルを提唱している。このようなメカニズムは (Zn, Cr)Te に限らず、同様のエネルギー構造を持つ磁性半導体にもあてはまる普遍的

なものであると考えられ、この分野の研究において極めて重要な知見であると考えられる。これまで強磁性半導体の候補となる新物質の研究においては、同一物質に対しても強磁性の有無を巡って研究グループにより異なる結果が報告されるという混沌とした状況にあったが、本研究で提唱されたメカニズムを援用すると、結晶成長条件における意図しない微妙な違いにより生じた磁性元素の価数に僅かなずれが磁性元素分布を変化させている可能性を考えることにより、矛盾なく説明することができる。さらにクラスター形成をドーピングなどによる磁性元素の価数調整を通じて人為的に制御するという新しいナノ構造の作製法につながるものと期待される。

また後半の磁気光学効果の研究では、アンドープ試料と窒素ドーピング試料との磁気円二色性スペクトルを比較し、スペクトルの形状が窒素ドーピングにより変化することを見出している。これより窒素ドーピングによる強磁性抑制はドーピングによるCr 3d準位の電子数の減少によるものであることを直接の実験的証拠をもって示している。この結果は、(Zn, Cr)TeにおけるCr間の強磁性相互作用を解明する上で重要な実験事実であるとともに、外部電界の印加などの外因的な作用により強磁性特性を制御できる可能性を示したという点で、将来の応用にもつながる成果として評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。