

氏名(本籍地)	張 珂
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 7254 号
学位授与年月日	平成 27 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	希薄磁性半導体(Zn,Cr)Te における窒素ドーピングによる強磁性抑制の研究

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	博士(工学)	末益 崇
副査	筑波大学教授	理学博士	黒田 眞司
副査	筑波大学客員教授	理学博士	太田 憲雄

論 文 の 要 旨

本論文は、II-VI 族希薄磁性半導体(Zn,Cr)Te においてアクセプターである窒素のドーピングにより強磁性が抑制される効果に関する研究を纏めたものである。スピントロニクスへの応用の観点より高い温度で強磁性となる半導体が必要とされ、半導体と磁性元素のさまざまな組み合わせからなる希薄磁性半導体を対象とした物質探査が活発に行われている。その中で、本研究が対象とする(Zn,Cr)Te は室温強磁性半導体として注目されているが、アクセプターとなる窒素をドーピングすると強磁性が抑制され、消失することが見出されていた。しかしながら、窒素のドーピング濃度と磁化特性との間の定量的関係は明らかになっておらず、また強磁性抑制のメカニズムははっきりとしていなかった。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)により Cr と窒素を共に薄膜中に一様にドーピングした(Zn,Cr)Te:N 薄膜および Cr と窒素を別々にドーピングした層からなる(Zn,Cr)Te/ZnTe:N 超格子を作製し、Cr 組成、窒素濃度を系統的に変化させた一連の試料に対する磁化測定および X 線微細構造吸収(XAFS)測定を行った。磁化測定においては磁化の磁場、温度依存性より強磁性の特徴をさまざまな側面から解析し、また XAFS 測定結果より Cr 周辺の局所構造および電子状態を評価し、これらの 2 つの特性の窒素濃度による変化および両者の相関を明らかにし、その結果に基づいて窒素ドーピングによる強磁性抑制によるメカニズムについて考察を行った。

本論文は 7 章から構成されており、その内容について以下に詳述する。

第 1 章、第 2 章では、本研究の背景説明としてスピントロニクスおよび希薄磁性半導体一般に関する研究の現状、および本研究が対象とする(Zn,Cr)Te の物性およびこれまでの研究が簡単に紹介されている。(Zn,Cr)Te は Cr 組成 20% 程度で転移温度が室温に達する強磁性半導体として知られ、この強磁性は磁気円二色性の測定より物質固有の性質であることが確認されている。この(Zn,Cr)Te 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、強磁性転移温度が低下するなど強磁性が抑制され、窒素濃度の増加に

伴い強磁性が消失し常磁性に転移することが見出されている。(Zn,Cr)Teの強磁性発現のメカニズムは十分確立しているとは言えないものの、バンドギャップ中に形成されるCrの3d電子準位における二重交換相互作用が有力な候補として提唱されている。窒素のドーピングによる強磁性抑制の原因については、Crの3d電子準位から窒素のアクセプター準位への電子の遷移に伴う3d電子準位密度の低下により、Cr間の二重交換相互作用が弱くなるという描像が示され、これにより一応は定性的な理解が得られているというのが現状である。

第3章は本研究の実験における試料作製および各種の評価法の紹介に充てられている。MBEによる結晶成長、X線回折(XRD)、XAFSなどの結晶構造・組成の評価法、および超伝導量子干渉計(SQUID)による磁化測定およびその解析法などが簡単に紹介されている。

第4章から第6章までは本研究における実験結果の紹介に充てられており、第4章ではMBEによる薄膜結晶成長ならびに本研究で作製した(Zn,Cr)Te:N薄膜および(Zn,Cr)Te/ZnTe:N超格子の試料の一覧が示されている。(Zn,Cr)Te:N薄膜の方はCr組成を6-9%, 3%, 1.5%の3つの値に固定し、窒素濃度を $10^{18}\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ の範囲で変化させた3つのシリーズの試料が作製され、超格子の方は(Zn,Cr)Te層中のCr組成は約3%に固定し、ZnTe:N層中の窒素濃度および(Zn,Cr)Teの層厚を変化させた試料が作製された。これらの試料に対するXRDによる構造評価、電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)および2次イオン質量分析(SIMS)による組成評価の結果が述べられている。

第5章ではSQUIDによる磁化測定の結果が詳しく紹介されている。一連の試料に対する磁化の磁場・温度依存性の測定結果より、強磁性的な振舞いの特徴を示す温度であるブロッキング温度 T_B 、常磁性キュリー温度 Θ_p 、およびアロットプロット解析より導かれるキュリー温度 T_C を求め、それらが窒素濃度によりどのように変化するかを調べた。その結果、これらの特徴的な温度は窒素濃度の増加に伴い低下し、やがて強磁性が消失するが、強磁性が消失する窒素濃度はCr組成に対する比がほぼ一定で、Cr組成にかかわらず組成比 $[N]/[Cr]\sim 0.1$ に達すると強磁性が消失することを明らかにしている。

第6章ではXAFS測定の結果が詳しく紹介されている。一連の試料に対するXAFS測定により、X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルおよび広域X線吸収微細構造(EXAFS)領域の振動から得られるCr原子周辺の動径分布関数(RDF)が窒素濃度によりどのように変化するかを調べた。その結果、窒素濃度がある値を超えると、XANES, RDFに臨界的な変化が生じることが見出された。XANESスペクトルにおいては吸収端が高エネルギー側にシフトし、また吸収端の立ち上がりのショルダーの位置に生じるピークが消失するという変化が見られ、またRDFにおいては $2.5\text{-}2.6\text{ \AA}$ 付近の第一近接のTe原子によるピークが弱くなり、 1.5 \AA 付近にCr原子の近接位置に存在する窒素原子によると思われるピークの出現が観察された。このような臨界的な変化は、やはり窒素濃度のCr組成に対する比の一定の値 $[N]/[Cr]\sim 0.1$ で生じ、磁化測定で観測された強磁性が消失する組成比と一致していることが明らかにされた。

第7章では、これらの実験結果に基づき行われた、窒素ドーピングによる強磁性抑制のメカニズムに関する考察が紹介されている。第5,6章で紹介された磁化測定およびXAFS測定の結果より、強磁性の消失およびXANES, RDFの変化が同じ窒素濃度で現れ、その閾値がCr組成に対して一定の比の値 $[N]/[Cr]\sim 0.1$ で生じることから、強磁性の消失とCr原子周辺の局所構造および電子状態の変化が直接関連していることが強く示唆される。この実験結果をもとに考察を行い、窒素ドーピングにより結晶中のCr原子の分布が変化するという新しいモデルを提唱するに至った。すなわち、窒素をドーピングしていない

(Zn,Cr)Te および窒素濃度が少ない(Zn,Cr)Te:N では、Cr 原子間に凝集力が作用しスピノダル分解により Cr 凝集領域が形成され、この凝集領域が強磁性クラスターとしてはたらくことにより結晶全体は強磁性的な振舞いを示す。それに対し、窒素濃度が増加すると Cr 3d 電子準位から窒素のアクセプター準位への電子の遷移に伴う Cr イオン価数の変化により、Cr 原子間の凝集力が減少し結晶中の Cr 原子分布は一様となる。その結果、Cr 原子間の平均距離が大きくなるため短距離でのみ作用する Cr スピン間の二重交換相互作用は弱くなり、強磁性が消失する。このモデルにより、窒素と Cr の組成比[N]/[Cr]の値が 0.1 という比較的小さい値で強磁性が消失することを無理なく説明できることを示した。

最後に、第 8 章で本研究の結論が述べられている。

審 査 の 要 旨

[批評]

スピントロニクスにおける応用を目指して強磁性半導体の物質探索が盛んに行われているが、物質固有の性質として室温強磁性の発現が確認され、また強磁性発現メカニズムが解明されている例は少ない。こうした中で、(Zn,Cr)Te は Cr 組成が 20% で強磁性転移温度が室温に達し、また強磁性が物質固有の性質であることが確認されている数少ない例である。この(Zn,Cr)Te にアクセプターである窒素を多量にドーピングすると強磁性が抑制され、消失することは知られていたが、窒素濃度増加に伴う磁性がどのように変化するかはこれまで調べられておらず、また強磁性抑制のメカニズムもはっきりとしていなかった。本研究はこれらの点を明らかにするため、Cr 組成、窒素濃度を系統的に変化させた多数の薄膜および超格子の試料を用意し、これら一連の試料に対し磁化特性、XAFS 測定を行うことにより、窒素のドーピング濃度による磁化特性および Cr 原子周辺の局所構造と電子状態を明らかにすることを目指した。その結果、強磁性の消失と XANES, RDF の変化はどちらも同じ窒素濃度の値で生じ、変化の生じる窒素濃度の閾値は Cr 組成に対して一定の比[N]/[Cr]~0.1 で生じるということを見出し、強磁性の消失が Cr 原子周辺の局所構造と電子状態の変化と直接関連していることを実験的に疑いのない形で明らかにした。その結果に基づき、窒素ドーピングによる強磁性抑制のメカニズムを考察し、従来言われていた Cr 3d 電子準位の電子密度減少に伴う二重交換相互作用の低減という描像に代わり、窒素ドーピングにより Cr イオン間の凝集力が変化し、結晶中の Cr 原子分布が変化するという新しいモデルを提唱するに至った。このモデルにより本研究で得られた種々の実験結果をより無理のない形で説明することに成功している。本研究の成果は、窒素ドーピングによる強磁性抑制のメカニズムについてより説得力のある新しいモデルを提唱したことに留まらず、(Zn,Cr)Te における強磁性発現機構を議論する上で新たな知見を齎したという点で大きな学術的意義を有すると高く評価される。

[最終試験結果]

平成 27 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。