

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）

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

張 珂

物性・分子工学専攻

目次

第1章	序論	1
1.1	背景	1
1.1.1	スピントロニクス	1
1.1.2	希薄磁性半導体	2
1.1.3	(Zn,Cr)Teと <i>p</i> 型の(Zn,Cr)Te	3
1.2	本研究の目的	4
第2章	基礎物性	5
2.1	II-VI族半導体ZnTe	5
2.2	ZnTeへの荷電不純物ドーピング	6
2.3	希薄磁性半導体	8
2.4	希薄磁性半導体に関する交換相互作用	11
2.5	希薄磁性半導体(Zn,Cr)Teと(Zn,Cr)Te:N	17
第3章	試料の作製と評価方法	31
3.1	試料の成長	31
3.1.1	MBEの原理と構成	31
3.1.2	試料の作製方法	34
3.1.3	窒素ドーピングの方法	35
3.1.4	RHEED	37
3.2	試料の評価方法	39
3.2.1	X線回折	39
3.2.2	組成評価	40
3.2.3	ホール測定	45
3.3	磁性の評価方法	47
3.3.1	SQUID装置による磁化測定	47
3.3.2	強磁性転移温度	49
3.4	X線吸収微細構造測定 of 原理	54
第4章	試料の結晶性についての評価	57
4.1	ZnTe:Nの作製・結晶特性	57
4.2	(Zn,Cr)Te:N及び超格子の作製・結晶特性	61
4.3	SIMS測定の結果	68
第5章	実験結果 I 磁化特性についての評価	72
5.1	(Zn,Cr)Te:N薄膜の磁化測定の結果	72
5.2	超格子試料の磁化測定の結果	81
5.3	磁化測定の結果の纏め	85

第6章 実験結果II: Cr 3d電子状態及び局所構造の評価	86
6.1 (Zn,Cr)Te:N薄膜のXAFS測定の結果	86
6.2 超格子のXAFS測定の結果	93
6.3 XAFS測定の結果の纏め	95
第7章 考察	96
7.1 本研究に対する考察	96
7.2 纏め	100
第8章 結論	101
謝辞	103
参考文献	104
付録 本研究における作製した試料の一覧	107

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 スピントロニクス

現在の社会では高度情報化の産業などは、エレクトロニクスの進化によるものが多い。エレクトロニクスはSiに代表される半導体を基盤としている。半導体の分野においては、高性能・高速に動作する光・電子デバイスの開発が進められている。これ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ものである。他方、情報記録・保存の媒介としてよく利用されているHDDなどに代表される磁性体は電子のスピンを用いて情報処理を行っている。昔、それぞれ電荷と電子のスピンを利用した材料に対する研究は、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。特に、磁性体の分野では、1986年にGrünberg^[1]らのグループは、Fe/Cr/Fe 3層膜において、磁場によって電気抵抗が大きく変化する巨大磁気抵抗を報告している。1988年にFert^[2]らのグループによりFe/Cr人工多層膜の巨大磁気抵抗効果(Giant MagnetoResistance: GMR)、1995年にMiyazakiとTezuka^[3]のグループにより絶縁体を強磁性体で挟んでトンネル磁気抵抗効果(Tunnel MagnetoResistance effect: TMR)などが報告された。この巨大磁気抵抗が発見された後、電荷と電子のスピンとの自由度をともに制御できる重要性が認識され、新しいデバイスの研究が注目されているスピントロニクスという分野が生まれた。

この新しい分野に関する物質群には半導体、金属、絶縁体を基盤とするものがある。その金属ベースの領域を金属スピントロニクスと、半導体ベースの領域を半導体スピントロニクスと呼ぶことが多い。半導体は、伝導特性や光特性の制御が容易であるため、スピントロニクスにおいて非常に重要な物質である。代表の例としては、1980年代に、II-VI族に磁性元素Mnを添加し、(Cd,Mn)Te^[4]の研究が盛んになった。その後、III-V族GaAsやInAsにMnを導入することができた^[5,6]。

スピントロニクスではこれらの物質を組み合わせ、材料成長や微細構造加工によって、ナノスケールの磁性体を作製し、これに関する光学・磁性・伝導的性質などを制御し、磁気抵抗効果を利用した磁気メモリ(Magnetic Random Access Memory: MRAM^[7,8])とHDD用の再生磁気ヘッドに関するものが主である。他方、半導体ベースの領域にはスピントランジスタ(MOSFET^[9,10])などの新しい電子デバイスに応用することが期待されている。ここで、本研究は半導体スピントロニクス材料の探索として位置づけを述べる。

1.1.2 希薄磁性半導体

半導体スピントロニクス分野において、新デバイスの実現を担う材料として近年注目されているものの一つが希薄磁性半導体(DMS)である。DMSとは、II-VI、IV-VI、III-V族などの化合物半導体の陽イオンの一部をMn、Co、Fe、Crなどの遷移金属イオンで置換した物質である。このDMS中において置換された遷移金属イオンは磁性イオンとなる。これは半導体にスピンの自由度を取り入れる直接的な方法である。この磁性イオンの局在スピンとキャリアのスピンの交換相互作用(*sp-d* 交換相互作用)によって、巨大Zeeman分裂、巨大Faraday回転などの特異な性質を持つため、新しい機能を持つ光・電子デバイスの作製が期待できる。例えば、光論理回路や、光スイッチ、波長可変素子、スピンLEDなどへの応用が考えられている。

DMSの具体的な材料としては、II-VI族半導体やIII-V族化合物半導体をベースにする研究がよく知られている。1.1.1節において述べたようなCdTeをベースとした(Cd, Mn)Te^[4]がDMSとして初めて研究がなされた。その後、ZnS、ZnSe、ZnTeをベースにした(Zn,Mn)S、(Zn, Mn)Se、(Zn, Mn)Te、HgTeベースの(Hg, Mn)Teなどの様々な研究が行われてきた。これらのII-VI族ベースのDMSの作製においては、磁性元素の高濃度ドーピングが可能であり、量子構造なども比較的容易に作製することが可能である。ところが、II-VI族化合物半導体は、一般的にはドーピングによる伝導型制御が難しく、特にバンドギャップの大きい物質で*n*型と*p*型が共に高濃度まで容易にドーピングできるものはない。そのため、近年までII-VI族DMSは主に光学的性質が研究対象とされ、半導体エレクトロニクス材料として用いられることは少なかった。

一方、III-V族化合物半導体をベースとしたDMSは、最近に至るまであまり研究されていなかったが、それは、III-V族化合物半導体においては、磁性不純物の固溶度が一般に低かったため、磁性不純物間の相互作用を示す物性は観測できず、常に常磁性を示したためである。ところが、近年MBE法などのような非平衡の結晶成長を行う技術が開発され、固溶度を上げ、高濃度の磁性不純物をドーピングすることが可能となった。この方法により多量のMnを含んだ(In, Mn)Asが作製され^[5]、キャリア誘起強磁性が観測された。また、よりバンドギャップが広く、代表的なIII-V族化合物半導体であるGaAsをベースとした(Ga, Mn)Asも強磁性になることが明らかになった^[6]。

III-V族DMSによる強磁性発現の報告がされたことにより、これらの材料はスピン制御可能な半導体として注目されるようになった。しかし、報告された強磁性発現はいずれも非常に低温でのみ現れるものであった。そのため、強磁性転移温度(キュリー温度: T_C) が室温以上であり、かつ強磁性的振る舞いがはっきりと現れる物質の開発が求められた。理論的にも実験的にも盛んに研究が行われ、様々なDMSに関する報告がされるようになった。

1.1.3 (Zn,Cr)Teとp型の(Zn,Cr)Te

本節においては、本研究の目的を理解するため、(Zn,Cr)Te及びp型の(Zn,Cr)Teについての研究背景を簡単に述べておく。

(Zn,Cr)Teについては、Satoらのグループによる理論計算では、室温以上の強磁性転移温度を持つことが予測された^[11]。また、実験的にも、SaitoらのグループはCr濃度20%の(Zn,Cr)Teにおいて強磁性転移温度 T_c が300Kという結果を報告している^[12]。室温以上の T_c を持つDMSの報告は他にも数例ある。しかし、磁性元素が母体半導体の構成原子と置換せずに、半導体中に析出してしまう場合があるため、DMSの性質ではなく析出物の磁性を見てしまう場合が多い。この報告にある(Zn, Cr)Teは、これらの中で、唯一析出物ではなく、DMSによる強磁性発現であることが磁気円二色性(Magnetic circular dichroism : MCD)の結果から示されている。今まで、我々のグループにおいても、Cr 17%の試料において、 T_c が275K^[13]となる結果が得られた。また、MCDの結果においても同様の結果を得ている。さらに、我々は、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope :TEM)を用い、Cr 1%及びCr 7%の(Zn,Cr)Te試料の内部構造の観察を行い、ほぼ均一なZinc blende構造を明らかにした^[14,15]。今までに報告があった(In, Mn)Asなどの他の強磁性DMSでは、価電子帯に存在するキャリアと磁性イオンとが相互作用をするため、強磁性がキャリアを媒介することによって誘起されていると考えられている。しかし、(Zn, Cr)Teは、非常に高抵抗で結晶の中にはキャリアはほとんど存在しないと考えられる。そのため、同様のメカニズムによる強磁性ではないと考えられる。絶縁性をもつ(Zn, Cr)Teの強磁性DMSに対しては超交換相互作用^[16]の機構と二重交換相互作用の機構^[17]が提唱されている。しかしながら、その超交換相互作用は非常に弱く、強磁性転移温度 T_c が室温に達すると解釈することが困難である。一方、二重交換相互作用のモデルではZnTeのバンドギャップの中にCr 3d電子の深い準位が形成されると考える。電子はこのCr 3d準位を部分的に占有し、最隣接Crイオン間のみホッピングすることによって、系全体のスピンの揃えられ強磁性が実現すると考えられる。図1.1の左図はこの(Zn,Cr)Teにおける二重交換相互作用の模式図を示す。この電子のホッピングすることは二重交換相互作用と呼ばれる。二重交換相互作用に基づいて理論計算された T_c と実験で得られた T_c とよく一致することも報告された^[18]。

一方、(Zn,Cr)Teにおいて荷電不純物のドーピングを施した結晶におけるキャリアとCrスピンの相関を解明するため、我々のグループは、(Zn,Cr)Teへのキャリアドーピングを試みた。(Zn,Cr)Teの母体半導体であるZnTeはn型ドーピングが困難であるが、p型ドーピングは高濃度まで容易にできることから、我々は、まずアクセプターとして一定の濃度の窒素N(窒素濃度[N] $\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$)をドーピングし、Cr組成を1~9%の範囲で変化させた試料をMBE法により作製した。これらの試料に対する磁化測定の結果、どのCr濃度においてもundoped試料では強磁性ヒステリシスが見られたが、窒素ドーピング試料では消失しており、飽和磁化が著しく減少することが分かった。即ち、窒素ドーピングすることによって磁化が抑制されることを示した^[19]。図1.1の右図に示している模式図によって強磁性抑制の原因が説明されている。窒素をドーピングしていくとCr 3d準位より低いエネルギー側にアクセプター準位が形成され、電子がCr 3d準位からアクセプター準位に供給されるため、Cr 3d準位の電子密度は低下する。そのため、Crの価数が2+から3+に変化し、最近接のCr 3d準位間でのホッピングが抑制され、二重交換相互作用は弱くなると考えられる。この説明により、定性的に強磁性が抑制されると解釈できる。

この結果は従来のキャリアが誘起するメカニズムとは異なり、(Zn,Cr)Teの強磁性発現はキャリアを介したCrイオン間のスピンの相互作用とは異なることを強く示唆した。

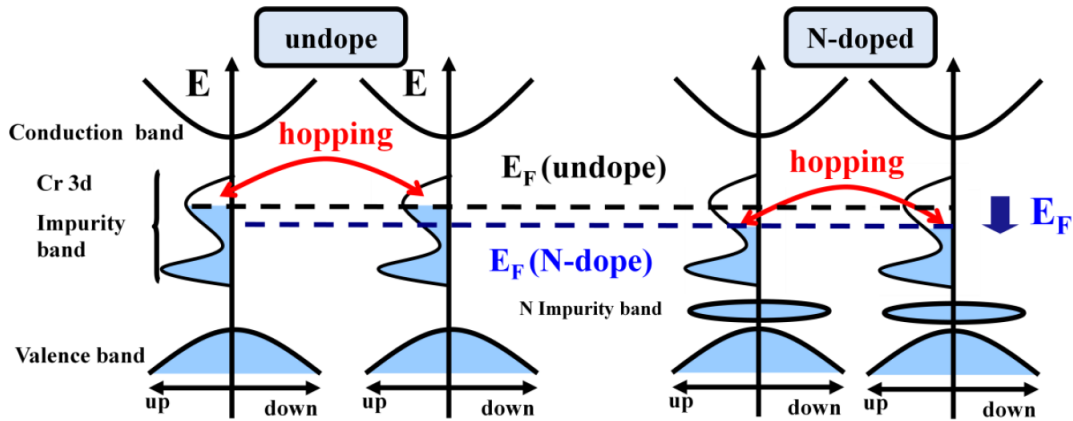


図 1.1: (Zn,Cr)Te 及び p 型(Zn,Cr)Te における二重交換相互作用の模式図

1.2 本研究の目的

前述のように、(Zn, Cr)Te における窒素ドーピングによる強磁性の抑制は、二重交換相互作用に基づき、窒素ドーピングに伴う Cr の 3d 電子数の変化によるものとして、定性的に解釈できる。本研究では、窒素ドーピングにより Cr 3d 電子数がどのように変化するかということについて、簡単な計算を行った。図 1.2 はこの簡単な計算のモデルを示す。単純に 1 個の Cr 原子が ZnTe の Zn サイトを置換したとすると、Cr の価数が 2+ となり、3d 準位の電子数は 4 つであると考えられる。次に、1 個の窒素原子をドーピングすると 1 個の Cr 3d 電子が 3d 準位からアクセプター準位に落ち込むため、Cr 3d 準位の電子数は 1 個減ると仮定する。その仮定に基づいて計算すると、 10^{20}cm^{-3} の窒素をドーピングすると Cr 組成 1% で Cr 1 原子当たりの 3d 準位の電子数は約 0.4 の減少；Cr 組成 5% で約 0.08 の減少；Cr 組成 9% で約 0.04 程度の減少となることが分かった。然し、この比較的少ない Cr 3d 電子の減少によって、観測されたような強磁性の抑制を説明することは困難であると考えられる。従って、本研究では、窒素ドーピング量の変化による強磁性特性や、Cr 原子周りの局所構造などの変化を調べ、多方面にわたって原因を検証することを目的とした。以上の考察に基づき、強磁性が抑制されるメカニズムの検討を行った。

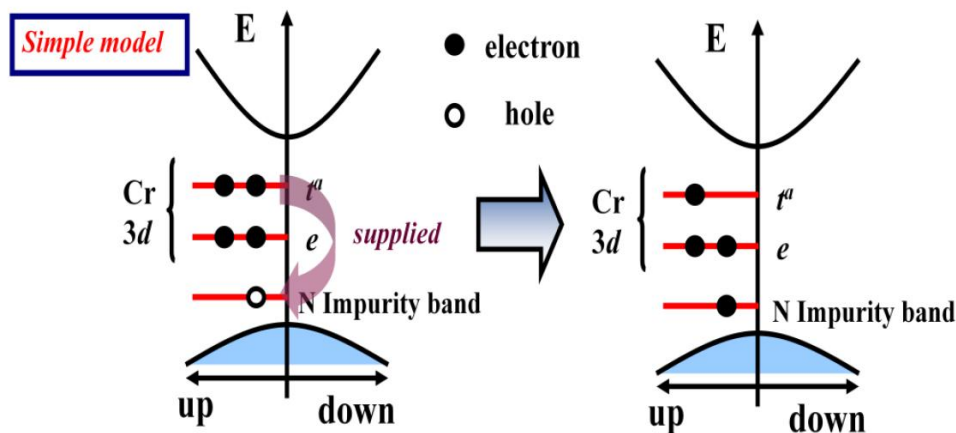


図1.2: (Zn,Cr)Te:NにおけるCr 3d電子減少の模式図

第2章 基礎物性

本章では、まず、本研究の研究対象である(Zn,Cr)Te:Nの母体半導体ZnTe及びZnTeへの荷電不純物ドーピングについて紹介する。次に、(Zn,Cr)Te及び(Zn,Cr)Te:Nの電気伝導特性や、強磁性特性及び強磁性発現機構について述べる。

2.1 II-VI族半導体ZnTe

まず、II-VI族化合物半導体ZnTeの物性について述べる。

ZnTeは、4.2Kで2.391eVのバンドギャップを持ち、格子定数が6.1037Åとなる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。閃亜鉛鉱型構造(別称:Zinc blende; ZB)は立方晶系の構造であり、原子は図2.1のように配置している。結晶は面心立方構造を($a/4, a/4, a/4$)ずらして重ね合わせた構造をしており、Zn原子の最近接距離にTe原子がある。Zn原子とTe原子の最近接距離は $\sqrt{3}a/4$ である。ここでは、 a は格子定数である。ZnTeは、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。

ZnTeの構成元素であるZn及びTeの電子配置はそれぞれZn: [Ar](4d)¹⁰(4s)²; Te: [Kr](4d)¹⁰(5s)²(5p)⁴となる。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)などに見られるようなsp³混成軌道を形成する。この場合、電子状態は(4s)¹(5p)³のようになるのであるが、ZnよりもTeの方の電気陰性度が大きいため(Zn:1.6, Te:2.1)、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分かる。II-VI族化合物半導体では、II族元素よりもVI族元素の方の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、しばしば伝導帯の電子をs電子、価電子帯の電子をp電子と呼ぶ。

図2.2はZnTeのエネルギーバンド構造を示す^[20]。単純なモデルでは、p軌道が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、 $|j, j_z\rangle = |3/2, \pm 3/2\rangle, |3/2, \pm 1/2\rangle, |1/2, \pm 1/2\rangle$ の6つの状態になる。Γ点では、この6個の状態は、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。 $j=3/2$ を持つ4重縮退した高いエネルギーを持つバンドと $j=1/2$ 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 $g\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{H}$ のため解ける。高エネルギー側の4重縮退したバンドは、 $\mathbf{k} \neq 0$ では、スピンのみの縮退を残して分裂する。その結果、価電子帯は3つのバンドに分裂し、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。

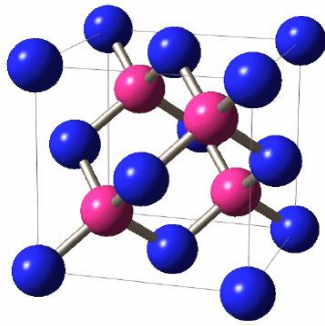


図2.1: 閃亜鉛鉱型構造

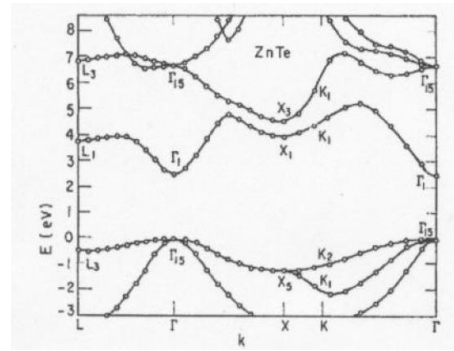


図2.2: ZnTeのバンド構造^[20]

2.2 ZnTeへの荷電不純物ドーピング

前節で述べたように、ZnTeはバンドギャップのエネルギーが可視光領域にある直接遷移型半導体である。この物質は緑色の光学素子材料として荷電不純物をドーピングして電気伝導を得るため非常によく研究されているものである。

一般には、*n*型のZnTeを得るためには、ZnのサイトにIII族元素を、或いはTeのサイトにVII族元素を置換させ、*p*型のZnTeを作製するためには、ZnのサイトにI族元素を、或いはTeのサイトにV族元素を置換させればよいことが分かっている。然し、自己補償効果によって、高濃度の*n*型ZnTeの作製は困難である。一方、*p*型のZnTeの作製については、MBE法により窒素をプラズマ化してドーピングすることにより、キャリア濃度約 10^{20}cm^{-3} の*p*型結晶の作製に成功している。表2.1は、ZnTe半導体における荷電不純物ドーピングとその最大キャリア濃度及び移動度を示す。自己補償効果については、以下に述べる。

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ために、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エネルギー E_r を放出する。この場合、 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。一般的には、 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に置くためのエネルギーであるため、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。図2.3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^[27]。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、空格子点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は、*n*型、*p*型的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ためであると考えられている。図2.4にII-VI族化合物半導体の蒸気圧特性を示す^[27]。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。同様のことは、ZnS、CdSについても当てはまる。一方、ZnTeでは、 P_{Zn} の方が P_{Te} より高く、*p*型を示している。即ち、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ときは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。

表2.1: 異なる伝導型のZnTeの成長法、キャリア濃度と移動度

伝導型	ドーパント	成長法	基板	キャリア濃度(cm^{-3})	移動度(cm^2/Vs)	文献
n	Cl	MBE	GaAs	3×10^{16}	-	[21]
	Al	MOVPE	ZnTe	4×10^{17}	150	[22]
				1×10^{17}	200	
			MBE		4×10^{18}	150
	I	MOVPE	GaAs	9.2×10^{10}	17	[24]
p	N	MBE	CdZnTe	$\sim 10^{20}$	-	[25]
	P	Bridgman	-	8.7×10^{17}	115	[26]
	Li	Bridgman	-	8.5×10^{17}	93	

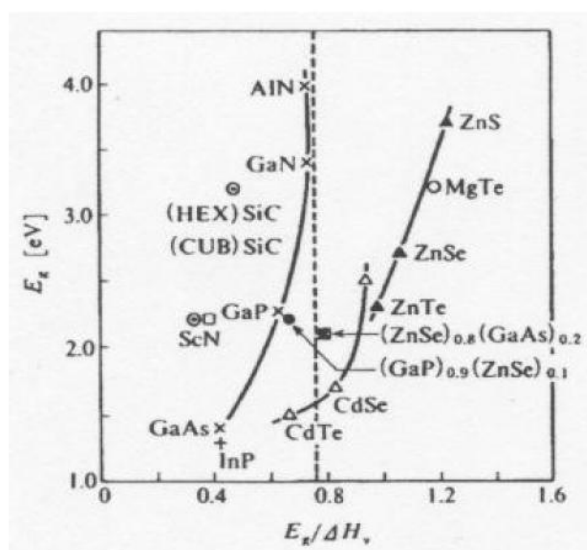


図2.3: 各種半導体のバンドギャップと空格子生成エンタルピー^[27]

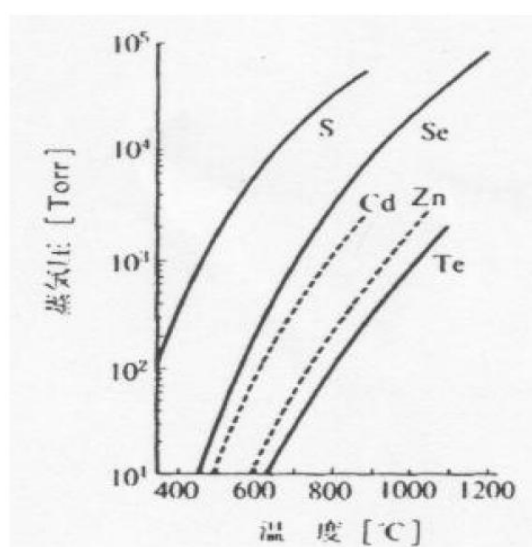


図2.4: II-VI 族化合物半導体の構成元素の蒸気圧特性^[27]

2.3 希薄磁性半導体

希薄磁性半導体とは、非磁性半導体の構成原子の一部を磁性原子で置換した混晶半導体で半導体的性質に加え磁性体的性質を併せ持つものである。ただし、磁性原子が周期的に格子を組んでいる磁性半導体に比べ磁氣的性質が弱いこと、希薄磁性半導体(DMS)と呼ばれている。様々なDMS材料の中において、II-VI、IV-VI、III-V族などの化合物半導体の陽イオンの一部をMn、Co、Fe、Crなどの遷移金属イオンで置換した物質が主に研究されている。通常非磁性半導体では、構成する原子のd軌道は完全に空であるか、もしくは完全に占有されていて、電子のスピンは互いに打ち消しあうため、全体として磁気モーメントを持たない。しかし、遷移金属の原子ではd電子がフントの規則を満たすようにd軌道を部分的に占有しているため、磁気モーメントが打ち消されずに残っている。これが、遷移金属が磁性に寄与する原因である。本節では、一般的な希薄磁性半導体の基礎物性及び磁性の起源に関するメカニズムについて説明する。

II-VI族半導体

II-VI族希薄磁性半導体は1980年代に(Cd,Mn)Te、(Zn,Mn)Teを中心にして研究されてきた。II-VI族希薄磁性半導体では、II族サイトを等しい価数のMn原子で置き換えるため、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Mn組成77%までの結晶の作製が可能である。しかもMn濃度を変化させることにより、バンドギャップを幅広く変化させることもできる。しかし、キャリア制御においては、一方の伝導型は容易に制御できても、他方の伝導型の制御ができず、n型あるいはp型のどちらかになるという欠点がある。II-VI族希薄磁性半導体の磁性に関しては、Mnイオン間には反強磁性的相互作用が働くため、結晶全体の磁性はMn組成によって反強磁性、スピングラス及び常磁性を示す。しかし、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ^[4]はxの値によりバンドギャップが連続的に変化し、バンドギャップ付近において、交換相互作用による励起子準位の大きなゼーマン分裂による巨大なファラデー回転を持つため、 $(\text{Cd}_{1-y}\text{Hg}_y)_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は光アイソレータとして実用化されている。

III-V族半導体

III-V族半導体は1980年代後半より注目されるようになった。III-V族半導体は、II-VI族希薄磁性半導体と逆でキャリアの制御が容易である。しかし、共有結合が強いため、固溶限界が低く、高濃度の不純物添加が困難であると考えられていた。1989年に、Munekataらは、非平衡低温MBE法によりInAsへMn組成30%まで添加できることを報告した^[29]。その後、1992年に、Ohnoらはp型の(In,Mn)Asにおいてキャリア誘起による強磁性発現を報告した^[30]。さらに1996年に、GaAsにMnを添加した(Ga,Mn)Asにおいてもより高い強磁性転移温度が報告された^[31]。それ以来、(Ga,Mn)Asはスピントロニクスの探索に欠かせない材料として研究されてきた。

強磁性半導体の材料開発に関する問題点

今まで、強磁性半導体の材料開発においては、様々な磁性元素と母体半導体を組み合わせた物質の研究が報告されているが、多くの場合、強磁性転移温度 T_c が低いという現状がある。もう一つの問題点としては、半導体結晶に磁性元素を高濃度に添加すると、磁性原子は母体半導体原子を置換せず結晶中で異相の化合物または単体として析出してしまふことである。そのため、結晶全体の磁化測定においては、DMSの性質ではなく、この析出物の性質を見てしまうことになる。一般的には、室温強磁性DMSを得るために、母体半導体に磁性元素の濃度をある程度多く添加する必要がある、試料の作製と物性などの評価において細心の注意を払う必要がある。

希薄磁性半導体中の3d電子状態

本節では、希薄磁性半導体中の遷移金属の3d電子状態について述べる。3d電子が非磁性半導体の中でどのような準位をとるかということは希薄磁性半導体の磁性において重要な意味を持つ。

まず、結晶中に存在する他の原子から静電ポテンシャルの影響を受けていない場合のd電子(3d軌道角運動量 $l=2$)を考える。3d軌道は5重($2l+1=5$)に縮退しているが、原子番号に従い、電子数が増える場合、どのように軌道に充填されるかは次のHund則(Hundが原子スペクトルの解析から得られた経験則)に従う。

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

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。この場合で3d電子は結晶中に存在する他の原子から静電ポテンシャルの影響を受けるため、d軌道の対称性が崩れて縮退が解け、エネルギー準位は分裂している。d軌道を形成する5つの波動関数は以下の式のように示す。

$$\begin{aligned}
 \psi_{yz} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R \sin \theta \cos \theta \sin \psi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R}{r^2} yz \\
 \psi_{zx} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R \sin \theta \cos \theta \cos \psi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R}{r^2} zx \\
 \psi_{xy} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} R \sin^2 \theta \sin 2\psi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R}{r^2} xy \\
 \psi_{3z^2-r^2} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} R (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{R}{r^2} (3z^2 - r^2) \\
 \psi_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R \sin^2 \theta \cos 2\psi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R}{r^2} (x^2 - y^2)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

3d電子の波動関数の方向依存性を図2.5に示す。遷移金属原子が閃亜鉛鉱型構造の陽イオンサイトを置換すると、最隣接原子は正四面体の頂点に存在することになる。この正四面体配位における配位子場により、5つの軌道は混成しやすい3つの $d\varepsilon$ 軌道(ψ_{yz} ; ψ_{zx} ; ψ_{xy})と、ほとんど混成しない2つの $d\gamma$ ($\psi_{3z^2-r^2}$; $\psi_{x^2-y^2}$)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。図2.5からも分かるように、 $d\varepsilon$ 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')と反結合軌道(t'')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。模式図を図2.6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。一般的に、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電子数が増えるにつれて高くなるため、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ということ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、DMSの電子状態を理解する上で重要である。

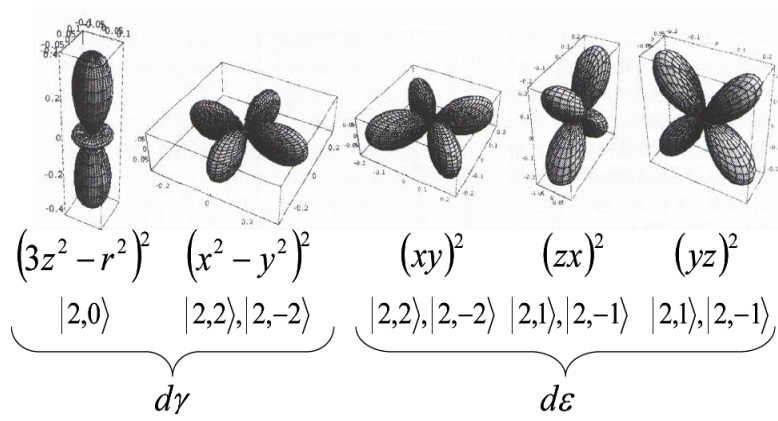


図2.5: d 軌道の方法依存性

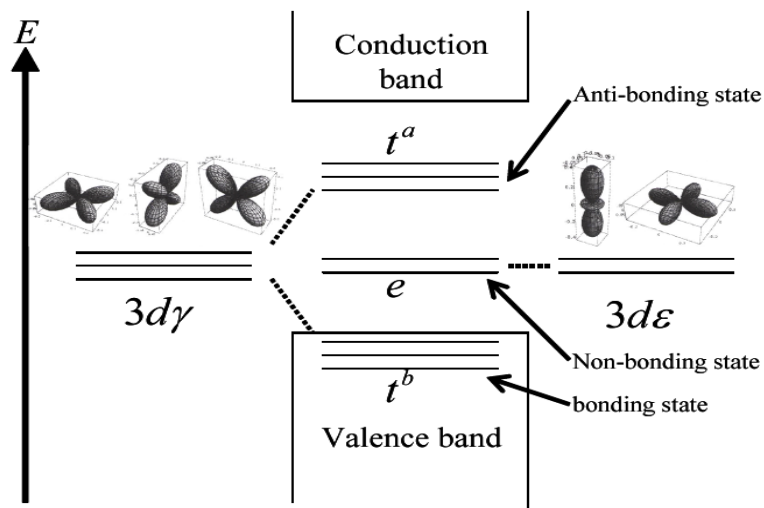


図2.6: 四面体配位での遷移金属原子の電子状態の模式図。遷移金属原子の d 軌道と価電子帯との反結合軌道に由来する t^a 状態と非結合状態の e 状態がバンドギャップ中に現れる

2.4 希薄磁性半導体に関する交換相互作用

前節で述べた電子状態は、II-VI族、III-V族のDMSにおいて共通していると考えられる。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働くのに対して、III-V族ではMn間に強磁性的な相互作用が働い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。この点は両者の磁性に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について述べる。

超交換相互作用

磁性原子を含む化合物では、磁性原子間に非磁性原子が介在するため磁性原子間の直接的な交換相互作用は小さいと考えられるが、Kramers^[87]、Anderson^[28]らは、磁性原子間に非磁性原子を媒介として間接的な交換相互作用が働く可能性があるとして指摘した。これを超交換相互作用と言う。

例としてFeO^[88]を取り上げてみる。FeOの構造はNaCl型でFe-O-Feの鎖はa軸に沿って並び、またFe-OのOから直角と同じ距離の位置にもFeが存在する。イオン結晶であるため、Fe²⁺O²⁻でFe²⁺は3d⁶(S=2)、O²⁻は六個のp電子で閉殻を作っている。交換相互作用を起こすためには、(3d⁶₁-2p⁶-3d⁶₂)の基底状態から電子移行が行われ励起状態になった後、再び基底状態に戻る過程が必要である。図2.7に示すように基底状態ではFe²⁺の電子状態はO²⁻の正八面体配位による配位子場の影響によりdε(3重)とdγ(2重)に分裂し、O²⁻は2p⁶で3重縮退している。ΔEだけ高いエネルギーを持つ励起状態はFe²⁺₁-O²⁻-Fe²⁺₂(3d⁷₁-2p⁵-3d⁶₂)の電子配置をとるが、その場合、2p⁶からd₁へ移行できる電子はd₁準位においてフントの法則に従うスピンを持つものに限られる。つまりd₁でn≤4のときはd₁の準位を占有していた電子と平行なスピンの移行が可能で、n≥5のときは反対向きに限られる。これをボンド性と称し、その符号をn≤4の平行スピンの場合を負に、n≥5の反平行スピンの場合を正にとり、それらをボンドの符号を(±)_{ボンド}とする。移行に要するエネルギーは、

$$t_{pd} = \int \psi_d^* V_{pd} \psi_p dr \quad (2.2)$$

と書かれ、t_{pd}は移行積分と呼ばれる。

次に、O²⁻から1個電子をd₁へ移行させるとO^(p⁵)は1個のホールを持つことになる。即ち、S=1/2である。これと隣のd₂との間に-2J_{pd}のエネルギーの直接交換相互作用が働き、OのS=1/2とFe²⁺のS=2両スピン間の直接交換結合が生じる。この場合、作用するp電子の波動関数(x,y,z)とd電子の波動関数(xy,yz,zx,3z²-r²,x²-y²)の間の直交性がJ_{pd}の符号を決定する。即ち、p軌道とd軌道が直交しているときはJ_{pd}は正、非直交のときは負になる。

最後に、再びdからpへ電子1個が移り、基底状態へ戻る移行積分は式のpとdを入れ替えたt*_{pd}(複数次共役)で作用が終わる。この一連の電子の挙動によって、離れたd₁とd₂の間に間接的にエネルギー-2J₁₂S₁・S₂の交換相互作用が生じる。これは超交換相互作用と呼ばれる。

以上の操作を3次摂動の計算式で与えると、符号も含め、

$$J_{12} \sim (\pm)_{\text{ボンド}} \times \frac{2|t_{pd}|^2 J_{pd}}{(\Delta E)^2} \quad (2.3)$$

で与えられる。即ち、ボンド性とJ_{pd}の直交性により交換エネルギーの符号とJ₁₂の正負が決定される。

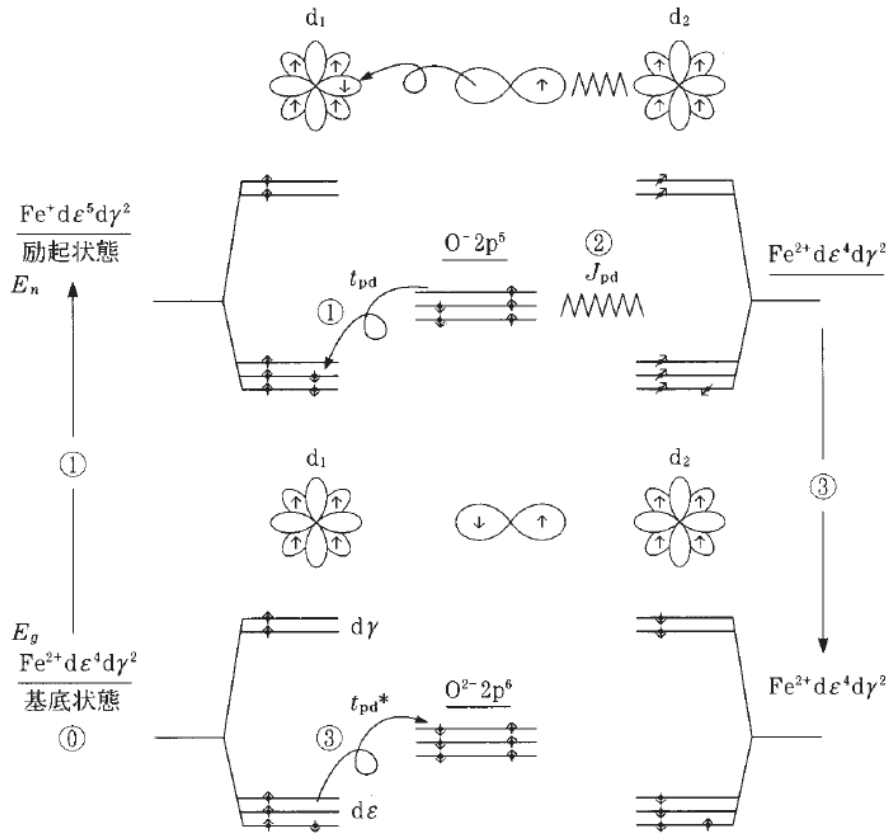


図2.7: 酸化物FeOにおける超交換相互作用の機構の模式図^[88]

RKKY相互作用

RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)相互作用は、伝導電子を媒介とする局在間の交換相互作用のことである。磁性半導体EuOなどの強磁性のメカニズムとして、このRKKY相互作用が考えられる。一般に局在スピン \mathbf{S} と伝導電子のスピン \mathbf{s} との間に働く相互作用は、

$$H = -2Jv \sum_i \delta(\mathbf{r}_i) (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}) = -\frac{2J}{N} \sum_{\mathbf{q}i} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}) \quad (2.4)$$

のように表示され、 δ 関数は伝導電子と局在スピンの相互作用が局在的であることを示している。 \mathbf{r}_i は局在スピンから見た電子の位置、 J は伝導電子と局在スピンの相互作用、 N は結晶の格子点数、 V は全体積であり、 $v=V/N$ で表せる。

今、局在スピンの z 軸方向の成分 S_z は伝導電子に対し、

$$H_{\mathbf{q}} = \frac{2J}{Ng\mu_B} S_z \quad (2.5)$$

のフーリエ成分の磁場が働いたのと等しいため、伝導電子のスピン分極は、

$$\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int \chi(\mathbf{q}) \frac{1}{2} (H_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + H_{-\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}) \quad (2.6)$$

となり、式(2.6)は、

$$\sigma(r) = \frac{12\pi N_e J}{V N g\mu_B} S_z \chi_{\text{Pauli}} F(2k_F r) \quad (2.7)$$

$$F(x) = \frac{1}{x^4} (-x \cos x + \sin x) \quad (2.8)$$

となる。ここでは、 N_e は V 内の伝導電子数である。

次に、上記のことを踏まえて、伝導電子を媒介としての局在スピン間の相互作用について考える。1つの局在スピン \mathbf{S}_1 から \mathbf{R} の位置に局在スピン \mathbf{S}_2 を置いたとする。 \mathbf{R} での \mathbf{S}_1 による伝導電子の分極は $\sigma(\mathbf{R})$ であるから、 \mathbf{S}_2 の電子に対し、

$$-\frac{2JS_{2z}V}{Ng\mu_B} \int d\mathbf{r} \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N}\right)^2 F(2k_F |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \mathbf{S}_{1z} \mathbf{S}_{2z} \quad (2.9)$$

の磁場が働くことになる。スピンの横成分も考慮し、局在スピン間の相互作用は、

$$H_{\text{RKKY}} = -9\pi \frac{J^2}{\epsilon_F} \left(\frac{N_e}{N}\right)^2 F(2k_F |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -J_{\text{RKKY}} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.10)$$

となり、この相互作用をRKKY相互作用と呼ぶ。通常、RKKY相互作用は r^{-3} 程度で減衰していく。この相互作用は希薄磁性半導体におけるcarrier-mediatedメカニズムによる相互作用である。

p-d 交換相互作用

p-d交換相互作用は、1950年に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されたモデルである^[32]。その後、DietlらはIII-V族DMSの強磁性を説明するために取り上げた^[33]。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交換相互作用が働いている。これがII-VI族DMSで観測される巨大Faraday効果を発生させる起源となっていることは、前節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働くため、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、

$$H' = -J \sum_{i,j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.11)$$

という交換相互作用が働く。この相互作用は、局在スピンに対して $J(\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle) / g\mu_B$ の磁場が働いているのと等価な作用を与える。 $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle$ は、電子のスピンをの総和の平均値で、upスピンとdownスピンの電子数をそれぞれ n^+ 、 n^- と表すと $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle = (1/2)n^+ - (1/2)n^-$ 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交換相互作用が働いてもupスピンとdownスピンの電子数を変化させることができない。従って、 $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle$ 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ため、 $\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle$ は0で無くなる。逆に、電子側から見ると、(2.11)式の交換相互作用により、 $\Delta E = JN_0 x \langle S_z \rangle / 2$ のスピン分裂を生じる。 $\Delta E \gg k_B T$ とすると、

$$\langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle = \frac{1}{2}n^+ - \frac{1}{2}n^- = \frac{1}{2} \left(\int_0^{E_F + \Delta E} \rho(E) dE - \int_0^{E_F - \Delta E} \rho(E) dE \right) \cong \rho(E_F) \Delta E \quad (2.12)$$

と書けることがわかる。 $M = g\mu_B N_0 x \langle S_z \rangle$ という関係を用いると、等価的な磁場は

$$\frac{J \langle \sum_i \mathbf{s}_i \rangle}{g\mu_B} = \frac{J^2 \rho(E_F) N_0 x \langle S_z \rangle}{2g\mu_B} = \frac{J^2 \rho(E_F)}{2(g\mu_B)^2} M \quad (2.13)$$

と書ける。相互作用のない局在スピン \mathbf{S} が単位体積あたり $N_0 x$ 存在する場合、磁化 M は

$$M = g\mu_B N_0 x \langle S_z \rangle = g\mu_B N_0 x S B_s \left(\frac{Sg\mu_B H}{k_B T} \right) \quad (2.14)$$

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、

$$M = g\mu_B N_0 x \langle S_z \rangle = g\mu_B N_0 x S B_s \left(\frac{Sg\mu_B}{k_B T} \left(H + \frac{J^2 \rho(E_F)}{2(g\mu_B)^2} M \right) \right) \quad (2.15)$$

となる。 T_C の近傍でBrillouin関数の引数が小さいと仮定して展開すると、

$$M \left\{ 1 - N_0 x \frac{S(S+1) J^2 \rho(E_F)}{3k_B T} \right\} = (g\mu_B)^2 N_0 x \frac{S(S+1)}{3k_B T} H \quad (2.16)$$

なる関係が得られる。 T_C は、磁化率が発散する温度であるため、左辺のカッコ内を0とおくとCurie温度、

$$T_C \cong N_0 x \frac{S(S+1) J^2 \rho(E_F)}{3k_B} \quad (2.17)$$

が得られる。即ち、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 - 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を $J = N_0 \beta$ として、 J は格子定数 a に対し 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^[33]。その結果を図2.8に示す。

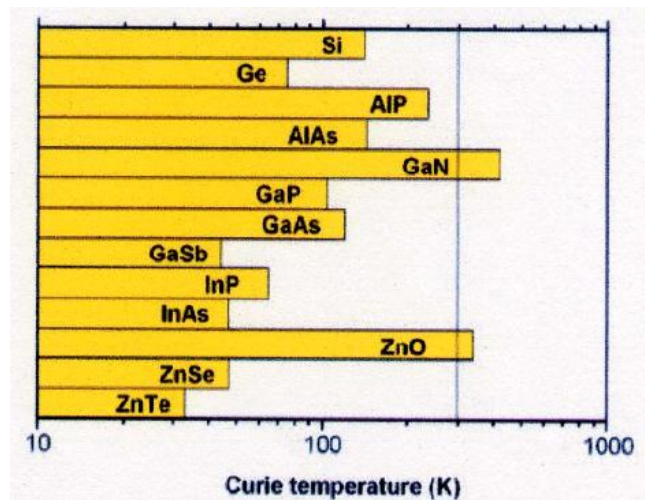


図2.8: Dietlが p - d 交換モデルに基づき計算した、Mnを5%とホールを $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 添加した p 型半導体におけるCurie温度の予測値^[33]

二重交換相互作用

二重交換相互作用は価数の異なる遷移金属イオン間に働く交換相互作用のことである。この相互作用により磁性を示す典型物質として、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ や $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ が挙げられる。この LaMnO_3 系^[34]の物質では、Mnイオンの価数は $3+$ となり、電子状態は $3d^4$ である。 $3d$ 軌道は5つの軌道が縮退しているが、正八面体配位したOイオンが作る結晶場によって図2.9(a)のように三重に縮退した t_{2g} 軌道と二重縮退した e_g 軌道に分裂する。酸素の方に伸びている e_g 軌道の方がエネルギーの高い所に位置し、結晶場分裂の大きさは $10Dq$ と書かれる。Hund結合のエネルギーの方が結晶場分裂よりも大きいため、4つの $3d$ 電子をHund則に従って各軌道に分配すると t_{2g} 軌道に3つ、 e_g 軌道に1つスピンを揃えて入り、 $S = 2$ の高スピン状態をとる。 t_{2g} 軌道は酸素の $2p$ 軌道との混成が小さいため、バンドが狭く、 t_{2g} スピンは $S = 3/2$ の局在スピンとして振舞う(図2.9(b))。それに対し酸素の方に伸びている e_g 軌道は酸素の $2p$ 軌道との混成も大きいため、伝導電子として振舞い、伝導は e_g 電子がMnサイト間を酸素の $2p$ 軌道を介して移動することによって生じる。

ホールがドーブされていない LaMnO_3 系の物質では、Mnサイトあたり1個の伝導電子が存在することになるが、同一Mnサイト上のクーロン相互作用によって e_g 電子の隣サイトへのホッピングが禁

じられるため、電子間の相関による絶縁体、即ち、Mott絶縁体となっている。より正確には、電荷移動エネルギーの方がクーロンエネルギーよりも小さい電荷移動型Mott絶縁体である。磁性は超交換相互作用のために反強磁性となる。

La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換した場合は、 Sr^{2+} の置換の影響で、一部の Mn^{3+} はさらに還元され、 Mn^{4+} となり、そのMn原子の軌道のスピンは存在しなくなる。そのため、軌道準位には空孔が発生する。伝導(e_g)スピンの局在(t_{2g})スピンの間に働く強いHund結合のために、電子のホッピングの仕方には局在スピンの向きによる制約が生じる。その様子を図2.10に示す。 Mn^{3+} サイトと Mn^{4+} サイトが隣り合っているとす。もし、両サイトの局在スピンの向きが平行ならば、 e_g 電子がどちらのサイトにあっても、エネルギーが等しいため、 e_g 電子は両サイト間に移動することができ、 $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ の共鳴状態ができる(図2.10(a))。一方、両サイトの局在スピンの向きが反平行ならば、 Mn^{3+} の e_g 電子が Mn^{4+} の e_g 軌道に入ろうとすると、Hund結合のエネルギーだけが損することになるため、 e_g 電子は移動することができない(図2.10(b))。このことは言い替えば、系の中にホールが存在する場合、スピンの揃った方が e_g 電子の運動エネルギーの分だけエネルギー的に得をすることになる。即ち、ホールをドーピングすると、ホールが各サイトのスピンを揃えて動き回って運動エネルギーの利得を稼ごうとする強磁性的な相互作用が働くことになる。この相互作用は二重交換相互作用と呼ばれる。

希薄磁性半導体において、Akaiらは、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、状態密度が図2.11に示すように、Fermi面近傍の波動関数が 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^[35]。二重交換相互作用は、 p - d 交換モデルと同じく、Zenerが提案した一つの磁性モデルで、例えば、Mn酸化物の磁性の起源として考えられている。

図2.12に、Katayama-Yoshidaら^[12]が第1原理計算により、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ンのランダムな方向に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計算した結果を示す。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ということを示しており、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予測されている。

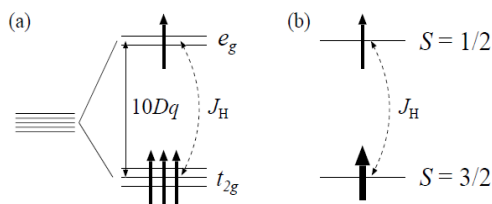


図2.9: Mn^{3+} の3d電子のエネルギー状態

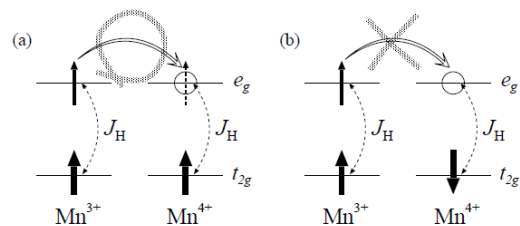


図2.10: 局在スピンの向きと e_g 電子のホッピングの関係

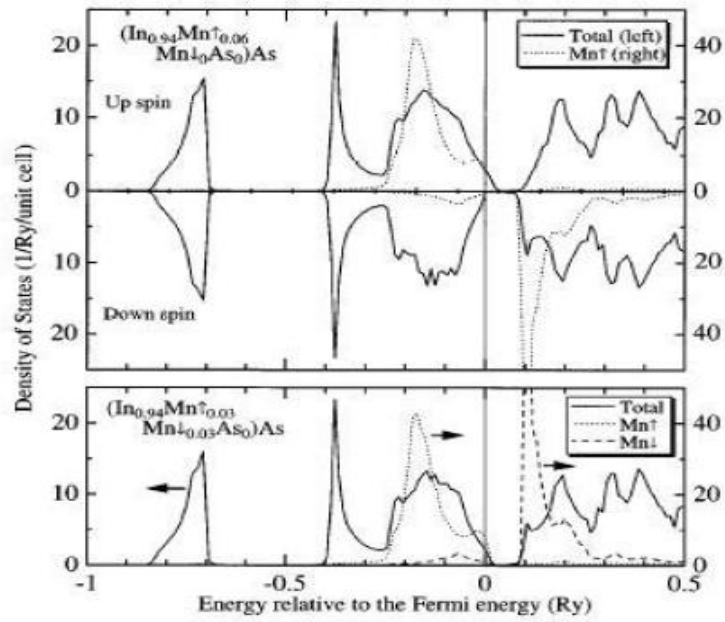


図2.11: CPA 近似により混晶効果を取り入れたKKR法により計算されたInMnAsの状態密度^[35]

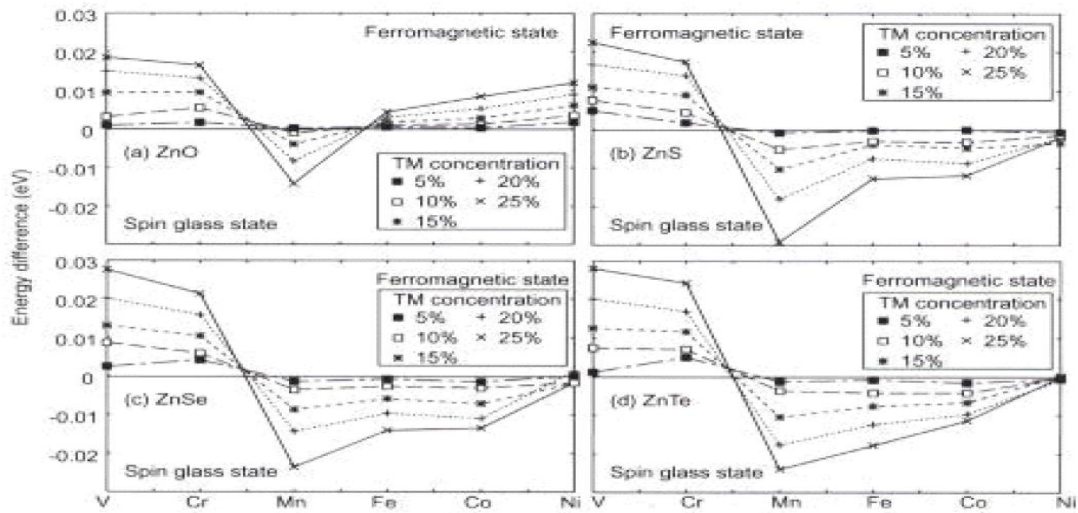


図2.12: Zn系化合物半導体に遷移金属を添加した場合の強磁性状態とスピングラス状態のエネルギー差^[12]

2.5 希薄磁性半導体(Zn,Cr)Teと(Zn,Cr)Te:N

本節では、これまでの(Zn,Cr)Te及び窒素ドーピングした(Zn,Cr)Te ((Zn,Cr)Te:Nと標記する)に関する研究について述べる。

(Zn,Cr)Teの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。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サイトを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。

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^[36]。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MBE法を用いた非熱平衡状態での薄膜成長により、 $x = 0.20$ に達する $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の作製報告がSaitoら^[12]や本研究室によりなされるようになった。今までのところ、閃亜鉛鉱型構造をとることが確認されているCr濃度の上限はCr 20%までである。

仮にドーピングしたすべてのCr原子がZnサイトに置換されると仮定するとCrのイオン半径がZnのそれよりも大きいため、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らは、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ では $x = 0.04$ まではVegard則に従うということを実験的に示している^[37] (図2.13)。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 $a_{\text{CrTe}}/a_{\text{ZnTe}} = 1.024$ ^[38]と一致を示す。格子定数のCr組成依存性については我々のグループは、より詳細な調査を行い^[14]、おおよそ $x = 0.015$ 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(図2.14)ということを示した。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る可能性が考えられる。しかしながら、明確な理由はまだ不明である。

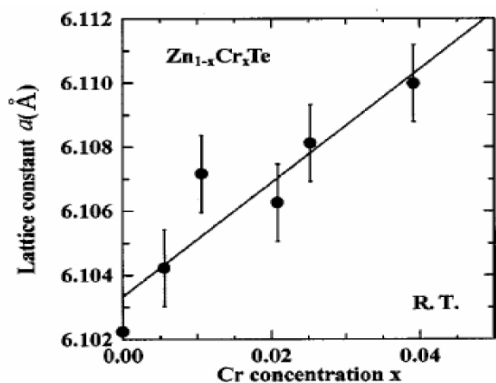


図2.13: Saitoらによる $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の格子定数のCr濃度依存性^[37]

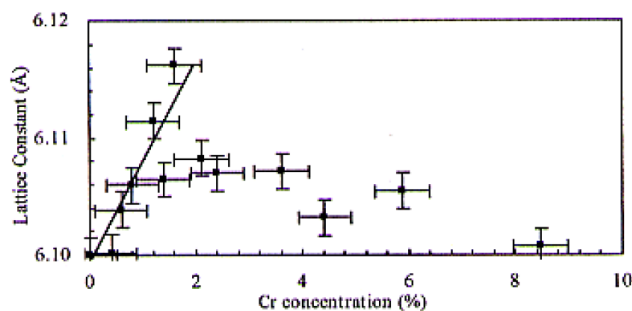


図2.14: 我々のグループによる $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の格子定数のCr濃度依存性^[14]

(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、図2.15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^[39]。

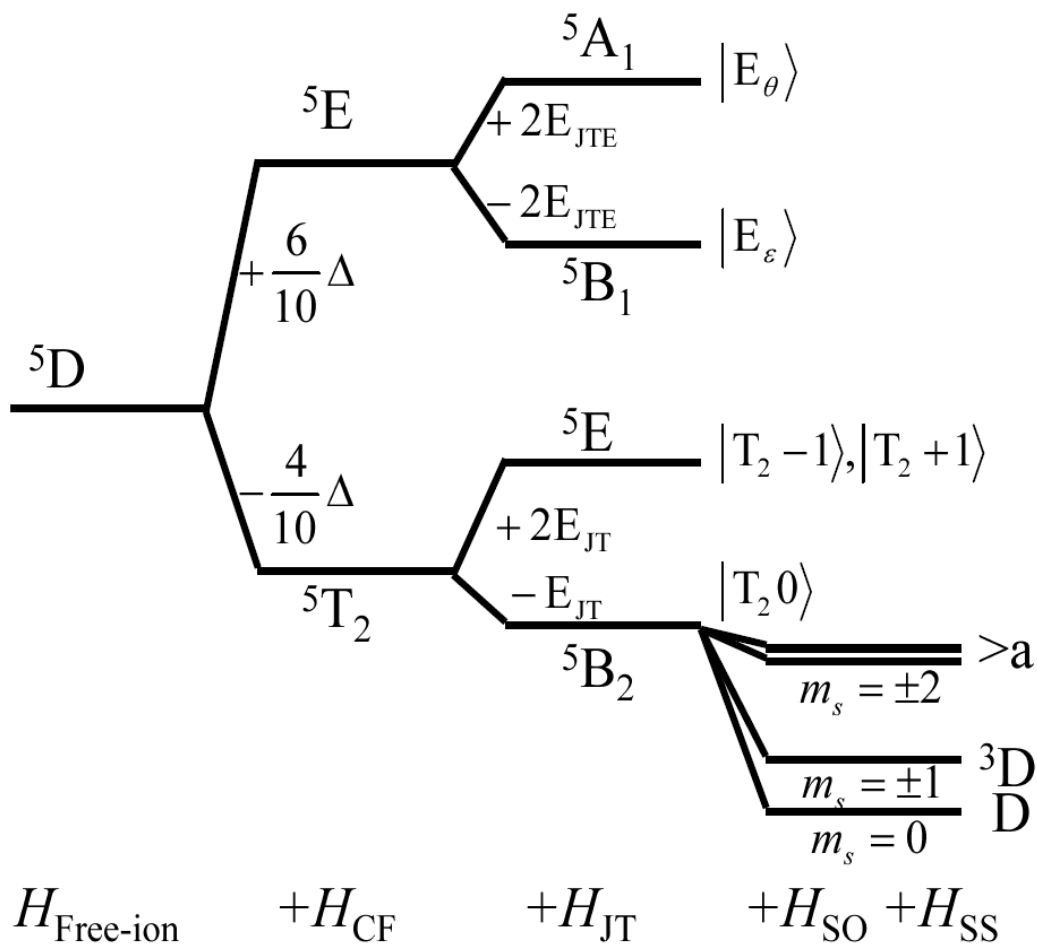


図2.15: Cr^{2+} イオンの3d電子の結晶場、Jahn-Teller、spin-orbit、spin-spin effectによるエネルギー準位の分裂の様子^[39]

(Zn,Cr)Teの磁気特性・電気伝導特性・磁気光学特性

まず、Saitoらによって報告された $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ の磁性について述べる^[12, 37, 40, 41]。

図2.16にSQUIDを用いて測定された M - H 曲線の温度依存性を示している。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、磁化の大きさは1Tにおいて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、SaitoらはCr組成3.5%の試料についても測定を行っており、磁場1T、測定温度20Kにおいて $2.2\mu_B$ の磁気モーメントを持つと報告している^[41]。図2.16の右下の挿入図には $x = 0.20$ の試料におけるArrott Plot(強磁性転移温度を決定する一つの手法である)の結果が示されている。

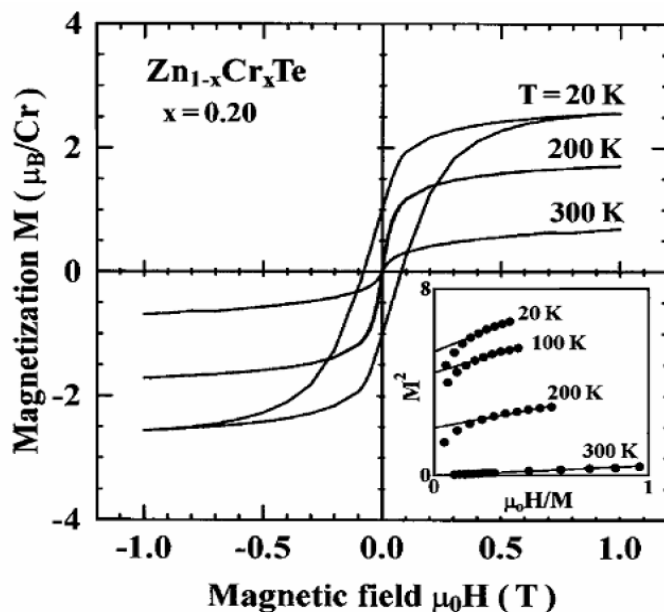


図2.16: $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ の磁化の磁場依存性。挿入図は同試料のArrott Plot解析の結果^[12]

図2.17は $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ の抵抗率 ρ の温度依存性である。図では半導体的な電氣的性質を示し、試料の抵抗は非常に高く、伝導性は絶縁性を示している。その ρ の大きさはIII-V族強磁性DMSである $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ^[42]やII-VI族強磁性DMSであるN-doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ^[43]の抵抗率に比べ3~5桁ほど高い。それは、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ー準位を形成するのに対し^[44]、この結果によると、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 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。

図2.18はホール抵抗率 ρ_{Hall} の磁場依存性である。250K以下では、 ρ_{Hall} の値は非常に小さく検出が難しいため、図には示されていない。250Kにおけるキャリアの移動度は $0.2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 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ばれる伝導が支配的であることを示唆している^[45]。室温以上ではホール効果が明瞭に正の傾きを示し、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ の伝導型が p 型(キャリアがホール)であることが示される。これは、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^[46]。 ρ_{Hall} は温度の上昇に伴い急激に増加し、350Kにおける移動度 μ ($37\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)は300Kにおけるそれ($2.6\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)に比べ、一桁以上大きい。バンドのキャリアによる伝導における移動度 μ はホッピング伝導でのそれに比べ非常に大きいと考えられるため、室温以上で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によるバンド伝導が支配的になっていると考えられる。以上と同様な現象が(Ga,Mn)Asにおいても観測されている^[40]。

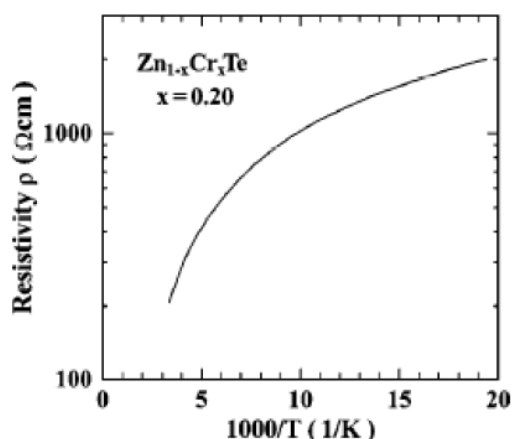


図2.17: $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ の抵抗率の温度依存性^[12]

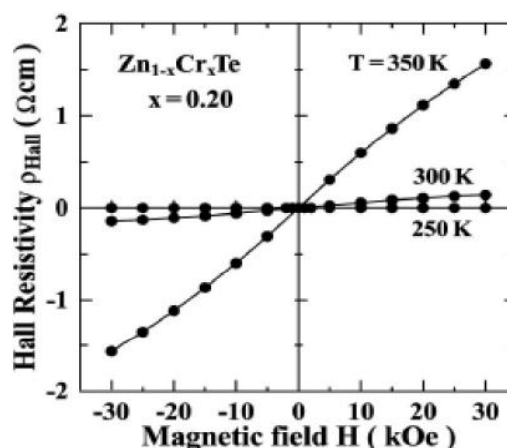


図2.18: $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ のHall抵抗率の温度依存性^[12]

Saitoらは、観測された $\text{Zn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{Te}$ 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($T = 20\text{K}$, $\mu_0 H = 1\text{T}$)。強磁性が何らかの強磁性析出物ではなくDMS由来のものであることを示すためには $sp-d$ 交換相互作用の確認が必要である。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。図2.19の(a)はNiAs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が見られている。ここでは、ZnTeにCrを添加した場合の析出物として生じる可能性のある物質として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、バンドの 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)は膜厚80nmの $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ 薄膜(この層の下に数monolayerのZnTe緩衝層が成長されている)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分かる。また、ZnTeでは、2つのL点におけるMCDシグナルの極性が両方とも正であったのに対し、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ 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つの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、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ 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 $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ 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、信頼できるデータは2.7eV以下の範囲のみである。バンドギャップ以下のMCDスペクトルは、(c)と(d)で同様の形状を示しており、 Γ 点以下の領域で強いMCDシグナルを示している。また、図2.19の挿入図は(c)及び(d)の試料に対し、磁場を $H=1.0\text{T}$, 0.2T 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ということは、試料の強磁性の起源が単一であることを示している。

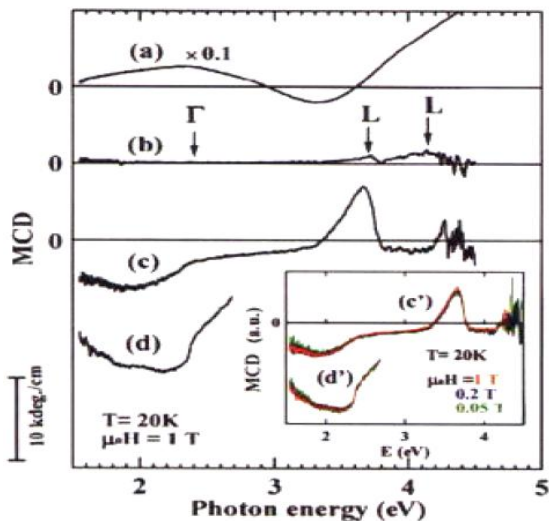


図2.19: MCDスペクトルの比較。(a)CrTe薄膜
(b)ZnTe薄膜。(c) $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ 薄膜(膜厚80nm)
(d) $Zn_{0.80}Cr_{0.20}Te$ 薄膜(膜厚400nm)
測定温度 $T=20K$, 磁場 $H=1T$ ^[12]

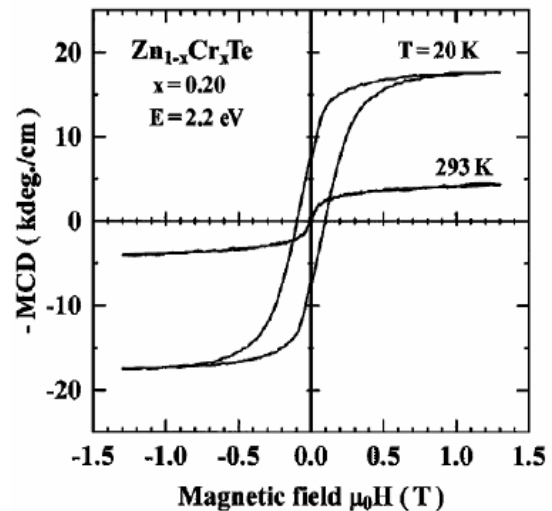


図2.20: $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 薄膜の Γ 点付近($E=2.2eV$)でのMCD信号の磁場依存性
測定温度 $T=20K, 293K$ ^[12]

図2.20は、図2.19の(c)の試料で測定した Γ 点付近の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(図2.16)とよく一致しており、室温付近まで強磁性的な特徴が観測されている。即ち、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DMSであるということを示している。そのため、SQUIDにより観測された強磁性は析出物ではなく、ZnサイトをCrが置換したDMS由来のものであると考えられる。

次に、これまでに我々のグループで得られている結果を以下に述べる^[13, 14, 47]。

図2.21はSQUIDで測定された各Cr組成の $(Zn,Cr)Te$ の $M-H$ 曲線であり、測定温度はいずれも2Kで、磁場は成長面に垂直に印加されている。図のように、異なるCr組成の4つの試料のすべてにおいて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Crイオンあたりの磁気モーメント $[\mu_B/Cr]$ が単調に増加することが分かった。Crイオンが Cr^{2+} の状態ではII族サイトを置換しているとすれば、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向きが揺らぐため、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より小さくなると考えられる。Saitoらが報告した図2.16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。この原因はまだ明らかになっていない。図2.22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。図のようにCr組成の増加に従い、強磁性転移温度 T_c がほぼ線形的に上昇していることが分かる。我々の磁化測定の結果ではCr濃度 $x=0.17$ で $T_c=275K$ となっており、このことは、Saitoらによる結果とは矛盾しないと考えられる。

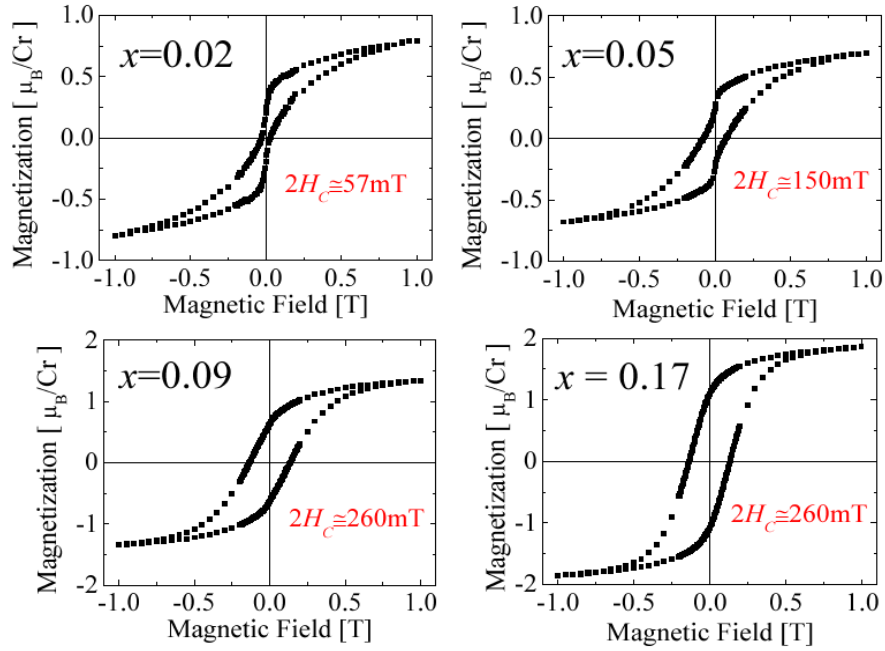


図2.21: $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の磁化曲線のCr濃度依存性。 $T=2\text{K}, H \perp \text{plane}$ ^[14]

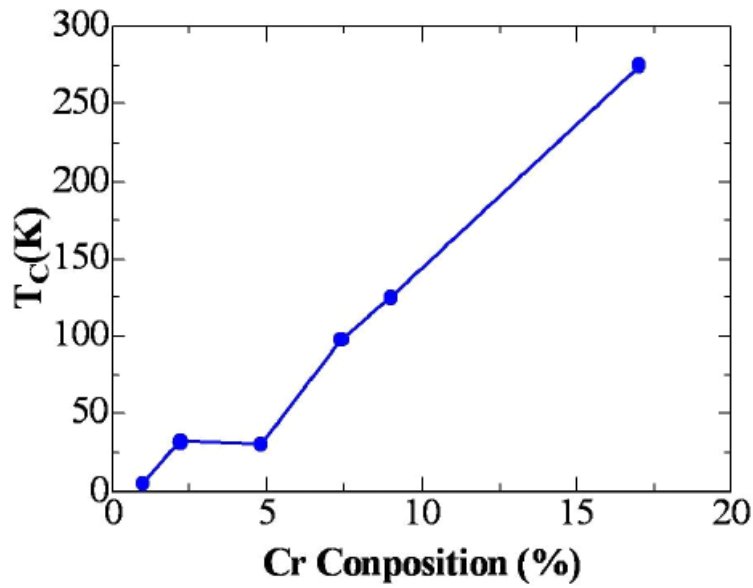


図2.22: Arrott Plotから見積もられた $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 薄膜の T_c のCr濃度依存性^[14]

(Zn,Cr)Teに関する問題点

1.1.3節では、(Zn,Cr)Teの強磁性発現機構について簡単に述べたが、Blinowskiら^[16]により提唱された超交換相互作用では、強磁性転移温度 T_C が1K以下になるということが予測されており、Saitoらにより報告された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。原因としては二つのCrイオン間の超交換相互作用が非常に弱いということが挙げられる。

一方、Satoら^[17]により提案された二重交換相互作用が働く場合は、一般に金属的な電気伝導特性を示すはずであるが、実際には、(Zn,Cr)Teは絶縁的な伝導特性を示した。そのため、二重交換相互作用が生じると、強磁性安定の機構を担う電子が結晶中を遍歴するような解釈が単純に成り立つかどうかは、現時点では不明である。然し、Cr組成が高い(Zn,Cr)Teでは金属的な伝導が観測されているため、これはCrの局在準位間のホッピングによる伝導だと考えられる。Cr組成が小さい(Zn,Cr)Teにおいても、この機構に基づき最近接Crイオン間のホッピング伝導による二重交換相互作用が働き、強磁性が実現されると考えてよい。

図2.23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3d準位は、ZnTeのバンドギャップの中に形成され、Crの3d準位が電子によって部分的に占有されている。この局在したCrイオン準位間を電子がホッピングしながら二重交換相互作用が働き、スピンを揃えていくと強磁性が発現されると考えられている。

図2.24にこの機構を基に計算された強磁性転移温度を示す^[18]。然し、平均場近似(Mean Field Approximation:MFA)を用いて理論計算された強磁性転移温度 T_C は実験結果と一致しない。このMFA計算方法ではCr濃度だけを考慮するため、強磁性転移温度 T_C が過大に評価されると考えられる。Satoら^[63]は、二重交換相互作用が短距離でのみ作用することを考慮したMonte Carlo Simulation(MCS)という計算方法で(Zn,Cr)Teにおける強磁性転移温度を計算した。その計算結果(図2.24で+印で示す)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いるため、(Zn,Cr)Teにおける強磁性発現はこの短距離において働く二重交換相互作用によると考えることは妥当であると考えられる。

なお、(Ga,Cr)Nにおける強磁性も二重交換相互作用が起源とされており、Liuら^[78]はh-GaCrNのd電子のホッピング伝導が観測されたことを報告している。

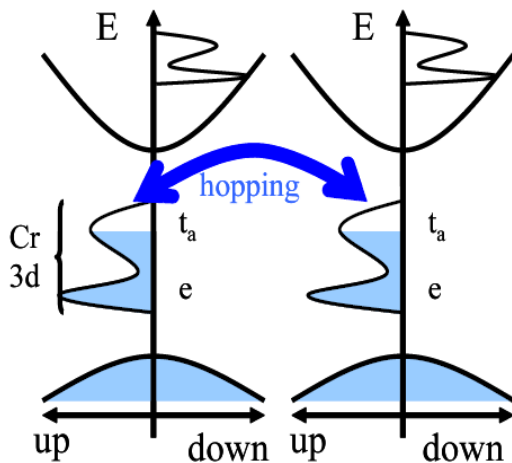


図2.23: (Zn,Cr)Teにおける二重交換相互作用の模式図

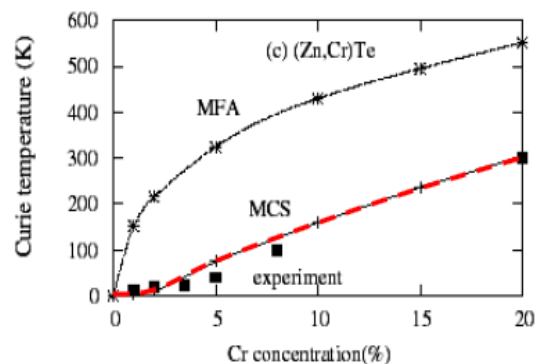


図2.24: $Zn_{1-x}Cr_xTe$ の理論計算による T_C と実験結果との比較^[18]

荷電不純物ドーピングによる(Zn,Cr)TeでのCr組成分布と磁性との相関

ここでは、我々の研究グループの(Zn,Cr)Teにおける荷電不純物ドーピングによるCr組成分布と磁性の変化及び両者の相関についての研究結果^[62]を簡単に紹介する。

我々のグループは、(Zn,Cr)Teの強磁性機構を解明するため、(Zn,Cr)Teにドナーとアクセプターとしての荷電不純物のドーピング及びその成長条件の変化によって、強磁性特性の変化を評価した。また、エネルギー分散型X線分光法EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて各試料のCrの分布を調べた。さらに、Cr分布と磁性との相関を考察した。

図2.25の上図には、Cr組成5%の(Zn,Cr)Teにヨウ素をドーピング($[I] \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)した試料A、Zn-rich($[Te]/[Zn] \sim 0.7$)で作製した試料B、Te-rich($[Te]/[Zn] \sim 2.3$)で作製した試料C及び窒素をドーピング($[I] \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)した試料DのEDS測定によるCr組成分布像を示す。下図には、各試料の磁性の臨界的現象を表す3つの特徴的な温度であるブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性Curie温度 θ_p の各パラメータに対する依存性を示す。図のように試料によりCrの分布の様子が異なることが分かる。EDSによるCr分布像^[62]によると、Iドーピングの試料AとZn-richの試料Bでは、Crの分布が不均一になり、30~50nm程度のCr-rich領域が形成されることが分かった。これに対し、Te-richの試料C及び窒素ドーピングの試料DではCrの分布が比較的均一になり、Cr-rich領域の形成が確認されなかった。一方、Crが不均一に分布している試料AとBでは3つの特徴的な温度であるブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性Curie温度 θ_p がほぼ同じであるのに対し、Crが比較的均一分布している試料Cでは3つの特徴的な温度はAとBの特徴的な温度よりかなり低く、さらに窒素ドーピングの試料Dでは2K以下になることが分かった。以上のことによって、異なるCrの組成分布と強磁性特性は相関があることが示唆される。

以上のCrが不均一に分布している試料において、析出物の形成の有無が確認された。図2.26に試料Aの断面TEM像と電子線回折像を示す。左の図(a)にTEM像では{111}面に沿って幾つかの積層欠陥が見られる。右の図(b)にZnTe buffer層と(Zn,Cr)Te:I層の界面付近の電子回折像を示す。電子回折像を見ると、赤で示した点線で示すように六角形の配置となっており、結晶構造はZinc blende構造が保たれると考えられる。その赤点線の六角形の各辺の1/3の位置に存在する弱いspotは{111}面の積層欠陥の回折像を反映していると考えられる。しかしながら、Zinc blende構造以外の結晶構造が見られなかった。荷電不純物がドーピングしない試料及び窒素ドーピング試料の断面TEM像においてもZinc blende構造を保ち異相物がないことが確認された。そして、EDS測定で観測したCr-rich領域は析出物ではなく、Zinc blende構造を持つ(Zn,Cr)Teが形成されていると考えられる。

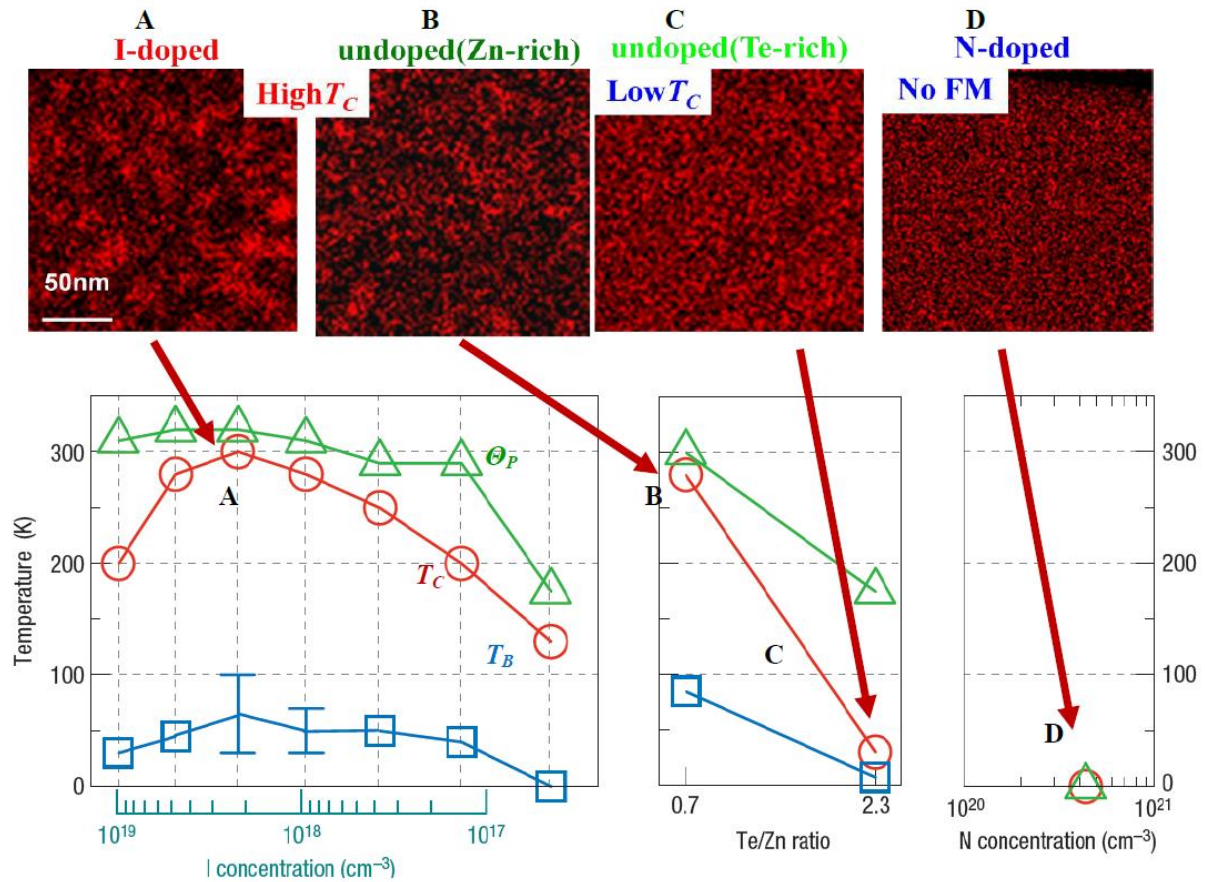


図2.25 上図: Cr 5%のヨウ素ドープ ($[I] \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)した試料A、Zn-rich ($[\text{Te}]/[\text{Zn}] \sim 0.7$)で作製した試料B、T-richで作製した試料C ($[\text{Te}]/[\text{Zn}] \sim 2.3$)及び窒素ドープ ($[I] \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)した試料DのEDSによるCr組成分布像; 下図: 各試料の3つの特徴的な温度であるブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性Curie温度 θ_P の各パラメータに対する依存性^[62]

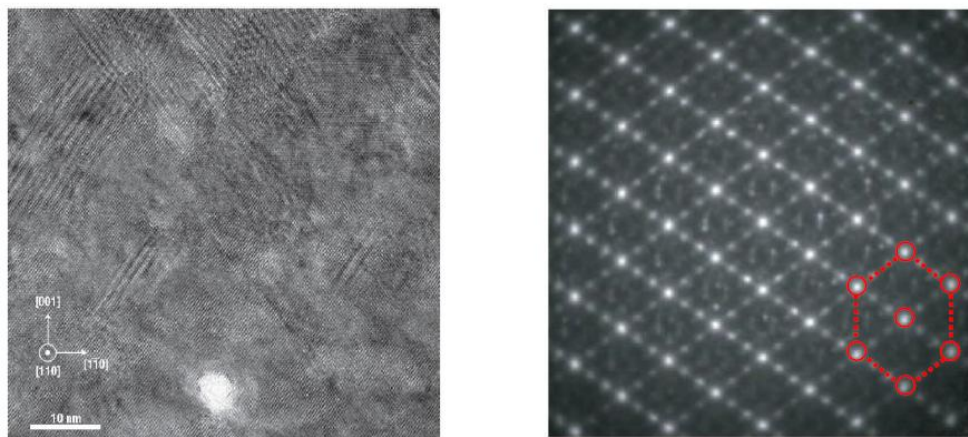


図2.26(a): 試料Aの断面TEM像;
(b): ZnTe bufferと(Zn,Cr)Te:I層の界面付近の電子回折像^[62]

ここで、(Zn,Cr)TeにおいてCrの分布が不均一になる起源について述べる。この起源として、Satoらによりスピノーダル分解(Spinodal decomposition)による相分離が提唱されている^[63]。まず、スピノーダル分解^[64]について紹介する。

スピノーダル分解(Spinodal decomposition)

スピノーダル分解というのは、二成分混合系を高温から急冷し、不安定状態にある場合に起こる二相分離の過程である。二成分混合系のGibbsの自由エネルギー G は

$$G = U + PV - TS \cong F = U - TS \quad (2.18)$$

となる。 F をHelmholtzの自由エネルギーと言う。1気圧付近の液態及び固態の金属、合金を対象とする場合には、近似的に第2項 PV を無視できる。 U は内部エネルギーである。エントロピ S は熱力学におけるエントロピ S_T と置換型固溶体合金における配置エントロピ S_0 (固溶エントロピという)の和である。ここで統計力学によって配置エントロピ S_0 は

$$S_0 = k_B \ln w \quad (2.19)$$

となる。 w は配置の仕方の総数である。実際の三次元格子について n 個の原子 A と $(N - n)$ 個の原子 B を作る置換型固溶体合金の結晶格子において、 n 個の原子 A を N 個の全格子点に配置する方法の数は

$$w = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2.20)$$

である。この配置エントロピ S_0 は

$$\begin{aligned} S_0 &= k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} = k_B [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!] \\ &\cong k_B [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)] \\ &= -Nk_B [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。ここで、 $\ln N! \cong N \ln N - N$ 、合金中の原子 A の原子濃度を $\frac{n}{N} = c$ とする。熱エントロピ S_T は

$$S_T = \int_0^T (dQ/T) \quad (2.22)$$

となる。定圧モル熱 C_p とすれば、系の温度が T から $(T + dT)$ に変わるときの熱量の変化は $dQ = C_p dT$ である。上式に代入すると、

$$S_T = \int_0^T (C_p/T) dT \quad (2.23)$$

内部エネルギーは熱エネルギーの変化だけを考えて、Helmholtzの自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F &= U - TS = U - T(S_T + S_0) \\ &= U_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T (C_p/T) dT + Nk_B [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] \end{aligned} \quad (2.24)$$

となる。ここで、第2項と第3項を比熱項という。0Kにおける合金の内部エネルギー U_0 は結晶格子内の最近隣原子間の相互作用エネルギーの和だけである。また、一つの最近隣原子間の相互作用エネルギーは、それらの2原子の種類のみに関係し、近くにある別の原子の配置状態には関係しないと仮定する。この不規則な固溶合金は、原子 A の最近隣原子の配位数 z とすれば、 A - A 対、 B - B 対及び A - B 対の数:

$$N_{AA} = \frac{Nzc^2}{2}; \quad N_{BB} = \frac{Nz(1-c)^2}{2}; \quad N_{AB} = Nz c(1-c) \quad (2.25)$$

である。其々の結合エネルギーを V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} とすれば、内部エネルギー U_0 は

$$\begin{aligned} U_0 &= N_{AA} V_{AA} + N_{BB} V_{BB} + N_{AB} V_{AB} \\ &= \frac{1}{2} Nz [cV_{AA} + (1-c)V_{BB} + 2c(1-c)(V_{AB} - \frac{V_{AA}+V_{BB}}{2})] \end{aligned} \quad (2.26)$$

となる。上式で第1項と第2項は純金属Aと金属Bが単に機械的に混合している場合の U_0 である。第3項は固溶体となったために付加された項である。式(2.26)を(2.24)に代入すれば、Helmholtzの自由エネルギー F 、或いはGibbsの自由エネルギー G が求められる。図2.27に式(2.26)の第3項の符号による各エネルギーの濃度依存性を示す。

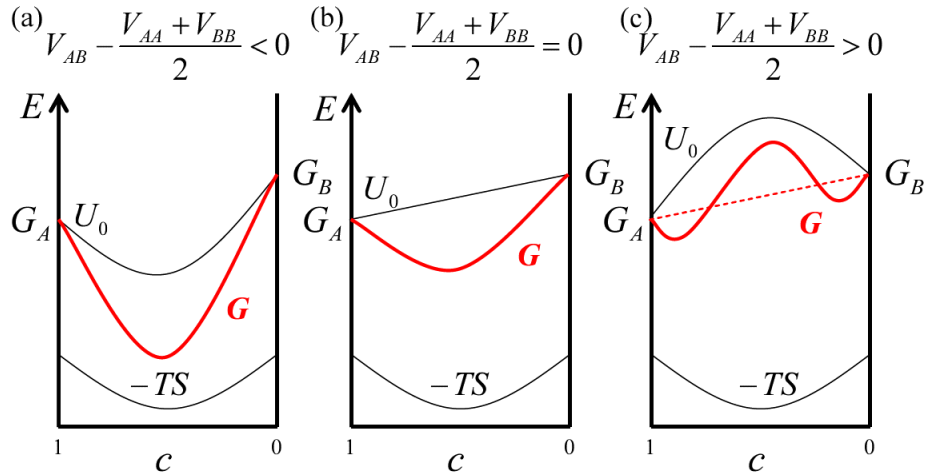


図2.27: 異なるA,B原子間の結合エネルギーでのGibbsエネルギーの相違^[51, 64]

ここで、 $G_A = \frac{1}{2}NzcV_{AA}$; $G_B = \frac{1}{2}NzcV_{BB}$ 。Gibbsの自由エネルギー G の曲線について(a), (b)のように一つの極小だけを示す場合には、 $V_{AB} \leq \frac{V_{AA}+V_{BB}}{2}$ であるため、A-B対を作る混合物の自由エネルギー G は G_A 、 G_B より低いことから平衡状態ではA-B対のほうが安定である。図2.27(c)の場合には、A-B対の内部エネルギーはA-A対とB-B対の内部エネルギーより大きいため、A-B対ができにくいことを意味している。すなわち、A-A対とB-B対を形成して、析出型傾向があるという。

図2.28に $V_{AB} > \frac{V_{AA}+V_{BB}}{2}$ の場合の任意の温度 T におけるGibbs自由エネルギー G とSpinodal曲線、Binodal曲線(溶解度ギャップ)とともに示す。自由エネルギーが凹の場合($c < \phi_{S1}$; $c > \phi_{S2}$)、濃度揺らぎが生じ、低濃度域と高濃度域で系全体の自由エネルギーが増大するため元の濃度に収束する。自由エネルギーが凸の場合($\phi_{S1} < c < \phi_{S2}$)、濃度揺らぎによって G は減少するため、さらに揺らぎが増大し、高濃度域と低濃度域に分離する。この過程には核の生成がないまま二相に分離する。スピノーダル分解は組成を関数とした凸状の二つの変曲点の間(G の2階微分が0: $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$)で生じる。

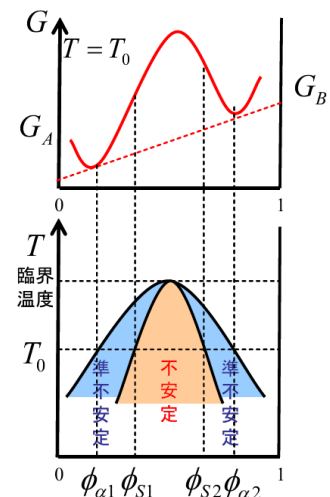


図2.28: 任意の温度の G とSpinodal曲線、Binodal曲線^[51, 64]

スピノーダル分解による遷移金属分布の理論シミュレーション

一般的に、多くの希薄磁性半導体系では、母体半導体に磁性元素を添加する固溶限界があり、熱平衡状態で相分離(スピノーダル分解)を引き起こすことがよく分かる。T. Fukushimaら^[65]は(Zn,Cr)Teの中で磁性元素Crがどのように分布しているかを第一原理計算によりシミュレーションした。図2.29に(Zn,Cr)Teにおける原子対の結合エネルギー $V(V = V_{ZnZn} + V_{CrCr} - 2V_{ZnCr})$ の距離依存性を示す。結合エネルギーが負の値であることから、CrとCrの原子対の相互作用は引力的に働くことが分かる。また、Zn-Cr pairになる場合の結合エネルギーはZn-Zn及びCr-Cr pairの結合エネルギーより大きいため、Cr-Cr pairが形成され易い。即ち、 $\sqrt{2}a/2$ の距離で結合エネルギーが最も低いため、この距離で形成されるCr-Cr pairが最も多いと言える。(Zn,Cr)Teだけではなく、(Al,Mn)N、(Ga,Mn)N及び(Ga,Cr)Nなどでも磁性原子間に引力的に働くことが報告されている^[66]。さらに、T. Fukushimaら^[65]は計算された磁性元素間の相互作用を用いてMonte Carlo法でCrの分布をシミュレーションした。図2.30(a)にbulk結晶の(Zn,Cr)TeにおけるCr分布のシミュレーションの結果を示す。その結果によると、ナノスケールサイズのCr-rich領域(クラスターという)が形成されていることが分かる。図2.30(b)にlayer by layerという結晶成長を模擬する手法での2次元の結果を示す。

以上のことによって、(Zn,Cr)TeにCr-rich領域が形成される起源はスピノーダル分解により母体半導体中でCr-rich領域の相分離が生じるためと考えられる。

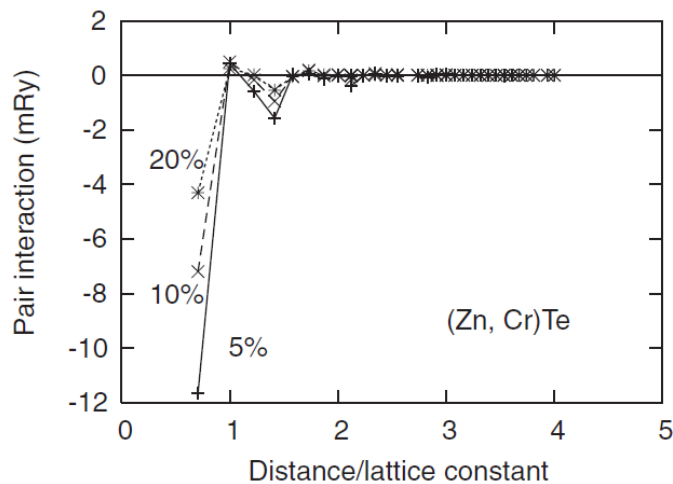


図2.29: pair間の結合エネルギーの距離の依存性^[65]

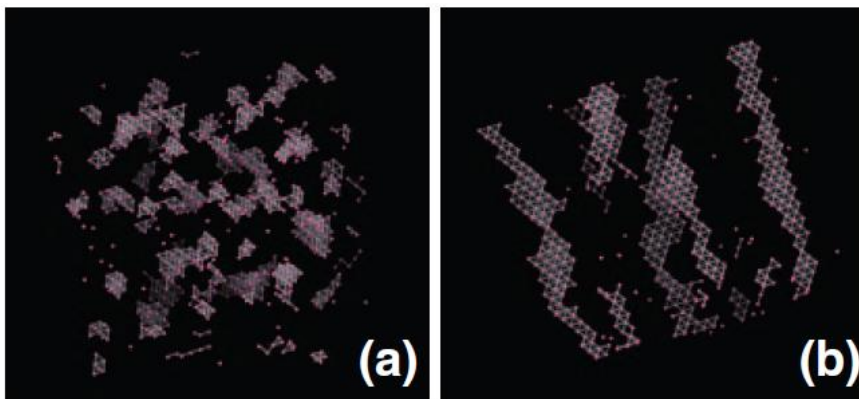


図2.30: Monte Carloシミュレーションによる(a)bulkの(Zn,Cr)TeのCr分布; (b): layer by layer成長条件をシミュレーションした2次元のCr分布^[65]

Cr価数と分布との相関

以上のように、(Zn,Cr)Teでは荷電不純物のドーピングまたは成長条件により異なるCr分布が観測され、Iをドーピングしたり、Zn-rich条件で成長した結晶では、スピノーダル分解による相分離が起きてCr-rich領域が生じるが、この起源について更なる検討をする必要がある。ここで、(Zn,Cr)Te結晶中のCr価数の変化と分布との相関を説明する。

T.Dietl^[67]は、Crの価数が増加すると、Cr-Cr pair間の引力が変化するため、Crの異なる分布が形成されるというモデルを提案した。まず、ドーピング及び成長条件によるCrの価数ほどのように変化するかを紹介する。図2.31に磁気共鳴及び光学測定^[68, 69, 26]によって得られたCrのエネルギー準位の母体半導体であるZnTeのバンドギャップ中の位置を模式的に示す。ZnTeのZn原子を置換したCrは価数が2+のイオンとなり、Crの3d準位はZnTeのバンドギャップ中に位置する。ヨウ素をドーピングすると、浅いドナー準位が形成され、Cr 3d準位はヨウ素によるドナー準位より低いいため、電子がCr 3d準位に供給され、Crの価数は2+から1+に減少する。同様に、窒素をドーピングすると、電子がCr 3d準位から窒素によるアクセプター準位に供給され、Crの価数は2+から3+に増加する。

一方、K. Osuch^[70]は、第一原理計算によりCrイオンの価数が異なるときのCr-Cr pair間の結合エネルギーの変化を計算した。計算結果を図2.32に示す。これによると、Crの価数が2+の時、Crと最近接カチオンサイトのCr間の結合エネルギーが負となっており、引力的な相互作用が働く。Crの価数は2+からずれると、Cr-Cr pair間の結合エネルギーが変化することが分かる。さらに、Crの価数が1+及び0となると、結合エネルギーの符号も変化する。今、実験結果について説明する。II-VI族半導体ZnTeではZn空孔が形成されやすいため、不純物をドーピングしなくても、ZnTeはp型の半導体となる。これに対し、ヨウ素をドーピングした試料Aでは電子がIドナー準位からCr 3d準位に供給され、Crの価数は2+に近づく。Zn-richの試料Bでは過剰なZn原子を添加するため、Zn空孔がなくなり、同様にCrの価数は2+に近づく。そのため、Cr-Cr pair間に引力が働き、Cr分布が不均一になる。Te-richの試料CではTe原子が過剰であるため、多くのZn空孔が生成され、Cr価数は大きくなる。窒素ドーピング試料Dでは電子がCr 3d準位から窒素アクセプター準位に供給され、当然にCrの価数は2+から増大する。そのため、Cr-Cr pair間に斥力が働き、Cr分布が均一になる。以上のことから、Cr価数の変化によってCrの分布も変化することが定性的に解釈できる。

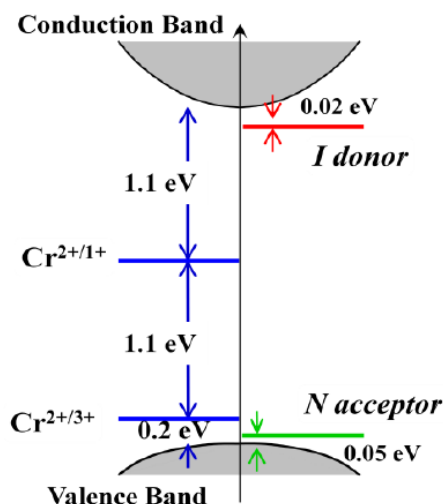


図2.31: Crのエネルギー準位とNアクセプター準位及びIドナー準位の模式図

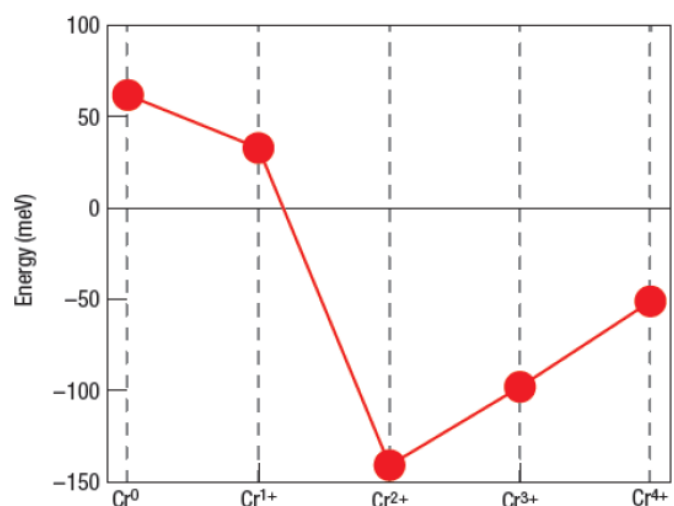


図2.32: 異なるCr価数での最近接カチオンサイトのCr-Cr pair間の結合エネルギー^[70]

(Zn,Cr)Te:Nの磁気特性・電気伝導特性・磁気光学特性

ここでは、本研究室で行われてきた窒素ドーパした(Zn,Cr)Teに関する研究報告^[19]について簡単に述べる。以下で述べる試料は窒素ドーパ量を約 10^{20}cm^{-3} と一定にし、Cr組成を0.4%~9%の範囲で変化させ、NとCrと同時にドーパしたものである。窒素ドーパ量 $[\text{Te}]$ はXRDにより決定されたZnTeと(Zn,Cr)Te:Nの格子定数の差から推定された。図2.33においてホール測定から見積もられたキャリア濃度 p はCr組成の増加に伴って減少し、Cr組成が3%に達すると、 $p\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ まで低下することが分かる。即ち、窒素の活性化率 $p/[\text{N}]$ はCr組成の増加に伴って、急激に低下している。図2.34に同試料の抵抗率の温度依存性を示す。Cr組成1%までは抵抗率は低温まで金属的な伝導を示すが、Cr組成の増加に伴ってホール濃度が低下するため、金属的な伝導から絶縁体的に変化していく様子が見て取れる。

図2.35の(a)、(b)、(c)にそれぞれのCr組成2%、5%、9%の(Zn,Cr)Te及び(Zn,Cr)Te:N試料の M - H 曲線を示している。Crの組成の変化にもかかわらず、(Zn,Cr)Teで見られた明瞭な強磁性ヒステリシスが、(Zn,Cr)Te:N試料では消失しており、飽和磁化も減少し、強磁性的な振る舞いから常磁性的な振る舞いへと変化することが分かる。また、(d)に示しているMCDシグナルの磁場依存性はSQUIDによって測定された同試料の磁化曲線(c)とよく一致しており、強磁性的な特徴が抑制されることが分かる。このホール濃度増加による磁性の抑制効果は、Mn添加した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対照的な結果であり、(Zn,Cr)Teではキャリア誘起とは異なる強磁性発現機構が働いていることが示唆された。

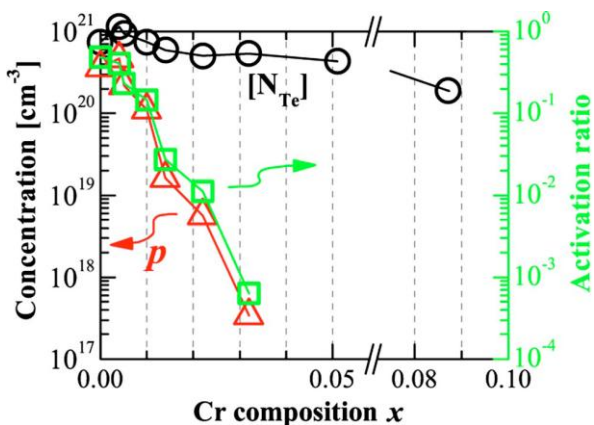


図2.33: 見積もられた窒素ドーパ量 $[\text{Te}]$ 、キャリア濃度 p 及び窒素の活性化率のCr組成の依存性^[19]

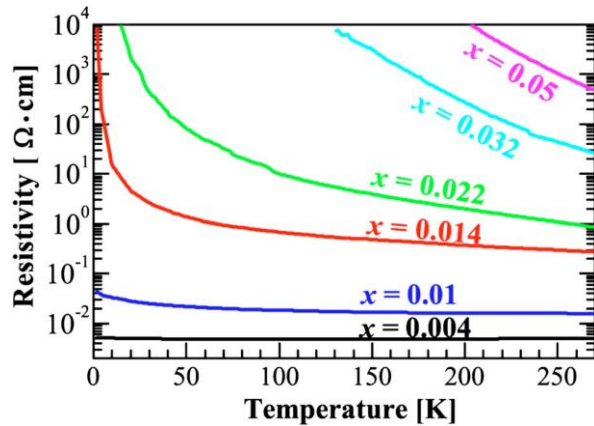


図2.34 (Zn,Cr)Te:N試料の抵抗率の温度依存性^[19]

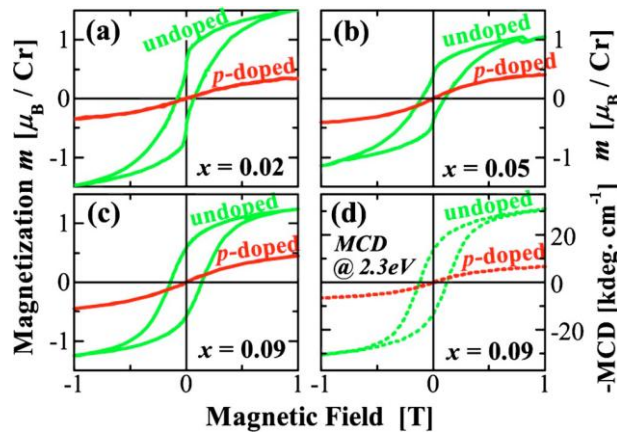


図2.35: (Zn,Cr)Te及び(Zn,Cr)Te:N試料における M - H 曲線(a),(b),(c); Cr組成9%の試料のMCDシグナルの磁場依存性^[19]

第3章 試料の成長と評価方法

3.1 試料の成長

本節では、本研究の試料の作製方法であるMBE法について、その原理と構成(3.1.1節)、試料作製方法(3.1.2節)、窒素ドーピング法(3.1.3節)と反射高エネルギー電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction:RHEED)によるその場観察(3.1.4節)などを説明する。

3.1.1 MBEの原理と構成

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy:MBE)法は、超高真空中(10^{-10} Torr程度)に基板を置き、結晶の個々の構成元素の入ったるつぼ(セルと呼ぶ)に入れて加熱し、蒸発昇華により蒸気を分子線の形でるつぼから放出させ、加熱されている清浄な結晶基板上に供給することにより、エピタキシャル成長を行う方法である。セルを加熱することによって放出される蒸気は、真空度が高いため気相の分子の平均自由行程は1000km以上になり、るつぼから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ため、このエピタキシャル成長の方法を分子線エピタキシー法と呼んでいる。

MBE法の特徴は以下のように挙げる。

- ・他の結晶成長法(LPE,VPE,MOCVD)と比べて真空度が極めて高いため、 10^{-10} Torr程度の超高真空中では、チャンパー中の残留ガスの結晶中への取り込みが極めて低く抑えられ、高品質な結晶が得られる。

- ・超高真空中であるため、成長速度を極めて遅くすることができ、かつ成長モードが2次元であるため、原子(分子)レベルでの膜厚制御が可能であり、極めて急峻なヘテロ界面を作製することができる。

- ・混晶の組成分布、不純物ドーピング分布を任意に高精度で制御することができる。即ち、任意のバンドプロファイルを持つヘテロ構造を作製することが可能である。

- ・結晶成長中に、RHEEDでその場観察することにより、成長表面の状態や、成長機構、成長速度や結晶の組成比など様々な情報が得られる。

これらの特徴を持つMBE法は有機金属気相エピタキシャル法(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy:MOVPE)と並び、材料探索からデバイス作製まで、幅広く応用される結晶成長技術である。

本研究で用いたMBEについて説明する。試料成長を使っているMBE装置は(株)エイコーエンジニアリング製のEV-500である。装置の概観写真、真空排気系統図および模式図をそれぞれ図3.1、図3.2及び図3.3に示す。

この装置は成長室と準備室の二つのチャンパーがある。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。

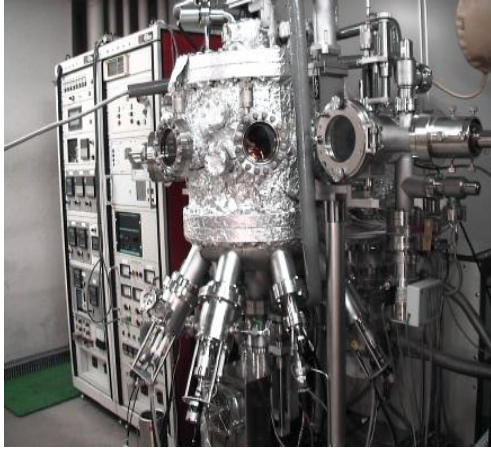


図3.1: MBE装置EV-500の概観写真

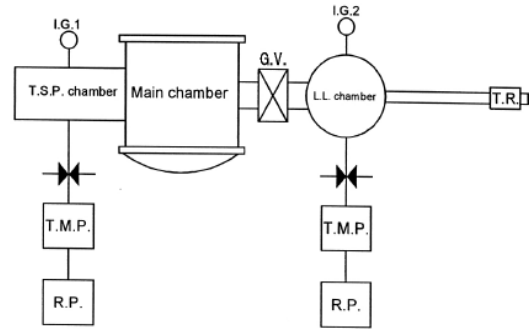


図3.2: MBE装置の真空排気系統図

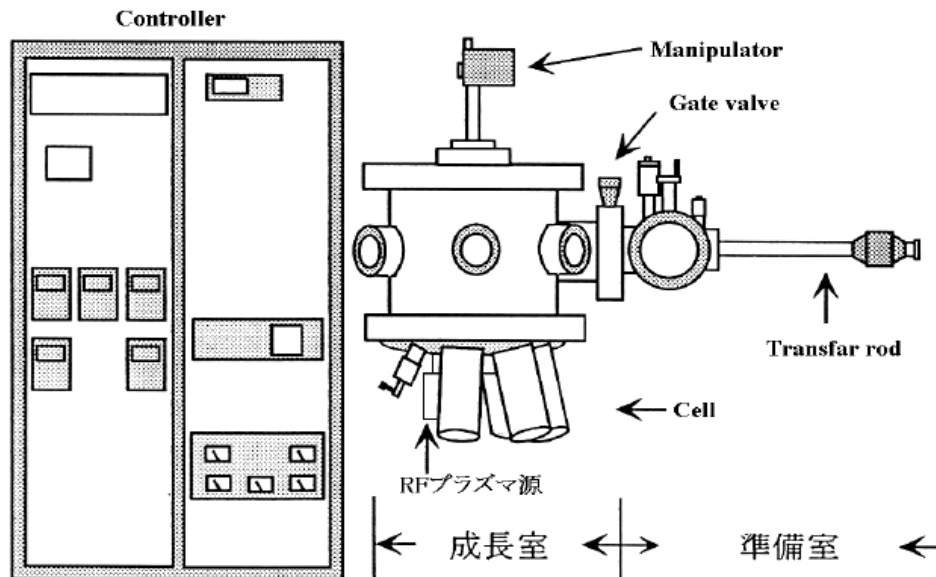


図3.3: MBE装置の模式図

図3.2に示すように、成長室は、ターボ分子ポンプ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。準備室は、ターボ分子ポンプとロータリーポンプにより排気され、 $\sim 10^{-8}$ [Torr]の真空度を保つことができる。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、シユラウドに液体窒素を流しメイン・チャンバー全体を冷却する。

図3.3に示すように、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、成長室のゲートバルブを閉じ、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。

成長室には3つのクリスタルセル(Cd,Te,Zn)と5つのクヌードセンサー(Cr,CdI₂,Al,Mn,Mg)及びRFプラズマ源(窒素、水素)が備えつけられている。本研究では蒸発源として、Zn、Te、Cr固体ソース源を用いた。窒素はRF(Radio Frequency)放電源によってプラズマ励起した窒素ラジカルとして基板に供給した。

セルの温度制御は、るつぼ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。

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。エピタキシャル成長開始または終了は、積層しようとする物質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、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。

3.1.2 試料の作製方法

本研究で作製した試料は半絶縁性GaAs(100)基板の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。

表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	AXT, Inc.
直径	2[inch]
面方位	(100)±0.5°
GaAsの格子定数	5.65Å
ZnTeとの格子不整合率	7.9%

GaAs基板は成長表面の酸化膜の除去と平坦化のためにウェットエッチングを行った。まず、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H₂SO₄-H₂O₂-H₂Oを5:1:1の比率で混合したエッチング液を用い、ホットバスの中で60°Cに保ちながら3分間ウェットエッチングを行った。処理した基板を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。この方法の利点は、爪の部分と成長した試料との段差を測ることで、膜厚が容易に分かることである。準備室の真空度が~10⁻⁸torrになった後、成長室へ搬入する。しかし、基板にはエッチング後に酸化膜が生成するため、この酸化膜の除去を行わなければならない。本研究では、サーマルクリーニング法を用いて酸化膜の除去を行った。この方法は基板温度を580°Cに5分間保つことで、酸化膜を蒸発させる方法である。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雰囲気中のサーマルクリーニングによって行った。これは、当研究室の今までの研究で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^[39]。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。

このような前処理の後に、GaAs(001)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。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。

3.1.3 窒素ドーピングの方法

本研究では窒素ガスをプラズマ化して基板に照射し、窒素ドーピングを行った。本節では窒素プラズマ化の装置について述べる。

一般的に、窒素は分子状態で基板表面への付着係数が小さいため、ドーピングが困難である。プラズマ放電させ励起状態で供給すると、付着係数が増加し、アクセプター活性率が大幅に改善することが可能である。

MBE法で窒素を供給する手法は、窒素をラジオ周波数(Radio Frequency:RF)や電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance:ESR)プラズマ放電源などのプラズマ源によって励起状態にして供給する手法がある。ESR法としては電子サイクロトロン共鳴により低圧の 10^{-3} Paでもプラズマが発生し、高プラズマ密度が得られるが、イオン化された分子状窒素が多く、結晶にダメージを与えやすいという欠点がある。これに対し、RF法では、13.56MHzの高周波数を用い、ESR法により低いイオン密度が得られ、結晶に対するダメージが少ないという利点がある。

本研究では、EIKO社のER-1000型RFプラズマ源を用いた。図3.4のようにRFプラズマ源の概略を示す。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。なお、プラズマ源の中にミラーが設置される。このミラーによって励起窒素による放電中の光強度スペクトルが光ファイバーに送られ、窒素の放電状態をモニターするようになっている。RF-1000型プラズマ源にはもう一つの利点がある。この装置は無電極の放電管を有し、コイルにより励起された高周波電界を放電管に印加するという構造になっており、無電極放電のため放電管の構造が単純となるだけでなく、電極材料のスパッタリングによる不純物が混入せずに、汚れない純粋な窒素プラズマが供給できる。

窒素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。実際の窒素ガスの流量は、流出先のメインチャンバー内が超高真空であるため本質的には正確ではない。

本研究室で使っている窒素プラズマ源の模式図を図3.5に示す。このプラズマ源は真空チャンバー内で上下に動かせる移動機構を有している。プラズマ源の出口と基板との距離を変化させると基板に照射される活性窒素の量を変化させることができ、基板に近い位置では窒素ドーピング量が多く、遠い位置では窒素ドーピング量が少なくなると考えられる。さらに窒素のドーピング量を変化させるため、プラズマ源の出口のすぐ上に穴のあいたステンレス製のシャッターを置き、プラズマ化した窒素ガスの流量を変化させることを試みた。シャッターの位置により3つの選択をすることができ、それぞれ全開、穴の口径大(直径1mm)、口径小(直径0.3mm)となっている。

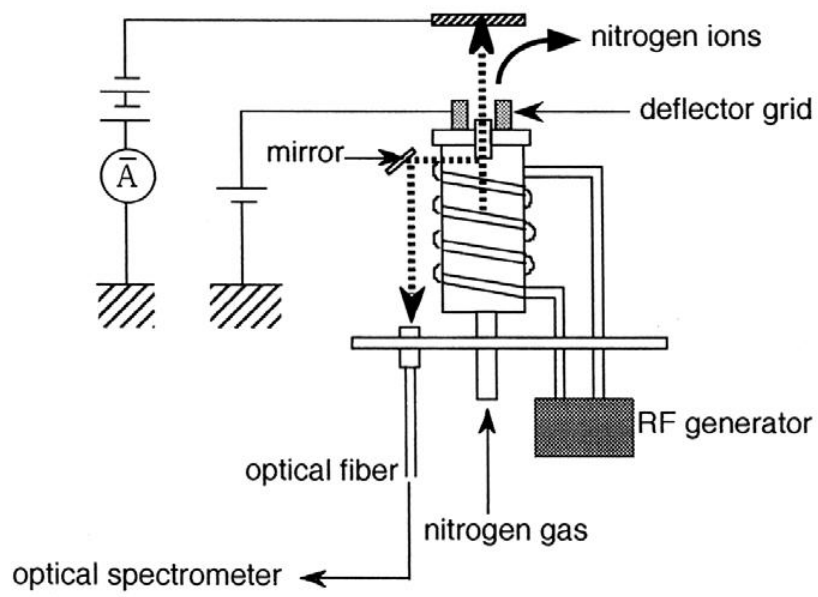


図3.4: RFプラズマ源の概略図

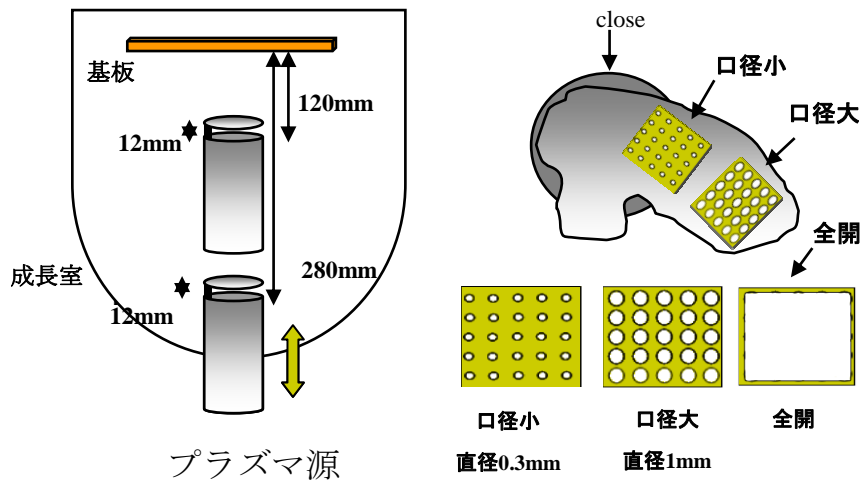


図3.5: ガス噴出口の模式図

3.1.4 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。図3.6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

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{V(1+10^{-6}V)}} \text{ [\AA]} \quad (3.1)$$

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0.1 Å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。

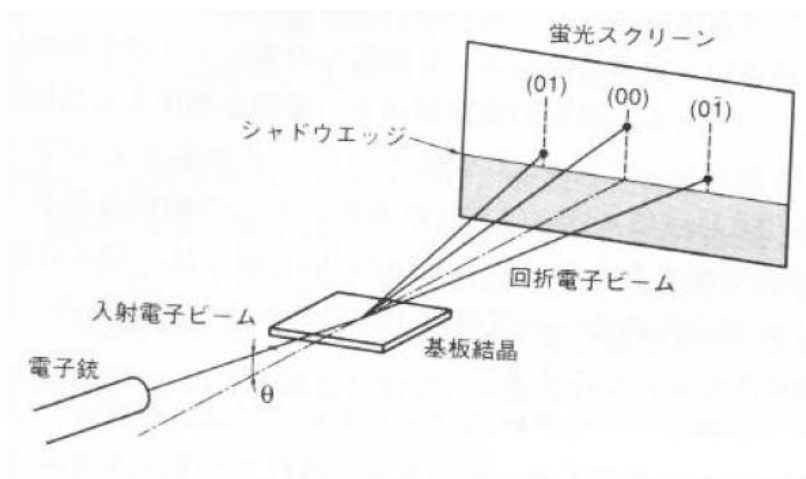


図3.6: RHEED測定の実験原理

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 \mathbf{r}^* を用いてLaueの式

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{r}^* \quad (3.2)$$

で表される。ここでは、 \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ため、この条件では図3.7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、図3.8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(ロッド状)になる。MBEに用いられるRHEEDの条件下では、Ewald球の半径が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 $|\mathbf{k}_0| = 63 \text{ \AA}^{-1}$ 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、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。

図3.8に示したように、蛍光スクリーン上の回折点は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原子層の高さを持つ島(アイランド)及びその他の結晶欠陥が分布している。そのため、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が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一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。成長層は単結晶にはならず、微小な単結晶の集まりである多結晶体を形成すると、スポットが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線は一様な強度の帯状(halo)となる。一般的には、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。

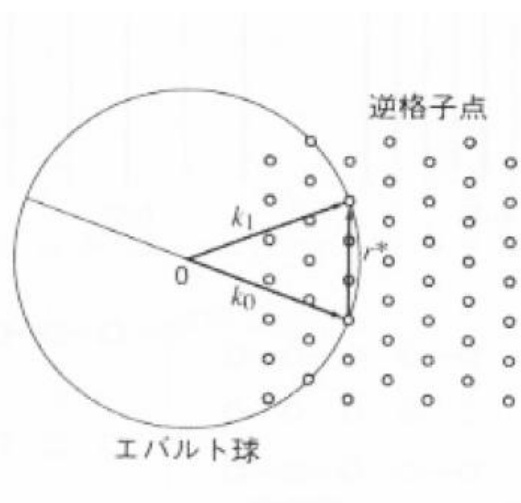


図3.7: 3次元格子のRHEEDの回折条件

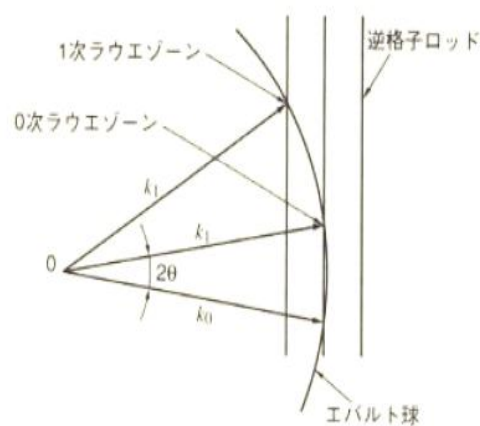


図3.8: 2次元格子のRHEEDの回折条件

3.2 試料の評価方法

本節では、成長した試料は以下のような方法で評価した。

3.2.1 X線回折

本研究では、試料の格子定数と異相物の析出の有無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を用いる。図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。そのそれぞれの波長は $K\alpha_1 : \lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ 、 $K\alpha_2 : \lambda = 1.544390 \text{ \AA}$ である。

本研究室で作製したZnTe薄膜のX線回折パターンを図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。また、 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

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (3.3)$$

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

$$a = \frac{1.540562}{2\sin\theta} \quad (3.4)$$

と表せる。この式を用いて試料の格子定数を求めた。

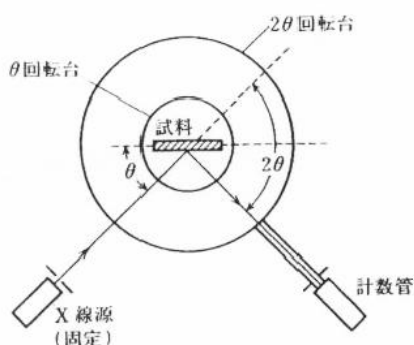


図3.9:ディフラクトメータ法の基本構成

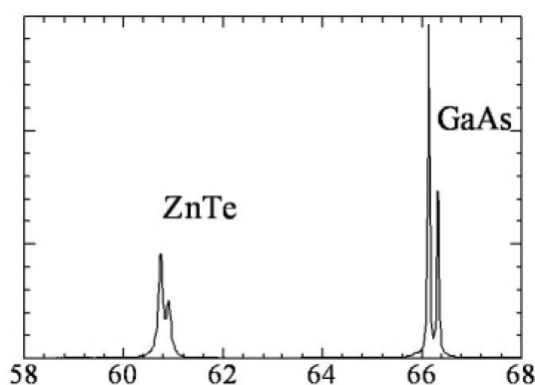


図3.10:本研究で作製したノンドーピングZnTeのX線回折パターン^[51]

3.2.2 組成評価

本研究において作製した試料のCr組成と窒素ドーパ量は電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer:EPMA)及び二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry:SIMS)によって分析した。EPMAは定量精度に優れる利点がある。ところが、ホウ素や炭素、窒素等の軽元素はX線強度が弱く検出感が低いという短所がある。また、Cr組成がおよそ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。

SIMS法では試料に含まれる原子を高感度で検出でき、ppm~ppb程度の微量元素を分析することができるという特長を持っている。なお、SIMSは試料の深さ方向の組成分布を得られるため、作製した超格子試料、Cr低組成の試料及び窒素ドーパ量の組成分析を行った。

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)

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、オージェ電子などが放出される(図3.11)。特性X線の発生原理を図3.12にEPMA装置の構成を図3.14に示す。

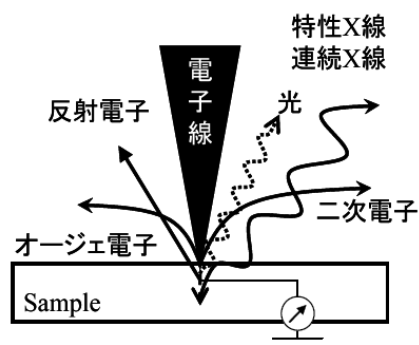


図3.11: 試料と電子線の相互作用現象

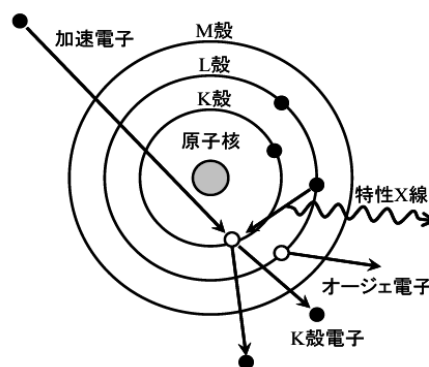


図3.12: 特性X線とオージェ電子の発生原理図

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。この場合、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)^[48]は、図3.13にあるように物質の密度及び加速電圧に依存する。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の密度が ZnTe の密度($\rho = 5.636\text{g/cm}^3$)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(図3.15)。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をドーパした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を分解する。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。ちなみに、理論的に、水素(H)とヘリウム(He)は特性X線を持たないため、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、Te及びCrのエネルギーの重畳を防ぐため、ZnとTeではL線を、CrではK線を用いて測定を行った。照射電流については、その値が大きいほど発生する特性X線の強度は基本的に増すことから、定量分析の精度も良くなるが、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。

本研究では1つの試料につき3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、

$$x = \frac{[Cr]}{[Zn]+[Cr]} \frac{50}{[Te]} \times 100 \quad (3.5)$$

から求めた。

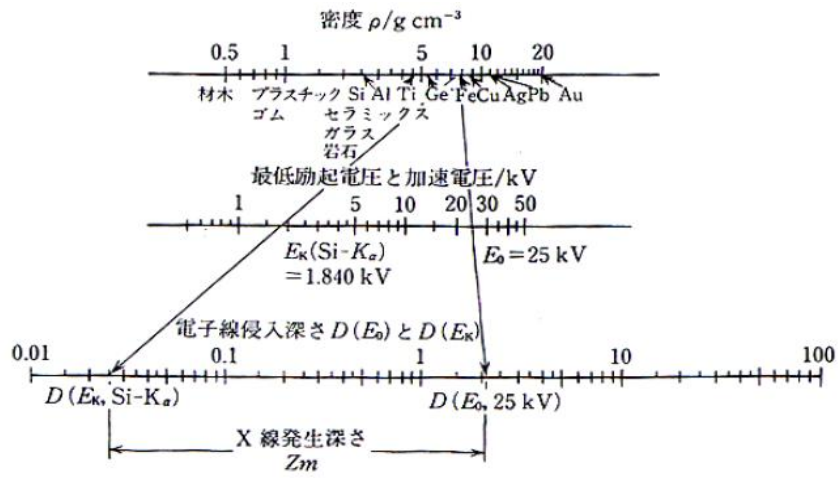


図3.13: 電子線進入領域とX線発生領域の概算モノグラム^[48]

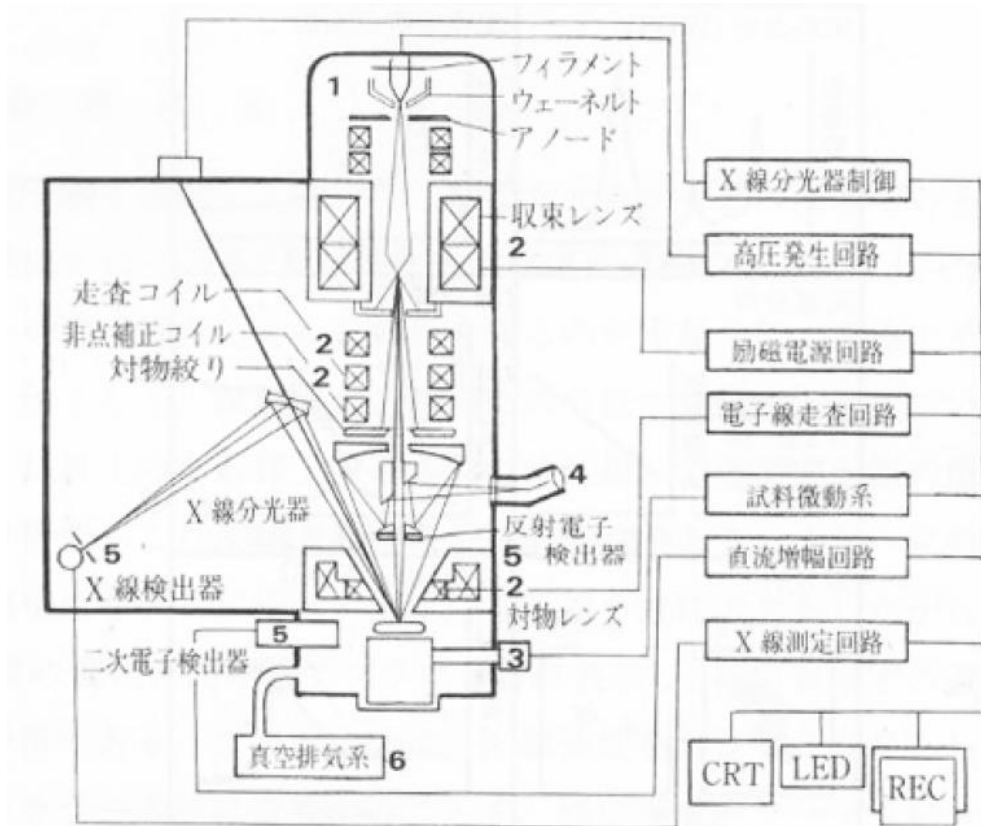


図3.14: EPMAの構成^[48]

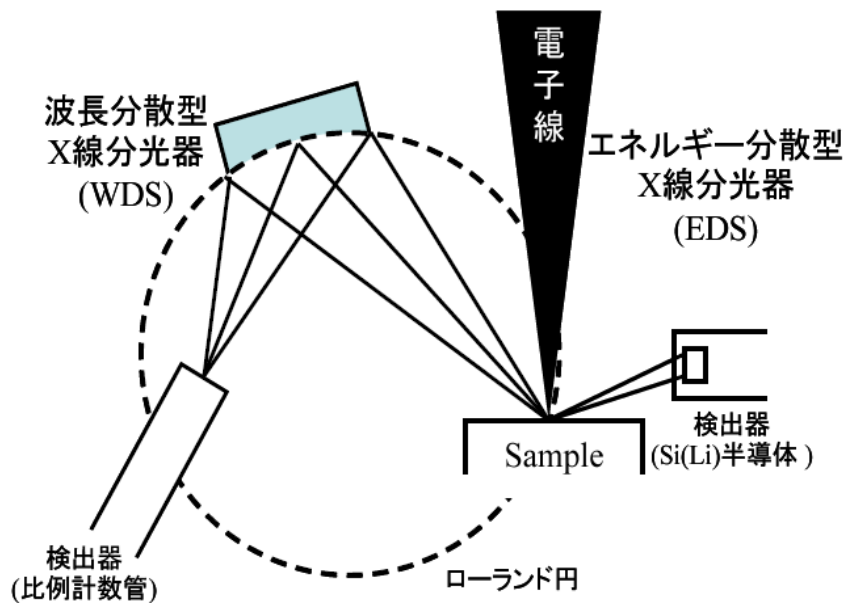


図3.15: X線分光法の概念 WDS法とEDS法

二次イオン質量分析(SIMS)

SIMS測定の原理の模式図を図3.16に示す。一次イオンは試料表面から内部に侵入し、サンプルの原子と衝突しながら、エネルギーを失い、ある一定の深さで止まる。一次イオンが照射された時に生成される衝突カスケードはサンプル表面に到達し、その衝突カスケードによるエネルギーが束縛エネルギーより大きいと、原子が真空中に放出される(スパッタリングと呼ぶ)。この現象によって、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計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。

SIMS分析の長所と短所:

長所を以下のように挙げる。

- ◆ 固体試料の元素情報を極めて高い感度で得られる。
- ◆ 安定同位体の元素は、原理的にすべて測定できる。
- ◆ 固体試料の元素の深さ方向、横方向、更に3次元分布が深さプロファイル・二次イオン像の形で得られる。
- ◆ 局所領域から元素の情報が得られる。
- ◆ 同位体の比が測定できる。
- ◆ 基本的に前処理を必要としない。

短所:

- ◆ 破壊分析である。

◆ 定量分析の場合、標準試料が必要とすることなど。

SIMS測定において二次イオン強度 I_M は、対象元素の濃度、二次イオン化率や一次イオン強度だけではなく質量分析計の透過率、測定条件などに依存する。一般的に、試料のマトリックス元素(M)由来の二次イオン(I_M)を、測定したい元素(S)の二次イオン(I_S)と同時に測定するが、 I_M を I_S で割ることにより、装置条件などの因子を相殺できる。従って、測定したい元素(S)の濃度 p_S は下の式で算出する。

$$\frac{I_S}{I_M} = \frac{p_S}{K_{S,M}} \quad (3.6)$$

ここで、 $K_{S,M}$ は元素(S)のマトリックス元素(M)に対する相対感度係数(Relative Sensitive Factor:RSF)である。

一般的に、SIMSの定量分析は次のように行う。

- (1) 同じマトリックス元素で構成され、測定対象の元素の濃度が既知である試料を標準試料として、この標準試料から得られた I_M と I_S を(3.6)式に代入し、RSFの値を求める。
- (2) 次に、測定しようとする試料のマトリックス元素の二次イオン強度 I_{M^*} と目標元素の二次イオン強度 I_{S^*} を測定し、ステップ(1)から得られた標準試料のRSF値を下の式(3.7)に代入し計算すると、目標元素の濃度 p_{S^*} が定量的に得られる。

$$\frac{I_{S^*}}{I_{M^*}} = \frac{p_{S^*}}{K_{S,M}} \quad (3.7)$$

他方、半導体デバイスの薄膜化及び多層膜の発展に伴い、サンプル界面付近における深さ方向の分解能の向上が重大な課題となる。その深さ方向の分解能は、一次イオン照射の定常的な深さ、及びミキシングなどによって定まる^[85]。これらのパラメータの影響を抑制することは重要となる。ミキシングは、衝突カスケード生成の際にサンプル中の原子位置が互いに交換される現象である。図3.16に黒線で囲んでいる領域でミキシングという現象を示す。ミキシングにより、深さ方向のそれぞれの原子の分布が原子の本来の分布よりブロードになってしまうため、高精度な解析は困難となる。一般的に、一次イオンビームを小さくすると、一次イオン照射の定常的な深さが小さくなり、ミキシング効果による影響も小さくなる。

本研究における薄膜の窒素ドーパ量の測定は(独)産業技術総合研究所のナノ電子デバイス研究センター(NPPP)に委託して行った。入射一次イオンCs⁺を使い、(Zn,Cr)Te:N薄膜試料の測定においては入射エネルギーを3KeVとしたのに対し、超格子試料の測定においては、ミキシング効果を抑制するため、入射エネルギーを1KeVとした。

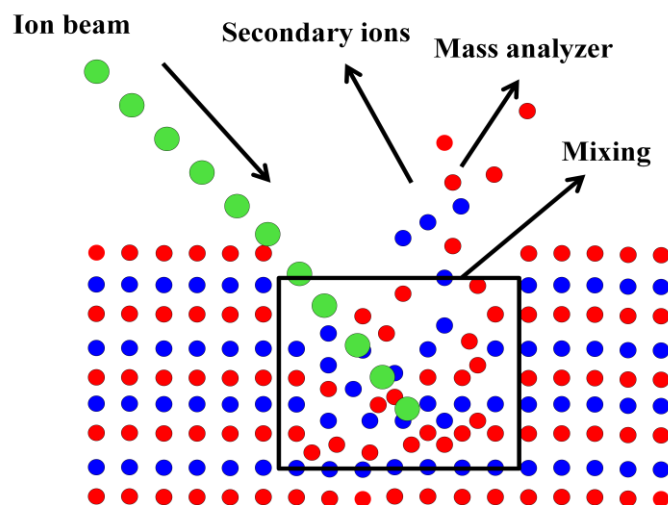


図3.16: SIMS測定の原理の模式図

3.2.3 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できる。まず、ホール効果の原理について解説する。図3.17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。次に、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 $qv_xB(=qv_xB_z)$ 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 が働く。定常状態では、y方向には正孔の流れはないため、y方向のローレンツ力と電場による力は均衡している。従って、

$$qE_y = qv_xB_z \quad (3.8)$$

となる。 E_y と v_xB_z が等しくなると、正孔に働く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(3.8)はホール電場、また、端子間電圧 $V_H = E_yW$ 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、磁場を試料面に垂直に印加した場合の磁気抵抗率(磁場を印加した際の抵抗変化)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に、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つ必要がある。

図3.18に六端子法の概略図を示す。図3.18のように端子AB間に電流 I を流し、試料面に垂直に磁場 B を印加した場合、それらに垂直な方向つまりCD間に発生する電圧 V_{xy} を電流 I で割ると、ホール抵抗率 ρ_H が得られる。同様に、電流と平行な方向のCE間に発生する電圧 V_{xx} を電流 I で割ると、磁気抵抗率 ρ_{MR} が得られる。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。

$$V(+B) = V_H(+B) + V_{MR}(+B) \quad (3.9)$$

$$V(-B) = -V_H(-B) + V_{MR}(-B) \quad (3.10)$$

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、

$$\rho_H(+B) = \frac{V_{xy}(+B) - V_{xy}(-B)}{2I} d \quad (3.11)$$

$$\rho_H(-B) = \frac{V_{xy}(-B) - V_{xy}(+B)}{2I} d \quad (3.12)$$

$$\rho_{MR}(+B) = \frac{V_{xx}(+B) + V_{xx}(-B)}{2I} \frac{Wd}{L} \quad (3.13)$$

$$\rho_{MR}(-B) = \frac{V_{xx}(-B) + V_{xx}(+B)}{2I} \frac{Wd}{L} \quad (3.14)$$

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、

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

と表されるため、素電荷を e とするとキャリア(ホール)濃度 p は、

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

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。

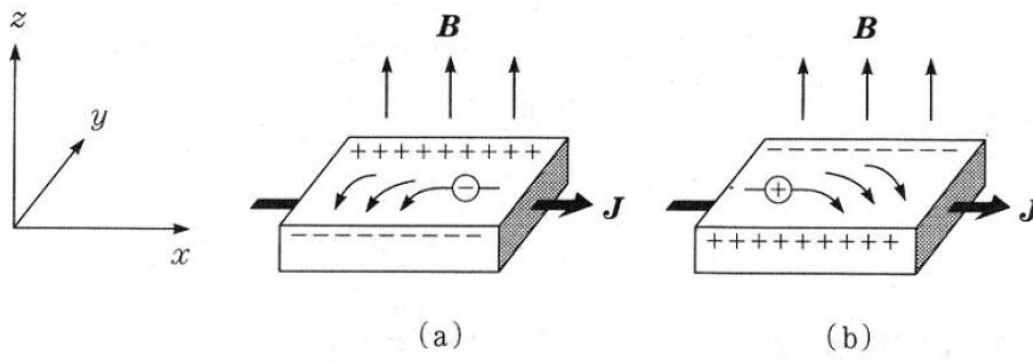


図3.17: Hall効果の概念図

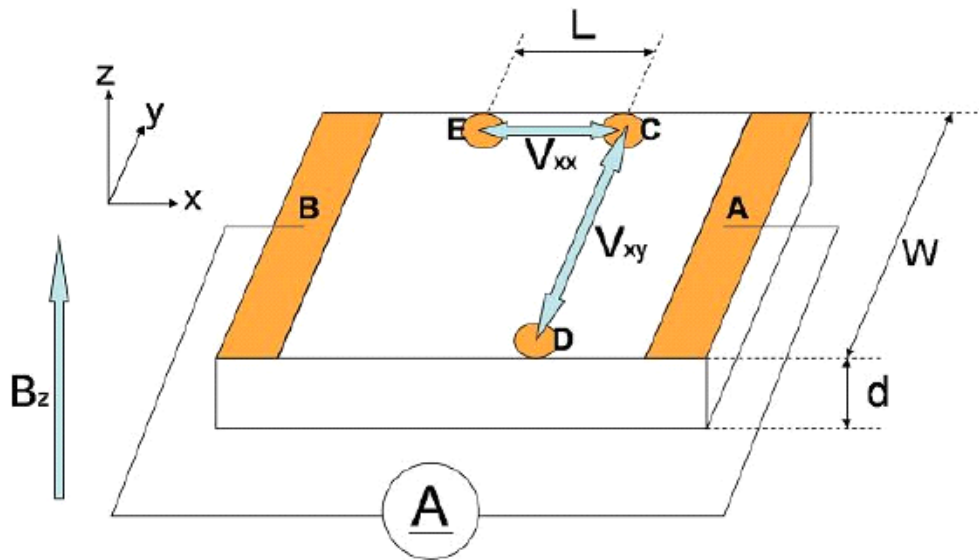


図3.18: 本研究で作製された六端子法の模式図

3.3 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。

3.3.1 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は図3.19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、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 $10^{-19} \sim 10^{-21} \text{Wb/Hz}$ であり、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(図3.20)。

本研究で作製された試料は多層構造であるため、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 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基板などの寄与を除去する方法により $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 単層の磁化を得ている。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。

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 $\pm 1\text{T}$ 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 $+500\text{Oe}$ 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。一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化の変化を測定する磁場印加冷却(Field Cooling : FC) 過程である。

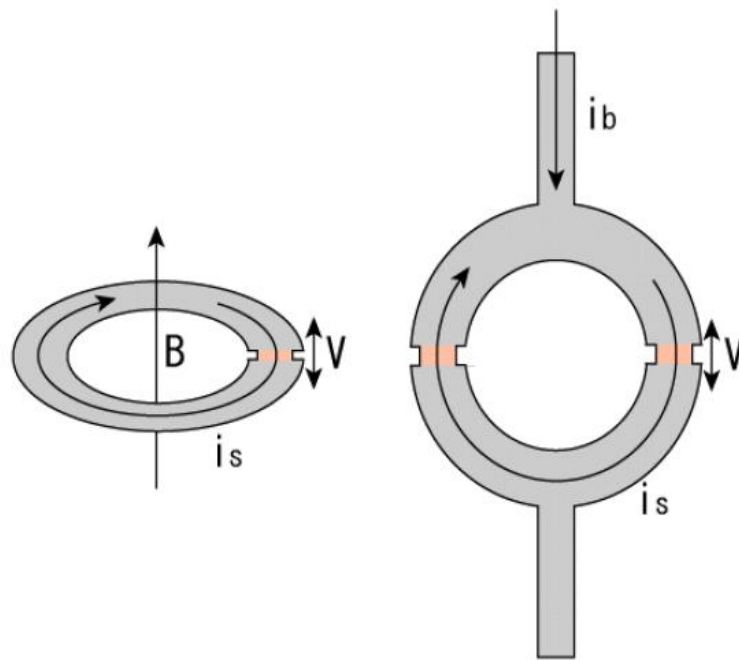


図3.19: SQUID装置の原理図

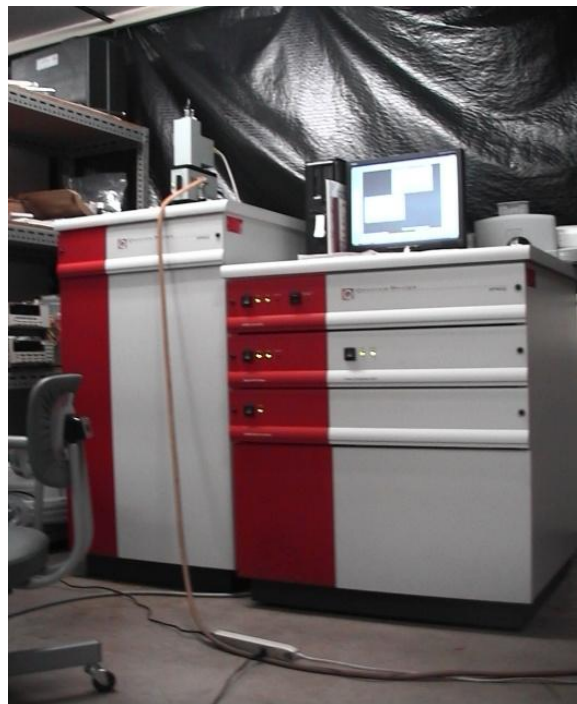


図3.20: 本研究で使用したQuantum Design社製のMPMS

3.3.2 強磁性転移温度

本研究では超伝導磁束量子干渉計SQUIDを用い、作製した各試料の磁化の磁場依存性、温度依存性をそれぞれ測定することで、作製条件の違いによって磁性がどのように変化するかを調べた。以下のように3つの強磁性転移温度をその強磁性特性を指標する温度として求めた。これらを求める方法を理解するため、Te-richで作製した(Zn,Cr)Te薄膜試料(Cr組成:約5%)の例^[51]として紹介する。

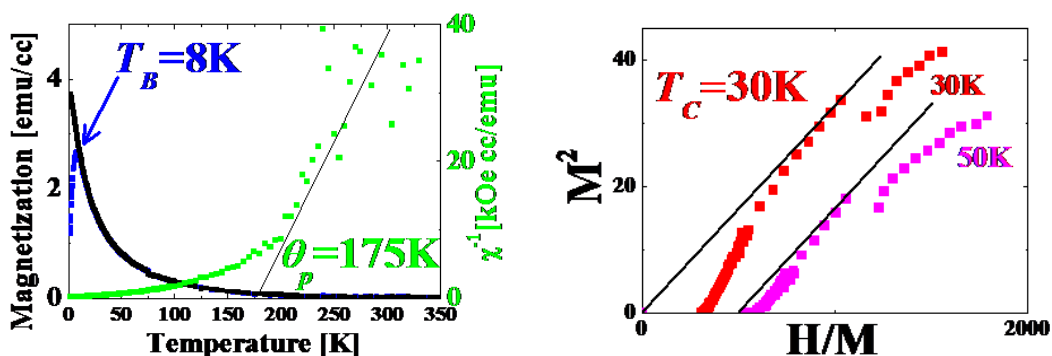


図3.21(a): M - T 測定及びCurie-Weiss Plot; (b): Arrott Plot解析

ここで、強磁性特性を表す指標として3つの特徴的な温度ブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性Curie温度 θ_p の物理背景及びこの3つの特徴的な温度の求める方法について説明する。

超常磁性(Superparamagnetism)とブロッキング温度 T_B

十分高温でCrイオンの磁気モーメントが乱雑に配向している状態を十分低温に冷却すると、 T_B の温度以下では各強磁性クラスター(ある程度の体積でのCrスピンの集合体)の磁気モーメントは凍結される。十分低温では熱エネルギーより磁気異方性エネルギー Kv (K :磁気異方性定数; v :クラスターの体積)が大きいため、この状態で磁場を印加してもクラスター内の磁気モーメントは変化できない。温度を上げていくと、凍結された磁気モーメントは熱エネルギーを得て徐々に磁場の方向へと配向する。温度が T_B に達すると、磁気モーメントの凍結は完全に溶ける。この温度 T_B はブロッキング温度という。図3.21(a)のように、ZFC過程において T_B 以下の温度で強磁性クラスターの磁気モーメントがランダムに配向するため、磁化はFC過程の値より小さくなる。 T_B 以上の温度で強磁性クラスターの熱エネルギーが磁気異方性エネルギーより大きくなるため、外部磁場に応じて変化し、FC過程と同様な振る舞いが観測できる。 T_B は強磁性クラスターによる異方性エネルギーの影響がなくなる温度と言える。本研究では、ZFC過程で測定した M - T 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。図3.21(a)に示す例においては、ZFC過程(青いマーク)の曲線におけるピークの温度として T_B が8Kと求められる。

超常磁性は強磁性を持つナノスケールサイズの微粒子が存在する系に現れる。この単磁区構造が有する強磁性ナノ粒子中のスピン間には強磁性的相互作用が働くため、スピンの向きは同じ方向に向いているのに対し、各強磁性ナノ粒子の磁化の向きは熱的な擾乱によって任意な方向に向いている。

超常磁性の物理背景をよく理解するため、図3.22のようににブロッキング現象を模式的にとりて詳しく解釈する。

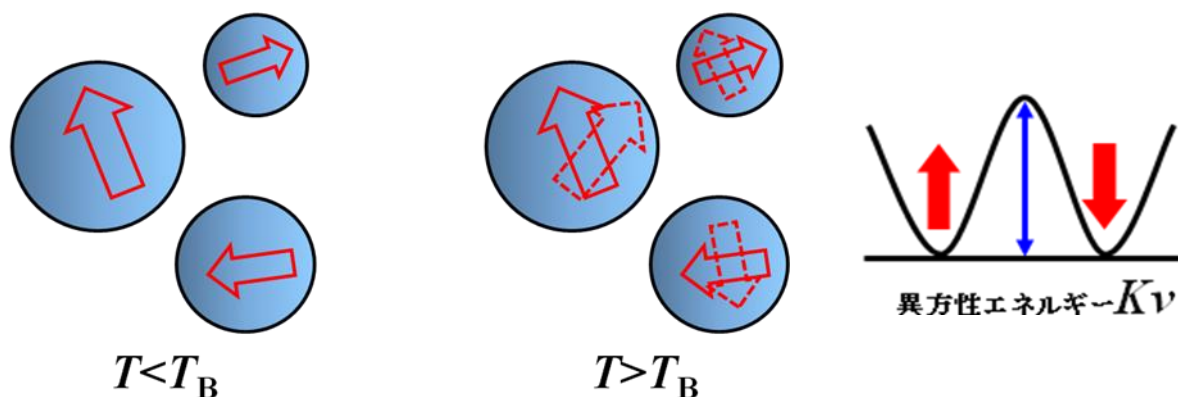


図3.22: ブロッキング現象の模式図

左図のように T_B 以下の温度になると、強磁性微粒子の磁気モーメントの揺らぎがブロック (blockingの意味)される。外部磁場がない場合で、微粒子の磁気モーメントは磁化容易軸の方向に向く。微粒子の磁気モーメントと逆向きの外部磁場を掛けた場合で、その向き方向を逆転させるためには、磁気異方性エネルギー Kv のポテンシャル障壁を超える必要があり、一部の体積が小さい微粒子の磁気モーメントは熱的な擾乱によって、磁気異方性エネルギーのポテンシャル障壁を超え、逆向きになる。保磁力 H_C は

$$H_C = \frac{2Kv}{I_S} \quad (3.25)$$

のように与えられる。 I_S は微粒子の磁化の強さである。

次に、一軸異方性を持つ強磁性微粒子のことを考える。熱擾乱によって、緩和機構は古典論的熱活性化過程となる。その緩和時間 τ は

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{Kv}{k_B T}\right) \quad (3.26)$$

のように与えられる^[71, 72]。 f_0 は約 $10^9 \sim 10^{11} s^{-1}$ の大きさを持ち、擾乱による磁気モーメントの逆転に関係した頻度因子である^[72]。単一微粒子の磁化は緩和時間 τ が測定時間 τ_m よりも短い場合、超常磁性が観測される。即ち、測定時間 τ_m と緩和時間 τ が等しい場合の温度を T_B ^[73, 74]とする。そのため、ブロッキング温度 T_B は

$$T_B = \frac{Kv}{k_B \ln(\tau_m f_0)} \quad (3.27)$$

で与えられる。測定時間100sを式(3.27)に代入すると、強磁性微粒子の体積は

$$Kv = 25k_B T_B \quad (3.28)$$

と書ける。この強磁性微粒子は直径 d を持つ球体であると仮定すれば、式(3.25)と式(3.25)を用いると、微粒子の直径 d は

$$d^3 = \frac{6v}{\pi} = \frac{150k_B T_B}{\pi K} = \frac{300k_B T_B}{\pi H_C M_S} \quad (3.29)$$

のように与えられる。ここで、 $M_S = I_S/v$ は強磁性微粒子全体の単位体積当たりの磁気モーメントであり、微粒子内部が $Zn_{1-x}Cr_xTe$ においてCr組成 $x=1$ の極限物質(即ち、Zinc blende構造のCrTe)になっていると仮定すれば、その飽和磁化に等しいと見積もられる。実験的にブロッキング温度 T_B 及び低温での H_C (異方性磁場 H_A と相当する)が分かれば、式(3.29)より超常磁性を示す微粒子の粒径を見積もることができる^[89]。実際の結晶の中の個々の微粒子の体積は異なるため、 $M-T$ のZFC測定 of 磁化曲線によって観測された T_B から見積もられた微粒子の体積の値は平均値であると考えてよい。

次に、もう一つの微粒子の体積を見積もる方法を紹介する。ブロッキング温度 T_B 以上の温度で、この超常磁性体の磁化曲線は一般的な常磁性体と同様にLangevin関数で表される。平衡状態の磁化 M は

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (3.30)$$

と与えられる。ここで、 N は微粒子の数密度、 μ は微粒子あたりの磁気モーメント、 L はLangevin関数である。式(3.30)で磁化曲線をフィッティングすることによって、微粒子の磁気モーメント μ を推定することができる。この微粒子の磁気モーメント μ から関係式 $\mu = I_0 \cdot v$ を用いて微粒子の体積を見積もられる。ここで、 I_0 は式(3.29)の M_S と同じ量である。この方法は強磁性ナノ粒子の磁気特性の解明を目的とする研究のみならず、鉄やニッケルなどのナノ粒子を扱う粒子の平均的なサイズやサイズのはらつきを推定するために用いられるようになってきた^[76, 77]。しかし、微粒子間の磁氣的相互作用の影響でLangevin関数の重ね合わせとして解析できない磁化曲線が得られる場合もある^[75]。

強磁性転移温度 T_C

前述したように超常磁性体には異なる体積を持つ微粒子が存在する。その体積が最も小さい微粒子は自身の T_B を超えると、常磁性粒子として振舞うのに対し、体積が大きい微粒子はその粒子の T_B にはまだ達しないため、強磁性的な振る舞いを示し、結晶全体としてヒステリシスがまた観測できる。温度が最も大きい体積の T_B を超えると、結晶全体では強磁性的な振る舞いを示さなくなるため、ヒステリシスが消失すると考えられる。ここで、強磁性転移温度 T_C は T_B の上限温度として意味すると考えられる。

強磁性から常磁性に変わる温度を強磁性転移温度 T_C という。一般的に、 T_C は磁化の温度依存性を測ることにより得られるが、本研究における薄膜の強磁性のシグナルは弱いため、磁化の温度依存性により T_C を正しく決めることは困難である。その代わりに、Arrott Plot法によってCurie温度 T_C を M - H 曲線の高磁場領域から解析する^[52]。この方法は主に高磁場領域のデータを利用するため、磁壁の形成及び磁気異方性の影響などを無視することができる。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により次式のように与えられる。磁化 M は、

$$M = M_0 \tanh \frac{\mu_B(H + NM)}{k_B T} \quad (3.31)$$

と書くことができる。ここで M_0 は絶対零度での磁化であり、 N は分子場係数である。(3.31)の式を書き換えると

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} + N \frac{\mu_B M}{k_B T} = \tanh^{-1}\left(\frac{M}{M_0}\right) \quad (3.32)$$

となる。 $M \ll M_0$ として右辺の項を展開すると、式(3.32)は

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} + N \frac{\mu_B M}{k_B T} = \left(\frac{M}{M_0}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{M}{M_0}\right)^5 + \dots \quad (3.33)$$

となる。右辺の項の3次以降の項を無視すると、磁場 H が0の極限での帯磁率の逆数 $1/\chi$ は

$$\frac{1}{\chi} = \frac{k_B T}{\mu_B M_0} - N \quad (3.34)$$

となる。従って T_C の温度では $1/\chi \rightarrow 0$ から、式(3.34)は

$$\frac{k_B T_C}{\mu_B M_0} - N = 0 \quad (3.35)$$

となる。(3.35)の式から分子場係数 N は

$$N = \frac{k_B T_C}{\mu_B M_0} \quad (3.36)$$

であることが分かる。 $T = T_C$ の温度で式(3.32)は

$$\frac{\mu_B H}{k_B T_C} = \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0}\right)^5 + \dots \quad (3.37)$$

となる。 T_C 近傍で磁化の磁場依存性は以下の式に与えられる。

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} = \varepsilon \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0}\right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0}\right)^5 + \dots \quad (3.38)$$

ここで、

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{T_C}{T}\right) \quad (3.39)$$

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。このようなプロットをArrott Plotという。図3.21(b)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。縦軸の切片の符号が正の場合は強磁性、負の場合は常磁性となる。 $\varepsilon = 0$ の場合は原点を通過し、すなわち、その温度が強磁性転移温度 T_C とある。しかし、原点を通過する直線を得ることが難しいため、本研究における T_C の見積もりは T_C 前後の温度でArrott Plotを行い、補間法を用いて計算した。図3.21(b)に示しているTe-richで作製した(Zn,Cr)Te薄膜試料(Cr組成:約5%)では、Arrott Plot解析から求めたCurie温度 T_C が30Kであることが分かる。図3.23に $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ におけるArrott Plot解析による T_C の見積もりの例を示す^[53]。

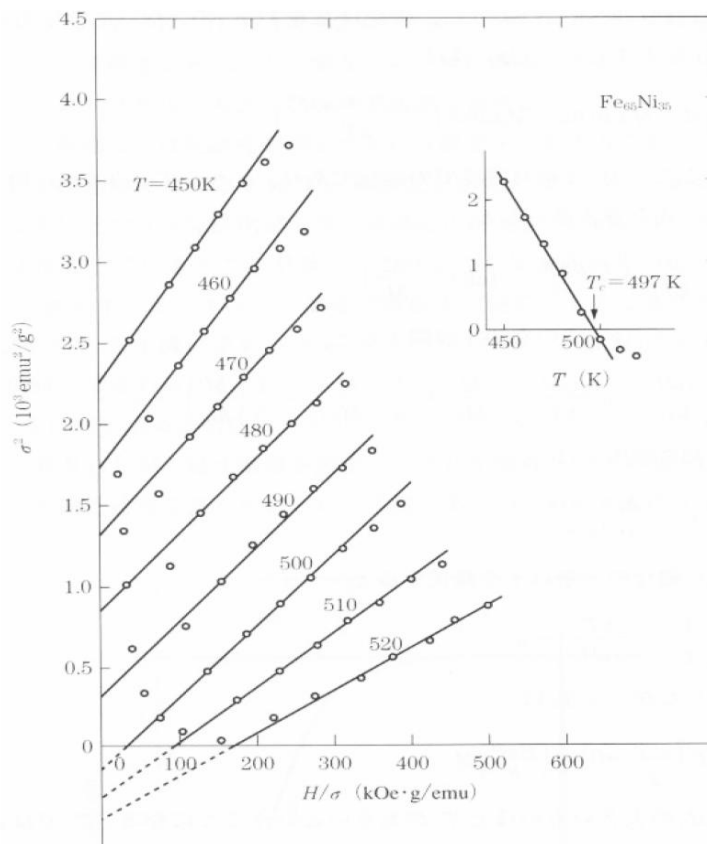


図3.23:アロットプロットの一例^[53]。 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 合金の場合、 T_C は497Kと見積もられる。

常磁性Curie温度 θ_p

ここで考えている超常磁性を示す系においては温度が上昇すると、微粒子内部の強磁性的な秩序が消失すると考えられる。この微粒子内部が強磁性から常磁性に転移する温度が常磁性 Curie 温度に相当する。この常磁性 Curie 温度は Curie-Weiss Plot のグラフから求められる。常磁性 Curie 温度以上の温度で、磁場を掛けないと、微粒子中のスピン間の強磁性的相互作用がなくなるため、磁気モーメントの向きはばらばらに向いている。磁場を掛けると、磁気モーメントは磁場に平行の方向に揃い、系全体として磁化を生じさせる。常磁性体はキュリー法則に従い、磁化率の逆数 $1/\chi$ は温度に比例する。これに対し、常磁性 Curie 温度以下の温度で、スピン間の強磁性的相互作用が働くため、強磁性的な振る舞いを示す。然し、超常磁性体の場合で、微粒子の体積や微粒子間の距離が異なり、かつ微粒子間に磁氣的相互作用があるため、この超常磁性についての解析は困難となる。簡単に考えるため、同じサイズの微粒子が一定の間隔で並んで微粒子間の相互作用が一定であることを仮定する。また、分子場近似で微粒子間の相互作用を $wM(H)$ とおくことができ、(3.30)式の Langevin 関数の H を $H+wM(H)$ で置換でき、磁化率は Curie-Weiss の規則に従うものとする。 θ_p 以上の温度で結晶全体が常磁性であるため、磁化率の逆数 $1/\chi$ は温度に対して直線的になり、 $1/\chi-T$ プロット(Curie-Weiss Plot)のグラフにおいて高温での直線成分の温度の軸と交わり、 $1/\chi=0$ の温度として常磁性 Curie 温度 θ_p を決定することができる。図 2.21(a)に Curie-Weiss Plot(緑マーク)によって求めた常磁性 Curie 温度 θ_p が 175K であることが分かる。また、この直線の傾きより Curie 定数が求められ、さらに、Curie 定数から有効磁気モーメントを求めることができる。この有効磁気モーメントは 1 個の Cr 原子当たりの磁気モーメントに対応する。Curie-Weiss 法則により常磁性帯磁率 χ は

$$\frac{N\mu_0(\mu_{\text{eff}})^2}{k_B T} = \frac{M}{H} = \chi = \frac{C}{T} \quad (3.40)$$

と書くことができる。ここで、 N は単位体積中のCr原子数である。 μ_0 は磁気定数(真空の透磁率)、 k_B はボルツマン定数である。 μ_{eff} は有効ボーア磁子となる。

3.4 X線吸収微細構造測定の実験原理

本研究における窒素ドーピングすることによって、Cr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造はどのように変化するかを解明するため、XAFS測定を行った。X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure:XAFS)測定は、SPring-8のビームラインBL14B2によって行った。図3.24はBL14B2ビームラインの概略図^[54]である。試料に照射する放射光はSi(111)で分光し、CrのK-edge吸収端近傍のスペクトル測定を薄膜の試料に対して蛍光法で、参照用の粉末試料に対して透過法で行った。また、測定する前にCr foilを用いて透過法でスペクトルを測定し、これによってモノクロメータの角度の校正を行った。

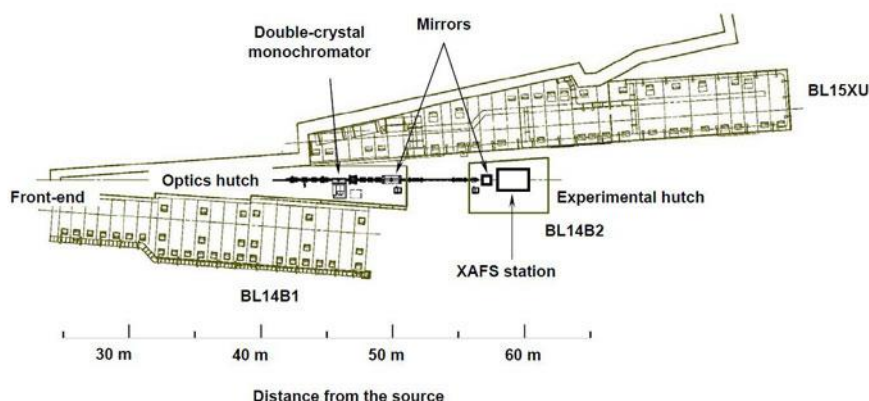


図3.24: BL14B2ビームラインの光学ハッチと実験ハッチの概略図概略図^[54]

測定原理

放射光を物質に照射すると、散乱や吸収が起こる。その様子は放射光のエネルギーや偏光状態によって異なり、照射される物質の種類によって様々に変わる。試料に照射する単色光の光子数を N_0 、厚さ d の物質を透過した光の光子数を N 個とすると、以下の式が成り立つ。

$$N = N_0 e^{-\mu d} \quad (3.41)$$

この物質の透過による光の減衰の程度を表す係数 μ が線形吸収係数(光電効果、弾性散乱、コンプトン散乱などによって起こる吸収)である。XAFS測定は光電効果を利用する技術の一つの例である。光電効果は光子が原子に束縛されている電子と相互作用して、その光子のエネルギーを電子に与え、電子は光子エネルギーから束縛エネルギーを差し引いた運動エネルギーを持って自由電子になり、光子は消滅する現象である。エネルギー準位と内殻電子遷移^[55]を図3.25(a)に模式的に示す。図3.25(b)^[56]のように入射光子のエネルギーを上げていくと、X線吸収原子の内殻電子の束縛エネルギーに相当するエネルギーでX線の吸収係数 μ が急激に上昇する。緑線で示す吸収端付近でのピーク構造はXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ぶ。このXANES領域には内殻軌道から外殻空軌道への電子遷移が現れるため、XANESは空準位の電子状態を反映しており、X線を吸収する原子の価数や構造の対称性を強く反映することが知られている。さらに、高エネルギー側では弱い振動構造を持つ。これはEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)領域と呼ぶ。この構造の表れる理由はX線の吸収によって、放出した光電子が隣の原子と衝突し、散乱され、放出した光電子と散乱された光電子との間の干渉が生じることによる。即ち、電子波の波長と原子間距離との関係を反映している。従って、この微細構造解析に利用して、測定元素の周りの配位原子までの結合距離、配位数、配位元素種などの情報が得られる^[58]。

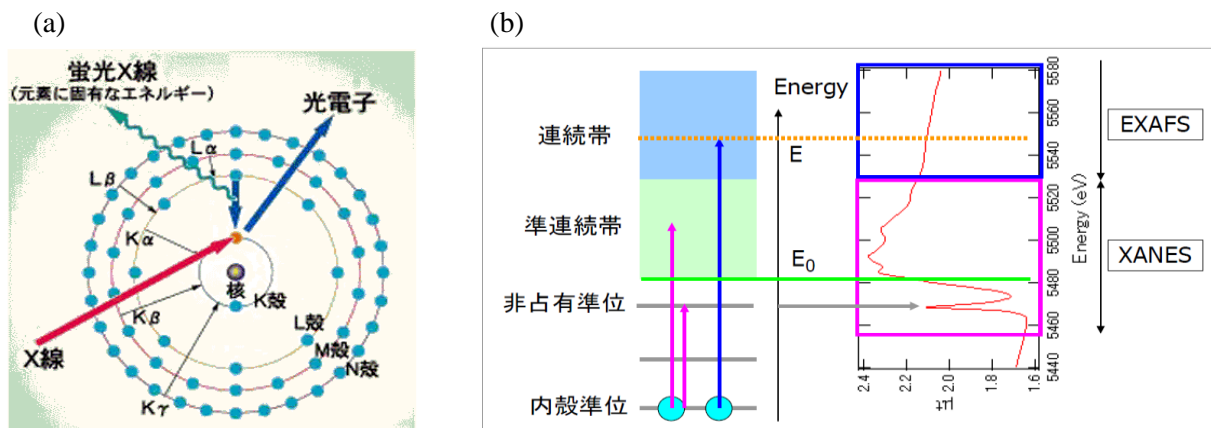


図3.25(a): エネルギー準位と外殻電子の遷移^[55]
 (b): XANES領域とEXAFS領域の模式図^[56]

EXAFS領域の解析手法

測定した各試料のXAFSの解析にはワシントン大学のRehrらによって開発されたFEFFを用いた。ここでEXAFS領域の解析手法について簡単に説明する。まず、Cr組成が1.3%の(Zn,Cr)Te薄膜の試料の規格されたXAFSスペクトルは図3.26に示す。Cr K吸収端近傍における変曲点を吸収エネルギー E_0 とし、波数 k は

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2} \quad (3.42)$$

となる。このデータからpre-edgeとpost-edgeの吸収係数は指定区間をフィッティングし、高エネルギー側から外挿することによって推定した。以下の式を用いて吸収スペクトルから差し引くことで、XAFS $\chi(k)$ 振動は

$$\mu_s = \mu_{pre} + \mu_{post} \quad (3.43)$$

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_s}{\mu_0} \quad (3.44)$$

となる。ここで、 μ は吸収スペクトルの吸収係数であり、 μ_0 は吸収端位置の立ち上がり強度数である。次に、 $\chi(k)$ に k^3 を乗じて $k^3 \chi(k)$ とした関数は k_{min} から k_{max} までの範囲で複数フーリエ変換してから図3.27のように示す。フーリエ変換は次式のようになる。

$$\begin{aligned} F(R) &= \frac{1}{2\pi} \int_{min}^{max} k^n \chi(k) e^{-2ikR} dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{min}^{max} k^n \chi(k) \cos(2kR) dk - \frac{i}{2\pi} \int_{min}^{max} k^n \chi(k) \sin(2kR) dk \\ &= \text{Re}[F(R)] + i\text{Im}[F(R)] \end{aligned} \quad (3.45)$$

ここで黒線は実部 $\text{Re}[F(R)]$ 、赤線は虚部 $\text{Im}[F(R)]$ を表している。 R はCr原子からの動径距離である。青線で $F(R)$ の絶対値 F.T. を

$$\text{F.T.} = |F(R)| = \sqrt{\text{Re}[F(R)]^2 + \text{Im}[F(R)]^2} \quad (3.46)$$

表している。F.T. はCr原子の周りに対する散乱原子の動径分布関数RDF(Radial Distribution Function)であり、ピークのところにCr原子と散乱原子との原子間距離が求められると意味する。この動径分布関数のピーク位置は、実際の散乱原子の位置に対して $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}$ 短い位置^[57] となっている。本研究における以上の解析手法でCr原子周りの動径分布関数を用い、窒素ドーピングすることによって散乱原子の動径関数の変化(即ち、Crと散乱原子間の距離の変化)について定量的に議論した。

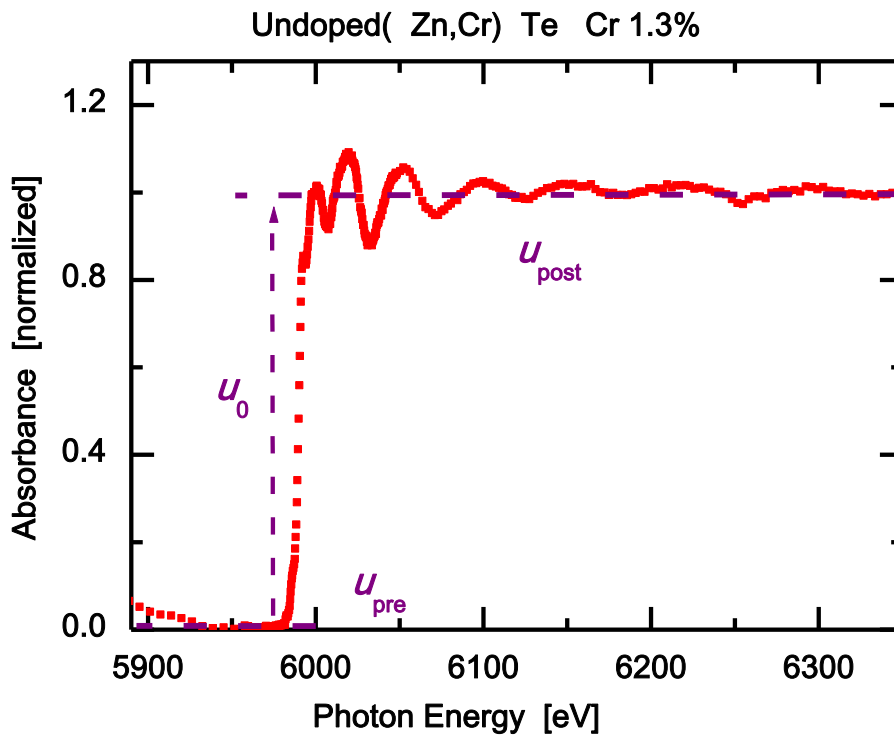


図3.26: 規格化された(Zn,Cr)Te薄膜の試料のK吸収端近傍の吸収スペクトル

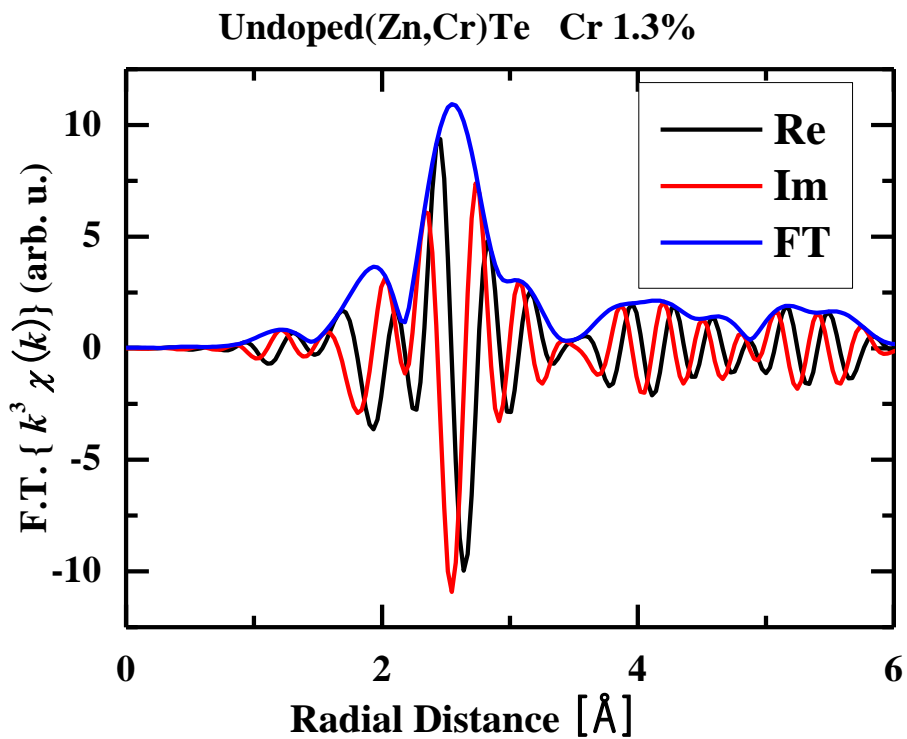


図3.27: XAFSのフーリエ変換から得られる動径分布関数

第4章 試料の結晶性についての評価

4.1 ZnTe:Nの作製・結晶特性

ZnTe:Nの作製条件

本研究では、(Zn, Cr)Te:Nの作製・評価の前段階としてまずZnTe:Nを作製した。窒素ドーピングによってZnTe:N薄膜の結晶特性(主に格子定数の変化)がどのように変化するかを評価することを最初の目的とした。成長条件としては、TeとZnの分子線強度比(以下、VI/IIと表す)は2.3にし、プラズマ源の出力は300W、窒素ガスの流量は $300 \times 10^{-3} \text{cc/min}$ を固定し、プラズマ源の位置及びガス噴出口の口径をパラメータとして変化させた。表4.1に試料とその成長条件の一覧を示す。結晶特性の評価には、前述したようにX線回折を測定することによって行った。Nドーピング量の評価には、ホール測定とX線回折を測定することによって行った。

図4.1に作製したZnTe:N試料の構造を示す。全ての試料でGaAs(100)基板上にZnTeのBuffer層を2時間成長させた後にZnTe:N層を1時間成長した。Buffer層の成長条件は全て等しく、VI/II比が2.3、基板温度 300°C で行い、およそ700nmのBuffer層を積層した。ZnTe:N層の厚さは約350nmである。

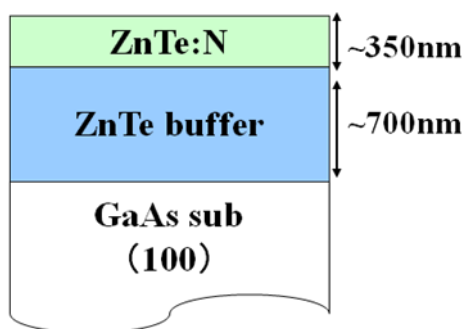


図4.1: 作製したZnTe:N試料の構造

表4.1:本研究で作製したZnTe:N試料の成長条件の一覧

試料番号 (No.)	プラズマ源の 位置(mm)	ガス噴出口の 口径
#1(ZnTe)	0	-
#2(ZnTe:N)	280	口径小
#3(ZnTe:N)	280	口径大
#4(ZnTe:N)	120	口径大
#5(ZnTe:N)	120	全開

ZnTe : Nの結晶特性

作製したZnTe : Nの結晶特性の評価としてXRDの結果について述べる。図4.2にすべての試料のXRD(58°~68°の範囲)パターンを示す。60.6°付近に見られるのはZnTe(400)による回折ピークで、66.1°^[49]付近に見られるのは基板のGaAs(400)による回折ピークである。ちなみに、本研究では5°≤2θ≤100°の範囲で測定を行ったが、ZnTe、ZnTe:N、GaAs以外の回折ピークはどの試料においても観測されなかった。

本章では、NドープZnTe薄膜の格子定数からNドープ量を見積もる方法について述べる。ZnTeにおけるNドープ量と格子定数変化量の関係はBaronらによって、次のような式が提案されている^[50]。

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{ZnTe:N}} = \frac{\delta d}{d_{\text{Zn-Te}}} \frac{[\text{N}_{\text{Te}}]}{[\text{Te}]_{\text{ZnTe}}} \quad (4.1)$$

ここで、各パラメーターは

$$\begin{aligned} \delta d &= (\text{Teの四面体配位共有結合半径}) - (\text{Nの四面体配位共有結合半径}) \\ &= 1.405 - 0.719 \\ &= 0.686 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} d_{\text{ZnTe}} &= (\text{Zn-Te間のボンド長}) \\ &= 1.225 + 1.405 \\ &= 2.630 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} a &= (\text{ZnTeの格子定数}) \\ &= 6.103 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} [\text{Te}]_{\text{ZnTe}} &= (\text{ZnTe中のTe原子濃度}) \\ &= 1.76 \times 10^{22} \text{ [cm}^{-3}\text{]} \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\Delta a = (\text{ZnTeとZnTe:Nの格子定数差}) \text{ \AA} \quad (4.6)$$

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ドープ量)は、

$$[\text{N}_{\text{Te}}] = 1.1056 \Delta a \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}] \quad (4.7)$$

となる。

図4.2においては、#1の試料は窒素をドープしていない試料であり、60.653°付近に明瞭なZnTe(400)の回折ピークが観測された。Braggの法則より格子定数が6.102 Åであることが分かった。#2,#3の試料ではZnTe:Nの回折ピークがZnTeの回折ピークから分離しないことが分かった。これはNドープが少ないため、ZnTe層とZnTe:N層の回折ピークは分離せず、重なった状態になると考えられる。#4,#5の試料でのZnTeとZnTe:Nによる回折ピークが分離して現れている。右図には60~62°の範囲を拡大した各試料のスペクトルを示す。

この#4、#5の試料はBaronらが提案した方法によってNのドープ量を見積もる。試料#4の例を用いて説明する。図4.2に示した60.652°付近に見られるのはZnTe(400)の回折ピークで、ZnTeの格子定数は6.1023 Åとなり、61.823°付近に見られるZnTe:N(400)の回折ピークにより計算されたZnTe:Nの格子定数は6.0870 Åとなる。上の(4.7)式を用いて試料#4の窒素ドープ量は $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。XRDにより決定されたZnTeとZnTe:Nの格子定数の差からZnTe:N中のNドープ量を計算した結果が表4.2である。ただし、ZnTe層とZnTe:N層の回折ピークが分離している#4,#5の試料のみ計算を行っている。

全ての試料でどの程度のホールが生じるかを求めるために、ホール測定を行った。測定温度は270Kである。#1試料は窒素ドープしていないものであり、抵抗が非常に高いため、ホール測定ができなかった。#5試料ではホール測定が失敗したため、ここでは述べないことにする。表4.3にホール測定により#2、#3、#4の試料のキャリア濃度、及びNアクセプターよりホールが価電子帯に励起され電気伝導に寄与する割合(ホールの活性化率)を示す。ここで、ホールの活性化率はキャリア濃度をNドープ量で割ることで算出している(Zn欠損によって生じるホール数は少ないと考え、無視することにした)。XRD測定でもホール測定でも#2、#3の試料の窒素ドープ量を見積もることは難しかった。

た。

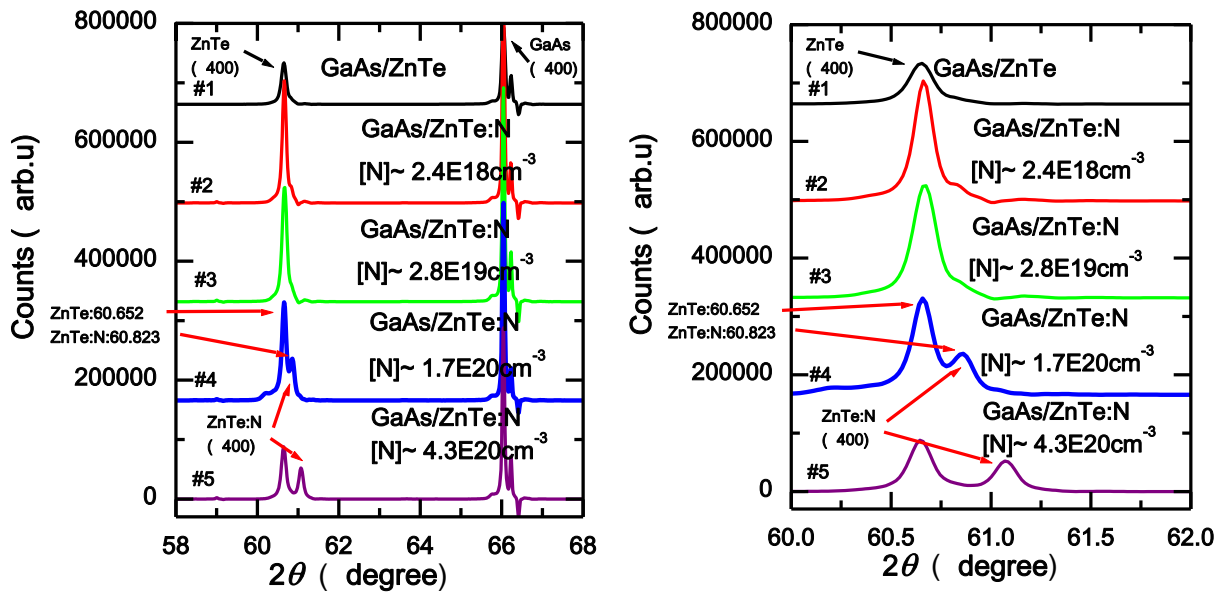


図4.2: 試料#1~#5のXRD回折パターン。

表4.2: X線回折からのNドーパ量の推定値

試料番号 (No.)	ZnTeの格 子定数(Å)	ZnTe:Nの格 子定数(Å)	窒素ドーパ推定量 [N]
#1	6.1022	N原子なし	0
#2	6.1012	-	
#3	6.1008	-	
#4	6.1023	6.0870	1.7×10^{20} (by XRD)
#5	6.1027	6.0640	4.3×10^{20} (by XRD)

表4.3: #1から#5のNドーパしたZnTeにおいてXRDにより求めたNドーパ量、ホール測定により求めたホール濃度(270Kでの)およびホールの活性化率を併せて示す。

試料番号 (No.)	ホール濃 度(cm^{-3})	ホールの活 性化率(%)	Nドーパ量(cm^{-3})
#1			
#2	2.39×10^{18}		
#3	2.82×10^{19}		
#4	1.26×10^{20}	74	1.7×10^{20} (by XRD)
#5			

以上のことをまとめると、約 10^{19}cm^{-3} の程度の窒素をドーピングすることによって、ZnTe:N層と下地層ZnTeの回折ピークは分離しておらず、ZnTe:N層の格子定数を導出することは難しい。#2,#3の試料のZnTe:N層の格子定数がZnTe(#1)の格子定数より少々減少することが分かった。窒素ドーピング量約 10^{20}cm^{-3} の試料ではZnTe:N層と下地層ZnTeの回折ピークが分離することが観測された。窒素ドーピング量の増加に従ってZnTe:N層の格子定数はZnTeの格子定数に比べて小さくなることは分かった。この現象が生じる原因はNとTeの四面体配位共有結合半径の違いに由来するものである。Zn-Nのボンド長(1.944\AA)^[50]がZn-Teのボンド長(2.630\AA)^[50]より短いため、Te原子をN原子で置換することによって格子定数が小さくなると考えられる。然し、#4、#5の試料ではZnTeの格子定数がやや増大することが観測された。この格子定数が増大する理由はまだ分からないため、今後、実験・理論ともにさらなる解析が必要であると考えられる。

4.2 (Zn,Cr)Te:N及び超格子の作製・結晶特性

(Zn,Cr)Te:N及び超格子の作製条件

本研究において、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy:MBE)法により2つの種類の試料を作製した。

一つの種類はCr組成をそれぞれ6~9%、3%、1.5%と一定にし、窒素濃度を $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させ、Crと同時にドーピングした3つのシリーズの薄膜試料を作製した。この種類をAと標記し、この中の3つのシリーズの試料を、Cr組成によって、それぞれA1、A2、A3と標記する。(Zn,Cr)Te:N薄膜試料の構造は図4.3(a)に示す通りである。全ての試料でGaAs(100)基板上にZnTeのBuffer層を2時間成長させた後に(Zn,Cr)Te:N層を成長させた。Buffer層の成長条件は全て等しく、VI/II比が2.3、基板温度 300°C で行い、およそ700nmのBuffer層を積層した。

Nドーピングした(Zn,Cr)Te薄膜試料では、結晶中のCrとNが同時に添加されているため、CrとNの結合による異相物の生成が磁性に影響を与える可能性がある。そのような可能性を排除し、Nドーピングに伴うCrの電子状態変化が磁性に与える影響のみを取り出して見るために、ZnTe:N/(Zn,Cr)Te超格子を作製した。この超格子試料においては、ZnTe:N層から(Zn,Cr)Te層にホールが拡散し、Cr 3d電子状態の変化だけを引き起こし、磁性に影響を与えると予想される。超格子のパラメータを系統的に変化させた試料として、3つのシリーズの試料を作製した。図4.3(b)に超格子試料の構造を示す。全ての試料は(Zn,Cr)Te磁性層のCr組成を約3%、ZnTe:N非磁性層の膜厚を12nmと固定にして作製した。シリーズ1は、(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを12nmと固定し、ZnTe:N層の窒素濃度を $0\sim 1.5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させたものである。シリーズ2はZnTe:N層のN濃度を約 $7\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ と一定にし、(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを12~3nmの範囲で変化させたものである。シリーズ3は(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを3nmと固定し、ZnTe:N層の窒素濃度を $7\times 10^{19}\sim 0\text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させたものである。この種類の試料をBと標記し、B種類の3つのシリーズの試料をそれぞれB1、B2、B3と標記する。

作製した試料の一覧は表4.4及び表4.5に示す。各試料のCr組成及びNドーピング量はSIMS測定によって求めた。

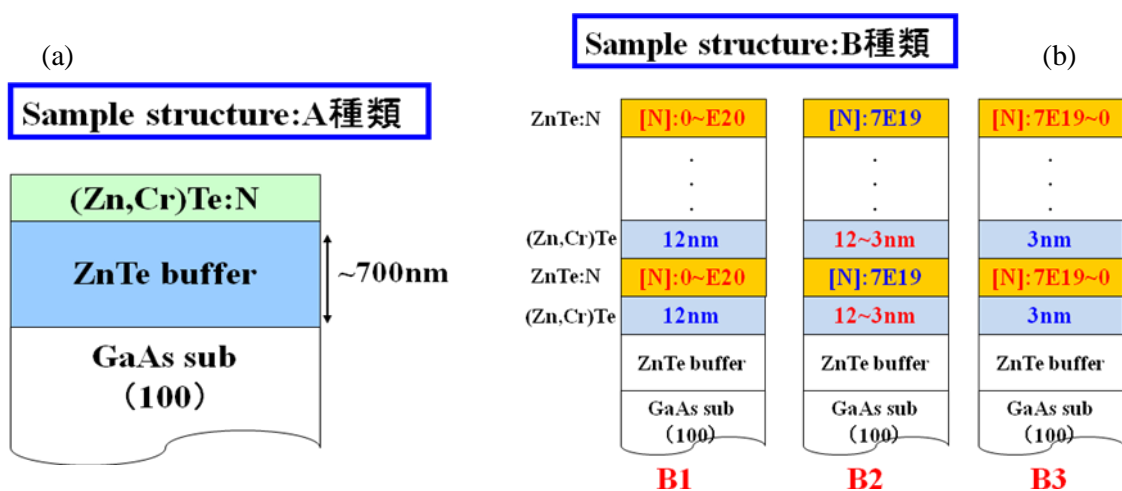


図4.3(a): 作製した(Zn,Cr)Te薄膜試料の構造 ;
(b): 超格子試料の構造。

表4.4: A種類試料の一覧。Cr組成と窒素ドーパ量[N]はSIMS測定によって求めた。

A種類	試料番号 (No.)	Cr組成[%]	[N] cm ⁻³	組成比[N]/[Cr]
A1	#1	5.31	0	0
	#2	5.82	5.48×10 ¹⁸	0.005
	#3	8.99	5.95×10 ¹⁹	0.038
	#4	6.76	9.14×10 ¹⁹	0.077
	#5	6.41	1.24×10 ²⁰	0.110
	#6	8.18	2.23×10 ²⁰	0.155
A2	#7	2.70	0	0
	#8	3.09	1.03×10 ¹⁹	0.019
	#9	3.28	3.71×10 ¹⁹	0.064
	#10	3.41	5.56×10 ¹⁹	0.093
	#11	3.73	9.97×10 ¹⁹	0.152
A3	#12	1.45	0	0
	#13	1.41	3.39×10 ¹⁸	0.014
	#14	1.27	4.52×10 ¹⁸	0.020
	#15	1.84	1.35×10 ¹⁹	0.050
	#16	1.28	1.89×10 ¹⁹	0.084
	#17	1.02	4.42×10 ¹⁹	0.247

表4.5 B種類試料の一覧。Cr組成と窒素ドーパ量[N]はSIMS測定によって求めた。

B種類	試料番号 (No.)	(Zn,Cr)Te層の厚 さの設計値(nm)	ZnTe:N層の厚 さの設計値(nm)	超格子 の周期	Cr組成 [%]	ZnTe:N層 の[N]cm ⁻³	組成比 [N]/[Cr]
B1	#18	12	12	20	2.78	0	0
	#19	12	12	20	2.91	2.44×10 ¹⁹	0.048
	#20	12	12	20	2.24	4.50×10 ¹⁹	0.114
	#21	12	12	20	2.45	7.14×10 ¹⁹	0.166
	#22	12	12	20	2.37	9.42×10 ¹⁹	0.226
B2	#23	12	12	20	2.45	7.14×10 ¹⁹	0.166
	#24	9	12	30	2.77	7.32×10 ¹⁹	0.150
	#25	6	12	40	2.68	8.48×10 ¹⁹	0.180
	#26(Bs)	3	12	60	3.06	5.40×10 ¹⁹	0.100
B3	#26(Bs)	3	12	60	3.06	5.40×10 ¹⁹	0.100
	#27	3	12	60	4.32	3.29×10 ¹⁹	0.043
	#28	3	12	60	3.96	1.09×10 ¹⁹	0.016
	#29	3	12	60	3.87	3.66×10 ¹⁸	0.005
	#30	3	12	60	3.79	0	0

(Zn,Cr)Te:N薄膜の結晶特性

(Zn,Cr)Te:N薄膜試料のXRD測定の結果について述べる。図4.4(a)にA1シリーズの試料のXRD測定の結果を示す。前節に述べたZnTe:NのXRD回折パターンと同様に、66.1°付近に見られるのは基板のGaAs(400)による回折ピークであり、60.6°付近に、下地層ZnTe層と(Zn,Cr)Te:N層の回折ピークが重なった状態で見られた。然し、前節に述べたようにCrを添加しないZnTe:N薄膜試料で窒素ドーパ量が約 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に達するとZnTe:Nの回折ピークと下地層ZnTe層の回折ピークが分離すること見られたが、(Zn,Cr)Te:N薄膜試料では同程度の窒素ドーパをしても分離の様子が見えなかった。ちなみに、(Zn,Cr)Te:N薄膜の格子定数の平均値は約6.1Åであった。この重なったZnTe層と(Zn,Cr)Te:N層のピークの角度位置から格子定数とこのピークの半値幅(Full Width at Half Maximum:FWHM)の組成比[N]/[Cr]に対する依存性を図4.4(b)に示す。Nの共有結合半径はTeの共有結合半径より小さいため、Cr組成が一定で窒素濃度を増加させると、(Zn,Cr)Te:N層の格子定数は組成比[N]/[Cr]の増加に伴い減少するはずであるが、図4.4(b)のように、組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、格子定数は一定の変化を示さず、ばらつくという結果が得られた。このような現象についての原因は不明である。一方、半値幅は組成比[N]/[Cr]の増加に伴って増大することが見られるが、最も大きい半値幅の絶対値は0.24°であるため、依然としてシャープなピークを保持し、かつ下地層ZnTeと磁性層(Zn,Cr)Te:Nの格子定数のミスマッチは最大約0.005% ($\frac{a_{\text{max}} - a_{\text{ZnTe}}}{a_{\text{ZnTe}}}$; $a_{\text{max}}: 6.1025 \text{ \AA}$; $a_{\text{ZnTe}}: 6.1022 \text{ \AA}$)であるため、Zinc blende構造が得られたと考えられる。ここで、下地層ZnTeの格子定数は4.1節で紹介したZnTe/GaAs薄膜試料のZnTeの格子定数と等しいと仮定する。

A2及びA3シリーズ試料のXRD結果を図4.5と図4.6に示す。同様に、A2及びA3シリーズの試料では組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、格子定数が減少することが見られたが、A1シリーズの試料と同様に、下地層ZnTeと磁性層(Zn,Cr)Te:Nの格子定数のミスマッチは最大約0.005%であるため、Zinc blendeの近い構造が得られたと考えられる。一方、A2及びA3シリーズの試料では組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、半値幅のばらつきが見られた。

XRD測定の結果によって、面直方向の格子定数の変化は極めて小さいため、面内方向の格子定数は面直方向の格子定数と同様に、極めて小さい変化があると予想する。

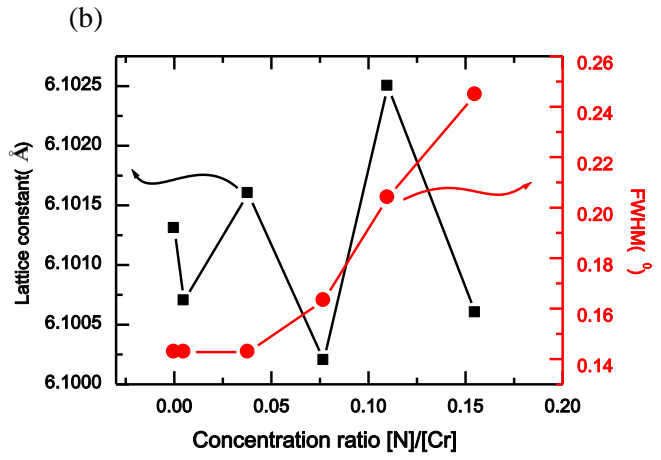
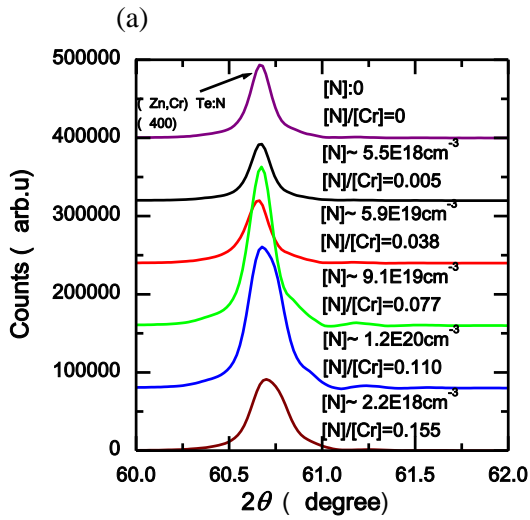


図4.4(a): A1シリーズ試料のXRD回折パターン;
 (b): 格子定数及びFWHM(半値幅)の窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性。

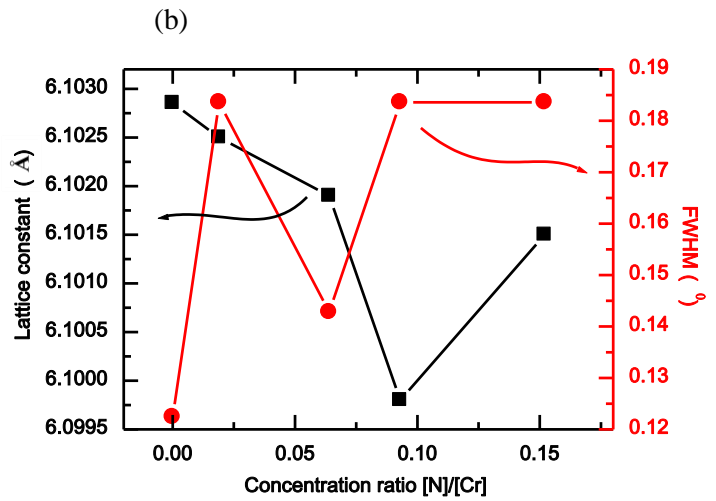
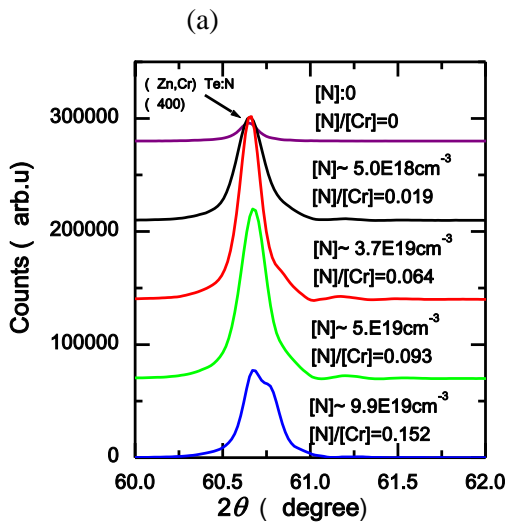


図4.5(a): A2シリーズ試料のXRD回折パターン;
 (b): 格子定数及びFWHM(半値幅)の窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性。

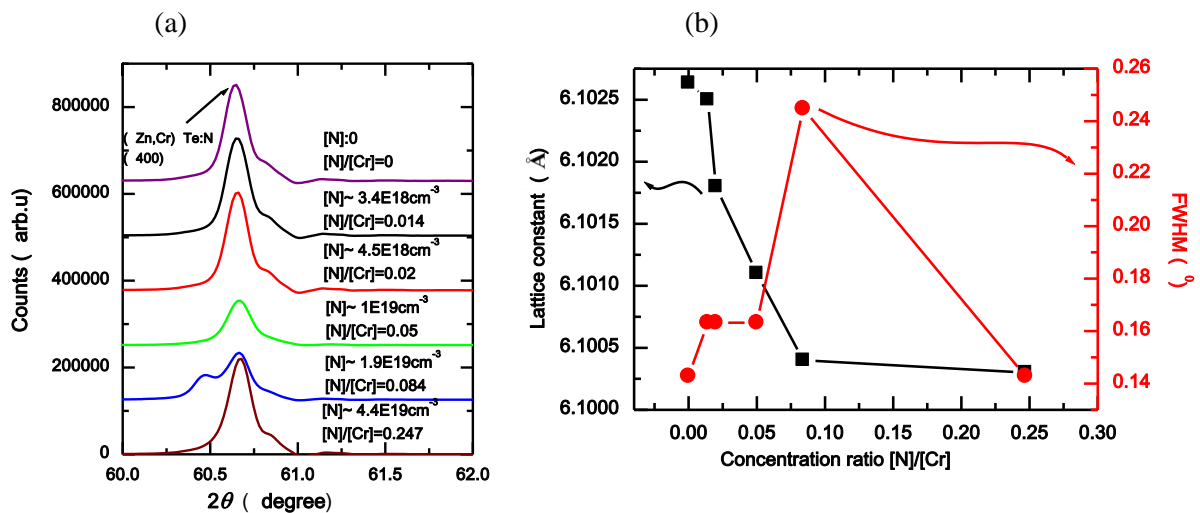


図4.6(a): A3シリーズ試料のXRD回折パターン;
 (b): 格子定数及びFWHM(半値幅)の窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性。

超格子試料の結晶特性

図4.7、図4.8及び図4.9に超格子試料のXRD測定の結果を示す。全ての試料において60.6°付近に一つだけの回折ピークが見られる。これはZnTe下地層と(Zn,Cr)Te磁性層及びZnTe:N非磁性層の回折ピークが重なった状態になっていると考えられる。図4.7(b)に示すようなB1シリーズ図4.9(b)に示すようなB3シリーズの超格子試料では、格子定数は組成比[N]/[Cr]の増加に従い、減少する傾向が見られた。これは結晶の中に窒素原子を添加することによって引き起こされるものであると考えられる。一方、60.6°付近の回折ピークの半値幅はばらつくのが観測され、窒素ドーパ量の変化に対して一定の傾向に示しておらず、4.1節で紹介したZnTe/GaAs薄膜の試料(ZnTe回折ピークのFWHM:~0.18°)と較べても大きくは変化していない。かつ下地層ZnTeと超格子の格子定数のミスマッチは最大約0.1%であるため、比較的によい結晶性の超格子試料が得られたと考えられる。B2シリーズの試料では、膜厚の増加に伴い、格子定数はばらつくのに対し、半値幅は減少するという傾向が見られた。以上のような複雑な現象を引き起こす原因は現時点では分かっていない。

ZnTe/(Zn,Cr)Te超格子の研究は初期段階にあるため、実験的にも、理論的にも、今後、さらなる研究が必要であると考えられる。

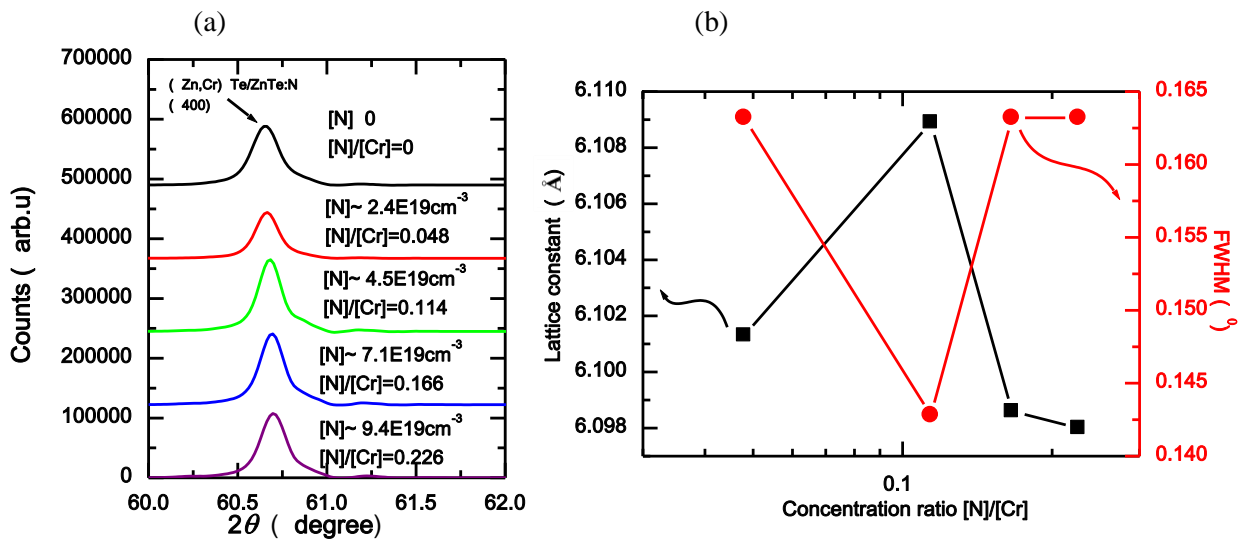


図4.7(a): B1シリーズ試料のXRD回折パターン；
 (b): 格子定数及びFWHM(半値幅)の窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性。

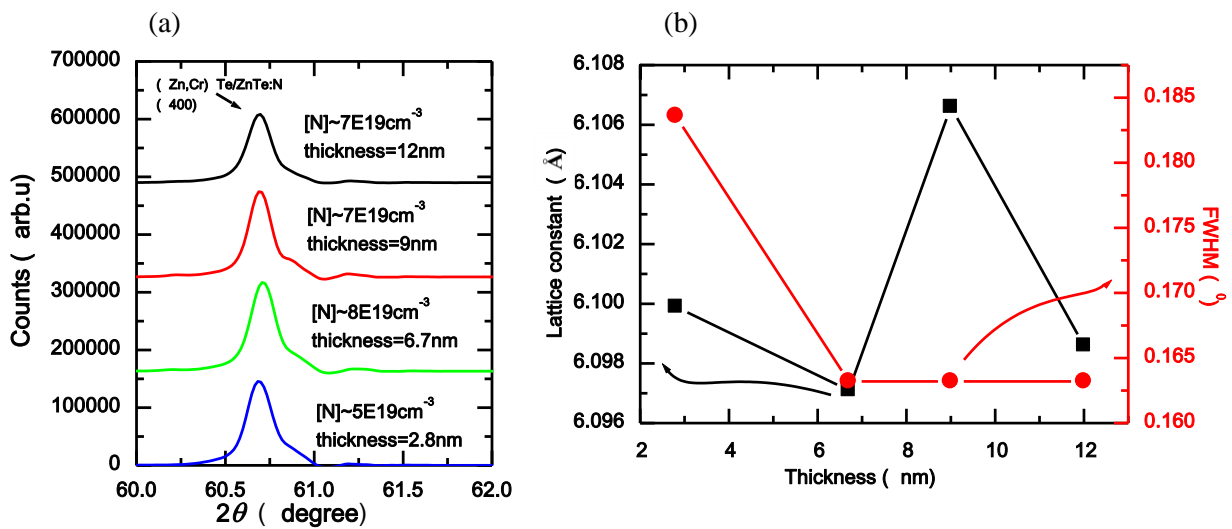


図4.8(a): B2シリーズ試料のXRD回折パターン；
 (b): 格子定数及びFWHM(半値幅)の窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性。

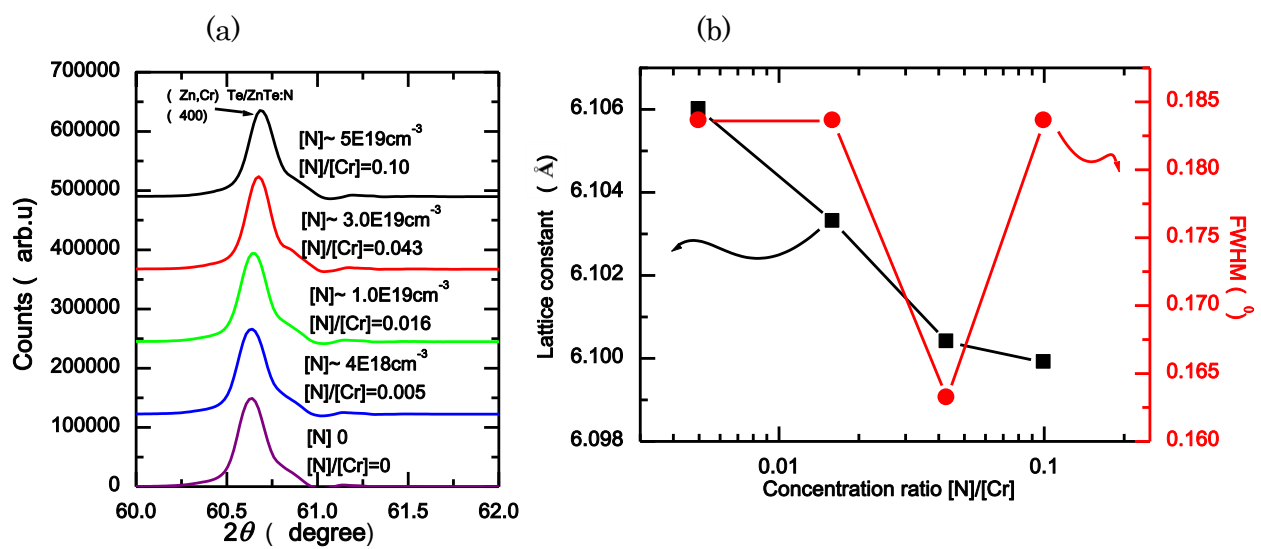


図4.9(a): B3シリーズ試料のXRD回折パターン;
 (b): 格子定数及びFWHM(半値幅)の窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性。

4.3 SIMS測定の結果

(Zn,Cr)Te薄膜試料のSIMS測定の結果

ここで、(Zn,Cr)Te薄膜試料において (Zn, Cr)Te : N中のNドーパ量[N]及びCr組成を求めるためにSIMS測定を行った。各シリーズの(Zn, Cr)Te : N層中の窒素のドーパ量[N]をそれぞれ図4.10、図4.11、図4.12の中に示している。

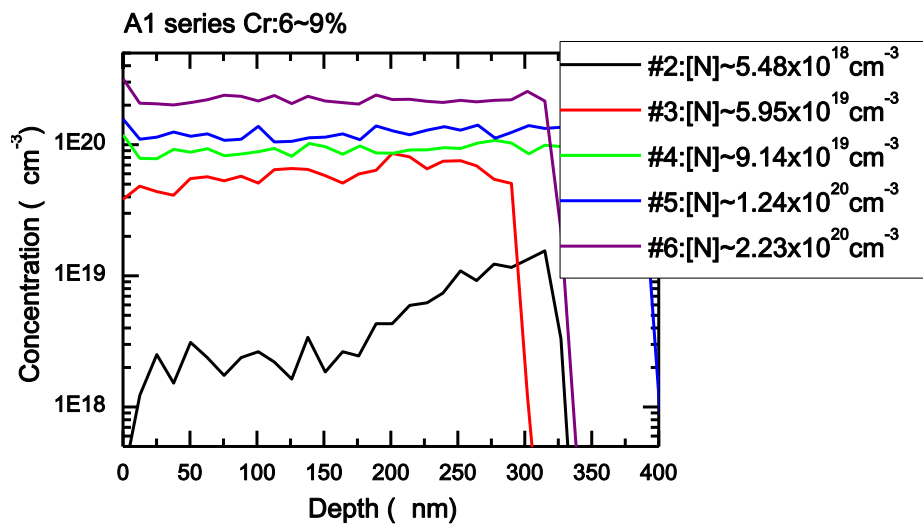


図4.10: SIMS測定によって得られたA1シリーズ試料における窒素濃度の深さ方向のプロファイル

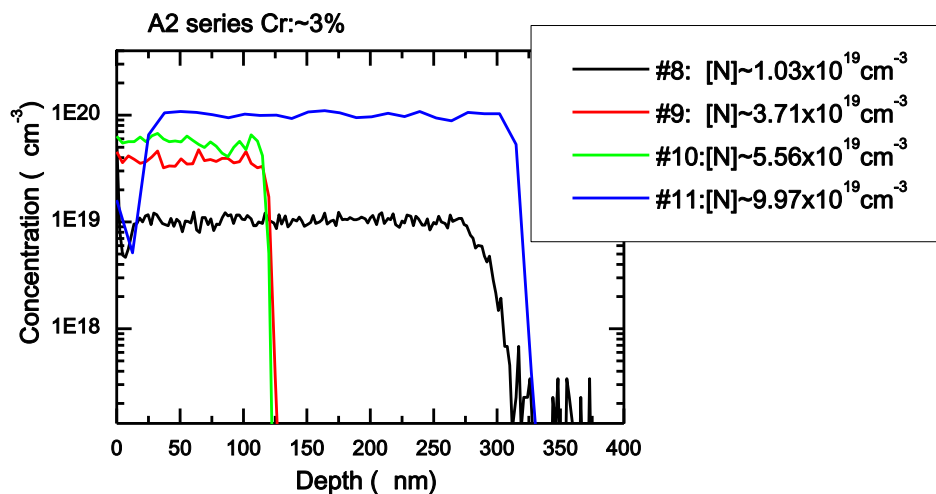


図4.11: SIMS測定によって得られたA2シリーズ試料における窒素濃度の深さ方向のプロファイル

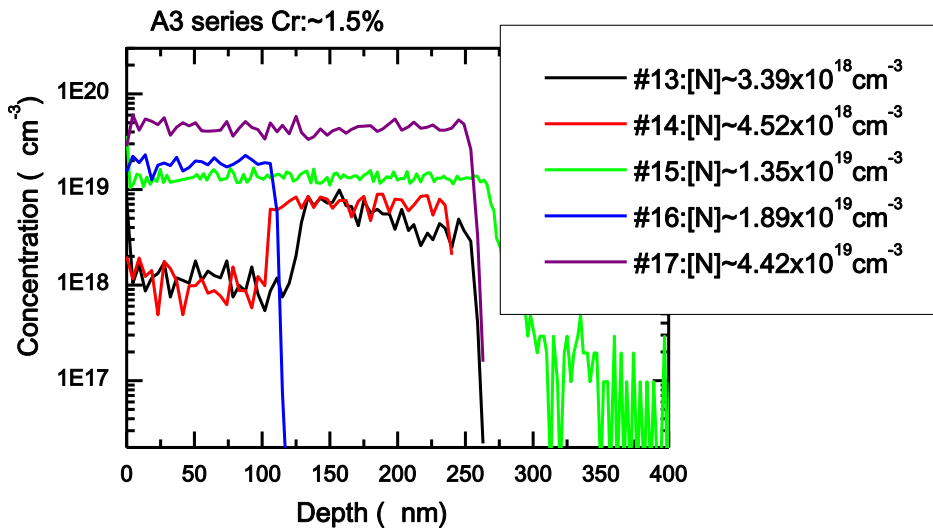


図4.12: SIMS測定によって得られたA3シリーズ試料における窒素濃度の深さ方向のプロファイル

超格子試料のSIMS測定の結果

各シリーズのSIMS測定の結果はそれぞれ図4.13、図4.14、図4.15に示す。

図4.13にB3シリーズの各試料におけるCr、窒素濃度の深さ方向のプロファイルを示す。超格子^[79]において深さ方向により典型的な山と谷が交替する形状のスペクトルが観測される。まず、B_S試料の結果に注目しよう。ここで、B_S試料である#26のCr濃度の深さ方向のプロファイルを示し、他の試料においては、窒素濃度のプロファイルのみを示す。ピンク線で示しているのはB_S試料#26の窒素の深さ方向のプロファイルである。このようなブロードなスペクトルはZnTe:N層から(Zn,Cr)Te層に窒素の拡散する効果及び3.2.2節で述べたミキシング効果によって引き起こされるものであると考えられる。しかし、ミキシング効果によってどのくらいの窒素原子がZnTe:N層から(Zn,Cr)Te層に移動されるかが不明であるため、本来の窒素原子の拡散量を見積もることは難しくなる。窒素の拡散についての定量評価は今後、更なる研究をする必要がある。ここで、(Zn,Cr)Te層のCr濃度 p_{Cr} とZnTe:N層のN濃度 p_N を以下のようにして求める。測定前の(Zn,Cr)Te層のCrあるいはZnTe:N層のN原子の総数と測定中のミキシングなどの効果により(Zn,Cr)Te/ZnTe:N一周期内で互いに交換されたCrあるいはN原子の総数は等しいと仮定すれば、 p_{Cr} と p_N が見積もられる。即ち、 $p_{Cr} \times d_{(Zn,Cr)Te} = p_{Cr'} \times (d_{(Zn,Cr)Te} + d_{ZnTe:N})$ (あるいは $p_N \times d_{ZnTe:N} = p_N' \times (d_{(Zn,Cr)Te} + d_{ZnTe:N})$) である。ここで、 $d_{(Zn,Cr)Te}$ 及び $d_{ZnTe:N}$ は(Zn,Cr)TeとZnTe:N層の層厚(設計値)、 p_{Cr} 及び p_N 'は(Zn,Cr)Te/ZnTe:N一周期に亘る平均の濃度を表し、ここではSIMS測定のプロファイルにおけるCrとN濃度の最大値と最小値の平均した値を用いた。表4.5にはこのようにして求めたCr組成及びN濃度を示している。図4.13のように、深さ方向の厚さの増加によって、即ち、測定時間が経つことによって、Cr及びNの最大濃度と最小濃度の差が徐々に減少し、さらに、厚さが200nm以上を超えると、Cr及びN濃度のプロファイルはほぼ平坦になることが見られる。この原因としては、一次イオンの注入時間の経過により、試料の中に熱が徐々に蓄積されることに伴い、試料の原子が熱エネルギーを与えられ、原子の拡散効果及びミキシング効果が大きくなることによると考えられる。そのため、測定時間の増加に伴い、(Zn,Cr)Te中の窒素原子量が徐々に増加し、ZnTe:N層の窒素原子濃度とほぼ等しくなると考えられる。同様に、図4.14に示すように、B2シリーズの試料でも、最初は山と谷が交替する形状のスペクトルが観測されるが、深さ方向の厚さの増加に従って、Cr及びN濃度のプロファイルはほぼ平坦になる現象が見られる。特に、(Zn,Cr)Te磁性層の厚さ(図4.14に設計値を示す)の減少に従って、拡散効果及びミキシング効果が大きくなる傾向が見られる。B1シリーズの試料でCr濃度の深さ方向のプロファイルはほぼ同じ

であるため、図4.15には試料#20のみCr濃度の深さ方向のプロファイルを示し、他の試料は窒素濃度のプロファイルのみ示す。図4.15に示すように、山と谷が交替する形状のスペクトルが観測され、深さ方向の厚さの増加に従って、拡散効果及びミキシング効果が大きくなる傾向が見られる。

超格子試料のSIMS測定においては、ミキシング効果の影響により、ZnTe:N層と(Zn,Cr)Te層の厚さを別々に見積もることは難しいと思われるため、ここで、Cr濃度の深さ方向のプロファイル(図4.13~15では一部の試料#26、#20の結果のみ示している)における山と次の山の間隔よりZnTe:Nと(Zn,Cr)Te層の合計の厚さを見積もって、それを超格子を作製する際に意図した(Zn,Cr)Te層及びZnTe:Nの厚さ(設計値)と比較した。表4.6に各層の厚さの設計値及びSIMS測定から得られた超格子試料の平均の周期を示す。(Zn,Cr)Te磁性層の厚さが6nm以下の場合で、深さ方向が200nm以上を超えると、Cr及びN濃度のプロファイルはほぼ平坦になるため、全ての試料で0~200nmの範囲の測定結果から周期を見積もった。表に見る通り、多くの試料で超格子周期の実測値と設計値のずれは3nm以下とそれほど大きくはないが、#19、#20及び#22の試料では5~6nmのずれが生じている。これらの試料の成長においては、成長速度に当初見込んだ値からのずれがあったものと思われる。

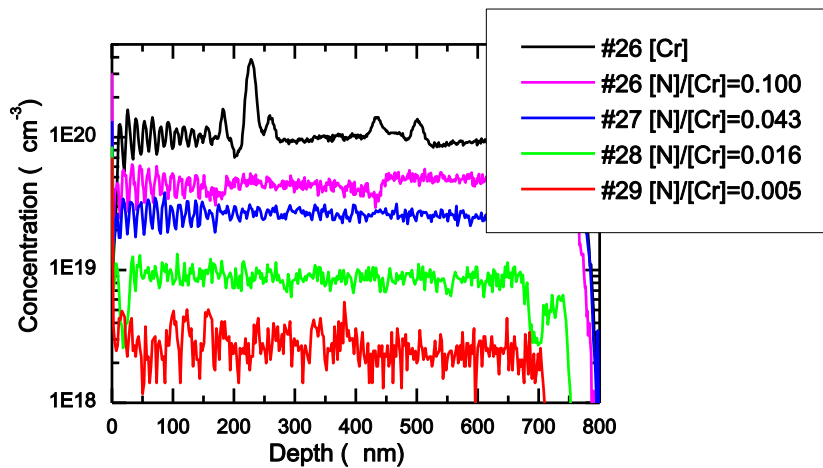


図4.13: Cr、N濃度の深さ方向プロファイル。試料#26のみCr(黒線)、N(ピンクの線)濃度のプロファイルを示す。他の試料は窒素濃度のプロファイルのみ示す。

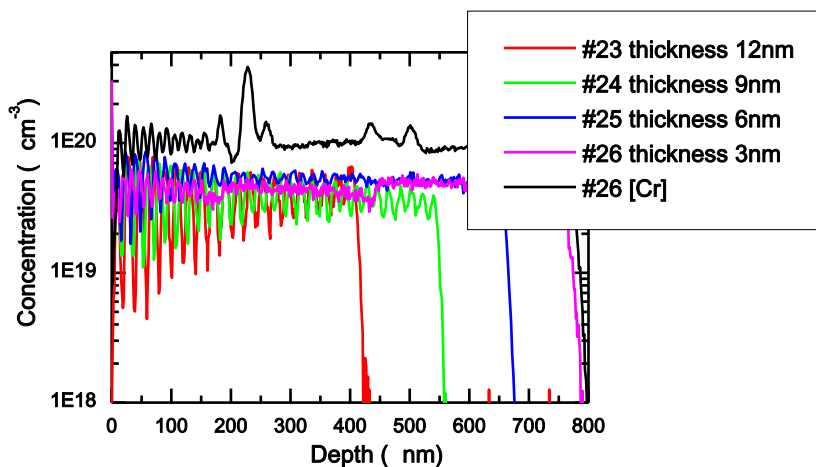


図4.14: Cr、N濃度の深さ方向プロファイル。試料#26のみCr(黒線)、N(ピンクの線)濃度のプロファイルを示す。他の試料は窒素濃度のプロファイルのみ示す。

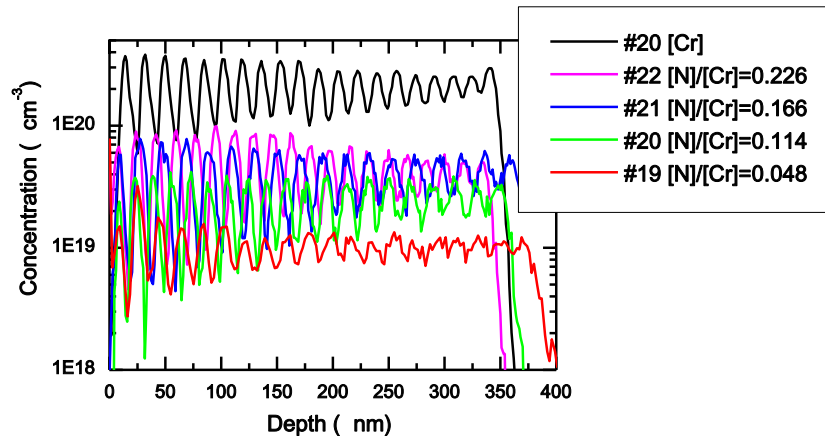


図4.15: Cr、N濃度の深さ方向プロファイル。試料#20のみCr(黒線)、N(緑の線)濃度のプロファイルを示す。他の試料は窒素濃度のプロファイルのみ示す。

表4.6 B種類の試料の超格子における(Zn,Cr)Te層、ZnTe:N層の厚さの設計値とSIMS測定から得られた超格子の周期

B種類	試料番号 (No.)	(Zn,Cr)Te層の厚さ の設計値(nm)	ZnTe:N層の厚さ の設計値(nm)	SIMS測定から得られたZnTe:N層 と(Zn,Cr)Te層の厚さの合計(nm)
B1	#18	12	12	20.1
	#19	12	12	19.0
	#20	12	12	18.2
	#21	12	12	21.0
	#22	12	12	18.2
B2	#23	12	12	21.0
	#24	9	12	19.0
	#25	6	12	16.6
	#26(Bs)	3	12	14.2
B3	#26(Bs)	3	12	14.2
	#27	3	12	13.2
	#28	3	12	12.6
	#29	3	12	11.6
	#30	3	12	12.6

第5章 実験結果I 磁化特性についての評価

5.1 (Zn,Cr)Te:N薄膜の磁化測定の結果

A1シリーズ試料の磁化測定の結果

A1シリーズの試料はCr組成を6~9%と一定にし、窒素濃度を $10^{18} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させ、Crと同時にドーピングしたものである。SQUIDによるA1シリーズ試料の磁化測定の結果を示す。図5.1(a)のように異なる窒素ドーピング量の試料に対する M - T 測定(測定温度範囲:2-350K;磁場:500Oe)のZFC過程を示す。図を見ると、窒素ドーピング量の増加に従い、磁化とブロッキング温度 T_B が減少することが分かった。特に、窒素ドーピング量が $9.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ でブロッキング現象による磁化曲線のピークが見えるのに対し、 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ に達すると、ピークは現れなかった。常磁性Curie温度 θ_p 及びCurie定数を求めるため、Curie Weiss Plot解析を行った。図5.1(b)に異なる窒素ドーピング量でのCurie Weiss Plot曲線を示す。同様に、窒素のドーピング量の増加に従い、常磁性Curie温度 θ_p が減少することが分かった。ここで、約 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の窒素をドーピングすると、ブロッキング温度 T_B 及び常磁性Curie温度 θ_p が2K以下になることが分かった。

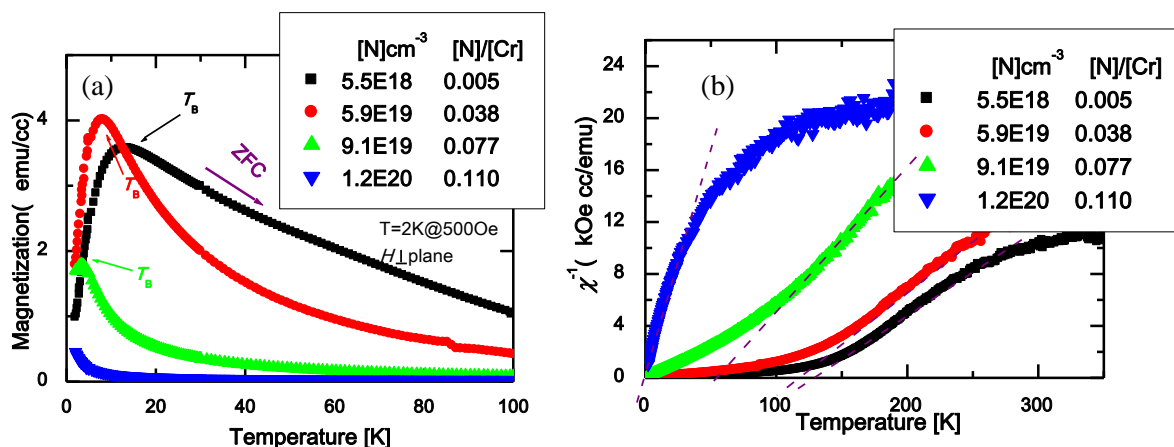


図5.1(a): M - T 測定のZFC過程 ; (b): Curie Weiss Plot曲線

また、窒素ドーピングによって、Curie 温度 θ_p 以上の高温領域で($T > \theta_p$)1 個の Cr 1 原子当たりの磁気モーメントがどのように変化するかを評価してみた。まず、窒素をドーピングしていない試料 (Zn,Cr)Te(Te-rich、Cr 組成が約 1.5%) を例にして紹介する。図 5.2 に Curie 温度 θ_p 以上の高温領域でのフィッティングを示す。高温領域で磁化率の逆数は温度にほぼ比例しているため、外挿の黒点線の傾きにより Curie 定数を求めた。式(3.40)を用いて計算された Curie 定数は $0.17 \times 4 \pi \times 10^{-2} (\text{K})$ であり、それより求めた有効ボーア磁子 μ_{eff} が $3.3 \mu_B$ となることが分かった。A1 シリーズの試料において計算された Curie 定数及び有効ボーア磁子の $[N]/[Cr]$ 比に対する依存性を図 5.3(a) に示す。窒素と Cr 組成比が約 0.005 の場合、Cr 1 原子あたりの有効ボーア磁子は $4.8 \mu_B$ となり、Cr 1 原子あたりの理論値 ($4 \mu_B$) に概ね一致している。組成比 $[N]/[Cr]$ の増加に伴い有効ボーア磁子が減少するのが見られる。さらに、組成比 $[N]/[Cr]$ が 0.1 に達すると、有効ボーア磁子が $2 \mu_B$ 以下になることが分かった。これは、 $[N]/[Cr]$ 比の増加に伴い、Cr 3d 電子数が減少すると考えられる。式 $\frac{N \mu_0 (\mu_{\text{eff}})^2}{k_B T} = \frac{M}{H} = \chi = \frac{C}{T}$ の関係により、Curie 定数に関与するパラメータは有効ボーア磁子 (μ_{eff}) だけではなく、単位量当たりの磁気モーメントの数、即ち Cr 組成も関係する。そのため、図 5.3(a) において Cr 組成が最も高い試料 (#3:Cr~8.99%) では Curie 定数の値は他の試料に比べて大きくなっているが、有効ボーア磁子の大きさは $[N]/[Cr]$ の増加に伴い減少するという傾向から外れてはいない。

一方、温度が Θ_p 以下の低温領域で、Curie Weiss Plot 曲線の直線成分によって有効ボーア磁子がどのように変化するかも評価してみた。まず、窒素をドーピングしていない(Zn,Cr)Te 試料(Te-rich、Cr組成が約 1.5%)のフィッティングの結果を紹介する。図 5.2 に 20~100K の範囲でフィッティングした直線を青い点線 **b** で示す。この直線の傾きより計算した Curie 定数は $15 \times 4 \pi \times 10^{-2}(\text{K})$ であり、有効ボーア磁子 μ_{eff} は $31\mu_B$ となった。高温領域と比べ、Curie 定数及び有効ボーア磁子は大きくなることが分かった。これは Θ_p 以下の温度になると、低温では微粒子全体が強磁性となり、実効的に大きな磁気モーメントを有するクラスターとして振舞うためであると説明できる。しかし、常磁性 Curie 温度以下の低温領域で $1/\chi-T$ のプロットは完全な直線ではなく、フィッティングの任意性が避けられない。それでも、低温の範囲では、定性的に Curie 定数及び有効ボーア磁子が増大すると考えてよい。窒素をドーピングした試料においても同様に常磁性 Curie 温度以下での直線成分に対してフィッティングを行った。A1 シリーズ試料の低温領域でのフィッティングより得られた Curie 定数及び有効ボーア磁子の $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比に対する依存性を図 5.3(b)に示す。図 5.3(b)に示すように、低温領域のフィッティングより求めた Curie 定数及び有効ボーア磁子は高温領域より大きな値を示すが、やはり $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比の増加に伴い減少することが分かった。これは、 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比の増加(即ち、窒素ドーピング量の増加)に伴いクラスター中の Cr 間の強磁性的な相互作用が弱くなるためと考えられる。

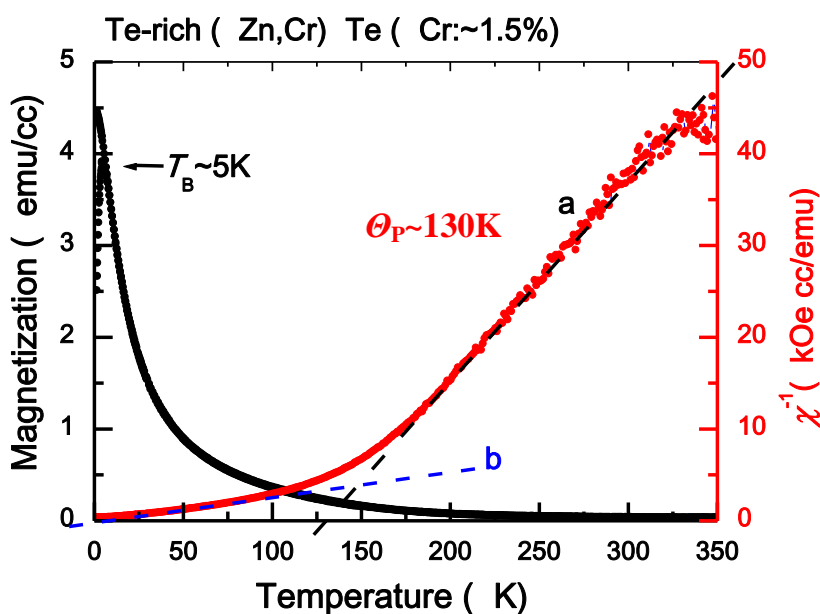


図 5.2: 窒素をドーピングしていない(Zn,Cr)Te 薄膜における高温領域及び低温領域で Curie 定数のフィッティング

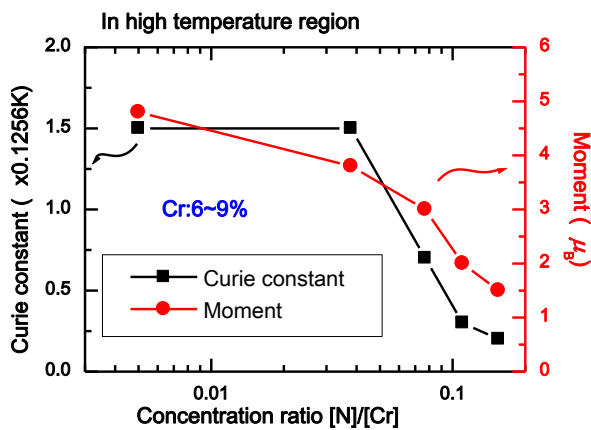


図 5.3(a): A1 シリーズ試料における高温領域 ($T > \theta_p$)での Curie 定数及び有効ボーア磁子の $[N]/[Cr]$ 比に対する依存性

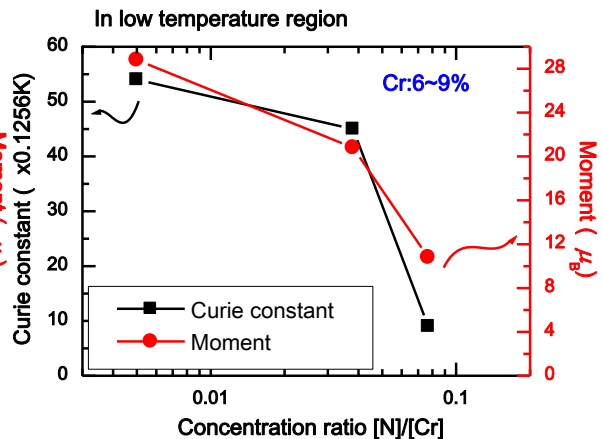


図 5.3(b): 低温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子の $[N]/[Cr]$ 比に対する依存性

次に、A1 シリーズの試料の $M-H$ 曲線を図 5.4 に示す。窒素ドーパ量により飽和磁化、保磁力及び残留磁化の値に大きな違いが見えた。窒素ドーパ量の増加に従い、ヒステリシスが抑制されることが分かった。特に、窒素ドーパ量が $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ に達すると、ヒステリシスが完全に消失し、常磁性へと変化することが分かった。これより、ヒステリシスの消失する臨界窒素ドーパ量は $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であることが得られた。

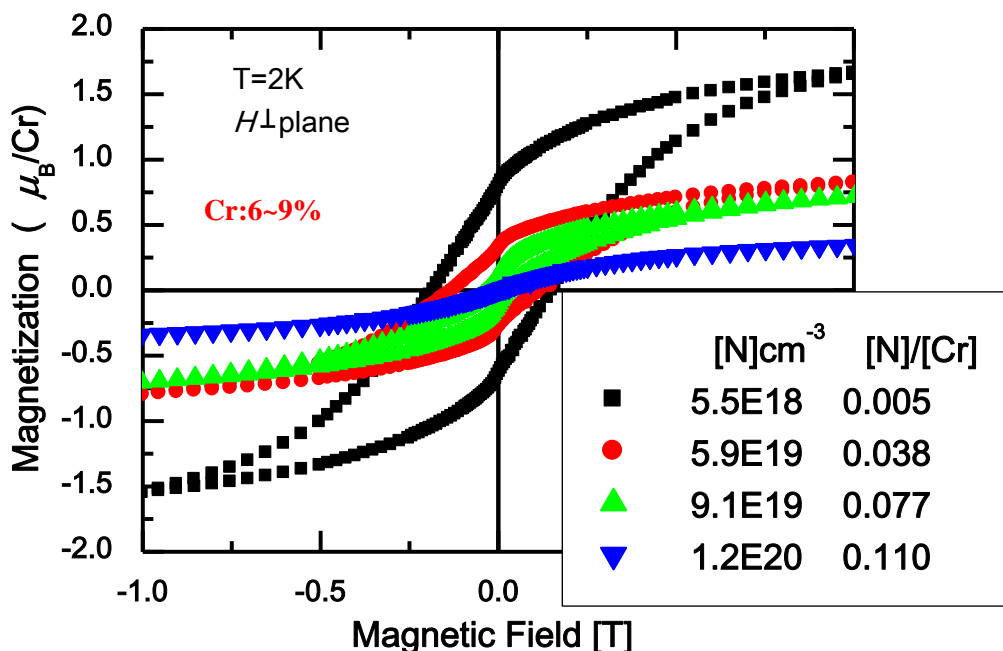


図5.4: A1シリーズ試料の $M-H$ 曲線

ここで、常磁性となる温度の範囲において磁化の磁場依存性をLangevin関数を用いてフィッティングした。このフィッティングにより、微粒子の磁気モーメントを求めることができる。A1シリーズ中の#3の試料における微粒子のモーメント μ を見積もる。この試料の強磁性転移温度 T_c は約20Kである。まず、それぞれ常磁性を示す50K及び100Kにおける磁化の磁場依存性(M - H 測定)のフィッティングを行った。図5.5に50K及び100Kでの M - H 測定の結果より縦軸は磁化を5Tにおける値で規格化した値 M/M_S で、横軸は磁場を温度で割った値 H/T でプロットした曲線を示す。黒線(100Kでの M/M_S - H/T 曲線)及び赤線(50Kでの M/M_S - H/T 曲線)で示しているのは測定の結果であるのに対し、青線で示しているのは式(3.30)で示したLangevin関数によるフィッティングの結果である。図5.5に見るように、このフィッティング結果は低磁場領域($H/T \sim \pm 0.02$ T/Kの範囲)で実験の結果とよく一致し、微粒子のモーメント μ として約 $380\mu_B$ という値が得られた。通常原子磁石では磁気モーメントの大きさが数 μ_B の程度であるのに対し、実験結果のフィッティングにより非常に大きな値が得られた。この結果は微粒子が $380\mu_B$ という巨大な磁気モーメントを持つクラスターとして振舞うことを示唆する。それに対し、高磁場領域($H/T > 0.02$ T/Kの範囲)でフィッティングにより得られた曲線は実験結果と合わない傾向が現れた。実験で得られた M - H 曲線がLangevin関数で完全にはフィッティングできないということは、個々の微粒子の有する磁気モーメントの値が単一ではなく、ばらつきがあることによる可能性があると考えられる。ここでは、低磁場領域でのフィッティングにより微粒子の磁気モーメントの平均の値が得られたと考えられる。同様なフィッティングの手法でA1シリーズの各試料に対して見積もられた微粒子の磁気モーメントの大きさを $[N]/[Cr]$ に対してプロットしたものを図5.6に示す。同図に示している温度はフィッティングに用いた M - H 曲線を測定した温度を示す。また、A2シリーズ及びA3シリーズの試料に対しても同様に、 M - H 曲線をフィッティングすることにより、微粒子の磁気モーメントの値を見積もった。図5.6に示すように、Cr組成に関わらず、窒素とCr組成比 $[N]/[Cr]$ の増加に伴い、微粒子の磁気モーメントの大きさが減少し、さらに組成比 $[N]/[Cr]$ が約0.1に達すると、全ての試料で微粒子の磁気モーメントは大きく減少し、 $10\mu_B$ 以下となることが分かった。

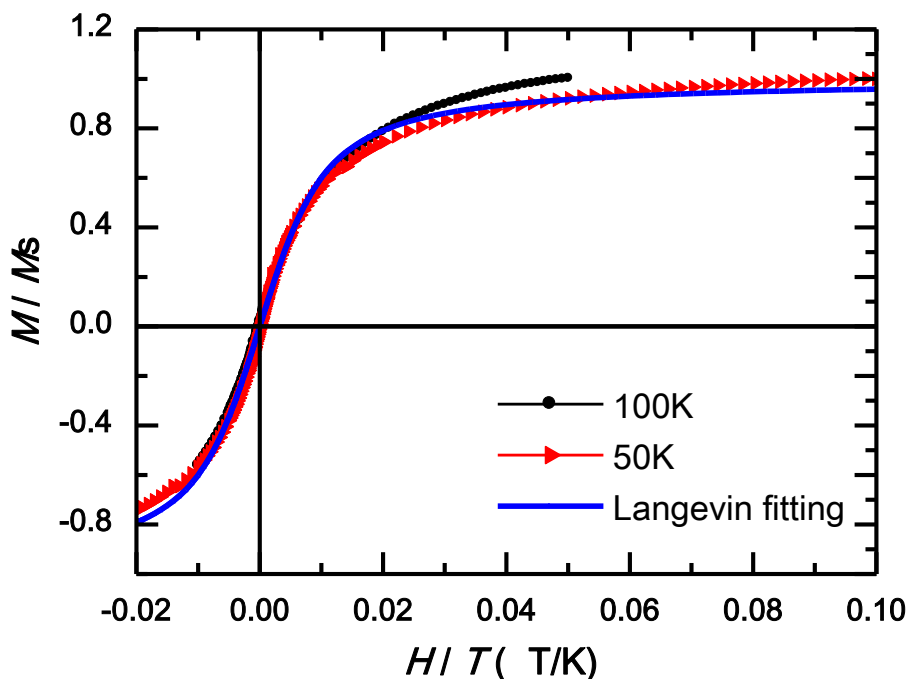


図5.5: A1シリーズの#3試料の50K及び100Kでの M/M_S - H/T 曲線及びこれに対するLangevin関数のフィッティング

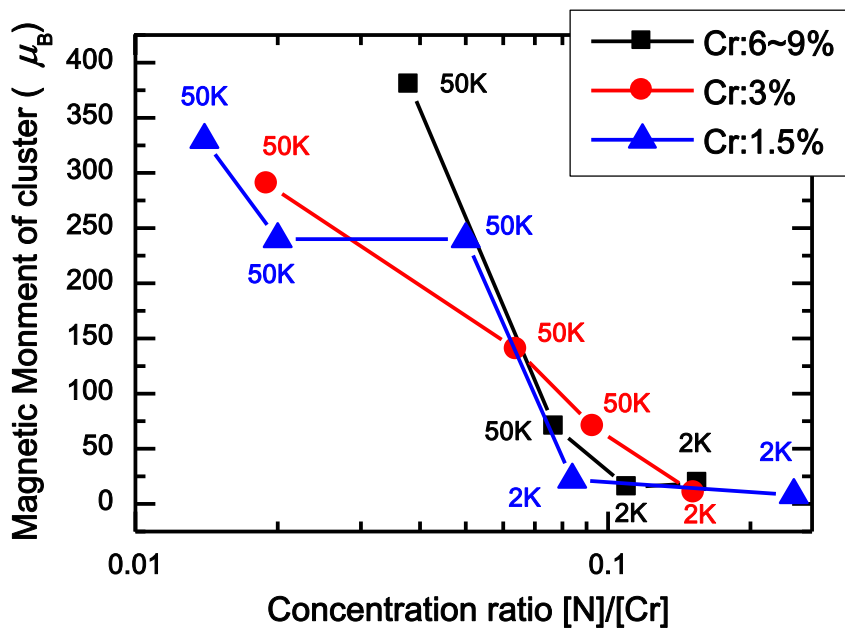


図5.6: Aシリーズ試料における微粒子の磁気モーメントの窒素とCr組成比[N]/[Cr]に対する依存性

A1シリーズの試料の強磁性的な振る舞いを表す3つの特徴的な温度ブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性Curie温度 θ_P の[N]/[Cr]比に対する依存性を図5.7に示す。ここで、強磁性転移温度 T_C は前述のようにArrott Plot解析から見積もったものである。窒素濃度の増加に伴って、3つの特徴的な温度が低くなり、[N]/[Cr]比が~0.11以上で2K以下となった。2.4.2節に述べた簡単なモデルに基づいてCr 3d電子の変化は窒素濃度のCr組成に対する比[N]/[Cr]と等しいと仮定すると、ここで、Cr 3d電子がCr 1原子当たり0.11個程度減少することにより強磁性が抑制されると考えられる。

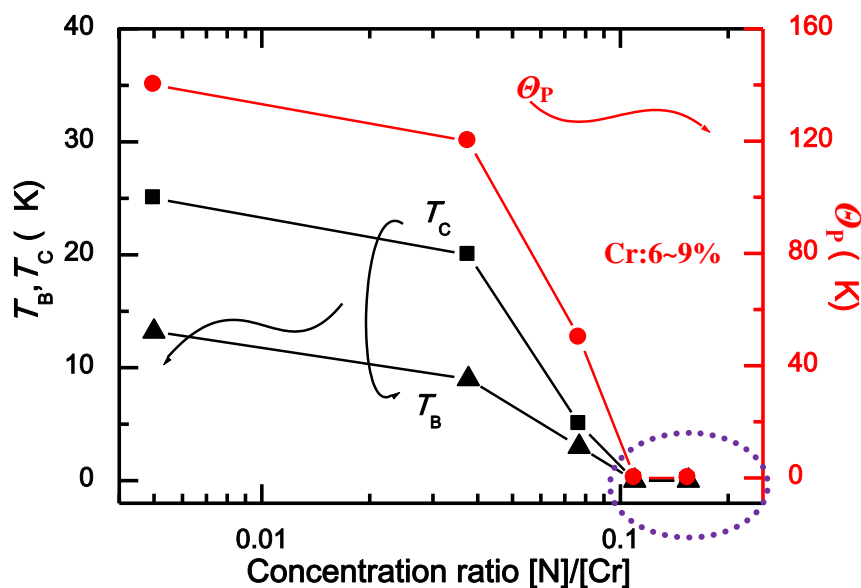


図5.7: A1シリーズの試料(Cr組成6~9%)における3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_P の[N]/[Cr]比に対する依存性

A2シリーズ試料の磁化測定の結果

A2シリーズの試料はCr組成を3%と一定にし、窒素濃度を $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させ、Crと同時にドーピングしたものである。図5.8にA2シリーズの試料の $M-H$ 曲線を示す。窒素ドーピング量の増加に従い、飽和磁化が減少し、ヒステリシスが抑制されることが分かった。特に、 $5.6\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 及びこれ以上の窒素ドーピング量でヒステリシスが完全に消失し、常磁性へと変化することが分かった。ここで、ヒステリシスの消失する臨界窒素ドーピング量が $5.6\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であり、組成比が0.093であることが得られた。

図5.9に3つの特徴的な温度ブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性 Curie 温度 θ_P の $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比に対する依存性を示す。窒素濃度の増加に伴い3つの特徴的な温度が低くなり、 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比が ~ 0.093 以上で2K以下となった。

同様に、A2シリーズでも $\chi^{-1}-T$ 曲線の高温領域と低温領域の直線部分の傾きより Curie 定数及び有効ボーア磁子を見積もった。得られた Curie 定数及び有効ボーア磁子の組成比 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比に対する依存性を図5.10(a),(b)に示す。A2シリーズの試料において組成比 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ の増加に従って、高温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子が減少することが分かった。特に、組成比 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ が約0.064以上になると急激に減少することが見られる。更に、組成比 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ が約0.1を超える場合で、有効ボーア磁子が $2\mu_B$ 以下になった。低温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子も組成比 $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ の増加につれて減少する傾向が現れる。

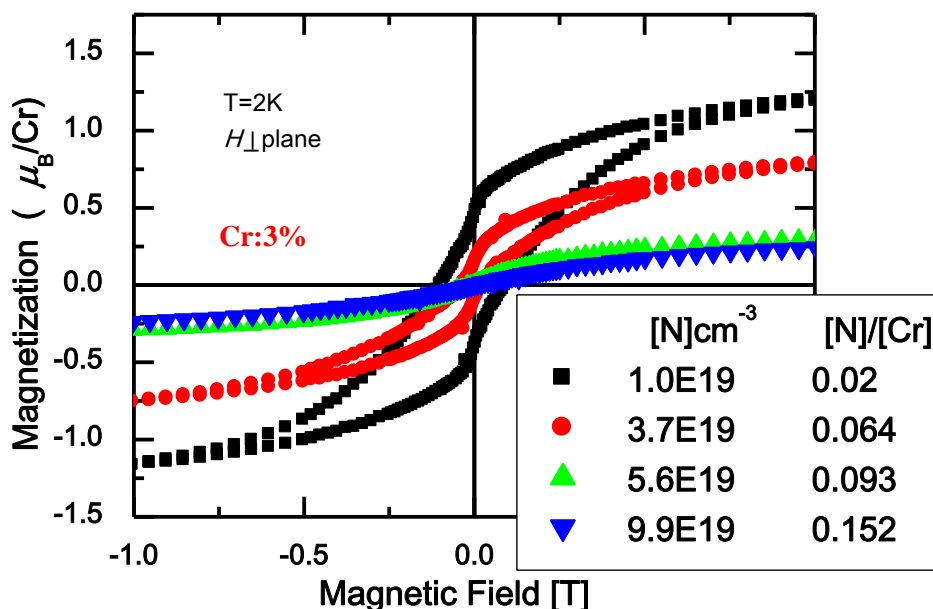


図5.8: A2シリーズ試料の $M-H$ 曲線

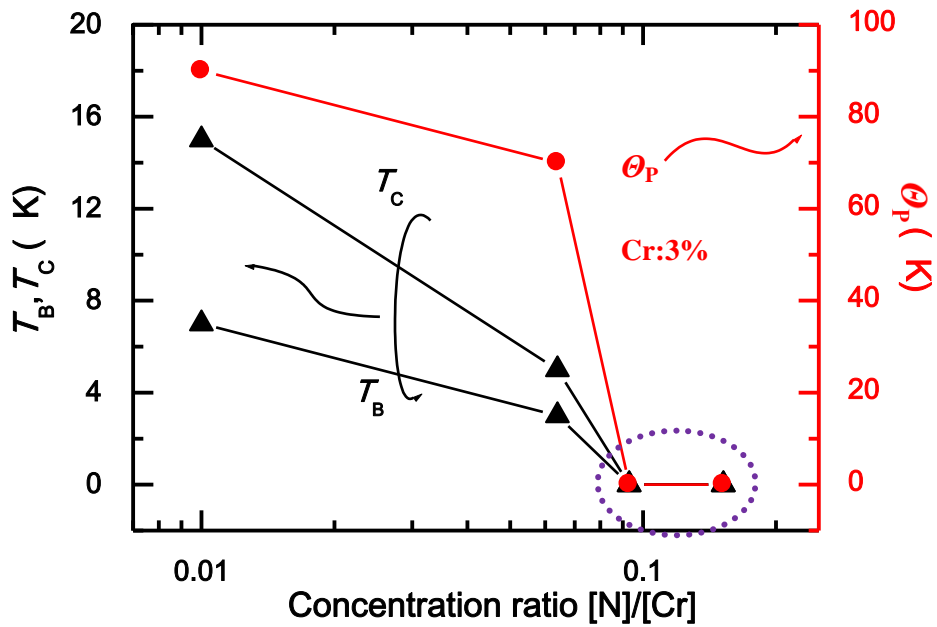


図5.9: A2シリーズの試料(Cr組成3%)における3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_P の[N]/[Cr]比に対する依存性

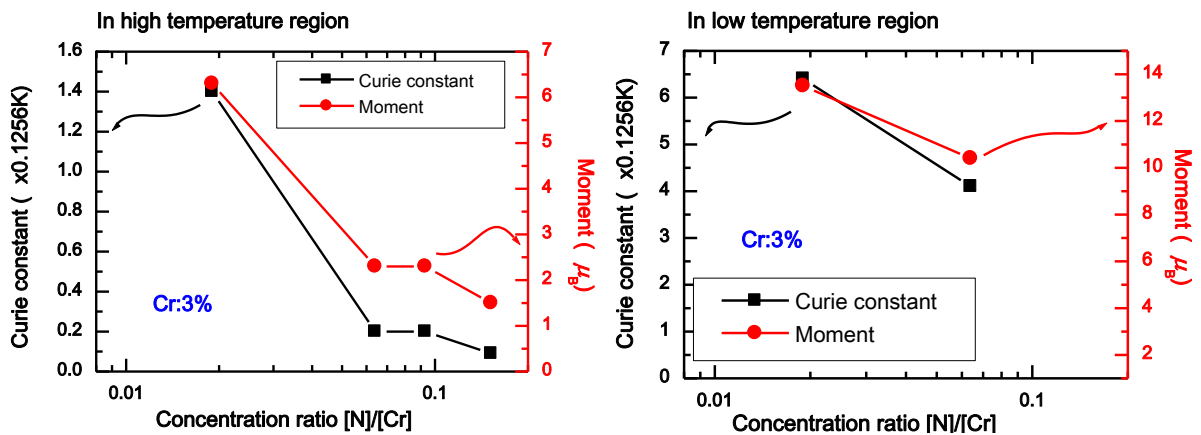


図 5.10(a): A2 シリーズ試料における高温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子の[N]/[Cr]比に対する依存性

図 5.10(b): 低温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子の[N]/[Cr]比に対する依存性

A3シリーズ試料の磁化測定の結果

A3シリーズの試料はCr組成を1.5%と一定にし、窒素濃度を $10^{18} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させ、Crと同時にドーピングしたものである。図5.11にA3シリーズの試料のM-H曲線を示す。窒素ドーピング量の増加に従って、飽和磁化が減少し、ヒステリシスが抑制されることが分かった。特に $1.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 及びこれ以上の窒素ドーピング量でヒステリシスが完全に消失し、常磁性へと変化することが分かった。ここで、ヒステリシスの消失する臨界窒素ドーピング量が $1.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、組成比が0.084であることが得られた。常磁性を示す試料#16([N]/[Cr] ~ 0.084)の1TにおけるCr 1原子当たりの磁気モーメントの大きさは $\sim 0.7 \mu_B$ となり、窒素ドーピング量の少なく強磁性を示す試料における値に比べて、それほど減少していない。これはCr組成のより高いA1、A2シリーズの試料における結果(A1シリーズの#5で $\sim 0.25 \mu_B/\text{Cr}@1\text{T}$ 、A2シリーズの#10で $\sim 0.25 \mu_B/\text{Cr}@1\text{T}$)と異なる傾向である。これは何らかの原因によるものと考えられるが、現時点では明らかに分かっていない。

図5.12に3つの特徴的な温度ブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 及び常磁性Curie温度 θ_p の[N]/[Cr]比に対する依存性を示す。窒素濃度の増加に伴い3つの特徴的な温度が低くなり、[N]/[Cr]比が ~ 0.084 以上で2K以下となった。

A3シリーズでのCurie定数及び有効ボーア磁子の組成比[N]/[Cr]比に対する依存性を図5.13(a),(b)に示す。A3シリーズの試料において高温領域でも低温領域でも組成比[N]/[Cr]の増加に従って、Curie定数及び有効ボーア磁子が概ねに減少することが分かった。

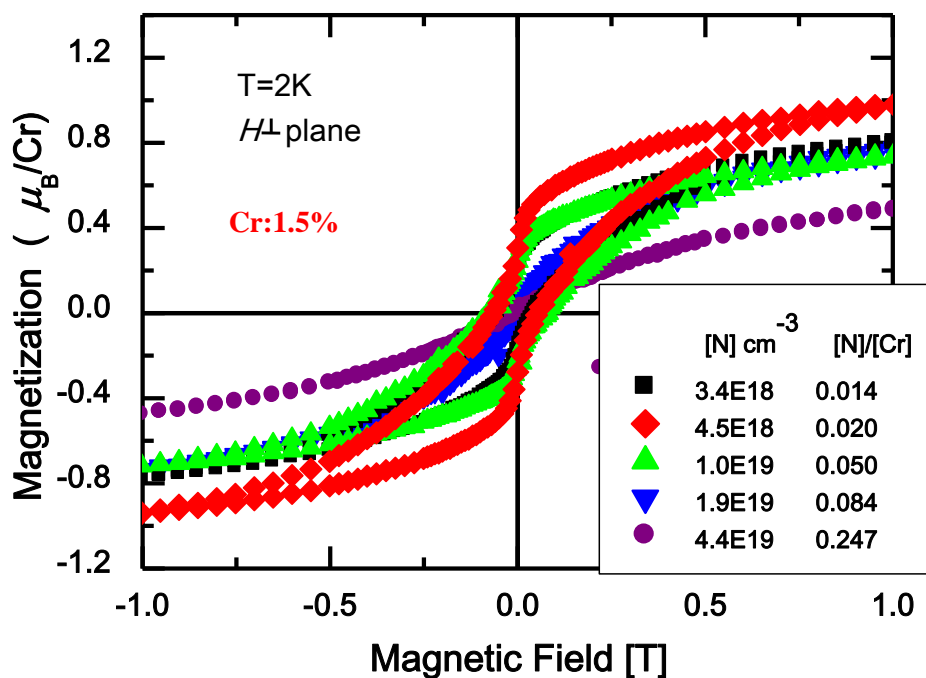


図5.11: A3シリーズ試料のM-H曲線

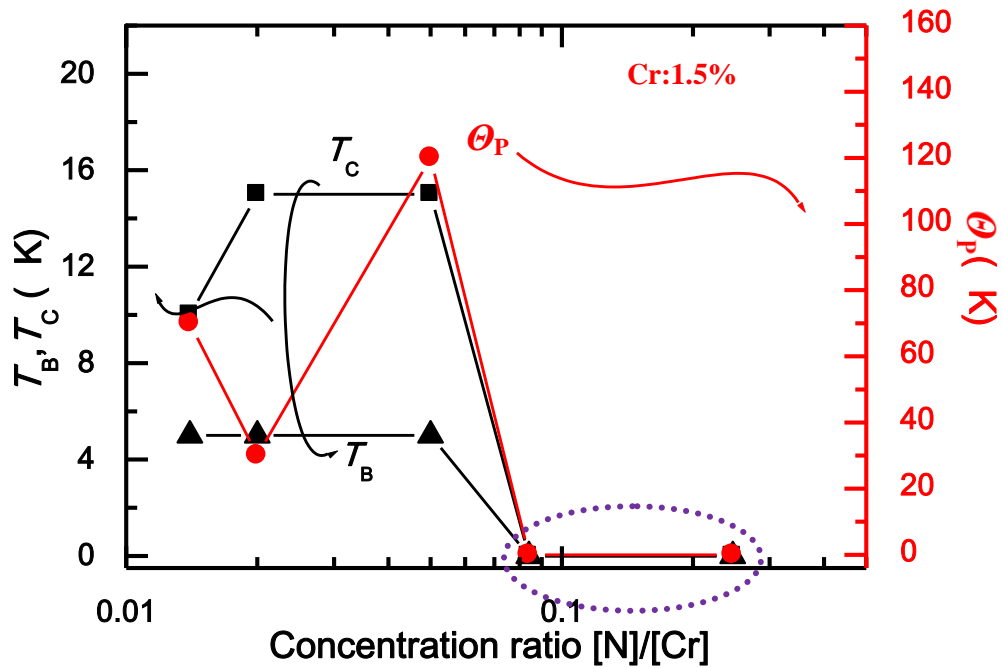


図5.12: A3シリーズの試料(Cr組成1.5%)3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_P の[N]/[Cr]比に対する依存性

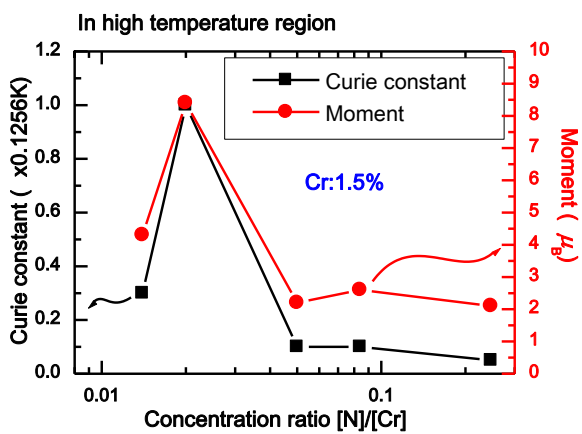


図 5.13(a): A3 シリーズ試料における高温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子の[N]/[Cr]比に対する依存性

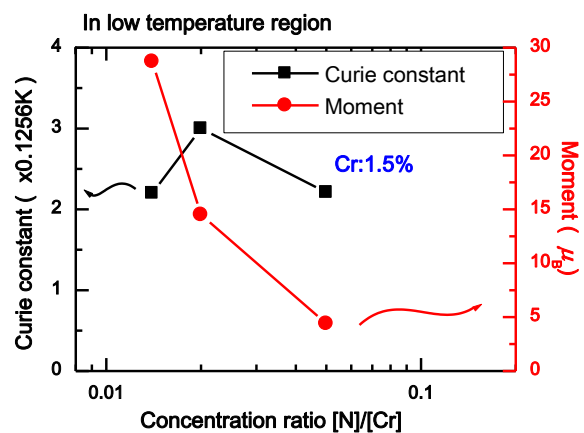


図 5.13(b): 低温領域での Curie 定数及び有効ボーア磁子の[N]/[Cr]比に対する依存性

5.2 超格子試料の磁化測定の結果

B1シリーズ試料の磁化測定の結果

第4.2節で述べたB1シリーズの試料は(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを12nmと固定し、ZnTe:N層の窒素濃度を $0\sim 1.5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させたものである。非磁性層ZnTe:Nの窒素濃度[N]によってこのシリーズの磁化がどのように変化するかをSQUIDにより評価した。まず、このシリーズの磁化の磁場依存性を図5.14に示す。2KでのM-H測定において、窒素濃度[N]の増加に伴い飽和磁化が減少し、ヒステリシスが小さくなることが見えた。しかし、窒素濃度[N]が $7\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上では、M-H曲線の変化は見られなかった。

前述した(Zn,Cr)Te薄膜試料と同様に、3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_p の[N]/[Cr]比に対する依存性をプロットしたものを図5.15に示す。[N]/[Cr]比の増加に従って、この3つの温度が低くなることが分かった。しかし窒素濃度が最も多い $1.5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の試料においても強磁性的な特性は維持されることが観測された。

B2シリーズ試料の磁化測定の結果

4.1節で述べたZnTe:N試料のXRD測定の結果から、窒素濃度が約 10^{20}cm^{-3} を超えると、ZnTe:N層の格子定数がZnTe層の格子定数より小さくなり、結晶性が悪くなることが分かった。それに、B1シリーズのM-H測定の結果で窒素濃度[N]が $7\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上になると磁化は大きく変化しなかった。そのため、B2シリーズの超格子試料はZnTe:N層の窒素濃度を約 $7\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ と一定にし、(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを12~3nmの範囲で変化させたものである。このシリーズの試料において、(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを変えると、磁化がどのように変化するかを磁化の磁場依存性を示すことによって紹介する。図5.16に磁性層の層厚の減少によって、飽和磁化が減少し、さらに層厚が3nmの試料では強磁性が消失することが見られた。図5.17に示すように、B2シリーズの試料では層厚の減少に伴って、3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_p が減少することが分かった。磁性層の層厚が3nmの試料では T_B 、 T_C 及び θ_p が2K以下となることが分かった。この試料をB_Sと標記する。

B3シリーズ試料の磁化測定の結果

B2シリーズの磁化測定の結果から、B_S試料では、ZnTe:N層の窒素濃度が $7\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、(Zn,Cr)Teの膜厚が3nmという条件で常磁性的な振る舞いが見られる。また、(Zn,Cr)Te層の厚さを3nmに固定して、非磁性層ZnTe:Nの窒素濃度を減少させた場合、磁性がどのように変化するかということをB3シリーズの試料において評価した。B3シリーズの試料は(Zn,Cr)Te磁性層の厚さを3nmと固定して、ZnTe:N層の窒素濃度を $7\times 10^{19}\sim 0\text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させたものである。B_S試料はこのシリーズの中に含まれている。

図5.18に磁化の磁場依存性を示す。非磁性層の窒素濃度[N]の減少に従って、飽和磁化が増加し、ヒステリシスが大きくなることが見られた。図5.19に示すように、[N]/[Cr]比が0.14のときは3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_p は2K以下であったのが、[N]/[Cr]比の減少に従って、これらの温度は上昇することが分かった。

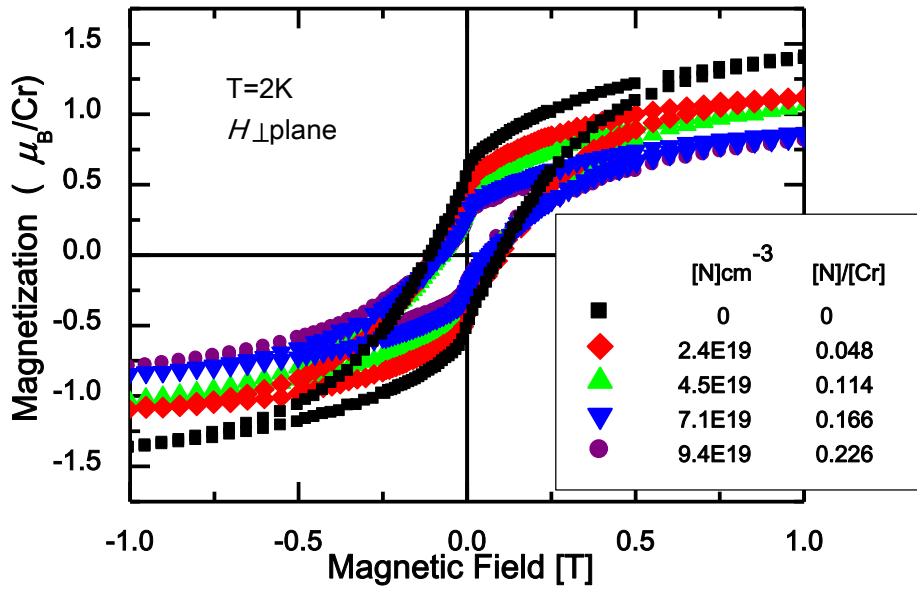


図5.14: B1シリーズ試料のM-H曲線

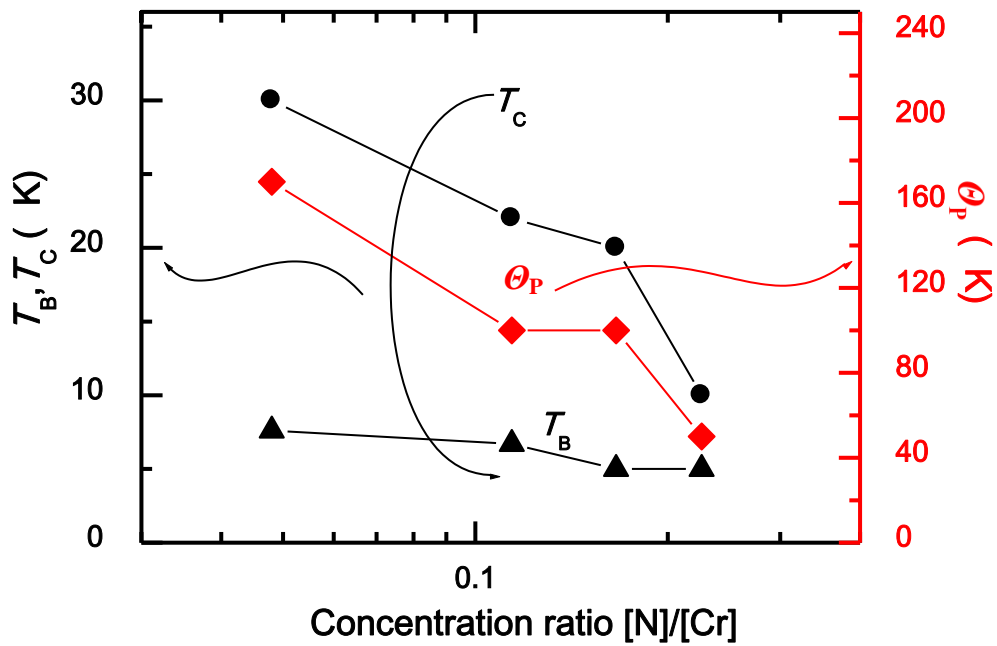


図5.15: B1シリーズの試料における3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_P の $[\text{N}]/[\text{Cr}]$ 比に対する依存性

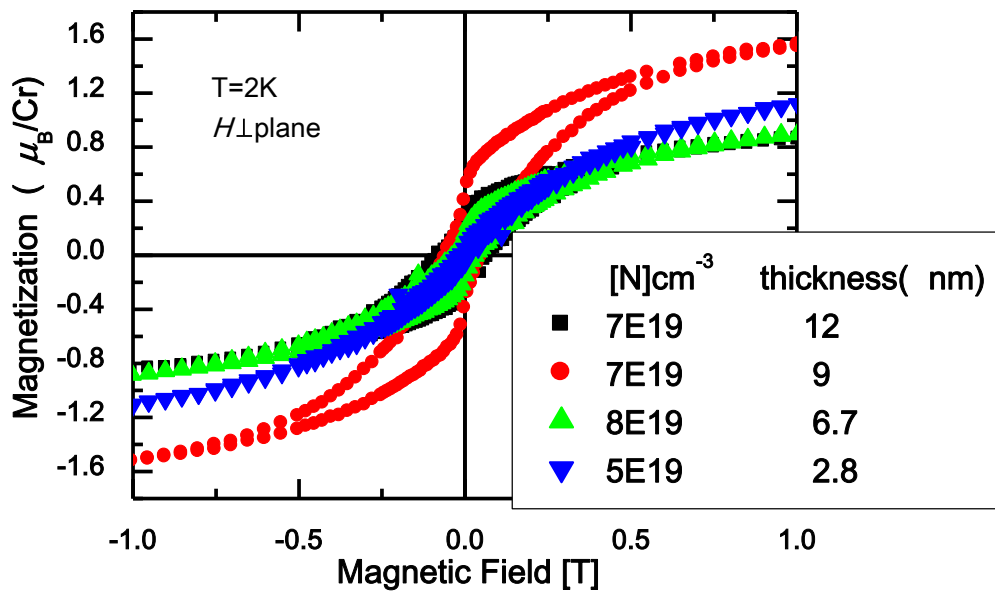


図5.16: B2シリーズ試料のM-H曲線

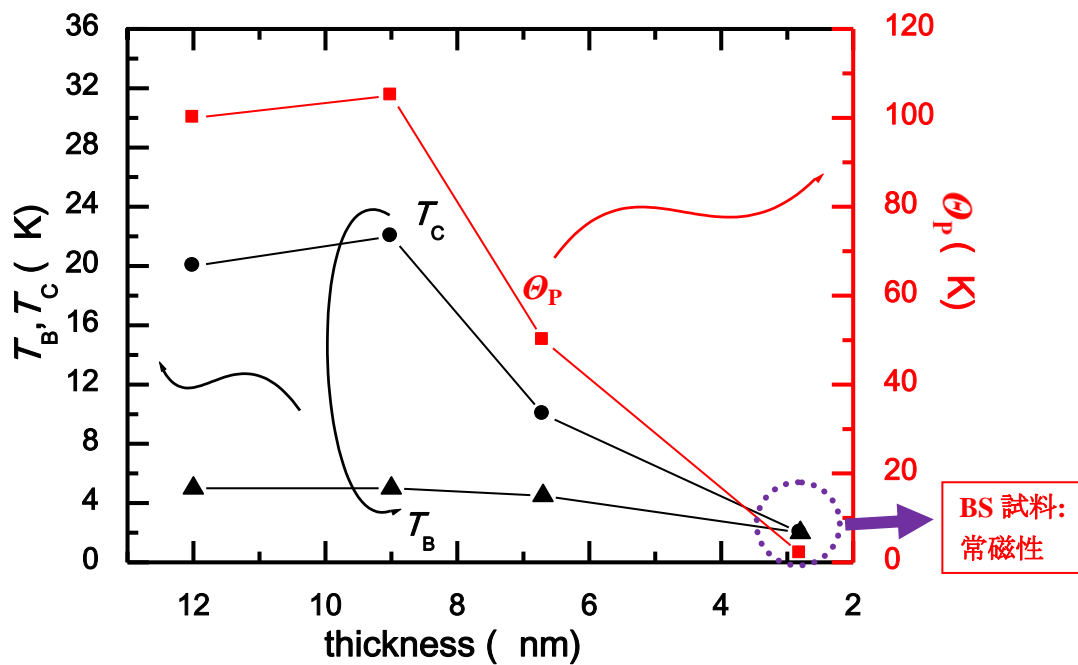


図5.17: B2シリーズの試料における3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_P の[N]/[Cr]比に対する依存性

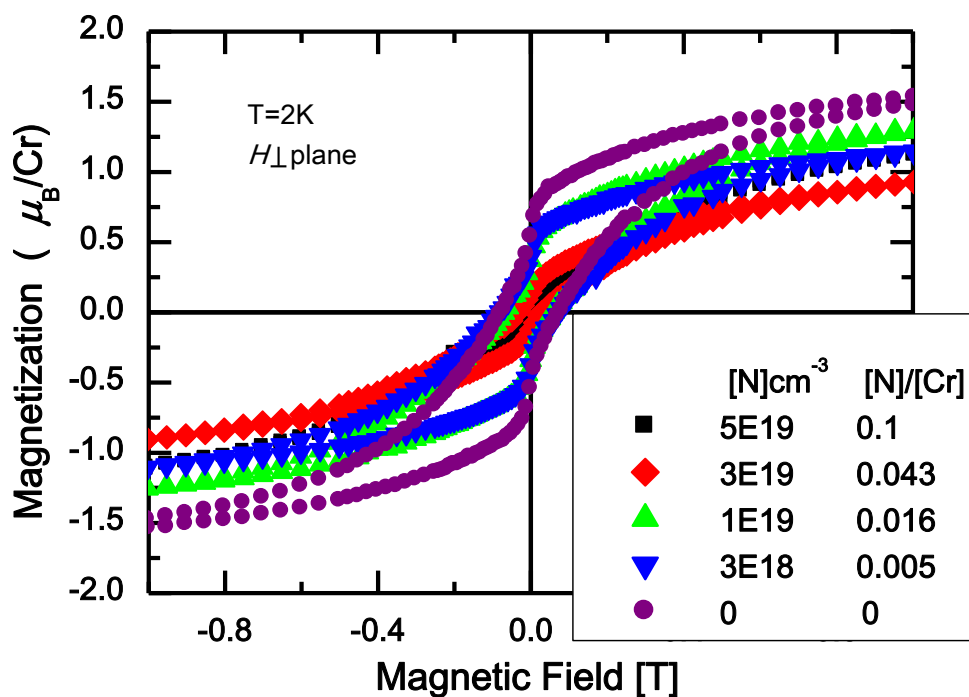


図5.18: B3シリーズ試料のM-H曲線

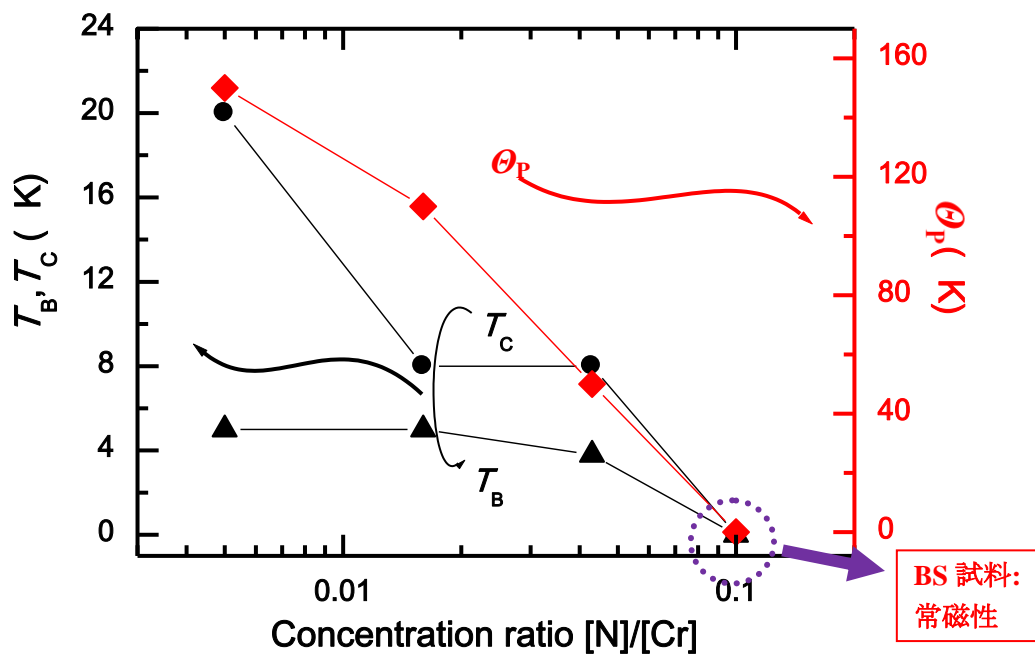


図5.19: B3シリーズの試料における3つの特徴的な温度 T_B 、 T_C 及び θ_P の $[N]/[\text{Cr}]$ 比に対する依存性

5.3 磁化測定の結果のまとめ

(Zn,Cr)Te:N薄膜試料

(Zn,Cr)Te薄膜の試料におけるブロッキング温度 T_B の組成比に対する依存性をまとめたものを図5.20(a)に示す。組成比の増加に伴い、ブロッキング温度 T_B は概ね減少する傾向を示している。Cr組成に関わらず、組成比が約0.1を超えると、強磁性が消失することが見られる。磁化測定の結果から窒素とCrの組成比が約0.1程度に達すると、強磁性が抑制されると考えられる。

超格子の試料

超格子試料の構造パラメータとしての(Zn,Cr)Teの層厚及び窒素とCr組成比 $[N]/[Cr]$ に対して、各試料のブロッキング温度 T_B をまとめたものを概略的に図5.20(b)のように示す。磁性層の層厚が12nmと一定のB1シリーズの試料では組成比の増加に従って、ブロッキング温度 T_B が減少することが分かった。非磁性層ZnTe:Nの窒素濃度が約 $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と一定にしたB2シリーズの試料では磁性層の層厚の減少によって、ブロッキング温度 T_B が減少することが分かった。特に、磁性層の層厚が3nmのB_s試料($[N]/[Cr] \sim 0.14$)では主に常磁性成分が存在する。さらに、磁性層の層厚が3nmと一定にしたB3シリーズの試料では組成比の減少に従って、ブロッキング温度 T_B が増加することが分かった。

第6章ではXAFS測定によりCr 3d電子状態、Cr原子周りの局所構造の変化を評価し、磁性の変化との相関について検討する。第7章では、Cr 3d電子状態の変化により、Crの分布と強磁性の抑制されるメカニズムとの関連について考察する。

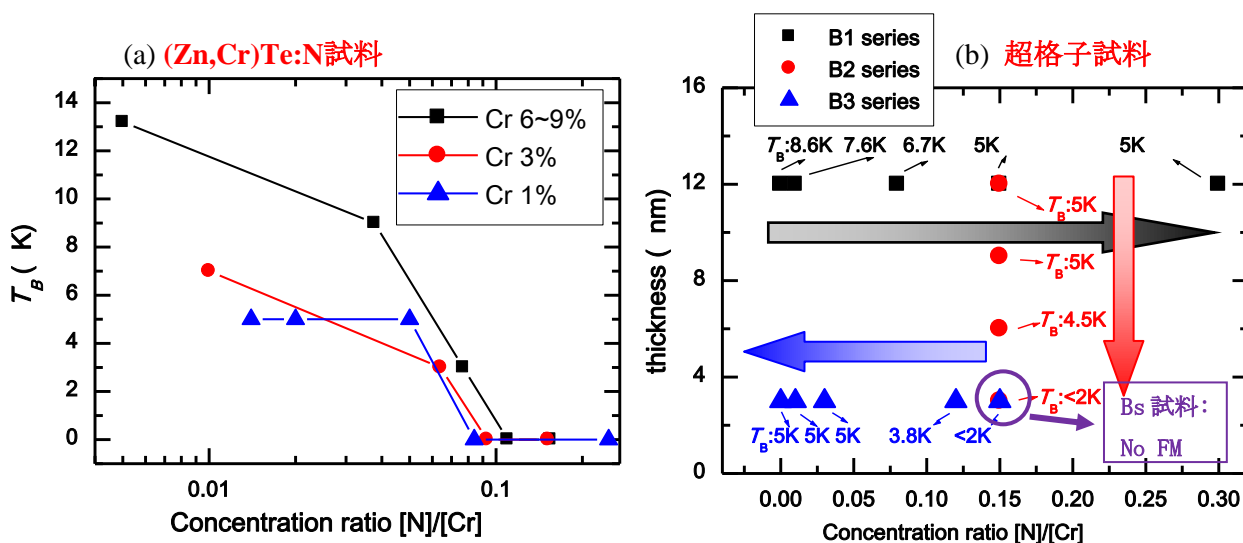


図5.20(a): (Zn,Cr)Te:N試料の T_B の組成比に対する依存性

(b): 超格子試料において作製条件のパラメータと T_B の組成比 $[N]/[Cr]$ に対する依存性。

第6章 実験結果II: Cr 3d電子状態及び局所構造の評価

6.1 (Zn,Cr)Te:N薄膜のXAFS測定の結果

A1シリーズの(Zn,Cr)Te:N薄膜試料のXAFS測定の結果

A1シリーズの試料はCr組成を6~9%と一定にし、窒素濃度を 10^{18} ~ 10^{20} cm⁻³の範囲で変化させ、Crと同時にドーピングしたものである。図6.1(a)にA1シリーズの各試料と参照試料である(Zn,Cr)Te(Cr組成1.3%)とNaCl型構造のCrN及びFe₂N型構造のCrN₂の粉末に対するCrのK吸収端近傍のXANESスペクトルを示す。全ての試料でエネルギー約5.984keVの所にpre-edgeピークが明瞭に観測されたが、NとCrの組成比[N]/[Cr]の増加によるpre-edgeピークのエネルギー位置の変化は見えなかった。このpre-edgeピークは1s基底状態から3d-like状態への遷移に対応するものと考えられる。一般的に、1s基底状態から3d励起状態への電気双極子遷移は禁制とされるが、T_d対称性を持つ四面体配位ではd軌道とp軌道が混成して禁制を解けるため、s軌道からd軌道への遷移が許容となると考えられる。約5.993keV所にもう一つのピークが観測された。これは肩ピークと言い、1s基底状態から4p-like状態への遷移に対応するものと考えられる^[59]。組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、肩ピークは弱くなり、さらに組成比が0.155に達すると消失することが観測された。さらに、約6.002keVの所に、メインピークが観測された。組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、メインピークは高エネルギー側にシフトする様子が見られた。肩ピークの消失する理由は、現在の段階ではまだ明らかになっていないため、今後、理論計算との比較にする検討が必要であると考えられる。

3.4節に述べたようにXANES測定によって吸収端、あるいはメインピークのエネルギー位置から目標原子の価数の定量的な評価が可能である。ここでは、一つの例を取り上げて紹介する。G. Subiasら^[60]は、LaMnO₃(Mnの価数が3+である)にCaを添加する量(全てのLa原子をCa原子で置換する場合でMnの価数が4+となる)によって吸収端及びメインピークの位置が変化するという結果を報告した。異なるCaドーピング量でのLa_{1-x}Ca_xMnO₃(0≤x≤1)のXANESスペクトルを図6.2(a)に示す。この図を見れば、Caドーピング量が増加すると、メインピーク(青矢印で示している)が高エネルギー側にシフトすることが分かる。そのため、3+と4+のMnが混在していると考えられる。彼らはスペクトルのシフト量により、3+と4+のMn原子がどのくらい混在するかを定量的に評価した。具体的に、LaMnO₃のスペクトル及びCaMnO₃のスペクトルを抽出して、LaMnO₃のスペクトルとCaMnO₃のスペクトルを67:33の割合で加算して得られたスペクトルを図6.2(b)の点線で示す。これに対し、Caを33%ドーピングしたLa_{1-x}Ca_xMnO₃のXANESスペクトルを図6.2(b)の実線で示す。図のように、計算結果と実験結果の吸収端及びメインピークの位置が一致していることから、33%のCaをドーピングすると、La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃の中のMnのうち、33%の価数は4+になると考えられる。即ち、3+のMn原子と4+のMn原子がおよそ2:1の割合で混在することが定量的に評価できると考えられる。

他方、Y. Yamazakiら^[61]はCrのL吸収端におけるXAS(X-ray absorption spectroscopy)測定に基づき、(Zn,Cr)Te:N薄膜試料で窒素ドーピング量の増加によってCr価数が増大することを報告した。図6.3にXASの測定結果(測定温度は20Kである)を示す。Cr組成が3.9%のI(ヨウ素)doped (Zn,Cr)Te薄膜試料とun-doped (Zn,Cr)Te(Cr組成が5.3%)、及び(Zn,Cr)Te:N(Cr組成が約4%)のCrL吸収端のXASスペクトルを図6.3の上部に示す。図6.3の下部には、参照用の(Zn,Cr)TeとCr₂O₃のXASスペクトルを示す。参照用の試料のXASスペクトルを比べると、un-dopedとI-doped及びlightly N-doped試料(窒素濃度が約 1.8×10^{18} cm⁻³、窒素とCr組成比[N]/[Cr]が約0.002)ではZn_{1-x}Cr_xTe(Crの価数が2+である^[80])のXASスペクトルに近い形状を示し、Crの価数が2+であると考えられる。heavily N-doped(窒素濃度約 1.0×10^{20} cm⁻³、窒素とCr組成比[N]/[Cr]が約0.13)試料では、メインピークの位置は高エネルギー側にシフトし、Zn_{1-x}Cr_xTeとCr₂O₃(Crの価数が3+である^[81])のXASスペクトルの間に位置し、2+と3+のCrが混在していると考えられる。heavily N-doped試料で窒素アクセプター準位が形成され、Crの3d電子がアクセプター準位に供給されると3+のCrが形成されることを示唆する。

本研究において、Zinc blende 構造を持つ Cr 化合物の参照試料がないため、我々は Zinc blende 構造に最も近い対称性を持つ CrN 及び CrN₂(Cr の価数は 3+ 及び 6+ が混在する) 及び窒素をドーピングしていない (Zn,Cr)Te (Cr 組成 1.3%) 薄膜 (Cr の価数は 2+ と考えられる) を参照試料として用いた。組成比 [N]/[Cr] が 0.077 以下の試料でのスペクトルと (Zn,Cr)Te (Cr 組成 1.3%) 試料のスペクトル形状がほぼ一致していることが分かった。これに対し、組成比が 0.110 以上の試料のスペクトル形状は CrN (Cr の価数が 3+ である) 及び CrN₂ (Cr:6+) 粉末のスペクトルの形状に比較的似ており、Cr の価数が 2+ から増加していると考えられる。以上の G. Subías ら及び Y. Yamazaki らによって報告された例を併せて考え、本研究の XANES 測定の結果から窒素濃度の増加によって Cr の価数が増大すると考えるのが妥当であると思われるが、詳細な検討については更なる研究が必要であると考えられる。

EXAFS 領域の振動から 3.4 節に述べた解析手法で得られた Cr 原子の周りの動径分布関数 (RDF) を図 6.1(b) に示す。ここで RDF について説明する。Ofuchi ら^[82]によると、I-doped (Zn,Cr)Te の試料で Cr 原子の周りの動径分布関数 RDF において、約 2.6 Å の位置にメインピークが観測されている。このメインピークは Cr と第一隣接の Te 原子の結合に起因するものであると考えられる。その上、動径分布関数 RDF に対するフィッティングにより Cr-Te の結合距離が約 2.71~2.73 Å であるという結果が得られている。本研究において、N をドーピングしていない (Zn,Cr)Te (Cr 組成 1.3%) 及び A1 シリーズ中の組成比 [N]/[Cr] が 0.77 以下の試料の RDF において 2.55 Å の所にピークが観測された。Ofuchi らの結果より 0.05 Å 短い、このピークは Cr と第一隣接の Te 原子の結合に由来するものであると考えてよい。図 6.1(b) に示すように、窒素と Cr の組成比 [N]/[Cr] の増加に従って、Cr-Te 結合距離のピーク強度は弱くなり、さらに、組成比が 0.110 以下の試料で Cr-Te 結合距離のピークの位置が 2.55 Å であるのに対し、組成比が 0.110 以上になると、Cr-Te のピークが約 2.5 Å の所にシフトすることが見られた。これは、高濃度の窒素をドーピングすると、Cr と第一隣接の Te 原子間の距離が短くなるためと考えられる。また、組成比が 0.110 以上の試料では約 1.5 Å の所に新たなピークが現れた。Hashimoto ら^[83]は Ga_{1-x}Cr_xN で 1.6 Å の所にピークが観察されることを報告しており、この場合と同じく、1.5 Å に位置するピークは第一隣接の Cr-N 結合に起因するものであると考えられる。この Cr-N の結合によって生じるピークを解析するため、FEFF8 を用いてシミュレーションを行った。まず、最初に、ATOMS カードを用いて以下のような ZB (Zinc Blende) 構造の単位格子のモデルを設立した。

Model 1: 図 6.4(a) に ZB 構造の単位格子に Cr 原子の第一隣接の一つの Te 原子を N 原子に置換した (Zn,Cr)Te:N は置換型 (N_{Te}) という。具体的なモデルの作製において、格子定数 a を 6.11 Å 及び Cr 原子の座標を (0, 0, 0) に固定する。計算により ZB 構造を持つ第一隣接の Cr-Te 結合長が 2.65 Å ($\sqrt{3}a/4$) であるため、 $\langle 111 \rangle$ 方向の Te の空間座標は (1.53, 1.53, 1.53) となる。この Te 原子だけを N 原子に置換する。N 原子の空間座標を計算するため、J.C. Phillips ら^[50]により Te 及び N の四面体配位共有結合半径として報告されているそれぞれ 1.405 Å, 0.719 Å という値を用いた。簡単な計算によって、Cr の四面体配位共有結合半径は 1.245 Å であることが得られる。そのため、Cr-N の結合長 (Cr と N の共有結合半径の和) は 1.964 Å であり、この N 原子の空間座標は (1.146, 1.146, 1.146) となる。これらの見積もった原子の空間座標を用いて FEFF8 でシミュレーションを行った。

一方、N 原子が Te 原子を置換することだけではなく、N 原子は格子間に侵入する可能性がある。そのため、侵入型の N により Cr 周りの動径分布関数がどのように変わるかをシミュレーションした。主に、Zinc blende 構造で窒素原子は図 6.4 に示しているように結晶中の格子間の位置に侵入する^[86]。以下、窒素の侵入を仮定して、Cr 周りの動径分布関数をシミュレーションした結果について述べる。

Model 2: 図 6.4(a) に、侵入した窒素原子 (N_I) の周りに四つの Zn 原子 (あるいは Cr 原子) 及び六つの Te 原子がある。計算により第一隣接の Cr-N 結合長は 1.964 Å であるため、Cr 原子の空間座標を (0, 0, 0) に固定すれば、窒素原子の空間座標は (-1.146, 1.146, 1.146) となる。Cr 及び N 原子の空間座標を用い、動径分布関数をシミュレーションした結果を図 6.5 に示す。

Model 3: 図 6.4(b)に侵入した窒素原子の周りに三つの Zn 原子(あるいは Cr 原子)及び三つの Te 原子がある。Cr 原子の空間座標を(0, 0, 0)に固定すれば、窒素原子は $\langle 3/8, 5/8, 3/8 \rangle^{[86]}$ 方向に位置する。Cr-N の結合長を用いて計算すると、窒素原子の空間座標は(0.9, 1.5, 0.9)となる。同様に、Cr 及び N 原子の空間座標を用い、動径分布関数をシミュレーションした結果を図 6.5 に示す。

図 6.5 に Model 1~3 のシミュレーションの結果と組成比が 0.110 の試料の動径分布関数を併せて示す。赤線で示している置換型の(Zn,Cr)Te:N (Model 1)の Cr-N の第一隣接距離が 1.8Å であるのに対し、組成比[N]/[Cr]が 0.110 の試料#5 では、Cr-N の第一隣接距離が 1.5Å となる実験結果(黒線で示している)が得られた。つまり、0.3Å の偏差が生じたわけである。この相違の原因としてはシミュレーションの際に、Cr と N の結合半径の理論値を用いて行ったが、実際の試料で Te 原子を置換した窒素原子は Cr 原子のより近くに位置する可能性があると考えられる。そのため、約 0.3 Å の偏差が生じたと考えられる。それに対し、侵入型の(Zn,Cr)Te:N (Model 2 及び Model 3)のシミュレーションでは、動径分布関数における Cr-Te 結合によるピークは明瞭に観測されるものの、約 1.6Å に位置するはずの Cr-N 結合によるピークの強度は非常に小さい(Cr-Te 結合によるピーク強度の 1/10)という結果が得られた。組成比[N]/[Cr]が 0.110 以上の試料における動径分布関数において、約 1.5Å の所に現れた新たなピークの起源を明らかにするためにシミュレーションを行ったが、置換型及び侵入型の窒素原子を仮定した2つのモデルに基づいて行ったシミュレーションの結果を比較すると、前者の方が実際の試料で得られた動径分布関数の形状に比較的似ているものの、1.5Å 付近のピーク的位置には若干の偏差があり、窒素原子が Te 原子を置換しているか、格子間に侵入しているかを確定するのは難しい状況である。また、どのくらいの量の窒素原子が Cr 原子の周りに位置するかを定量的に評価することは難しい。そのため、シミュレーションの結果と実験の結果との定量的な比較にはさらなる研究が必要である。図 6.5 では比較しやすくするため、組成比が 0.110 の試料の動径分布関数の縦軸は k^3 を乗じて $k^3\chi(k)$ として示したのに対し、Model 1~3 のシミュレーションの縦軸は k^2 を乗じて $k^2\chi(k)$ として示した。

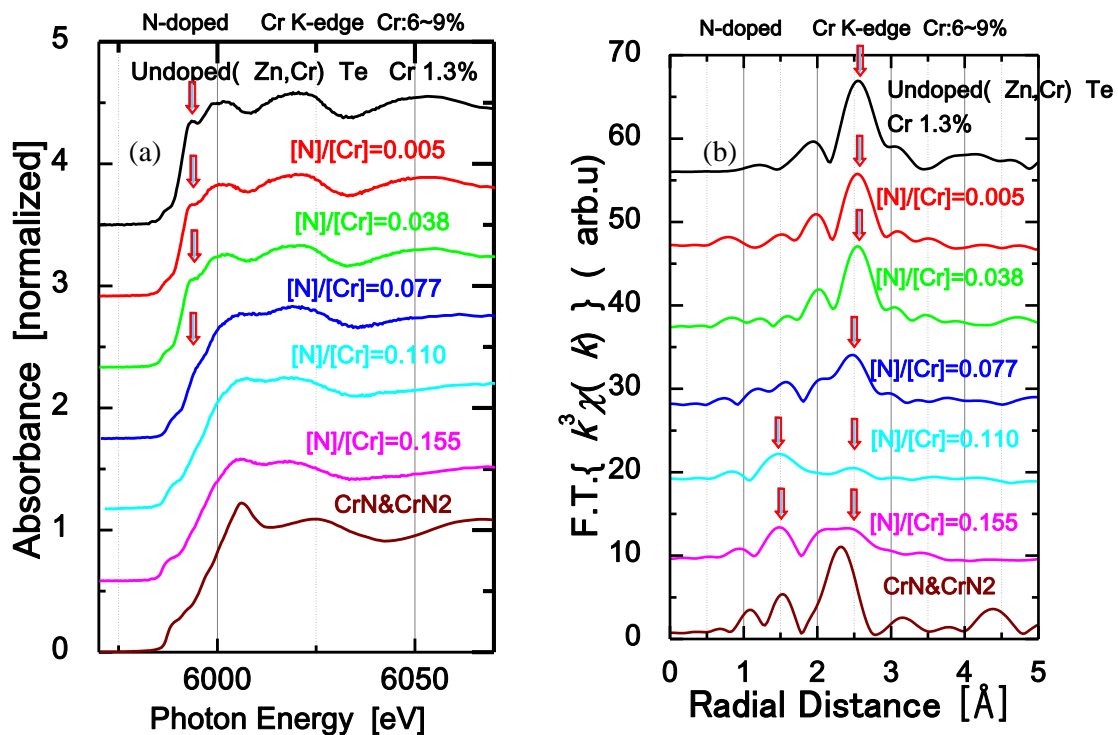


図6.1(a): A1シリーズの各試料のXANESスペクトル；
(b): 各試料の動径分布関数。

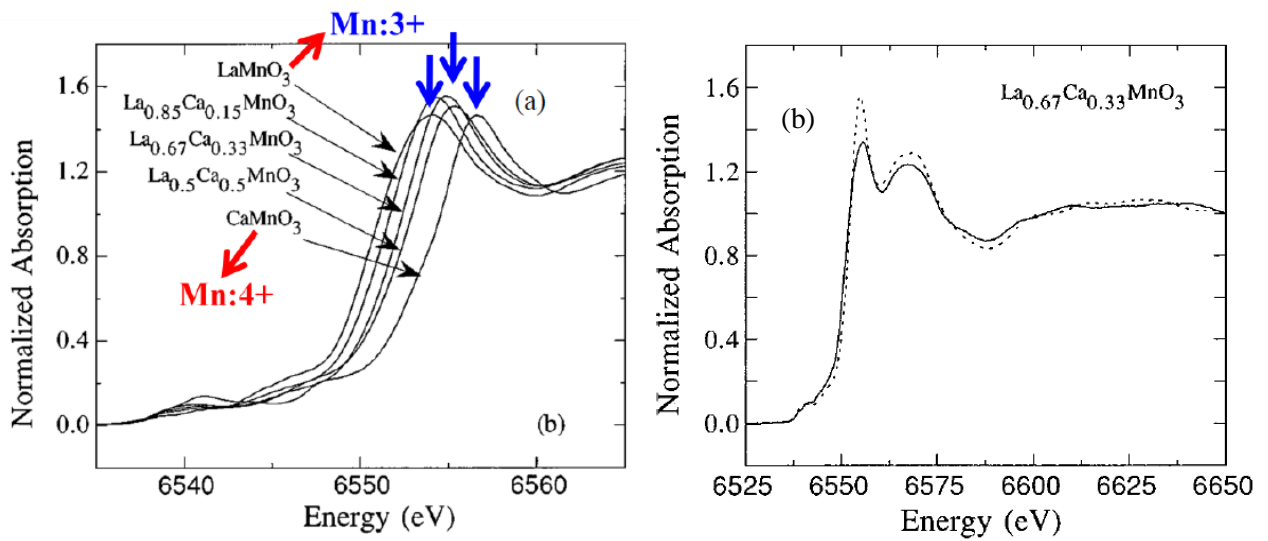


図6.2(a): $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.15, 0.33, 0.5, 1$)のXANESスペクトル及び化学シフト ;
 (b): $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ の実験XANESスペクトル(破線)及び計算された67%の LaMnO_3 のスペクトルと33%の CaMnO_3 のスペクトルの和のスペクトル(実線)^[60]。

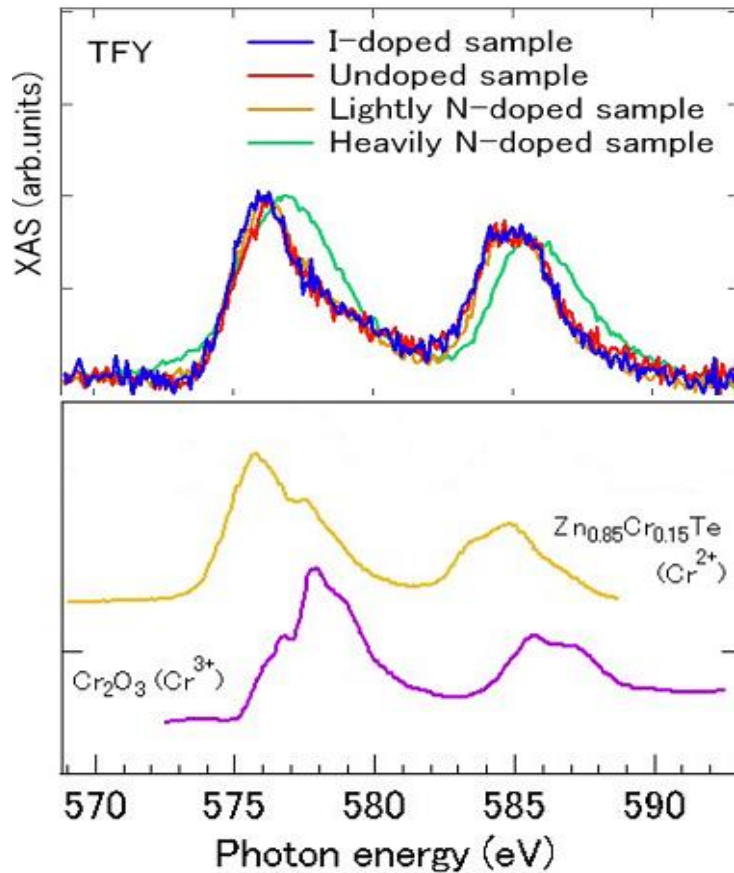


図6.3: XAS測定により得られた $(\text{Zn,Cr})\text{Te}$ 薄膜のCr L 吸収端のスペクトル^[61]

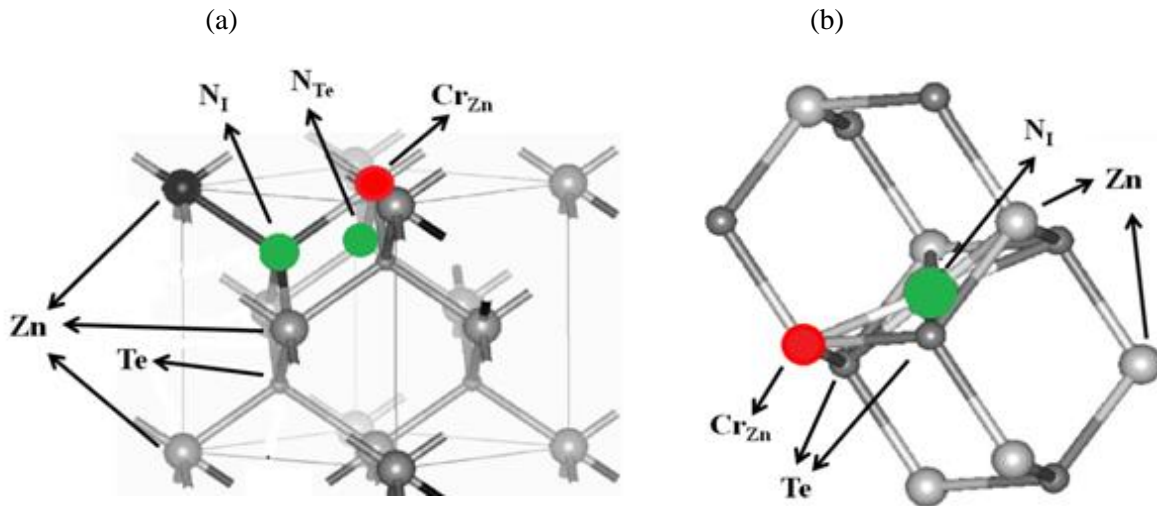


図6.4(a): Model 1及びModel 2の概念図; (b): Model 3の概念図

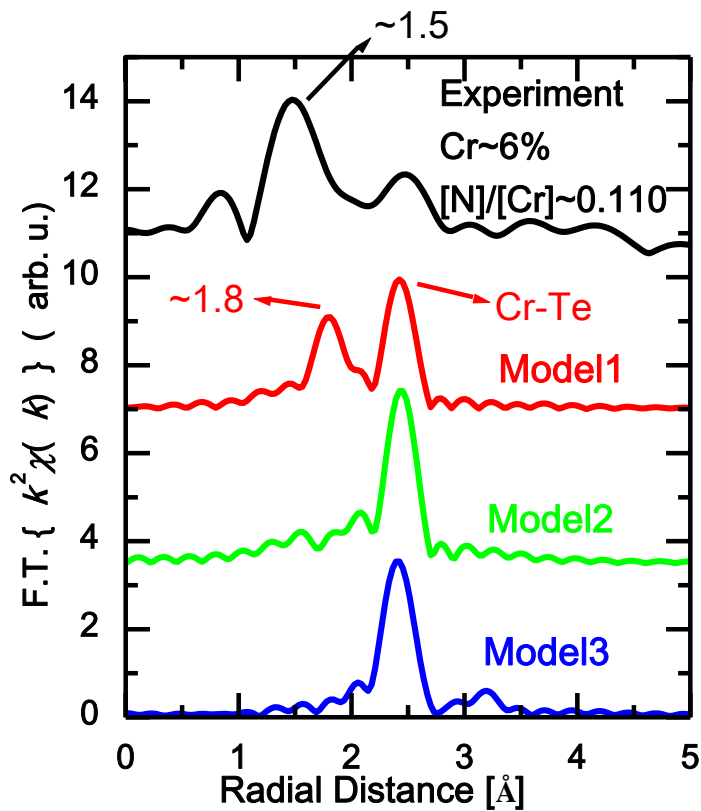


図6.5: 試料#5(Cr組成6.4%、組成比[N]/[Cr]~0.11)におけるCrの動径分布関数の実験結果と各モデルに対する動径分布関数のシミュレーション。
黒線で示す実験結果のみ縦軸はF.T. $\{ k^2 \chi(k) \}$ の値をプロットしている。

A2シリーズの(Zn,Cr)Te:N薄膜試料のXAFS測定の結果

図6.6(a)にA2シリーズの各試料(Cr:3%; [N]:約 10^{18}cm^{-3} ~ 10^{20}cm^{-3})のXANES領域のスペクトルと参照の試料の測定結果を併せて示す。各試料のXANES領域のスペクトルから窒素とCrの組成比[N]/[Cr]が0.093以上になると、肩ピークが消失し、メインピークが高エネルギー側へシフトすることが観測される。図6.6(b)に各試料のEXAFS振動から求めた動径分布関数を示す。組成比が0.093を超えると、2.5 Åの所のピーク(Crと第一隣接のTeの結合による)の強度は弱くなり、A1シリーズと同様に1.5Åの所に新たなピークが現れる。この新たなピークはCrと第一隣接のNの結合に起因するものであると考えられる。Cr-N結合が形成されるため、Crの価数が増加すると考えられる。

A3シリーズの(Zn,Cr)Te:N薄膜試料のXAFS測定の結果

図6.7(a)にA3シリーズの各試料(Cr:1.5%; [N]:約 10^{18}cm^{-3} ~ 10^{20}cm^{-3})のXANES領域のスペクトルと参照の試料の測定結果を示す。同様に、Cr組成1.5%の試料では、組成比が0.084以上になると、肩ピークの消失、メインピークの高エネルギー側へのシフトが観測される。図6.7(b)に示す動径分布関数においては組成比が0.084を超えると、2.5 Åの所のピーク(Crと第一隣接のTeの結合に起因する)の強度は弱くなり、A1及びA2シリーズと同様に、1.5Åの所に新たなピークが現れるという変化が見られる。

以下に、(Zn,Cr)Te:N薄膜の試料におけるXAFS測定の結果をまとめる。XANESスペクトル及びEXAFS振動から得られた動径分布関数はA1~A3のすべてのシリーズで組成比[N]/[Cr]の増加に伴う変化が見られたが、その変化が生じる[N]/[Cr]比の閾値はCr組成6~9%で0.110、Cr組成3%で0.093、Cr組成1.5%で0.084であることが分かった。以上のことによりXAFS測定のスぺクトルの変化と強磁性の消失は[N]/[Cr]の組成比でほぼ同一の値(~0.1)で生じることから、Cr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化が強磁性抑制と直接関係している可能性が示唆された。

また、第7章では、強磁性抑制の起源として、窒素のドーピングに伴うCrの価数変化によりCr-Cr間の距離が増大するというモデルを提案するが、本研究のXAFS測定の結果では、動径分布関数においてCrと第一隣接原子(Te or N)によるピークのみが観測され、第二隣接原子(Zn or Cr)によるピークは何らかの原因で観測されなかった。そのため、窒素ドーピング量の増加に伴い、Cr-Cr間の距離が実際にどのように変化したが、XAFS測定の結果から評価することは難しいと考えられる。

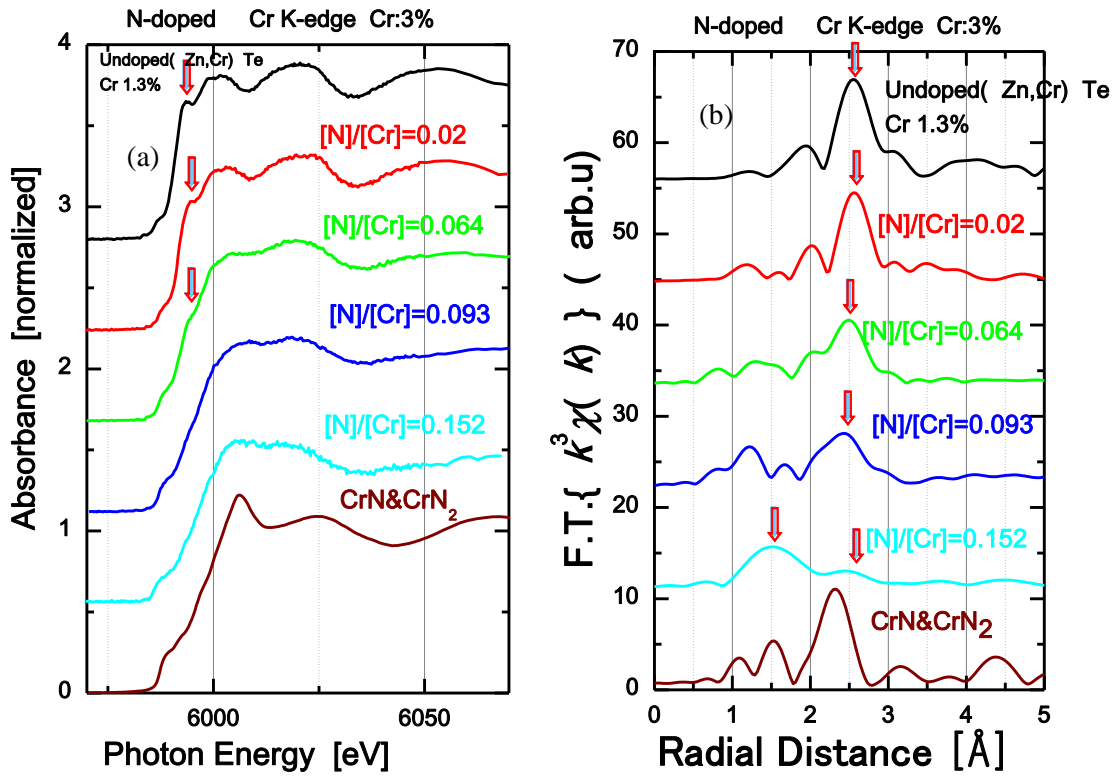


図6.6(a): A2シリーズの各試料のXANESスペクトル；
 (b): 各試料の動径分布関数。

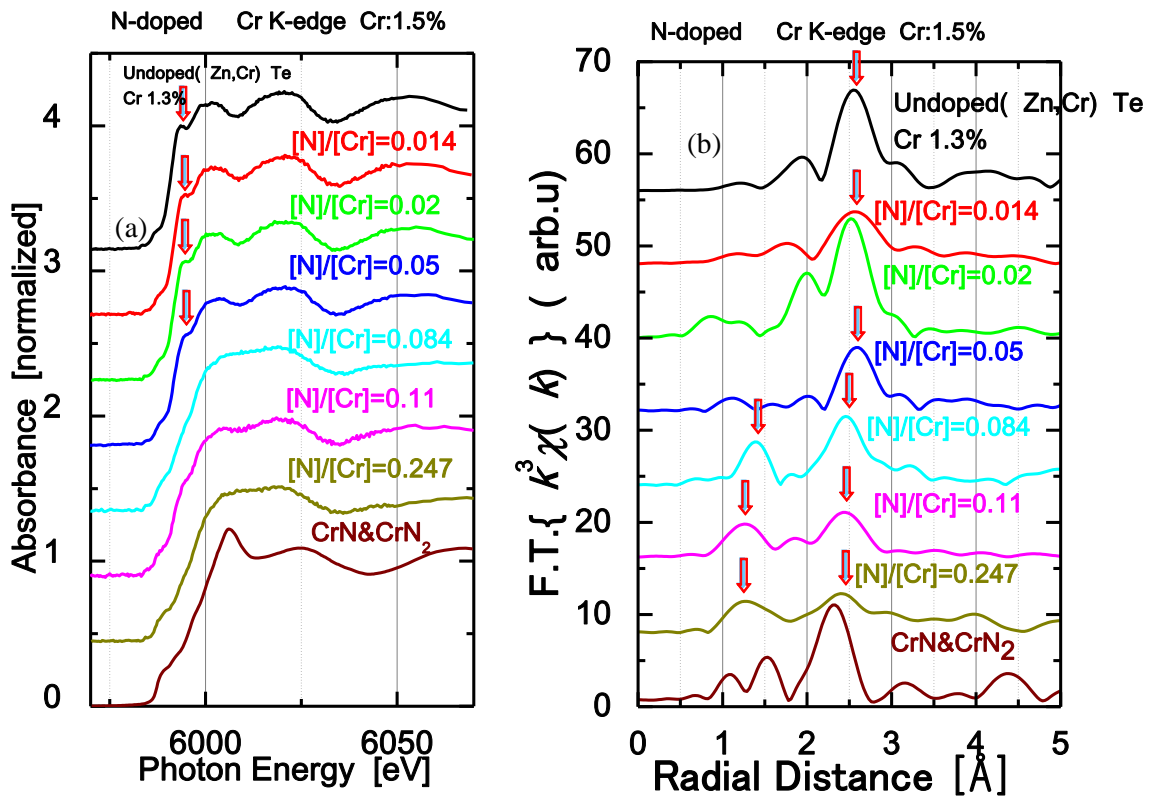


図6.7(a): A3シリーズの各試料のXANESスペクトル；
 (b): 各試料の動径分布関数。

6.2 超格子のXAFS測定の結果

第6.1節に紹介された薄膜の試料ではXAFS測定のスペクトルの変化と強磁性の消失が[N]/[Cr]の組成比でほぼ同一の値(~0.1)で生じるという結果が得られた。これに対し、超格子の試料でも同一の組成比で磁性の変化とCr 3d電子状態とCr原子周辺の局在構造の変化が引き起こされると予想する。磁化測定の結果から、超格子の試料の中にあるB_S試料(ZnTe:N層の窒素濃度が $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、(Zn,Cr)Teの膜厚が3nm)では常磁性的な振る舞いが観測された。まず、この強磁性が抑制されるB_S試料に注目する。B_S試料を含むB3シリーズの試料では、非磁性層の窒素濃度を $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \sim 0$ の範囲で変化させている。XAFS測定により窒素とCr組成比[N]/[Cr]の減少によって、Cr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化がどのようになるかを評価した。

B3シリーズの超格子試料のXAFS測定の結果

図6.8(a)にB3シリーズの各試料のXANESスペクトルを示す。図6.8(a)に示すように、全ての試料で約5.984keVの所に1sから3d-like状態への遷移であるpre-edgeピークが明瞭に観測された。pre-edgeピークのエネルギー位置は組成比[N]/[Cr]の増加による変化は見られなかった。約5.993keVのところに1sから4p-like状態への遷移である肩ピークが観測された。組成比[N]/[Cr]の増加に伴い肩ピークは弱くなり、さらに組成比が0.14で完全に消失することが分かった。さらに、メインピークは組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、高エネルギー側にシフトする様子が観測されたため、Crの価数が増加していると考えられる。図6.8(b)にこのシリーズの試料における動径分布関数を示す。組成比の増加に従って、2.5Åの所のピークの強度が減少し、約1.3Åの所に極めて弱いbroadなピークが現れる。この1.3Åの所にあるbroadなピークは磁性層(Zn,Cr)Teと非磁性層ZnTe:Nの界面付近で窒素原子の拡散によりCr-N結合が生じたものであると考えられる。然し、窒素原子は界面付近でTe原子を置換しているか、それとも格子間に侵入しているかは明らかに言えない。また、backgroundから生じたノイズの可能性もあると考えられる。

B2シリーズの超格子試料のXAFS測定の結果

B2シリーズはZnTe:N層のN濃度を約 $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と一定にし、(Zn,Cr)Te磁性層の層厚を3~12nmの範囲で変化させたものである。

図6.9(a)にB2シリーズの各試料のXANESスペクトルを示す。B_S試料では肩ピークが現れていないのに対し、磁性層の層厚が6nm以上となると、約5.993keVのところに肩ピークが現れ、これとともにメインピークが低エネルギー側にシフトすることが観測されており、Crの価数が減少していると考えられる。図6.9(b)に示す各試料の動径分布関数の比較では、層厚の増加に伴い約1.3Åの所にあるピークが小さくなり、2.5Åの所のピークの強度の増加が観測される。このシリーズの試料は非磁性層の窒素濃度を $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ に固定し、(Zn,Cr)Te層の厚さを変化させたものであるが、超格子の界面付近でZnTe:N層から(Zn,Cr)Te層への窒素原子が拡散する量と拡散距離は一定であると考えられる。そのため、(Zn,Cr)Te層の厚さが増加するに連れ、(Zn,Cr)Te層中の窒素原子の拡散が少ない領域が増え、磁性層(Zn,Cr)Teの全体のうち窒素の拡散した部分の割合が小さくなるため、約1.3Åの所にあるピークが小さくなるものであると考えられる。

B1シリーズの超格子試料のXAFS測定の結果

B1シリーズは磁性層の層厚を12nmと一定にし、ZnTe:N層の窒素濃度を $1.5 \times 10^{20} \sim 0 \text{cm}^{-3}$ の範囲で変化させ、作製したものである。図6.10(a)に各試料のXANESのスペクトルを示す。組成比の増加に伴い肩ピークとメインピークのシフトには僅かな変化が見えたが、組成比が0.3に達しても肩ピークは消えなかった。図6.10(b)に示している各試料の動径分布関数に関しては大きい違いが見られなかった。

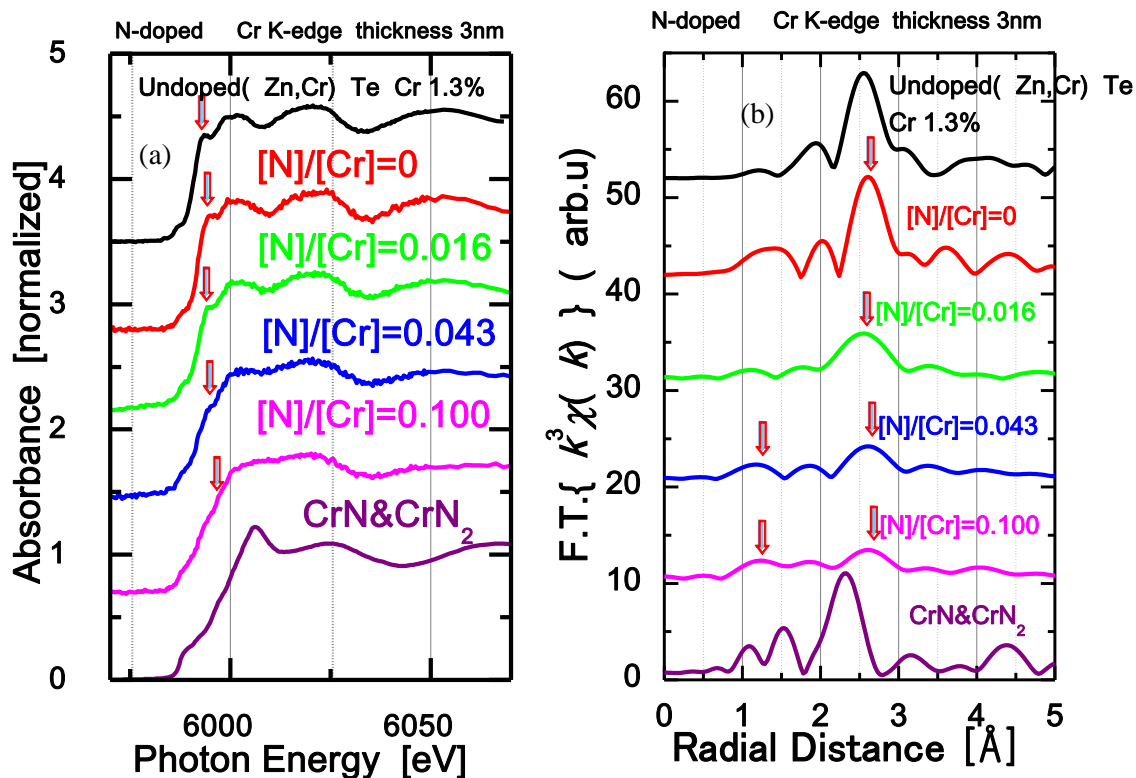


図6.8(a): B3シリーズの各試料のXANESスペクトル；
 (b): 各試料の動径分布関数。

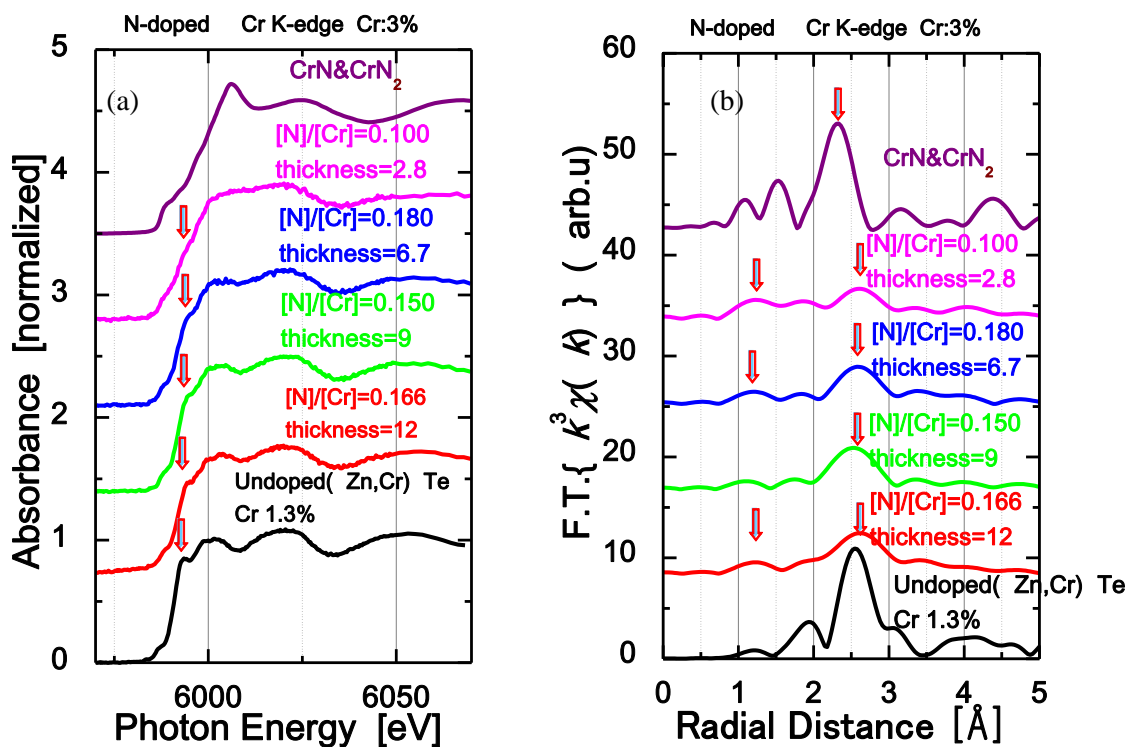


図6.9(a): B2シリーズの各試料のXANESスペクトル；
 (b): 各試料の動径分布関数。

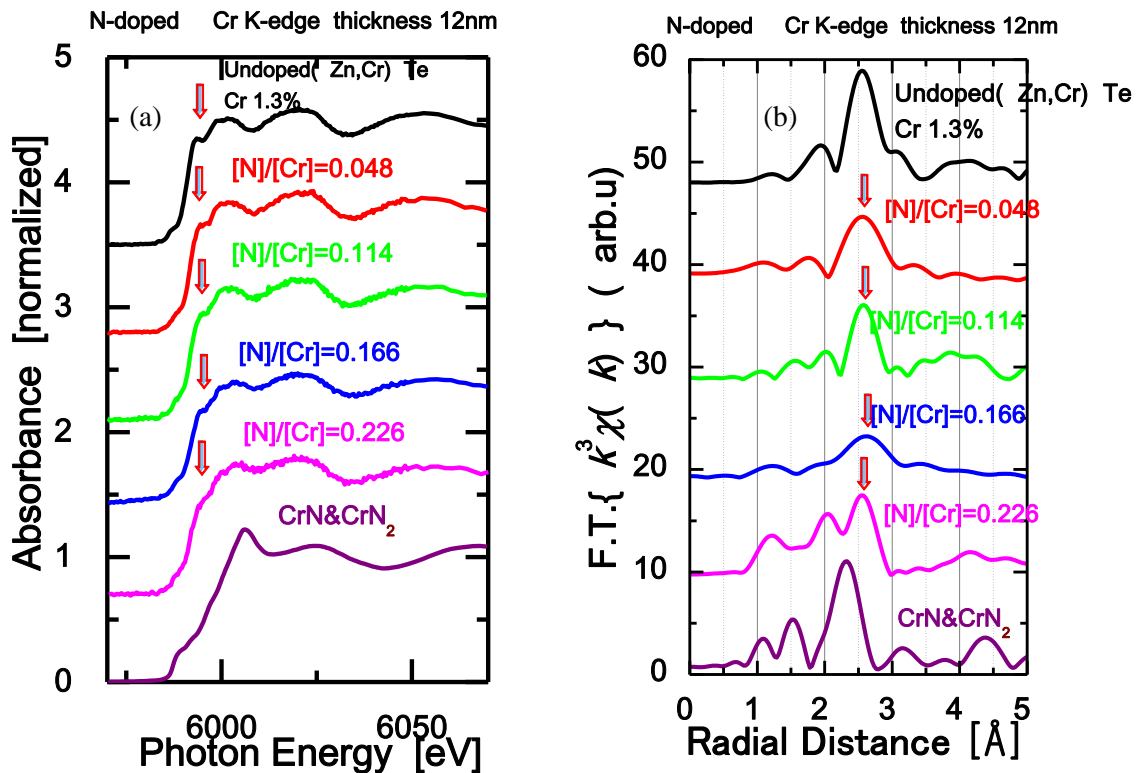


図6.10(a) B1シリーズの各試料のXANESスペクトル；
(b) 各試料の動径分布関数

6.3 XAFS測定の結果のまとめ

(Zn,Cr)Te:N薄膜の試料

窒素ドープ濃度が変化することでXAFS測定によってCr 3d電子状態(価数)及びCr周りの局所構造の変化を調べた。XANESスペクトルとEXAFS振動から得られたCr周辺の動径分布関数の[N]/[Cr]比による変化の閾値はCr 6~9%で0.110、Cr 3%で0.093、Cr 1.5%で0.084であることが分かった。磁化測定においても、それぞれの閾値で強磁性が消失していることを示した。そのため、Cr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化は強磁性抑制と直接関係している可能性が示唆された。

超格子の試料

超格子の試料の中にB_S試料のみにおいてCr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化が明らかに観測された。即ち、ZnTe:N層の窒素濃度が $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、磁性層の膜厚が3nmという閾値でこの変化が観測されたと考えられる。磁化測定によってこのB_S試料では常磁性的な振る舞いが観測された。よって、強磁性抑制とCr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化と直接関係していると考えられる。

第7章では、Cr 3d電子状態の変化によって強磁性が抑制されるメカニズムについて詳しく考察する。

第7章 考察

7.1 本研究に対する考察

Cr価数とCrの分布との相関によって、本研究において観察された窒素のドーピングにより強磁性が抑制されるメカニズムについて考察する。

1.2節で述べたように、Ozakiら^[20]によると、(Zn, Cr)Teに窒素をドーピングしていくと、Cr 3d準位より低いエネルギー側にアクセプター準位が形成され、電子がCr 3d準位からアクセプター準位に供給されるため、Cr 3d準位の電子密度が低下すると考えられる。彼らは、窒素ドーピングにより、このようなメカニズムでCrの価数が2+から3+に変化し、最近接のCr 3d準位間でのホッピングが抑制され、二重交換相互作用が弱くなるというモデルを提案した。ここで、図1.2に示すように、このモデルを用いて、Cr 3d電子数がどのように変化するかを簡単に計算した。約 10^{20}cm^{-3} の窒素をドーピングすると、Cr組成1%で3d準位の電子数はCr 1原子当たり約0.4個の減少、Cr組成5%で約0.08の減少、Cr組成9%で約0.04程度の減少となることが分かった。Cr 3d電子数のこの減少量は僅かであり、観測されたような強磁性抑制の起源として十分なものであるとは言い難い。本研究は、Cr組成分布の変化によって強磁性特性の変化が引き起こされていると考え、この強磁性が抑制されるメカニズムについて考察した。

(Zn,Cr)Te薄膜の試料についての考察

前述のように、Kurodaら^[62]の報告によると、Zn-richで作製した(Zn,Cr)TeとIドーピングした(Zn,Cr)TeでのCrの分布が不均一になるのに対し、Te-richの試料のCrの分布が均一になっており、Cr-rich微粒子の形成は確認されなかった。しかしながら、本研究では、組成比[N]/[Cr]が0.1以下の(Zn,Cr)Te:N薄膜試料ではM-H曲線で強磁性的な振る舞いが観測され、また、常磁性となる温度領域でのLagevin関数のフィッティングにより、同じく組成比が0.1以下の(Zn,Cr)Teの試料での磁気モーメントは数百 μ_B であるという結果が得られた。これらのことから、図7.1の右図に示すように、結晶中で数nmの強磁性微粒子が形成されていると推測する。EDS測定では、このサイズの微粒子が実験に直接に確認することが難しいが、磁化測定の結果より組成比[N]/[Cr]が0.1以下の薄膜試料では実際にCr-rich微粒子が存在することが示唆される。一方、XAFS測定においては、組成比[N]/[Cr]が約0.1以下の薄膜試料ではCr価数の変化が観測されなかったため、Cr価数が2+に近い値であると推測される。そのため、この場合にはCrイオン間に引力が働き、spinodal分解が起こされ、図7.1の右図に示しているようなナノスケールのCr-rich微粒子が形成されると推測する。

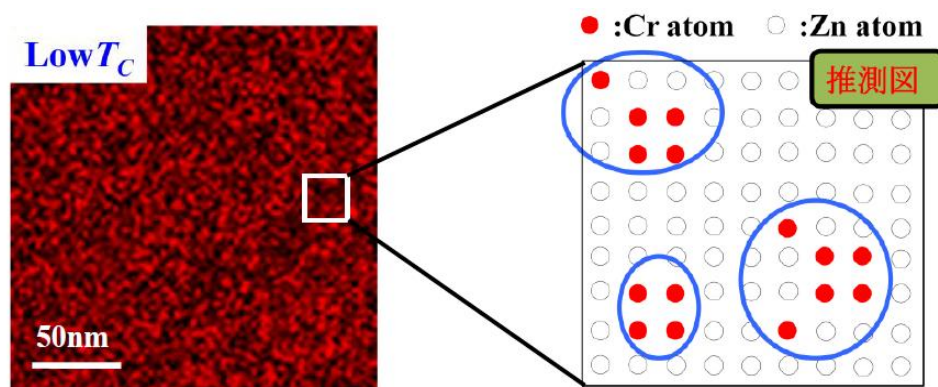


図7.1 左図:Te-richの(Zn,Cr)Te試料のEDS像^[62];
右図:数nmのサイズのCr-rich微粒子形成の模式図(推測)

図7.2にFukushimaら^[19]により理論計算された (Zn,Cr)Te中のCrイオン間の二重交換相互作用定数の距離に対する依存性を示す。この計算結果によって、Crイオン間の二重交換相互作用は第一及び第四近接の距離で最も強く、Crイオン間の距離が離れると二重交換相互作用はほとんど働かない。従って、結晶中のCr間の距離が離れている場合には、強磁性的な振る舞いが観測されないと考えられる。

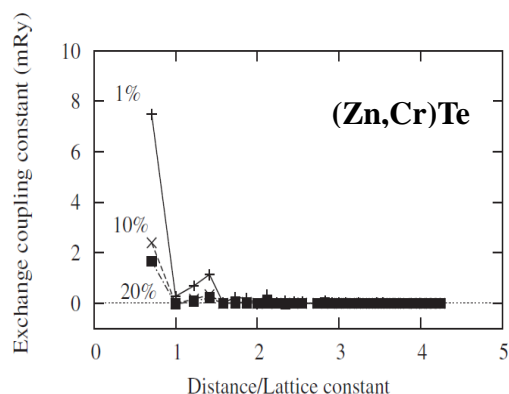


図7.2: Crイオン間に作用する二重交換相互作用定数の距離依存性^[19]

一方、磁化測定によって、組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、ブロッキング温度 T_B 、強磁性転移温度 T_C 、常磁性Curie温度 θ_p は急激に減少し、さらに、常磁性的な振る舞いへと変化しているのが観測された。また、超常磁性微粒子の磁気モーメントを見積もるため、各試料の常磁性温度領域で磁化曲線を Langevin関数を用いて、フィッティングした。フィッティングの結果によると、組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、超常磁性微粒子の磁気モーメントが減少することが分かった。試料の中には異なるサイズの超常磁性微粒子が存在すると考えられるため、超常磁性微粒子の磁気モーメントとサイズについての定量的な評価は困難であるが、ここでは、試料の中に同じサイズの超常磁性微粒子が存在すると仮定すれば、超常磁性微粒子の磁気モーメントとサイズは比例する。また、本研究では、組成比[N]/[Cr]の増加に伴い超常磁性微粒子の磁気モーメントの減少によって超常磁性微粒子のサイズも減少すると定性的に推定できる。XANESスペクトルにより窒素とCr組成比[N]/[Cr]が約0.1以上になると、メインピークが高エネルギー側にシフトすることが観測されたが、エネルギーの僅かシフトによってCr価数がどの程度変化しているかを判断することは難しい。また、動径分布関数においてCr-N結合が形成されていることが示唆され、このことからCr価数は2+から増大している可能性が高い。Y. Yamazakiら^[61]は、XAS測定により、(Zn,Cr)Te:N薄膜試料で組成比[N]/[Cr]の増加につれてCr価数が増大することを明らかにした。本研究の結果と併せて考えると、前述のようなメカニズムによってCr価数が増加すると、spinodal分解が起こされず、図7.3の右図に示すように、Cr原子同士が離れて、Cr-rich微粒子は形成されず、結晶中でCrは一樣に分布すると考えられる。そのため、Cr-Cr pair間の距離が増大し、二重交換相互作用が弱くなり、強磁性が抑制されると定性的に説明できる。

然し、磁化測定の結果では、窒素とCr組成比[N]/[Cr]が約0.1で強磁性から常磁性への変化が生じるという結果が得られたが、一方で、XAFS測定においては、この僅かな組成比の変化によりXANESスペクトル及びCr原子周辺の動径分布関数が急激に変化するという結果を定量的に説明することは難しい。即ち、この比較的少ない量の窒素のドーピングによりCrの価数及びCr原子周りの局所構造が変化する原因は今のところはっきりせず、理論的計算に基づき検討する必要があると考えられ、これは今後の課題である。

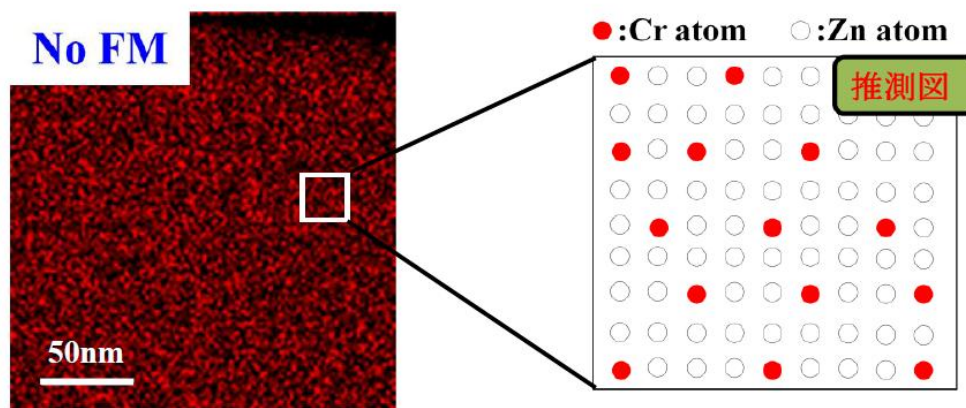


図7.3: 左図:窒素ドーピングした(Zn,Cr)Te試料のEDS像^[62];
右図: Cr原子の一様な分布の模式図(推測)

ここで、Cr原子が(Zn,Cr)Teの結晶の中に一様に分布すると仮定し、Cr-Cr pair間の平均距離を計算してみた。まず、便宜上、図7.4に示す(2×2×2)のZnTeのsuper cellを作った。このsuper cellの中に32個のZn原子(青色の球)が含まれている。この32個のZn原子をCr原子で置換すると、最近接のCr-Cr pair間の距離 $d_{\text{Cr-Cr}}$ は $\sqrt{2}a/2$ となる。 a はZnTeの格子定数(6.11Å)であるため、 $d_{\text{Cr-Cr}}$ は約4.3Åである。この時のCr組成は100%である。この32個のZn原子中のa~h、i(赤矢印で示すZn原子)原子をCr原子で置換すると、最近接のCr-Cr pair間の距離 $d_{\text{Cr-Cr}}$ は $\sqrt{3}a$ (10.58Å)となる。この時のCr組成は6.25%である。また、Zn原子中のa~h原子をCr原子で置換すると、最近接のCr-Cr pair間の距離 $d_{\text{Cr-Cr}}$ は $2a$ (12.22Å)となる。この時のCr組成は3.125%である。そのため、Cr組成が6%以下のときは、Cr原子が一様に分布していると、Cr原子間の平均距離はおよそ10Å以上であると考えられる。一方、Fukushimaらの計算結果によると、Cr間の二重交換相互作用はCr原子間の距離が約4.3Å(第四近接の距離で二重交換相互作用の大きさはかなり小さいため、二重交換相互作用は第一近接だけ働くと考える)以上ではほとんど作用しないため、強磁性は実現されないと考えられる。実験結果では、窒素ドーピング量の少ない試料ではCr組成1.5%の試料でも強磁性的振る舞いが観測されており、これはCr分布が不均一となり、Cr-rich領域が形成されていることを強く示唆する。一方、組成比[N]/[Cr]が0.1以上の試料では、Cr原子は均一に分布しているため、Cr-rich領域が形成されず、Cr組成が6~9%の最も高い場合でもCr原子間の平均距離はおよそ10Å以上であるため、この距離で二重交換相互作用が働かず、常磁性を示すと考えられる。

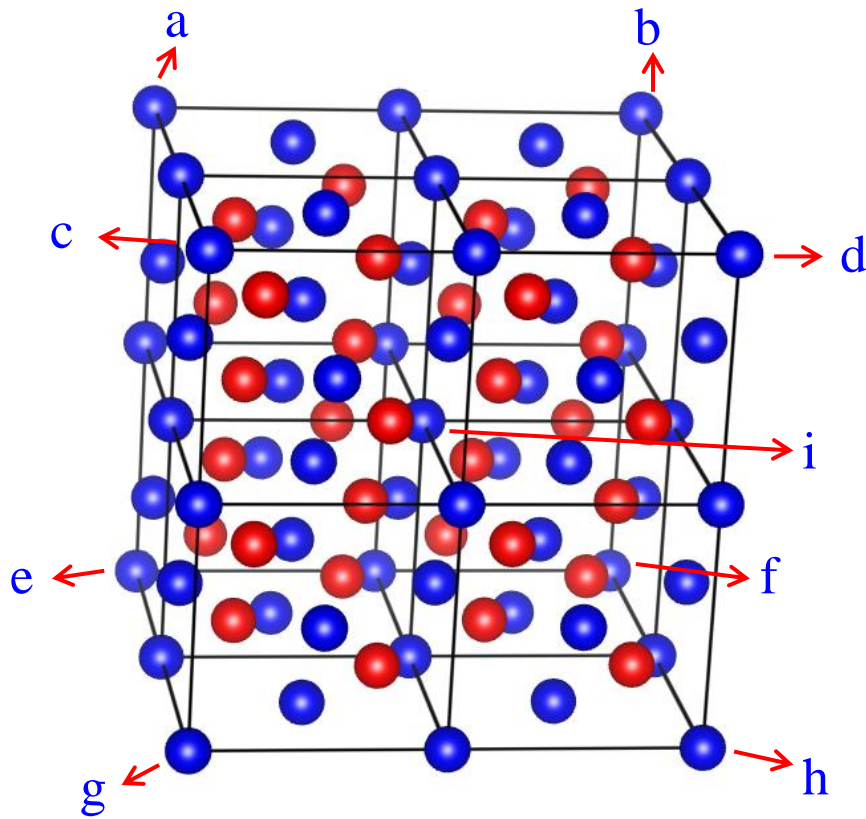


図7.4: (2×2×2)のZnTeのsuper cellの結晶模型

超格子の試料についての考察

超格子試料について特に、強磁性が消失する試料Bsに注目すべきである。この試料の動径分布関数においては、 1.3\AA の位置に新たなbroadなピークが観測されたため、Cr-N結合が形成され、N原子が非磁性層ZnTe:Nから厚さ3nmの磁性層(Zn,Cr)Te全体に亘って拡散していると考えられる。XANESスペクトルでは窒素とCr組成比 $[N]/[Cr]$ の増加に伴い、メインピークが高エネルギー側にシフトしているのが観測されるが、このシフト量が僅かであるため、Cr価数の変化量を判断することは難しい。然し、Crの価数が増加していること自体は否定できないと考えられる。ここで、(Zn,Cr)Te薄膜の場合と同じメカニズムに基づいて考察すると、超格子の試料においても、窒素原子の(Zn,Cr)Te層への拡散によりCrの価数が増加するため、Cr pair間の結合エネルギーが上昇する。そのため、spinodal分解は起こされず、Cr-richの強磁性微粒子も形成されず、Cr原子間の距離が増加すると考えられる。よって、Crイオン間の二重交換相互作用が弱くなり、常磁性的な振る舞いへと変化する。当初は、(Zn,Cr)Teにホールが拡散することによって、磁性及びCrの価数が変化することが期待されたが、XAFS測定の結果からはCr周りの動径分布関数の解析により窒素原子が(Zn,Cr)Te層に拡散することが明らかとなった。Crの価数の変化はホールあるいは窒素原子のどちらの拡散によっても引き起こされると考えられる。しかし、ホールだけの拡散により磁性の変化を説明することは難しく、超格

子試料での強磁性の抑制は主に窒素原子の拡散によって生じたと考えられる。磁化測定の結果では、 B_5 試料においてのみ低温(2K)でも常磁性特性が現れているため、窒素原子の拡散は(Zn,Cr)Te層全体に及んでおり、従って、拡散距離は3nm程度であると予想される。然し、窒素原子の拡散量を定量的に評価することは現時点では難しい。

7.2 纏め

本研究について、(Zn,Cr)Te薄膜の試料では、組成比が約0.1以下でCr価数が2+に近い値となり、spinodal分解が起こされ、数nmのCr-rich微粒子が形成され、短距離で作用する二重交換相互作用により、強磁性が実現される考えられる。一方、組成比[N]/[Cr]が約0.1以上になると、XANESスペクトルの僅かな変化及び動径分布関数の解析からCr-N結合が形成され、Crの価数が増加している可能性があることが示唆される。そのため、spinodal分解が起こされず、Cr-rich微粒子が形成されず、Cr原子は一様に分布して相互間の距離が増大するため、Cr間に二重交換相互作用が作用せず、強磁性が抑制されると考えられる。

一方、超格子の試料では窒素原子が磁性層に拡散するため、Crの価数が2+からずれることが分かった。超格子での強磁性抑制は(Zn,Cr)Te薄膜試料と同様なメカニズムによって定性的に説明できると考えられる。

第8章 結論

本研究は、窒素をドーピングした(Zn,Cr)Teに対してその強磁性特性の変化及びN原子の添加によるCrの価数とCr原子周りの局所構造の変化について調べた。強磁性特性とCr価数との関連性を調べることにより(Zn,Cr)Teにおける強磁性が抑制される原因を検証することを目的とした。以下、本研究で得られた結果を纏める。

試料の作製

Cr組成をそれぞれ6~9%、3%、1.5%と一定にし、窒素濃度を 10^{18} ~ 10^{20} cm⁻³の範囲で変化させ、Crと同時にドーピングした3つのシリーズの(Zn,Cr)Te薄膜試料を作製した。

Nドーピングした(Zn,Cr)Te薄膜試料では、結晶中のCrとNが同時に添加されているため、CrとNの結合による異相物の生成が磁性に影響を与える可能性がある。そのような可能性を排除し、Nドーピングに伴うCrの電子状態変化が磁性に与える影響のみを取り出すために、図4.3(b)のような三つのシリーズのZnTe:N/(Zn,Cr)Te超格子を作製した。

結晶特性についての評価

(Zn,Cr)Te薄膜試料では、Cr組成及びNドーピング量とは関わらず、(Zn,Cr)Te回折ピーク位置付近に他の結晶構造を持つ異なる物質の回折ピークは見え、異相物が析出されていないと考えられる。Cr組成が3%及び1.5%の試料では窒素窒素とCr組成比の増加に従って格子定数は概ね減少する傾向が観測された。これはTe原子を置換すると、Nの共有結合半径はTeの共有結合半径より小さいため、格子定数が小さくなったと考えられる。回折ピークの半値幅はZnTe薄膜試料と較べて大きな変化が見られなかった。これに対し、Cr組成が6~9%の試料では、Nの共有結合半径はTeの共有結合半径より小さいため、Cr組成が一定で窒素濃度を増加させると、(Zn,Cr)Te:N層の格子定数は組成比[N]/[Cr]の増加に伴い減少するはずであるが、組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、格子定数は一定の変化を示さず、ばらついていることが見られた。このような現象についての原因は不明である。組成比[N]/[Cr]の増加に伴い、broadな回折ピークが観測されたが、下地層ZnTeと磁性層(Zn,Cr)Te:Nの格子定数のミスマッチは最大約0.005%であるため、Zinc blende構造が得られたと考えられる。

超格子の試料においては、B1及びB3シリーズの試料の格子定数は窒素とCrの組成比[N]/[Cr]の増加につれて、概ね減少する傾向が現れる。薄膜試料と同様に、Te原子を窒素原子で置換すると、Nの共有結合半径はTeの共有結合半径より小さいため、格子定数が小さくなる。一方、60.6°付近の回折ピークの半値幅のばらつきが観測されるが、窒素ドーピング量に依存せず、ZnTe(FWHM:~0.18°)と較べても大きくは変化していない。かつ超格子と下地層ZnTeの格子定数のミスマッチ(最大0.1%)は極めて小さいため、比較的によい結晶性の超格子試料が得られた。B2シリーズの試料では、膜厚の増加に伴い、格子定数はばらつくのに対し、半値幅は減少するという傾向が見られた。このような複雑な現象を引き起こす原因は、現時点では分かっていない。

磁化特性についての評価

SQUIDを用いた磁化測定の結果から、(Zn,Cr)Te薄膜試料において窒素ドーピング量の増加に従って、強磁性から常磁性へと変化することが見られた。Cr組成による T_B の組成比[N]/[Cr]に対する依存性(図5.20(a))を検証することによって、常磁性へと変化する組成比[N]/[Cr]の臨界値は、Cr組成6~9%で約0.11、Cr組成3%で0.093、Cr組成1.5%で0.084であるという結果が得られた。

超格子試料において、磁性層の膜厚を12nmと一定にし、ZnTe:N層の窒素濃度を変化させた一連の試料では窒素とCr組成比[N]/[Cr]の増加につれて、磁性層の強磁性成分が減少することが分かっ

た。非磁性層ZnTe:Nの窒素濃度を約 $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と一定にし、(Zn,Cr)Te磁性層の膜厚を変化させた一連の試料では、(Zn,Cr)Te磁性層の膜厚の減少により、磁性層の強磁性成分が減少することが分かった。特に、磁性層の膜厚が3nmの B_S 試料([N]/[Cr] ~ 0.1)では主に常磁性成分が存在する。さらに、磁性層の膜厚を3nmと一定にし、ZnTe:N層の窒素濃度を変化させた一連の試料では窒素とCr組成比[N]/[Cr]の増加につれて、磁性層の強磁性成分が増加することが分かった。

Cr価数及びCrまわりの局所構造についての評価

(Zn,Cr)Te薄膜試料において、XANESスペクトルとEXAFS振動から得られたCr周辺の動径分布関数は、窒素濃度の増加に伴いある[N]の値を境に異なる形状を示し、その変化の境界となる[N]は組成比[N]/[Cr]で、Cr組成6~9%で0.110、Cr組成3%で0.093、Cr組成1.5%で0.084であることが分かった。

超格子の試料のXANESスペクトルと動径分布関数においては、 B_S 試料のみで明らかな変化が観測され、Cr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化が示唆された。即ち、ZnTe:N層の窒素濃度が $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、磁性層の膜厚が3nmという閾値で、この変化が引き起こされると考えられる。

強磁性が抑制されるメカニズムについての考察

(Zn,Cr)Te薄膜でも、超格子の試料でも強磁性及びCr 3d電子状態(即ち、Crの価数)とCr原子周辺の局所構造の変化はそれぞれの同一の[N]/[Cr]の値で引き起こされるため、Cr 3d電子状態とCr原子周辺の局所構造の変化は強磁性抑制と直接関係している可能性が示唆された。

磁化測定により、窒素とCr組成比[N]/[Cr]が0.1以下の場合、低温(2K)で強磁性特性が現れ、XANESスペクトル及びCr原子周りの局所構造が窒素ドーピングしていない試料の測定結果に近い。組成比[N]/[Cr]が0.1以下の試料でのCrの価数が2+に近い値であり、この場合にはCr-Cr pair間に引力的な相互作用が働き、スピノーダル分解が起こされ、Cr-rich領域が形成されると考えられる。そのため、Cr-rich領域の中のCr-Cr pair間に電子のホッピングすることによって二重交換相互作用が短距離で働き、Cr-rich領域では強磁性が実現される。それに対し、組成比[N]/[Cr]が0.1以上の場合、XANESスペクトル及び動径分布関数に僅かな変化が見られ、Crの価数が増加している可能性がある。Crの価数の増加に従って、Cr-Cr pairの結合エネルギーが低下するため、Cr-Cr pair間に斥力あるいは弱い引力が働き、Crの凝集が起こされにくくなり、Cr-rich領域が形成されないと考えられる。さらに、Cr-Cr pair間の距離が増大すると、Cr-Cr pair間に電子のホッピングができなくなり、二重交換相互作用は働かず、強磁性が抑制されると考えられる。

しかし、XANESスペクトルの僅かな変化によるCrの価数の変化についての評価の妥当性は現時点では保留する。この点については、今後更なる研究が必要であると考えられる。一方、今までに(Zn,Cr)Te:Nにおいて窒素ドーピング量の変化によってCrの分布がどのように変化するかは実験的には直接に確認できないため、Cr分布の変化により強磁性が抑制されるという描像は現時点では推測の域を出ない。一方、XAFS測定によりCr周りの局所構造の変化が見えたが、この変化による磁性への影響はまだ明らかになっていないため、今後、この問題についてのさらなる研究が必要とされる。

謝辞

本研究を行うにあたりご指導頂きました筑波大学数理物質系物質工学域の黒田眞司教授、ならびに測定及び結果の解析において適切にご指導を下さった瀧田宏樹名誉教授に心から深く感謝いたします。

本研究ではホール測定のために液体Heを使用しました。使用した液体Heを供給していただいた研究基盤総合センター低温部門の技術職員各位に心から深く感謝いたします。

共同実験者としてご指導いただきました及川晴義博士に心から深く感謝いたします。

試料の作製についてご指導いただき、また研究全般にわたって貴重なご助言を下さった同研究室の金澤研助教及び秋山了太博士に心から深く感謝いたします。

SQUID装置による磁化測定ならびに解析までしていただき、また研究全般に協力していただいた石川弘一郎氏に心から深く感謝いたします。

SIMS測定において(独)産業技術総合研究所のナノ電子デバイス研究センター(NPPP)の羽山和美氏、高野史好博士、秋永広幸博士に行っていただきました。ここで深く感謝いたします。

本論文で掲載しましたXAS測定データは、東京大学理学部の藤森研究室の藤森淳教授、山崎陽氏により借りたものです。この場を借りてお礼を申し上げます。

本研究で行ったXAFS測定はSPring-8のBL14B2ビームラインを使わせていただきました。また実際のXAFS測定を支援して下さった高輝度科学研究センターの大淵博宣博士に心から深く感謝いたします。

最後に、これまで温かく見守ってくださった黒田研究室各位と、大学院の学生生活を支援してくれた家族全員に心から感謝の意を表します。

参考文献

- [1] P.Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986)
- [2] M. N. Baibich, J. M Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienna, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [3] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 403-410 (1995)
- [4] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)
- [5] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989)
- [6] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998)
- [7] L. Berger, *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996)
- [8] J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L1 (1996)
- [9] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990)
- [10] S. Sugahare and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2307 (2004)
- [11] K.Sato, H.Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485 (2000)
- [12] K.Saito, V.Zayets, S.Yamagata, and K.Ando, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207202 (2003)
- [13] N. Ozaki, N. Nishizawa, S. Kuroda, and K. Takita, *J. Phys.: Cond. Matt.* **16**, S5773 (2004)
- [14] N. Ozaki, N. Nishizawa, K.-T.Nam, S. Kuroda, and K. Takita, *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, 957 (2004)
- [15] S. Kuroda, N. Ozaki, N. Nishizawa, T. Kumekawa, S. Marcet, and K. Takita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 558 (2005)
- [16] J. Blinowaski, P. Kacman, and J. A. Majewski, *Phys. Rev. B* **53**, 9524 (1996)
- [17] K.Sato, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 673 (2002)
- [18] T.Fukushima, K.Sato, H.Katayama-Yoshida, and P.H.Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1416 (2004)
- [19] N. Ozaki, I. Okabayashi, T. Kumekawa, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, and K. Takita, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 192116 (2005)
- [20] M.L.Cohen, and T.K.Bergstresser, *Phys. Rev.* **141**, 789 (1966)
- [21] I. W. Tao, M. Jurkovic, and W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1848 (1994)
- [22] H. Ogawa, G. S. Irfan, H. Nakayama, M. Nishio, and A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L980 (1994)
- [23] J. H. Chang, T. Takai, B. H. Koo, J. S. Song, T. Handa, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 785 (2001)
- [24] W. Kuhn, H. P. Wagner, H. Stanzl, K. Wolf, K. Worle, S. Lankes, J. Betz, M. Worz, D. Linchenberger, H. Leiderer, W. Gebhardt, and R. Triboulet, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, A105 (1991)
- [25] T. Baron, K. Saminadayar, and N. Magnea, *J. Appl. Phys.* **83**, 1354 (1998)
- [26] B. L. Crowder, and W. N. Hammer, *Phys. Rev.* **150**, 541 (1966)
- [27] 小長 井誠 著, 「半導体超格子入門」, 培風館, (1987)
- [28] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950)
- [29] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnár, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989)
- [30] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S.von Molnár, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992)
- [31] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996)
- [32] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1950)
- [33] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001)

- [34] P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955)
- [35] H. Akai, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3002 (1998)
- [36] W. Mac, A. Twardowski, and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **54**, 5528 (1996)
- [37] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, *Phys. Rev. B* **66**, 081201(R) (2002)
- [38] H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, and K. Motizuki, *Physica E (Amsterdam)* **10**, 242 (2001)
- [39] T. M. Pekarek, J. E. Luning, I. Miotkowski, and B. C. Crooker, *Phys. Rev. B* **50**, 16914 (1994)
- [40] H. Saito, V. Zayets, R. Akimoto, K. Ando, Y. Mishima, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **89**, 7392 (2001)
- [41] H. Saito, W. Zaets, S. Yamagata, Y. Suzuki, and K. Ando, *J. Appl. Phys.* **91**, 8085 (2002)
- [42] H. Ohno, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 110 (1999)
- [43] 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)
- [44] 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)
- [45] 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)
- [46] M. Godlewski, and K. Kamiński, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 6537 (1980)
- [47] N. Ozaki, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, and K. Takita, *J. Supercond.* **18**, 27 (2005)
- [48] 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)
- [49] M. Ileszczynski, M. Micovic, C. A. C. Mendonca, A. Ciepiewska, P. Ciepiewski, *Cryst. Res. Technol.* **27**, 97 (1992)
- [50] J. A. Van Vechten and J. C. Philips, *Phys. Rev. B* **2**, 2160 (1970)
- [51] 西沢 望, 博士論文 「(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」 筑波大学, (2008)
- [52] A. Arrott, *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957)
- [53] 宮崎 照宣 著, 「スピントロニクス」, 日刊工業新聞社, (2004)
- [54] http://www.spring8.or.jp/wkg/BL14B2/instrument/lang/INS-0000001468/instrument_summary_view (Spring-8, 公式ホームページ)
- [55] <http://www.rist.or.jp/atomica/data/pict/08/08040107/08.gif>
- [56] 第8回 Spring-8ヘルスケア研究会 本間 徹生, 2009
- [57] 宇田川 康夫 著, 「X線吸収微細構造」, 学会出版センター, 1-61 (1993)
- [58] 渡辺 誠、佐藤 繁 著, 「放射光科学入門」, 東北大学出版会
- [59] K. Zhang, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, and H. Ofuchi, *Phys. Stat. Sol. (c)* **11**, 1324 (2014)
- [60] G. Subías, J. García, M. G. Proietti, and J. Blasco, *Phys. Rev. B* **56**, 8183 (1997)
- [61] Y. Yamazaki, T. Kataoka, V. R. Singh, A. Fujimori, F.-H. Chang, D.-J. Huang, H.-J. Lin, C. T. Chen, K. Ishikawa, K. Zhang, and S. Kuroda, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 176002 (2011)
- [62] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, and T. Dietl, *Nature Mater.* **7**, 440 (2007)
- [63] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L948 (2005)
- [64] 阿部 秀夫 著, 「金属組織学序論」, コロナ社, (1995)
- [65] T. Fukushima, K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L416 (2006)
- [66] 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)
- [67] T. Dietl, *Nature Mater.* **5**, 673 (2006)

- [68] M. Godlewski, M. Kamińska, *J. Phys. C* **13**, 6537 (1980)
- [69] J. Dziesiaty, *et al.*, *Phys. Chem.* **201**, S63 (1997)
- [70] Osuch, K., Lombardi, E. B. & Adamowicz, L. Palladium. *Phys. Rev. B* **71**, 165213 (2005)
- [71] I. S. Jacobas and C. P. Bean, "Magnetism III", ed. by G. T. Rado and H. Suhl, 1963, p271 (Academic Press, New York) (1963)
- [72] W. F. Brown, Jr, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963)
- [73] J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **9**, 3891 (1974)
- [74] R. W. Chantrell, M. El-Hilo, and K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3570 (1991)
- [75] R. D. Zysler, D. Fiorani, and A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 5 (2001)
- [76] M. M. Ibrahim, J. M. Zhao, and M. S. Seehra, *J. Mater. Res.* **7**, 1856 (1992)
- [77] H. G. Zolla and F. Spaepen, *Mater. Sci. Eng. A* **204**, 71 (1995)
- [78] H. X. Liu, Stephen Y. Wu, R. K. Singh, Lin Gu, David J. Smith, N. Newman, N. R. Dilley, L. Montes, and M. B. Simmonds, N. Newman, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4076 (2004)
- [79] C. Gerardi, *Surf. Interface Anal.* **25**, 397 (1997)
- [80] M. Kobayashi¹, Y. Ishida¹, J. I. Hwang, G. S. Song, A. Fujimori, C. S. Yang, L. Lee, H-J Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, Y. Takeda, K. Terai, S-I Fujimori, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, K. Kobayashi, A. Tanaka, H. Saito and K. Ando, *New J. Phys.* **1**, 055011 (2008)
- [81] Theil C, van Elp J and Folkmann F, *Phys. Rev. B* **59**, 7931 (1999)
- [82] H. Ofuchi, K. Ishikawa, K. Zhang, S. Kuroda, M. Mitome and Y. Bando, *J. Phys: Conf. Ser.* **190**, 012103 (2009)
- [83] M. Hashimoto, S. Emura and H. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **100**, 103907 (2006)
- [84] Xie. W. H, Xu. Y. Q, Liu. B. G and Pettifor. D. G, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 037204 (2003)
- [85] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **21**, 673 (1994)
- [86] J. Blinowski, P. Kacman, S. Hofmann, *Phys. Rev. B* **67**, 121204(R) (1999)
- [87] H. A. Kramers, *Physica* **1**, 182 (1934)
- [88] 安達 健五 著, 「化合物磁性 局在スピンの系」 裳華房, (1996)
- [89] 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)

付録: 本研究における作製した試料の一覧

ここで、本研究で作製した(Zn,Cr)Te:N薄膜試料と超格子試料の一覧は下の表1及び表2に示す。

表1: A種類試料の一覧。

A種類	本研究室に使った番号	本論文に使った番号	Cr%	[N] cm ⁻³	組成比[N]/[Cr]
A1	ZCT#250	#1	5.31	0	0
	pZCT#97	#2	5.82	5.48×10 ¹⁸	0.005
	pZCT#74	#3	8.99	5.95×10 ¹⁹	0.038
	pZCT#104	#4	6.76	9.14×10 ¹⁹	0.077
	pZCT#110	#5	6.41	1.24×10 ²⁰	0.110
	pZCT#72	#6	8.18	2.23×10 ²⁰	0.155
A2	ZCT#55	#7	2.70	0	0
	pZCT#171	#8	3.09	1.03×10 ¹⁹	0.019
	pZCT#152	#9	3.28	3.71×10 ¹⁹	0.064
	pZCT#153	#10	3.41	5.56×10 ¹⁹	0.093
	pZCT#93	#11	3.73	9.97×10 ¹⁹	0.152
A3	ZCT#358	#12	1.45	0	0
	pZCT#158	#13	1.41	3.39×10 ¹⁸	0.014
	pZCT#160	#14	1.27	4.52×10 ¹⁸	0.020
	pZCT#172	#15	1.84	1.35×10 ¹⁹	0.050
	pZCT#154	#16	1.28	1.89×10 ¹⁹	0.084
	pZCT#156	#17	1.02	4.42×10 ¹⁹	0.247

表2: B種類試料の一覧

B種類	本研究室に使った番号	本論文に使った試料番号	(Zn,Cr)Te層の厚さの設計値(nm)	ZnTe:N層の厚さの設計値(nm)	Cr%	ZnTe:N層の[N]cm ⁻³	組成比[N]/[Cr]	超格子の周期
B1	pZCT#170	#18	12	12	2.78	0	0	20
	pZCT#169	#19	12	12	2.91	2.44×10 ¹⁹	0.048	20
	pZCT#168	#20	12	12	2.24	4.50×10 ¹⁹	0.114	20
	pZCT#167	#21	12	12	2.45	7.14×10 ¹⁹	0.166	20
	pZCT#166	#22	12	12	2.37	9.42×10 ¹⁹	0.226	20
B2	pZCT#167	#23	12	12	2.45	7.14×10 ¹⁹	0.166	20
	pZCT#173	#24	9	12	2.77	7.32×10 ¹⁹	0.150	30
	pZCT#174	#25	6	12	2.68	8.48×10 ¹⁹	0.180	40
	pZCT#175	#26(Bs)	3	12	3.06	5.40×10 ¹⁹	0.100	60
B3	pZCT#175	#26(Bs)	3	12	3.06	5.40×10 ¹⁹	0.100	60
	pZCT#176	#27	3	12	4.32	3.29×10 ¹⁹	0.043	60
	pZCT#177	#28	3	12	3.96	1.09×10 ¹⁹	0.016	60
	pZCT#178	#29	3	12	3.87	3.66×10 ¹⁸	0.005	60
	pZCT#179	#30	3	12	3.79	0	0	60