

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310086

研究課題名(和文)磁性元素凝集ナノマグネットを配列した半導体ハイブリッド構造の作製とデバイス応用

研究課題名(英文) Fabrication of semiconductor hybrid structure with an arrangement of nanomagnets of aggregated magnetic elements and its application

研究代表者

黒田 眞司 (KURODA, Shinji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40221949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円

研究成果の概要(和文)：半導体に磁性元素を添加した希薄磁性半導体(DMS)における磁性元素の凝集についての研究を行った。分子線エピタキシー(MBE)によりII-VI族半導体ZnTeに遷移元素CrまたはFeを添加したDMS薄膜を作製し、結晶中の遷移元素の凝集の様子を調べ、磁化特性との相関を明らかにした。いずれのDMSにおいても、MBEの成長条件により遷移元素の凝集の様子が変化し、それに伴い、強磁性特性が大きく変わることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have studied the aggregation of magnetic elements in diluted magnetic semiconductors in which a magnetic element is incorporated in a host semiconductor. Using molecular beam epitaxy (MBE) method, we have grown DMSs in which a transition-metal (TM) element Cr or Fe is incorporated in a II-VI semiconductor ZnTe and have investigated the details of aggregation of the TM element and have clarified the correlation with the magnetic properties. In the both DMSs, it was found that the aggregation of the TM elements changes depending on the MBE growth condition, resulting in a noticeable change in the ferromagnetic properties.

研究分野：半導体物理

キーワード：スピントロニクス 希薄磁性半導体 磁性元素 スピン偏極電子源

1. 研究開始当初の背景

半導体において電子のスピンをデバイスに応用するスピントロニクスを実現するためには、半導体にスピンの揃った電子を注入するスピン偏極電子源の開発が必須とされる。半導体に遷移元素や希土類元素などの磁性元素を添加した希薄磁性半導体(DMS)の中には強磁性を示すものがあり、半導体デバイスにおけるスピン注入源としての応用が期待されている。室温以上の高い強磁性転移温度を実現するためには、半導体に磁性元素を高濃度に添加する必要がある。しかしながら、一般には磁性元素の半導体結晶への固溶度は低く、磁性元素を高濃度に添加しようとすると、母体結晶中に一樣に固溶せず、磁性元素が局所的に凝集するという現象が生じる。実際、(Ga,Mn)As, (Ge,Mn), (Al,Mn)N など多くの DMS でこのような磁性元素の凝集が観察され、それに伴い見かけの強磁性転移温度が室温を超える高い値を示すことが報告されている。一方、我々の(Zn,Cr)Teを対象とした研究で、ドナー不純物であるヨウ素(I)のドーピングにより Cr の凝集が促進され、強磁性転移温度が室温に達することが見出されている。結晶中で磁性元素が凝集した微小領域は、局所的に強磁性としての特性を示し、さらに磁性元素の種類や局所的な結晶構造によってはハーフメタルの電子状態を有するとの理論予測もなされている。従って、これらの磁性元素の凝集領域は、結晶中に埋め込まれたナノマグネットと見なすことができ、かつスピンの揃った電子を供給するマイクロなスピン偏極電子源としてはたらくと期待される。このような磁性元素の凝集領域が半導体中に埋め込まれた「ハイブリッド構造」は、強磁性金属や磁性元素が一樣に分布した DMS には見られない新規な現象を発現し、スピントロニクスの新しい物質系として応用への期待が高まっている。

本研究課題では、以上の研究成果を踏まえ、II-VI 族ベースの DMS において、母体半導体中に磁性元素の凝集領域が形成されたハイブリッド構造を作製し、成長条件により凝集領域の形成を制御することで特性の向上を試み、スピンを利用したデバイスへの応用の可能性を探索することを目的として研究を行った。

2. 研究の目的

本研究課題では、DMS において結晶中の磁性元素が凝集したハイブリッド構造を作製し、凝集領域の形成を制御することで特性を向上させ、スピンを利用したデバイスへの応用の可能性を探索することを目的として研究を行った。具体的には、II-VI 族半導体 ZnTe に遷移元素の Cr ないし Fe を添加した DMS 混晶を対象として、分子線エピタキシー(MBE)法により成長した薄膜における遷移元素の凝集の様子を種々の構造解析手法により詳細に調べ、磁化特性との相関を明らかに

することを目指した。これにより、結晶中の遷移元素の凝集を人為的に制御する手法を開拓し、さらにその諸物性を調べることによりスピンが関与した新しい現象を探索・解明し、デバイス機能発現の可能性を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

固体ソース MBE により、II-VI 族半導体 ZnTe に遷移元素の Cr ないし Fe を添加した混晶の薄膜を成長した。基板は主として GaAs(001)基板を用いた。成長条件による結晶構造および磁性の変化を明らかにするため、成長時の基板温度、Zn と Te の分子線供給量比などの MBE 成長のパラメーターを系統的に変化させ、一連の試料を作製した。(Zn,Cr)Te の場合には、ドナー性不純物としてヨウ素(I)あるいはアルミニウム(Al)の分子線を添加してドーピングを行った。成長した薄膜試料に対し、X 線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM)、X 線微細構造吸収(XAFS)測定により詳細な構造解析を行った。さらに磁束量子干渉計(SQUID)を用いて磁化測定を行った。

4. 研究成果

(1) ヨウ素ドーブ(Zn,Cr)Te における Cr 凝集領域の制御

これまでの研究に引き続き、MBE によりヨウ素ドーブ(Zn,Cr)Te 薄膜結晶を成長し、成長条件により Cr 凝集の様子と磁性がどのように変化するかを調べた。その結果、種々の MBE 成長のパラメーターのうち、特に成長中の基板温度により Cr 凝集領域の形状および結晶構造が大きく変化することが明らかとなった。基板温度 T_S が 300°C 以下と低い場合には Cr 凝集領域は母体と同じ閃亜鉛鉱型(ZB)構造でクラスター状に形成されるのに対し、 300°C 以下の高い基板温度では母体と異なる六方晶構造の化合物 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ の微結晶が析出し、母体の ZB 構造の(111)A 面に沿った薄い平板状に形成されることが明らかとなった。この六方晶 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ の微結晶は母体の ZB 構造に対し特定の方位関係を保って析出することから、図 1 に示すように X 線回折(XRD)により六方晶の微結晶からの回折を検出し、その回折強度から析出物の量を評価することができる。図 2 に示すように、六方晶構造からの回折強度は基板温度 T_S の上昇に伴い急激に増大し、Cr 凝集領域の結晶構造は T_S によって大きく異なることが明らかとなった。一方、Cr 凝集の生じた結晶全体の磁性は、 $T_S=270\sim 390^\circ\text{C}$ の範囲では T_S によりあまり変化せず、アロットプロットより求めた強磁性転移温度はほぼ 300K に近い値を示すという結果が得られた。

さらに成長面方位による Cr 凝集領域の形状と成長方向の制御を目指し、基板となる GaAs の面方位を(111)A 面に変え、ヨウ素ドーブ(Zn,Cr)Te 薄膜の成長を行った。TEM 観察により、六方晶 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ の微結晶が成長面に

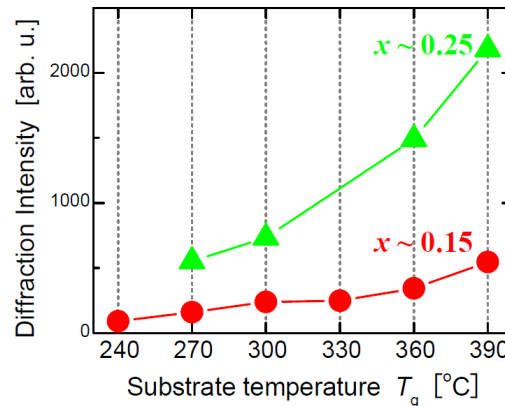
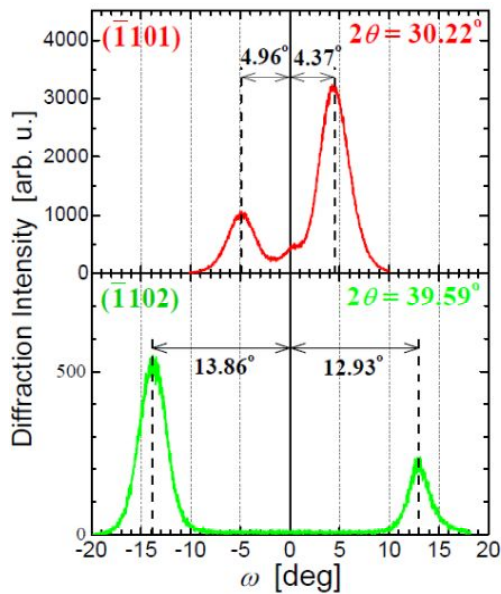


図 1 (左) : ヨウ素ドーブ $Zn_{0.73}Cr_{0.27}Te$ 薄膜の XRD の ω スキャンプロファイル。六方晶 $Cr_{1-\delta}Te$ の $(\bar{1}101)$ 面 ($2\theta=30.22^\circ$) および $(\bar{1}102)$ 面 ($2\theta=39.59^\circ$) からの回折強度の ω 依存性を示す。

図 2 (右) : ヨウ素ドーブ $Zn_{1-x}Cr_xTe$ 薄膜の六方晶 $Cr_{1-\delta}Te$ の $(\bar{1}101)$ 面からの XRD 回折強度の基板温度 T_S 依存性。 $T_S=240\sim 390^\circ C$ の範囲で成長した Cr 組成 $x = 0.15, 0.25$ の一連の薄膜における回折強度を T_S に対してプロットした。

対して垂直方向に伸びた柱状に析出していることが確認できた。磁化測定においては、磁場を成長面に対して平行、垂直に印加した場合で、異なる保磁力を示し、 $Cr_{1-\delta}Te$ の微結晶の異方性を反映した磁化特性が示された。

(2) Al ドープ $(Zn,Cr)Te$ における Cr 凝集

$(Zn,Cr)Te$ においてヨウ素以外のドナー性不純物で同じく Cr 凝集を促進する効果があるかどうかを確かめるため、ヨウ素の代わりにアルミニウム(Al)をドーブした試料を作製し、その磁性を調べた。VII 族元素のヨウ素は VI 族の Te を置換するのに対し、III 族元素の Al は II 族の Zn を置換することによりドナーとしての役割を果たすと期待される。Cr 組成一定で Al のドーピング濃度を变化させた薄膜結晶を作製し、磁化特性を調べた。その結果、Al 濃度の増加に伴い強磁性転移温度が大幅に上昇することが分かり、ヨウ素の場合と同じく Al のドーピングでも Cr の凝集を

促進する効果があることが示された。

(3) $(Zn,Fe)Te$ における Fe 凝集領域の形成と強磁性発現

$ZnTe$ ベースの新しい DMS として、Cr の代わりに Fe を添加した $(Zn,Fe)Te$ を対象とした研究を行った。MBE により Fe を 20% 程度までの高組成で添加した薄膜結晶を成長し、結晶構造と磁性を調べた。MBE 成長条件を種々に変化させて作製した一連の試料に対する測定の結果、成長した薄膜の構造と磁性は MBE 成長中の Te と Zn の分子線供給量比により大きく異なることが判明した。結晶構造に関しては、Zn に対し Te の分子線の過剰な供給下 (Te-rich) で成長した薄膜では Fe 組成 2% 以上で正方晶 $FeTe$ の析出が見られたのに対し、逆に Zn の分子線の過剰供給下 (Zn-rich) で成長した薄膜では結晶中で ZB 構造を保ったまま Fe が高濃度に凝集した領域が形成されることが明らかになった。磁化測

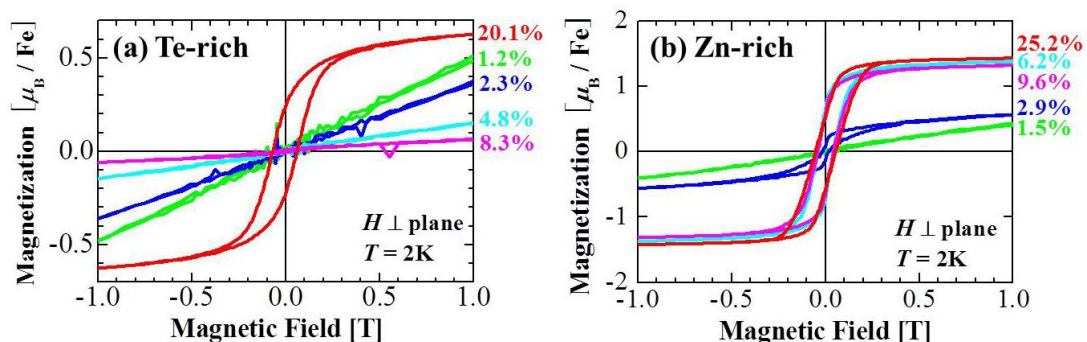


図 3 : (a) Te-rich, (b) Zn-rich の条件で MBE 成長した $(Zn,Fe)Te$ 薄膜の磁化 ($M-H$) 曲線。測定温度は 2K で磁場は試料面に垂直に印加した。

定の結果では、Te-rich と Zn-rich で作製した薄膜は異なる磁性を示した。図3に示すように、Te-rich で成長した薄膜はすべて常磁性を示したのに対し、Zn-rich で成長した薄膜はFe 組成 3%以上で 2K での磁化曲線にヒステリシスが現れ、強磁性的振舞いを示した。さらにアロットプロットにより求めた強磁性転移温度は最高で 340K に達した。これらのことから、Zn-rich で成長した結晶中に形成された Fe 凝集領域の形成が室温強磁性の起源であることが示された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件、すべて査読有)

1. T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, P. N. Hai, H. Katayama-Yoshida, "Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals", Review of Modern Physics, *in press*, arXiv: 1412.8062.
2. K. Kanazawa, K. Yamawaki, N. Sekita, Y. Nishio, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Structural and magnetic properties of hexagonal Cr_{1-δ}Te films grown on CdTe(001) by molecular beam epitaxy", Journal of Crystal Growth **415**, 31-35 (2015), doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.12.032.
3. H. Oikawa, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, I. Harayama, K. Nagashima, D. Sekiba, Y. Ashizawa, A. Tsukamoto, K. Nakagawa, N. Ota, "Deposition and characterization of amorphous aluminum nitride thin films for a gate insulator", Thin Solid Films **574**, 110-114 (2015), doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.081.
4. K. Kanazawa, T. Nishimura, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Real space probe of short-range interaction between Cr in a ferromagnetic semiconductor ZnCrTe", Nanoscale **6**, 14667-14673 (2014), doi: 10.1039/c4nr04826a.
5. R. Akiyama, K. Fujisawa, R. Sakurai, S. Kuroda, "Weak antilocalization in (111) thin films of a topological crystalline insulator SnTe", Journal of Physics: Conference Series **568**, 052001 (2014), doi: 10.1088/1742-6596/568/5/052001.
6. S. Ishitsuka, T. Domon, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Structural and magnetic characterization of (Zn,Fe)Te thin films grown by MBE", Physica Status Solidi (c) **11**, 1312-1315 (2014), doi: 10.1002/pssc.201300649.
7. R. Akiyama, H. Oikawa, K. Yamawaki, S. Kuroda, "Electric-field modulation of ferromagnetism in hexagonal chromium telluride thin film", Physica Status Solidi (c) **11**, 1320-1323 (2014), doi: 10.1002/pssc.201300751.
8. K. Zhang, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Effect of acceptor co-doping on magnetism and electronic states in ferromagnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", Physica Status Solidi (c) **11**, 1324-1327 (2014), doi: 10.1002/pssc.201300755.
9. K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Cross-sectional STM study of impurity states in diluted magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", AIP Conference Proceedings **1566**, 331-332 (2013), doi: 10.1063/1.4848420.
10. H. Kobayashi, K. Yamawaki, Y. Nishio, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Structural analysis of Cr aggregation in ferromagnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", AIP Conference Proceedings **1566**, 341-342 (2013), doi: 10.1063/1.4848425.
11. H. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Structural analysis of the phase separation in magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", Physica B **407**, 2947-2949 (2012), doi: 10.1016/j.physb.2011.08.023.

〔学会発表〕(計 50 件)

国際学会 (計 19 件)

1. T. Domon, K. Kanazawa, R. Akiyama, S. Kuroda, "Interaction between different kinds of transition metal elements incorporated in semiconductors", E-MRS 2014 FALL MEETING, (September 15-18, 2014, Warsaw University of Technology, Poland).
2. K. Kanazawa, T. Nishimura, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Interaction Between Impurity States of Cr Atoms in Diluted Magnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te Studied by STM & STS", 32nd International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2014) (10-15 August 2014, Austin, USA).
3. S. Kuroda, "Quaternary magnetic semiconductors containing two kinds of transition metal elements (*invited*)", International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy (JSPS Core-to-Core Program (A) Advanced Research Networks) (1-3 June 2014, Osaka Univ., Toyonaka, Japan).
4. S. Kuroda, "Quaternary DMS containing two kinds of TM elements: Ferromagnetism due to interaction between different TM elements (*invited*)", Energy Materials and Nanotechnology Meeting (EMN 2013 Fall) (7-10 December 2013, Orlando, Florida, USA).
5. S. Ishitsuka, T. Domon, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, H. Ofuchi, "MBE Growth and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconductor (Zn,Fe)Te", The 16th International Conference on II-VI

- Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
6. K. Zhang, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Effect of Acceptor Co-doping on Magnetism and Electronic States in Ferromagnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te", The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
 7. K. Zhang, K. Kanazawa, R. Akiyama, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Suppression of ferromagnetism due to acceptor co-doping in magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", 7th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (SPINTECH7) (29 July - 2 August 2013, Chicago, USA).
 8. H. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Cr Aggregation and Magnetic Properties in Ferromagnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te", 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2012) (29 July - 3 August 2012, Zurich, Switzerland).
- 国内学会 (計 31 件)
9. R. Ishikawa, S. Kuroda, H. Ofuchi, "The effect of F-doping on magnetism in diluted magnetic semiconductor (Zn,Co)O thin films", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月 11 日~14 日, 東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市).
 10. 石川 諒, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 大淵 博宣, 「希薄磁性半導体 (Zn,Co)O における F ドーピングによる磁性への効果」第 19 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-19)(2014 年 12 月 15 日~16 日、東京大学弥生キャンパス、東京都文京区)
 11. 伊藤 晃, 金澤 研, 黒田 眞司, 「MBE により成長した三元化合物(Mn,Cr)Te 薄膜の結晶構造と磁気特性」第 19 回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-19)(2014 年 12 月 15 日~16 日、東京大学弥生キャンパス、東京都文京区)
 12. 石川 諒, 秋山 了太, 黒田 眞司, "The effect of F-doping on magnetism in diluted magnetic semiconductor (Zn,Co)O thin films" 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (2014 年 9 月 17 日~20 日、北海道大学札幌キャンパス、北海道札幌市)
 13. 伊藤 晃, 金澤 研, 黒田 眞司, 「MBE 成長した三元化合物(Mn,Cr)Te 薄膜の結晶構造と磁性」第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (2014 年 9 月 17 日~20 日、北海道大学札幌キャンパス、北海道札幌市)
 14. 土門 武, 石塚 智史, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 「MBE により成長した四元混晶希薄磁性半導体(Zn,Cr,Fe)Te 薄膜の磁化特性」第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (2014 年 3 月 17 日~20 日、青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市)
 15. 山脇 和真, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 板東 義雄, 「CdTe(111)A 面上に MBE 成長した三元化合物 CrFeTe の結晶構造と磁性」第 18 回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9 日~10 日、大阪大学豊中キャンパス、大阪府豊中市)
 16. 石塚 智史, 土門 武, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 「四元混晶希薄磁性半導体(Zn,Cr,Fe)Te の MBE 成長と磁気特性」第 18 回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9 日~10 日、大阪大学豊中キャンパス、大阪府豊中市)
 17. 石川 諒, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 「希薄磁性半導体(Zn,Co)O 薄膜の n 型ドーピングによる磁性の変化」第 18 回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9 日~10 日、大阪大学豊中キャンパス、大阪府豊中市)
 18. 山脇 和真, 関田 直也, 金澤 研, 黒田 眞司, 「MBE により成長した三元化合物 CrFeTe 薄膜の結晶構造と磁性」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (2013 年 9 月 16 日~20 日、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市)
 19. 石塚 智史, 土門 武, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 板東 義雄, 大淵 博宣, 「MBE により成長した希薄磁性半導体(Zn,Fe)Te の結晶構造と磁気特性」第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013 年 3 月 27 日~30 日、神奈川工科大学、神奈川県厚木市)
 20. 石塚 智史, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 板東 義雄, 大淵 博宣, 「MBE により成長した磁性半導体 (Zn,Fe)Te の構造と磁性」第 17 回半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-17) (2012 年 12 月 19 日~20 日、九州大学伊都キャンパス、福岡県福岡市)
 21. 山脇 和真, 関田 直也, 西尾 陽太郎, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 坂東 義雄, 「二元化合物 CrTe 薄膜の MBE 成長条件による結晶構造・磁気特性の変化」第 73 回応用物理学会学術講演会 (2012 年 9 月 11 日~14 日、愛媛大学城北地区、松山大学文京キャンパス、愛媛県松山市)
 22. 石塚 智史, 石川 弘一郎, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 坂東 義雄, 「希薄磁性半導体(Zn,Fe)Te 薄膜の MBE 成長と磁気特性」 (2012 年 9 月 11 日~14 日、愛媛大学城北地区、松山大学文京キャンパス、愛媛県松山市)
- 〔産業財産権〕
取得状況 (計 1 件)

名称：磁性半導体とその製造方法
発明者：黒田 眞司、西沢 望、瀧田 宏樹、
三留 正則、板東 義雄、ディートル=トーマ
ス
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：5218953
取得年月日：2013 年 3 月 15 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

/http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kuroda_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 眞司 (KURODA Shinji)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：40221949

(2) 研究分担者

金澤 研 (KANAZAWA Ken)
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：60455920

(3) 連携研究者

三留 正則 (MITOME Masanori)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナ
ノアーキテクトゥクス研究拠点・研究員
研究者番号：50344410
大淵 博宣 (OFUCHI Hironori)
(財) 高輝度光科学研究センター・産業利
用推進室・研究員
研究者番号：40312996