

トポロジカル結晶絶縁体 SnTe に遷移元素を  
添加した磁性混晶の作製と磁化特性

石川 諒

2018年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

トポロジカル結晶絶縁体 SnTe に遷移元素を  
添加した磁性混晶の作製と磁化特性

石川 諒

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 研究の背景	3
1.1.1 スピントロニクス	3
1.1.2 希薄磁性半導体	3
1.1.3 トポロジカル絶縁体	4
1.1.4 トポロジカル結晶絶縁体	5
1.2 研究の目的	6
<b>第 2 章 基礎物性</b>	<b>7</b>
2.1 トポロジカル絶縁体	7
2.1.1 トポロジカル表面状態の起源	7
2.2 SnTe の物性	9
2.2.1 結晶構造	9
2.2.2 エネルギーバンド構造	9
2.2.3 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の物性	11
2.3 IV-VI 族希薄磁性半導体(Sn,Mn)Te の物性	14
2.4 磁性とトポロジカル絶縁体	15
2.4.1 テトラジマイト型構造を持つトポロジカル絶縁体	15
2.4.2 Fe をドーブした Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	16
2.4.3 Cr をドーブした Bi <sub>2</sub> (Te,Se) <sub>3</sub>	18
2.4.4 Cr をドーブした(Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	21
2.4.5 強磁性絶縁体 EuS を接合した Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	23
<b>第 3 章 試料作製方法と測定原理</b>	<b>25</b>
3.1 試料作製方法	25
3.1.1 分子線エピタキシー法	25
3.2 試料評価方法	32
3.2.1 X 線回折(XRD)測定	32
3.2.2 電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)	34
3.2.3 超伝導磁束量子干渉計(SQUID)	35
3.2.4 ホール測定	37
3.2.5 X 線吸収微細構造(XAFS)測定	40
3.2.6 X 線磁気円二色性(XMCD)測定	44

3.2.7	X線および偏極中性子線反射率測定	46
<b>第4章 実験結果</b>		
4.1	トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製	51
4.1.1	試料作製手順	51
4.1.2	CdTe 成長温度が CdTe および SnTe の平坦性に与える影響	53
4.1.3	CdTe および BaF <sub>2</sub> 上に成長した SnTe の比較	59
4.1.4	CdTe 上における SnTe 成長時の基板温度依存性	61
4.1.5	CdTe 上 SnTe 成長における面方位依存性	63
4.1.6	CdTe 上に成長した SnTe に対する角度分解光電子測定	65
4.2	磁性元素ドーピングによる強磁性トポロジカル結晶絶縁体の作製	66
4.2.1	試料作製	66
4.2.2	ホール測定	68
4.2.3	X線回折測定	70
4.2.4	X線吸収微細構造測定	71
4.2.5	SQUID による磁化測定	75
4.2.6	XMCD による磁化測定	85
4.3	強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合による磁化の導入	89
4.3.1	試料作製	89
4.3.2	SQUID による磁化測定	91
4.3.3	X線反射率測定	92
4.3.4	偏極中性子線反射率測定	93
<b>第5章 実験結果のまとめと考察</b>		
5.1	実験結果のまとめ	96
5.1.1	トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製	96
5.1.2	磁性元素ドーピングによるトポロジカル結晶絶縁体の作製	97
5.1.3	強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合構造による磁化の導入	99
5.2	考察	100
5.2.1	トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製	100
5.2.2	磁性元素ドーピングによるトポロジカル結晶絶縁体の作製	102
5.2.3	強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合構造による磁化の導入	109
<b>第6章 結論</b>		
		<b>110</b>
<b>謝辞</b>		<b>112</b>
<b>参考文献</b>		<b>113</b>

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 スピントロニクス

スピントロニクスとはスピンとエレクトロニクスを組み合わせた造語であり、電子の持つスピン自由度をエレクトロニクスに応用することを目指した学問分野である。電子が持つスピンの起因して生じる物理現象を解明し、それを実際に利用することを目指している。

半導体と磁性体は情報技術を支える電子デバイスにおいて重要な役割を担っている。半導体を用いたデバイスでは電子の電荷を利用し、高速動作が必要な情報の伝達、演算を行う。磁性体デバイスはハードディスクドライブに代表されるように、電子のスピンの用い、不揮発の主記憶装置として働く。ハードディスクドライブにおける高密度の情報記憶は巨大磁気抵抗効果(GMR)やトンネル磁気抵抗効果(TMR)と呼ばれる磁気抵抗効果により実現されている。TMR 効果は Fe/Ge/Co の接合で初めて発見され[1]、2001 年には単結晶 MgO をトンネル障壁として用いることで TMR 比が 60%となる報告がなされ[2]、現在の素子の主流となっている。GMR 効果については、Fe/Cr の超格子構造において磁気抵抗比が高くなることが 1988 年に初めて発見された[3][4]。これらの効果により、より微細な磁区から磁気的情報を読み出すことが可能になり、ハードディスクドライブの磁気ヘッドの性能向上が可能になった。

上述した GMR 効果や TMR 効果は金属磁性体におけるスピントロニクス応用の例である。それとは別に、半導体をベースとしたスピントロニクスの応用も盛んに研究が行われている。

### 1.1.2 希薄磁性半導体

半導体をベースとしたスピントロニクスのデバイス応用の例として代表的なものにスピントランジスタがある。スピントランジスタは通常のトランジスタとは異なり、扱う電流が持つスピンを利用し、整流を行う。スピントランジスタの一種であるスピン FET は通常の FET と似た構造をしているが、ソースとドレインに強磁性体を用いている。強磁性体を用いることでスピンの揃った電流を注入でき、ドレインの磁化方向に依存した伝導を実現できる。この構造において、ゲート電圧により伝導電子のスピン歳差運動を制御することで伝導度のスイッチングが可能になる[5]。2014 年には n-Si 上に MgO/Fe を成膜した MOSFET 構造において室温でのスピン FET 動作が確認された[6]。しかし、半導体と強磁性金属では伝導度の不整合によりスピンの依存した伝導が支配的に寄与せず、スピン FET の実用化には向いていない。

既存の半導体を用いたエレクトロニクスと整合し、スピン偏極した電流の注入源として期待され

ている物質に希薄磁性半導体がある。希薄磁性半導体は半導体の構成元素の一部を磁性を有する遷移元素で置き換えたものであり、半導体的性質と磁性体的性質を併せ持つ。希薄磁性半導体の一部の物質では半導体でありながら強磁性体となることが知られている。そのような物質では、半導体的な電気伝導特性を持ちながらフェルミ準位におけるアップスピンとダウンスピンの状態密度が等しくならない。故に、希薄磁性半導体を流れる電流はスピン偏極した電流となる。

希薄磁性半導体を実際のデバイスとして応用するためには強磁性転移温度が室温以上であることが必要とされる。しかし、盛んに研究が行われている III-V 族希薄磁性半導体である(In,Mn)As や(Ga,Mn)As の強磁性転移温度は 35K[7][8]および 110K[9]と室温以下でのみ強磁性を示すことが明らかになっている。そのため、希薄磁性半導体の応用にはより高い強磁性転移温度を持つ物質の探索が不可欠である。

室温において強磁性となる希薄磁性半導体は理論計算による研究から、GaN や ZnO といった物質について提唱されているが[10][11]、実験的に確かめられてはいない。磁化測定の結果から(Ga,Mn)N や(Zn,Co)O が室温強磁性であることを主張する研究がなされているが[12][13]、その磁性の起源が母体半導体の元素を磁性元素が置換した希積相のものに由来するか、それ以外の起源なのかは示されていない。希薄磁性半導体を作製する場合に、磁性元素が異相析出物を形成したり、不均一に分布したりすることによって強磁性となることがあるため、観測された磁性が希積相による本質的なものかどうかは、注意深く評価する必要がある[14][15]。

上述したように希薄磁性半導体はスピントロニクス応用を期待されている物質ではあるが、強磁性転移温度が低いことや磁性の起源が本質的なものではないことなどの問題点から実際のデバイスに利用するには至っていない。

### 1.1.3 トポロジカル絶縁体

スピントロニクス応用が期待されている物質群のひとつにトポロジカル絶縁体がある。物質をトポロジーの考え方にもとづき分類した場合に、一般的な物質とは異なるトポロジカル数を持つ物質群をトポロジカル物質という。

トポロジカル物質の研究は理論・実験の両面から世界的に行われているが、その中でもトポロジカル絶縁体はトポロジカル表面状態と呼ばれる特異な電子状態のエレクトロニクスへの応用が期待されているため、盛んに研究が行われている。

トポロジカル絶縁体と一般的な絶縁体との区別はその物質のバンド構造の違いにより行える。トポロジカル絶縁体となる物質では強いスピン軌道相互作用により、ブリルアンゾーンの高対称点において、価電子帯と伝導度帯を形成するバンドが反転している。第一ブリルアンゾーン内で奇数の点においてバンド反転が起きている物質は通常の絶縁体とは異なるトポロジーを持つため、トポロジカル絶縁体となる。トポロジカル絶縁体と通常の絶縁体の界面では、トポロジーが異なる物質が接しているために連続的な変形が許されず、絶縁体ではない状態、つまり金属的な状態が生じる。これをバルク-エッジ対応と呼び、界面(真空との界面である表面を含む)の金属的な状態をトポロジカル表面状態という。

3次元トポロジカル絶縁体は表面にのみ金属的な電子状態を持ち、内部は絶縁体となることが知

られている。この表面の金属的な状態をトポロジカル表面状態と呼び、ディラック型のバンド分散を示し、かつ電子のスピンが運動量方向と垂直に固定される(スピン-運動量ロック)ことが知られている。つまり、トポロジカル絶縁体の表面には高速かつスピン偏極した電子が流れることが期待される[16-18]。

このトポロジカル表面状態はスピン-角度分解光電子分光(SARPES)によるディラック錘状の分散がスピン偏極していることが観測された[19]ことから、実験的にも確認されている。トポロジカル表面状態に由来するスピン流の検出についても、強磁性電極を用いた磁気抵抗測定[20]やスピンポンピング[21]などの方法により成功しており、トポロジカル絶縁体はスピントロニクス応用の新たな候補物質であるといえる。

トポロジカル表面状態は時間反転対称性により保護されているため、スピンの反転を伴わない散乱に対して強固であり、この点もトポロジカル絶縁体が応用に適していると考えられている一つの理由となっている。一方で、トポロジカル絶縁体にスピンの反転を伴う散乱体である磁性元素をドーピングした場合に起こる現象についての研究も行われている。トポロジカル絶縁体である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に Fe をドーピングした実験では、トポロジカル表面状態のディラック錘にギャップが開くことが ARPES により確認された[22]。さらに、電界効果によりそのギャップ中にフェルミ準位を位置させることでホール伝導度が量子伝導度( $e^2/h$ )と等しくなることが確認されている[23-25]。この現象は量子異常ホール効果と呼ばれ、通常の量子ホール効果とは異なり、零磁場で伝導度の量子化が起こることが特徴である。トポロジカル絶縁体の表面状態はディラック電子系であるため、エネルギーがランダウ量子化され、量子ホール効果が発現する。

#### 1.1.4 トポロジカル結晶絶縁体

トポロジカル結晶絶縁体はトポロジカル絶縁体の一種であり、通常のトポロジカル絶縁体と同様にスピン偏極したディラック錘状の表面状態を有する。トポロジカル結晶絶縁体が通常のトポロジカル絶縁体と異なる点は、トポロジカル表面状態の起源となる対称性が通常のトポロジカル絶縁体では時間反転対称性であるのに対して、トポロジカル結晶絶縁体の場合には結晶の鏡映対称性によりトポロジカル表面状態が生じる点である。

トポロジカル結晶絶縁体となる物質としては IV-VI 族半導体の  $\text{SnTe}$  が理論的に予測され[26][27]、ARPES により実験的に確認されている[28]。 $\text{SnTe}$  はブリルアンゾーンの等価な 4 つの  $L$  点においてバンド反転が生じており、それぞれにディラック錘状の表面状態が生じる。

時間反転対称性ではなく、結晶の鏡映対称性によりトポロジカル表面状態が生じるトポロジカル結晶絶縁体に対して磁性元素をドーピングし、時間反転対称性を破った場合にトポロジカル表面状態がどのような影響を受けるかは、理論、実験ともに明らかになっておらず、トポロジカル結晶絶縁体の物性解明上重要な問題である。

## 1.2 研究の目的

トポロジカル絶縁体はトポロジカル表面状態の電子がスピン偏極や高移動度といった特徴を持つことからスピントロニクスへの応用が期待されている物質であり、その物理的特性を調べることで、実際に材料として利用可能であるかどうかの検証が世界的に行われている。

磁性の導入によりトポロジカル表面状態が受ける変調の検証も物理的特性の探求の一つの大きなテーマとなっている。通常のトポロジカル絶縁体に対して磁性が与える影響は実験的に検証されており、ディラック錘状のトポロジカル表面状態にギャップが開き、量子異常ホール効果が観測されることが明らかにされている。しかし、トポロジカル結晶絶縁体については磁性とトポロジカル表面状態との関係は調べられていない。

時間反転対称性ではなく、鏡映対称性によりトポロジカル表面状態が生じているトポロジカル結晶絶縁体において、時間反転対称性を破る磁化を導入した場合に生じる変化は通常のトポロジカル絶縁体とは異なる可能性があり、新奇な特性の発現が期待できる。

本研究ではトポロジカル結晶絶縁体の表面状態に磁性が与える影響を明らかにするために、トポロジカル結晶絶縁体 **SnTe** に対して磁性元素をドーピングした混晶薄膜および強磁性体との接合構造の 2 種類の試料を作製し、その構造と磁性を評価した。

本研究では **SnTe** のトポロジカル表面状態の評価は行っていないが、トポロジカル表面状態と磁性の関係を調べるためには、**SnTe** に対して磁化を導入する方法を確立するとともにその磁化の起源を明らかにしておくことが重要である。

具体的な内容としては、以下の 3 つのテーマに分類される。

1. トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性試料の実現
2. 磁性元素ドーピングによる強磁性トポロジカル結晶絶縁体の作製
3. 強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合による磁化の導入

それぞれのテーマについては、以下の章で述べる。



## 第2章 基礎物性

### 2.1 トポロジカル絶縁体

#### 2.1.1 トポロジカル表面状態の起源

トポロジカル表面状態(TSS)が生じる起源について説明する[29][30]。この特異な表面状態は、時間反転対称性を有する系において、多くの場合強いスピン軌道相互作用によるバンド反転を起源として生じている。電子の波動関数のパリティ(空間反転操作に対する偶奇性)はトポロジカル不変量であるため、「偶」と「奇」の $Z_2$ トポロジーによって分類される。トポロジーは、位相幾何学の一つで、連続的に変形できるものを同一のものとみなす。そして、トポロジカル不変量は、連続的に変形した場合に変化しない量のことである。真空などの一般的な絶縁体の波動関数は偶パリティであるため、 $Z_2$ トポロジーは「偶」に分類される。しかし、トポロジカル絶縁体のバルクでは、強いスピン軌道相互作用によって価電子帯と伝導帯のバンド反転が生じるため、波動関数が奇パリティとなり、 $Z_2$ トポロジーは「奇」に分類される。そのため、トポロジカル絶縁体の表面(界面)では、 $Z_2$ トポロジーの異なる絶縁体が接してしまう。 $Z_2$ トポロジーは、偶奇の間を連続的に遷移することができない。つまり、偶パリティである一般的な絶縁体の波動関数と奇パリティであるトポロジカル絶縁体のバルクの波動関数は、連続的に接続することが出来ない。そのため、一般的な絶縁体とトポロジカル絶縁体の界面(表面)において、絶縁体でない状態を経なければならない。つまり、一度ギャップが閉じなければならないため、金属的な状態(トポロジカル表面状態：TSS)が現れる。このTSSは、トポロジーを起源として生じているため、磁場や磁性不純物などの時間反転対称性を破るような摂動がない限り、崩れない。これをトポロジカルに保護されているという。そのため、非磁性不純物が表面に付着(自然酸化膜など)したとしても、TSSが崩れることはない。

一般的な絶縁体の場合、バンド構造は図2.1(左)のようにバンドギャップ $E_g$ が開いた状態である。トポロジカル絶縁体のバンド構造は図2.1(右)のように、バルクの価電子帯と伝導帯の間にTSSの直線的なバンド分散が一点で交わる形状で存在する。このバンド分散の形状をディラックコーン、交わる点をディラック点という(図2.2)。また、TSS上の電子は質量ゼロのディラック電子となることが予測されている。ディラック電子とはディラック方程式に従う電子のことである。ディラック方程式のエネルギー固有値は、 $E = \pm c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$  で表される。ここでの $m$ は電子の質量、 $c$ は光速、 $p$ は運動量である。このエネルギー固有値から、質量を持つときはその質量 $m$ に対するギャップが開く。しかし、質量がゼロ、つまり $m = 0$ のときは、ギャップが閉じる。さらに、エネルギーに対して運動量が一次関数となるため、バンド分散が線形的になる。よって、TSSのバンド構造はギャップが閉じ、そのバンド分散が線形的であることからディラック電子であることが予測されている。

さらに、TSSバンド構造では、時間反転対称性が成り立つ。つまり、運動量方向とスピンの向きが時間反転対称となる(しかし、 $k=0$ のとき、つまりディラック点ではクラマースの定理により二重

縮退となる)。これにより、スピンの向きはなくなり、運動量方向によってスピンの向きが固定される (spin momentum locked)。これは図 2.3 のように、表面ではアップとダウンのスピンを持つ電子がそれぞれ逆向きの方向に進み、純スピン流が生じることを意味する (ヘリカルなスピン偏極)。

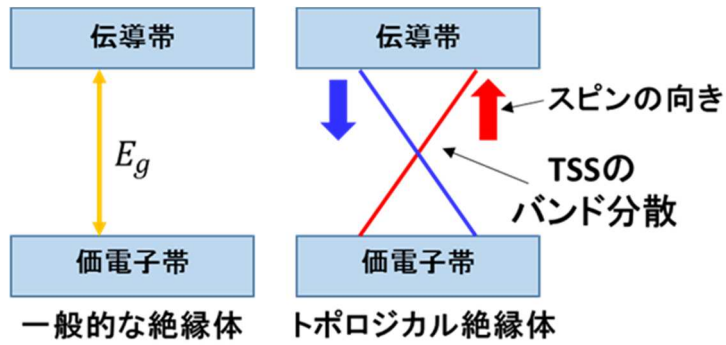


図 2.1 一般的な絶縁体とトポロジカル絶縁体のバンド構造の概念図

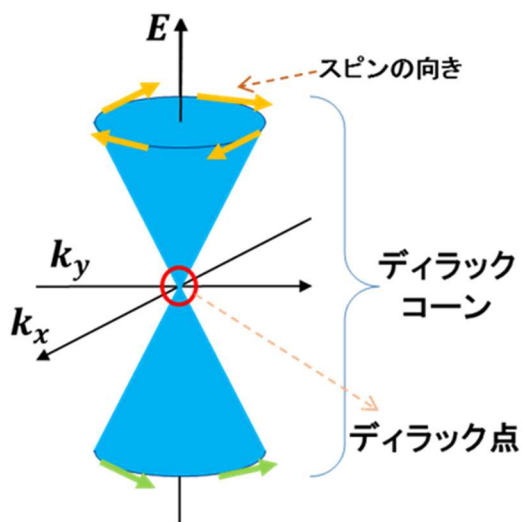


図 2.2 ディラックコーンの概念図

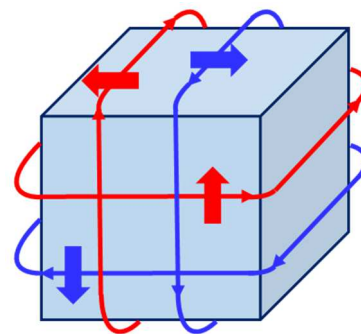


図 2.3 TSS のスピン流の概念図

## 2.2 SnTe の物性

SnTe は IV-VI 族ナローギャップ化合物半導体で NaCl 型構造をとる。SnTe は、as-grown で Sn の欠損が生じるためホールが生成され、 $p$  型半導体となる[31]。報告されている MBE による薄膜でのホール濃度は、 $p=10^{20}\text{-}10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 程度と縮退半導体となっている。SnTe や SnTe をベースとした半導体はナローギャップのため、赤外線光検出器、発光ダイオード、赤外線レーザー、熱電素子などへの応用が期待されている[30]。

### 2.2.1 結晶構造

Sn と Te の電子配置はそれぞれ、Sn:  $4d^{10}4s^24p^2$ 、Te:  $5s^25p^4$ である。SnTe は、イオン結合性が強いいため、立方晶系の NaCl 構造となり互いに垂直な  $p$  軌道同士が結合している。 $s$  軌道と  $p$  軌道の間には大きなエネルギー差が存在するため、軌道が混ざることはない。したがって、完全に満たされている  $s$  軌道は結合に寄与せず、結合に寄与する価電子は  $p$  電子のみでまかなわれる。最近接格子点が 6 個あるのに対し、 $p$  結合手が 3 個しかないために、100K 以下程度の低温においては Sn と Te のそれぞれの副格子が  $\langle 111 \rangle$  方向に変位し菱面体的な変形をすることで、結合を飽和させて安定になろうとする[30]。また、格子定数は  $a = 6.3029\text{ \AA}$ である。単位胞を図 2.4 に示す。

### 2.2.2 エネルギーバンド構造

SnTe は NaCl 型の結晶構造をもつため、面心立方格子の対称性に加え格子点に関する反転対称性が加わり、ブリルアンゾーンの  $\Gamma, L, X$  点にバンドの極値が現れる。伝導帯端も価電子帯端も図 2.5 に示すように面心立方構造のブリルアン帯の  $\langle 111 \rangle$  方向の L 点にあり、直接遷移型半導体である。また、バンドギャップ  $E_g$  は室温で 0.18~0.2 eV、4.2 K で 0.3 eV である。価電子帯は、軽い正孔バンドと重い正孔バンドからなっており、この 2 つのエネルギー差は 0.3 eV であることが分かっている[32-34]。

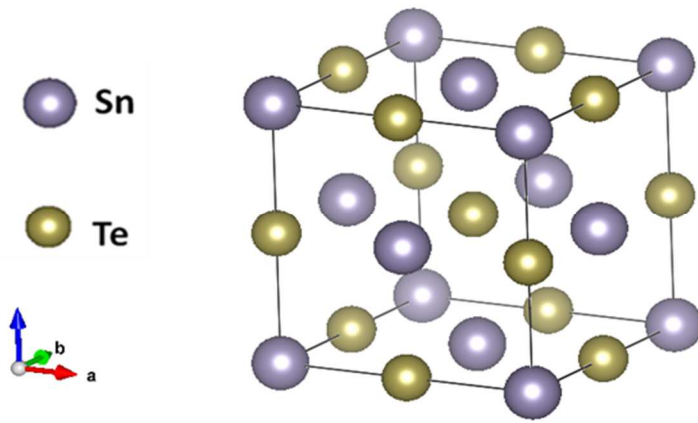


図 2.4 NaCl 型構造の SnTe

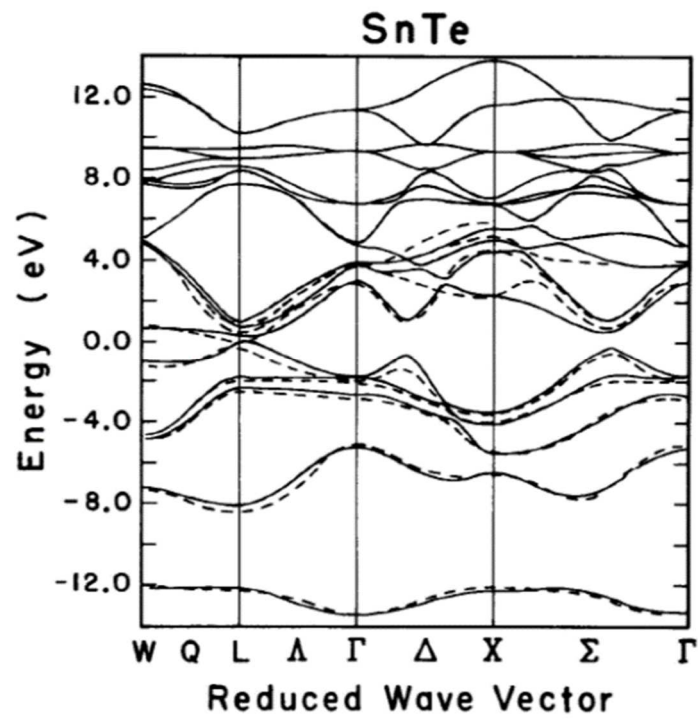


図 2.5 SnTe のエネルギーバンド図、実線は参考文献[33]、破線は参考文献[34]の計算結果

### 2.2.3 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の物性

SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であることは、2012 年に第一原理計算を用いて予測された [27]。具体的には、SnTe の{110}の鏡面に対して対称な{001}, {111}, および{110}面においてトポロジカル表面状態が生じると理論予測された。第一原理計算の結果から、バルクのバンド構造は、 $L$  点付近においてバンド反転している(図 2.6)。 $L$  点付近以外では、価電子帯は Te に由来し、伝導帯は Sn に由来しているが、バンド反転により  $L$  点付近で価電子帯の端が Sn、伝導帯の端が Te 由来となる。SnTe(001)表面については、図 2.7 で示すように、 $L$  点の(001)表面への投影である $\bar{X}$ 点付近でディラックコーンが存在すると計算された({110}, {111}においてもディラックコーンの存在が予測されている)。

そして、同年の 2012 年に SnTe バルク結晶において(001)の表面バンド構造が ARPES により観測され、トポロジカル結晶絶縁体であることが実証された(図 2.8)[28]。SnTe は、 $p$  型となるためフェルミ準位の位置は低くなる。そのため、ARPES 像においても、ディラック点より低い位置であるディラックコーンの下半分のみが観測されている。また、ディラック点の位置は、表面のバンド分散を外挿して求められている(図 2.9)。表面のバンド構造がディラックコーンの形状をしていることについても、運動量位置や束縛エネルギーを変えた等エネルギー面の観測により確かめられている。

SnTe(111)に関しても、2013 年に表面のバンド構造であるディラックコーンが観測されている [35]。(111)面は(001)面と表面ブリルアンゾーンが異なるため、ディラックコーンが現れる位置が異なり、(111)面では $\bar{\Gamma}$ 点(図 2.10)と $\bar{M}$ 点(図 2.11)において現れる。 $\bar{\Gamma}$ 点と $\bar{M}$ 点に現れることは、理論計算による結果と一致する。この測定結果も同様に、SnTe が  $p$  型となっているため、ディラック点より低い位置であるディラックコーンの下半分のみが観測されている。バンド分散の外挿から求められたディラック点のエネルギー位置がそれぞれの点で異なり、 $\bar{\Gamma}$ 点ではフェルミ準位から 80meV 程度、 $\bar{M}$ 点では 250meV 程度高い位置に存在している。また、 $\bar{\Gamma}$ 点と $\bar{M}$ 点でディラック点におけるバンド速度が異なるため、2つのディラックコーンは異なる特性を示すことがわかっている。

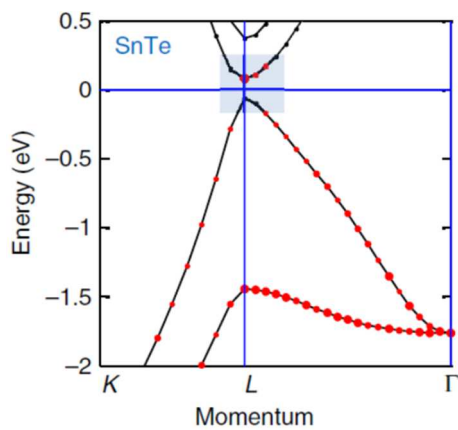


図 2.6 SnTe の電子バンド構造赤点は Te の電子に由来する状態 [27]

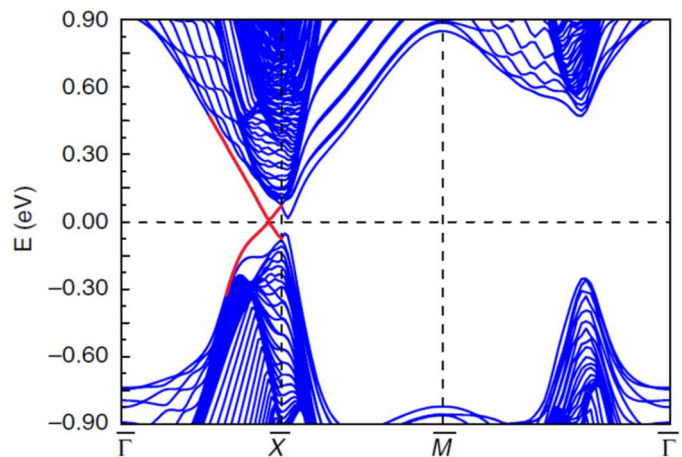


図 2.7 SnTe(001)のエネルギーバンド図  
赤線は表面状態のバンド分散  
青線はバルクのバンド分散 [27]

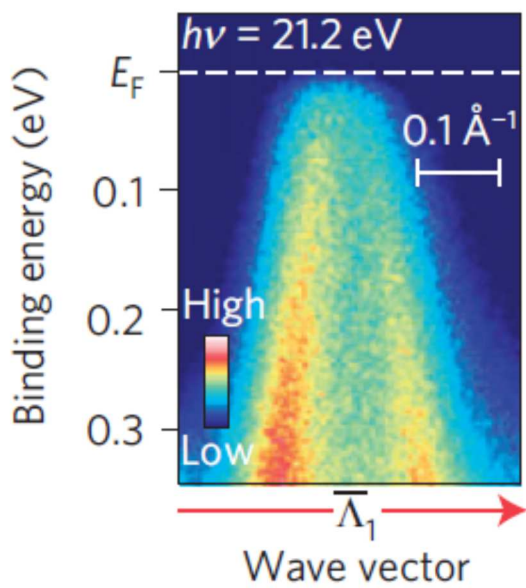


図 2.8 SnTe(001)の $\bar{\Lambda}_1$ 点( $\bar{X}$ 点付近)での ARPES 像 [28]

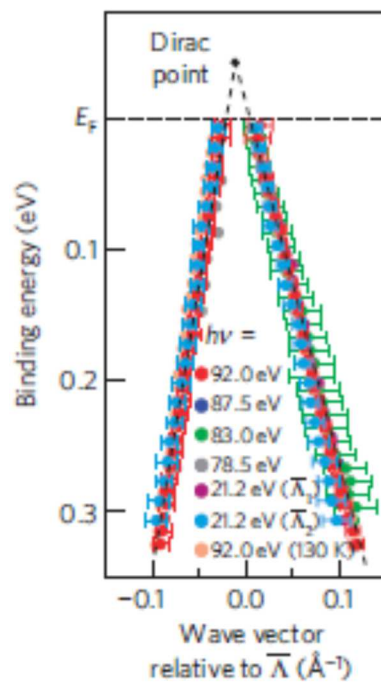


図 2.9 SnTe(001)の観測された表面バンド構造から外挿で算出されたディラック点 [28]

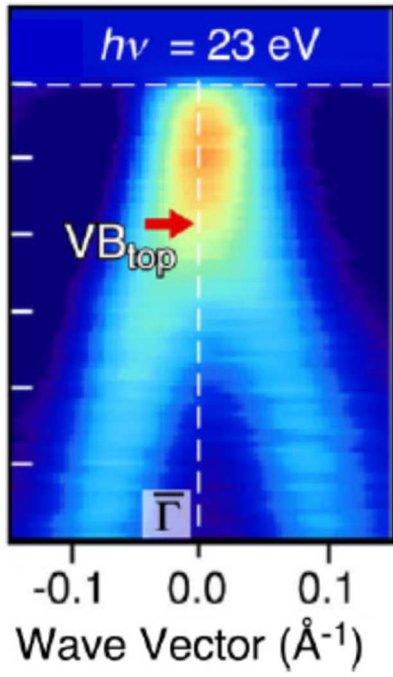


図 2.10 SnTe(111)表面ブリルアンゾーン $\bar{\Gamma}$ 点における ARPES 像[35]

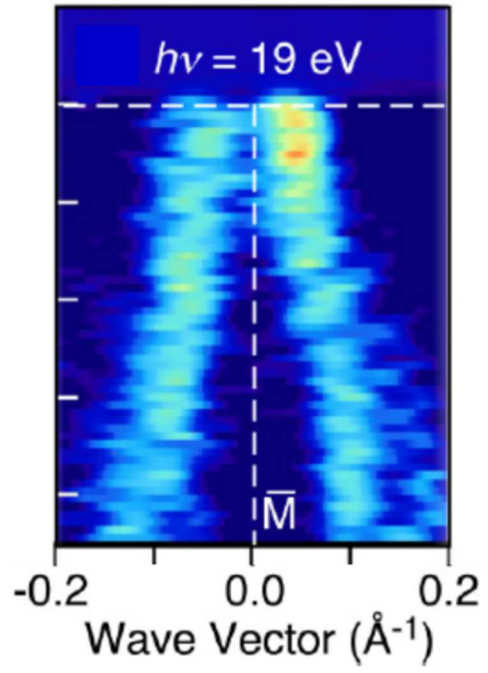


図 2.11 SnTe(111)表面ブリルアンゾーン $\bar{M}$ 点における ARPES 像[35]

### 2.3 IV-VI 族希薄磁性半導体(Sn,Mn)Te の物性

(Sn,Mn)Te は IV-VI 族半導体である SnTe の Sn サイトを Mn で置換した希薄磁性半導体である。また、SnTe はトポロジカル結晶絶縁体であるため、磁性がトポロジカル結晶絶縁体の表面状態に与える影響を明らかにする上で(Sn,Mn)Te は重要な物質である。

SnTe に対し Mn をドーピングすると  $Mn^{2+}$  のイオンが  $Sn^{2+}$  のイオンを等電子価で置換するため、(Sn,Mn)Te において、Mn 組成とキャリア密度は独立に変化させることが可能である。上述したように、SnTe は Sn の欠損がアクセプターとしてはたらくことで、ホールが供給される。よって MBE 成長時に、Te 分子線を過剰に供給することで Sn の欠損を誘起し、ホール密度を増加させることが可能である。

(Sn,Mn)Te の磁性は 1990 ~ 2000 年代に、強磁性となる希薄磁性半導体の候補物質として研究が行われていた[36-39]。当時の研究からは、(Sn,Mn)Te は遍歴キャリアが媒介する相互作用 (RKKY 相互作用) により強磁性が発現することが示唆されている。図 2.12 に先行研究[39]において報告されたキャリア密度を  $10^{20}cm^{-3}$  から  $10^{21}cm^{-3}$  変化させた Mn 組成 4% の(Sn,Mn)Te の磁化の温度依存性を示す。キャリア密度が  $10^{20}cm^{-3}$  の(Sn,Mn)Te が低温でも強磁性を示さないのに対して、キャリア密度を  $10^{21}cm^{-3}$  に増加させた(Sn,Mn)Te においては強磁性転移温度が 5K 程度の強磁性になっていることがわかる。このことから、(Sn,Mn)Te はホールが媒介する RKKY 相互作用により強磁性になることが主張されている。しかし、透過型電子顕微鏡を用いた構造観察や X 線吸収微細構造測定による局所構造の評価といった希薄磁性半導体内に存在する異相や磁性元素の凝集の有無に関する検証は(Sn,Mn)Te に対して行われていない。故に、先行研究で観測された磁性が(Sn,Mn)Te の希釈相を起源とするとは言えず、さらなる検証が求められる。

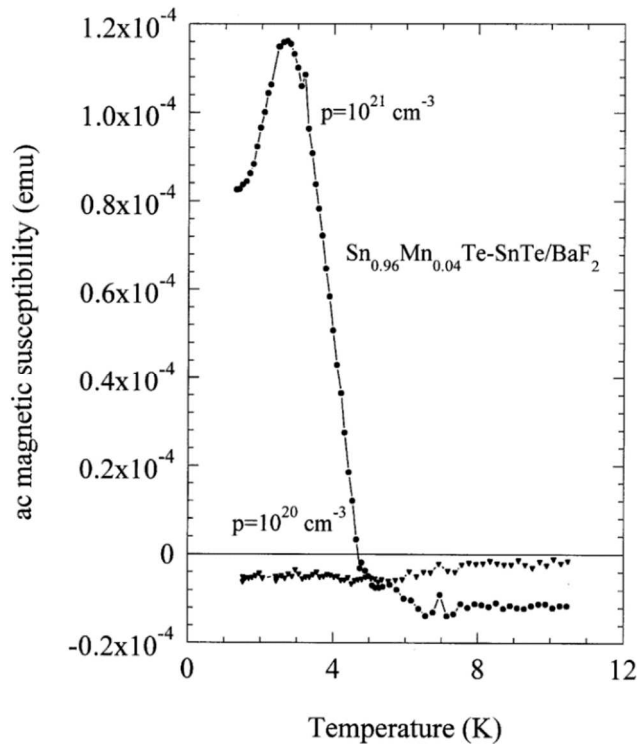


図 2.12 (Sn,Mn)Te の磁化の温度依存性[39]



## 2.4 磁性とトポロジカル絶縁体

ここでは、トポロジカル絶縁体に対して磁性を導入することにより生じる現象についての先行研究をいくつか紹介する。以下に挙げる先行研究は全てトポロジカル結晶絶縁体ではなく、通常  
のトポロジカル絶縁体に関するものである。

### 2.4.1 テトラジマイト型構造を持つトポロジカル絶縁体

現在もっとも多く研究が行われているトポロジカル絶縁体物質に重い元素で構成されたテ  
トラジマイト型カルコゲナイドがある。中でも、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ は2009年にトポロジカル絶縁体であるこ  
とが理論的に予測され[40]、実際にトポロジカル絶縁体であることがARPESにより確認された物質  
である[41]。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ は、重い構成元素に起因する強いスピン軌道相互作用により $\Gamma$ 点において価  
電子帯と伝導帯を形成するバンドが反転する。このバンド反転により、トポロジカル絶縁体とな  
り、 $\Gamma$ 点にディラックコーンを有する。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ はSe欠損やSeのアンチサイト欠陥により、n型伝導を示し、キャリア密度は $\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$   
程度である[42]。また、CaやMgによりn型キャリアを低減でき、p型伝導への転移も可能であ  
る[43-44]。さらに、バンドギャップが0.3eVと現在発見されているトポロジカル絶縁体の中では  
大きいことも特徴として挙げられる。図2.13に示すように、テトラジマイト型構造は5原子層を  
一つのユニット(Quintuple Layer: QL)とした構造であり、ユニット間に共有結合は無く、分子間  
力により弱く結合している[45]。このように弱く結合をしている層は劈開により比較的容易に清浄  
な表面を得ることができる。以上に挙げた特徴から、ドーピングやゲート電界によるフェルミ準  
位の操作が可能であり、清浄な表面に対するARPESによるトポロジカル表面状態の観察も多く  
報告されている。故に、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の非磁性トポロジカル絶縁体としての特徴はよく調べられてお  
り、それに対する磁性の効果を議論する土台が整っているといえる。

また、同じ結晶構造を持つ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ や混晶である $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ も似た性質を持つことから、広く研  
究が行われている。

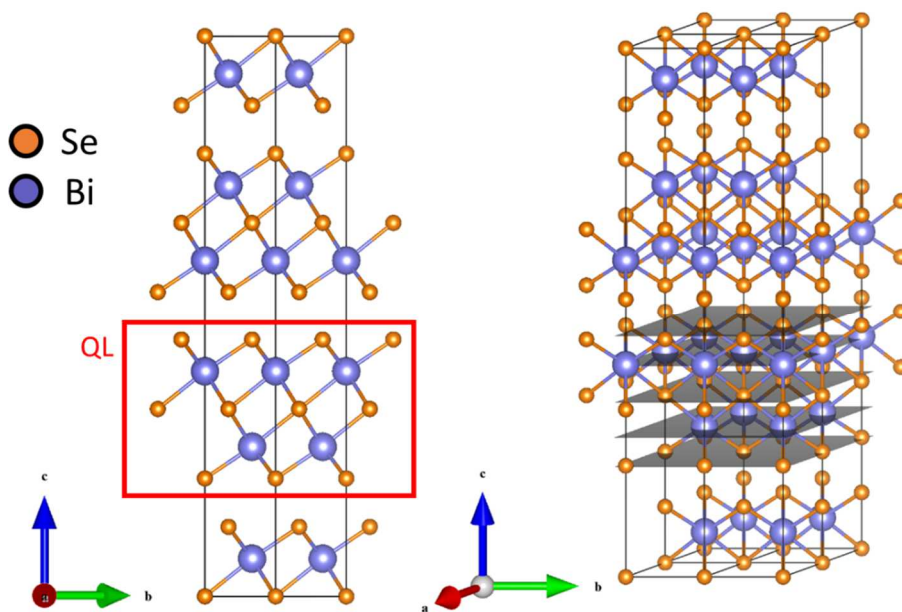


図 2.13 テトラジマイト型構造をもつ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の結晶模型[45]

#### 2.4.2 Fe をドーピングした $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [22][46]

トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に磁性元素である Fe をドーピングした研究を紹介する。この研究では、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に対し、非磁性不純物 Tl と磁性不純物 Fe をドーピングし、それぞれの表面状態を ARPES により観察することで比較している。図 2.14 C はドーピングを施していない  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の ARPES 像である。バルクの価電子帯(Bulk Valence Band : BVB)と伝導帯(Bulk Conduction Band : BCB)の間にディラックコーン状のトポロジカル表面状態(Surface State Band : SSB)が存在するのが分かる。この  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に非磁性不純物 Tl を 10%ドーピングした場合の ARPES 像が図 2.14 D である。ドーピングによりフェルミ準位の位置は変化しているが、SSB にギャップは開いていないことがわかる。一方で、図 2.14 G および H に示した Fe を 12%および 16%ドーピングした  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  では SSB にギャップが生じていることが見られる。また図 2.14 J の右側に示したように、Fe のドーピング量を増加させていくと、それに従ってギャップも大きくなることが報告されている。非磁性不純物のドーピングでは保たれていたトポロジカル表面状態が磁性不純物のドーピングによりギャップが開いた原因は、トポロジカル表面状態の起源である時間反転対称性と関係する。磁性不純物がトポロジカル絶縁体内に存在することで、系の時間反転対称性が崩れたために、トポロジカル表面状態にギャップが開いたと考えられている。

図 2.14I は Fe をドーピングした  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の磁化特性である。磁化の温度依存性はキュリー則に従う典型的な常磁性の振舞いであり、Fe スピン間に強磁性的な秩序は存在しない。故に、この報告からは、トポロジカル表面状態にギャップを開けるためにはドーピングした磁性不純物間に強磁性的な秩序は必要ないといえる。

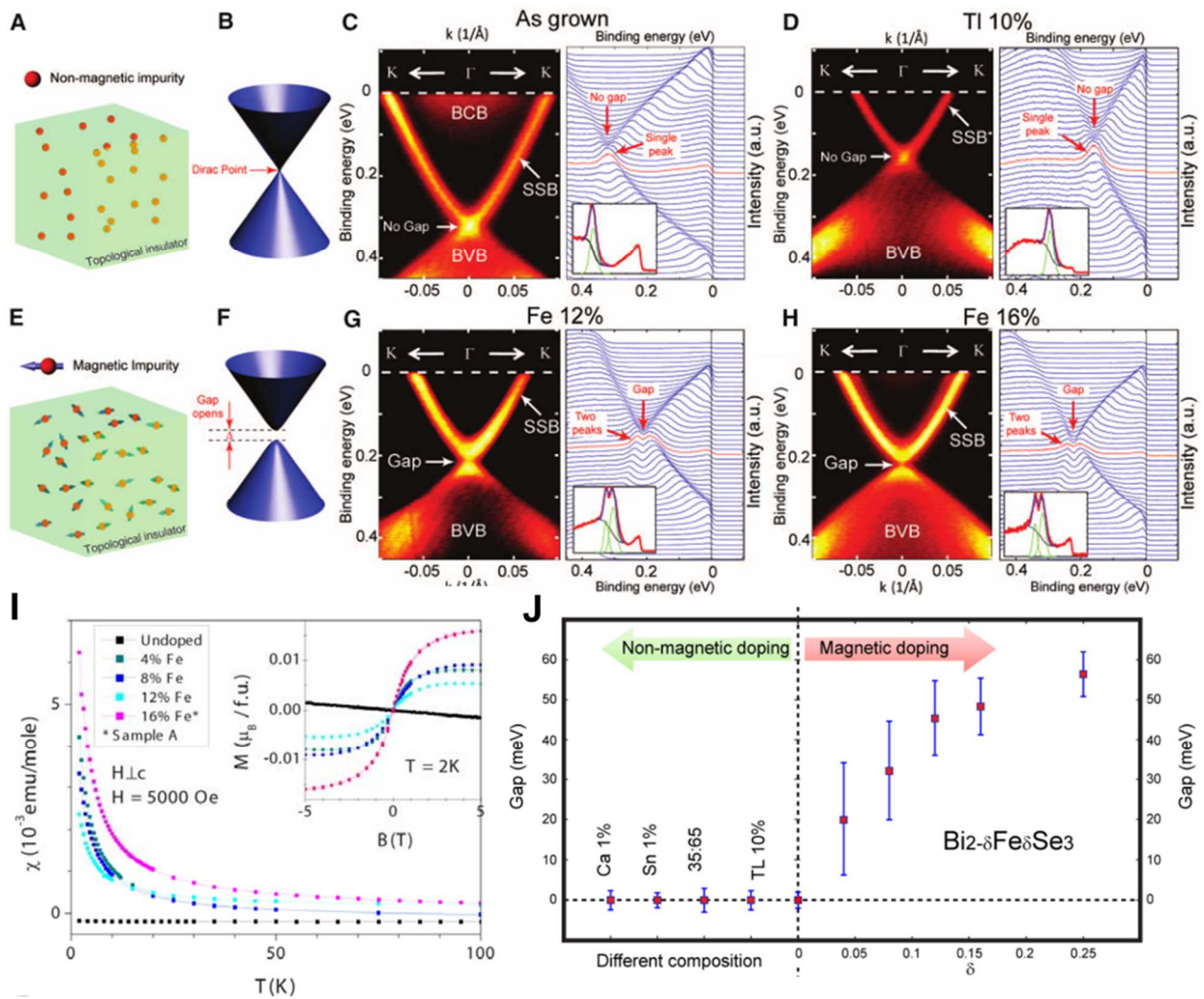


図 2.14 A,B,E,F 非磁性元素および磁性元素のドーピングとディラックコーンの概念図  
 C,D,G,H As-grown もしくは TI 10%, Fe 12%, Fe16%をそれぞれドーブした  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   
 の 10K における ARPES 測定結果  
 I Fe ドープ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の磁化特性  
 J 非磁性不純物および Fe ドープによりディラックコーンに生じたギャップの大きさ  
 [22][46]

### 2.4.3 Cr をドーピングした $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ [47][48]

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の混晶である  $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$  に対しても磁性元素である Cr のドーピングが行われている。図 2.15 に  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  のホール抵抗の磁場依存性を示す。x で示されている Se の組成が 0、つまり  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}\text{Te}_3$  では異常ホール効果によるヒステリシスが見られ、強磁性となっていることがわかる。Se の組成を増やしていくと、 $x=0.67$  ではヒステリシスが消失し、強磁性ではなくなる。この磁性の変化は  $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$  のトポロジカル性に起源を有すると考えられている。

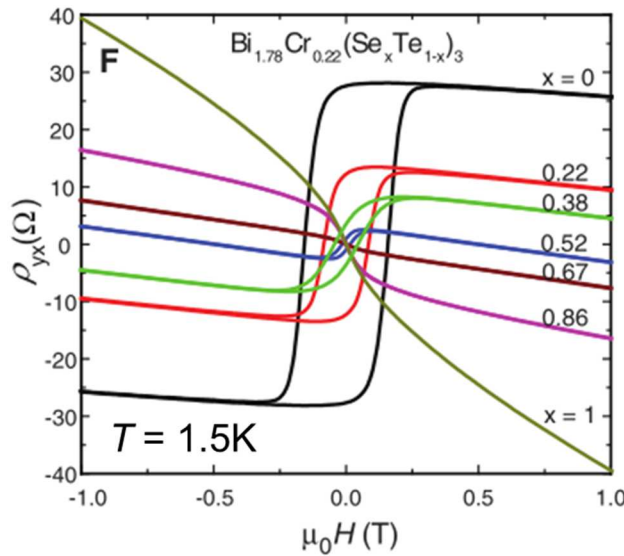


図 2.15 1.5K における  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  のホール抵抗の磁場依存性[47]

図 2.16 に  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  の Se 組成(x)を変化させたときの ARPES 像を示す。図 2.16 の ARPES 測定は 120K において行われており、全ての試料は常磁性状態である。Se 組成 x が 0.52 までの  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  はバンドギャップ中にトポロジカル表面状態が存在しているが、x が 0.67 以上の  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  ではバンドギャップ中に状態は存在しない。この組成はホール抵抗においてヒステリシスが消失した組成と一致している。

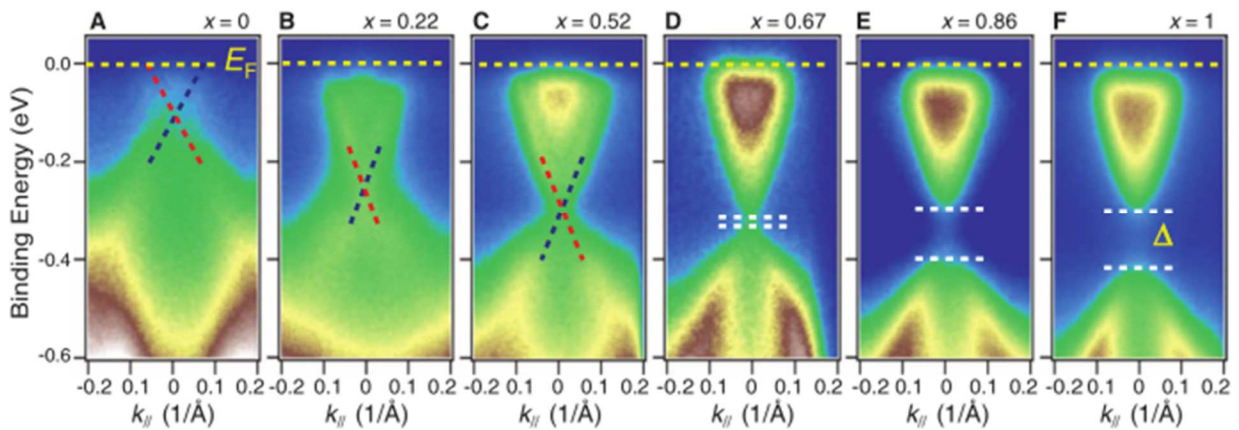


図 2.16 120K における  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  の ARPES 像[47]

図 2.17 に密度汎関数法で計算した  $\text{Bi}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  のバンド構造を示す。Se 組成を変化させると  $x = 0.67$  でバンドギャップが極小をとり、 $x$  をさらに増やすとバンドギャップは大きくなっていく。これは、Te を Se で置き換えることで、スピン軌道相互作用が弱まり、価電子帯と伝導帯を形成するバンドの上下関係が  $x = 0.67$  付近で入れ替わった(バンドが反転した)ためである。 $x = 0.67$ 、 $0.72$  および  $x = 1$  ではバンド反転は起こらず、通常の絶縁体となっている。この強磁性はバンド反転により van Vleck 型の磁化が増強されるモデルが提唱されている[49]。

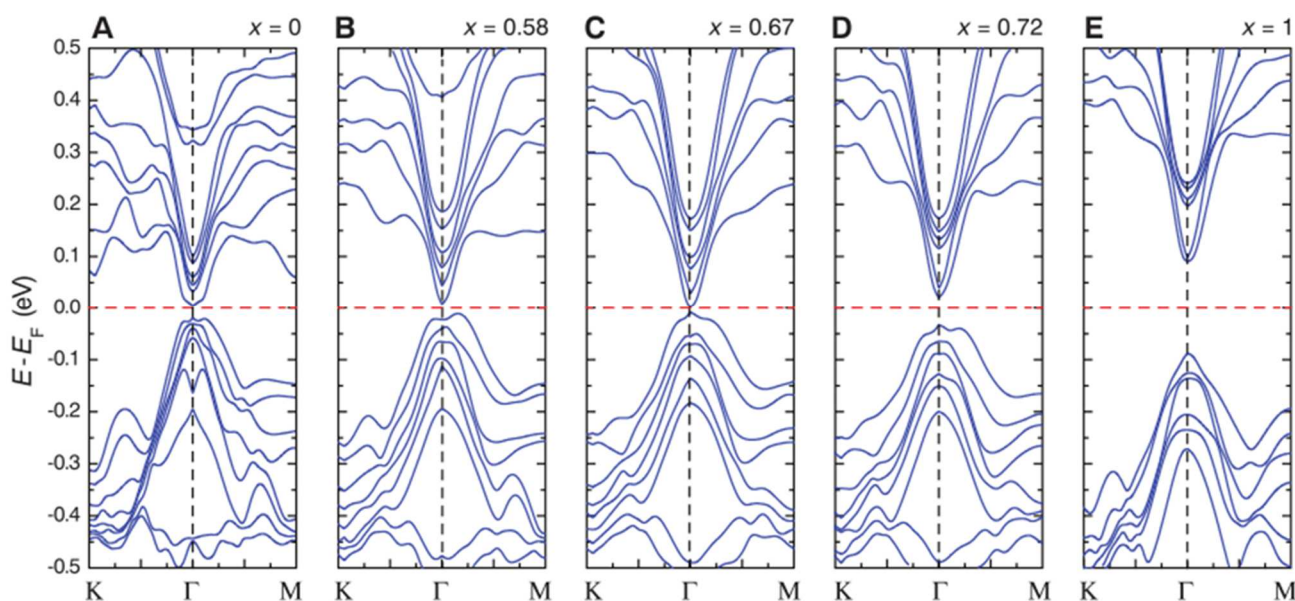


図 2.17 密度汎関数法により求めた  $\text{Bi}_{1.78}\text{Cr}_{0.22}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$  のバンド構造[47]

また、同様のバンド計算を Cr 組成を変化させた  $(\text{Bi}, \text{Cr})_2\text{Se}_3$  に対して行った報告もなされている[48]。図 2.18 に Cr 組成を変化させた  $(\text{Bi}, \text{Cr})_2\text{Se}_3$  のバンド計算の結果を示す。Cr 組成を増加させていくと、バンドギャップが小さくなり、 $\text{Cr}_{0.167}\text{Bi}_{1.833}\text{Se}_3$  の組成でギャップが閉じ、 $\text{Cr}_{0.25}\text{Bi}_{1.75}\text{Se}_3$  では再度ギャップが開いている。 $\text{Cr}_{0.25}\text{Bi}_{1.75}\text{Se}_3$  のバンド構造は通常の絶縁体のものであり、バンド反転は生じていない。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  はどちらも  $\Gamma$  点でバンドが反転したトポロジカル絶縁体である。しかし、Cr をドーピングした場合は  $(\text{Bi}, \text{Cr})_2\text{Te}_3$  はトポロジカル絶縁体であるが、 $(\text{Bi}, \text{Cr})_2\text{Se}_3$  はトポロジカル絶縁体ではなくなっている。故に磁性元素のドーピングにより、トポロジカル絶縁体に磁化を導入する場合にはスピン軌道相互作用の変化によりバンド構造が受ける変調にも注意を払う必要がある。

また、Fe をドーピングした  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  とは異なり、常磁性状態の ARPES においてトポロジカル表面状態のディラックコーンにギャップが見られない。ARPES 測定の測定条件や分解能、試料の違いにより、ARPES 像でギャップを観測できるか否かは影響を受ける可能性がある。

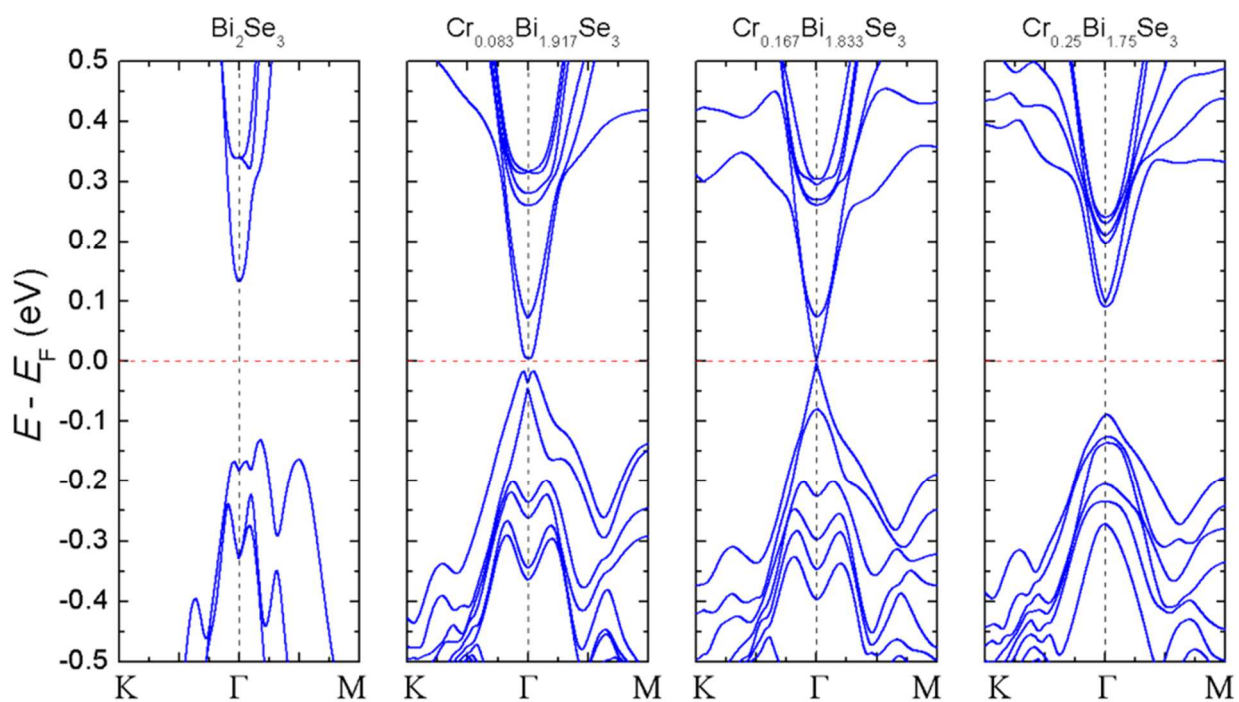


図 2.18 密度汎関数法により求めた $(\text{Bi,Cr})_2\text{Se}_3$ のバンド構造[48]

#### 2.4.4 Cr をドーピングした(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [24][51]

ギャップの開いたトポロジカル表面状態における電気伝導特性を明らかにするために、Cr をドーピングした(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を用いた実験が行われた。(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> はバルクのバンドギャップ中にフェルミ準位を持つトポロジカル絶縁体であり、Sb/Bi 比を変化させることで、フェルミ準位の制御が可能であることが知られている[50]。さらに、ゲート電圧をかけることでもフェルミ準位をコントロールすることで、正確にディラックコーンのギャップ中にフェルミ準位を位置させることができる。

図 2.19 に Cr<sub>0.15</sub>(Bi<sub>0.1</sub>,Sb<sub>0.9</sub>)<sub>1.85</sub>Te<sub>3</sub> のホール抵抗の磁場依存性を示す[24]。低温ではヒステリシスの開いた強磁性的な振舞いを示しており、零磁場におけるホール抵抗値の温度依存性から強磁性転移温度  $T_c$  は 15K 程度と見積もられる。この試料に対して、30mK においてゲート電圧によりフェルミ準位を操作し、測定された電気伝導測定の結果を図 2.20 に示す。ゲート電圧を -1.5V 程度かけた場合に零磁場でホール伝導度が  $e^2/h$  に量子化されている。この現象は量子異常ホール効果と言い、強磁性による時間反転対称性の破れの効果により、ディラックコーンにギャップが開き、1次元のエッジ状態が生じたためである。

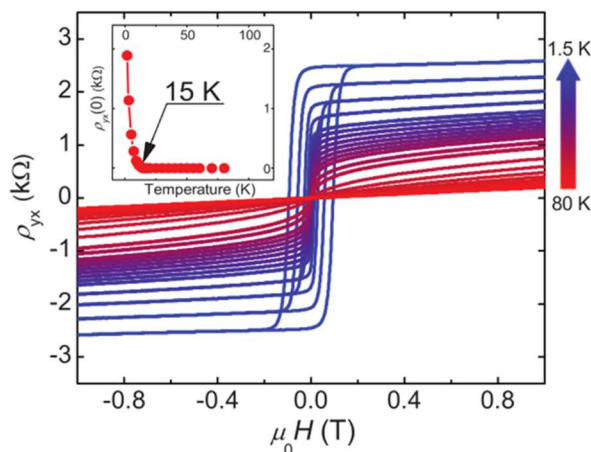


図 2.19 Cr<sub>0.15</sub>(Bi<sub>0.1</sub>,Sb<sub>0.9</sub>)<sub>1.85</sub>Te<sub>3</sub> のホール抵抗の磁場依存性[24]

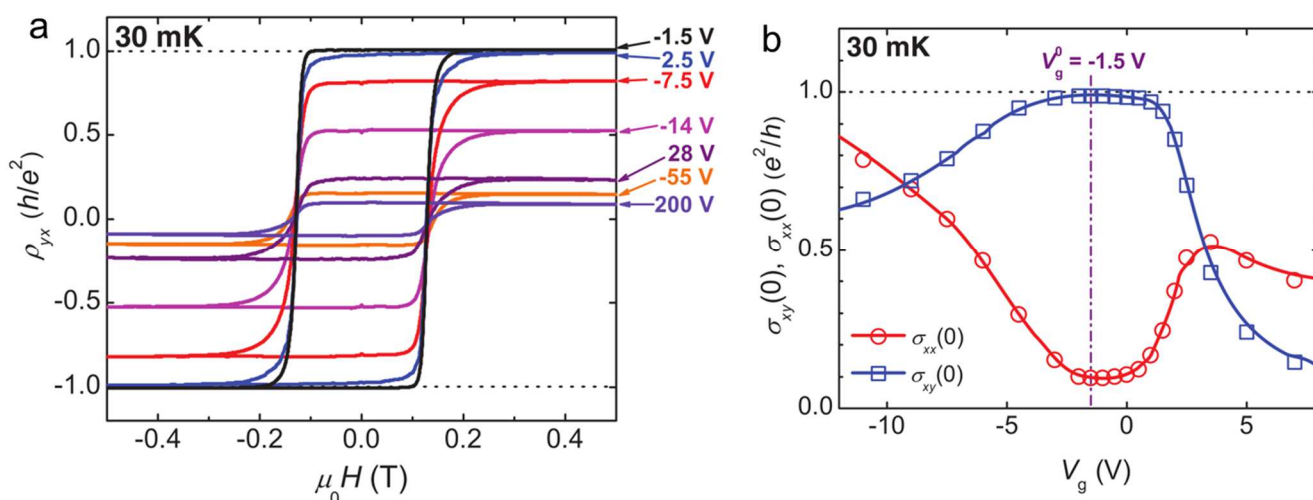


図 2.20 a さまざまなゲート電圧を印加し、測定されたホール抵抗  
b 零磁場における縦伝導度( $\sigma_{xx}$ )とホール伝導度( $\sigma_{xy}$ )[24]

Cr をドーピングした  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  に対しては走査型トンネル電子顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM) を用いた表面原子配列の観察が行われている[51]。この研究では、走査トンネル分光法(Scanning Tunneling Spectroscopy : STS)により、表面状態に生じたギャップの大きさも調べている。Te で終端された  $\text{Cr}_{0.08}(\text{Bi}_{0.1},\text{Sb}_{0.9})_{1.92}\text{Te}_3$  の 4.5K におけるトポグラフィー像を図 2.21 A に示す。Te 面で終端されているために、Bi サイトを置換する Cr は最表面の 1 層下に存在する。図 2.21 B に示した通り、Cr は 3 つの Te 原子の中心位置の真下に存在するために、三角形に状態が変化した様子がトポグラフィー像に現れる。同様の三角形の像は Cr をドーピングした  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [52] や Mn をドーピングした  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [43] でも確認されている。図 2.21 A と同一の視野において  $\frac{dI}{dV}$  マッピングを行うことで求めたエネルギーギャップの大きさをプロットしたものが図 2.21 C である。図 2.21 C から、バンドギャップの大きさは観察した視野内で一定ではないことがわかる。黄色で示されているギャップが大きい箇所とトポグラフィー像の Cr 位置はおおよそ一致しており、Cr の磁化によりトポロジカル表面状態にギャップが開いている部分と Cr が存在しないためにギャップが無い部分が同時に存在するといえる。

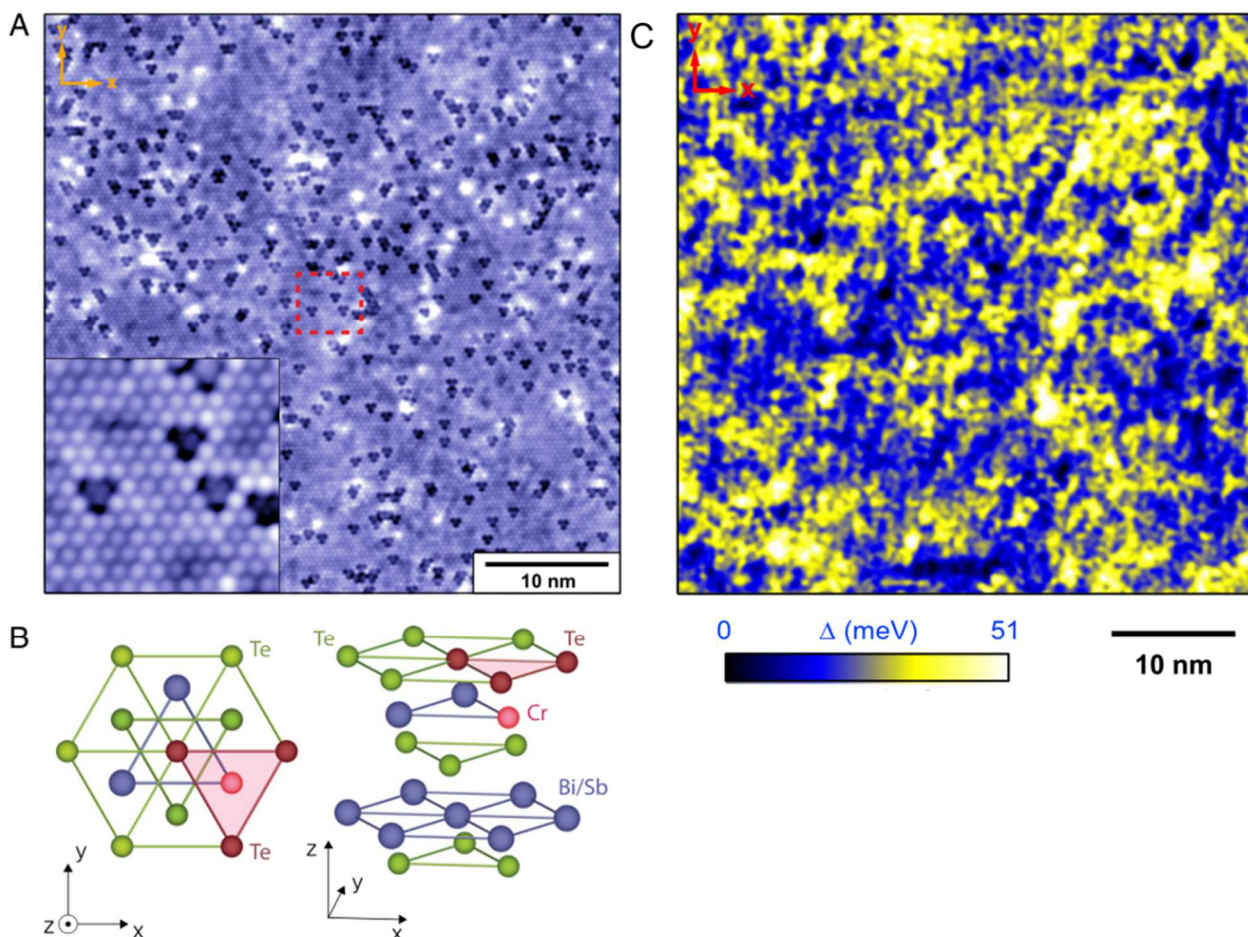


図 2.21 A  $\text{Cr}_{0.08}(\text{Bi}_{0.1},\text{Sb}_{0.9})_{1.92}\text{Te}_3$  の 4.5K における STM 測定から得られたトポグラフィー像

B  $(\text{Cr,Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  の結晶構造

C  $\frac{dI}{dV}$ 測定から求めたギャップの大きさ[50]



### 2.4.5 強磁性絶縁体 EuS を接合した Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [53]

ここまでは、磁性元素をトポロジカル絶縁体に直接ドーピングした先行研究について紹介してきたが、ここでは、トポロジカル絶縁体に強磁性体を接合する手法について述べる。この手法は、2.4.2 で述べたドーピングによるトポロジカル表面状態の起源であるバンド反転の消失や、磁性元素に由来する析出物の出現などを回避した上で磁性がトポロジカル表面状態に与える影響を調べられる方法として期待されている。強磁性絶縁体を用いることで電気伝導測定によるトポロジカル性の確認が原理的には可能であるが、量子異常ホール効果が観測された報告は現時点では無い。

図 2.22 に EuS/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 接合全体の磁化測定結果を示す。EuS は  $T_C$  が 17K の強磁性体[54]であるにも関わらず、磁化曲線は 200K においてヒステリシスを持っている。この磁化の起源を明らかにするために偏極中性子反射率測定(Polarized Neutron Reflectivity : PNR)が行われている。図 2.23 に散乱長密度の深さプロファイルを示す。紫色で示されているのは原子核による散乱長密度(Nuclear Scattering Length Density : NSLD)であり、NSLD が急峻に変化している水色の破線で示された位置が EuS と Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の界面である。磁気モーメントの存在を示す磁気散乱長密度(Magnetic Scattering Length Density : MSLD)は緑色で示されている。ここで注目すべき点は、NSLD により決定された界面の Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 側にも磁気モーメントが存在している点である。この結果から、強磁性体とトポロジカル絶縁体の接合により磁気モーメントをトポロジカル絶縁体の直上に導入が可能であることだけでなく、トポロジカル絶縁体内部に磁気モーメントが誘起されることも明らかになった。接合構造の MSLD の温度依存性を図 2.24 に示す。300K においても MSLD は 0 にならず、図 2.21 に示した磁化測定で観測された磁化の起源は EuS/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 接合における近接効果で生じた磁化であるといえる。

同様の報告は Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>[55]や(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>[56]でもなされている。

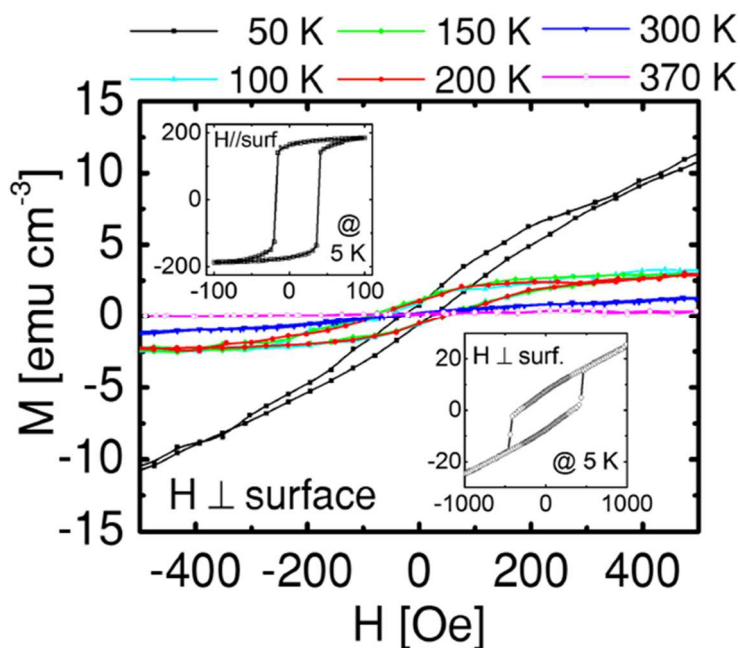


図 2.22 EuS/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 接合の磁化曲線[53]

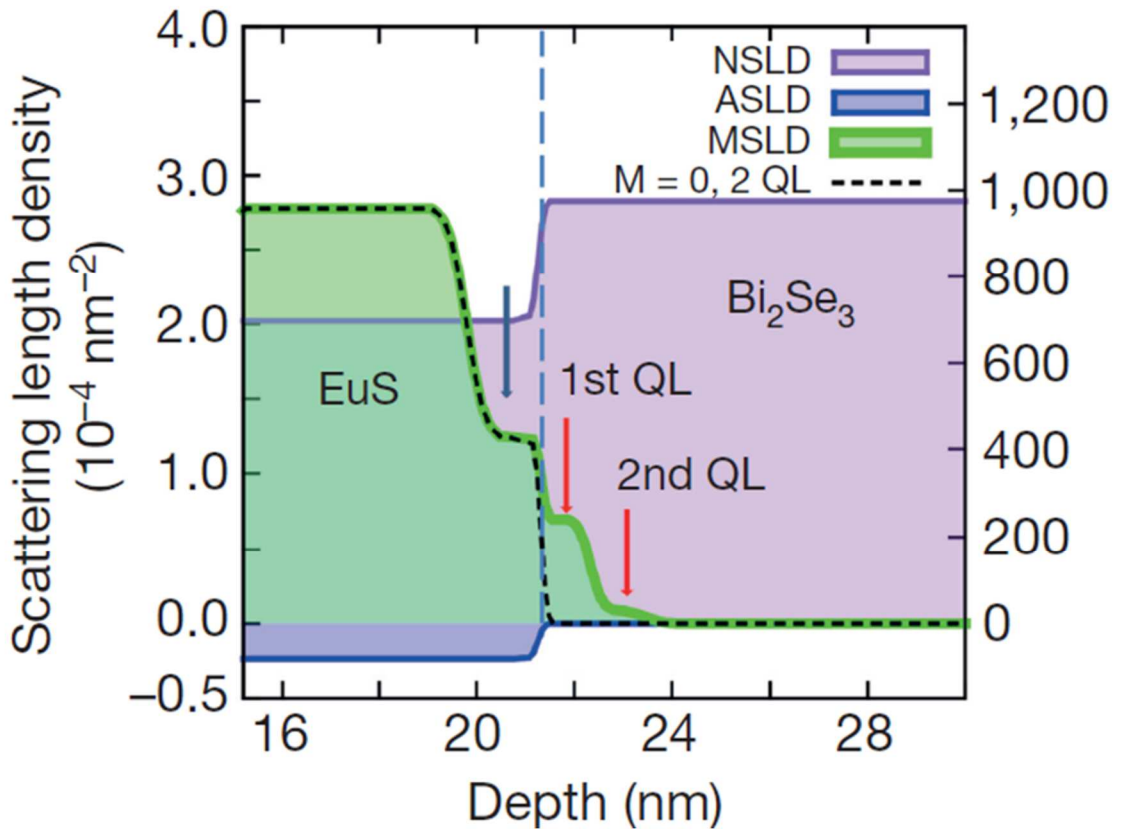


図 2.23 EuS/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 接合における PNR 測定から求めた散乱長密度の深さプロファイル[53]

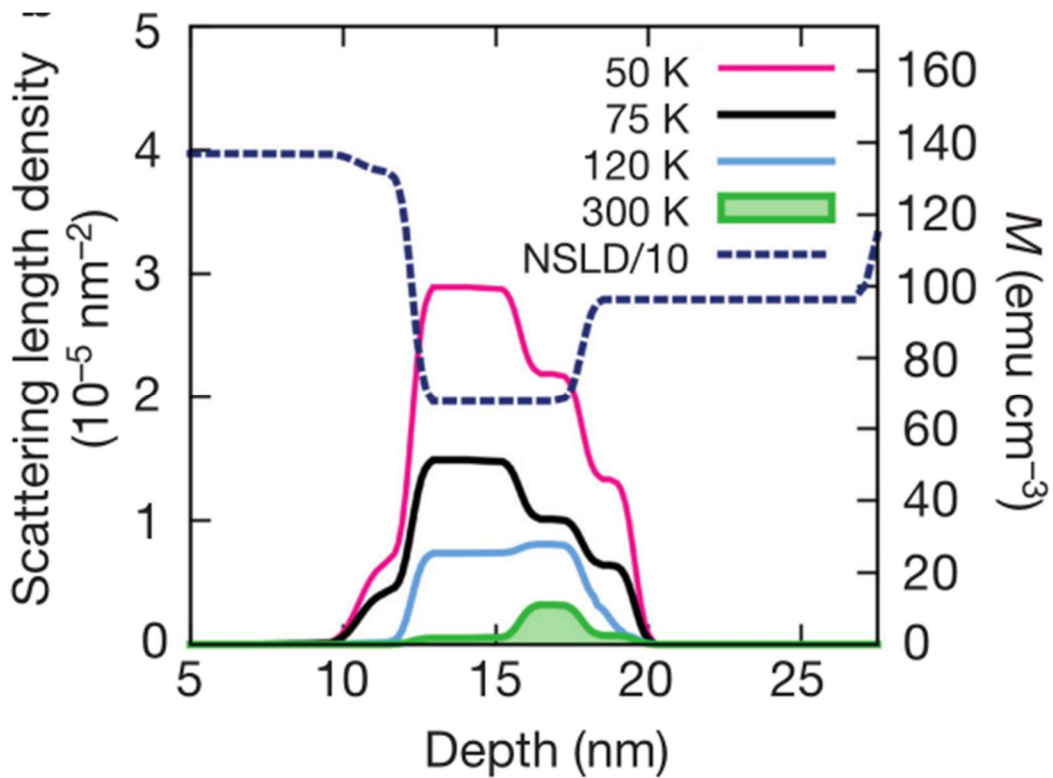


図 2.24 EuS/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 接合における PNR 測定から求めた磁気散乱長密度の深さプロファイルの温度依存性[53]

## 第3章 試料作製方法と測定原理

### 3.1 試料作製方法

#### 3.1.1 分子線エピタキシー法 [57]

本研究では薄膜結晶試料の成長に分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy : MBE 法)を用いた。

エピタキシー(epitaxy)は、ギリシア語の epi と taxis を語源としている。英語では、epi は above、taxis は an ordered manner とそれぞれ訳すことができる。2つを組み合わせた epitaxy という単語は arranging upon と解釈できる。つまり、結晶成長におけるエピタキシーとはある物質の結晶を別の物質の結晶の上に秩序立てて成長させることを意味する。

分子線エピタキシー法は、結晶のエピタキシャル(epitaxial)成長を分子線により行う方法である。エピタキシャル成長をするための下地は Si や GaAs といった物質の単結晶基板を用い、その上に成長させる結晶の構成元素を加熱により蒸発させ、分子線として供給することで結晶成長を行う。MBE 法の重要な特徴として、成長を行う真空槽の真空度が非常に高い点が挙げられる。 $\sim 10^{-10}$  Torr 程度の超高真空下においては、分子の平均自由行程が蒸発源から基板表面までよりも長くなるため、指向性の高い分子線を得られることや、残留分子が少なくなるため、基板表面への不純物の吸着を抑えられることなどの利点がある。

#### ・本研究で用いた MBE 装置の概要

図 3.1 および図 3.2 に本研究で用いた MBE 装置の概略図を示す。本研究では、II-VI 族化合物の作製と IV-VI 族化合物の作製にそれぞれ別の MBE 装置を用いた。図に示したように、それぞれの原料は別々のセルに入れている。これにより、各原料の温度を独立に変化させることができるため、作製する結晶の組成を精密に制御することが可能である。

本研究で使用した MBE 装置は株式会社エイコー・エンジニアリング製の MBE 装置 EV500 である。成長室と試料準備室の 2 つの真空槽があり、両者はゲートバルブにより隔てられている。試料準備室を設けることで、成長室を高真空に保ちながら試料の交換を行える。

真空排気は、II-VI 族化合物作製用 MBE ではターボ分子ポンプと油回転ポンプを成長室と試料準備室にそれぞれ取り付け行っている。IV-VI 族化合物作製用 MBE では成長室の排気はイオンポンプを試料準備室にはターボ分子ポンプと油回転ポンプをそれぞれ用いた。どちらの MBE 装置にも液体窒素シュラウドがあり、液体窒素により成長室の壁面を冷却することで、残留分子を吸着し、より高い真空度を実現可能である。

試料作製に用いる原料は Knudsen Cell や Crystal Cell 中のルツボに入れ、抵抗加熱により蒸発させた。

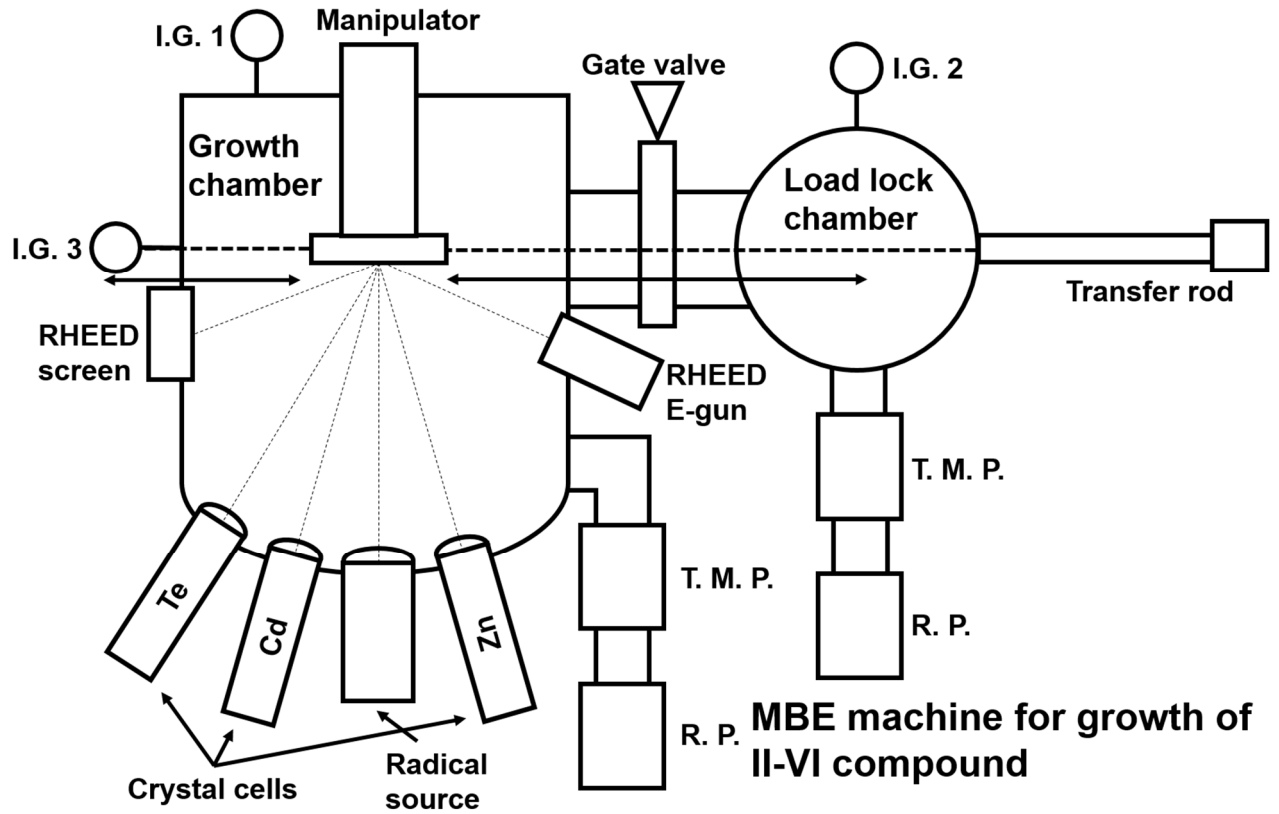


図 3.1 II-VI 族化合物作製用 MBE 装置の概略図

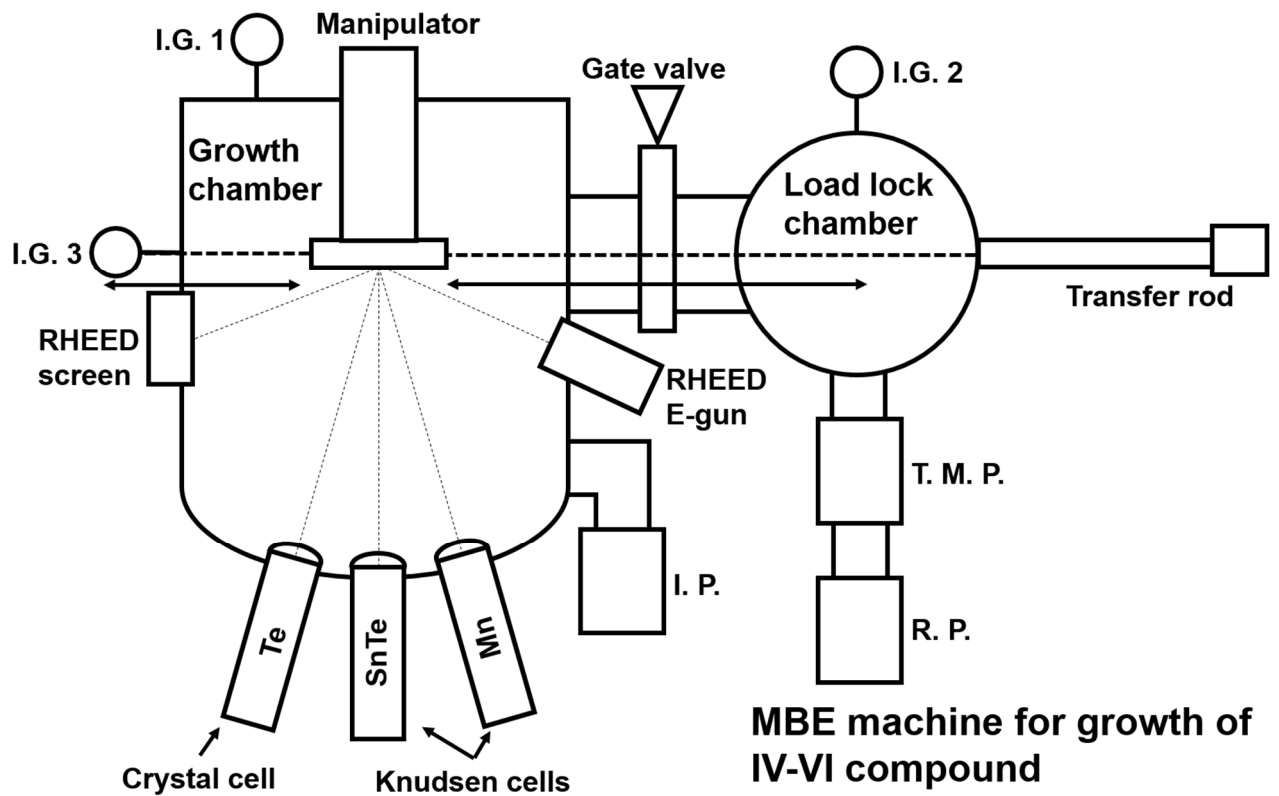


図 3.2 IV-VI 族化合物作製用 MBE 装置の概略図

MBE 装置を構成する各要素について、以下に詳しく説明する。

#### ・基板マニピュレータ

本研究で用いた GaAs 基板を保持、加熱するための装備であり成長室の中心に取り付けられている。GaAs 基板は基板ホルダーとよばれるモリブデン製の板に長方形の爪を用いて取り付け、試料準備室の真空度が $\sim 10^{-7}$ Torr 程度になるまで排気した後にロッドを用いて基板ホルダーを基板マニピュレータに搬送する。基板マニピュレータには位置の制御が可能な熱電対とヒーターが付いており、これにより基板ホルダーの温度を測定、制御する。熱電対の位置は基板ホルダーの裏側であり、距離は毎回の試料成長で変化しないように制御した。

マニピュレータには基板ホルダー回転機構が取り付けられており、試料成長時に各セルの位置の違いにより生じる不均一な分子線供給による影響を抑えることや、反射高速電子回折による観察を異なる方位について行うことに使用した。

#### ・セル

セルは分子線源となる高純度原料、それを保持するるつぼ、るつぼを加熱するヒーター、熱電対およびシャッターから成る。本研究では Knudsen Cell と Crystal Cell を用いたが、基本的な構成は同じである。Knudsen Cell では多結晶窒化ホウ素を、Crystal Cell では石英ガラス製のるつぼをそれぞれ用いている点異なる。これらのるつぼはそれぞれの使用温度域において、るつぼそのものの材料の蒸発や原料との反応による気体の発生が起こらないことがわかっているため、原料のみが蒸発した分子線を得ることができる。Knudsen Cell は必要な分子線フラックスを得るために比較的高い温度が必要となる SnTe と Mn の分子線源として用いた。一方で、Crystal Cell は Cd, Zn および Te といった比較的低温で十分な分子線フラックスを得られる原料に対して使用した。それぞれのセルを電熱線により抵抗加熱し、熱電対で温度を測定しながら後述するフラックスモニターにより分子線フラックスの供給量を測定することで、各原料の分子線フラックスとセル温度の関係を得た。セルに取り付けられているシャッターはるつぼと GaAs 基板との間に取り付けられており、シャッターの開閉により基板への分子線供給の有無を各セル独立に制御できる。以上の要素により、本研究で用いたセルでは高い純度の分子線の量をコントロールして成長基板に供給することが可能になっている。

#### ・フラックスモニター

セルから供給される分子線のフラックスを測定するために、本研究ではイオンゲージをフラックスモニターとして用いた。フラックスモニターは可動式となっており、分子線が供給される基板の真下に位置させることができる。フラックスモニターを基板の真下に位置させた状態で加熱した原料の入ったセルのシャッターを開けることで、分子線供給量に対応する圧力(Beam Equivalent Pressure : BEP)を測定できる。セルの温度を変化させ、それぞれの原料に対して BEP を測定することで定量的に各分子線供給量を決定すれば、薄膜結晶試料を構成する原子の組成比をコントロールできる。

### ・反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)

RHEED は薄膜結晶試料の成長中に、成長表面をその場観察する目的で用いられる。RHEED は電子銃とスクリーンから成り、フィラメントに高電圧を印加することで得られた電子線を電子レンズにより制御し、蛍光スクリーンにより回折した電子線を観測する。本研究ではフィラメントに 15kV を印加し加速された電子線を用いており、その波長は  $0.1\text{\AA}$  程度である。このような電子の結晶内への浸透は極めて浅く、回折電子線から結晶表面の情報のみを得ることができる。

3次元電子線の回折条件は逆格子ベクトル  $\mathbf{r}^*$  を用いてラウエの式

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{r}^* \quad (3.1)$$

で表される。ここで、 $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1$  はそれぞれ入射電子ビーム、回折電子ビームの波数ベクトルである。散乱による電子のエネルギー損失は無視できるので、この条件では図 3.3 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、回折条件は 2次元のラウエ関数によって決まり、対応する逆格子は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 球の半径は 2次元格子の逆格子ロッド間隔に比べて十分大きい。本研究での条件では Ewald 球の半径は  $|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda = 63\text{\AA}^{-1}$  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  $2\pi/a_{[110]} = 1.57\text{\AA}^{-1}$  と小さい。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次ラウエゾーン、1次ラウエゾーンのように呼ばれる。

図 3.5 に示したように、蛍光スクリーン上に回折点はエバルト球と逆格子ロッドの交点に対応して発生する。従って理想的な 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従う成長核や 1原子層の高さを持つ島(アイランド) およびその他の結晶欠陥が分布している。このため逆格子ロッドはある程度の太さを持つことになる。この結果、蛍光スクリーン上のパターンはロッドの方向に細長いストリーク状になり、その幅も入射電子ビームのエネルギー分布やビーム広がりによって決定される値に比べて著しく広い。このようにストリーク状の RHEED パターン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パターンは見られなくなるため、ストリーク状のパターンの出現は結晶表面の平坦性実現の一つの目安と考えられている。

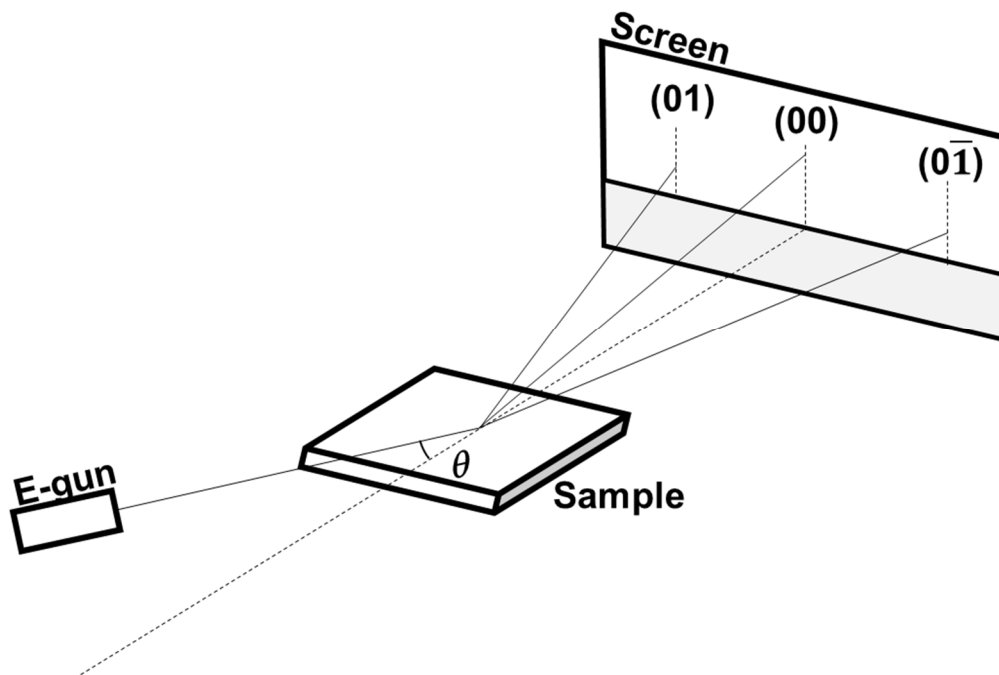


図 3.3 RHEED 測定 of 原理

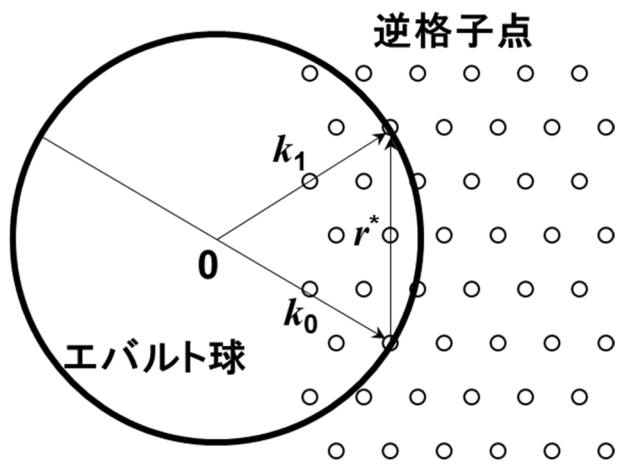


図 3.4 3次元格子の RHEED の回折条件

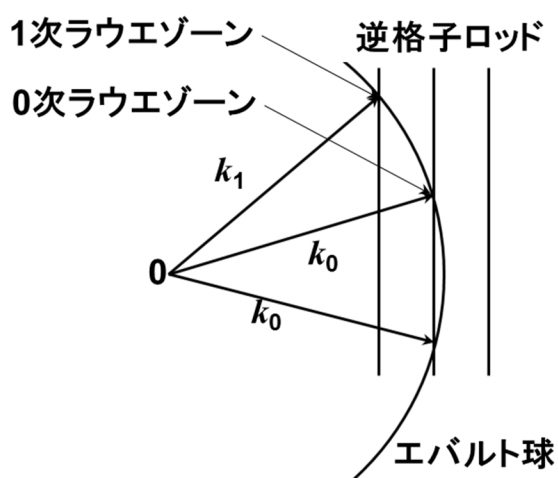


図 3.5 2次元格子の RHEED の回折条件

## ・RF プラズマ

本研究では水素ガスをプラズマ化し、GaAs 基板に照射することで酸化膜の除去を行った。RF プラズマ源はエイコー・エンジニアリング社製の ER-1000 を用いた。この装置では 13.56MHz の高周波放電により、供給されたガスの活性種を生成し、基板や試料表面に照射することができる。

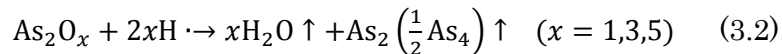
ガス流量の調整にはエステック社製のマスフローコントロールユニット PAC-D2 を使用した。この装置では、大気圧下、0°Cにおいて 0 ~ 1.0cc/min.の範囲で流量の調整が可能である。

また、プラズマ化したガスの発光をミラーで反射させ、光ファイバーを通して分光器でスペクトルを検出した。発光スペクトルの形状から、目的としているガスのプラズマが得られているかを確認でき、発光強度からおおよその量を把握できる。検出器は Ocean Photonics 社製の USB4000-VIS-NIR-ES を使用した。

GaAs 基板表面の自然酸化膜には、種々の Ga 酸化物、As 酸化物が混在しており、下地依存性の強いエピタキシャル成長の妨げとなる。水素プラズマ(H $\cdot$ )はこれらの酸化物と反応し、表面から除去するために用いた。

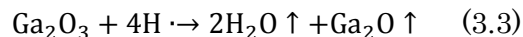
以下に GaAs 表面酸化物の除去機構モデルを述べる[58 - 60]。Ga 酸化物と As 酸化物は様々な状態のものが混在しており、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>といった明確な相は存在しない。ここでは、便宜上 3 価の状態にある Ga をGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型酸化物、1 価の状態にある Ga をGa<sub>2</sub>O型酸化物と呼ぶ。

As 酸化物はH $\cdot$ により



の反応式を経て最後に As 分子として還元除去されてしまう。

Ga 酸化物については、Ga<sub>2</sub>O型酸化物は 350°C以上で脱離するため、最終的にクリーニングの温度を決めるのはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型酸化物である。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型酸化物はH $\cdot$ により、その一部がGa<sub>2</sub>O型酸化物に還元される。



このとき、基板温度が脱離温度である 350°Cよりも高ければ、Ga<sub>2</sub>O型酸化物は脱離し、新しいGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型酸化膜表面をH $\cdot$ に対して露出させる。こうして、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型酸化物からGa<sub>2</sub>O型酸化物への還元とGa<sub>2</sub>O型酸化物脱離のサイクルができ、全ての Ga 酸化物は除去される。

図 3.6 は本研究で得られた水素プラズマのスペクトルである。3 つのピークはバルマー系列と呼ばれ水素の励起状態 n = 2 へのエネルギー準位の遷移で放出された光である。このラジカル化した水素によって GaAs 基板表面の酸化膜除去を行った結果を以下に示す。図 3.7 の自然酸化膜を除去する前に観察した RHEED パターンでは GaAs(001)の表面の結晶構造がほとんど見られないが、水素プラズマによるクリーニングにより図 3.8 の様にストリーク状の RHEED パターンが見られ、酸化膜の除去により平坦な表面が現れていることがわかる。



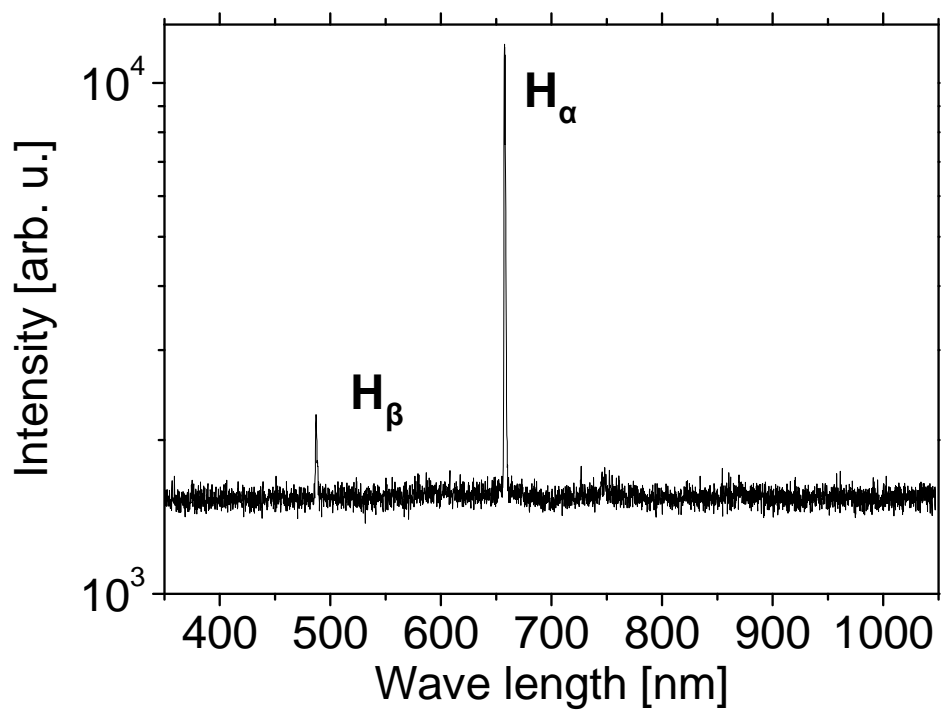


図 3.6 水素プラズマの発光スペクトル

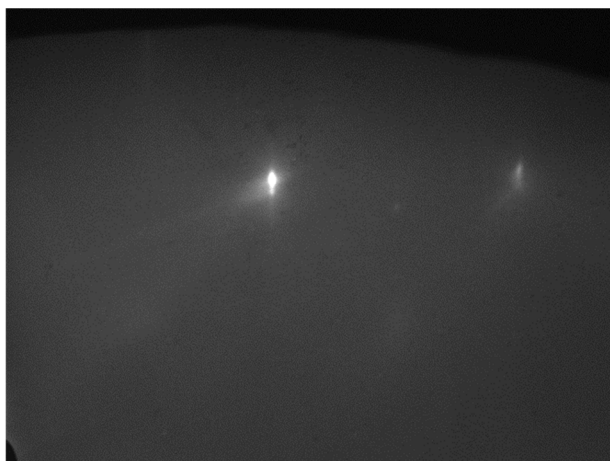


図 3.7 水素クリーニング前の GaAs(001)基板  
における RHEED パターン

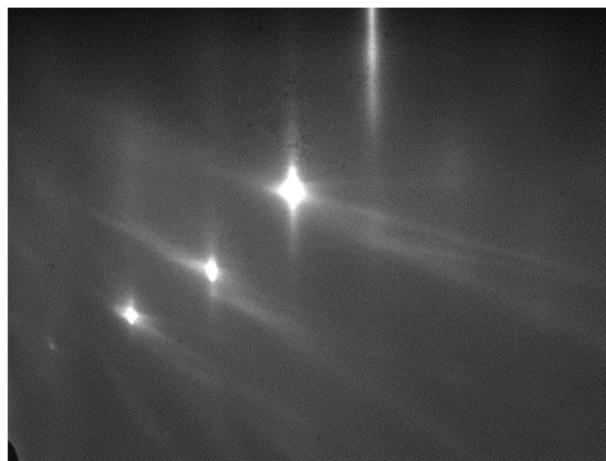


図 3.8 水素クリーニング後の GaAs(001)基板  
における RHEED パターン

## 3.2 試料評価方法

### 3.2.1 X線回折(XRD)測定

X線回折法では、X線が結晶格子を回折する性質を利用して結晶中において原子がどのように配列しているかを調べる方法である。図 3.9 に結晶の断面の模式図を示す。格子面  $A$ 、 $B$ 、 $C$  の間隔は  $d'$  であり、その上に原子が並んでいる。ここで、結晶に対して波長  $\lambda$  の X 線が角度  $\theta$  で入射しているとする。回折した X 線は入射角に等しい回折角  $\theta$  を持つ。図における入射光 1 および 1a はそれぞれ原子  $K$  と  $P$  にあたり、全ての方向に散乱されるが、1' と 1a' の方向のみ位相が一致する。この時  $XX'$  と  $YY'$  との光路差は次のように 0 となる。

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (3.4)$$

同様に射線 1 および 2 は原子  $K$  および  $L$  により散乱され、1K1' と 2K2' の光路差は、

$$MN + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (3.5)$$

この光路差が以下の式を満足すれば、原子  $K$  と  $L$  に散乱された X 線の位相は一致する。

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

この関係式は、Bragg の法則として知られており、このときの  $\theta$  を Bragg 角と呼ぶ。 $n$  は反射の次数であり、隣接原子面による散乱反射との経路差中の波の数と等しい。[61]

立方晶の格子定数を  $a$ 、X 線の波長を  $\lambda$  とすると、Bragg の法則より、1 次の反射は、

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.7)$$

となり、ミラー指数  $(hkl)$  の面間隔  $d$  は以下の式により求められる。

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (3.8)$$

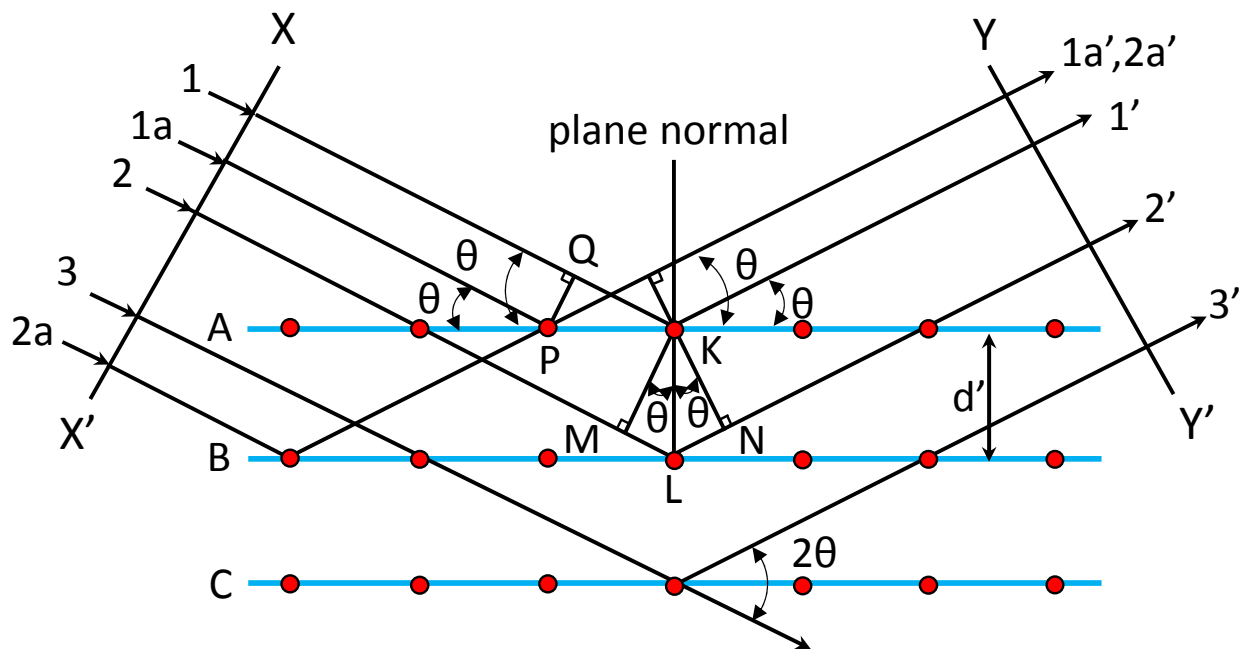


図 3.9 結晶断面の模式図と X 線回折経路

### 3.2.2 電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)

本研究では、試料の組成分析に EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)を用いた。EPMA では測定対象とする物質に加速した電子を照射することで特性 X 線を生じさせ、特性 X 線を検出し、原子を同定する。図 3.10 に示すように、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、オージェ電子、連続 X 線、特性 X 線などが放出される。特性 X 線の発生原理を図 3.11 に示す。

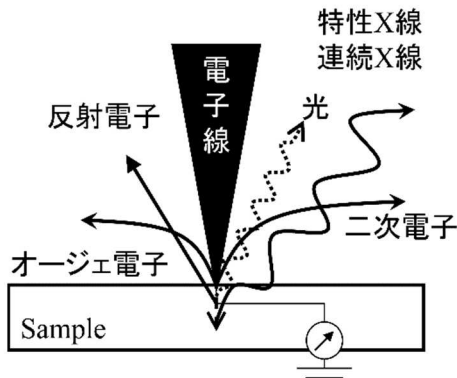


図 3.10 試料と電子線の相互作用現象

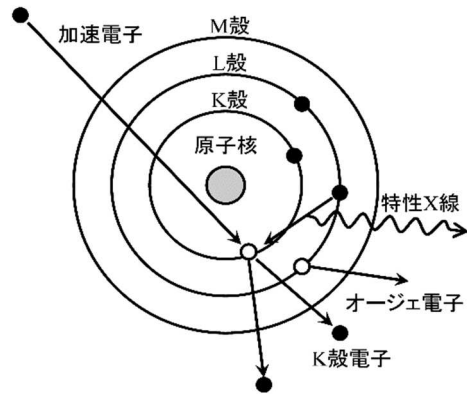


図 3.11 特性 X 線とオージェ電子の発生原理図

図 3.12 に EPMA の断面模式図を示す。電子銃から照射される加速電子ビームを電子レンズで絞り、試料に照射することで原子の内殻電子を弾き出し、外殻の電子が内殻に遷移する際に生じる特性 X 線を発生させる。特性 X 線は分光結晶と X 線検出器により観測される。組成が未知の測定対象試料と組成が既知の標準試料との特性 X 線強度を比較することで未知試料の原子組成を算出できる。

EPMA には、高真空を必要としない点、機器操作が簡単である点、照射する電子のエネルギーが低いため、非破壊の測定が可能である点などの利点がある。[62]

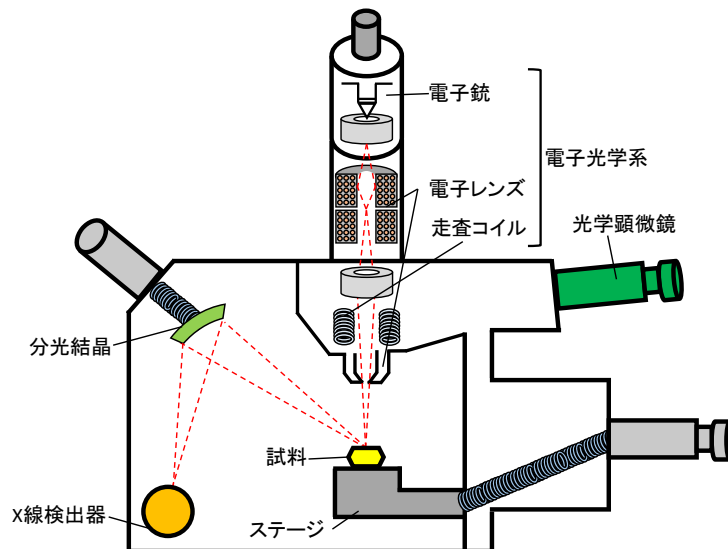


図 3.12 EPMA 断面模式図

### 3.2.3 超伝導磁束量子干渉計(SQUID)

SQUID(Superconducting quantum interference device) 素子は、超伝導体で常伝導体を挟み込んだ接合(Josephson 接合)によるリングで形成されており、Josephson 接合を 1 つだけ含む素子を radio frequency SQUID(rf-SQUID)、2 つ含む素子を direct current SQUID(dc-SQUID)という。Josephson 接合に用いる常伝導体は非常に薄く設計されており、リング内において超伝導電流は常伝導体の層をトンネルし、接合部分で電子の波動関数がつながる。そのため、超伝導体リングを 1 周した電子の波動関数に生じる位相変化は  $2\pi$  の整数倍にならなくてはならない。一方、外部磁場が存在する場合には、電子の波動関数の位相はリングを貫く外部磁場による変動を受ける。この 2 つの効果により、超伝導体リングを貫く磁束は制限を受け、電子がリングを 1 周したときの位相差が  $2n\pi$  になるように磁束の量子化が起こる。 $n = 1$  になる場合の磁束を磁束量子  $\varphi_0$  といい、

$$\varphi_0 = \frac{h}{2e} = 2.068 \times 10^{-15} \quad (3.9)$$

のように、表される。ここで、 $h$  および  $e$  はそれぞれプランク定数および素電荷である。以上のことから SQUID 素子を用いることで、ごく微小な磁束を検出することができる。

本研究に用いた磁化特性測定装置(Quantum Design 社, MPMS XL)に搭載されている rf-SQUID 素子による磁化測定の原理を以下に述べる。

rf-SQUID 素子に外部磁場をかけると、超伝導体リング内部の磁場が 0、つまり、 $n = 0$  の状態を保とうとし、外部磁場を打ち消す方向の磁場を生じさせる遮蔽電流が流れる。しかし、外部磁場が大きくなると、 $n = 0$  の状態を保つより、量子磁束を 1 本リング内に入れ  $n = 1$  の状態となり、遮蔽電流を小さくした方がエネルギー的に安定となる。この  $n$  の切り替わりが起こる近傍の磁場を外部から印加し、SQUID 素子の近くに設置されたコイル(rf-コイル)に高周波をかけると、SQUID 素子を通る量子磁束が 0 および 1 の状態を交互に繰り返す共鳴状態を作り出せる。共鳴状態にある SQUID 素子にサンプルを近づけると、サンプルの磁化により、SQUID 素子を貫く磁束が変化すると同時に、rf-コイルとの共鳴条件が変化する。この共鳴条件の変化を検出することで、サンプルの磁化を知ることができる。

図 3.13 に測定系の概念図を示す。上記した測定方法の説明では簡単のため、SQUID 素子にサンプルの磁化を直接近づける様な記述をしたが、実際には、外部からのノイズや、測定のためにサンプルに印加している磁場の SQUID 素子への影響を防ぐためにピックアップコイルを用いている。本研究で用いたピックアップコイルは第二微分型のピックアップコイルであり、空間、時間的に一様であると考えられる外部磁場やノイズを右巻き、左巻きのコイルにより打ち消すことができる。第二微分型ピックアップコイルの近くでサンプルを動かすことにより、サンプルの磁化のみが打ち消されずに残り、検出される。

#### 強磁性について

希薄磁性半導体の応用を考えた場合、強磁性は磁性元素が半導体の構成元素をランダムに置換した希積相固有の本質的な磁性であるか否かを識別することが重要である。しかし、希薄磁性半導体において、異相の析出、スピノーダル分解および磁気クラスターなどの希積相以外に起源を持つ磁性がしばしば観測される。

$M-H$ 測定を行い、磁化曲線から磁化のヒステリシスが存在すること、低磁場領域で急激に磁化が立ち上がることを確認する。もしくは、 $M-T$ 測定を行い強磁性転移温度以下において磁化を持つことを確認することで一般的な強磁性体であると判断できる。

しかし、磁化が小さく、本質的な磁性以外の可能性が存在する希薄磁性半導体においては、このような単純な方法は適さない。**SQUID**は高感度であるが、試料全体の磁化を測定する装置であるため、その磁性の本質が何であるかを判断することはできない。

**SQUID**により測定された磁性が希薄磁性半導体の本質的な磁性であることを判断するためには、希薄磁性半導体特有の性質を観測する、もしくは希薄磁性半導体の本質である磁性以外の可能性を全て否定する必要がある。前者には異常ホール効果測定、**MCD**測定などが用いられ、後者には**TEM**による観察、**XAFS**測定による磁性イオン周辺構造の同定が用いられる。

希薄磁性半導体が本質的な強磁性を示す場合、母体半導体中にランダムに分布した磁性元素が一様な磁気秩序を持つ。故に、キャリアが試料の磁化により影響を受け、異常ホール効果を示す。この異常ホール効果の磁場依存性は**SQUID**により測定された結果と一致する。同様に、希積相を形成している希薄磁性半導体であれば、希積相で磁性元素がとる価数に対応する吸収端のエネルギーで、**MCD**信号強度の磁場依存性測定を行い得られた磁化曲線も**SQUID**により測定された磁化の磁場依存性と一致する。逆に、母体半導体中で磁性元素が局在したり析出したりする試料であれば、**SQUID**により測定された磁化曲線は異常ホール効果や**MCD**の磁場依存性とは一致しない。これらの局在や析出を高精度で見つけ出すのが、**TEM**や**XAFS**である。

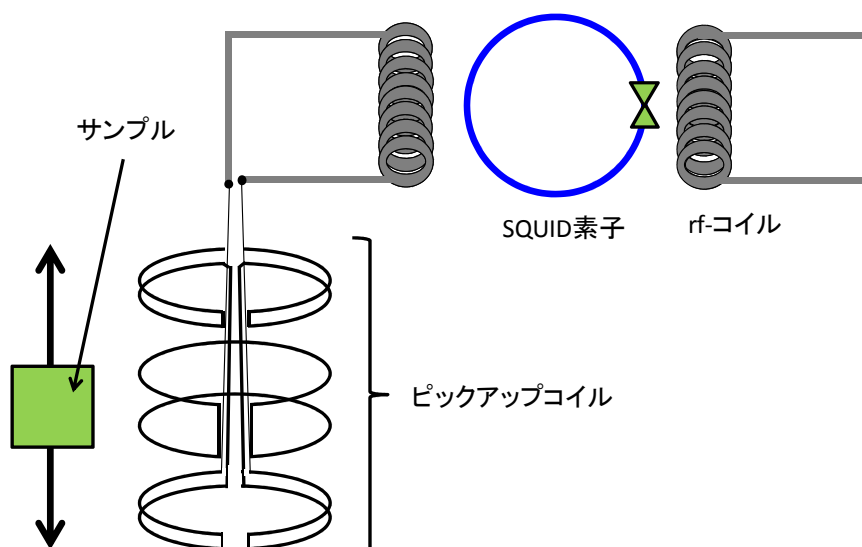


図 3.13 SQUID 測定概念図

### 3.2.4 ホール測定

本研究ではキャリアの種類、キャリア密度の決定に Hall 測定を用いた。はじめに、Hall 効果の原理について述べる。図 3.14 にホール効果の概念図を示す。電場は+x 方向に、磁場は+z 方向に印加されている。図 3.14(b) の p 型半導体について考える。p 型半導体内を+x 方向に流れる正孔には磁場による-y 方向へのローレンツ力が働く。このときのローレンツ力の大きさは素電荷を  $q$  とすると  $qv_x B_z$  である。この力を妨げる向き、つまり+y 方向に電場  $E_y$  が生じる。定常状態において、y 方向に正孔の流れはないため、これら 2 つの力は釣り合っている。よって

$$qE_y = qv_x B_z \quad (3.10)$$

となる。 $E_y$  と  $v_x B_z$  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(3.10)はホール電場と呼ばれ、それにより生じる電圧をホール電圧と呼ぶ。

本研究ではホール測定を行うために、4 端子法を用いた。図 3.15 に 4 端子法を用いた測定の模式図を示す。図 3.15 に示すように、幅  $b$ 、厚さ  $d$  の薄膜試料に x 軸方向の電場  $E_x$  として  $I_x$  (電流密度  $J_x$ ) を流し、z 方向に磁束密度  $B_z$  の磁場を加えると、電流と磁場の両方に垂直な y 方向に電場  $E_y$  (電圧  $V_y$ ) が生じる。 $E_y$  と  $V_y$  をそれぞれ、Hall 電場、Hall 電圧と呼ぶ。キャリアの群速度を  $v$ 、磁束密度を  $B$ 、Hall 電場を  $E$  とすると、電荷+ $q$  の正孔および電荷- $q$  の電子が受けるローレンツ力  $F$  は

$$F = \pm q[E + v \times B] \quad (q > 0) \quad (3.11)$$

となる。定常状態では正孔または電子に y 方向の力は加わらないため、 $F$  の y 成分である  $F_y = 0$  となる。式(3.11)の y 成分について書くと、

$$\begin{aligned} F_y &= \pm qE_y + q(v \times B)_y \\ &= \pm qE_y + q(v_z B_x - v_x B_z) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

となる。 $B_y = 0$  なので、式(3.12)は

$$\begin{aligned} \pm(E_y - v_x \times B_z) &= 0 \\ E_y &= v_x B_z \end{aligned} \quad (3.13)$$

となり、これは y 方向に生じる電場を表している。

電子の数を  $n$ 、正孔の数を  $p$  とすると、電流密度  $J_x$  は

$$J_x = -qn v_x \quad (v_x < 0) \quad (3.14)$$

$$J_x = +qp v_x \quad (v_x > 0) \quad (3.15)$$

式(3.14)を式(3.13)に代入し、

$$E_y = -\frac{J_x}{qn} B_z = -\frac{1}{qn} J_x B_z \quad (\text{電子}) \quad (3.16)$$

$$E_y = +\frac{J_x}{qn} B_z = +\frac{1}{qn} J_x B_z \quad (\text{正孔}) \quad (3.17)$$

が得られる。 $E_y$ はキャリアが電子の場合には $-y$ 方向、キャリアが正孔の場合には $+y$ 方向となる。この電界の向きからキャリアの種類を判別できる。

電流の  $x$  成分  $I_x$  と  $y$  方向に生じた電圧の大きさ  $V_y$  はそれぞれ、

$$V_y = b E_y \quad (3.18)$$

$$I_x = b d J_x \quad (3.19)$$

であるので、これらに式(3.16)および式(3.17)に代入すると、

$$V_y = -\frac{1}{qn} \frac{I_x B_z}{b} \quad (\text{電子}) \quad (3.20)$$

$$V_y = +\frac{1}{qn} \frac{I_x B_z}{b} \quad (\text{正孔}) \quad (3.21)$$

となる。

$$-\frac{1}{qn} = R_H \quad (\text{電子}) \quad (3.22)$$

$$+\frac{1}{qn} = R_H \quad (\text{正孔}) \quad (3.23)$$

とおくと、

$$R_H = \frac{V_y d}{I_x B_z} = \frac{V_y}{I_x (B_z/d)} \quad (3.24)$$

となり、 $R_H$ の正負は $V_y$ の正負に従う。この $R_H$ はHall係数と呼ばれ、Hall係数の正負よりキャリアの種類がわかる。

$R_H$ を実験的に求め、式(3.22)および式(3.23)からキャリアの数  $n$  および  $p$  が算出できる。

$$n = -\frac{1}{qR_H} \quad (R_H < 0) \quad (3.25)$$

$$p = -\frac{1}{qR_H} \quad (R_H > 0) \quad (3.26)$$

Hall係数は物質により、また温度により異なる。



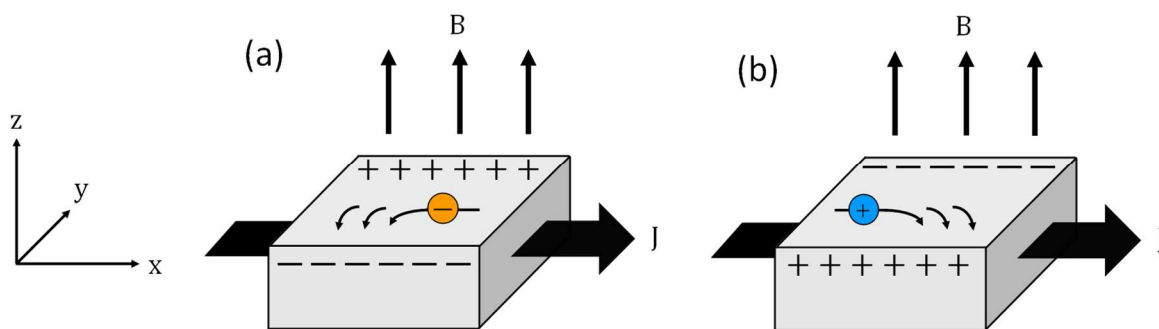


図 3.14 Hall 効果の概念図

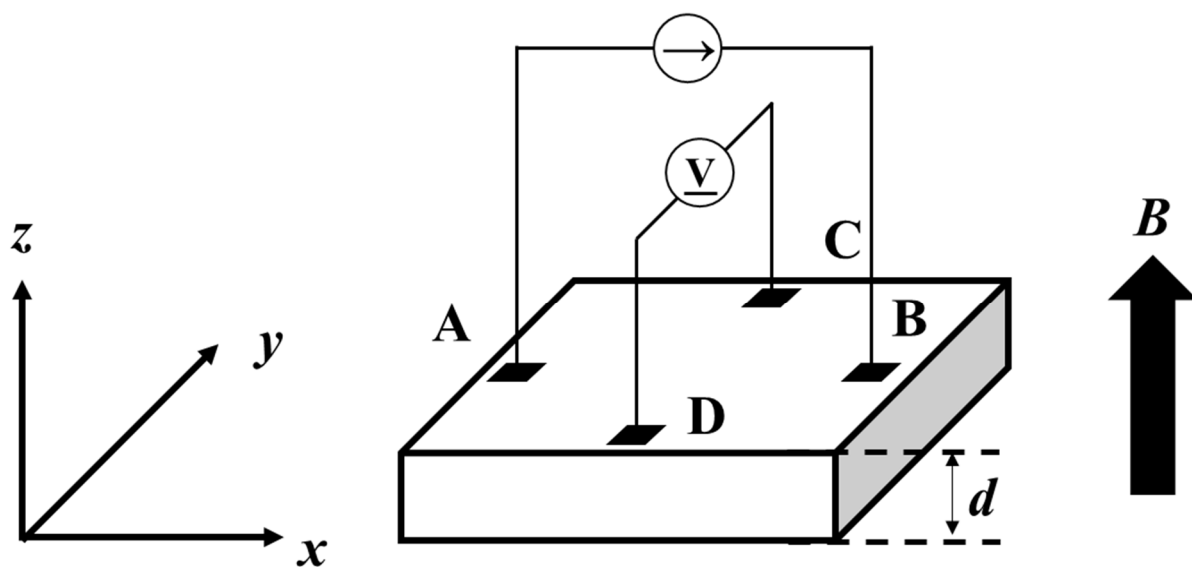


図 3.15 本研究でホール測定に用いた 4 端子法

### 3.2.5 X線吸収微細構造(XAFS)測定

内殻電子の吸収端(イオン化しきいエネルギー)前後で、物質の吸光係数は大きく変化する。この吸収端近傍での吸収係数の微細構造を XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)という。XAFS 測定には、エネルギー的に連続した X 線が必要となるが、通常の X 線源では強度が十分でない。そこで、XAFS 測定には放射光を光源とする X 線が用いられる。放射光は加速された電子が磁場により曲げられる際に発生する光であり、電子軌道の接線方向に対する強い指向性や、連続性、高強度であること等の性質を持ち、XAFS 測定に適している。本研究では、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー-BL9A および 12C において XAFS 測定を行った。

XAFS 測定に用いられる透過法と蛍光法について述べる。

はじめに、透過法では単色化された X 線のエネルギーを  $E$ 、それに対する入射光強度を  $I_0$ 、透過光強度を  $I$  とすると、

$$\mu(E)t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.27)$$

式(3.27)から線吸収係数  $\mu$  と試料の厚さ  $t$  の積が求まる。吸収係数のエネルギー依存性を測定する際には、エネルギー  $E$  を変化させながら測定を行う。

ここで、 $\mu$  は試料を構成する元素の質量吸収係数  $\mu_i/\rho_i$  を用いて以下の式で表される。

$$\mu(E) = \rho \sum W_i \left( \frac{\mu_i(E)}{\rho_i} \right) \quad (3.28)$$

式(3.28)において、 $\rho$  は試料の密度、 $W_i$  は試料を構成する元素の重量分率であり、 $\sum W_i = 1$  となる。透過法において、化合物を測定する場合、測定対象元素以外の吸収は全てバックグラウンドとなり、測定対象元素の濃度が低い場合には、測定限界が存在する。その他にも、X 線の散乱や、他の電子軌道の遷移による吸収、装置の環境(光路に存在する空気や窓)などもバックグラウンドとなる。これらのバックグラウンドを差し引くことで、測定対象元素による X 線の吸収を算出し、XAFS スペクトルを得ることができる。

一方、蛍光法では入射光のエネルギーを変化させながら、蛍光 X 線の収量を測定する。測定対象元素の吸収端よりも低いエネルギーで励起を行う場合、測定対象元素による X 線吸収係数は 0 であるため、理想的にはバックグラウンドは存在しない。そのため、透過法では困難である測定対象元素が希薄な物質に適している。

蛍光 X 線の収量を  $I_f$  は、蛍光 X 線のエネルギーを  $E_f$ 、入射 X 線と試料、試料と検出器のなす角をそれぞれ  $\phi$ 、 $\psi$  とすると、

$$I_f = \frac{\left(\frac{\mu_{ih}(E)}{\rho_i}\right) Q I_0 W_i \rho}{\sin \phi \times \frac{\{1 - \exp(-At)\}}{A}} \quad (3.29)$$

$$A = \frac{\mu(E)}{\sin \phi} + \frac{\mu(E_f)}{\sin \psi} \quad (3.30)$$

で表される。ただし、 $Q$ はイオン化断面積、蛍光収率、検出器の立体角などが含まれた定数である。

試料の膜厚が非常に薄い場合は $\exp(-At) \cong 1 - At$ とみなせ、式(3.29)より

$$I_f = \frac{\left(\frac{\mu_{ih}(E)}{\rho_i}\right) Q I_0 W_i \rho}{\sin \phi} \quad (3.31)$$

が得られる。この式から、入射 X 線のエネルギーには、 $\mu_{ih}$ のみが依存することがわかる。故に蛍光 X 線強度は $\mu_{ih}$ に比例する。そのため、入射 X 線のエネルギーを変化させながら、蛍光 X 線を観測することで XAFS スペクトルが得られる。

本研究では、対象とする元素が希薄な薄膜を用いているため、蛍光法を用いて XAFS 測定を行っている。

例として、本研究で行った Mn 箔を用いた Mn の  $K$ -edge に対する XAFS 測定のスpectrumを 図 3.16 に示す。

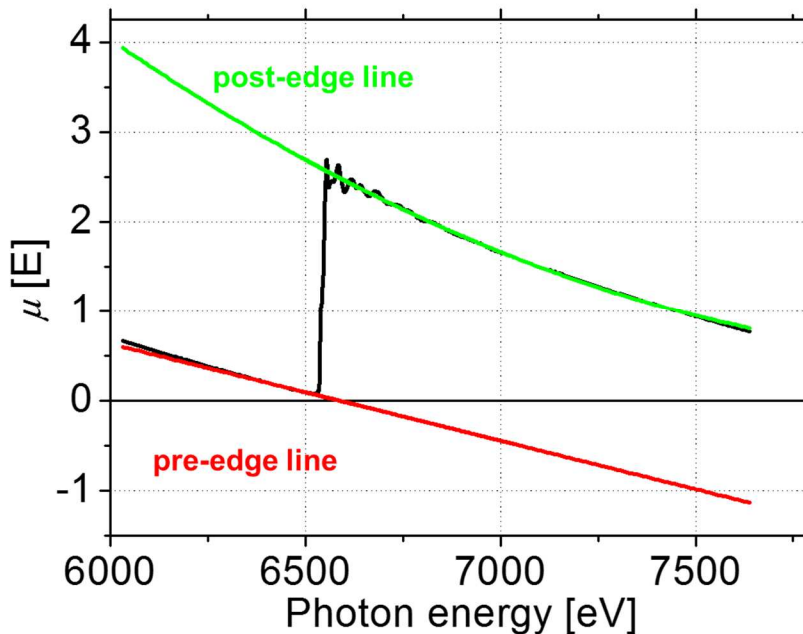


図 3.16 Mn 箔の Mn  $K$ -edge について測定された XAFS スペクトル

6500eV 付近で見られる急激な立ち上がりが Mn 原子の K 殻電子がイオン化されたことに対応した吸収である。バックグラウンドを差し引き、規格化した XAFS スペクトルを図 3.17 示す。吸収端近傍の 50eV 程度の領域が XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)、それよりも高エネルギー側を EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)という。XANES はこれまで述べてきた K 殻電子が外殻の空軌道へ遷移したことによる吸収を表している。EXAFS は X 線を吸収した原子の周辺の局所構造により変化する。これは、X 線を吸収した原子からの光電子が周囲の原子により散乱されることに起因したもので、X 線のエネルギーに応じた干渉パターンが現れる。EXAFS の振動成分は、単原子の吸収を仮定したなめらかな吸収スペクトルを差し引くことで得ら

れる。抽出された EXAFS 振動は式(3.32)で表される。

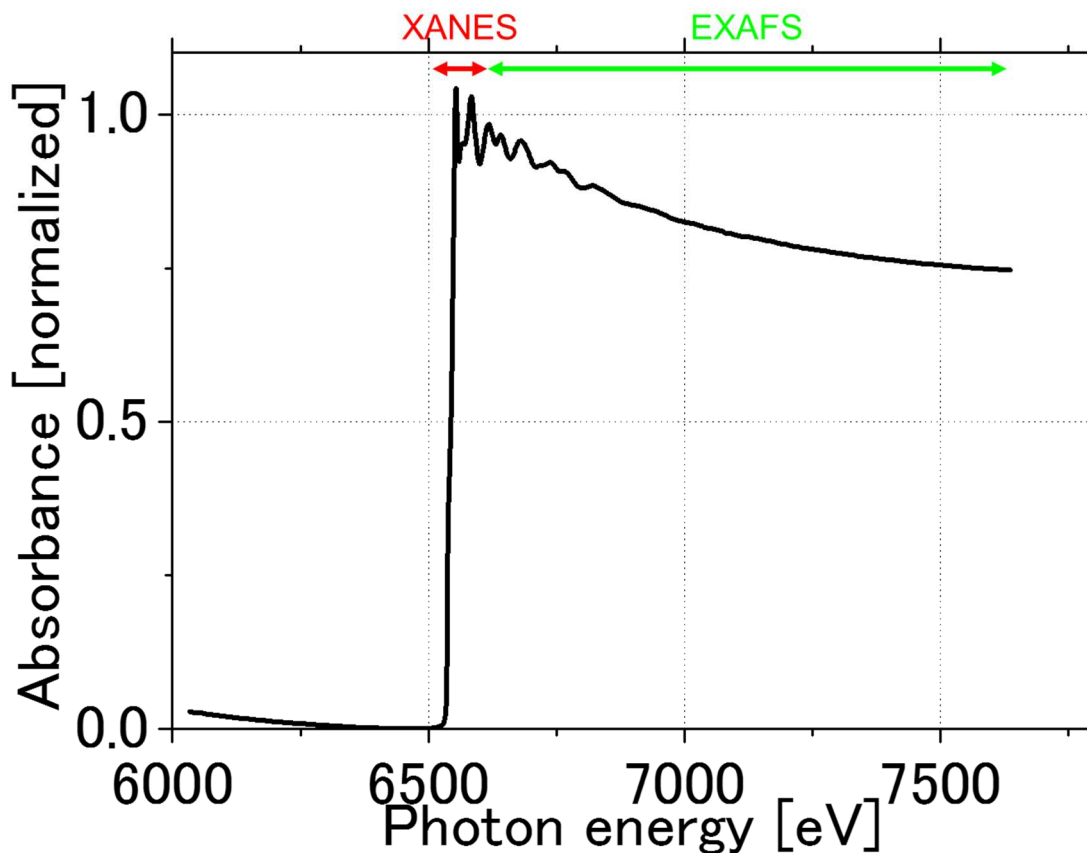


図 3.17 バックグラウンドを差し引いた Mn 箔の XAFS スペクトル

$$\chi(k) = \left( \frac{\mu_{ih}t - \mu_{0t}}{\mu_{0t}} \right) \quad (3.32)$$

$k$  は光電子の波数であり、プランク定数  $h$  を用いて以下の式で表される。

$$k = \frac{2\pi\sqrt{2m(E-E_0)}}{h} \quad (3.33)$$

$\chi(k)$  は  $k$  が大きな領域で振幅が小さくなってしまいうため、 $k^3$  を乗ずることで振動成分を強調できる。こうして抽出された EXAFS の振動成分をフーリエ変換することで、X 線を吸収した原子に対する動径分布関数が得られ、結合距離を見積ることができる。[63]

図 3.18 と 3.19 に XAFS の振動領域とそれのフーリエ変換することで得られた動径分布関数をそれぞれ示す。図 3.19 からわかるように測定した Mn 箔の最隣接位置はおよそ  $2.2\text{\AA}$  である。

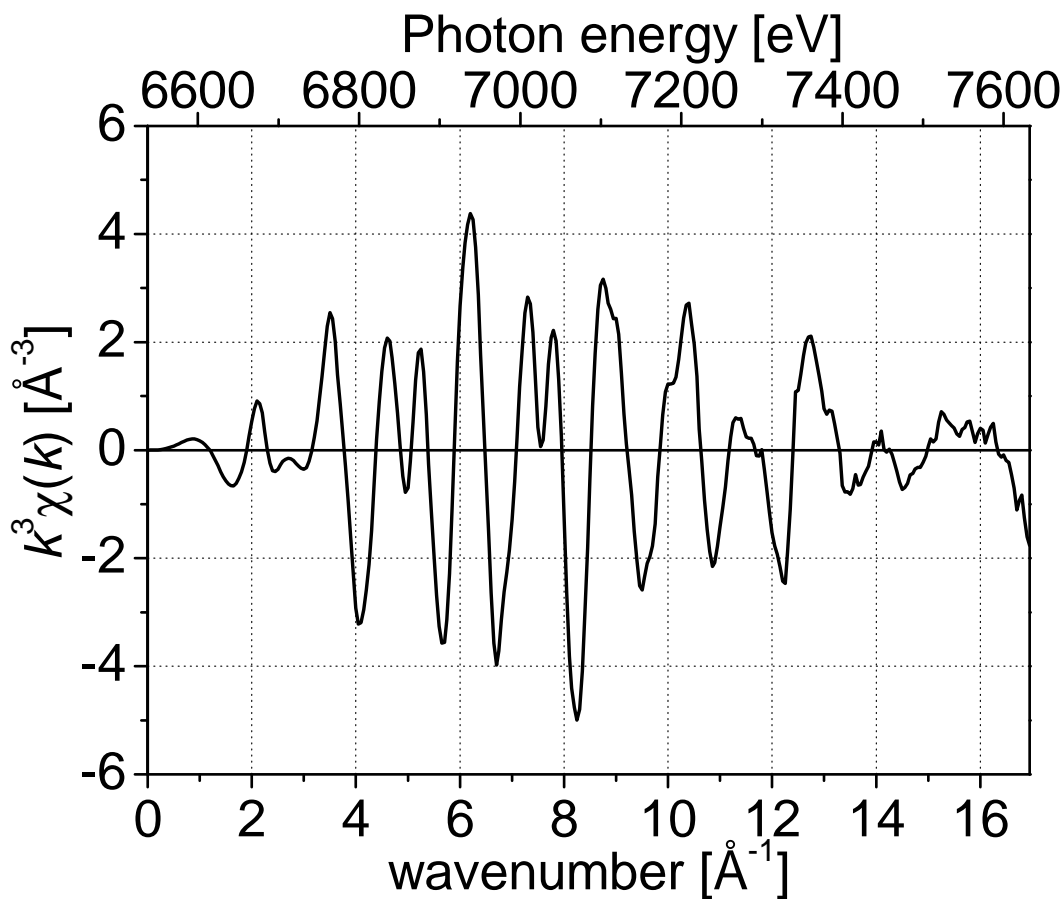


図 3.18 post-edge バックグラウンドを差し引き、 $k^3$  を乗じた EXAFS 領域の振動成分

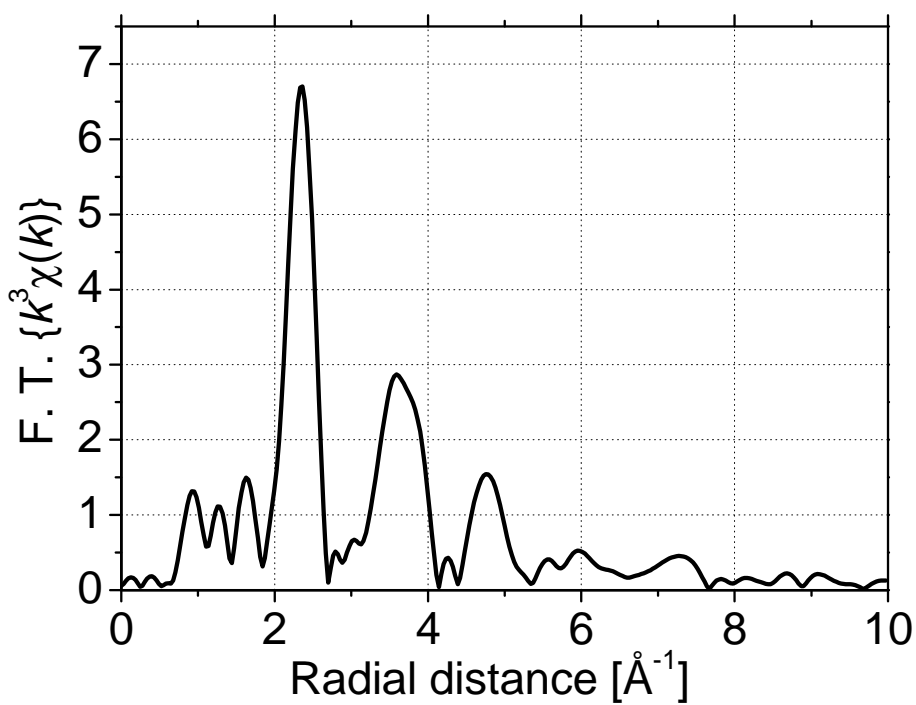


図 3.19 EXAFS 領域の振動成分をフーリエ変換し、得られた動径分布関数

### 3.2.6 X線磁気円二色性(XMCD)測定

XMCD 測定からは、強磁性体の局所的磁気状態に関して直接的かつ詳細な情報が得られる。

上述した XAFS と同じ X 線吸収による測定だが、円偏光した X 線による吸収に注目する測定である。シンクロトロン放射光から作り出した右回りおよび左回りの X 線円偏光を磁性体に照射すると、試料の磁化方向に対して右回りの円偏光 X 線( $\mu^+$ )と左回りの円偏光 X 線( $\mu^-$ )との相対的な関係によって、X 線の吸収強度に違いが生じる。この円偏光の XAS の差分( $\mu^+ - \mu^-$ )を X 線磁気円二色性(XMCD)という。以下に特徴をまとめる。

1. 内殻準位からの共鳴吸収を用い、元素に応じた特定のエネルギー付近でのみ観測するため、元素選択的な測定が可能。
2. 磁気光学総和測(magnetic optical sum rule ; 後述)によりスピン磁気モーメント、軌道磁気モーメントをそれぞれ定量的に求められる。
3. スペクトルの形状から磁性元素の価数など、化学状態の情報が得られる。
4. 感度が高い (磁性体の大きさにもよるが、 $0.01 \mu_B/\text{atom}$  程度でも検出)。
5. 試料の重さや体積を算出せず、磁性原子 1 個当たりの磁気モーメントを算出できる。
6. 薄膜試料の磁気特性の評価では、基板やバッファ層からもたらされる、反磁性成分や常磁性成分の影響を受けずに評価ができる。

XMCD は連続スペクトルを持ち、高度に偏光した放射光の出現により飛躍的に発展した。シンクロトロン放射は蓄積リングの電子軌道面(水平面)内に取りだすと直線偏光であり、軌道面から傾いた方向に取りだすと楕円偏光になる。初期の XMCD 実験はこの楕円偏光を用いて行われた。その後、軟 X 線領域で磁性元素である 3d 遷移金属の  $L$  吸収端の XMCD 実験を行うため、楕円ウイグラー、ヘリカル・アンジュレーターなどの挿入光源が開発された。また硬 X 線領域では、ダイヤモンド等を用いて円偏光にし、XMCD 実験が行われている。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 BL23SU において、全電子収量法により XMCD 測定を行った。

#### 磁気光学総和測(magnetic optical sum rule)

磁気光学総和測は、Thole[64]と Carra[65]によって提唱された、スピン磁気モーメントや軌道磁気モーメントを XMCD より定量評価する手法である。磁気モーメントの定量評価のために、以下の 3 つの積分量  $p$ ,  $q$ ,  $r$  を定義する。

$$p = \int_{L_3} (\mu^- - \mu^+) dE \quad (3.34)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu^- - \mu^+) dE \quad (3.35)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\mu^- + \mu^+ - b.g.) dE \quad (3.36)$$

ここで  $p$  は XMCD スペクトルを  $L_3$  吸収領域についてエネルギーの関数として積分した量、 $q$  は XMCD スペクトルを吸収スペクトル全体 ( $L_3 + L_2$ ) のエネルギー領域で積分した量を表す。一方、 $r$  は  $\mu + \mu_+$  からバックグラウンド ( $b.g.$ ) を差し引いたスペクトルを全体のエネルギー領域で積分した量である。これはちょうど 3d 軌道への内殻吸収強度を選択的に取り出していることに相当する。これらの 3 つの積分値を求め、次のようにスピン磁気モーメント ( $m_{spin}$ ) と軌道磁気モーメント ( $m_{orb}$ ) を定量的に以下の示す式を用いて評価することができる。

$$m_{spin} = -\frac{6p-4q}{r}(10 - n_{3d}) \quad (3.37)$$

$$m_{orb} = -\frac{4q}{3r}(10 - n_{3d}) \quad (3.38)$$

ここで、 $n_{3d}$  は 3d 電子数 ( $10 - n_{3d}$  がホール数に相当) を表す。

### 3.2.7 X線および偏極中性子線反射率測定

本研究では、トポロジカル結晶絶縁体と磁性体の接合構造を作製した。接合構造の密度と磁化の深さ方向への分布をそれぞれX線と偏極中性子線の反射率を測定することで調べた。密度と磁化の分布を比較することで、トポロジカル結晶絶縁体に磁化を導入できているかの確認をした。

X線と偏極中性子線はそれぞれ物質の電荷および磁化(スピン)と相互作用し、散乱される。この性質からX線と偏極中性子線の反射率測定により多層膜の密度および磁化の分布をそれぞれ調べることができる[66]。

反射率測定の原理について以下に説明する[67]。入射ビームがX線であるか偏極中性子線であるかに関わらず、同様に議論できるが、同一の物質に対する散乱長密度はX線と偏極中性子線とで異なる。散乱長密度とは、散乱されたビームの振幅の大きさを表す散乱長に物質の密度をかけた値である。

まず、通常の鏡面反射率測定では、図 3.20 に示すように入射ビームの視斜角  $\theta_n$  と散乱角の  $1/2$  である  $\theta_{out}$  が等しい鏡面反射強度を試料表面に垂直な方向の移行運動量  $Q_z$  の関数として測定し、 $z$  方向の詳細な散乱長密度の分布を得る。移行運動量  $Q_z$  は以下の式で表される。

$$Q_z = |\mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_0 \quad (3.39)$$

ここで  $k_j = |\mathbf{k}_j| = 2\pi/\lambda$ 、 $\lambda$  および  $\theta_0$  はそれぞれ波数ベクトルの波長および試料表面に対する視斜角を表す。

非磁性体の物質界面を考える。図 3.20 に示すように、媒質 0(屈折率  $n_0$ ) と媒質 1(屈折率  $n_1$ ) が凹凸のない理想界面で隔てられているとし、試料による吸収は無視できるとする。波数ベクトル  $\mathbf{k}_0 (= \mathbf{k}_{out} = \mathbf{k}_{in})$  を有するビームが媒質 0 から媒質 1 との界面に微小な視斜角  $\theta_n$  で入射する場合には、媒質 0 中で中性子もしくは電子が有するエネルギー  $E$  は、

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (3.40)$$

と表される。ここで、 $m$  は中性子もしくは電子の質量である。

一方、媒質中で中性子もしくは電子が受けるポテンシャル  $V$  は、フェルミの擬ポテンシャルの積分により、

$$V = \frac{1}{v} \int V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 2\pi\hbar^2 \frac{\rho b}{m} \quad (3.41)$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r}) \quad (3.42)$$

と表される。ここで、 $b$  は散乱長、 $\rho$  は数密度、 $\delta(\mathbf{r})$  はデルタ関数を表す。X線および中性子線の反射は、電子および中性子を平面波とみなしたときの一次元ポテンシャルの解として記述され、磁場が存在しない場合、一次元のシュレディンガー方程式は、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dz^2} + (E - V)\psi = 0 \quad (3.43)$$

あるいは、

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + k_1^2\psi = 0 \quad (3.44)$$



$$k_1^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \quad (3.45)$$

と表せる。ここで $\psi$ は波動関数を表す。

物質の屈折率  $n_1$  は

$$n_1^2 = \frac{k_1^2}{k_0^2} \quad (3.46)$$

と定義されることから、物質の散乱長密度 $\rho b$ と波長を使って、

$$n_1^2 = 1 - \frac{V}{E} = 1 - \frac{\lambda_n^2 \rho b}{\pi} \quad (3.47)$$

と表される。ただし、 $\lambda_n$ は波数ベクトルの面に垂直な成分で決まる波長、 $\frac{\lambda}{\sin\theta}$ である。

中性子を用いており、物質が磁性体の場合は物質の磁気モーメントにより作られる磁束密度ベクトルに対し、中性子スピンの平行(up)か反平行(down)であるかによって受ける磁気散乱ポテンシャルが異なり、屈折率 $n_1$ は

$$n_1^2 = 1 - \frac{\lambda_n^2 \rho(b \pm p)}{\pi} \quad (3.48)$$

と記述される。ここで  $p$  は  $1\mu_B$  が 2.7 フェムトメートルになるような換算係数をかけた磁気モーメントの屈折率に対する寄与である。

### ・単一界面の反射

図 3.20 のビームの入射、反射および屈折成分は平面波として考えることができ、波動関数は

$$\psi_j = a_j \exp(ik_j z) \quad (j = in, out \text{ or } 1) \quad (3.49)$$

の形で表される。界面における波動関数の連続性から、

$$a_1 = a_{in} + a_{out} \quad (3.50)$$

$$a_1 \mathbf{k}_1 = a_{in} \mathbf{k}_{in} + a_{out} \mathbf{k}_{out} \quad (3.51)$$

の関係がそれぞれ導かれる。(3.51)式を界面に対して平行な $x$ 成分と垂直な $z$ 成分にそれぞれ書き下すと、

$$a_1 k_1 \cos\theta_1 = a_{in} k_{in} \cos\theta_{in} + a_{out} k_{out} \cos\theta_{out} \quad (3.52)$$

$$-a_1 k_1 \sin\theta_1 = -a_{in} k_{in} \sin\theta_{in} + a_{out} k_{out} \sin\theta_{out} \quad (3.53)$$

と書き表される。式(3.52)に $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_{out} = \mathbf{k}_{in}$ と式(3.46)および式(3.50)を代入すると、

$$n_0 \cos\theta_0 = n_1 \cos\theta_1 \quad (3.54)$$

が得られる。式(3.54)はスネルの屈折則として知られている。ここで、媒質 0 を空気とすると、 $n_0 = 1$ とみなせ、式(3.54)は

$$n_1 = \frac{\cos\theta_0}{\cos\theta_1} \quad (3.55)$$

と書き換えられる。

入射ビームを臨界角 $\theta_c$ よりも小さな角度で入射させると全反射が起き反射率は1となる。全反射臨界角 $\theta_c$ は式(3.55)に $\theta_1 = 0$ を代入することにより、

$$\cos\theta_c = n_1 \quad (3.56)$$

と表され、媒質1の屈折率 $n_1$ 、すなわち、その散乱長密度 $\rho b$ と、

$$\theta_c = \lambda \left( \frac{\rho b}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.57)$$

のように関係づけられる。これから全反射臨界 $Q_z$ 値は

$$Q_{z,c} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_c = 4(\pi\rho b)^{1/2} \quad (3.58)$$

と表される。磁性体に対して中性子を入射させる場合には $Q_{z,c}$ の値は中性子のスピンの磁気モーメントと平行か反平行かにより異なる値となる。

ここから、凹凸のない理想界面の反射を考える。式(3.53)に式(3.46)と式(3.50)を代入すると、

$$(a_{in} + a_{out})n_1 \sin\theta_1 = (a_{in} - a_{out})n_0 \sin\theta_0 \quad (3.59)$$

が得られる。媒質0を空気とすると、 $n_0 = 1$ となり理想界面の反射係数 $r_{0,1}$ は

$$r_{0,1} = \frac{a_{out}}{a_{in}} = \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \quad (3.60)$$

となり、単一理想界面における反射率 $R$ は

$$R = r_{0,1}^2 = \left( \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \right)^2 \quad (3.61)$$

と表される。

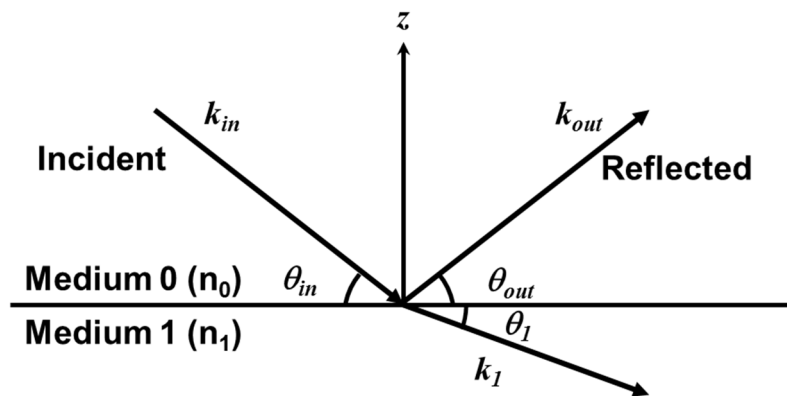


図 3.20 2 媒質間の理想界面における反射経路

• 基板上の単層膜からの反射

図 3.21 に示すような、基板上の単層膜からの反射を考える。この場合、単層膜は空気と基板との間に 2 つの界面をもつ。この構造に入射したビームは、膜表面で反射される成分と膜内に透過し、基板との界面で反射される成分との間に、膜厚  $d$  に相当する位相差によって干渉が生じる。このような場合における単層膜表面における反射係数  $r'_{0,1}$  は、

$$r'_{0,1} = \frac{(r_{0,1} + r_{1,2} \exp(2ik_1d))}{(1 + r_{0,1}r_{1,2} \exp(2ik_1d))} \quad (3.62)$$

と求められる[68]。ここで  $r_{j,j+1}$  は理想界面からの反射係数を表す。よって反射率  $R$  は、

$$R = r'_{0,1}{}^2 = \frac{(r_{0,1}{}^2 + r_{1,2}{}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos(2k_1d))}{(1 + r_{0,1}{}^2r_{1,2}{}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos(2k_1d))} \quad (3.63)$$

と計算できる。式(3.63)からわかるように、単層膜の反射率には膜厚  $d$  に依存した一定周期の振動が現れる。この振動周期  $\Delta Q_z$  から単層膜の膜厚  $d$  を

$$d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z} \quad (3.64)$$

と見積もることができる。

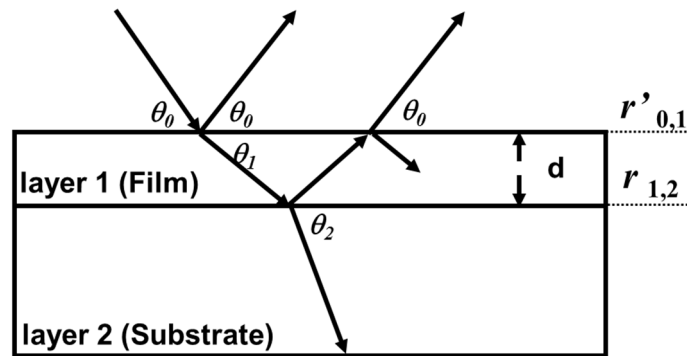


図 3.21 基板上の単層膜における反射経路

• 多層膜の反射

多層膜の反射率は、上述した単層膜の反射係数の導出と同様の手順を一番下に存在する界面から順番に求めることで得られる。任意の界面が持つ反射係数  $r'_{j,j+1}$  は

$$r'_{j,j+1} = \frac{r_{j,j+1} + r'_{j+1,j+2} \exp(2ik_{j+1}d_{j+1})}{1 + r_{j,j+1}r'_{j+1,j+2} \exp(2ik_{j+1}d_{j+1})} \quad (3.65)$$

と表せる。n 層からなる多層膜では、最下層(層 n)と基板(層 n+1)の間の界面の反射係数  $r'_{n,n+1}$  から、最終的に最上層(層 1)と空気(層 0)の界面の反射係数  $r'_{0,1}$  が求まり、多層膜の反射率  $R$  は  $r'_{0,1}{}^2$  として見積もることが出来る。

## • 反射率測定

本研究では、X線反射率測定をリガク社製のX線装置 SmartLab を使用した。X線は Cu  $K_{\alpha}$  線 ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) を用いた。偏極中性子線反射率測定は大強度陽子線加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL17 写楽 偏極中性子反射率計にて実験を行った。中性子線の波長は  $2.4\sim 8.8\text{\AA}$  である。

X線反射率測定は大気中において零磁場で行い、偏極中性子線反射率測定は真空排気した冷凍機中において  $2.4\text{K} \sim 300\text{K}$  の温度範囲で、外部磁場を最大  $1\text{T}$  かけて測定した。磁性を有する試料に対する偏極中性子線測定では外部磁場に平行な偏極をもつ中性子線と反平行な偏極をもつ中性子線からそれぞれ異なる反射率が得られ、それぞれを  $R^+$  と  $R^-$  と呼ぶ。

## • 反射率データの解析

X線および偏極中性子線反射率測定から得られた反射率のデータは解析ソフト Motofit を用いて解析した [69]。Motofit では反射率測定で得られたデータを上述した多層膜の反射率の式によりフィッティングすることで構造の見積りができる。フィッティングを行うには初期モデルが必要であり、層数、散乱長密度、膜厚、ラフネスの初期条件を入力する。本研究では触針式段差計で得られた膜厚と散乱長密度の文献値を用いて、ある程度の拘束条件をつけた上で初期モデルを作成し、フィッティングを行っている。

## 第4章 実験結果

### 4.1 トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製

SnTe のトポロジカル表面状態に起因する電気伝導を検出するためには、平坦かつ厚さが数十 nm 程度のより薄い膜において電気伝導測定を行う必要がある。さらに SnTe のバルク絶縁性を確保できれば、完全にトポロジカル表面状態のみが電気伝導に寄与する系を実現できる。従来、MBE による SnTe の成長はフッ化バリウム(BaF<sub>2</sub>)を基板として用いるのが一般的であった[70]。しかし、BaF<sub>2</sub> 上の SnTe は膜厚を数  $\mu\text{m}$  のオーダーまで積層しないと平坦にならないことが報告されている。BaF<sub>2</sub> では膜厚が薄いときに、3 次元的に成長したグレイン間につながりがなく、電気伝導測定が行えないという報告もあり[71]、薄い膜でトポロジカル表面状態を検出するのは難しい。バルク絶縁性の実現については、SnTe に生じる Sn 欠損に起因するホールによる伝導があるため、ゲート電圧によるフェルミ準位の外部操作を行うなどしない限り不可能である。さらに、我々のグループが過去に作製した BaF<sub>2</sub> 上の SnTe は平坦性が悪く、角度分解光電子分光(ARPES)によるバンド分散の観察も困難であった。

そこで、本研究では基板として GaAs を用い、その上に積層した厚い CdTe 上に SnTe を成長することでより平坦な SnTe 薄膜の実現を試みた。GaAs 基板は BaF<sub>2</sub> 基板と比べて、ドーピングによる電気伝導性の確保が可能である点や加工性に優れている点などの利点がある。

#### 4.1.1 試料作製手順

図 4.1 に本研究の試料作製手順を示す。成長前の GaAs 基板はアセトンとエタノールを用いた超音波洗浄により脱脂した。CdTe は II-VI 族化合物成長用の MBE を用いて成膜した。成長前の GaAs 基板に対して水素プラズマクリーニングを行うことで Ga と As の酸化物を除去し、清浄な表面を露出させた。

CdTe を成膜する前に、GaAs 基板上に ZnTe 基板を 2nm 程度積層した。ZnTe( $a = 6.11\text{\AA}$ )は比較的格子不整合の大きい GaAs( $a = 5.65\text{\AA}$ )と CdTe ( $a = 6.48\text{\AA}$ )との間でバッファ層としてはたらき、面方位を揃える役割をする。ZnTe バッファ層はすべての試料で Te-rich 条件、315°Cにおいて積層した。ZnTe 積層後、Te-rich 条件で CdTe を 500 ~ 600nm 積層した。CdTe 積層後、基板温度を 10°C以下まで冷却し、Te を堆積した。基板温度を 10°C程度とすることで、アモルファスの Te を堆積できる。アモルファスの Te により CdTe 表面を保護した。この方法により作製した GaAs 上の CdTe をハイブリッド基板とよぶ。

II-VI 族化合物成長用 MBE からハイブリッド基板を取り出し、切り分けたものを IV-VI 族化合

物成長用 MBE に取り付けて SnTe の成長を行った。SnTe の成長前に、基板温度を 250°C 程度まで加熱し、アモルファス Te のキャップ層を蒸発させ、清浄な CdTe 表面を露出させた。その後、SnTe を成長し、基板温度が室温程度まで下がってから試料を取り出した。

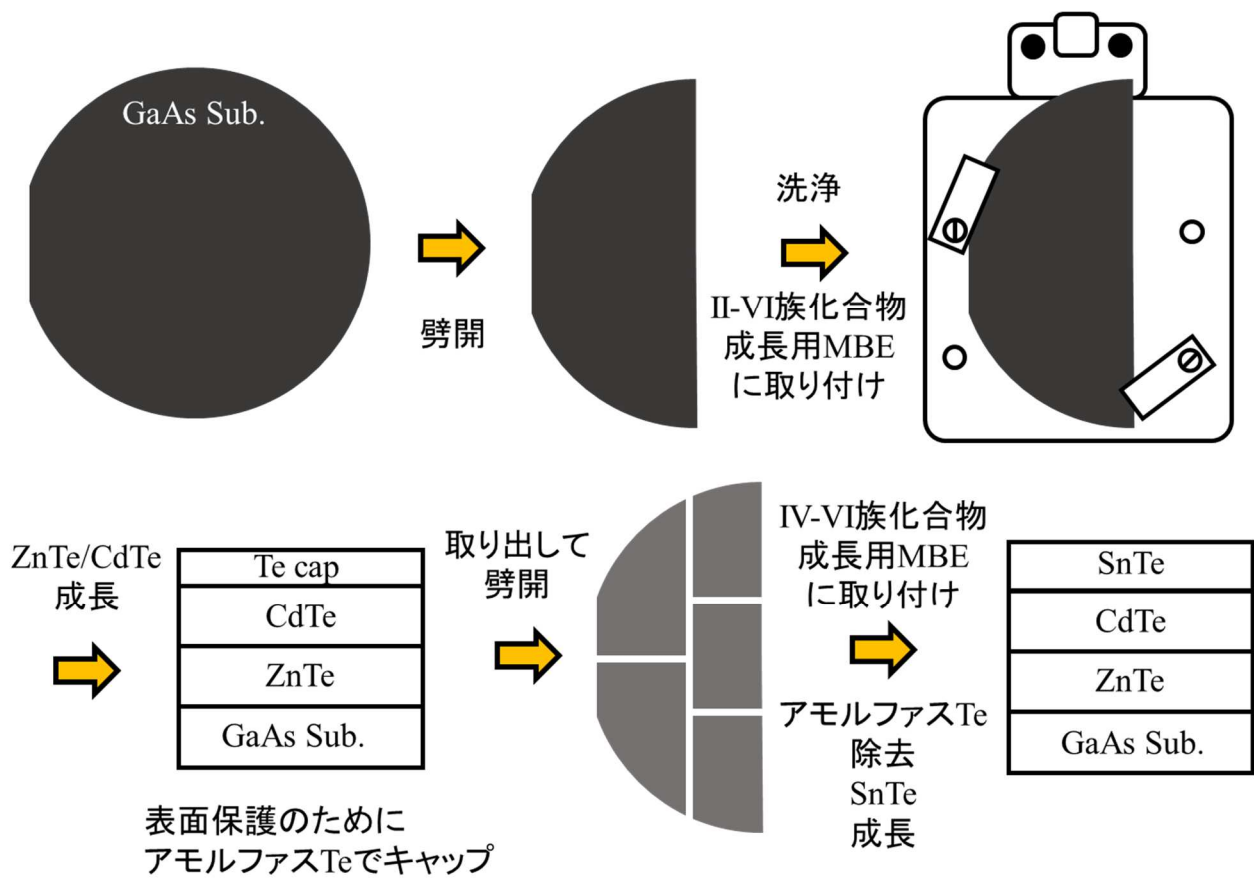


図 4.1 試料作製手順

#### 4.1.2 CdTe 成長温度変化が CdTe および SnTe の平坦性に与える影響

CdTe の平坦性は、その上にエピタキシャル成長する SnTe の平坦性に影響を与える。そこで表 4.1 に示す 3 つの試料について表面の平坦性を評価した。CdTe の成長温度のみを変化させ、SnTe の成長温度は BaF<sub>2</sub> 上の SnTe 成長において用いられてきた 240°C とした。基板は GaAs(111)A を用い、SnTe 層の膜厚はおよそ 40nm である。

表 4.1 CdTe 成長温度変化シリーズの作製条件

Sample No.	Growth temp.(°C)	Growth time	Flux ratio [Zn]/[Te]	Flux ratio [Cd]/[Te]	SnTe Flux
A1	315(ZnTe)/ 195(CdTe)/ 240(SnTe)	50s(ZnTe)/ 64m(CdTe)/ 25m(SnTe)	0.3	0.9	1.0×10 <sup>-7</sup> [Torr]
A2	315/220/240				
A3	315/250/240				

まず、試料 A1 ~ A3 の CdTe 表面について述べる。図 4.2 に試料 A1 ~ A3 の CdTe 成長後に観察した RHEED パターンを示す。CdTe 成長温度( $T_{\text{CdTe}}$ )が 195°C の試料 A1 ではスポットパターンが見られた。 $T_{\text{CdTe}}$  を 220、250°C とした試料 A2, A3 ではストリークパターンが見られ、高い表面平坦性を有するといえる。

図 4.3 ~ 4.5 に試料 A1 ~ A3 のアモルファス Te キャップが施された CdTe 表面の大気中における AFM 像を示す。 $T_{\text{CdTe}} = 195, 220^\circ\text{C}$  の試料 A1, A2 では三角錐状の構造が見られる。一方で  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$  とした試料 A3 では平坦な表面が実現している。表 4.2 に示した二乗平方根平均粗さ(RMS)を比較すると、試料 A3 が最も小さな値をもっており、本研究で用いた温度範囲では  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$  とすることで最も平坦な CdTe を得られることがわかった。

表 4.2 異なる温度で成長させた CdTe 表面の RMS 値

Sample No.	RMS [nm]
A1	3.47
A2	5.11
A3	1.55

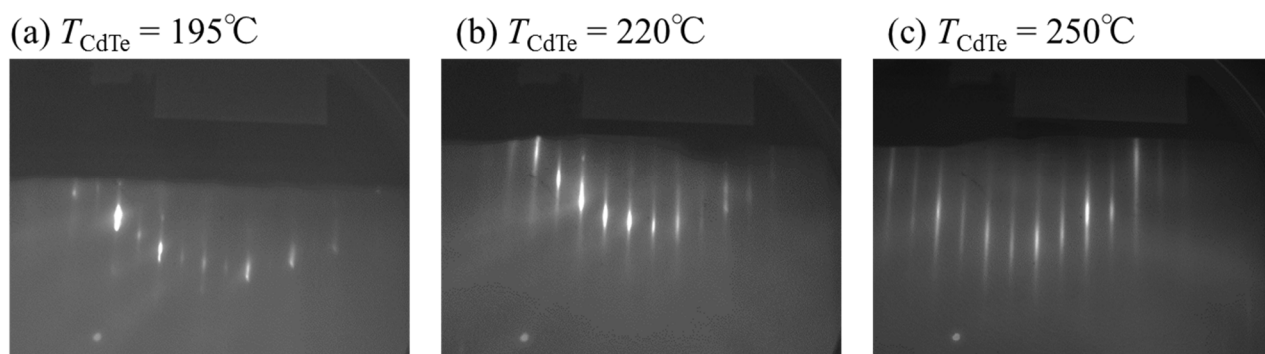


図 4.2 成長温度を変化させた CdTe の RHEED パターン

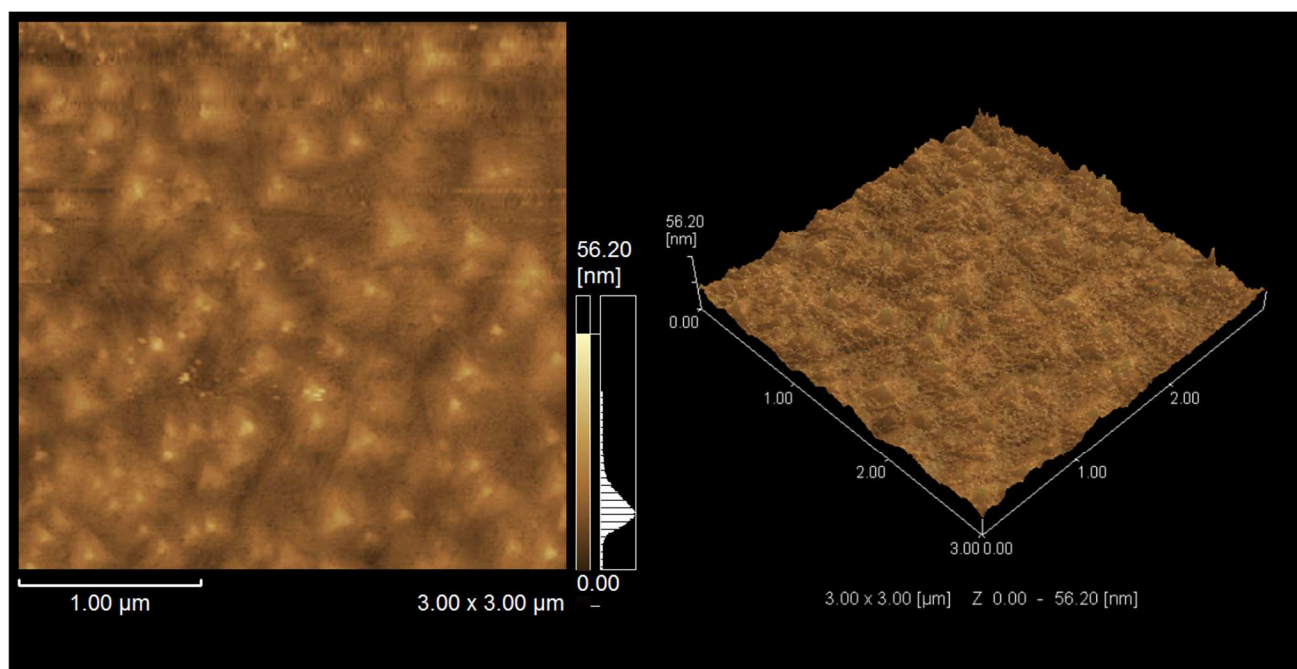


図 4.3 試料 A1 ( $T_{\text{CdTe}} = 195^\circ\text{C}$ ) の CdTe 表面の AFM 像



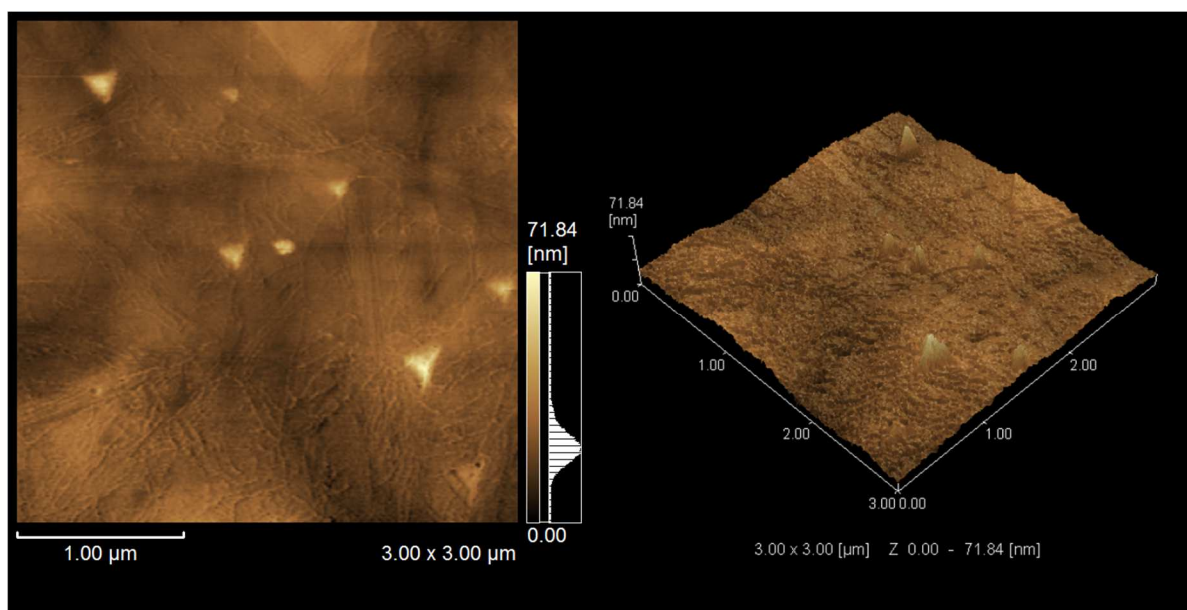


図 4.4 試料 A2( $T_{\text{CdTe}} = 220^\circ\text{C}$ )の CdTe 表面の AFM 像

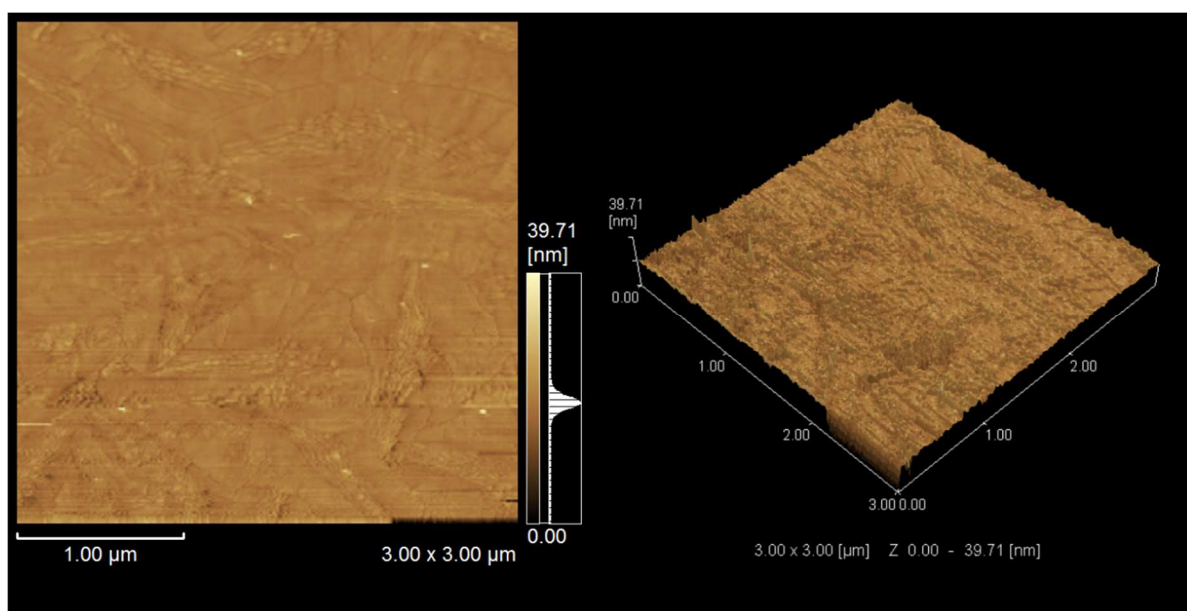


図 4.4 試料 A3( $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$ )の CdTe 表面の AFM 像

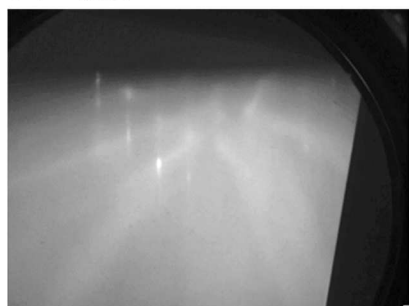
次に、試料 A1 ~ A3 の SnTe 表面について述べる。図 4.5 に試料 A1 ~ A3 の SnTe 成長終了時における表面の RHEED パターンを示す。全ての試料で SnTe は同一の基板温度で成長しているが、RHEED パターンには違いが生じており、下地である CdTe の平坦性に依存しているといえる。RHEED からより高い  $T_{\text{CdTe}}$  において SnTe の平坦性が向上しているように見える。

試料 A1 ~ A3 の AFM 像を図 4.6 ~ 4.8 に示す。全ての試料で特徴的な形状の表面が観察されたが、 $T_{\text{CdTe}}$  が高い試料ほど溝が少なくなりドメインが大きくなっている。AFM による観察範囲全体と平坦なテラス上の RMS 値を表 4.3 に示す。RMS の値からも、 $T_{\text{CdTe}}$  が上昇するほど SnTe の表面平坦性が良くなっているといえる。

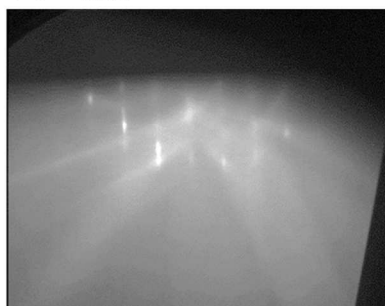
表 4.3 異なる温度で成長させた CdTe 上に成長した SnTe の RMS 値

Sample No.	RMS (全体)[nm]	RMS (テラス)[nm]
A1	21.3	19.4
A2	12.4	11.8
A3	9.3	1.7

(a)  $T_{\text{CdTe}} = 195^\circ\text{C}$



(b)  $T_{\text{CdTe}} = 220^\circ\text{C}$



(c)  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$



図 4.5 異なる温度で成長させた CdTe 上 SnTe の RHEED パターン

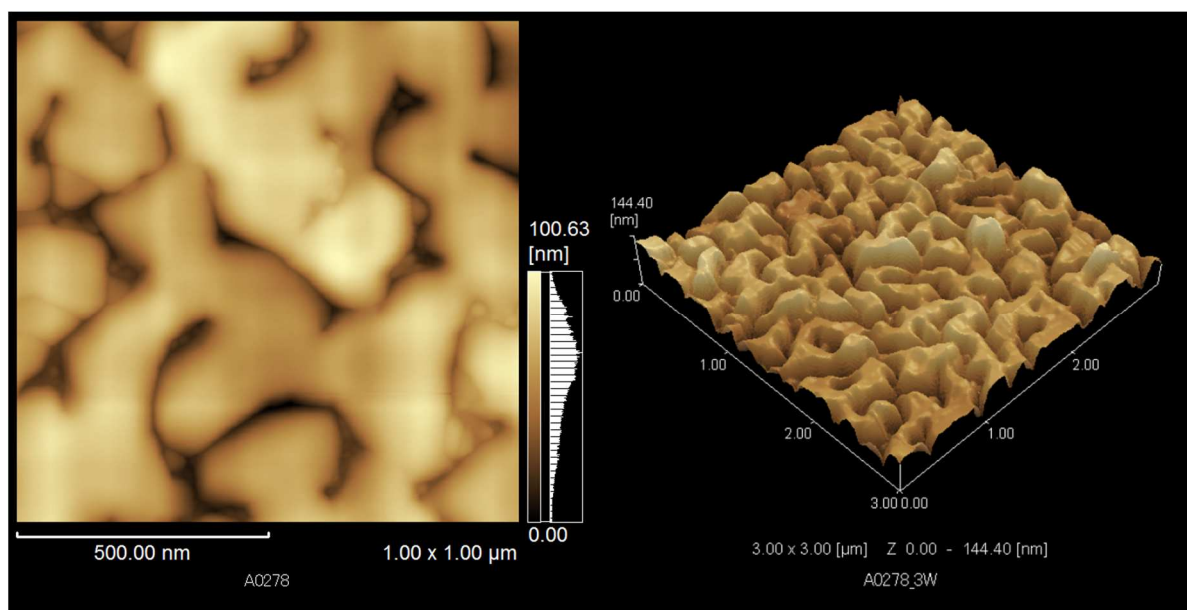


図 4.6 試料 A1 ( $T_{\text{CdTe}} = 195^\circ\text{C}$ ) の SnTe 表面の AFM 像

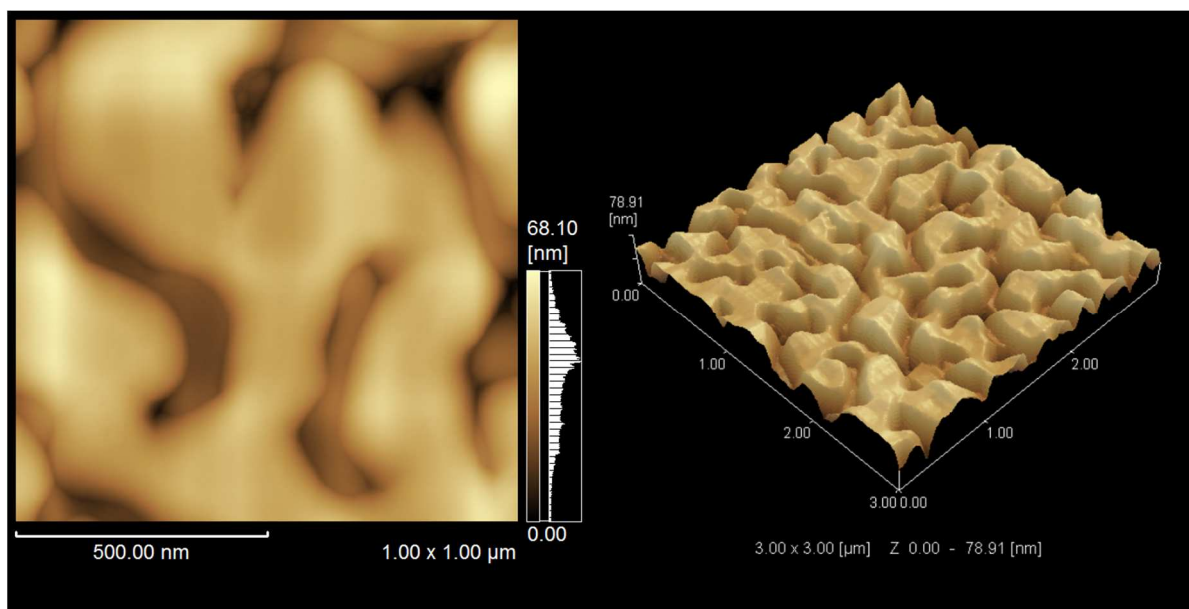


図 4.7 試料 A2( $T_{\text{CdTe}} = 220^\circ\text{C}$ )の SnTe 表面の AFM 像

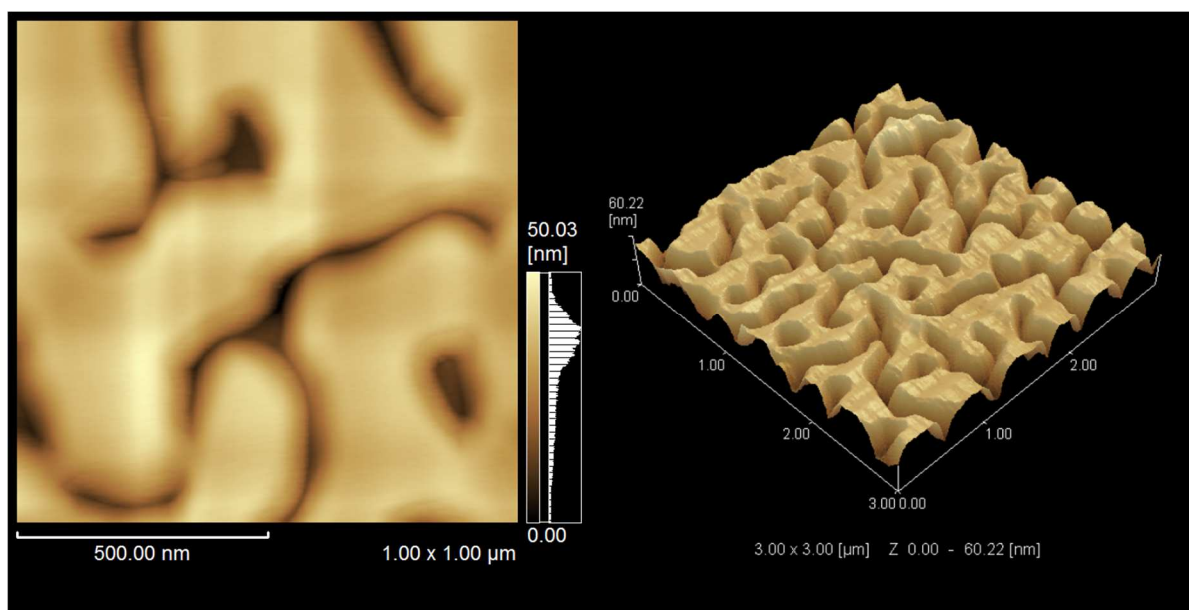


図 4.8 試料 A3( $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$ )の SnTe 表面の AFM 像

作製した SnTe に異相や別配向が無いことを確認するために、XRD 測定を行った。試料 A1 ~ A3 に対する XRD 測定の結果を図 4.9 に示す。XRD 測定から、基板である GaAs と CdTe および SnTe の(111)面以外からの回折は観測されなかった。故に、GaAs/CdTe ハイブリッド基板を用いることで、SnTe の単結晶薄膜が作製可能であるといえる。

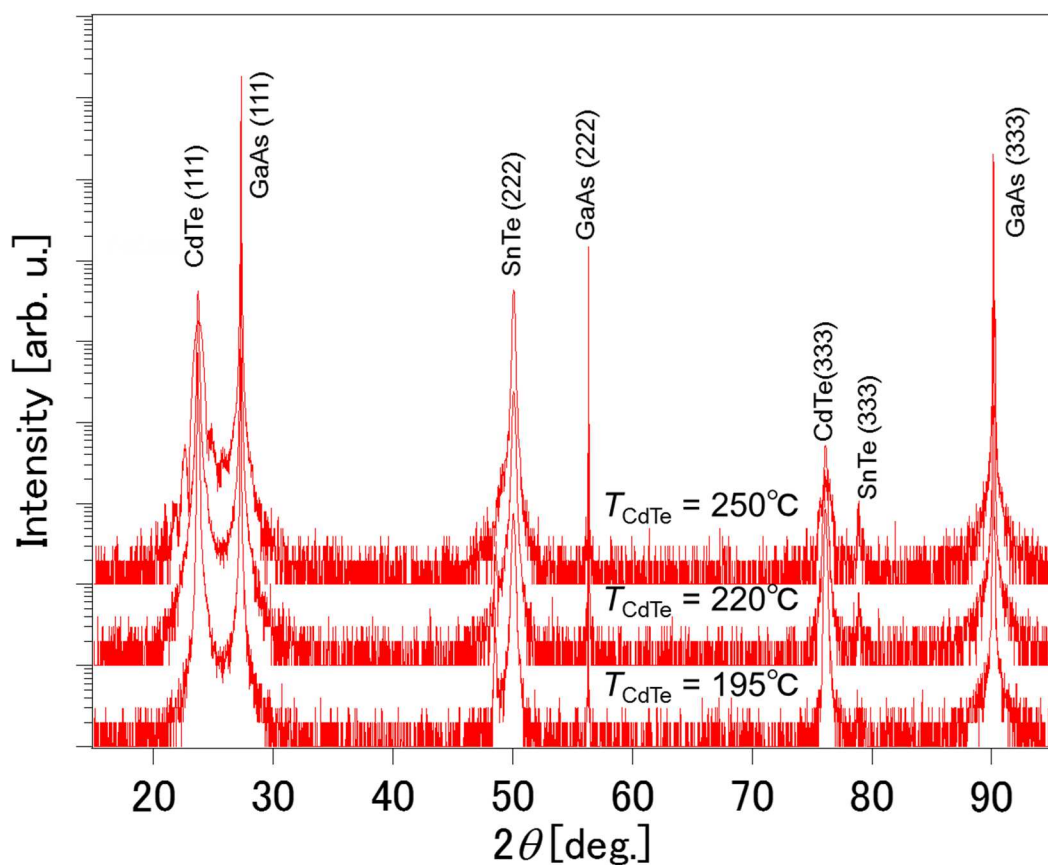


図 4.9 試料 A1 ~ A3 の XRD 測定結果

### 4.1.3 CdTe および BaF<sub>2</sub> 上に成長した SnTe の比較

4.1.2 で述べたように CdTe 上に成長した SnTe は  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$  において、最も平坦な表面が得られる。そこで、従来の成長に用いられてきた BaF<sub>2</sub> 基板上的 SnTe と平坦性を比較した。

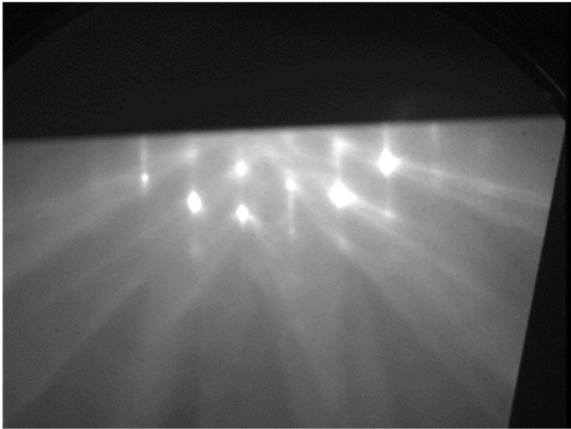
まず、SnTe 成長前の BaF<sub>2</sub> と  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$  で成長したハイブリッド基板(試料 A3)のアモルファス Te キャップ層を蒸発させた後の RHEED パターンを図 4.10 に示す。BaF<sub>2</sub> がスポッティストリークパターンであるのに対して、CdTe では再構成表面の存在を意味する二倍線を含んだストリークパターンとなっている。表面再構成は原子層オーダーで平坦な表面で観察されることから、GaAs/CdTe ハイブリッド基板の方が平坦性が優れた基板であるといえる。

次に、BaF<sub>2</sub> と  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$  で成長したハイブリッド基板上に成長した SnTe(試料 A3)の AFM 像を図 4.11 に示す。BaF<sub>2</sub> と比べてハイブリッド基板上的 SnTe では溝が少なくなり、グレインが繋がった領域が大きくなっている。表 4.4 に示した RMS の値はハイブリッド基板上で小さな値となり、AFM からもハイブリッド基板上的 SnTe が BaF<sub>2</sub> を用いたときよりも平坦であることが確認できた。

表 4.4 異なる基板上に成長した SnTe の RMS 値

Sample	RMS (全体)[nm]	RMS (テラス)[nm]
BaF <sub>2</sub> 上 SnTe	9.8	9.6
CdTe 上 SnTe(A3)	9.3	1.7

(a) BaF<sub>2</sub>



(b) CdTe ( $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$ )

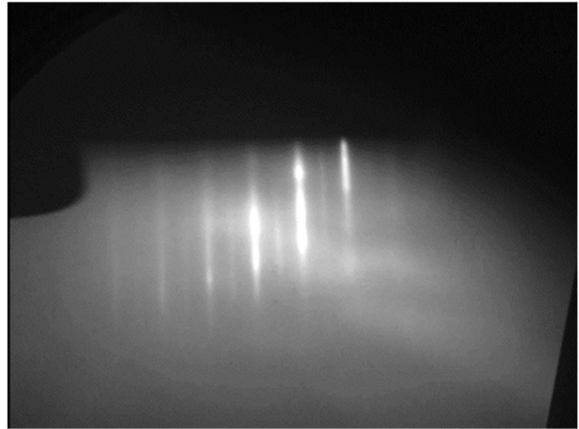
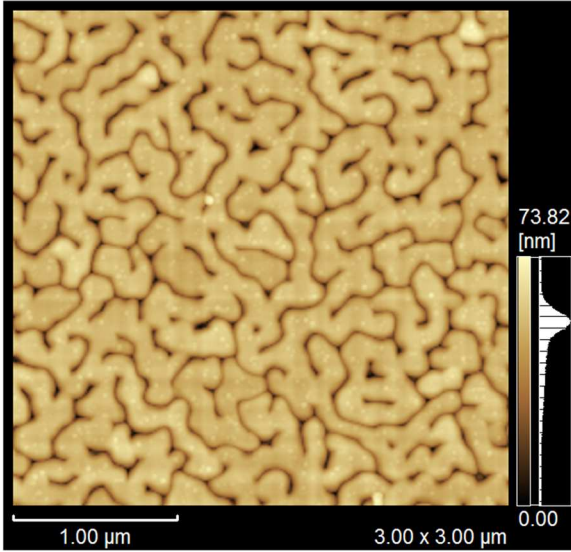


図 4.10 (a) BaF<sub>2</sub> 基板と(b)CdTe の RHEED パターン

(a) BaF<sub>2</sub>



(b) CdTe ( $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$ )

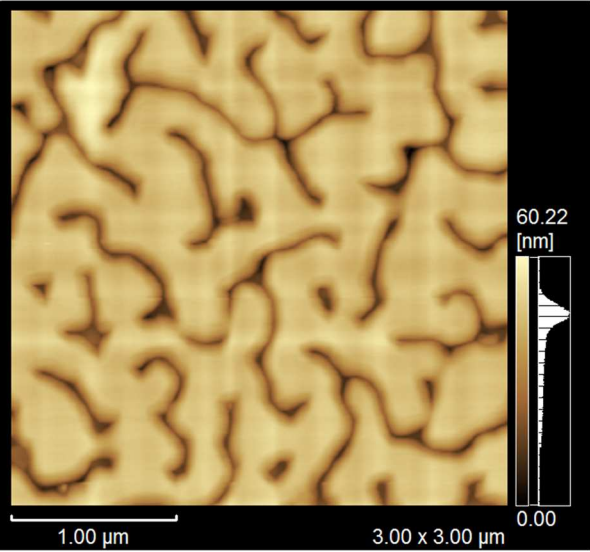


図 4.11 (a) BaF<sub>2</sub> 基板と(b)CdTe 上に成長した SnTe の AFM 像

#### 4.1.4 CdTe 上における SnTe 成長時の基板温度依存性

CdTe 上において、より平坦な SnTe 薄膜を得る条件の探索として、SnTe の成長温度 ( $T_{\text{SnTe}}$ ) を変化させた試料を作製した。表 4.5 に試料作製条件を示す。 $T_{\text{SnTe}}$  以外の条件は同一である。

図 4.12 に試料 A3 ~ A5 の SnTe 表面の AFM 像を示す。 $T_{\text{SnTe}}$  を変化させることで、表面の形態が変化していることが見て取れる。 $T_{\text{SnTe}}$  を上げていくと繋がったグレインの領域が大きくなっていき、 $T_{\text{SnTe}} = 300^\circ\text{C}$  では観察範囲内ほぼ全てが繋がっている。しかし、 $T_{\text{SnTe}}$  を上昇させると RMS 値が増加することも同時に観測された。表 4.6 に示した試料 A3 ~ A5 の RMS 値からは  $T_{\text{SnTe}} = 240^\circ\text{C}$  で成長した薄膜の表面が最も平坦であるといえる。

さらに、XRD 測定から  $T_{\text{SnTe}} = 270, 300^\circ\text{C}$  とした試料 A4,5 では図 4.13 中の黒い矢印で示したように別配向である (001) 面からの回折が観測された。

以上の結果から、本研究で用いた温度範囲内では  $T_{\text{SnTe}} = 240^\circ\text{C}$  において最も平坦かつ単結晶の SnTe 薄膜が得られると結論付けられる。

表 4.5  $T_{\text{SnTe}}$  を変化させたシリーズの試料作製条件

Sample No.	Growth temp.( $^\circ\text{C}$ )	Growth time	Flux ratio [Zn]/[Te]	Flux ratio [Cd]/[Te]	SnTe Flux
A3	315(ZnTe)/ 250(CdTe)/ 240(SnTe)	50s(ZnTe)/ 64m(CdTe)/ 25m(SnTe)	0.3	0.9	$1.0 \times 10^{-7}$ [Torr]
A4	315/250/270				
A5	315/250/300				

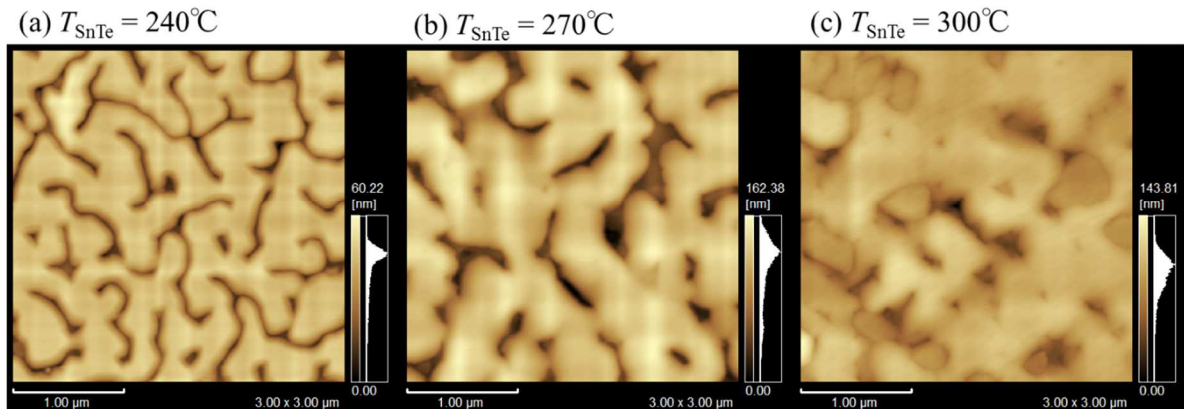


図 4.12  $T_{\text{SnTe}}$  を変化させた SnTe 表面の AFM 像

表 4.6  $T_{\text{SnTe}}$  を変化させた SnTe の RMS 値

Sample No.	RMS (全体)[nm]	RMS (テラス)[nm]
A3	9.3	1.7
A4	31.0	11.0
A5	16.9	4.0

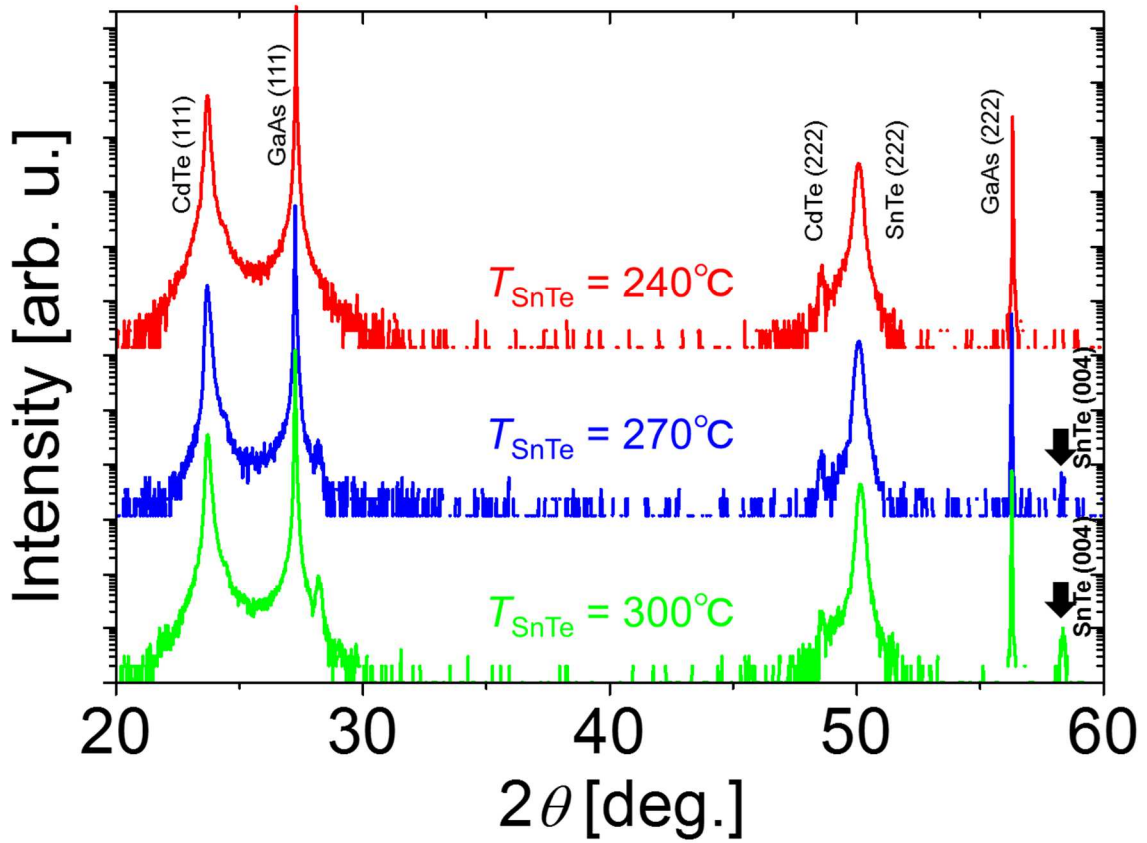


図 4.13  $T_{\text{SnTe}}$  を変化させた SnTe の XRD 測定結果



#### 4.1.5 CdTe 上 SnTe 成長における面方位依存性

ここまでは GaAs(111)A 上に成長した SnTe(111)について述べてきた。ここでは、SnTe の面方位により表面の平坦性に生じる違いを調べるために、GaAs(001)上に成長した SnTe(001)の表面について述べる。基板の面方位以外の条件は GaAs(111)A において最も平坦な SnTe が得られた A3( $T_{\text{CdTe}}$ )と同一とした。表 4.7 にそれぞれの試料の作製条件を示す。

図 4.14 に GaAs(111)A 上と GaAs(001)上に成長した SnTe の AFM 像をそれぞれ示す。面方位を変えたことで、表面の形態にも変化が生じていることがわかる。(001)面の SnTe 表面は溝ではなく、穴が空いた表面となっている。表 4.8 に示した RMS の値は観察範囲全体とテラス上ともに(001)面の方が(111)面より小さな値をとり、より平坦であることが確認できた。

異相や別配向の有無を調べるために行った XRD 測定の結果を図 4.15 に示す。GaAs, CdTe, SnTe 以外からの回折ピークは無く、単結晶薄膜が作製できていると言える。

ここまでの結果をまとめると、CdTe 上への SnTe 単結晶薄膜の作製は、 $T_{\text{CdTe}}$ を 250°Cとした上で  $T_{\text{SnTe}}$ を 240°Cとして成長することで(111)面、(001)面共に可能であるといえる。また(001)面でもより平坦な SnTe 表面を得られることがわかった。

表 4.7 面方位が異なる基板上に成長した SnTe の作製条件

Sample No.	Substrate	Growth temp.(°C)	Growth time	[Zn]/[Te]	[Cd]/[Te]	SnTe Flux
A3	GaAs (111)A	315(ZnTe)/ 250(CdTe)/ 240(SnTe)	50s(ZnTe)/	0.3	0.9	1.0×10 <sup>-7</sup> [Torr]
A6	GaAs (001)		64m(CdTe)/ 25m(SnTe)			

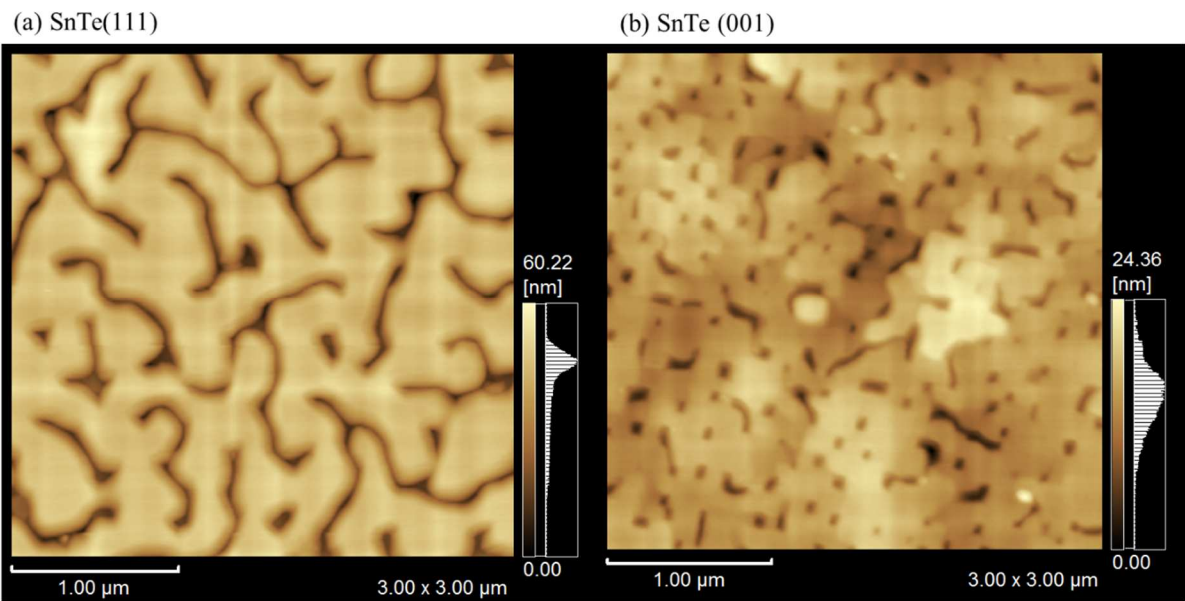


図 4.14 (a)GaAs(111)A および(b)(001)上に成長した SnTe 表面の AFM 像

表 4.8 異なる基板の上に成長した SnTe の RMS 値

Sample No.	RMS (全体)[nm]	RMS (テラス)[nm]
A3 GaAs (111)A	9.3	1.7
A6 GaAs (001)	2.3	1.3

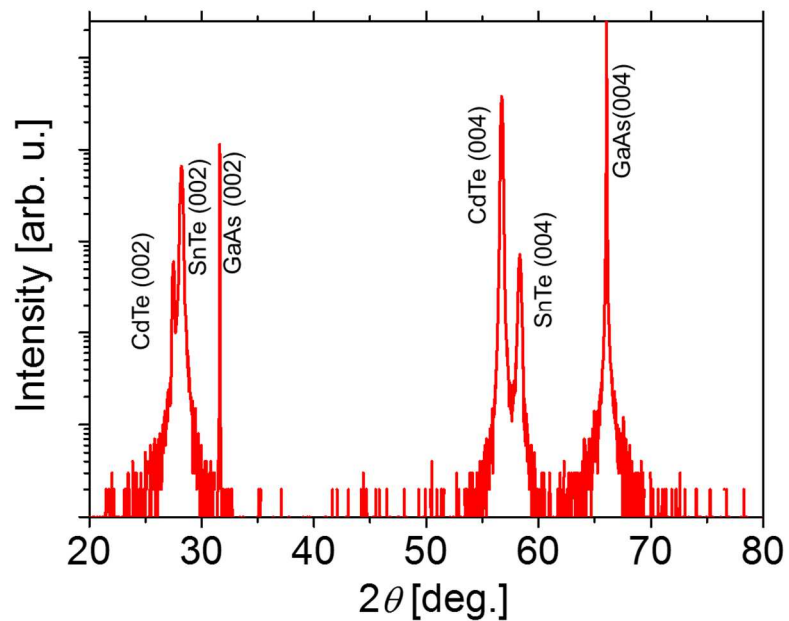


図 4.15 GaAs(001)上に成長した SnTe の XRD 測定結果

#### 4.1.6 CdTe 上に成長した SnTe に対する角度分解光電子分光測定

本研究で作製した CdTe 上の SnTe において、角度分解光電子分光(ARPES)によりバンド分散の観測が可能であることを確かめるために、GaAs(111)A 上に成長した SnTe に対して測定を行った。ARPES 測定は広島大学放射光科学研究センターの BL-7 を使用した。

図 4.16 に入射光のエネルギーを 60eV とし、(111)面に垂直に入射させたときの CdTe 上の SnTe(111)の ARPES 測定結果を示す。図中の白い部分が電子が存在することを示しており、理論計算から求めたバンド構造[33]と比較すると L 点の価電子帯部分が観測されているといえる。フェルミ準位が価電子帯頂上よりも下に位置していることから、測定した SnTe 薄膜は p 型伝導を示す状態にあることがわかる。この結果から CdTe 上に成長した SnTe でバンド分散の観測が可能であることがわかる。しかし、実際にトポロジカル表面状態を観察するためには、フェルミ準位をバンドギャップ中にもつ試料を作製することや二光子励起 ARPES を用いることで電子が専有していない準位を観察することなどが必要になる。

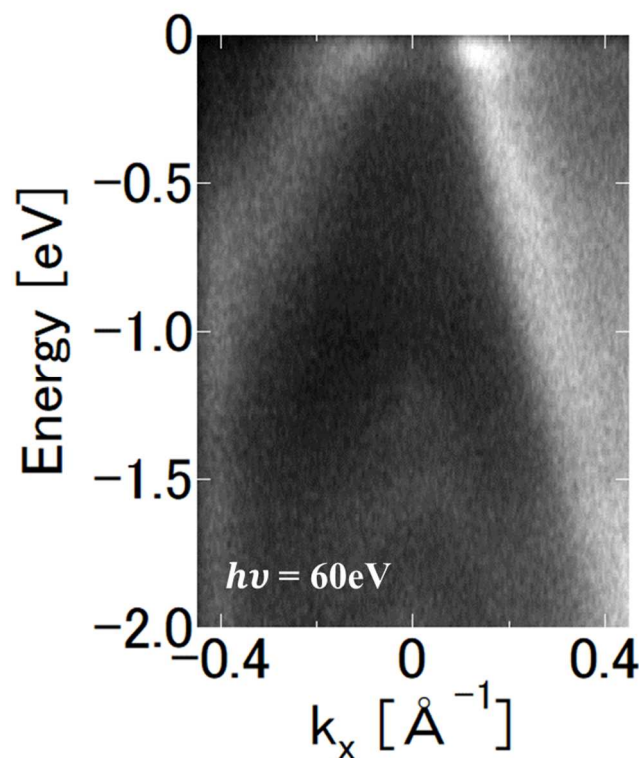


図 4.16 CdTe 上に成長した SnTe(111)の ARPES により観察したバンド分散

## 4.2 磁性元素ドーピングによる強磁性トポロジカル結晶絶縁体の作製

4.1 で述べたように CdTe を用いることで、平坦性が良く、ARPES によりバンド分散が観察可能なトポロジカル結晶絶縁体 SnTe 単結晶薄膜の作製を実現できた。最終的な目的である磁性とトポロジカル表面状態の関係を調べるために、磁性元素をドーピングした SnTe を作製し、その構造および磁化特性を評価した。

### 4.2.1 試料作製

SnTe にドーピングする磁性元素は強磁性発現の報告[38]がある Mn とした。基板には  $T_{\text{CdTe}} = 250^\circ\text{C}$  としたハイブリッド基板(001)を用い、Mn 組成を変化させたシリーズとホール密度を変化させたシリーズを作製した。Mn 組成は MBE 成長時の Mn セル温度を変化させることで Mn 分子線供給量を調整し、コントロールした。ホール密度は試料作製時に余剰の Te 分子線を供給することで、アクセプターとしてはたらく Sn の欠損を誘起し増加させた。全ての(Sn,Mn)Te は基板温度  $240^\circ\text{C}$  で成長した。表 4.9、10 に(Sn,Mn)Te 試料の作製条件を示す。表 4.9 と 10 に示した試料に対して X 線吸収微細構造測定と SQUID による磁化測定を行った。

Mn 組成を固定したシリーズにおいては、余剰の Te 分子線を付加していないため、ホール密度は Mn = 5.6%の試料で測定された  $1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  に近い値となっていると考えられる。

表 4.9 Mn 組成を変化させたシリーズの試料作製条件

Sample No.	Orientation	SnTe BEP [Torr]	Mn composition [%]	Hall coefficient [cm <sup>3</sup> /C]	Carrier concentration [cm <sup>-3</sup> ]
B1	(001)	1.0×10 <sup>-7</sup>	1.4	-	-
B2			3.2	-	-
B3			5.6	5.9×10 <sup>-2</sup>	1.0 × 10 <sup>20</sup>
B4			10.4	-	-
B5			18.1	-	-
B6			24.6	-	-

表 4.10 ホール密度を変化させたシリーズの試料作製条件

Sample No.	Orientation	BEP		Mn composition [%]	Hall coefficient [cm <sup>3</sup> /C]	Carrier concentration [cm <sup>-3</sup> ]
		SnTe [Torr]	Te [Torr]			
B3	(001)	1.0×10 <sup>-7</sup>	0	5.6	5.9×10 <sup>-2</sup>	1.0× 10 <sup>20</sup>
B3a			1.0 × 10 <sup>-8</sup>		7.9×10 <sup>-3</sup>	7.9 × 10 <sup>20</sup>
B3b			1.0 × 10 <sup>-7</sup>		6.2×10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>21</sup>

## 4.2.2 ホール測定

作製した(Sn,Mn)Te のキャリア密度を決定するために、ホール測定を行った。ホール測定は Quantum Design 社の Physical Property Measurement System(PPMS)を用いて、4Kにおいて外部磁場を±8T かけて行った。

(Sn,Mn)Te は Mn の組成に対してキャリア密度がほとんど変化せず、 $1\sim 3\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$  となることが報告されている[80]。これは Sn を Mn が同じ価数で置換するためであると考えられている。MBE 法により(Sn,Mn)Te を作製する場合については、SnTe の分子線と Mn の分子線に加えて Te の分子線を追加することにより、ホール密度が増加することがわかっている[39]。

本研究では Mn 5.6%の試料においてストイキオメトリ条件と Te-rich 条件で作製した(Sn,Mn)Te に対してホール測定を行った。図 4.16 にストイキオメトリ条件で作製した(Sn,Mn)Te のホール電圧の磁場依存性を示す。図から分かるように、ホール電圧は磁場に対して正の傾きを持つため、キャリアはホールである。また、ホール電圧は測定範囲全体で線形な振舞いを示していたため、0 ~ 8T の測定結果を線形フィットし、ホール係数を求め、ホール密度を導出した。図 4.17 に Te-rich 条件で作製した(Sn,Mn)Te のホール測定結果を示す。図 4.17(a)からわかるようにホール電圧は低磁場で非線形な形状をしている。これは(Sn,Mn)Te が強磁性になったために現れた異常ホール成分であると考えられる。ホール係数の算出には、高磁場領域(5 ~ 8T)を線形フィットして得られた傾きを用いた。また、この直線を図 4.17(a)から差し引いた異常ホール成分の磁場依存性が図 4.17(b)である。異常ホール成分は比較的低い磁場で立ち上がる形状を示していることがわかる。

ホール係数およびホール密度の具体的な値は表 4.9 および表 4.10 に示してある。

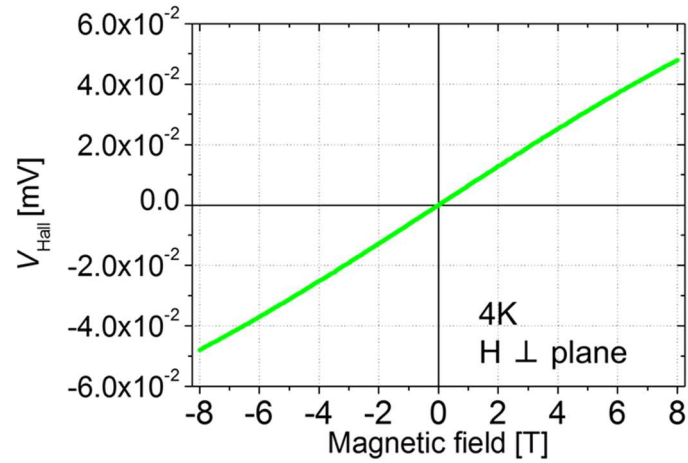


図 4.16 ストイキオメトリ条件で作製した(Sn,Mn)Te(試料 B3)のホール測定結果

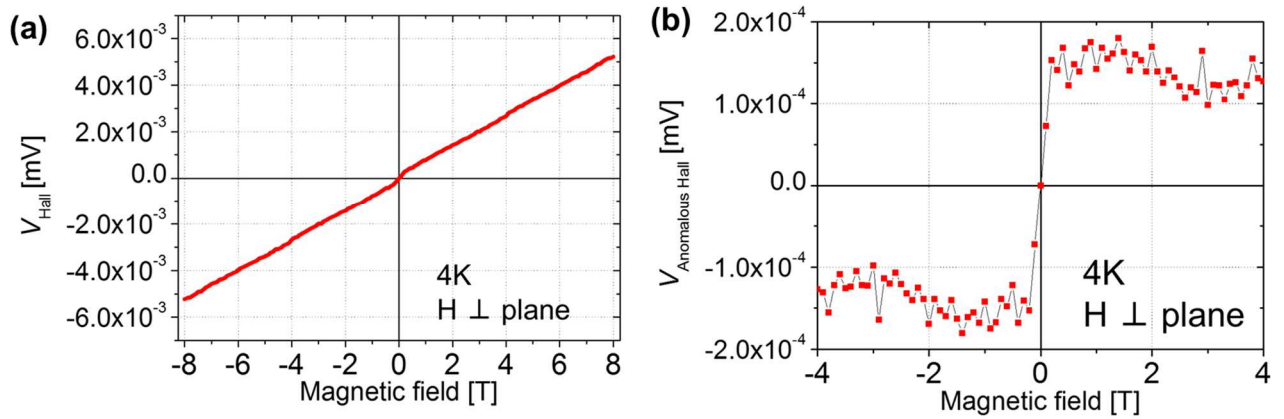


図 4.17 Te-rich 条件で作製した(Sn,Mn)Te(試料 B3b)のホール測定結果

### 4.2.3 X線回折測定

X線吸収微細構造測定を行う前に、異相を生じることなく(Sn,Mn)Teが成長するMn組成を調べるために、XRD測定を行った。表4.11にXRD測定に用いた試料を示す。XRD測定に用いた試料はGaAs(111)A上に成長した。

図4.17にMn組成を変化させた(Sn,Mn)TeのXRD測定の結果を示す。Mn組成が40.6%まではMnの異相析出物は見られなかった。最もMn組成が高いMn = 73.1%の試料ではSnTeの回折位置にピークはほぼ見られず、NiAs型やNaCl型のMnTeと一致するピークが見られた。

XRD測定の結果からはMn組成が40.6%以下であれば異相無く(Sn,Mn)Teの成長が可能であるといえる。しかし、実際にはXRDの分解能では検出できない程に微小な析出物が存在する可能性は否定できない。故にX線吸収微細構造測定や電子顕微鏡によるさらなる検証が必要である。

表 4.11 XRD 測定用試料

Sample No.	Orientation	SnTe BEP [Torr]	Mn composition [%]
C1	(111)	$1.0 \times 10^{-7}$	5.6
C2			28.2
C3			40.6
C4			73.1

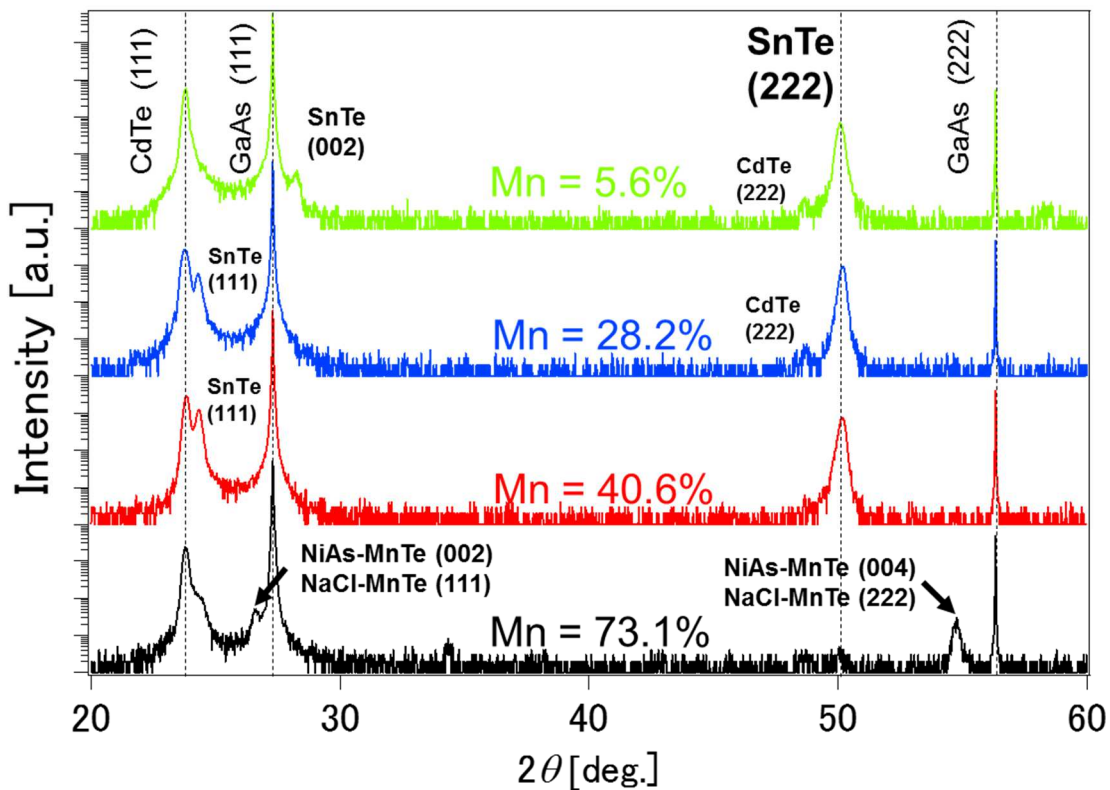


図 4.18 Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te の XRD 測定結果



#### 4.2.4 X線吸収微細構造測定

X線吸収微細構造(XAFS)測定は表 4.9 および 4.10 に示した Mn 組成を変化させた(001)面方位の(Sn,Mn)Te とホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te に対して行った。

はじめに、Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te の XAFS 測定について述べる。

図 4.18 に Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te の XANES 領域のスペクトルを示す。図 4.18 中に赤で示した Mn = 24.6%の(Sn,Mn)Te 以外のスペクトルはほぼ一致している。故に Mn = 1.4 ~ 18.1%の範囲では Mn の価数は同じであることが示唆される。Mn = 24.6%においては SnTe の Sn サイトを置換して 2 価の Mn になるのではなく、他の電子状態をもつ Mn が存在しているといえる。

図 4.19 は EXAFS 領域の振動成分から導出した Mn 原子近傍の動径分布関数である。図 4.19 には、希釈相の(Sn,Mn)Te、格子間に Mn が侵入した(Sn,Mn)Te および閃亜鉛鉱型構造の MnTe に対するシミュレーション結果も同時にプロットしてある。Mn 組成が 10.4%までは希釈相の(Sn,Mn)Te のシミュレーション結果と実験結果は一致している。しかし、Mn 組成 18.1%で短距離側にシフトし、Mn 組成 24.6%では格子間に Mn が存在する(Sn,Mn)Te や閃亜鉛鉱型構造の MnTe のシミュレーション結果と実験結果が一致しており、Mn 組成 18.1%以上の(Sn,Mn)Te には異なる構造の Mn が存在しているといえる。

XAFS 測定からは(Sn,Mn)Te において希釈相を形成する限界の Mn 組成はおおよそ 10%であると結論付けられる。

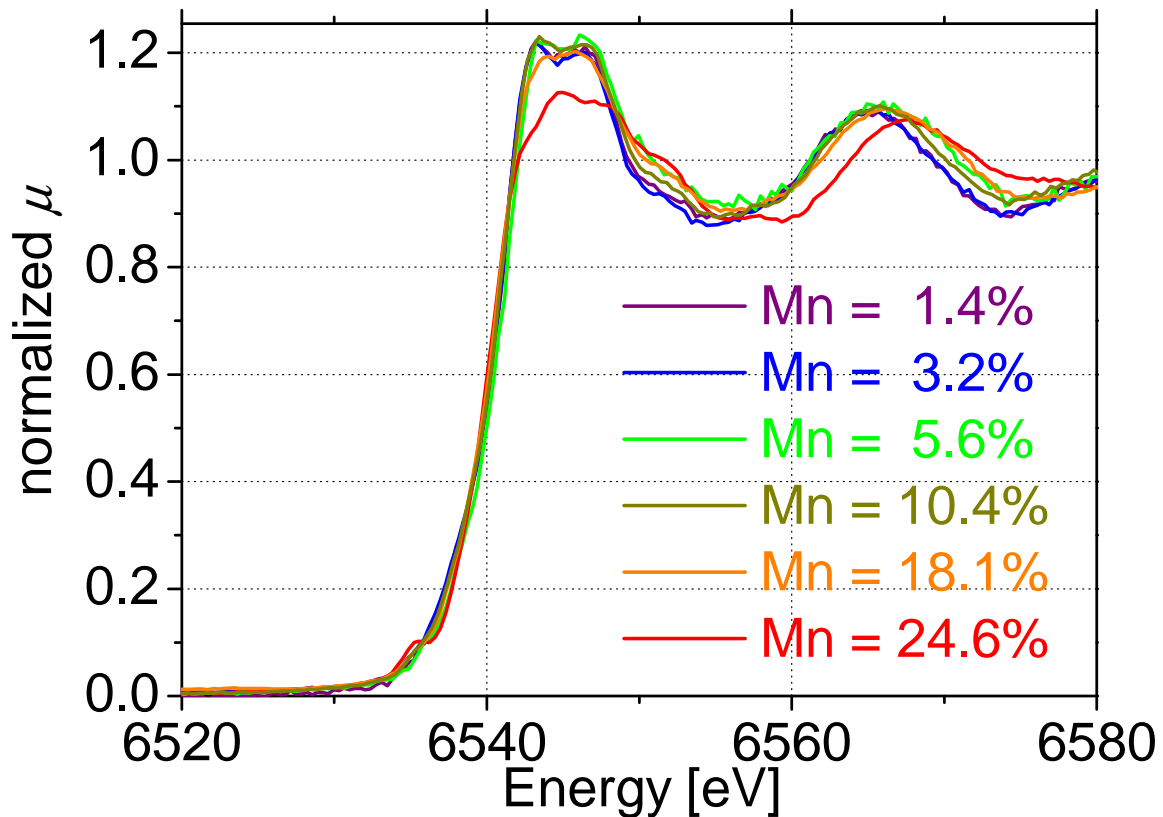


図 4.19 Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te の XANES スペクトル

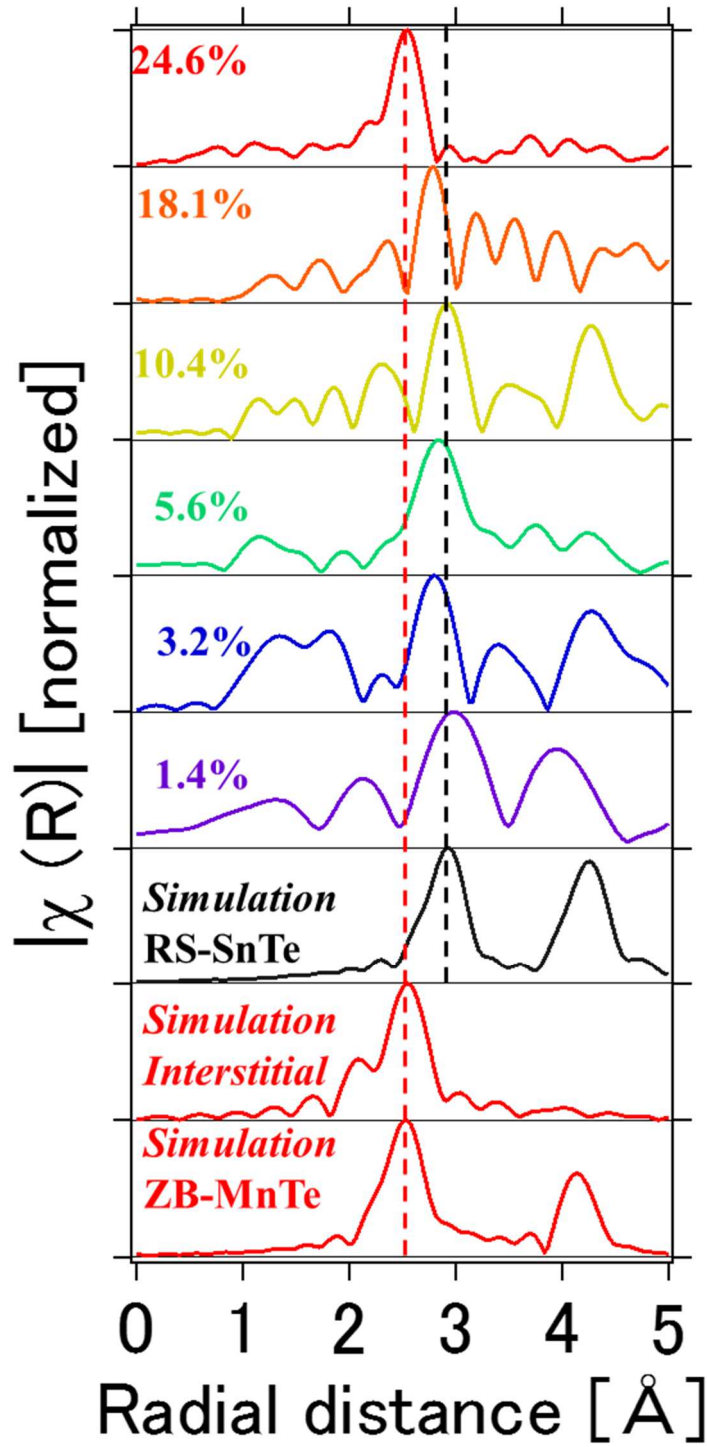


図 4.20 Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te の動径分布関数

次にホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te の XAFS 測定の結果について述べる。

図 4.20 にホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te の XANES スペクトルを示す。全てのスペクトルは一致しており、Te 過剰条件で成長することにより Mn の価数に変化が生じることは無いといえる。

図 4.21 はホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te の EXAFS 領域から求めた動径分布関数と希釈相の(Sn,Mn)Te のシミュレーション結果である。ホール密度を増加させていない  $p = 1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の(Sn,Mn)Te の動径分布関数は希釈相の(Sn,Mn)Te のシミュレーション結果とよく一致している。故にホール密度を増加させていない(Sn,Mn)Te 中の Mn は SnTe の Sn サイトを置換しているといえる。ホール密度を増加させた 2 つの(Sn,Mn)Te では、動径分布関数の短距離側に希釈相には存在しないピークが現れることがわかった。Te 過剰条件で成長することによりホール密度のみではなく、構造にも変化が生じているといえる。

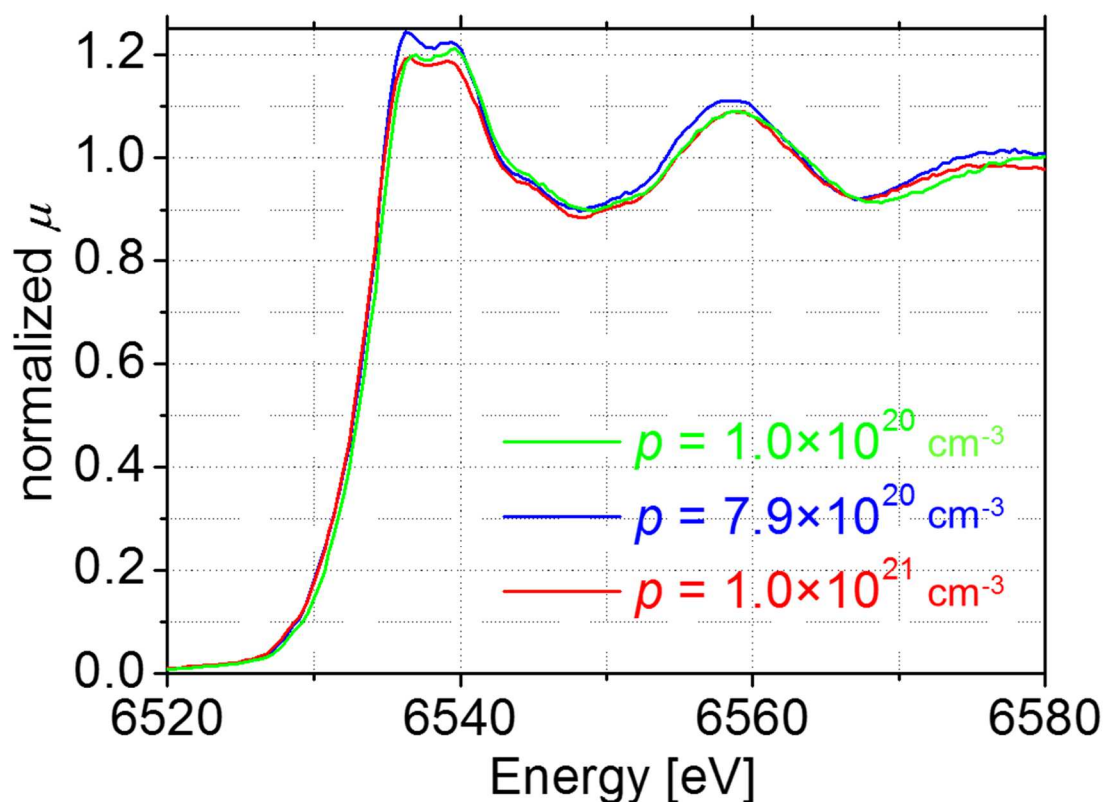


図 4.21 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te の XANES スペクトル

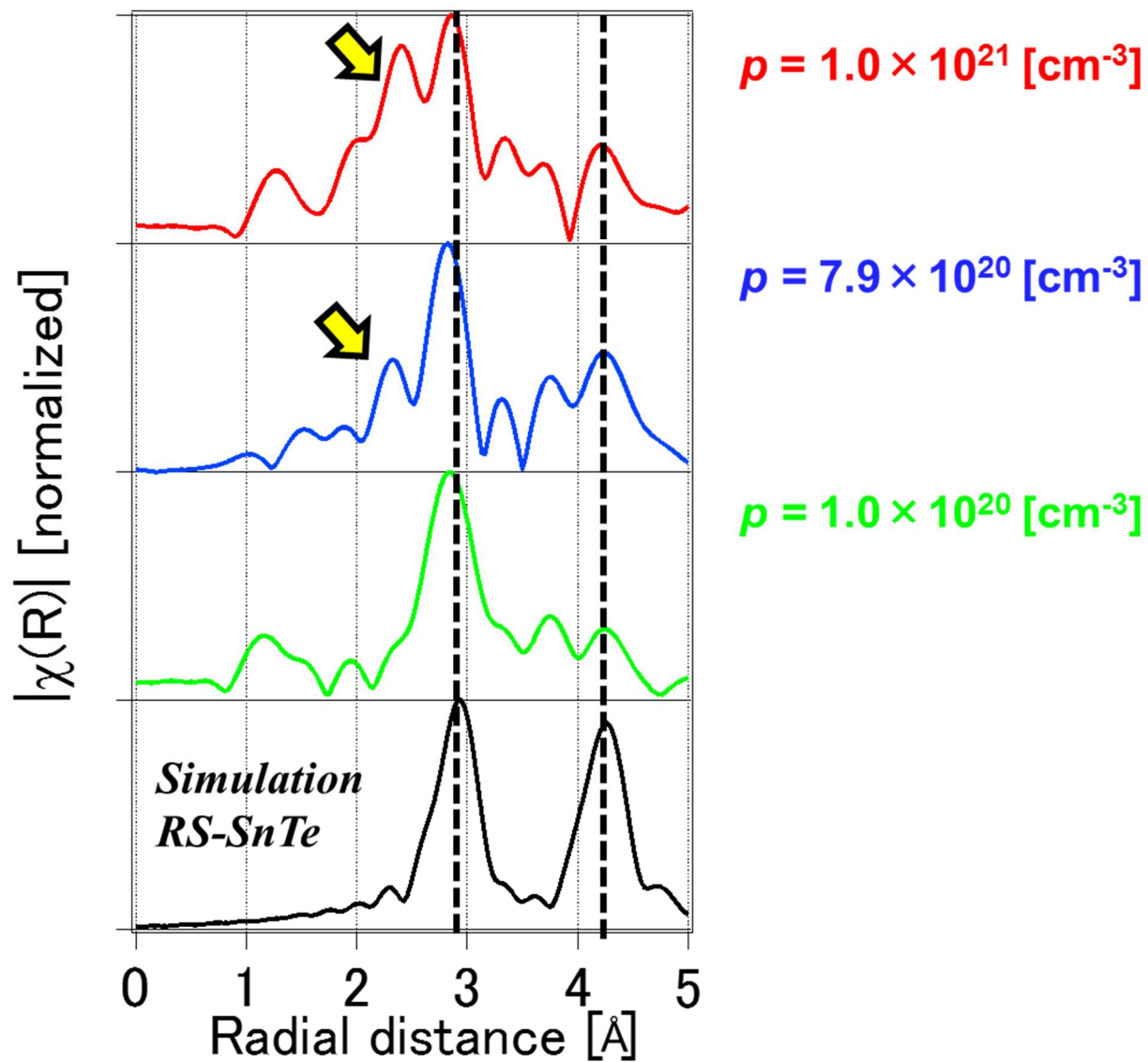


図 4.22 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te の動径分布関数

#### 4.2.5 SQUID による磁化測定

SQUID による磁化測定は表 4.9 および 4.10 に示した Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te とホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te に対して行った。

はじめに、Mn 組成を変化させたシリーズについて述べる。図 4.22 に外部磁場を面内にかけた 2K における磁化の磁場依存性( $M$ - $H$  曲線)を示す。全ての試料でヒステリシスは見られず、常磁性的な振舞いを示した。Mn 組成に対する飽和磁化(5T における磁化)をプロットしたものを図 4.23 に示す。Mn 組成を上げていくと、飽和磁化は Mn = 5.6% で最大となり、それ以上 Mn を増やすと減少している。Mn = 5.6% までの低い Mn 組成で(B1 ~ B3)は、Mn 原子 1 つあたりの磁化が  $Mn^{2+}$  の d 電子から生じる  $5\mu_B$  に近づいており、ほとんどの Mn が磁化に寄与していると考えられる。Mn = 10.6% 以上の高い Mn 組成(B4 ~ B6)では、Mn 間に働く反強磁性的な超交換相互作用や Mn が異なる構造をとることで磁化が減少した可能性が考えられる。

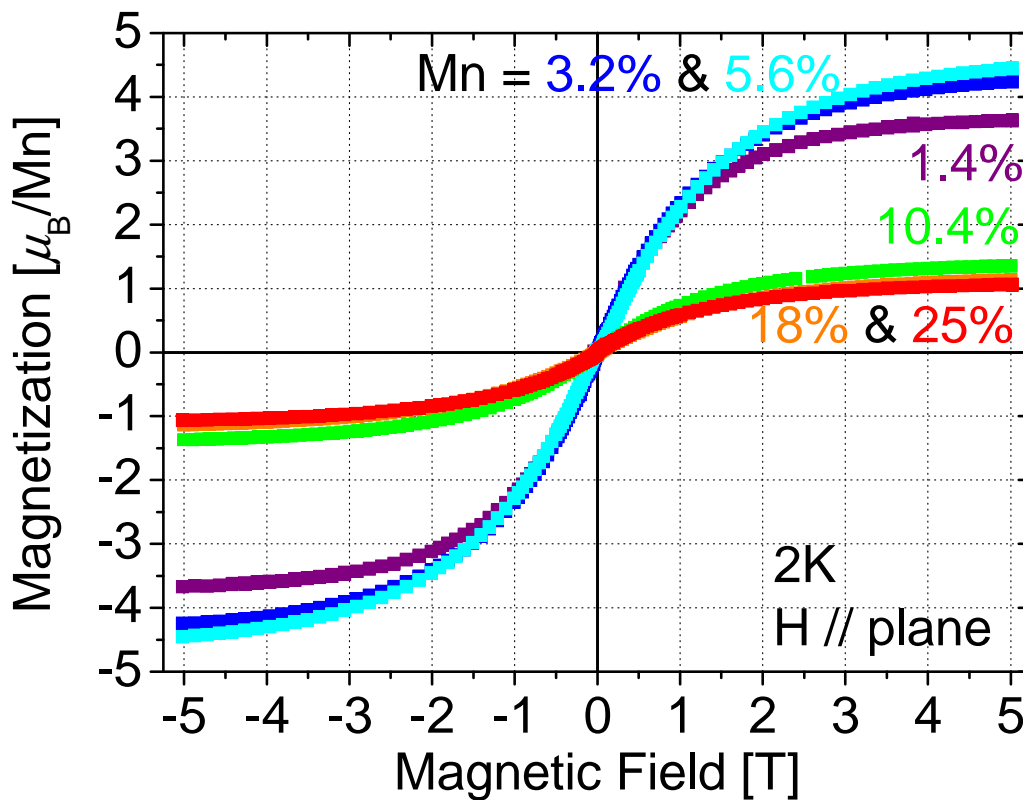


図 4.23 Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te の 2K における  $M$ - $H$  曲線

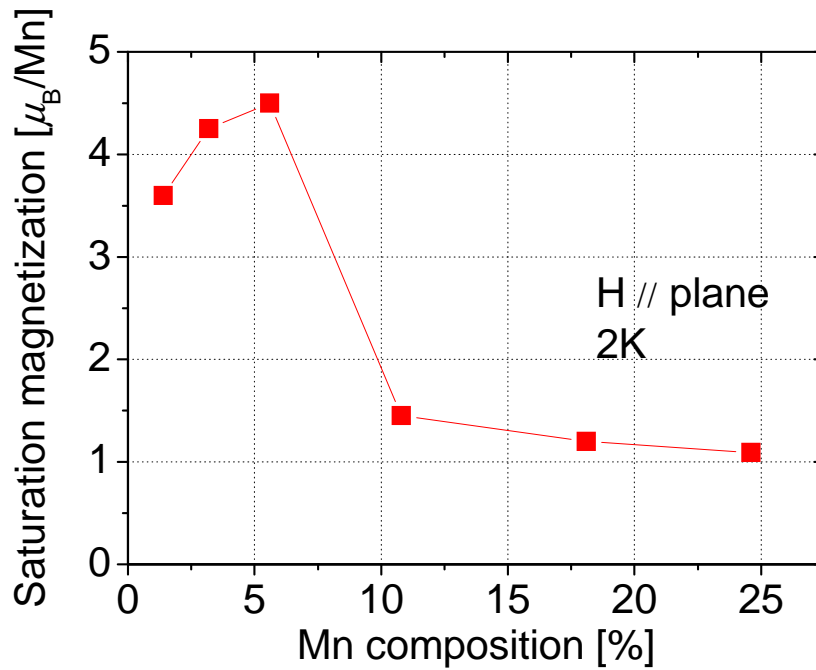


図 4.24 飽和磁化の Mn 組成依存性

次に、ホール密度を変化させたシリーズの磁化測定結果を述べる。

図 4.24 および図 4.25 はホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te に対して外部磁場を面直および面内にかけた 2K における磁化の磁場依存性( $M-H$  曲線)である。外部磁場の方向に関わらず、ホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te では低磁場で急激に立ち上がる強磁性的な振舞いが見られる。Te 過剰条件で成長することによりホール密度を増加させることで Mn 間に強磁性的な相互作用が生じたといえる。強磁性の(Sn,Mn)Te(B3a および B3b)における外部磁場の印加方向依存性については、面内に磁場をかけたときのほうがより急激に低磁場で磁化が立ち上がるのがわかった。

図 4.26 はホール密度を変化させたシリーズの試料に外部磁場 0.5T を面直にかけたときの磁化の温度依存性( $M-T$  曲線)を磁場中冷却(Field Cooled : FC)過程と ZFC(Zero-Field Cooled : ZFC)過程の 2 つのプロセスで測定した結果である。外部磁場 0.5T においては、全ての試料で FC 過程と ZFC 過程は一致している。また、強磁性の(Sn,Mn)Te(B3a,B3b)は低温における磁化が常磁性の(Sn,Mn)Te(B3)に比べて大きくなっていた。

図 4.27 は強磁性転移温度  $T_c$  を決定するために用いた Arrott プロットである。ホール密度を増加させていない(Sn,Mn)Te(B3)は 2K においても常磁性を示した。一方で、ホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te(B3a および B3b)は  $T_c$  がおよそ 5K の強磁性であることが確認できた。

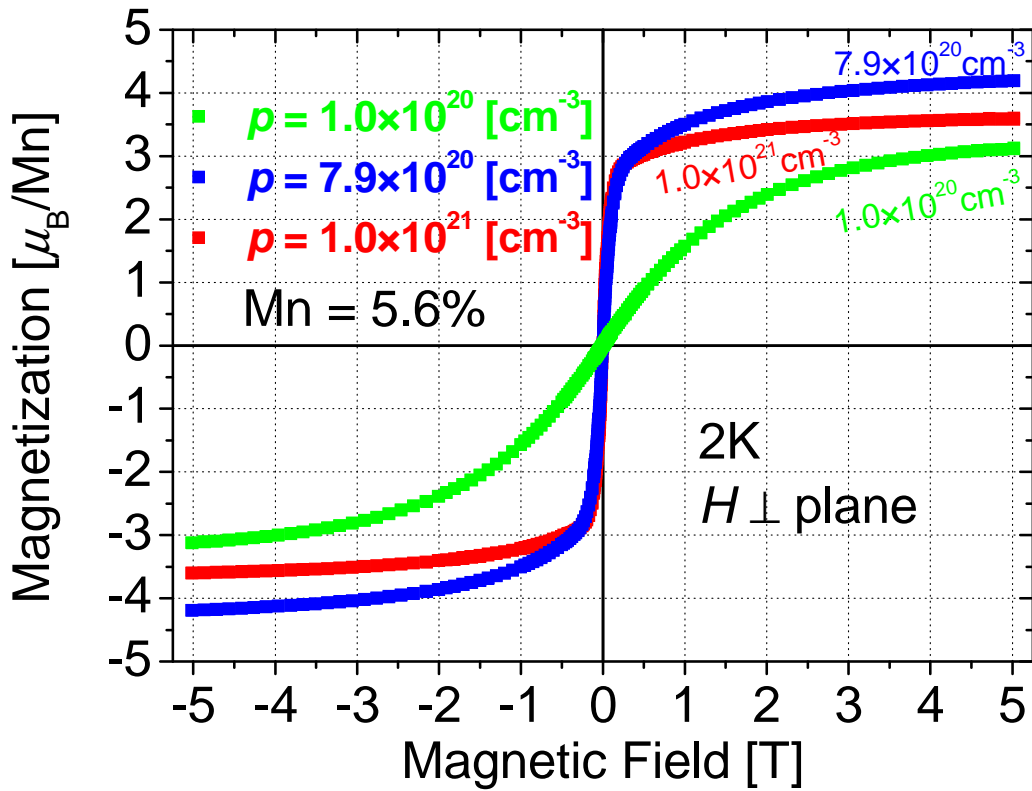


図 4.25 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te (B3,B3a,B3b) に対して外部磁場を面直にかけた 2K における  $M-H$  曲線

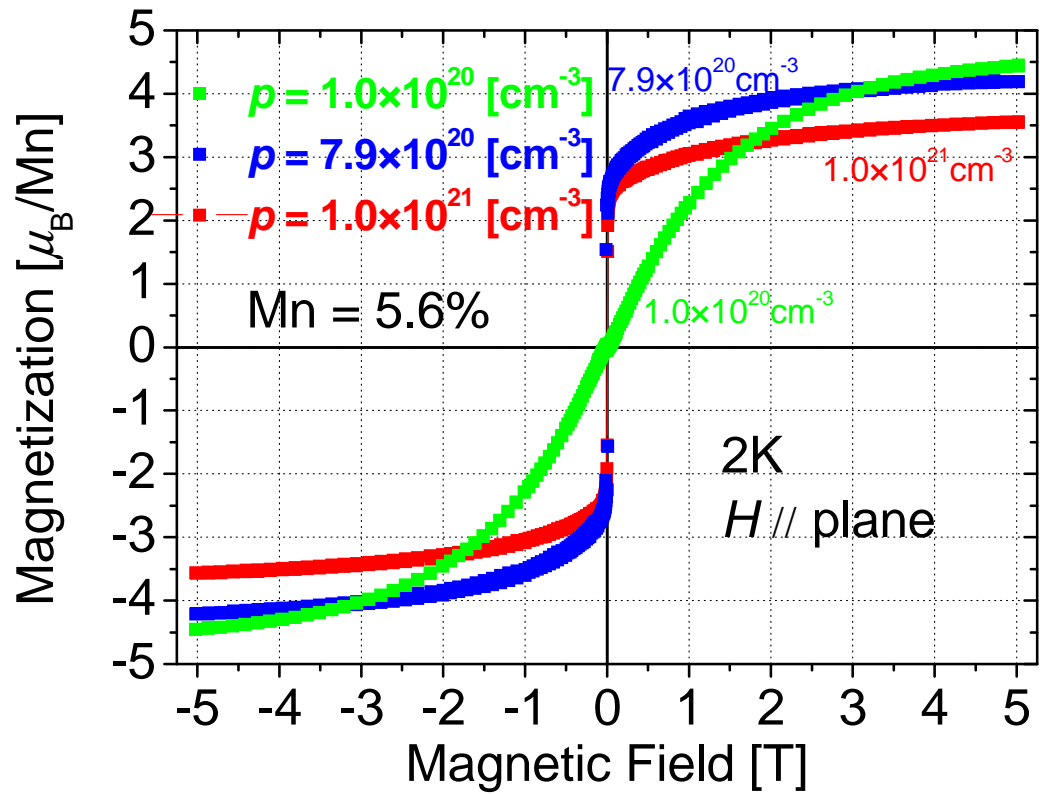


図 4.26 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te (B3,B3a,B3b)に対して外部磁場を面内にかけた 2K における  $M-H$  曲線

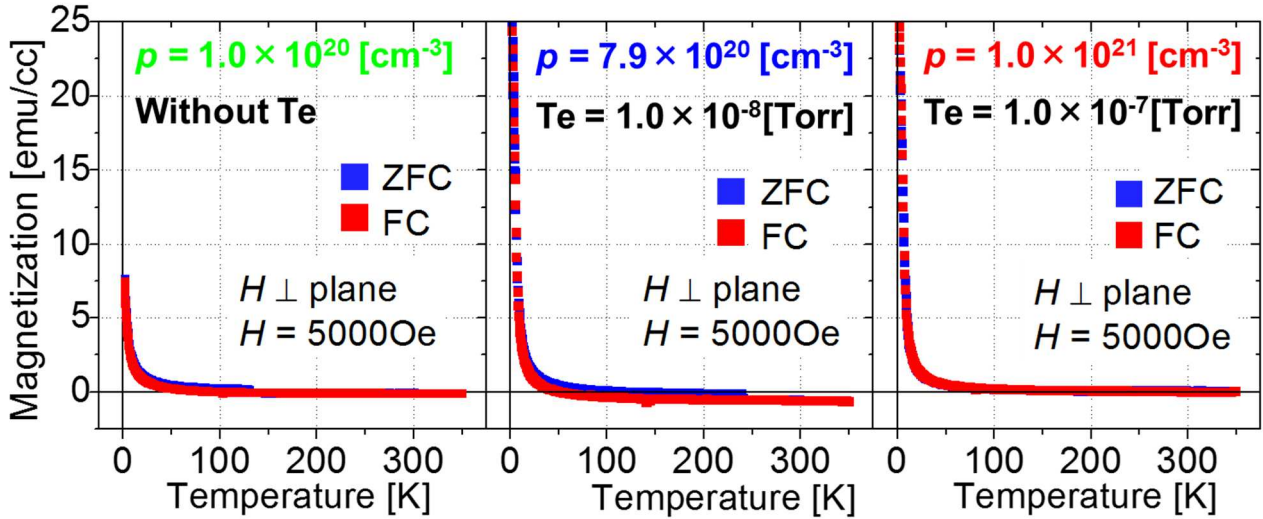


図 4.27 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te (B3,B3a,B3b)の  $M-T$  曲線

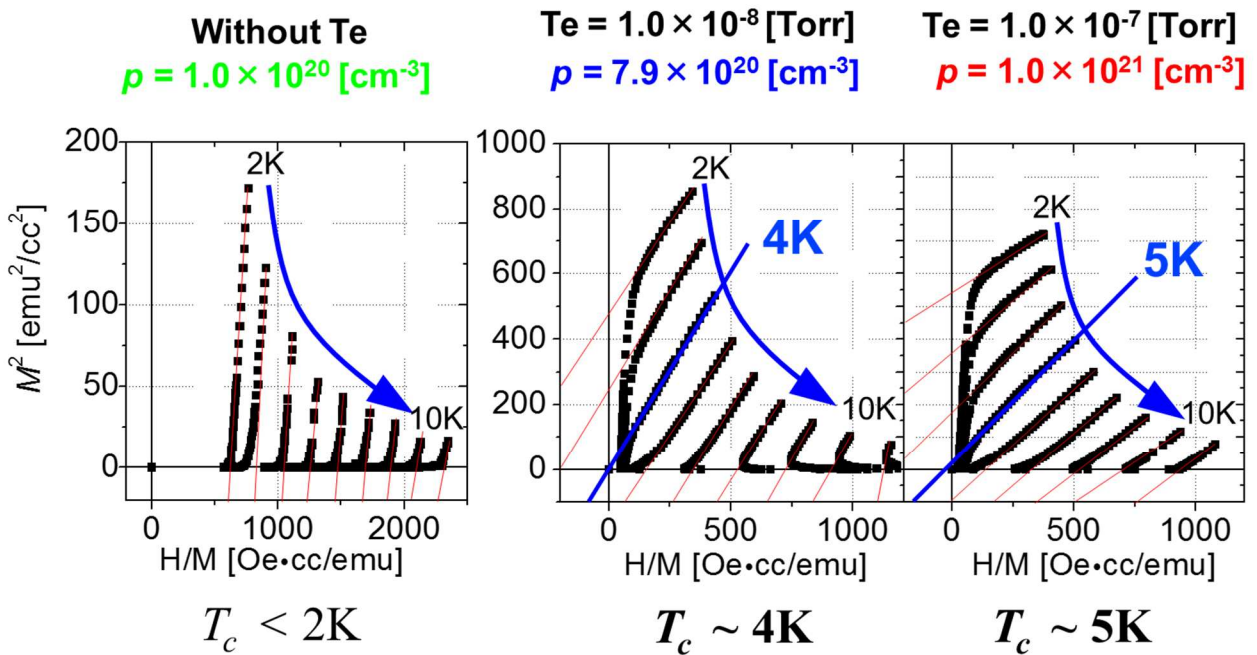


図 4.28 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te (B3,B3a,B3b)の Arrott plot



ホール密度を変化させたシリーズの強磁性について明らかにするために、より詳細な磁化測定を行った。

低磁場における軟磁性的なヒステリシスの形状と温度依存性を調べるために、外部磁場を 5 Oe ステップで変化させた試料 B3b の磁化曲線を図 4.28 に示す。図 4.28 の(a)は測定領域の全体であり、(b)は低磁場領域を拡大したものであり、外部磁場は面内方向に印加している。ヒステリシスは 6K まで観測され、7K で消失した。

また、この試料では特徴的な磁化過程が見られた。図 4.28(b)中に黒い矢印で示したように外部磁場を正から 0 へ下げていくと、正の外部磁場で磁化 0 を横切り、外部磁場を負から 0 へ上げていくと負の外部磁場で磁化 0 を横切ることがわかった。この磁化過程は通常の強磁性体の場合と比べて反転している。このような磁化過程は単一の磁性相を有する強磁性体では観測されないもので、本研究で作製した(Sn,Mn)Te の強磁性は単純な一つの磁性相を起源とするものではないことが示唆される。

さらに、図 4.29 に示した保磁力と残留磁化の温度依存性から、保磁力は温度の上昇に伴い増加し、残留磁化は減少していった。一般的な強磁性体では温度が高いほど保磁力は小さくなるため、このことから本研究で作製した強磁性の(Sn,Mn)Te が通常の強磁性体とは異なるといえる。

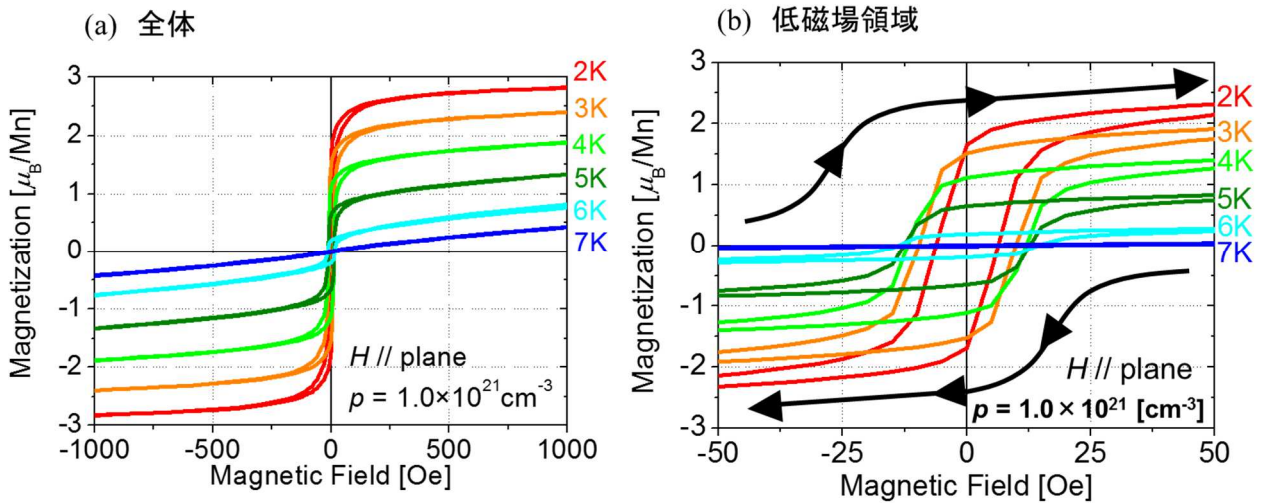


図 4.29 ホール密度  $1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  の(Sn,Mn)Te(試料 B3b)の  $M-H$  曲線

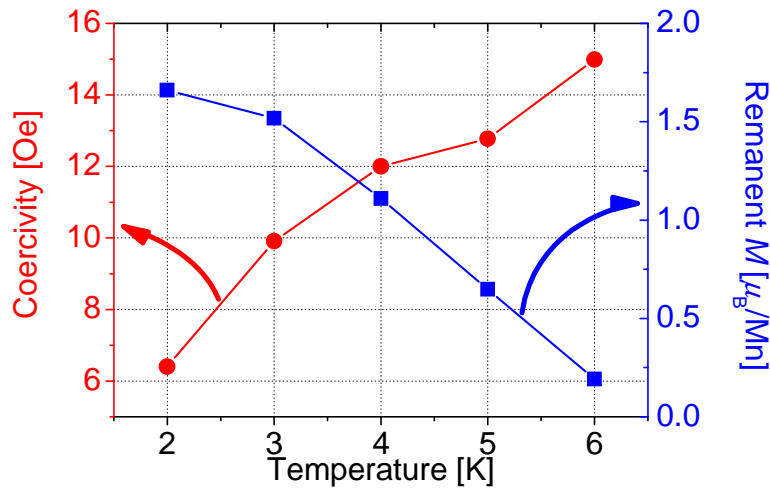


図 4.30 試料 B3b の保磁力と残留磁化の温度依存性

さらに詳しく磁化特性を調べるために、磁化の ZFC 過程における温度依存性を外部磁場を変えて測定した。上述した  $M-T$  測定は外部磁場を 0.5T としており、ZFC 過程と FC 過程により測定された磁化の食い違いや ZFC 過程において最低温度ではない温度でピークをもつブロッキング現象は見られていない。

図 4.30 にホール密度を変化させたシリーズの外部磁場 ( $H_M$ ) を変えて測定した ZFC 過程における  $M-T$  曲線を示す。比較のため、測定された磁化の値を測定温度範囲内で最も大きい磁化で割り、規格化した。図 4.30(a) は常磁性の (Sn,Mn)Te (試料 B3) の結果であり、全ての外部磁場でキュリー則に従う常磁性的な振舞いを示した。図 4.30(b) は  $p = 7.9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の (Sn,Mn)Te (試料 B3a) の結果である。外部磁場を小さくしていくと、5K あたりにくびれが生じ、より小さい外部磁場ではっきりとくびれを確認できる。ブロッキング現象は見られず、最低温度の 2K で最大の磁化を持つがなんらかの不可逆性が生じていることを示唆している。(c) は  $p = 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  の (Sn,Mn)Te (試料 B3b) の結果である。外部磁場を下げていくと、 $H_M = 0.05\text{T}$  までは試料 B3a と同様のくびれが見られた。 $H_M = 0.01\text{T}$  および  $0.005\text{T}$  ではそれぞれ 3K および 5K あたりにピークを持つブロッキング現象が確認された。ブロッキング現象は磁気クラスターが存在する系において低温でクラスター間の磁気秩序が存在せず、クラスターの磁気異方性のために低温で磁化が凍結するために生じ、温度を上げると熱によるエネルギーが異方性エネルギーより大きくなるためにクラスター間のスピンの揃い磁化の極大が観測される現象である。故に、試料 B3b 中には磁気クラスターが存在している可能性があるといえる。

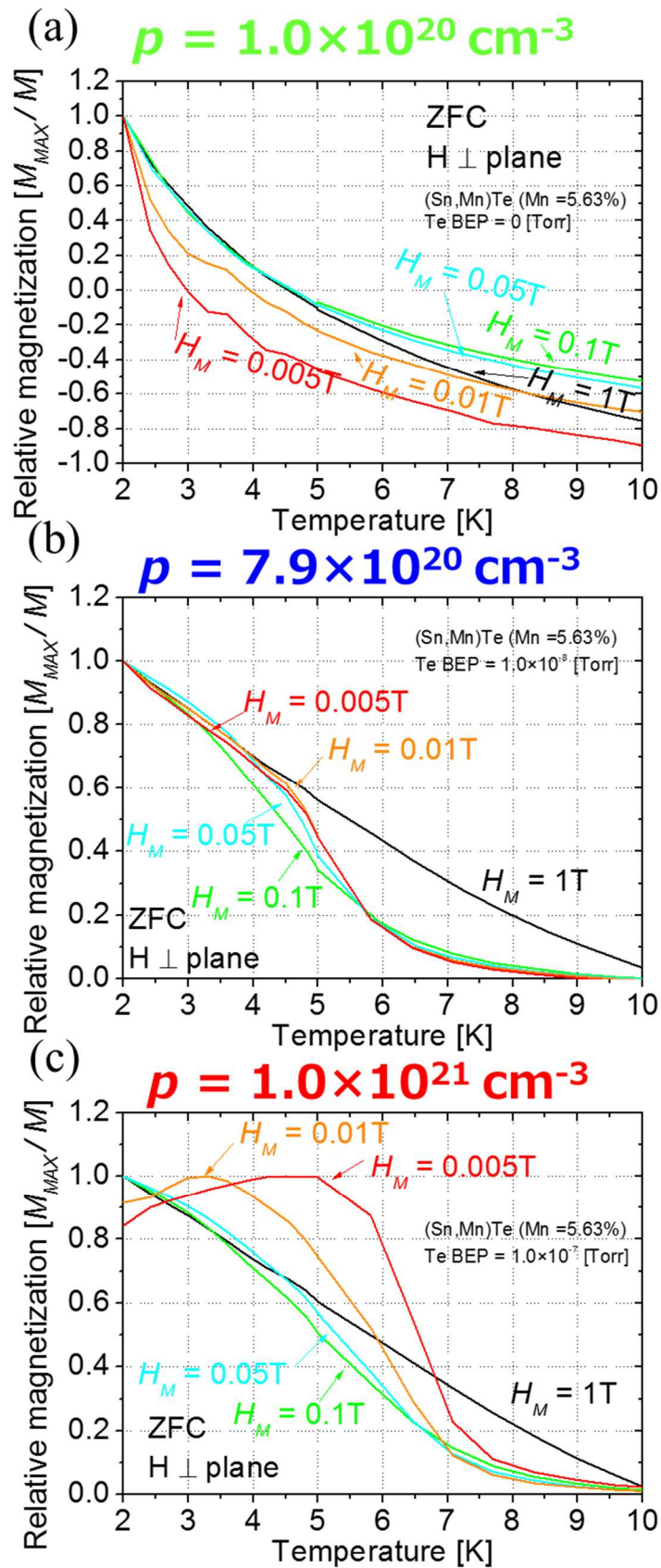


図 4.31 外部磁場を変えて測定した ZFC 過程における  $M$ - $T$  曲線

磁化の温度依存性をより詳しく調べるために、図 4.31 に示したように FC 過程で測定した磁化と残留磁化の温度依存性を ZFC 測定の温度依存性と比較した。

図 4.32 にホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te に対する 3 種類の  $M-T$  測定の結果を示す。外部磁場は面直に印加している。図 4.32(a)は常磁性の(Sn,Mn)Te(試料 B3)のものであり、磁化は非常に小さいが、ZFC 過程と FC 過程が一致している。図 4.32(b)および(c)はホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te(試料 B3a および b)の結果である。FC 過程と ZFC 過程で測定された磁化は一致していない。これは、磁気クラスターが存在することにより生じる不可逆性を表していると考えられる。残留磁化については、どちらの試料でも一度減少してから増加する振舞いが見られた。

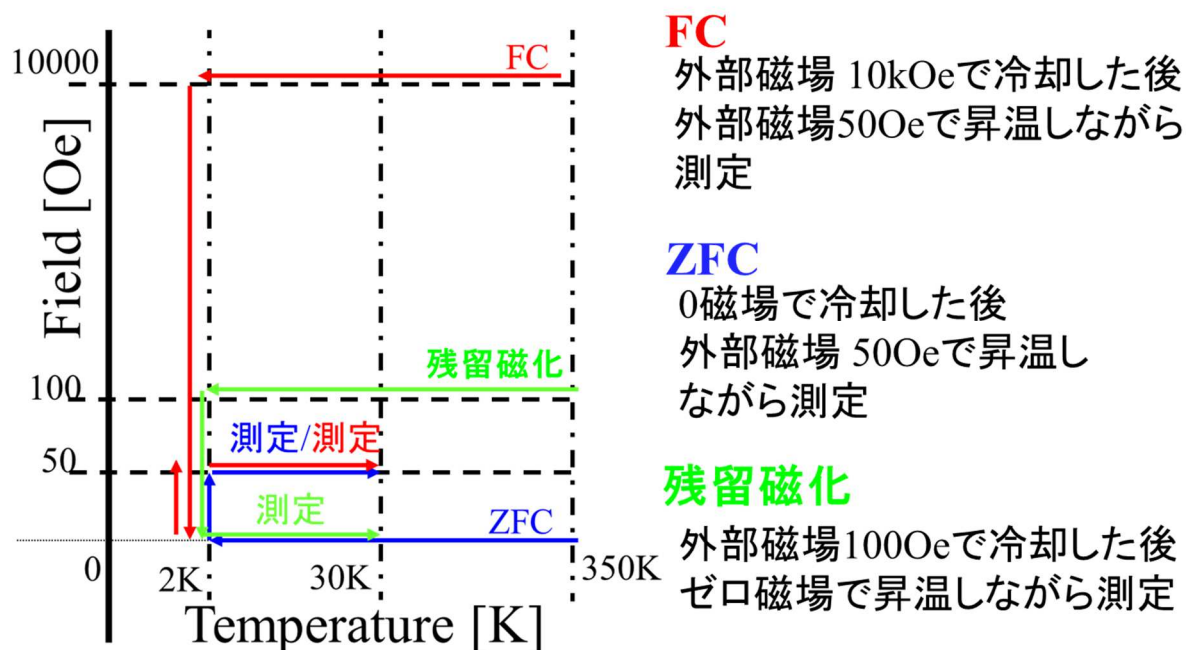


図 4.32 磁化の温度依存性測定のシーケンス

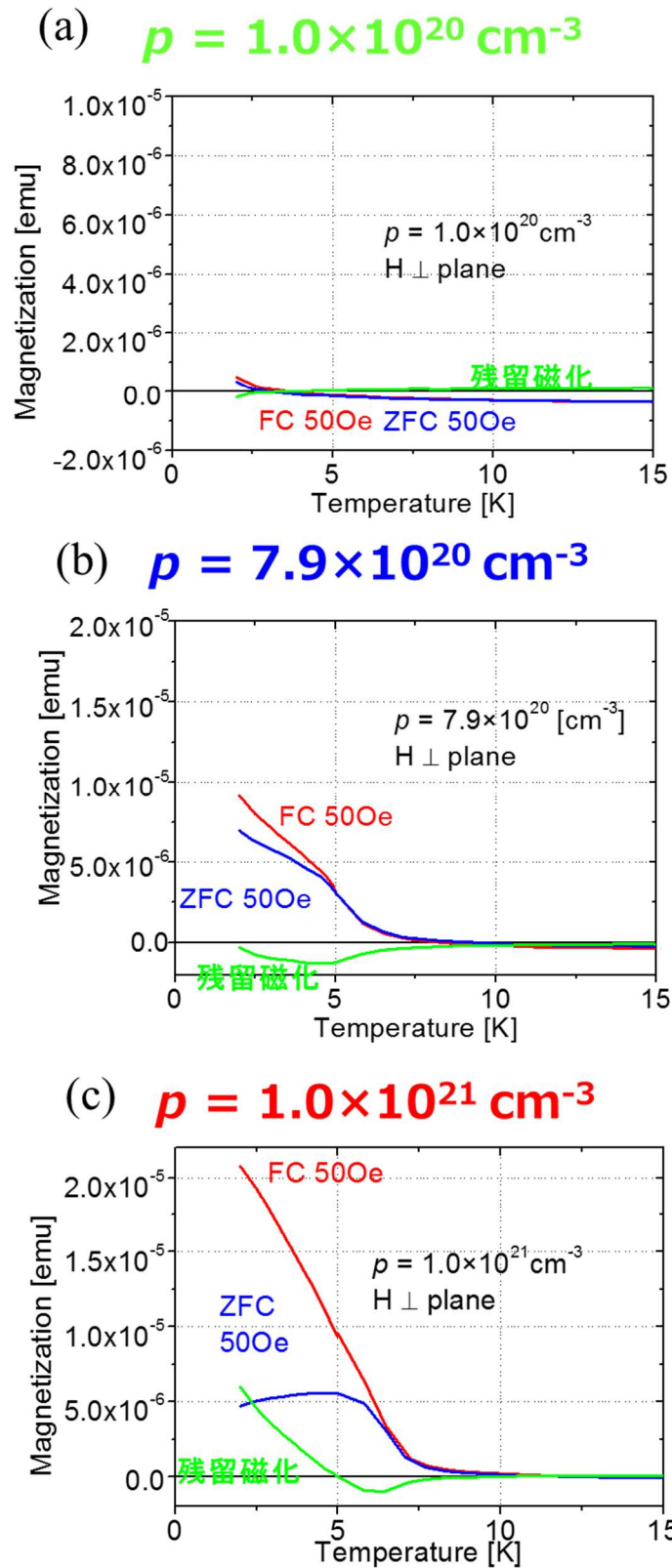


図 4.33 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te に対する 3 種類の  $M-T$  測定結果

ホール密度の最も高い強磁性(Sn,Mn)Te(試料 B3b)については、磁気異方性を調べるために同様の測定を面内に外部磁場をかけた場合についても測定した。図 4.33 に試料 B3b の 3 種類の方法で測定した  $M-T$  曲線を示す。面直磁場下では FC 過程と ZFC 過程で測定した磁化は食い違っていたが、面内磁場下では一致し、ブロッキング現象は見られなかった。残留磁化については、面直磁場では温度を上げていくと正の値から負に転じ、最終的には 0 となったが、面内磁場では最低温度の 2K から負の値を示し、7K 程度で 0 となった。以上の結果から強磁性の(Sn,Mn)Te(試料 B3b)には異方性をもつ磁気クラスターが存在する可能性が高いといえる。

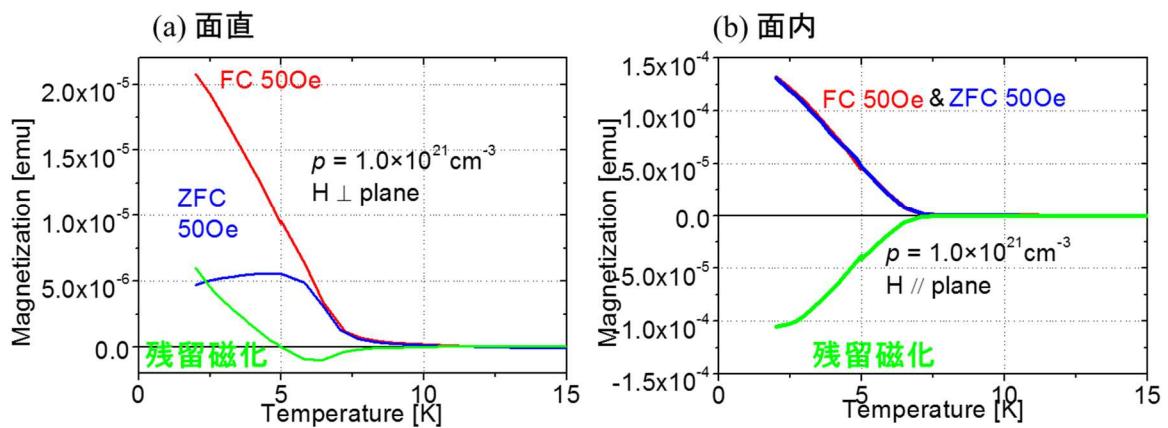


図 4.34 外部磁場を面直(a)および面内(b)に印加した試料 B3b の  $M-T$  曲線

#### 4.2.6 XMCD による磁化測定

ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te で観測された強磁性の起源を明らかにするために、XMCD 測定を行った。XMCD 測定を用いることで特定の電子状態にある Mn に起源を持つ磁化の測定が可能である。故に、異なる電子状態を持つ Mn の示す磁性や基板由来の反磁性などを含まない磁化特性を評価できる。

はじめに、XMCD 測定に用いた試料の作製について述べる。図 4.34 に試料の積層構造を示す。これまでの試料と異なる点は *p* 型にドーピングされた(001)面のハイブリッド基板を用いた点と表面に Al を堆積している点である。XMCD 法は全電子収量法により測定を行うため、放射光を照射して生じた試料電流を検証するために、電気伝導性を確保する必要があるためである。常磁性と強磁性の(Sn,Mn)Te で比較を行うために、Mn を 5.6%で固定した(Sn,Mn)Te のホール密度が低いもの( $1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  試料 B3')とホール密度が高いもの( $1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ : 試料 B3b')をそれぞれ作製した。表 4.12 に XMCD 測定で用いた試料を示す。

XMCD 測定は SPring-8 の BL23SU にて行った。測定温度は 5.5K で、外部磁場は最大で  $\pm 8\text{T}$  を印加した。Mn の  $L_{2,3}$  端近傍である 630 ~ 680eV の範囲の円偏光した X 線に対する吸収スペクトルを測定し、右回り円偏光と左回り円偏光の吸収率の差から XMCD を算出した。Mn- $L_3$  端においては外部磁場を変化させ XMCD 信号強度の磁場依存性を測定した。XAS と XMCD のスペクトルから磁気光学総和則により磁気モーメントの定量評価を行い、SQUID による  $M-H$  測定の結果と比較した。

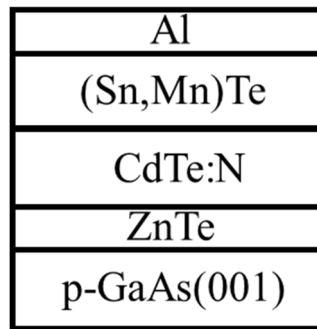


図 4.35 XMCD 測定に用いた試料の積層構造

表 4.12 XMCD 測定用試料

Sample No.	BEP		Mn composition [%]	Carrier concentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]
	SnTe [Torr]	Te [Torr]		
B3'	$1.0 \times 10^{-7}$	0	5.6	$1.0 \times 10^{20}$
B3b'		$1.0 \times 10^{-7}$		$1.0 \times 10^{21}$

図 4.35 および図 4.36 にホール密度が低い(Sn,Mn)Te(試料 B3')およびホール密度が高い(Sn,Mn)Te(試料 B3b')の XAS と XMCD スペクトルを示す。図 4.35 と図 4.36 を比べるとホール密度の変化によるスペクトルの変化は無いといえる。これと同じ形状は Mn をドープした GeTe においても報告がある[72]。SnTe と GeTe は同じ NaCl 型構造を示すが、XMCD スペクトルの形状は Mn の価数にのみ依存するため、必ずしも希釈相の Mn をプローブしているとはいえない。

磁気光学総和則により磁気モーメントを定量評価するために、式(3.34)～式(3.36)に対応する積分を行った結果を図 4.37 および図 4.38 に示す。式(3.37)および式(3.38)において $n_{3d} = 5$ としたときの磁気光学総和則による磁化の計算結果を表 4.13 に示す。

表 4.13 に示した磁気光学総和則により計算した 8T における磁気モーメントの大きさにより 640eV における XMCD の外部磁場依存性を規格化した結果と SQUID 測定の結果を共にプロットしたのが図 4.39(a)および図 4.40(a)である。ホール密度の違いに関わらず、SQUID により測定した磁化の方が大きな値を示している。また、SQUID と XMCD の結果を比較するためにそれぞれの飽和磁化で規格化したものが図 4.39(b)および図 4.40(b)である。規格化をしても SQUID 測定と XMCD 測定の結果は一致していないことがわかる。

XMCD 測定で 2 価の Mn をプローブし、得られた磁化曲線は SQUID 測定とは一致しなかった。この違いは、SQUID が試料全体の磁化を検出する手法であるのに対して、XMCD が試料表面の磁化のみを検出する手法であることに起因していると考えられる。

また、本研究で XMCD 用に作製したホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te(試料 B3b')は測定温度 5.5K で SQUID の測定では強磁性を示さなかった。同じ分子線供給量で作製した試料(B3b)は 4.2.4 の SQUID 測定では 6K でもヒステリシスを有していたため、強磁性試料であると考えたが、XMCD 用試料(B3b')では異なる基板に成長することにより磁性が変化した可能性がある。

表 4.13 磁気光学総和則により求めた  $T = 5.5\text{K}$   $H = 8\text{T}$  における磁気モーメントの大きさ

Sample	$m_{\text{spin}} (\mu \text{ B/Mn})$	$m_{\text{orb}} (\mu \text{ B/Mn})$	$m_{\text{total}} (\mu \text{ B/Mn})$	$m_{\text{spin}} / m_{\text{orb}}$
B3' $p = 1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$	1.05	0.12	1.17	0.12
B3b' $p = 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$	1.37	0.09	1.45	0.07



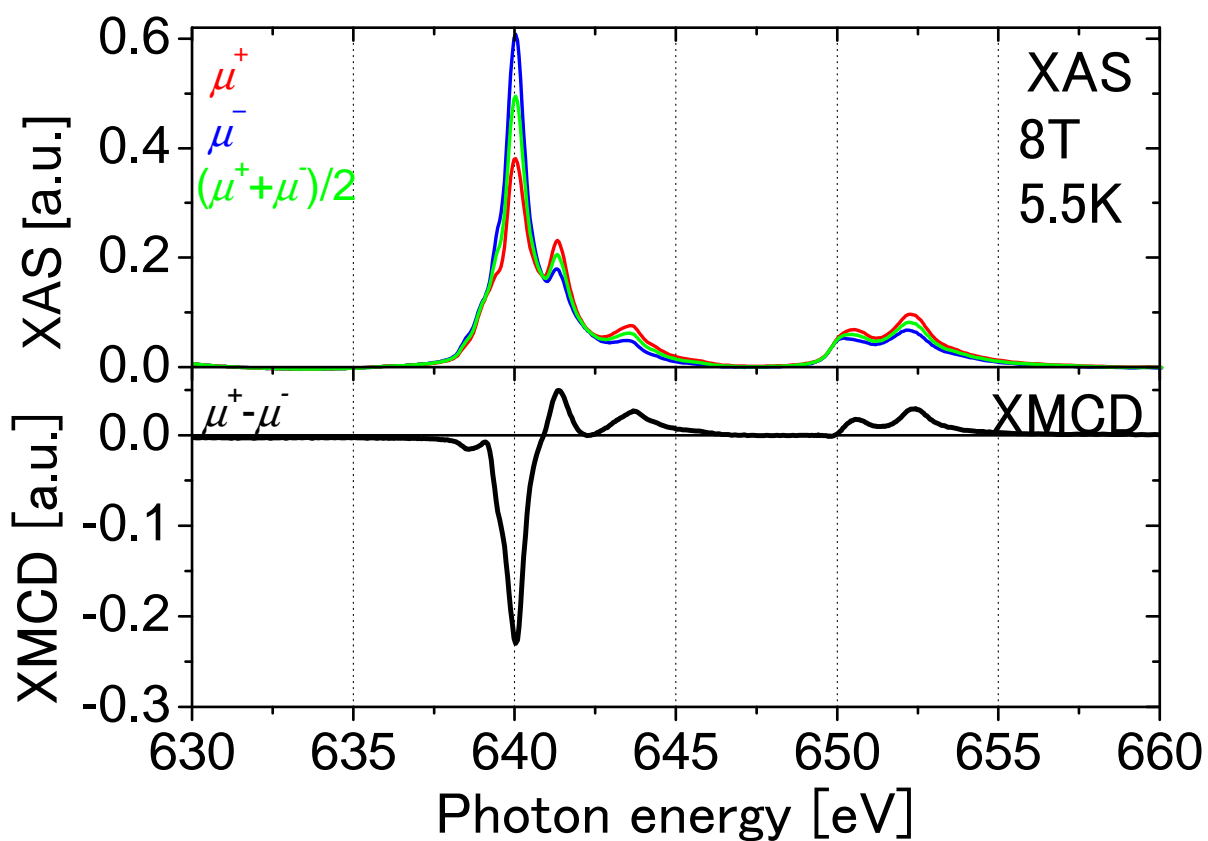


図 4.36 ホール密度を増加させていない(Sn,Mn)Te(試料 B3')の XAS と XMCD スペクトル

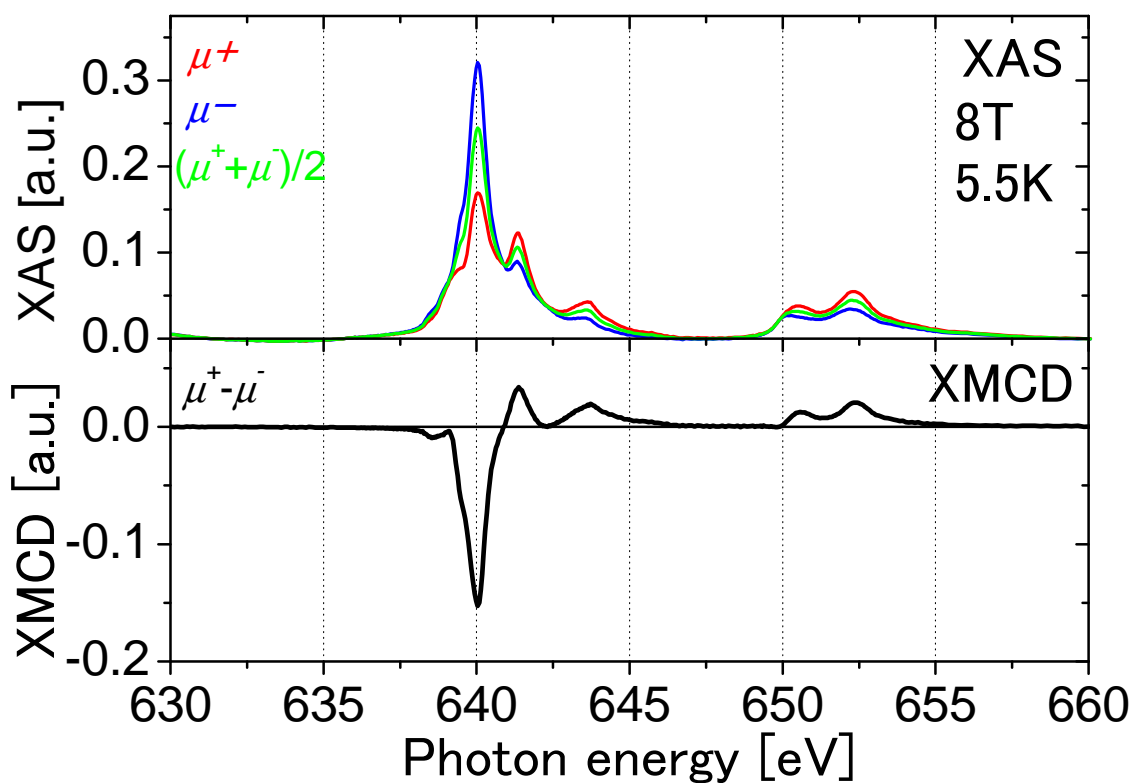


図 4.37 ホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te(試料 B3b')の XAS と XMCD スペクトル

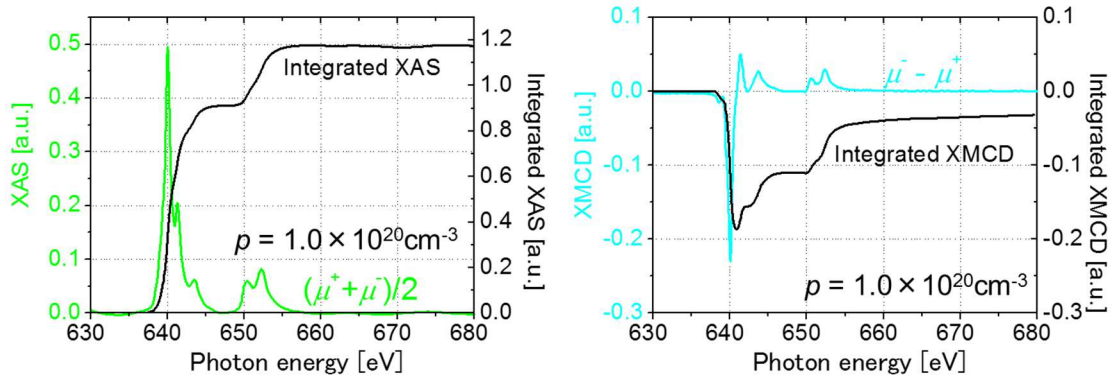


図 4.38 ホール密度を増加させていない(Sn,Mn)Te(試料 B3')の XAS および XMCD スペクトルの積分

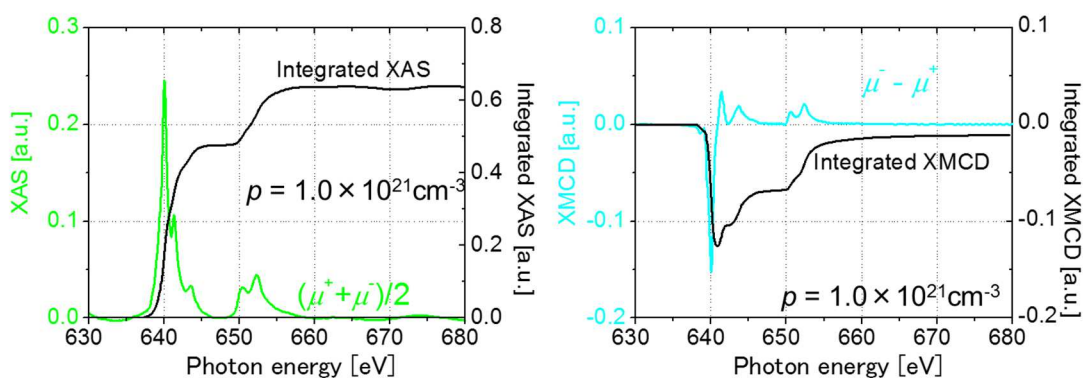


図 4.39 ホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te(試料 B3b')の XAS および XMCD スペクトルの積分

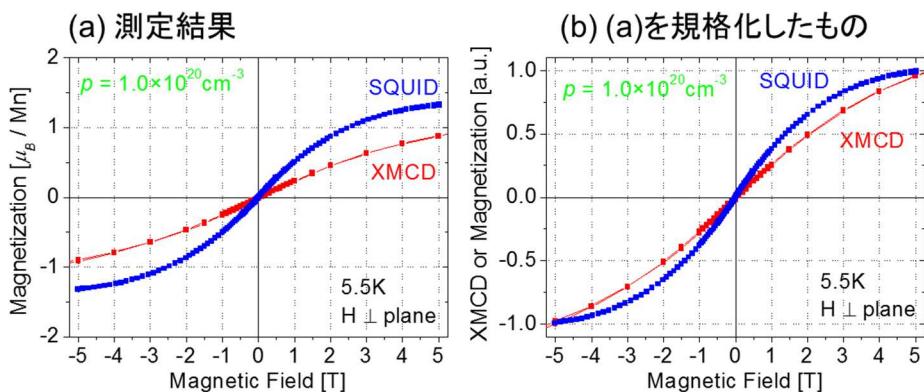


図 4.40 試料 B3'の SQUID 測定と XMCD 測定結果の比較

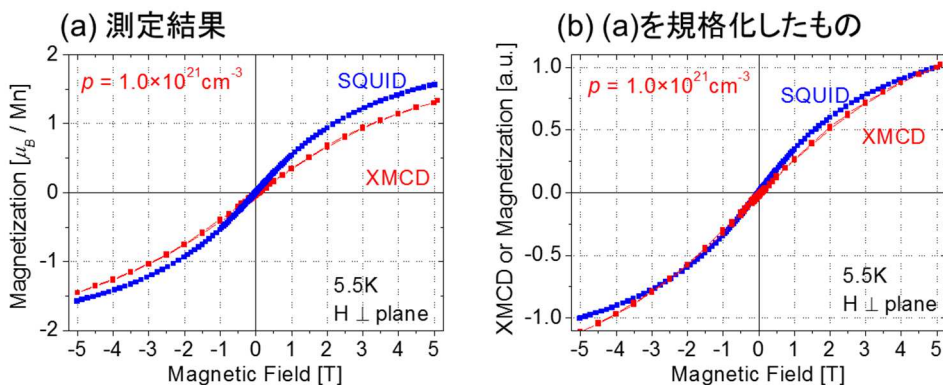


図 4.41 試料 B3b'の SQUID 測定と XMCD 測定結果の比較

### 4.3 強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合による磁化の導入

2.4.4 で述べたように、強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合はトポロジカル結晶絶縁体 SnTe に磁性元素をドーピングする方法とは異なるトポロジカル結晶絶縁体への磁化の導入方法として近年注目されている方法である[53]。本研究では強磁性体である Fe をハイブリッド基板(001)上に成長した SnTe に堆積することで接合構造を作製した。X 線反射率により構造を評価し、偏極中性子反射率測定により磁化の分布を評価した。

#### 4.3.1 試料作製

Fe/SnTe 接合試料はハイブリッド基板(001)面上に SnTe を 410nm 成長した後に、基板温度を 5°C まで下げてから Fe を 15nm になるように堆積した。試料構造を図 4.41 に示す。Fe の SnTe への拡散を防ぐことを狙い、低い基板温度で Fe の堆積を行っている。作製後の試料を大気に曝すとおよそ 2nm 程度の酸化鉄層ができる。以下の実験結果は全て同一の試料において測定されたものである(便宜上試料 D とする)。

試料作製時の RHEED パターンを図 4.42 に示す。SnTe 成長後はストリークが見られ、平坦性のよい SnTe が作製できている。Fe 堆積後にはスポットパターンが見られ、堆積した Fe は結晶化していると考えられる。

FeOx
Fe
SnTe
CdTe
ZnTe
GaAs(001)

図 4.42 Fe/SnTe 接合試料構造

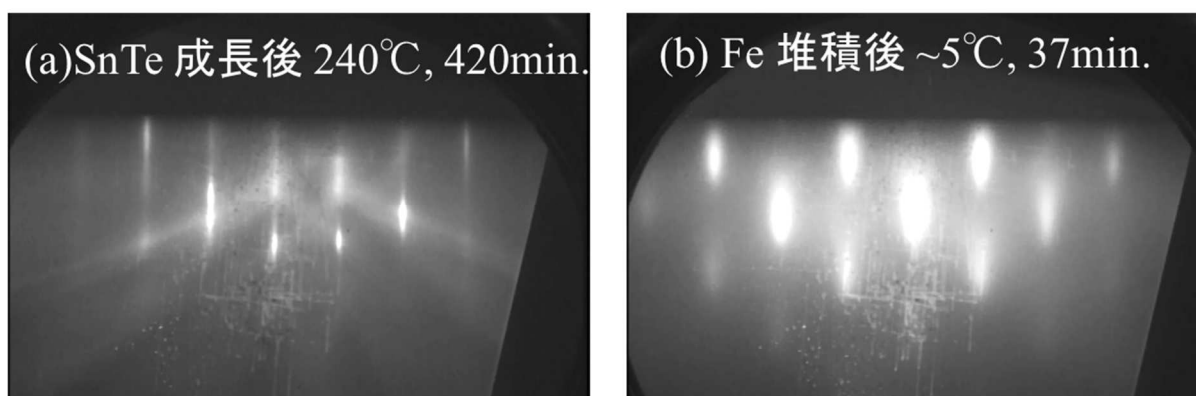


図 4.43 (a)SnTe 成長後および(b)Fe 堆積後の RHEED パターン

図 4.43 に示した Fe/SnTe 接合の XRD 測定結果から異相や別配向は確認されなかった。

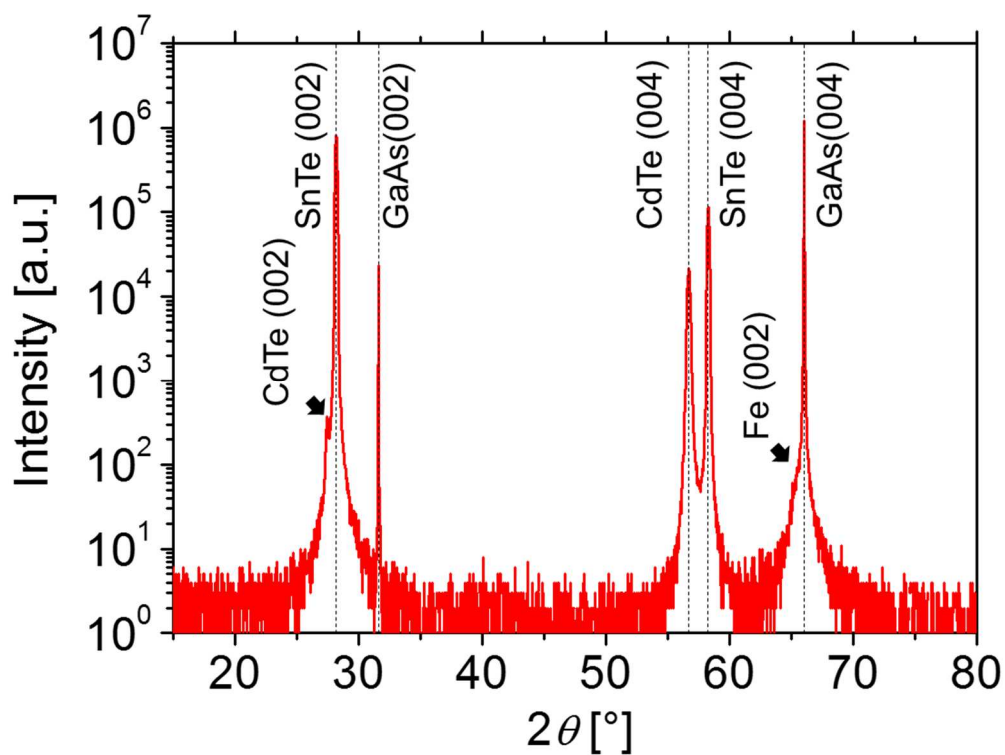


図 4.44 Fe/SnTe 接合構造の XRD 測定結果

### 4.3.2 SQUID による磁化測定

Fe/SnTe の磁化特性を確認するために、 $M$ - $T$  測定と  $M$ - $H$  測定を SQUID により行った。

図 4.44 と図 4.45 に  $M$ - $T$  測定と  $M$ - $H$  測定の結果をそれぞれ示す。試料は強磁性となっており、極低温と室温でわずかに磁化の大きさが異なることが確認された。

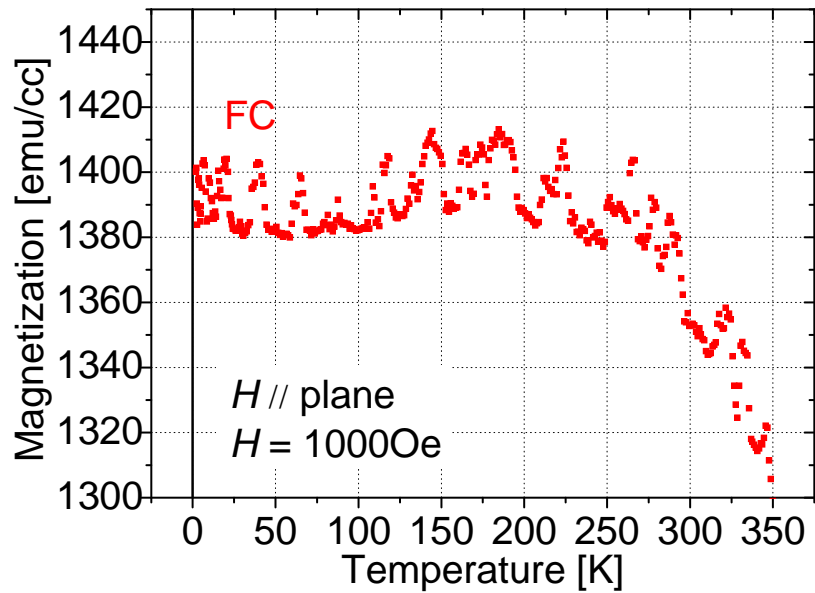


図 4.45 Fe/SnTe 接合構造の磁化の温度依存性

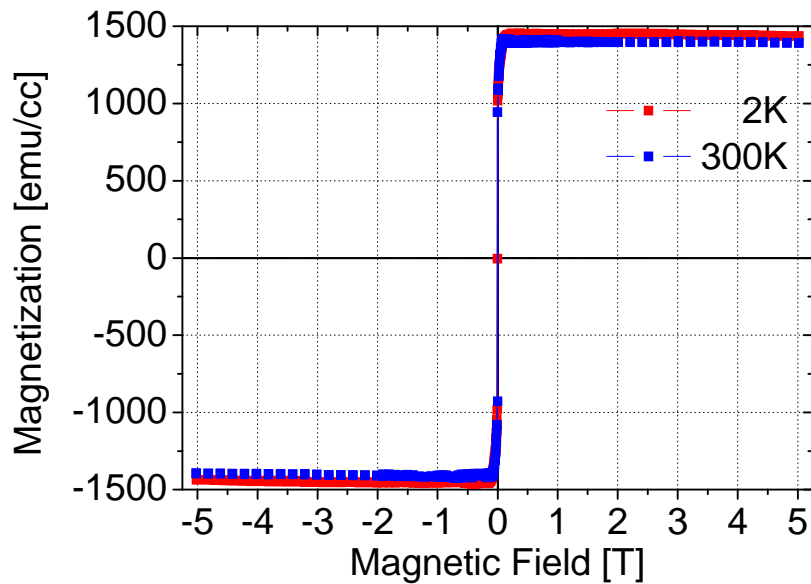


図 4.46 Fe/SnTe 接合構造の磁化の磁場依存性

### 4.3.3 X線反射率測定

作製した Fe/SnTe 接合試料の構造を確かめるために、XRR 測定を大気中室温にて行った。図 4.46 に XRR 測定の結果と Motofit によるフィッティングを示す。表 4.14 はフィッティングから求めた各層の膜厚と界面の粗さである。酸化鉄層と Fe 層の合計膜厚は 14.6nm であり、ほぼ作製時に狙った通りに作製できている。各層の界面粗さは 1nm 以下と非常に平坦である。

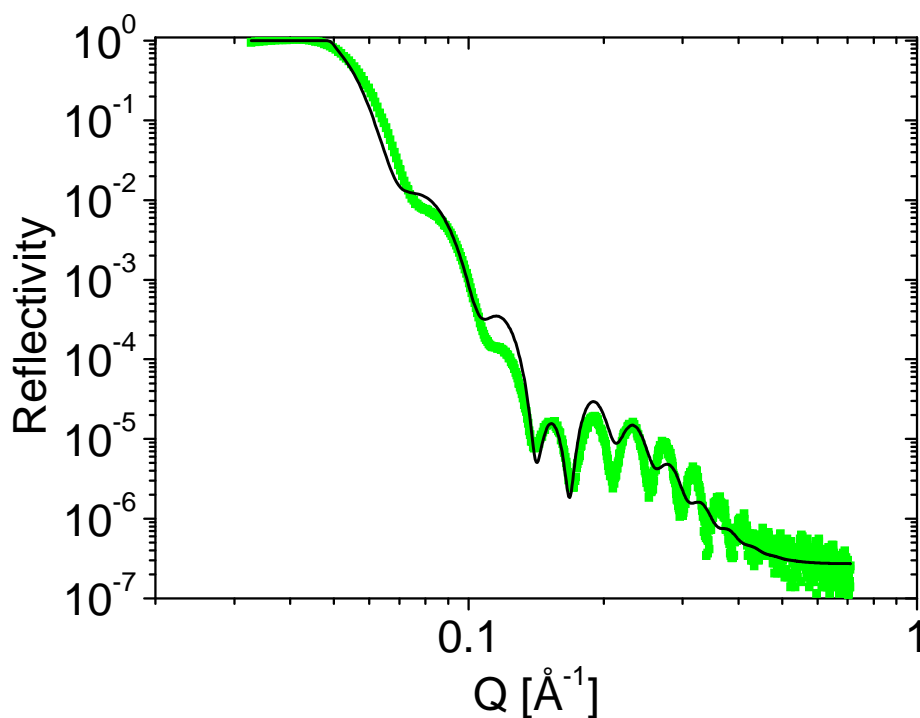


図 4.47 X線反射率測定結果(緑)とフィッティング(黒実線)

表 4.14 フィッティングにより求めた各層のパラメータ

Layer	Thickness [Å]	SLD [ $10^{-6}\text{Å}^{-2}$ ]	Roughness [Å]
Fe oxide	22.5	40.9	9.6
Fe	123.9	56.0	3.2
SnTe	inf.	49.0	6.0

#### 4.3.4 偏極中性子反射率測定

偏極中性子反射率測定(PNR)により、Fe/SnTe 接合構造における磁化の分布を調べた。

測定は 2.4K および 300K において外部磁場 1T を面内方向にかけて行った。図 4.47 と図 4.48 に 2.4K と 300K における偏極中性子線反射率測定の結果と Motofit によるフィッティングを示す。図中の  $R^+$  および  $R^-$  はそれぞれ、外部磁場に平行および反平行に偏極した中性子線の反射率である。2.4K と 300K の測定に対するフィッティングから得られた膜厚、散乱長密度および粗さを表 4.15 および表 4.16 にそれぞれ示す。フィッティングを行う際に Fe と SnTe の界面に磁化を持つ層の存在を仮定することでより良く実験結果を再現できた。酸化鉄、Fe および界面層において  $R^+$  と  $R^-$  とで異なる散乱長密度が得られた。これは、各層に磁気モーメントが存在するためである。

図 4.49 および図 4.50 は 2.4K と 300K における SLD の深さプロファイルである。偏極中性子線から得られる SLD は原子核に起因するもの(Nuclear Scattering Length Density : NSLD)と磁気モーメントに起因するもの(Magnetic Scattering Length Density : MSLD)を足し合わせたものである。故に、最も大きな磁気モーメントを持つ Fe 層において  $R^+$  と  $R^-$  の散乱長密度の差が大きくなっている。 $R^+$  と  $R^-$  の和を 2 で割ったものは MSLD の寄与がキャンセルされ NSLD を表す。その逆に、 $R^+$  と  $R^-$  の差を 2 で割ったものは MSLD を表す。

図 4.49 と図 4.50 中に緑色で示した MSLD に注目すると、Fe/SnTe 界面よりも SnTe 側に磁気モーメントが染み出していることがわかる。図中の赤い点線よりも右側は XRR 測定から得られた界面粗さの影響を受けていない SnTe 層を表している。この赤い線よりも右側に MSLD は存在している。故に、Fe を接合することで非磁性であるはずの SnTe に磁化を誘起することに成功したと言える。

Fe/SnTe 接合構造において、SnTe 層の直上に磁化を導入できることだけでなく、近接効果により SnTe 層の内部に磁化が誘起されることが明らかになった。

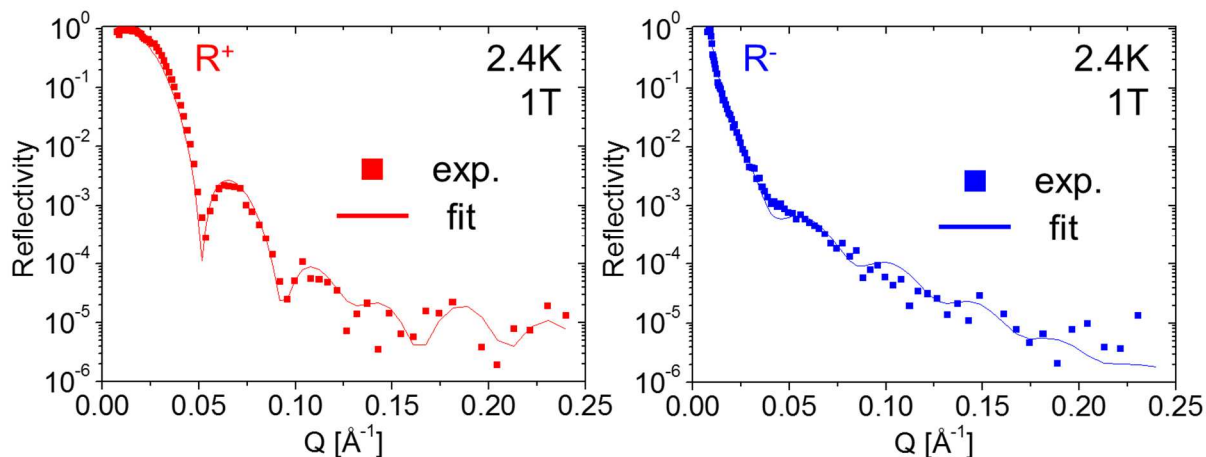


図 4.48 2.4K における偏極中性子反射率測定結果とフィッティング

表 4.15 2.4K における偏極中性子反射率のフィッティングにより得られたパラメータ

Layer	Thickness [Å]	SLD [ $\times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ ]	Roughness [Å]
Fe oxide	24.5	6.73(R <sup>+</sup> ) / 5.56(R <sup>-</sup> )	4.0
Fe	124.9	13.1(R <sup>+</sup> ) / 3.05(R <sup>-</sup> )	4.2
Interface	23.1	4.11(R <sup>+</sup> ) / 1.66(R <sup>-</sup> )	5.0
SnTe	4100	1.89	5.0

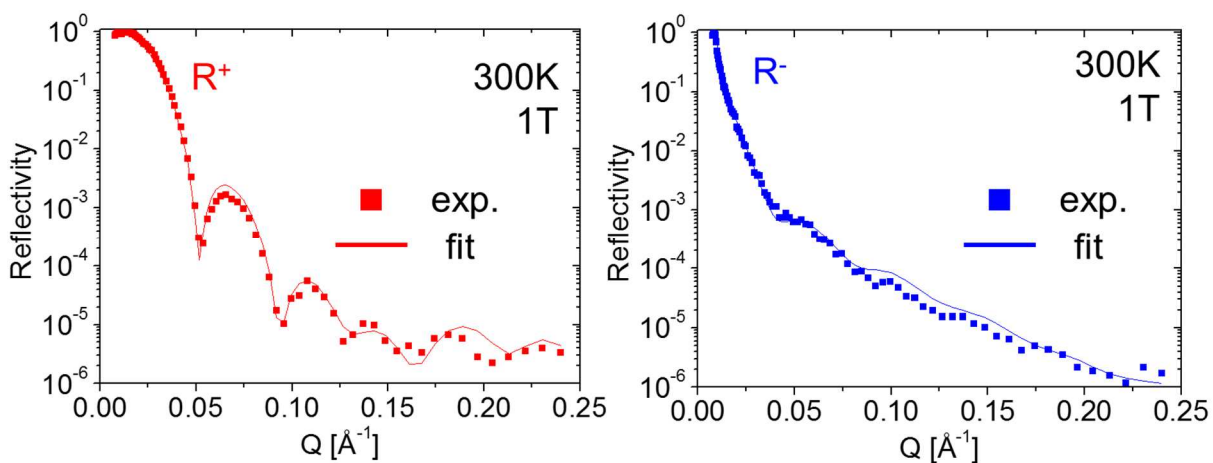


図 4.49 300K における偏極中性子反射率測定結果とフィッティング

表 4.16 300K における偏極中性子反射率のフィッティングにより得られたパラメータ

Layer	Thickness [Å]	SLD [ $\times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ ]	Roughness [Å]
Fe oxide	24.5	6.60(R <sup>+</sup> ) / 5.30(R <sup>-</sup> )	4.0
Fe	124.9	13.1(R <sup>+</sup> ) / 3.05(R <sup>-</sup> )	4.2
Interface	23.1	3.73(R <sup>+</sup> ) / 2.02(R <sup>-</sup> )	9.0
SnTe	4100	1.54	4.0



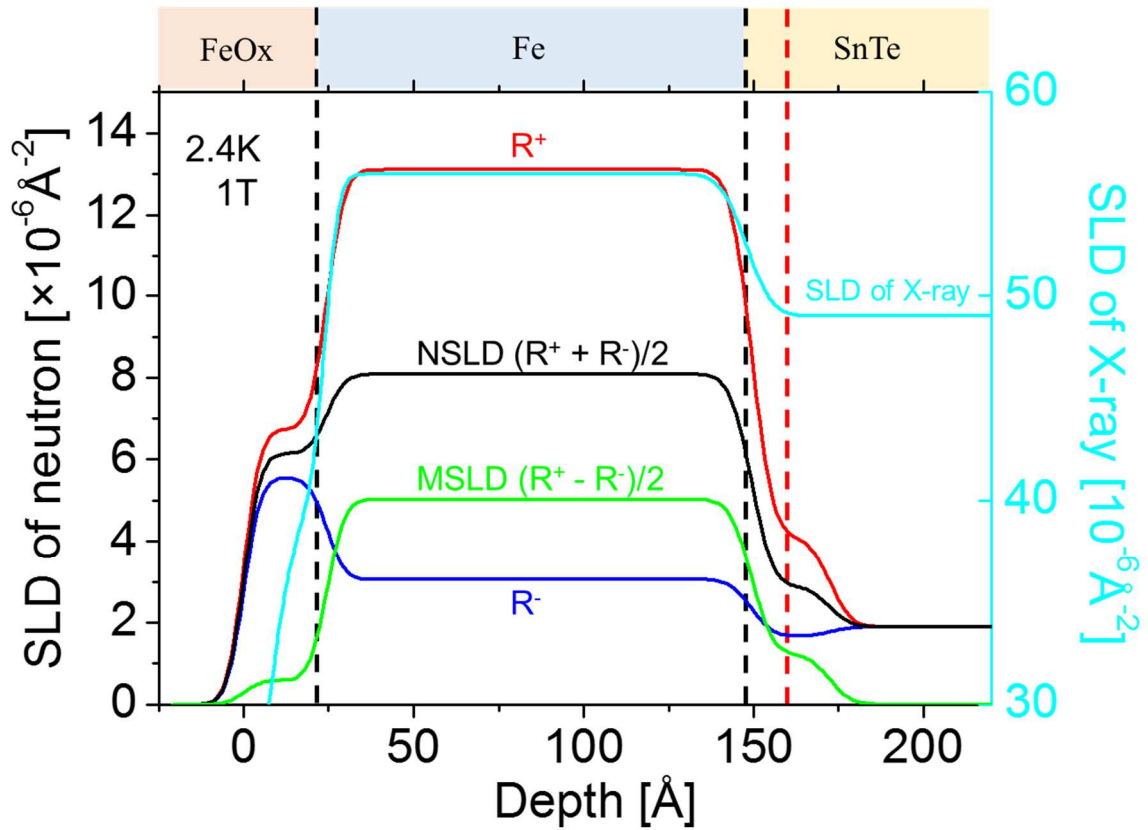


図 4.50 2.4K において測定された偏極中性子線および X 線の散乱長密度の深さプロファイル

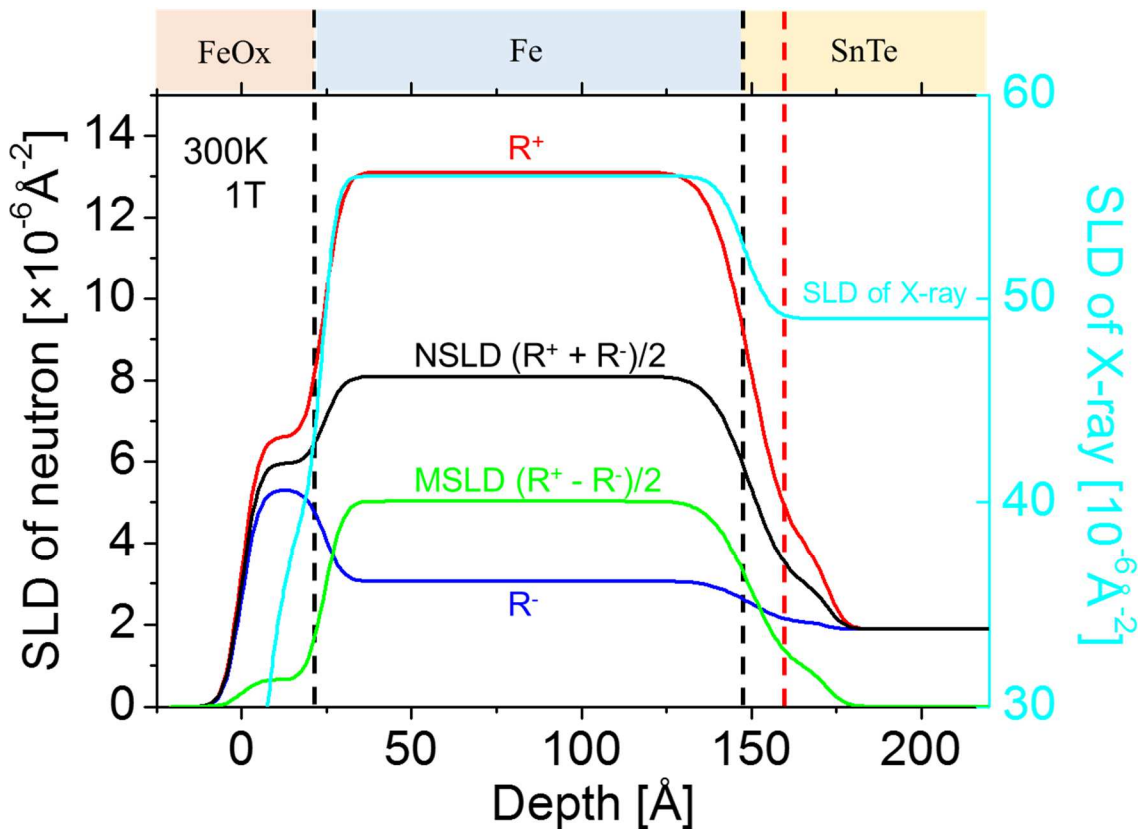


図 4.51 300K において測定された偏極中性子線および X 線の散乱長密度の深さプロファイル

## 第5章 実験結果のまとめと考察

### 5.1 実験結果のまとめ

#### 5.1.1 トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製

GaAs 基板の上に ZnTe および CdTe を積層したハイブリッド基板を作製し、その上に SnTe のエピタキシャル成長を試みた。CdTe の成長温度( $T_{\text{CdTe}}$ )と SnTe の成長温度( $T_{\text{SnTe}}$ )を変化させ、RHEED および AFM により成長した薄膜表面を観察した。結晶性は XRD により確認した。

以下に実験結果をまとめる。

- RHEED から  $T_{\text{CdTe}}$  が  $220^{\circ}\text{C}$  よりも高い場合にストリークパターンが観測された。AFM で表面を観察すると、 $T_{\text{CdTe}}$  が  $250^{\circ}\text{C}$  において RMS 値が最も小さくなった。
- $T_{\text{CdTe}}$  の異なる CdTe 上に SnTe を成長すると  $T_{\text{CdTe}} = 250^{\circ}\text{C}$  で成長した CdTe 上の SnTe が最も平坦であることが AFM から確認された。
- BaF<sub>2</sub> 基板とハイブリッド基板の上に同じ条件で成長した SnTe では、ハイブリッド基板の上に成長したものの方がグレインサイズが大きくなり、平坦性が良くなっていることが AFM で観察された。
- $T_{\text{SnTe}} = 240^{\circ}\text{C}$  として成長した SnTe において、XRD 測定から(111)面と(001)面の両方で単結晶薄膜が成長可能であることが明らかになった。
- $T_{\text{SnTe}}$  を上昇させるとグレインサイズは大きくなることが AFM から観測された。しかし、 $T_{\text{SnTe}} = 270^{\circ}\text{C}$  以上で別配向の SnTe が成長してしまうことが XRD 測定からわかった。
- SnTe(111)表面は迷路状に溝が存在する特徴的な表面形態を示し、SnTe(001)は穴が空いた形態をとり、面方位により異なる形態を持つことがわかった。AFM で測定した RMS 値は(001)面の方が小さくなることが確認された。
- ハイブリッド基板の上に成長した SnTe(111)において、ARPES によるバンド分散の観測に成功した。フェルミ準位は価電子帯にかぶっており、*p* 型半導体となっていることを確認した。

### 5.1.2 磁性元素ドーピングによる強磁性トポロジカル結晶絶縁体の作製

ハイブリッド基板上に Mn をドーピングした SnTe を MBE により作製した。Mn 組成を変化させたシリーズとホール密度を変化させたシリーズをそれぞれ作製し、構造と磁性を評価した。

Mn 組成を変化させたシリーズでは Te 分子線を付加せず、ホール密度を Te 分子線の付加により変化させたシリーズでは Mn 組成を 5.6% で固定している。

構造特性の評価には XRD と XAFS を用いた。構造特性について以下に列挙する。

- XRD 測定から Mn 組成 40.6% までの試料で Mn 系の析出物は観測されなかった。
- XAFS 測定の XANES 領域のスペクトル形状は Mn = 1.4 ~ 18.1% の範囲で同様であった。Mn 組成 24.6% の (Sn,Mn)Te は異なるスペクトル形状を示した。
- ホール密度を変化させた試料の XANES 領域のスペクトルは全て一致した。
- EXAFS 領域から導出した Mn 原子近傍の動径分布関数とシミュレーションの結果を比較すると、Mn 組成 10.4% までは希釈相の (Sn,Mn)Te と近い位置にピークを持った。18.4% 以上では Mn 組成の増加にともない短距離側にピークがシフトした。Mn 組成 24.6% の (Sn,Mn)Te の実験結果は NaCl 型構造の SnTe の格子間位置に Mn 原子が侵入したモデルや閃亜鉛鉱型構造の MnTe のシミュレーション結果とピーク位置が一致した。
- ホール密度を増加させると、希釈相のピーク位置は変化しないが、短距離側に新たなピークが出現することがわかった。新たに現れたピークはホール密度が高い試料ほど大きくなることが確認された。また、この新たなピークは Mn 組成を増加させたときに見られるものよりも短距離側に存在する。

磁化特性の評価には SQUID と XMCD を用いた。

まず、SQUID を用いた結果を以下にまとめる。

- Te 分子線を付加せず、Mn 組成を変化させた全ての試料でヒステリシスは観測されず、常磁性的な磁化曲線が観測された。
- Mn 組成を変化させると、Mn = 5.6% で飽和磁化が最大となり、それ以上 Mn 組成を増加させると飽和磁化は減少した。
- ホール密度を増加させた Mn = 5.6% の (Sn,Mn)Te において、低磁場で急激に立ち上がる強磁性的な  $M-H$  曲線が 2K において観測された。

- ホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te の Arrott プロットから求めた強磁性転移温度はおよそ 5K であった。
- 細かいステップで外部磁場を変化させて  $M$ - $H$  測定を行うと、ヒステリシスが観測された。このヒステリシスは一般的な強磁性体と比べて反転した磁化過程を示した。
- 面直磁場下での ZFC 測定において外部磁場( $H_M$ )を変えて測定すると、強磁性を示した(Sn,Mn)Te において、 $H_M$  を 0.1T 程度とした場合にキュリー則に従わない形状を示した。特に、ホール密度が最も高い( $p = 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ )試料 B3b においては、 $H_M = 0.01\text{T}$  以下でブロッキング現象が見られた。
- $H_M = 0.005\text{T}$  として FC 過程と ZFC 過程で  $M$ - $T$  曲線を測定すると、常磁性の(Sn,Mn)Te では 2 つの測定プロセスの結果が一致したが、強磁性の(Sn,Mn)Te は一致せず、不可逆性を示した。
- 強磁性の(Sn,Mn)Te において、外部磁場を面直にかけて測定した残留磁化は特定の温度域で負の値を示すことが確認された。また、温度増加に伴い一度減少してから増加に転ずるといった振舞いが見られた。
- 最もキャリア密度が高い(Sn,Mn)Te(試料 B3b)において、磁化の温度依存性の異方性を調べると、面直磁場下で見られたブロッキングは面内磁場では観測されなかった。また、残留磁化の温度依存性の振舞いも面直磁場とは異なり、面内磁場では最低温の 2K でもっとも絶対値の大きい負の値をとり、そこから 0 に向けて上昇していった。

次に、XMCD による磁化測定の結果をまとめる。

- XAS スペクトルの形状は Mn が 2 価のイオンとなっていることを示し、(Ge,Mn)Te を対象とした先行研究の結果と一致した。
- XMCD 測定を行ったホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te に対して SQUID 測定を同じ温度で行うと強磁性的な振舞いは見られなかった。
- 磁気光学総和則から求めた磁気モーメントの大きさを用いて、XMCD 測定の結果と SQUID 測定の結果を比較すると、どちらも常磁性的な振舞いを示しているが、磁化の大きさは SQUID 測定から得られた結果の方が大きかった。

### 5.1.3 強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合構造による磁化の導入

ハイブリッド基板(001)上に Fe/SnTe 接合構造を MBE により成長した。構造を XRD および XRR により評価し、磁化の深さ方向への分布を PNR 測定により調べた。

以下に実験結果を列挙する。

- SnTe 成長後の RHEED パターンはストリークであり、平坦性のよい SnTe が作製できていることが確認された。Fe 堆積後の RHEED パターンはストリークであり、SnTe 上の Fe が結晶化することがわかった。
- XRD 測定から異相の存在は確認されなかった。
- SQUID による磁化測定から強磁性を確認した。2K と 300K の結果を比べると、2K の方がわずかに大きな磁化を示した。
- XRR 測定から、Fe 層の膜厚は酸化鉄層と合わせて 14.6nm となり、MBE 成長時の目標値とほぼ一致した。
- PNR 測定から磁気モーメントの深さ分布を調べると、SnTe 層直上に Fe の磁化を導入できることを確認できた。さらに、磁気モーメントは非磁性の SnTe 層においても検出された。
- SnTe 層の磁化はおよそ 2nm の深さまで存在していた。

## 5.2 考察

### 5.2.1 トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製

エピタキシャル成長の様式は 3 次元核成長(Volmer-Weber 型)と 2 次元の層状成長(Frank-van der Merwe 型)およびこれらが混合した混合成長(Stranski-Krastanov 型)の 3 つに分類される。これらの成長様式を決定するのは表面および界面のエネルギー密度である。基板結晶 B の表面エネルギー密度を $\sigma_B$ 、その上に成長する結晶 A のエネルギー密度を $\sigma_A$ とすると、基板結晶 B と成長する結晶との界面のエネルギーを $\sigma_{AB}$ とし、

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \gamma \quad (5.1)$$

と定義する。表面エネルギー密度 $\sigma$ は単位面積あたりのダングリングボンドのエネルギーの総和であり、 $\gamma$ は結晶 A の結晶 B に対する接着エネルギー密度である。 $\gamma > 0$ のときは $\sigma_A + \sigma_B > \sigma_{AB}$ であり結晶 A と B は分離するよりも結合した時のほうがエネルギーが低くなるため、基板結晶 B の上に結晶 A が接着する。2 次元の層状成長をするための条件は

$$\sigma_{AB} + \sigma_A < \sigma_B \quad (5.2)$$

であり、言い換えると結晶 A の成長により生じる A と B の界面エネルギーと結晶 A の表面エネルギーの和が基板 B の表面エネルギーよりも小さくなる時である。3 次元成長をするための条件は、基板 B に結晶 A が接着するが、2 次元成長をしない場合であり、

$$\sigma_B - \sigma_A < \sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B \quad (5.3)$$

のように表せる[73]。

本研究では CdTe 上に SnTe を成長したため、それぞれの表面エネルギーを $\sigma_{\text{CdTe}}$ と $\sigma_{\text{SnTe}}$ とする。AFM の観察結果から、SnTe は 3 次元成長しているため式(5.3)の状態であると考えられる。下地である CdTe の平坦性がよくなる程、 $\sigma_{\text{CdTe}}$ は小さくなり、 $\sigma_{\text{SnTe}}$ が小さい SnTe つまり平坦な SnTe の成長が可能になる。

(001)面と(111)面において、(001)面でより平坦な SnTe 表面が得られたのは、閃亜鉛型構造の CdTe(001)面のダングリングボンド密度が CdTe(111)A 面よりも少ないためである。

$T_{\text{SnTe}}$ の上昇による別配向の出現は成長表面における原子のマイグレーションが活発になることが原因として考えられる。

より平坦な SnTe 表面を得るためには、CdTe と ZnTe の混晶 CdZnTe において、Cd/Zn 比を調整し、格子不整合を無くすことや層状物質上に成長することで下地依存性を無くすことなどが考えられる。

本研究では表面敏感な ARPES 測定によるバンド分散の観測に成功したが、バルクバンドのギャップ中に存在するトポロジカル表面状態の観察には、ホールを補償しギャップ中にフェルミ準

位を持つトポロジカル結晶絶縁体を作製するか、二光子励起の ARPES により非専有の状態を測定する必要がある。

## 5.2.2 磁性元素ドーピングによる強磁性トポロジカル結晶絶縁体の作製

### ・ Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te について

NaCl 型の SnTe において Mn をランダムに配置した時に孤立した Mn と各サイズの Mn クラスターの種類と存在確率を図 5.1 と図 5.2 に示す[74][75]。存在確率はそれぞれ以下の式で表せる。

$$P_{single}(x) = (1 - x)^{12} \quad (5.4)$$

$$P_{pair}(x) = 6x(1 - x)^{18} \quad (5.5)$$

$$P_{c-triplet}(x) = 8x^2(1 - x)^{22} \quad (5.6)$$

$$P_{o-triplet}(x) = 6x^2(1 - x)^{23}(7 - 5x) \quad (5.7)$$

ここで  $x$  は Mn 組成である。理論計算によると SnTe 中の Mn は孤立しているときに最も大きな磁化を持ち、pair、triplet とクラスターが大きくなるにつれて、反強磁性的に結合し磁化が小さくなる[75]。近距離で Mn スピン間に働く相互作用に超交換相互作用がある。超交換相互作用はアニオンを挟んで存在する磁性イオン同士に働く相互作用であり、(Sn,Mn)Te の場合、Te により媒介される。同じ IV-VI 族半導体である(Pb,Mn)Te では超交換相互作用が反強磁性的に働くことが報告されている[76]。図 5.2 からわかるように、Mn 組成 7%程度で Mn が 4 つ以上近接した構造の存在確率が孤立した Mn の存在確率よりも大きくなっている。故に、Mn 組成が 10%以上の(Sn,Mn)Te(試料 B4 ~ 6)では超交換相互作用により Mn スピン間が反強磁性的に結合し、飽和磁化が減少したと言える。さらに Mn 組成の最も高い Mn = 24.6%の試料では XAFS 測定から閃亜鉛鉱型の MnTe または NaCl 構造の格子間位置に Mn が存在していることも示唆されている。閃亜鉛鉱型の MnTe は反強磁性を示すことが知られており[77]、もし閃亜鉛鉱型の MnTe が形成されていれば、このことも高い Mn 組成において磁化が減少した原因の一つであると言える。

希釈相の(Sn,Mn)Te の Mn スピン間にはホールが媒介する RKKY 相互作用による強磁性的相互作用も同時に働くと考えられるが、この相互作用の強さは Mn スピン間の距離の 3 乗に反比例するため、Te 分子線を付加せずに Mn 組成を変化させたシリーズの中でもある程度 Mn 間の距離が近く、孤立した Mn の存在確率が比較的高い Mn 組成 5.6%の試料で飽和磁化が最大となった結論付けられる。Te 分子線を付加していない Mn5.6%の(Sn,Mn)Te において、飽和磁化は大きくなっているが、結晶全体の Mn スピンの秩序を形成するほどには強磁性的相互作用が強くなかったために、常磁性的な磁化曲線が観測されたと言える。図 5.3 に示した Mn = 5.6%の(Sn,Mn)Te(試料 B3)における Arrott プロットの  $x$  切片を外挿して求めた強磁性転移温度  $T_C$  は -0.67K であり、常磁性体の  $T_C$  を 0K と考えれば非常に弱い反強磁性であるといえる。



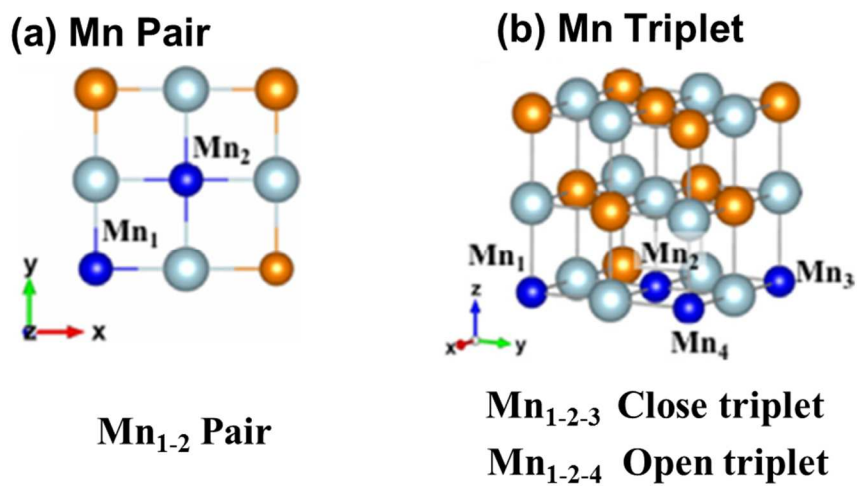


図 5.1 NaCl 型(Sn,Mn)Te の希釈相における Mn クラスター

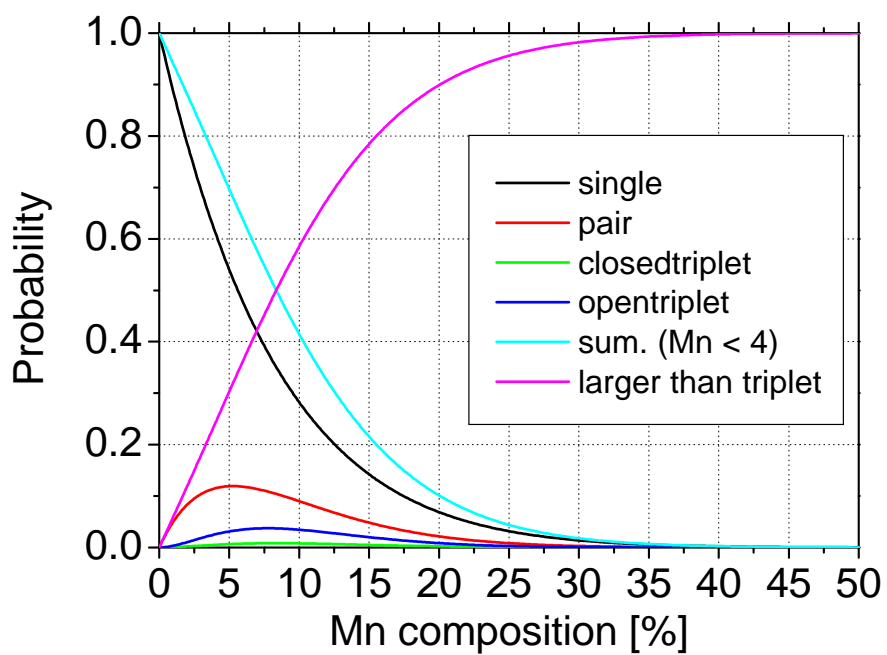


図 5.2 NaCl 型(Sn,Mn)Te の希釈相における各 Mn クラスターの存在確率

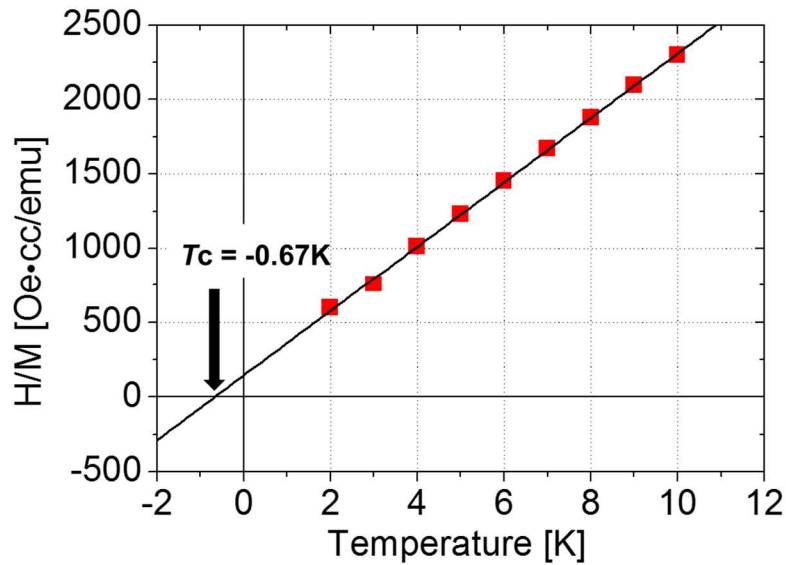


図 5.3 Mn = 5.6%の(Sn,Mn)Te(試料 B3)の Arrott プロットの外挿

・ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te について

Mn 組成 5.6%の(Sn,Mn)Te のホール密度を増加させることで発現した磁性には、通常の強磁性体の示す磁性とは異なる点がある。反転したヒステリシス、面直方向に弱い外部磁場をかけた場合に観測された FC 過程と ZFC 過程での測定結果の食い違い、負の残留磁化とその温度依存性の 3 つが(Sn,Mn)Te で観測された特異な振舞いである。

FC 過程と ZFC 過程での測定結果の食い違いは磁気クラスターが存在する系において度々見られる現象である。本研究では XAFS 測定から導出した Mn 原子近傍の動径分布関数にホール密度を増加させた試料にだけ現れるピークが存在することを確認している。故に、Te 過剰条件で成長することにより磁性が変化した(Sn,Mn)Te には希釈相とは異なる構造を持つ Mn が存在しているといえる。このピークは上述した Mn 組成を変化させたシリーズで高い Mn 組成の(Sn,Mn)Te において観測されたピーク位置よりも短距離側に存在しているため、閃亜鉛鉱型の MnTe によるものではない。Mn が形成する磁気クラスターの構造を調べるために NiAs 型および NaCl 型の MnTe やさまざまな構造の単体 Mn についてシミュレーション結果と実験で得られた動径分布関数との比較を行ったが、一致するものは見つからなかった。

動径分布関数のシミュレーション結果が一致し、析出する可能性がある物質にカンラン石構造をもつ  $\text{Mn}_2\text{SnTe}_4$ [78]があるが、その磁性は詳しく調べられておらず不明である。図 5.4 に  $\text{Mn}_2\text{SnTe}_4$  に対するシミュレーションと実験結果を比較した動径分布関数を示す。 $\text{Mn}_2\text{SnTe}_4$  は  $\text{Mn}^{2+}$ イオンと  $\text{SnTe}_4^{4-}$ イオンが結合して出来る物質であり、動径分布関数で Te を増加させた試料ほどピークが大きくなっていることと矛盾しない。

実際に磁気クラスターについて明らかにするには、電子顕微鏡による観察を行い、磁気クラスターの有無を確認し、その構造を調べる必要がある。

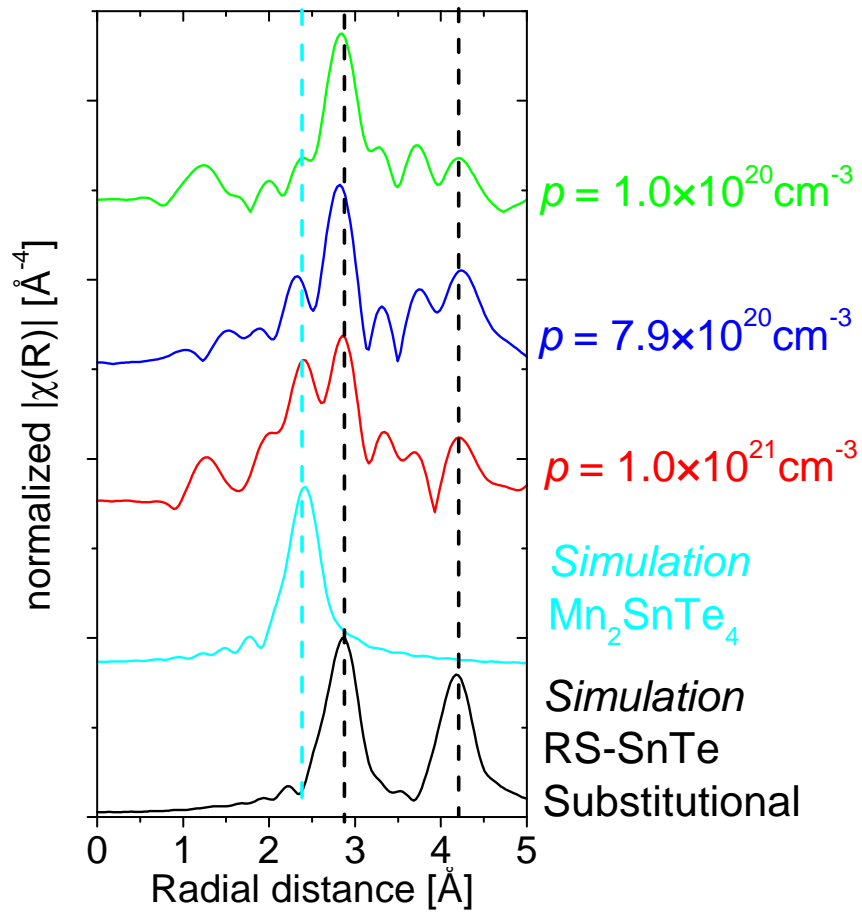


図 5.4 ホール密度を変化させた(Sn,Mn)Te の動径分布関数と  $\text{Mn}_2\text{SnTe}_4$  および希釈相(Sn,Mn)Te のシミュレーション結果

反転したヒステリシスや負の残留磁化について説明するモデルとして、Co ナノ粒子の磁化特性についての先行研究を挙げる[79]。

この先行研究で対象とする試料では図 5.5 の(a)の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像に示すように 2 種類のサイズの Co 粒子が存在している。大きい粒子を LP(Large Particle)、小さい粒子を SP(Small Particle)とよぶ。

このような系において磁化測定を行うと、図 5.5(b)に示したような温度が上昇するにつれて残留磁化が正から負に減少し、特定の温度からは増加する残留磁化や FC 過程と ZFC 過程の食い違いが生じる。この残留磁化の温度依存性の振舞いは本研究でホール密度の最も高い (Sn,Mn)Te( $p = 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  試料 B3b)の面直磁化において観測されたものと類似している。

図 5.6 は残留磁化が正の領域、負で温度上昇に伴い減少している領域、負で温度上昇に伴い増加している領域の 3 つの領域で  $M \cdot H$  測定を行った結果である。負の残留磁化を持つ 2 つの温度領域では、反転したヒステリシスが観測された。この結果は本研究の試料 B3b において面内磁化で負の残留磁化が観測された領域において反転したヒステリシスが観測されたことと一致する。

このような現象が生じるメカニズムについて、図 5.7 を用いて説明する。図 5.7 の(a) ~ (d)の小さい矢印(赤または青)と大きい矢印(黄色)は試料中の SP と LP が持つ磁気モーメントの方向を示している。図 5.7 右側のヒステリシスカーブは(a) ~ (d)における外部磁場と観測される磁化を模式的に表したものである。

まず、(a)では強い正の外部磁場がかかっており、試料中の SP と LP はどちらも外部磁場方向に揃っている。外部磁場を弱めていき、(b)では弱い正の外部磁場がかかっている。このとき、図 5.7(b)に点線で示した LP の漏れ磁場により、LP 付近の SP が外部磁場と反対向きに磁化する。この反対向きに磁化した磁気モーメントと外部磁場と平行な磁気モーメントの大きさが等しくなることで、正の外部磁場がかかっているにも関わらず、試料全体としての磁化は 0 となる。外部磁場をさらに小さくし、0 にする(図 5.7(c))と LP から離れた位置に存在する SP は磁気秩序を持たないためランダムに配列する。よって、LP と反対向きに磁化した SP の寄与が支配的になり、零磁場で負の残留磁化が観測される。負の大きな外部磁場がかかっている図 5.7(d)では SP と LP は外部磁場方向に揃う。

以上が Co ナノ粒子系において提唱されているメカニズムであるが、基本的には 2 つの異なるサイズを持つ磁気クラスターがあれば、同様の現象は起こる可能性がある。

本研究のここまでの議論と実験結果を総合的に考えると、ホール密度を増加させた (Sn,Mn)Te 中で SnTe の Sn サイトを置換した Mn と磁気クラスターを形成した Mn をそれぞれ SP と LP と考えることで、反転したヒステリシスや負の残留磁化が観測されたことを同じメカニズムで説明できる。Mn 組成を変化させたシリーズの考察で述べたように、ホール密度を増加させていない(Sn,Mn)Te の  $T_c$  は  $-0.67\text{K}$  とほとんど常磁性的な反強磁性である。故に、磁気クラスターが作る漏れ磁場により容易に影響を受け、向きを変えることは有り得る。

外部磁場をかける方向により磁化の温度依存性の振舞いに違いが生じた理由としては、磁気クラスターの形状が異方的であることが考えられるが、それを実際に確認するためには電子顕微鏡による観察が必要である。

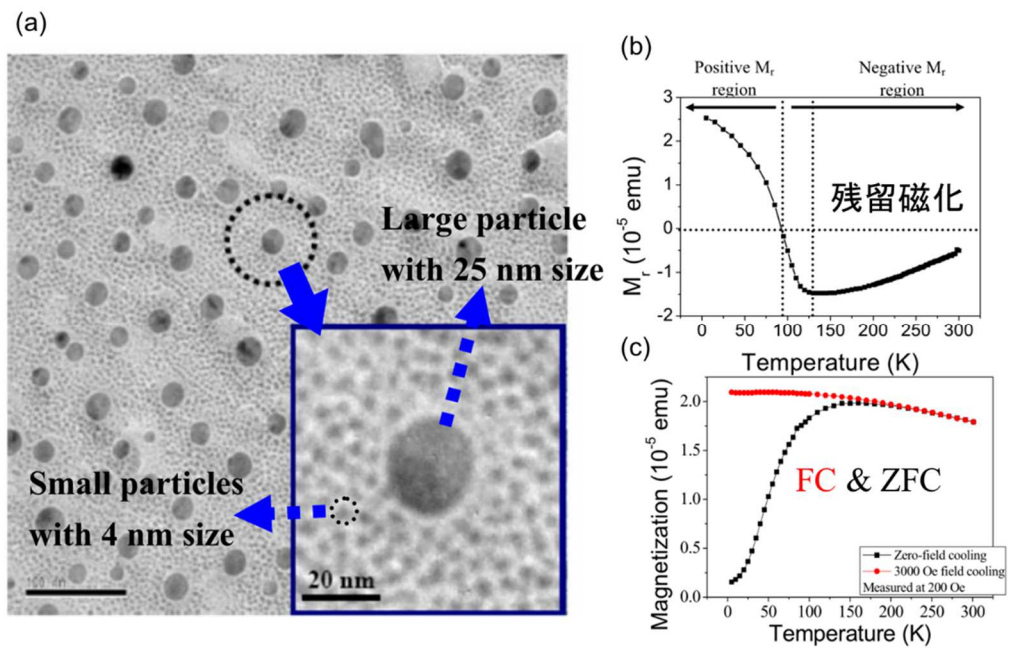


図 5.5 Co ナノ粒子の(a)TEM による観察像(b)残留磁化の温度依存性(c)磁化の温度依存性[79]

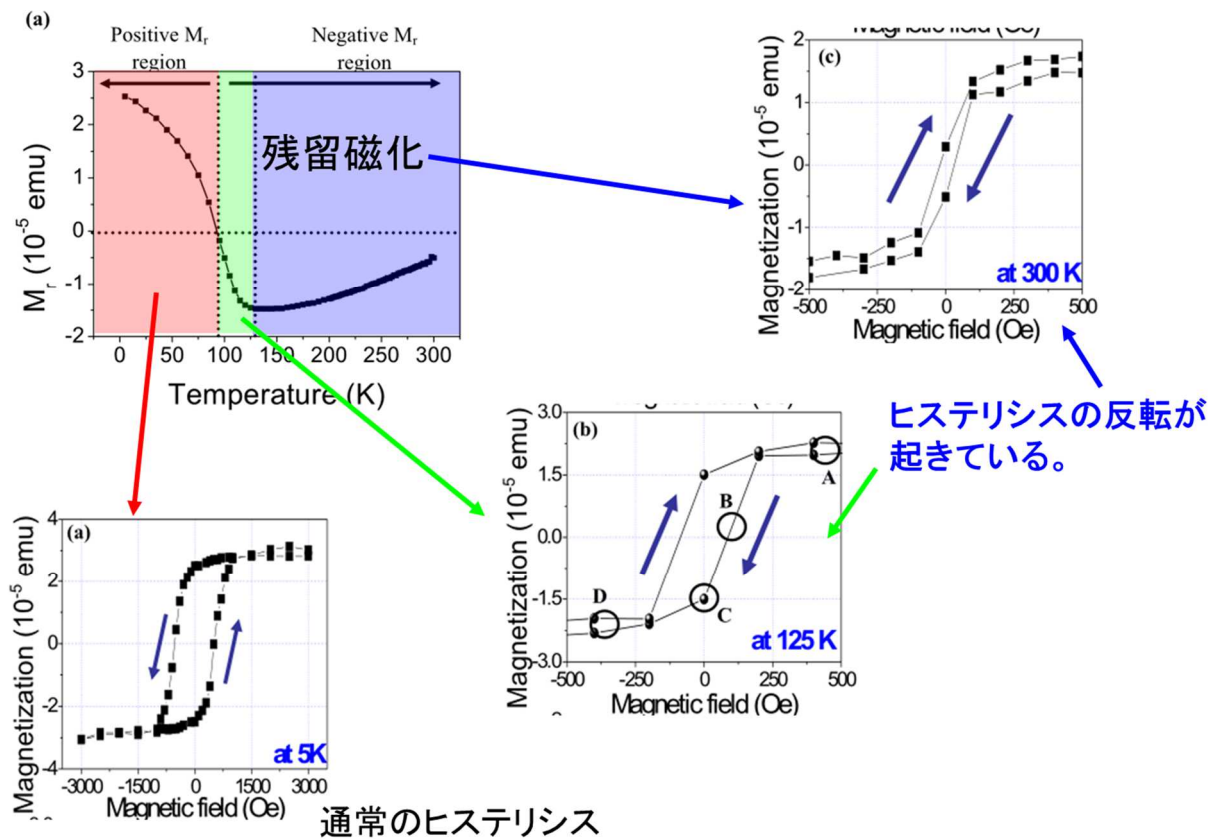


図 5.6 Co ナノ粒子で観測されたヒステリシスの反転[79]

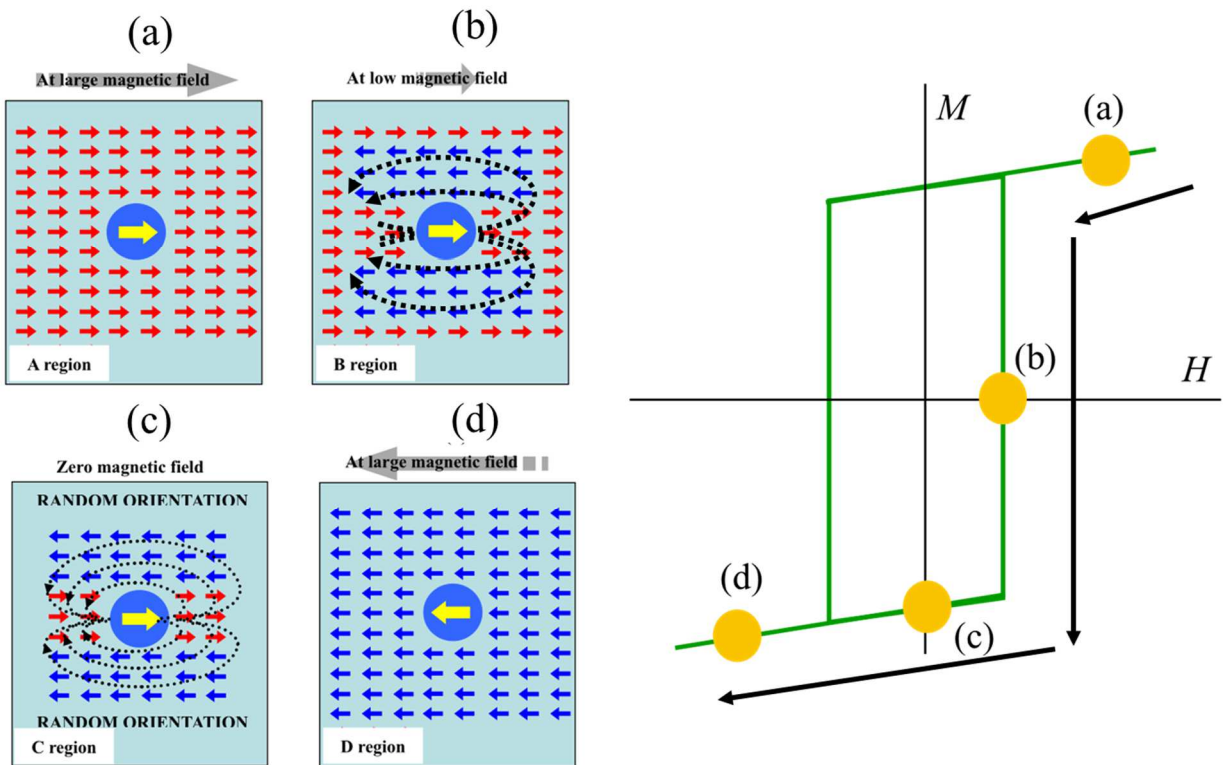


図 5.7 サイズが異なる 2 種類の磁気クラスターが存在する場合の磁化過程[79]

### 5.2.3 強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体接合による磁化の導入

XRR と PNR の両方を用いることで、Fe/SnTe 接合において SnTe 側に磁化が存在することが確認された。

先行研究[53]では近接させた強磁性絶縁体 EuS とトポロジカル絶縁体 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 表面における交換相互作用によりトポロジカル絶縁体表面からおおよそ 2nm の範囲に磁気秩序が現れたとされている。その根拠として、強磁性転移温度  $T_c$  が 15K である EuS 単膜では見られない、15K 以上の温度で観測された強磁性的な磁化の振舞いがある。EuS と Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> を接合することで、2つの層間に働く相互作用が EuS の  $T_c$  よりも高い温度で残ったためであると説明されている。

同様の検証をすれば、実際に SnTe に磁化が誘起できているか検証できる可能性はある。しかし、本研究では磁性体として Fe を用いたため、Fe の  $T_c$  以上における磁化測定を行えなかった。今後は、SnTe に低い  $T_c$  を持つ強磁性体を接合することで近接効果による磁化誘起について検証する必要がある。

さらに、トポロジカル結晶絶縁体のトポロジカル表面状態と磁性を調べるためには、強磁性層を薄くし、ARPES 測定を行い表面状態を観測することや、強磁性絶縁体を接合することで電気伝導測定を行い量子異常ホール効果を観測することなどの工夫が必要である。

## 第6章 結論

### 6.1 トポロジカル表面状態が観測可能な非磁性 SnTe の作製

GaAs 上に ZnTe ならびに CdTe を成膜したハイブリッド基板を用いることで、従来用いられてきた BaF<sub>2</sub> 基板よりも平坦な表面を持つ SnTe の成長が可能となった。ハイブリッド基板上の平坦な SnTe において、ARPES によるバンド分散の観測に成功したため、フェルミ準位の制御や非専有状態の観測により、トポロジカル表面状態の観測が可能になる。

さらに平坦性を改善するには CdTe と ZnTe の混晶により SnTe と完全に格子整合したハイブリッド基板を作製することや下地に依存しない成長が可能な基板の探索が必要である。

### 6.2 磁性元素ドーピングによる強磁性トポロジカル結晶絶縁体の作製

Mn 組成を変化させた(Sn,Mn)Te においては、全ての Mn 組成で常磁性的な振舞いが観測された。Mn 組成 5.6%の試料で飽和磁化は最大となり、それ以上の Mn 組成では磁化が減少した。反強磁性的な超交換相互作用や反強磁性体である閃亜鉛鉱型の MnTe の出現が磁化の減少の要因であると考えられる。

Te 過剰条件で成長することによりアクセプターとして働く Sn 欠損を導入し、ホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te において、 $T_C \sim 5\text{K}$  の強磁性が観測された。しかし、磁化の磁場依存性から反転したヒステリシスが、磁化の温度依存性からは FC 過程と ZFC 過程の食い違いが、残留磁化の温度依存性からは負の残留磁化がそれぞれ観測された。このような特異な振舞いは単純な強磁性体では発現し得ない。XAFS 測定からホール密度を増加させた(Sn,Mn)Te には希釈相とは異なる構造を持つ Mn と希釈相の Mn の共在が示唆されており、磁気クラスターの磁化と孤立した Mn スピンが相互作用することで特異な振舞いが発現した可能性が高い。

このような磁性を持つトポロジカル結晶絶縁体においてトポロジカル表面状態が受ける影響は明らかになっていないため、さらなる検証が必要である。



### 6.3 強磁性体/トポロジカル結晶絶縁体

XRR と PNR の 2 つの測定手法を用いることで、Fe/SnTe の界面を決定した上で磁化の分布を明らかにした。Fe による磁化を SnTe の直上に導入するだけでは無く、界面を越えて SnTe 内部 2nm まで磁化が存在することが確認できた。故に、Fe/SnTe 接合構造はトポロジカル表面状態に磁性が影響を与える系となっているといえる。

しかし、本研究で作製した構造では ARPES 測定や電気伝導測定によるトポロジカル表面状態が磁性により受けた影響を明らかにできないため、試料構造の改良が必要である。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、学問的な面のみではなく、研究活動そのものについてまで含めて熱心にご指導頂きました筑波大学数理物質系の黒田眞司教授に心から深く感謝致します。

実験を行う上で日頃から助言、議論頂きました筑波大学数理物質科学研究科の金澤研助教、東京大学理学系研究科の秋山了太助教に心から深く感謝致します。

本研究では、MBE 装置による試料作製時や SQUID 測定時に液体窒素および液体ヘリウムを使用しました。低温寒剤を供給して頂いた筑波大学研究基盤総合センター低温部門の技術職員各位に深く感謝致します。

XRD, XRR 測定および AFM 測定には、筑波大学数理物質科学研究科、末益研究室の装置を使わせていただきました。ご協力頂いた末益崇教授ならびに末益研究室のみなさまに感謝致します。

ホール測定には、筑波大学研究基盤総合センター低温部門の PPMS を使わせていただきました。同部門の古谷野有准教授に感謝致します。

XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL9A, 12C を利用しました。ご指導頂いた仁谷浩明助教に感謝致します。

XMCD 測定は SPring-8 BL23SU を利用し、実験を行いました。ご協力頂いた、広島大学の木村昭夫教授、JAEA の竹田幸治博士および斉藤佑児博士に感謝致します。

偏極中性子反射率測定は J-PARC MLF の BL-17 写楽を利用しました。ご協力頂いた、CROSS 東海の阿久津和宏博士に感謝致します。

ARPES 測定は広島大学放射光科学研究センターの装置を使用致しました。ご指導ご協力頂いた木村昭夫教授、島田賢也教授、佐藤仁准教授、Eike Schwier 助教に感謝致します。

トポロジカル絶縁体研究チームとして、ご協力頂いた共同実験者の櫻井隆太郎氏、山口智也氏、大滝祐輔氏、伊藤寛史氏、友弘雄太氏に感謝致します。

実験を行う上で必要な技能の指導や作業に協力して頂いた黒田研究室の各位に感謝致します。特に、学類 4 年次に研究活動のご指導を頂いた松岡悟志氏、同期であり日頃から実験などにご協力頂いた土門武氏、中澤文生氏、西村拓氏、藤澤和輝氏に深く感謝致します。

最後に、博士後期課程への進学を許して頂き、温かく見守ってくれた両親と家族に感謝致します。

## 参考文献

- [1] M. Jullière, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [2] G. Binasch *et al.*, *Physical Review B* **39**, 4828 (1989).
- [3] M. N. Baidich *et al.*, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [4] M. Bowen *et al.*, *Applied Physics Letters* **79**, 1655 (2001).
- [5] S. Datta *et al.*, *Applied Physics Letters* **56**, 665 (1990).
- [6] T. Sasaki *et al.*, *Physical Review Applied* **2**, 034005 (2014).
- [7] H. Ohno *et al.*, *Physical Review Letters* **68**, 2664 (1992).
- [8] H. Munekata *et al.*, *Applied Physics Letters* **63**, 2929 (1993).
- [9] H. Ohno *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 110 (1999).
- [10] T. Dietl *et al.*, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [11] K. Sato *et al.*, *Semiconductor Science and Technology* **17**, 367 (2002).
- [12] S. Sonoda *et al.*, *Journal of Crystal Growth* **237-239**, 1358 (2002).
- [13] K. Ueda *et al.*, *Applied Physics Letters* **79**, 988 (2001).
- [14] S. Kuroda *et al.*, *Nature Materials* **6**, 440 (2007).
- [15] T. C. Kasper *et al.*, *Physical Review B* **77**, 201303(R) (2008).
- [16] M. Z. Hasan *et al.*, *Review of Modern Physics* **82**, 3045 (2010).
- [17] X. -L. Qi *et al.*, *Review of Modern Physics* **83**, 1057 (2011).
- [18] Y. Ando, *Journal of Physical Society of Japan* **82**, 102001 (2013).
- [19] Z. -H. Pan *et al.*, *Physical Review Letters* **106**, 257004 (2011).
- [20] Y. Shiomi *et al.*, *Physical Review Letters* **113**, 196601 (2014).
- [21] C. H. Li *et al.*, *Nature Nanotechnology* **9**, 218 (2014).
- [22] Y. L. Chen *et al.*, *Science* **329**, 659 (2010).
- [23] J. G. Checkelsky *et al.*, *Nature Physics* **8**, 729 (2012).
- [24] C. Z. Chang *et al.*, *Science* **340**, 167 (2013).
- [25] J. G. Checkelsky *et al.*, *Nature Physics* **10**, 731 (2014).
- [26] L. Fu, *Physical Review Letter* **106**, 106802 (2011).
- [27] T. H. Hsieh *et al.*, *Nature Communication* **3**, 982 (2012).
- [28] Y. Tanaka *et al.*, *Nature Physics* **8**, 800 (2012).
- [29] 安藤陽一、「トポロジカル絶縁体入門」、講談社 (2014).
- [30] 村上修一ら、「トポロジカル絶縁体の物理」、*日本物理学会誌*、**65**、840 (2010).
- [31] P. Dziwa *et al.*, *Nature Materials* **11**, 1023 (2012).
- [32] 邑瀬和生、「IV-VI 族半導体の構造相転移-強磁場による格子結合の制御」、*大阪大学低温センターだより*、**153**、1 (1978).

- [33] C. S. Lent *et al.*, Superlattices and Microstructures **2**, 491 (1986).
- [34] F. Herman *et al.*, Journal de Physique Colloques **29**, C4 (1968).
- [35] Y. Tanaka *et al.*, Physical Review B **88**, 235126 (2013).
- [36] A. J. Nadolny *et al.*, Acta Physica Polonica A **94**, 449 (1998).
- [37] A. J. Nadolny *et al.*, Acta Physica Polonica A **94**, 454 (1998).
- [38] R. Diduszko *et al.*, Thin Solid Films **367**, 168 (2000).
- [39] A. J. Nadolny *et al.*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **248**, 134 (2002).
- [40] H. Zhang *et al.*, Nature Physics **5**, 438 (2009).
- [41] Y. Xia *et al.*, Nature Physics **5**, 398 (2009).
- [42] N. P. Butch *et al.*, Physical Review B **81**, 241301(R) (2010).
- [43] Y. S. Hor *et al.*, Physical Review B **81**, 195203 (2010).
- [44] K. Kuroda *et al.*, Physical Review Letters **105**, 076802 (2010).
- [45] M. Zargarova *et al.*, Inorganic Materials **34**, 263 (1995).
- [46] Supporting Online Material for Y. L. Chen *et al.*, Science **329**, 659 (2010).
- [47] J. Zhang *et al.*, Science **339**, 1582 (2013).
- [48] Supplementary Material for J. Zhang *et al.*, Science **339**, 1582 (2013).
- [49] R. Yu *et al.*, Science **329**, 61 (2010).
- [50] J. Zhang *et al.*, Nature Communication **2**, 574 (2011).
- [51] I. Lee *et al.*, Proceedings of National Academy of Science of the United States of America **112**, 1316 (2015).
- [52] C. -Z. Chang *et al.*, Advanced Materials **25**, 1065 (2013).
- [53] F. Katmis *et al.*, Nature **533**, 513 (2016).
- [54] G. -X. Miao *et al.*, Applied Physics Letters **94**, 182504 (2009).
- [55] M. Li *et al.*, Physical Review Letters **115**, 087201 (2015).
- [56] M. Li *et al.*, Physical Review B **96**, 201301(R) (2017).
- [57] 権田俊一、「分子線エピタキシー」、培風館 (1994).
- [58] M. Yamada *et al.*, Applied Surface Science **70**, 71 (1993).
- [59] Y. Ide *et al.*, Journal of Vacuum Science and Technology **A12**, 1858 (1994).
- [60] M. Yamada *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics **33**, L671 (1994).
- [61] B. D. Cullity, "Elements of X-RAY DIFFRACTION", Addison-Wesley (1978).
- [62] 日本表面科学会、「電子プローブマイクロアナライザー」、丸善 (1998).
- [63] 合志陽一、「改訂 X 線分析最前線」、アグネ技術センター (2001).
- [64] B. T. Thole *et al.*, Physical Review Letters **68**, 1943 (1992).
- [65] P. Carra *et al.*, Physical Review Letters **70**, 694 (1993).
- [66] K. Sakurai *et al.*, Journal of Vacuum Society Japan **53**, 747 (2010).
- [67] 鳥飼直也ら、「日本中性子学会誌 波紋」、**18**、221 (2008).
- [68] L. G. Parratt *et al.*, Physical Review **95**, 359 (1954).
- [69] A. Nelson Journal of Applied Crystallography **39**, 273 (2006).
- [70] U. A. Mengui *et al.*, Brazilian Journal of Physics **36**, 324 (2006).

- [71] 山口智也、「トポロジカル結晶絶縁体  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  のキャリア密度制御と表面状態観察」修士論文 (筑波大学 2017 年).
- [72] Y. Fukuma *et al.*, *Journal of Applied Physics* **99**, 08D510 (2006).
- [73] 大野英男、「半導体結晶成長」、コロナ社 (1999).
- [74] K. Dash *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 602 (2012).
- [75] S. S. Behera *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **436**, 61 (2017).
- [76] M. Górska *et al.*, *Physical Review B* **38**, 9120 (1988).
- [77] B. Hennion *Physical Review B* **66**, 224426 (2002).
- [78] G. E. Delgado *et al.*, *Bulletin of Materials Science* **33**, 247 (2010).
- [79] J. Yang *et al.*, *Physical Review B* **78**, 094415 (2008).
- [80] M. Inoue *et al.*, *Journal of The Physical Society of Japan* **47**, 1879 (1979)