

令和元年6月17日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04874

研究課題名(和文) スピン偏極STMによる磁性半導体の磁性発現機構の解明と磁性ナノ構造作製への応用

研究課題名(英文) Study of mechanism of ferromagnetism in magnetic semiconductor and application to fabrication of magnetic nanostructure by spin-polarized STM

研究代表者

金澤 研 (Kanazawa, Ken)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：60455920

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、半導体スピントロニクスへの応用が期待される希薄磁性半導体の強磁性メカニズムを明らかにするという目的で、スピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)を用いてZnTe(110)表面上に吸着した磁性元素CrおよびFeの局所電子状態の観察を目的として研究を行った。特にCrを対象とした研究結果として、表面上に吸着したCrはZnTeのZnサイトを置換して存在すること、ならびに、[110]方向の最近接サイトに隣接するCr間には強磁性相互作用が働くことによってそのSTM像が孤立Crよりも明るくなることを実験及び理論計算を組み合わせることで明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、未だにその磁性の起源について未知な部分が多い磁性半導体特に(Zn,Cr)Teを対象として、スピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)を用いてドーパント周りの局所電子状態を調べ、磁性ドーパントにはたらく磁性相互作用の詳細を明らかにし、ボトムアップ型の新規ナノ磁気工学の構築に向けた知見を得た。さらに、今後、SP-STMにより、孤立および隣接吸着した磁性ドーパント周りの局所的なスピン偏極状態を原子スケールで観察することで、その磁気特性の起源を明らかにすることができると思われる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we performed spin-polarized-scanning tunneling microscopy (SP-STM) on transition metal atoms deposited on a (110) surface of II-VI semiconductor ZnTe, in order to clarify the spin-polarized states around the adsorbed atoms. As results of our STM study, we found that single Cr atoms substituting into Zn sites of topmost surface of the ZnTe(110). And our STS measurements revealed Cr-induced spin-polarized impurity states in the energy gap region of the host ZnTe. Furthermore, by our experimental and theoretical studies, we clarified that the impurity states of the nearest-neighboring Cr atoms along the [110] direction were over rapped and imaged as a higher protrusion than that of single Cr atom reflecting the ferromagnetic interaction between them.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピントロニクス 磁性半導体 走査プローブ顕微鏡 表面物理 分子線エピタキシー

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

半導体スピントロニクスデバイスの実現には、スピンの向きが揃ったキャリアを生成し、半導体素子へ注入、検出するための材料が必要となる。スピン注入の高効率を実現する有力な候補として希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor : DMS)がある。DMSは半導体結晶中に磁性元素を添加することにより作製された、半導体と磁性体的な性質を併せもつ物質である。実用には室温以上で強磁性を示すことが望まれるが、未だ報告は少なく、発展途上の研究分野ではあるものの、実用された時に社会に与えるインパクトは極めて大きい。DMSの磁化特性は磁性ドーパントのもつ局在スピンによって現れる。ドーパント間に働く磁性相互作用は、ドーパントの原子種だけでなく配列や母体半導体の電子状態(半導体の極性、キャリア密度等)にも影響され、極めて複雑であるため、未だ明らかになっていないところが多い。そのメカニズム解明のためには磁性元素周りの電子状態を単一原子スケールで研究することが望まれる。

研究当初はDMSを対象としたSTM研究は(Ga,Mn)Asが主であり、他の系に関してはほとんど報告がないという状況であった。課題採択前の先行研究で行ったCr5%(Zn,Cr)Te/p-ZnTeの断面STM結果(観察温度~80 K)では(Zn,Cr)Te/p-ZnTe界面に加え、(Zn,Cr)Te領域に単原子スケールの輝点としてCr原子が確認された。さらに隣接するCrの隣接距離および方向によって輝点の明るさが変わるという観察結果が得られていた。

2. 研究の目的

本研究では、希薄磁性半導体、特にII-VI族半導体ZnTeに磁性元素Crをドーパした系を対象とし、スピン偏極走査トンネル顕微鏡(SP-STM)を用いて磁性ドーパント周りの局所電子状態を調べることで、それらの間に働く磁性相互作用の起源を明らかにすることを目的とした。それに加え、将来的な時制ナノ構造への応用を見据え、ZnTe(110)劈開表面に真空蒸着された磁性原子Mn, Feも対象とした。さらに、電荷ドーパした際の、磁性原子の電子状態および原子間の相互作用の変化を詳細に解析することで、この系における電場印加による磁性制御の可能性を探求することを目的とした。

3. 研究の方法

主な解析手法として、実空間において原子レベルの空間分解能を有する走査プローブ顕微鏡法を用いた。本課題では、磁性ドーパントが形成する不純物状態のスピン偏極の様子を直接明らかにすることを目的としている。そのために用いるのがスピン偏極(SP-)STMである。通常のSTMがタンゲステン(W)等の非磁性金属を探針として用いるのに対し、SP-STMはFe, Ni, Crといった磁性金属もしくはその蒸着膜を用いる。磁性探針先端の電子状態はフェルミエネルギー付近で多数派スピンと少数派スピンとで状態密度が互いに異なるため、試料との間に流れるトンネル電流にも両者で差が生じる。その差によって各スピン成分が試料表面で形成する磁気構造(微視的に見れば原子や電子軌道)を可視化する(図1)。

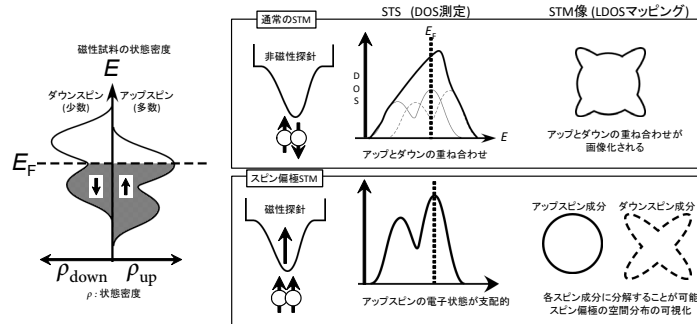


図1 スピン偏極STM (SP-STM) の模式図

4. 研究成果

① ZnTe(110)表面に吸着したCrの研究

p-ZnTe(001)基板を真空劈開することによって得られた(110)表面にCrを蒸着させた試料のSTM観察結果について述べる。図2(a)にp-ZnTe(110)表面に吸着した単一CrのSTM像を示す。吸着Crは、Te原子列上で高さ約30 pmの<110>方向にのびる細長い輝点として観察された。これらの結果と先行研究 [Nanoscale, 6, 14667 (2014)]で行った断面STM実験およびDFT計算との類似性から、蒸着されたCrは表面第一層目のZnを置換して存在していると考えられる。

孤立Cr周囲の電子状態を詳細に調べるため、

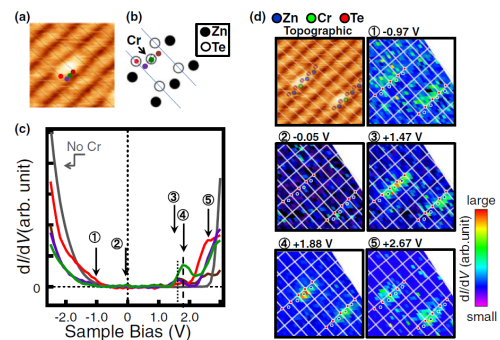


図2 ZnTe(110)表面に吸着したCr原子のSTM研究  
 (a) 単一Cr原子のSTM像( $V_s = -2.5$  V,  $I_t = 20$  pA)  
 (b) 原子配列のモデルと STS 測定位置  
 (c) STS ( $dI/dV$ -V 曲線) 測定結果  
 (d) 図(c)に示す特徴的な電圧での  $dI/dV$  (LDOS) マッピング

Cr の近傍において図 2(b)に示す 4 点および Cr の存在しない箇所に対して STS 測定を行った。測定結果を図 2(c)に示す。なお、グラフの各線の色は図 2(b)中の各丸の色に対応している。まず Cr の存在しない箇所(ZnTe)で測定した  $dI/dV$ - $V$  曲線は広いエネルギー範囲で値をもち、ZnTe のバンドギャップを反映していることがわかる。一方で、Cr の最隣接 Te で測定した  $dI/dV$ - $V$  曲線は ZnTe の曲線に比べ、低負バイアス( $V_s = -1.0$  V)で立ち上がっていることがわかる。これは前述の先行研究の結果と同様であり、 $t^+$ の準位を反映していると考えられる。Cr 直上、および Cr から $\langle 110 \rangle$ 方向に移動した位置で測定した  $dI/dV$ - $V$  曲線は非占有状態( $+1.5$  V  $< V_s < +1.9$  V)の範囲でピーク形状を示すことがわかる。この非占有状態のピークは Cr が形成する非占有準位を反映したものであると考えられるが、これまでの MBE を用いた実験では確認することができず、今回初めて観測された。

次に図 2(c)のグラフ中の特徴的なバイアスにおける LDOS の空間分布を反映した  $dI/dV$  マッピング像を図 2(d)に示す。図中、緑丸は Cr、赤丸は Te、青丸は Zn の原子位置である。また白線は Te の原子列である。①-1.0 V 付近では Cr に隣接する Te の原子列に沿って LDOS の大きい箇所が伸びており、 $t^+$ の準位を反映していることがわかる。③+1.5 V 付近では Cr から $\langle 110 \rangle$ 方向に LDOS が大きいことがわかる。さらに④+1.9 V 付近では Cr 直上で LDOS が大きい。

これら③、④の状態は Katayama らの理論研究 との比較から  $e$ 準位を反映していると考えられる。本来、 $e$ の準位は Cr がバルク中に存在し四面体配位をとるときには二重縮退している。しかし、今回  $e$ の準位のピークが 2 つ確認されたことで、準位が分裂している可能性が示唆される。これは Cr が表面第一層の Zn を置換しているため、四面体配位が崩れ、 $e$ の準位の DOS の形状の違いでエネルギー差が生じたと考えられる。その結果、エネルギーの高い方に局所的な LDOS 分布をもつ準位④、低い方に $\langle 110 \rangle$ 方向に広がった LDOS 分布をもつ準位③が観察されたと考えられる。

さらに、隣接 Cr 間にはたらくと考えられる磁性相互作用の詳細について調べるため、様々な隣接距離および隣接方向で配列した Cr ペアを観察対象として研究を行った。図 3(a)-(d)に ZnTe(110)表面上で(a)[110]最近接、(b)[110]方向第二近接 ([110] $\times 2$ )、(c)[001]、(d)[112]にペアを組んだ Cr 原子に対して行った STM 観察結果を示す。図が示すとおり、他のペア配列に比べて [110]最近接ペアが明るく観察されていることがわかる。この起源を明らかにするため密度汎関数 (DFT) に基づく理論計算を行った。図 3(e)に DFT 計算によって得られたフェルミエネルギー近傍の局所状態密度 (LDOS) 分布を示す。特に  $E = E_F + 0.5$  eV のエネルギー範囲において Cr の不純物状態が互いに重なり合うことでペアの中央に LDOS が真空方向に大きく張り出すことがわかる。このような LDOS の張り出しは計算条件として Cr 間に強磁性的な相互作用を与える必要があることから、先の STM 観察結果は Cr 間にはたらく強磁性相互作用を検出していると結論付けられる。

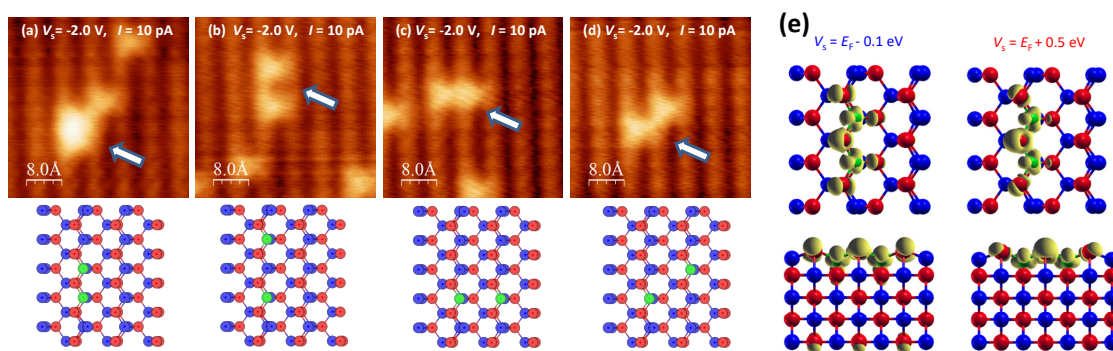


図3 ZnTe(110) 碧海表面上に形成された Cr ペアの走査トンネル顕微鏡観察結果  
(a) [110] 最近接, (b) [110]第二近接, (c) [001]近接, (d) [112]近接に対応している。  
(e) Cr[110]最近接ペアに対する密度汎関数理論を用いた局所状態密度計算の結果

このように、バルクでは縮退している単一磁性不純物由来のスピンの偏極状態が表面での対称性低下によって分裂し、さらに、それらが隣接した際に磁性相互作用がはたらくことによって新たなスピンの偏極状態を形成するという結果は極めて興味深い現象であり、将来、デバイスが原子スケールまでサイズダウンした際には、これらの準位を人為的に切り替えることでスピントロニクスデバイスの特性を制御すること等が可能になると期待される。

## ② ZnTe(110)表面に吸着した隣接 Cr および Fe 間に働く相互作用の理論計算研究

磁性不純物間にはたらく磁性相互作用は隣接方向や距離だけでなく、磁性元素の違いによっても異なる。これらの差は SP-STM のコントラストの違いとして現れると考えられる。したがって、実際の SP-STM 観察の前段階として、DFT 計算によって Cr と Fe ペアの様々な隣接方向に対し、強磁性 (平行)、反強磁性 (反平行) の各スピンの偏極状態の全エネルギー計算を行い、その安定性について調べた。なお、交換相関汎関数としては一般化勾配近似 (GGA) を使用した。図 4 に計算結果の概要を示す。Cr ペアに対しては [110]最近接配置に強磁性的にスピンの偏極したときが最も安定であるという結果を示唆する計算結果が得られた。それに対し、Fe ペアの場合は [110]最隣接ペアに反強磁性的なスピン秩序を有しているときに最もエネルギー的に安定

であるという結果が得られた。この結果は、まさに本課題の一つの目的である DMS の磁性ドーパント間に働く磁性相互作用の磁性元素依存性が SP-STM のコントラストとして検出できる可能性が高いことを示唆したものである。さらに、両元素とも[110]で最近接に配列することが最も安定であることから、今後この得られた知見をもとに、より高い強磁性 (反強磁性) 転移温度を有する DMS、ならびに、より高機能なナノマグネティクスの実現に寄与することになると期待される。

### ③ GaAs(110)表面上に吸着した Mn およびその多量体が形成する不純物準位の研究

II-VI 族化合物半導体である ZnTe 表面を用いた研究に加え、III-V 族化合物半導体である GaAs 表面を対象とした研究を行った。真空脱気によって露出した GaAs の(110)表面上に磁性元素として Mn を室温で蒸着しその状態を STM 観察した。図 5 は GaAs 表面上に吸着した Mn 原子近傍の STM 像である。従来の報告通り孤立 Mn 原子は単原子サイズの輝点として観察された。一方、これらとは別にやや[110]方向に大きく広がった形状を持つ輝点も観察された (図中 P 及び T)。STM 像シミュレーションの計算結果と比較することにより、P および T はそれぞれ基板の[110]方向に沿って形成された Mn ペア (二量体) および三量体であることが分かった。さらに、これらの存在確率はランダムに Mn が吸着した場合のペア形成確率に比べ明らかに高いことから、吸着 Mn 間には表面上で引力的な相互作用が働いていることが示唆される。また、STS 測定から Mn ペアの原子間の位置に  $V_s \sim +0.8$  V に孤立原子とは異なる電子状態が観察された。この結果は Mn が隣接することにより両者の不純物準位が重なり相互作用を及ぼし、新たな電子状態が形成されたものであると考えられる。この不純物準位の起源はスピン偏極した Mn の d 電子であると考えられ、今後、これらの状態を SP-STM で観察することで磁性不純物 Mn およびそのペアによって誘起されるスピン偏極状態の詳細を明らかにできると期待される。さらに、Mn 間の引力的な相互作用を積極的に制御することで、原子スケールの磁性構造を作製制御可能であると期待される。

### ④ SP-STM 用 Cr 探針の電解研磨法の確立

SP-STM 研究を進めるにあたり、探針の有力な候補である Cr 探針の作製について研究をおこなった。オミクロン社製低温 STM (LT-STM) で使用することを想定し、直径 2 mm の多結晶 Cr 棒をまずリユーター (セラミック砥石) で直径約 0.3mm になるまで機械研磨し、その後 2 M の KOH 溶液中で環状の白金電極を用いて 2 - 3 V 程度の直流電圧で電解研磨をすることにより、きわめて鋭い先端形状をもつ Cr 探針を作製することに成功した (図 6)。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

#### ① Attractive Interaction between Mn Atoms on GaAs(110) Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy

Atsushi Taninaka, Shoji Yoshida, Ken Kanazawa, Eiko Hayaki, Osamu Takeuchi, and Hidemi Shigekawa

Nanoscale, **8**, 12118 - 12122 (2016)

DOI: 10.1039/C6NR02190E (査読有)

#### ② "Structural and magnetic properties of (Zn,Fe)Te thin films grown by MBE under Zn-rich flux

Cr-Cr pair	$E_{FM} - E_{AFM}$ (eV)	$E - E_{[110]}$ (eV)
[110]	-0.327	0
[112]	-0.009	0.310
[001]	-0.005	0.306

Fe-Fe pair	$E_{FM} - E_{AFM}$ (eV)	$E - E_{[110]}$ (eV)
[110]	<b>0.306</b>	0
[112]	<b>0.002</b>	0.315
[001]	<b>0.001</b>	0.343

図 4 ZnTe(110)表面上の Cr ペアおよび Fe ペアに対する全エネルギー計算結果 (ペア配列は図 3 を参照)  
※ $E_{FM} - E_{AFM}$  の値が負 (正) であることは、強磁性 (反強磁性) 的なスピン配列が安定であることを意味する

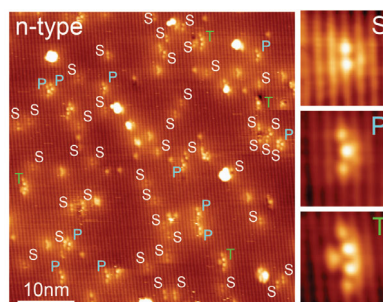


図 5 n-GaAs(110)表面上の Mn の STM 研究  
(左) 50 nm x 50 nm 領域での Mn 吸着の様子  
(右) S: 孤立 Mn、P: Mn 二量体 (ペア)、T: Mn 三量体の拡大図

電界研磨 Cr 探針の先端 SP-STM 結果: Co/Cu(111)  
(三角形が Co 島状構造)

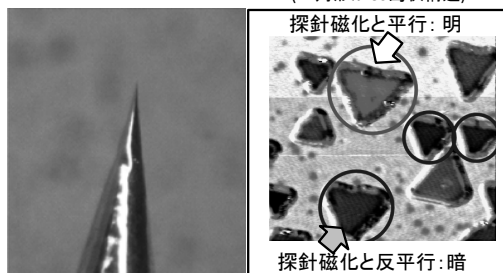


図 6 Cr 探針の電解研磨  
(左) 電解研磨で得られた Cr 探針先端部の写真  
(右) Cr 探針を用いて観察された Co アイランドの STM 像

condition"

Takuma Nakamura, Yu Sugimura, Takeru Domon, Satoshi Ishitsuka, Ken Kanazawa, Hironori Ofuchi, Shinji Kuroda

Journal of Crystal Growth **477**, 123-126 (2017)

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.030 (査読有)

- ③ "Effect of nitrogen acceptor co-doping on the structural and magnetic properties of (Zn,Fe) Te"  
Indrajit Saha, Takuma Nakamura, Ken Kanazawa, Hiroaki Nitani, Masanori Mitome, Shinji Kuroda  
Journal of Crystal Growth **511**, 42-47 (2019)  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.026 (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① STM Study of 3d Transition Metal Atoms Adsorbed on ZnTe(110) Surface  
Ken Kanazawa, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda  
14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-14 & ICSPM26)  
2018. 9.21-25
- ② Fe 添加した閃亜鉛鉱型 MnTe 薄膜の MBE 成長と磁化特性  
金澤 研、山本 一理、加藤象二郎、黒田真司  
第 78 回応用物理学会学術講演会, 福岡国際会議場 (福岡県・福岡市)  
2017. 9. 5-8
- ③ STM/STS study of impurity states induced by Cr atoms adsorbed on ZnTe(110) surface  
Ken Kanazawa, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Shinji Kuroda  
The 9th Physics and Applications of Spin Related Phenomena in Semiconductors (PASPS-9)  
2016. 8. 7-11
- ④ STM/STS study on electronic states of magnetic impurity Cr atoms adsorbed on ZnTe(110) surface  
Ken Kanazawa, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Shinji Kuroda  
24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24)  
2016. 12.14-16
- ⑤ Attractive interaction of Mn Atoms on the GaAs(110) Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy  
Eiko Hayaki, Atsushi Taninaka, Shoji Yoshida, Ken Kanazawa, Osamu Takeuchi, Hidemi Shigekawa  
24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24)  
2016. 12.14-16

[その他]

ホームページ等

[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kuroda\\_lab/index.html](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kuroda_lab/index.html)

<http://dora.bk.tsukuba.ac.jp>

<http://www.trios.tsukuba.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

金澤 研 (KANAZAWA, Ken)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：60455920

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。