

平成 22 年 6 月 18 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560017

研究課題名（和文）希薄磁性半導体の蛍光X線ホログラフィー

研究課題名（英文）X-ray fluorescence holography of diluted magnetic semiconductor

研究代表者

八方 直久 (HAPPO NAOHISA)

広島市立大学・情報科学研究科・講師

研究者番号：30285431

研究成果の概要（和文）：希薄磁性半導体  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  において、大きな Cd-Te 格子に小さな  $\text{MnTe}_4$  四面体が、どのように上手く入り込んでいるのかを調べるために、蛍光X線ホログラフィーの実験を行った。その結果、第五近接付近までの中間的な範囲が歪んでいること、その歪みの範囲は、陽イオンよりも陰イオンの格子の方が広いことが明らかになった。このような歪み方が、三元系混晶の結晶化に貢献していると思われる。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate how the small  $\text{MnTe}_4$  tetrahedra can be stretched in the large Cd-Te lattice, we have measured X-ray fluorescence holography on the diluted magnetic semiconductor  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  and obtained the wider atomic images. It is concluded that the lattice of this mixed crystal is highly distorted in the intermediate range, and the distortion in the anion sublattice is induced to the larger distance than that in the cation sublattice.

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	1,600,000	480,000	2,080,000

研究分野：理工系・工学

科研費の分科・細目：応用物理学、工学基礎・応用物性、結晶工学

キーワード：希薄磁性半導体、三元系混晶、蛍光X線ホログラフィー、放射光利用測定技術

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 2つの結晶構造評価実験の矛盾

II-VI 族半導体 CdTe、ZnTe の陽イオンを  $\text{Mn}^{2+}$  で置換した三元系の混晶  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  は特異な磁氣的・磁気光学的な性

質によって古くから精力的に研究されてきた、いわゆる希薄磁性半導体のうちの一つである。磁性体と半導体の中間相とされるこの物質群のさまざまな物性は、組成を変化させることにより制御することが可能である。ま

た、他の磁性金属 (Fe や Co など) の希薄磁性半導体が数パーセントしか置換されないのに比べて、格段に高濃度 (80%以上) の良質な結晶が出来るという特徴を持っている。構造は母体の閃亜鉛鉱型を保持しており、その格子定数は Mn 濃度に対して直線的に変化することが X 線回折の結果から知られている [1]。そのため陽イオン-陰イオン間の長さも Mn 濃度に比例すると信じられていた (Vegard 則)。一方、X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定からは、組成にほとんど依存しない 2 種類の結合長がある ( $x = 0.65$  までの広い組成範囲で、Zn-Te (0.264 nm)、Mn-Te (0.272 nm) 結合の長さは、組成にほとんど依存しない: Pauling 則) ことが分かっている [2, 3]。この一見矛盾する結果から生まれる新たな疑問は、大きな  $\text{MnTe}_4$  四面体がどうやって小さな  $\text{ZnTe}_4$  四面体でできた格子のなかに入り込んでいるのだろうか? という自己秩序化についてである。

#### (2) これまでの構造モデル

長さが異なる結合が存在するにもかかわらず 8 割もの置換が許されることから、組織的・系統的に歪んでいることが予想される。Balzarotti らは、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の XAFS の研究において、Cd と Mn からなる陽イオンの副格子は歪まずに Mn 濃度に対して直線的に変化して X 線回折の結果を満足させ、その陽イオンに囲まれた陰イオン (Te) が XAFS の結果を満たすように歪むというモデルを提唱した [2]。この彼らのモデルの正否を判定するためには、XAFS より広範囲の局所構造について調べ、特に陽イオン間の距離を明らかにしなければならない。

#### (3) 第三の手法による評価

これに対して我々は、これまでに大型放射光施設 (SPring-8) や高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 (KEK-PF) にて、 $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$  に対する Zn-K $\alpha$ 、Mn-K $\alpha$  の蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) を実施してきた。XFH は極めて新しい局所構造解析法であり、基本的に最近接原子までの一次元的な情報しか得られない XAFS と比較すると、最大で第 15 近接までの三次元的原子配列を 0.01 Å の分解能で明らかにすることが可能となってきた [4, 5]。Zn および Mn-K $\alpha$  XFH 実験の結果から、最近接と第 3 近接に位置する Te 元素のイメージが、おおよそ閃亜鉛鉱型で推測される位置にはっきりと認められた [6, 7]。これは Te 陰イオンが、ゆがまずに非常にしっかりとした副格子を形成していることを示している。しかしながら、第二近接に存在するはずの Zn あるいは Mn 原子像は認められなかった。このことから Zn、Mn 陽イオンの副格子に非常に大きな歪みがあることが推測される。このことは Balzarotti らのモデルを完全に否定す

る。彼らのモデルに従うと、陽イオンの像が X 線回折の結果を満たす位置にきちんと観測され、逆に陰イオンの像の強度が弱くならなければならない。しかし、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  では陰イオン Te に比べ陽イオン Zn の X 線散乱強度が弱いために、再生した原子像の強度も低くなることが予想され (理論計算では 1/10 程度となる)、雑音の中に埋もれている可能性も拭き切れず、更なる研究が期待されていた。

- [1] D. R. Yorder-Short *et al.*, *J. Appl. Phys.* **58**, 4056 (1985).
- [2] A. Balzarotti *et al.*, *Phys. Rev. B* **31**, 7526 (1985).
- [3] N. Happo *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 4315 (1996).
- [4] K. Hayashi *et al.*, *Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B* **196**, 180 (2002).
- [5] K. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **71**, 224104 (2005).
- [6] S. Hosokawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1011 (2005).
- [7] N. Happo *et al.*, *Proc. 8th Int. Conf. X-ray Microscopy (XRM2005, Himeji, JAPAN)*, IPAP Conference Series **7**, 273 (2006).

## 2. 研究の目的

陽イオンの X 線散乱強度が弱い  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  に対して、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の場合は、それが陰イオンと同程度となるため、もしも Cd の原子配置に秩序が存在すれば、XFH の測定で確実に観測されるはずである。逆に、やはり、その原子像が確認されなければ、希薄磁性半導体における陽イオンの副格子の歪みの存在を確定させることができる。

そこで本研究では、希薄磁性半導体の原子配列評価における、X 線回折 [1] と XAFS [2] の矛盾解消を目的として、XAFS よりも広範囲の局所的な原子配置を 3 次元的なイメージとして決定するために、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の XFH 実験を実施した。

## 3. 研究の方法

試料の  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  単結晶はブリッジマン法によって作製し、5 mm 角 (厚さ 3 mm) に切り出して使用した。

XFH の測定は SPring-8 のビームライン BL37XU にて実施した。図 1 に装置を示す。試料の (110) 劈開面に単色 X 線を入射し、その試料を二軸 (傾斜角  $\theta$ 、方位角  $\phi$ ) で回転させて、発生する Mn-K $\alpha$  蛍光 X 線の強度を計数した。蛍光 X 線は円筒型グラフィート分光結晶で集光・分光し、アバランシェフォトダイオードで検出した。また、 $\theta$  は 0~75° を 1° 刻みで、 $\phi$  は 0~360° を約 0.3° 刻みで走査した。その結果、入射 X 線のエネルギーが 13.5~17.0 keV の範囲を 0.5 keV 刻みで計 8 本のホログラムを取得することができた。

得られたホログラムに対して、パرتون法による再生処理を行い Mn 元素周辺の三次元原子像を得た。また、約 3 万原子の CdTe クラスタに対してホログラムの理論計算を行い、実験原子像との比較分析を行った。(CdTe は  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の母体である。)

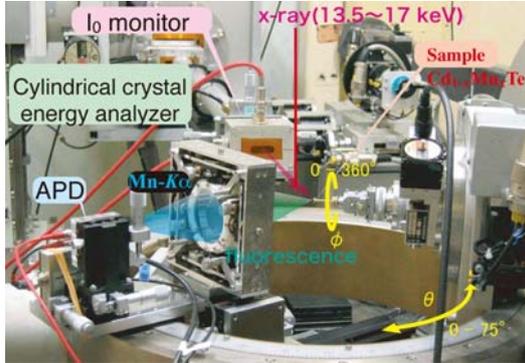


図1 蛍光X線ホログラフイーの実験装置

#### 4. 研究成果

得られた  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  のホログラムの例を図2に示す。入射X線のエネルギーは 13.5 keV である。直線や曲線の模様はX線定在波線と呼ばれるX線回折ともなって発生するもので、二元系の結晶 ZnTe などと比べると非常に不鮮明である。これは三元系混晶の方が結晶性が悪く歪みが大きいことを示している。

8本のホログラムより再生した三次元原子像を図3に示す。中心には Mn 元素が存在する。その周りの赤い像が周辺原子の存在を示している。いくらかの虚像が見られるが、概ね  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  の母体の CdTe の閃亜鉛鉱型の格子が観測され、Mn 元素は置換サイトにあることが確認された。

詳細な考察を行うために、中心元素からの距離と原子像の強度を分析した。結果を図4に示す。黒丸(●)が実験の値で、第一近接を1とした相対強度を示す。白丸(○)は理論計算の値で、第6近接の強度を実験と合わせてスケールしている。第一、第三、第五近接の陰イオンの原子像が理論計算よりも、ほぼ半分程度に弱くなるのが分かった。このことは、その範囲までの陰イオンの格子が大きく歪んでいることを示唆している。また、この歪みが、第7近接で、ほぼ収束することも明らかになった。

一方、陽イオンは、XAFSの結果が示すように、第二近接が2つの距離に別れていることが確認されたが、原子像強度は、ほぼ理論計算と一致することが分かった。このことから、陽イオンの格子の方が陰イオンの格子よりも(第二配位を除けば)歪みが小さいことが予想される。

希薄磁性半導体に対する唯一の構造モデル

ルである Balzarotti らのモデルは、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  の XFH の結果では、陽イオンの格子の様子が観測されなかったために、その信憑性が疑われていた。しかし、彼らのモデルは、今回の  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  の陽イオンの格子が歪まず、陰イオンの格子が大きく歪むという結果と、大きくは矛盾しないことが分かった。それでもなお、第7近接で歪みが収束することは説明が難しく、今後の、更なる研究が期待される。

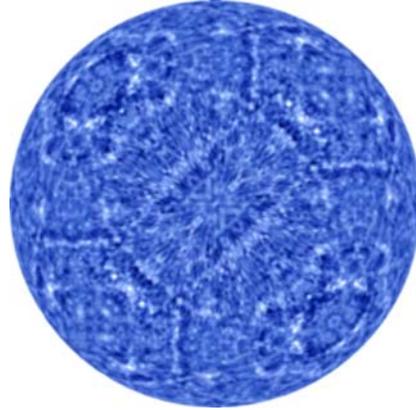


図2 13.5 keV で測定した  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  のホログラム

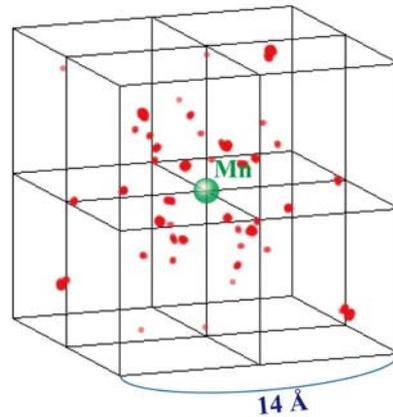


図3 パرتون法で再生した  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  の Mn 周辺の三次元原子像

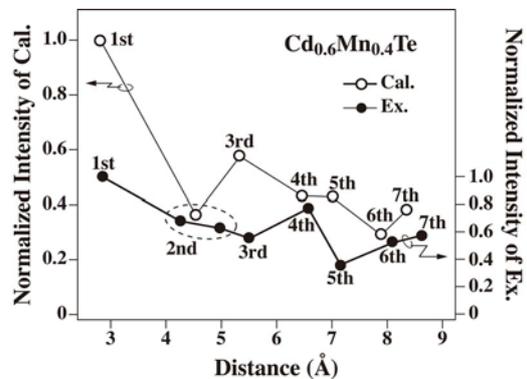


図4 再生原子像の強度(●が実験、○が CdTe クラスタに対する理論計算)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ①. 八方直久、他2名、Atomic image around Mn atoms in diluted magnetic semiconductor  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  obtained from X-ray fluorescence holography, J. Crystal Growth, Vol.311, p.990-993, 2009年
- ②. W. Hu, 林好一, 八方直久、他6名、Structural analysis of  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  single crystal by X-ray fluorescence holography, J. Crystal Growth, Vol.311, p.982-985, 2009年
- ③. 細川伸也、尾崎徹、高田直樹、八方直久、他3名、X-ray fluorescence holography of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$  mixed crystal, J. Crystal Growth, Vol.311, p.978-981, 2009年
- ④. 細川伸也、八方直久、林好一、Reconciling the Pauling bond length picture and Vegard's law in a mixed crystal: An x-ray fluorescence holographic study, Phys. Rev. B, Vol.80, p.134123(7page), 2009年
- ⑤. W. Hu, 林好一, 八方直久、他6名、Phase transition in  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  studied by x-ray fluorescence holography, Phys. Rev. B, Vol.80, p.060202(4page), 2009年

[学会発表] (計12件)

- ①. 高田直樹、八方直久、他4名、混晶半導体  $\text{Ga}_{0.02}\text{In}_{0.98}\text{Sb}$  の蛍光X線ホログラフイー、第21回日本放射光学会年会(立命館大学びわこ草津キャンパス、2008年1月13日)
- ②. 八方直久、他2名、希薄磁性半導体  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  の Mn-K 蛍光X線ホログラフイー、2008年春季応用物理学関係連合講演会(日本大学船橋キャンパス、2008年3月28日)
- ③. 八方直久、他2名、Atomic image around Mn atoms in diluted magnetic semiconductor  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  obtained from X-ray fluorescence holography、第4回結晶成長と結晶技術のアジア会議(CGCT-4、東北大学・金研、2008年5月24日)
- ④. W. Hu, 林好一, 八方直久、他6名、Structural analysis of  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  single crystal by X-ray fluorescence holography、第4回結晶成長と結晶技術のアジア会議(CGCT-4、東北大学・金研、2008年5月24日)
- ⑤. 細川伸也、尾崎徹、高田直樹、八方直久、他3名、X-ray fluorescence holography of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$  mixed crystal、第4回結晶成長と結晶技術のアジア会議(CGCT-4、東北大学・金研、2008年5月24日)

- ⑥. 八方直久、他2名、Mn-K  $\alpha$  蛍光X線ホログラフイーによる希薄磁性半導体  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$  の局所構造解析、第22回日本放射光学会年会(東京大学本郷キャンパス、2009年1月11日)
- ⑦. 林好一、W. Hu, 山本篤史郎、八方直久、他5名、XFHによる  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$  の相転移挙動観測、第22回日本放射光学会年会(東京大学本郷キャンパス、2009年1月11日)
- ⑧. 八方直久、他4名、Zn-K $\alpha$  X-ray fluorescence holography of  $\gamma$ -ray detector material  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 、第11回電子分光と電子構造の国際会議(ICESS11、奈良県新公会堂、2009年10月6日)
- ⑨. 細川伸也、八方直久、他4名、Three-dimensional atomic image obtained by x-ray fluorescence holography around the Tl atoms in  $\text{TlInSe}_2$  thermoelectric material、第11回電子分光と電子構造の国際会議(ICESS11、奈良県新公会堂、2009年10月6日)
- ⑩. 八方直久、他4名、希薄磁性半導体の蛍光X線ホログラフイー - locomotive wheel モデル -、第23回日本放射光学会年会(イーグレ姫路、2010年1月8日)
- ⑪. 三村功次郎、細川伸也、八方直久、他5名、第23回日本放射光学会年会(イーグレ姫路、2010年1月9日)
- ⑫. 林好一、内富直隆、八方直久、細川伸也、蛍光X線ホログラフイーによる強磁性半導体  $\text{ZnSnAs}_2\text{:Mn}$  の局所構造解析、第23回日本放射光学会年会(イーグレ姫路、2010年1月9日)

6. 研究組織

(1)研究代表者

八方 直久 (HAPPO NAOHISA)

広島市立大学・情報科学研究科・講師

研究者番号：30285431

(2)研究分担者

(3)連携研究者