

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656005

研究課題名(和文)半導体に添加した異種の遷移元素間の相互作用の解明と新規磁性半導体の創出

研究課題名(英文) Study on the interaction between different kinds of transition-metal elements incorporated in semiconductors and creation of novel magnetic semiconductors

研究代表者

黒田 眞司 (Kuroda, Shinji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40221949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：異種の遷移元素間の相互作用の解明および新たな磁性発現の検証を目的として、II-VI族半導体に2種類の遷移元素を添加した四元系混晶薄膜の磁性を調べた。CdTeにMnとCrを同時に添加した(Cd,Mn,Cr)Teでは、三元系の(Cd,Mn)Teでは反強磁性的であったMn間の相互作用が、僅かな量のCrの添加により強磁性的に変化し、MnとCrの同時添加により強磁性が増強されることが明らかとなった。一方、ZnTeにCr, Feを添加した(Zn,Cr,Fe)Teでは、Cr組成一定のもとでFe組成の増加に伴い、飽和磁化は減少する一方、保磁力は増加し、CrとFeと間の反強磁性相互作用を示唆する結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the magnetic properties of quaternary mixed crystals in which two kinds of transition-metal elements are incorporated in II-VI compounds, with an aim to clarify the interaction between different kinds of transition-metal elements and to seek the possibility of novel magnetism. In the case of (Cd,Mn,Cr)Te, it is found that the interaction between Mn, which is antiferromagnetic in the ternary compound (Cd,Mn)Te, turns to ferromagnetic by the incorporation of a small amount of Cr. This result indicates that the ferromagnetism is enhanced by incorporating Mn and Cr simultaneously in the crystals. On the other hand, in the case of (Zn,Cr,Fe)Te, it is found that the saturation magnetization decreases and the coercive force increases with the increase of the Fe composition at a constant Cr composition, which suggests the antiferromagnetic interaction between Cr and Fe.

研究分野：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：スピントロニクス 磁性半導体 4元系混晶 反強磁性

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスへの応用を目指し、強磁性を発現する半導体新材料の実現が求められている。半導体中に遷移元素あるいは希土類元素の磁気的性質を持つ元素を添加した希薄磁性半導体(DMS)を対象とした物質探索が活発に行われているが、これまでは半導体に1種類の磁性元素のみを添加した3元系混晶DMSが探索の主たる対象で、2種類以上の磁性元素を添加した4元系DMSはあまり注目されてこなかった。実際、実験研究の報告例は僅かである一方で、半導体に添加した異種の磁性元素間の相互作用についての理論的研究はいくつか報告されている。とりわけ、磁性元素の組み合わせによっては、異種の磁性元素間の相互作用により、新しいタイプの磁気秩序が実現するという可能性が指摘されており、その実験的な検証が待たれている。そこで、本研究課題では、II-VI族半導体CdTeまたはZnTeに2種類の遷移元素を添加した4元系DMSの薄膜結晶を実際に作製し、その磁性を調べることを目的に研究を行った。

2. 研究の目的

本研究課題では、半導体中に2種の遷移元素を添加した4元系DMSの磁性および遷移元素間の相互作用を解明し、応用の可能性を検証することを目的とした。II-VI族半導体に2種類の3d遷移元素を添加した4元混晶を作製し、その磁性をさまざまな観点から調べることで、異種の遷移元素間にどのような相互作用がはたらくか、またそれが母体半導体のバンドギャップ中の3d電子準位の位置および電子数にどのように依存するかを調べ、相互作用の起源となるメカニズムを解明することを目指した。

3. 研究の方法

分子線エピタキシー(MBE)により、II-VI族半導体ZnTeまたはCdTeに3d遷移元素Mn, Cr, Feの中から2種類を選んで添加した4元

系DMSの薄膜結晶を成長した。MBE成長時の成長条件を適切に制御することにより、良質な結晶性を保ち、異相の析出物のない薄膜結晶の作製を試みた。作製した薄膜結晶に対して、X線回折(XRD)測定ならびにX線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、遷移元素が母体の半導体結晶のII族サイトを置換した混晶であり、異相の析出物が検出されないことを確認した。そのような薄膜結晶に対し超伝導磁束量子干渉計(SQUID)を用いた磁化測定を行い、磁化の磁場・温度依存性など磁性のさまざまな側面を調べた。遷移元素の組成を系統的に変化させた一連の試料に対する磁化測定により、磁性が遷移元素の組成によりどのように変化するかを詳しく調べることにより、各遷移元素の磁気モーメントの振舞いおよび遷移元素間の相互作用を明らかにすることを目指した。

4. 研究成果

(a) 4元系DMS (Cd,Mn,Cr)Teの磁性

本研究における4元系DMSの対象物質として、II-VI族半導体CdTeに2種類の遷移元素Mn, Crを添加した(Cd,Mn,Cr)Teを選び、研究を行った。Mn組成が約20%と一定で、Cr組成を0~7%の範囲で変化させた一連の薄膜結晶をMBEにより作製した。これらの試料はXRDおよびXAFS測定により、Mn, CrがCdサイトを置換した混晶であり、異相の析出物が検出されないことを確認した。図1は一連の試料に対する2Kにおける磁化の磁場依存性(M-H曲線)を示したもので、Crを含まない3元系(Cd,Mn)TeではM-H曲線は常磁性的であるのに対し、Crを添加するとヒステリシスが現れ強磁性的な振舞いに転じていることがわかる。Cr組成による磁性の変化を見るために、磁性の振舞いを示す特徴的なパラメーターをCr組成に対してプロットしたグラフを図2に示す。図では、零磁場冷却(ZFC)過程で測定した磁化の温度依存性(M-T曲線)において磁化の最大値を与えるブロッキング

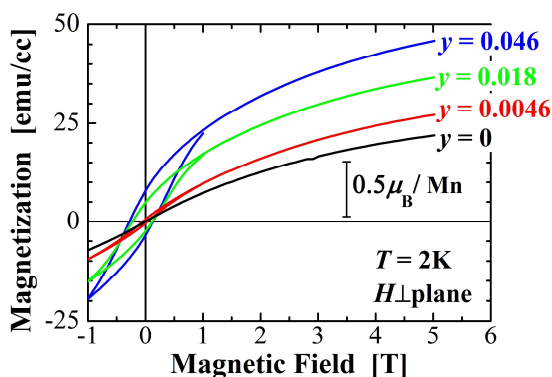


図1: Cd_{1-x-y}Mn_xCr_yTe (x ~ 0.2, y = 0 ~ 0.046)の2KにおけるM-H曲線。磁場は試料面に垂直に印加。

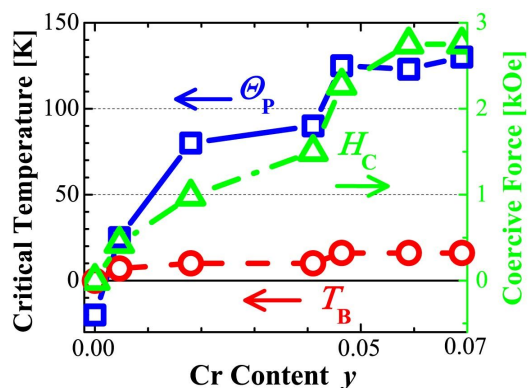


図2: Cd_{1-x-y}Mn_xCr_yTe (x ~ 0.2)における3つの特徴的なパラメーター(ブロッキング温度T_B, 常磁性キュリー温度 θ_p , 2Kにおける保磁力H_C)のCr組成yに対する依存性。

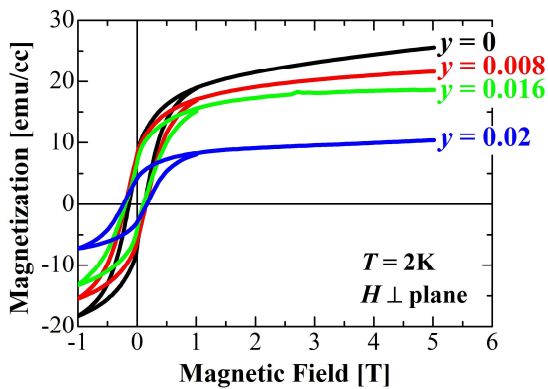


図3: $Zn_{1-x-y}Cr_xFe_yTe$ ($x \sim 0.06$, $y = 0 \sim 0.02$)の2KにおけるM-H曲線。磁場は試料面に垂直に印加。

グ温度 T_B 、M-T 曲線の Curie-Weiss 則へのフィッティングから得られる常磁性キュリー温度 θ_p 、および 2K における保磁力 H_C を併せてプロットしている。図に見る通り、 θ_p は、Cr を含まない試料では負の値 ($\theta_p = -20K$) であるのに対し、Cr 組成 $y=0.0046$ で正の値 ($\theta_p = 25K$) に転じ、その後も Cr 組成 y に伴い増加している。これらの結果は Mn スピン間の結合が 3 元系の (Cd,Mn)Te では反強磁性的であったのが、僅かな量の Cr の添加により強磁性的な結合へと変化したことを示している。さらに Cr 組成 y の増加に伴い、 θ_p , T_B , H_C は最初は増加し、その後飽和する傾向であることがわかる。このように Mn 間の相互作用が少量の Cr の添加によって反強磁性から強磁性に転じたのは、Mn と Cr との間の相互作用によるものと考えられる。Mn と Cr 間の相互作用のメカニズムについては、Cr が Cr^{+} イオンとなって正孔を供給し、周辺の Mn^{2+} の磁気モーメントを整列させる磁気ポーラロンモデルが提唱されているが、このモデルに対しては種々の難点が指摘されている。それに代わるモデルとして、Mn と Cr 間に超交換相互作用により強磁性的な結合が生じる可能性が考えられ、現在その妥当性を検討しているところである。

(b) 4 元系 DMS (Zn,Cr,Fe)Te の磁性

本研究における 4 元系 DMS のもう一つの対象物質として、II-VI 族半導体 ZnTe に 2 種類の遷移元素 Cr, Fe を添加した (Zn,Cr,Fe)Te を選び研究を行った。理論研究によると、この 4 元系 DMS では Cr と Fe の磁気モーメント間に二重交換相互作用と似たメカニズムによる相互作用がはたらき、反強磁性秩序が形成され、かつフェルミ面でのスピン偏極率が 100% となるハーフメタルの電子状態が実現することが予測されている。本研究ではこの (Zn,Cr,Fe)Te において、Cr 組成を約 6% と一定にし、Fe 組成を 0~2% の範囲で変化させた一連の薄膜結晶を MBE により作製した。これらの試料は XRD および XAFS 測定によ

り、Cr, Fe が Zn サイトを置換した混晶であり、異相の析出物が検出されないことを確認した。図 3 は一連の試料に対する 2K における M-H 曲線を示す。図に示す通り、すべての試料でヒステリシスが現れ、保磁力 H_C は Fe 組成の増加に伴い僅かながら増加している。一方、飽和磁化の大きさは逆に Fe 組成の増加に伴い減少していることがわかる。Fe 組成の増加に伴う飽和磁化 M_S の減少は、Cr と Fe の間の相互作用が反強磁性的であるという理論予測に沿った結果であり、また保磁力 H_C の増加は、Fe の添加によって Cr 間の相互作用が Fe の媒介により増大し、磁気秩序が安定化したことを示唆する結果となっている。今後は、X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定を行い、Cr と Fe の磁気モーメントの振舞いを個別に調べることを予定している。これにより Cr と Fe 間の相互作用がより直接的に明らかになることが期待される。

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 7 件、すべて査読有)

1. K. Zhang, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Effect of acceptor co-doping on magnetism and electronic states in ferromagnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", *Physica Status Solidi (c)*, *in press*. DOI: 10.1002/pssc.201300755
2. S. Ishitsuka, T. Domon, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, "Structural and magnetic characterization of (Zn,Fe)Te thin films grown by MBE", *Physica Status Solidi (c)*, *in press*. DOI: 10.1002/pssc.201300649
3. R. Akiyama, H. Oikawa, K. Yamawaki, S. Kuroda, "Electric-field modulation of ferromagnetism in hexagonal chromium telluride thin film", *Physica Status Solidi (c)*, *in press*. DOI: 10.1002/pssc.201300751
4. H. Kobayashi, K. Yamawaki, Y. Nishio, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Structural analysis of Cr aggregation in ferromagnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", *Physics of Semiconductors, Proceedings of the 31th International Conference on the Physics of Semiconductors, AIP Conference Proceedings vol. 1566, 341-342 (2013)*. DOI: 10.1063/1.4848425
5. K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Cross-sectional STM study of impurity states in diluted magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", *Physics of Semiconductors, Proceedings of the 31th International Conference on the Physics of Semiconductors, AIP Conference Proceedings vol. 1566, 331-332 (2013)*. DOI: 10.1063/1.4848420

6. H. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Structural analysis of the phase separation in magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", *Physica B* **407**, 2947-2949 (2012). DOI: 10.1016/j.physb.2011.08.023
7. K. Ishikawa, S. Kuroda, "MBE growth and magnetic properties of quaternary magnetic semiconductor (Cd,Mn,Cr)Te", *Physics of Semiconductors*, 30th International Conference on the Physics of Semiconductors, AIP Conference Proceedings vol. 1399, 705-706 (2012). DOI: 10.1063/1.3666572

[学会発表](計31件)

国際学会

1. S. Kuroda, "Quaternary magnetic semiconductors containing two kinds of transition metal elements (*invited*)", International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy (1-3 June 2014, Osaka Univ., Japan).
2. S. Kuroda, "Realization of ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors based on II-VI compounds --- Quaternary DMS containing two kinds of TM elements: Ferromagnetism due to interaction between different TM elements (*invited*)", Energy Materials and Nanotechnology Meeting (EMN 2013 Fall) (7-10 December 2013, Orlando, Florida, USA).
3. K. Yamawaki, N. Sekita, K. Kanazawa and S. Kuroda, "Structural and Magnetic Properties of Ternary Transition-metal Chalcogenide CrFeTe Grown by MBE", International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013) (24-27 September 2013, Fukuoka, Japan).
4. H. Oikawa, R. Akiyama, S. Kuroda, "Effect of an Electric Field on Magnetism of Ferromagnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te", The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
5. R. Akiyama, H. Oikawa, K. Yamawaki, S. Kuroda, "Modulation of Ferromagnetism by Applied Electric Fields in the Hexagonal CrTe Thin Film" The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
6. S. Ishitsuka, T. Domon, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, H. Ofuchi, "MBE Growth and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconductor (Zn,Fe)Te" The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
7. K. Zhang, R. Akiyama, K. Kanazawa, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Effect of Acceptor Co-doping on Magnetism and Electronic States in Ferromagnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te" The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
8. T. Nishimura, K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "STM/STS Study of Cr Impurity States in (Zn,Cr)Te" The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013) (9-13 September 2013, Nagahama, Japan).
9. K. Zhang, K. Kanazawa, R. Akiyama, S. Kuroda, H. Ofuchi, "Suppression of ferromagnetism due to acceptor co-doping in magnetic semiconductor (Zn,Cr)Te", 7th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (SPINTECH7) (29 July - 2 August 2013, Chicago, USA).
10. K. Kanazawa, T. Nishimura, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Atomic-scale observation of Cr impurity states in (Zn,Cr)Te by STM", 7th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (SPINTECH7) (29 July - 2 August 2013, Chicago, USA).
11. K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Spatial Distribution of Impurity States of Cr Atoms in (Zn,Cr)Te Studied by STM", International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013) (25-27 September 2012, Kyoto, Japan).
12. N. Sekita, K. Yamawaki, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Structural and Magnetic Properties of Binary Compound CrTe Grown by MBE", International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013) (25-27 September 2012, Kyoto, Japan).
13. K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "STM/STS study of electronic states in (Zn,Cr)Te", The 7th International Conference on the Physics and Applications of Spin Related Phenomena in Semiconductors (PASPS-VII) (5-8 August 2012, Eindhoven, Netherlands).
14. K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa, S. Kuroda, "Local Electronic States of Cr atom in Diluted Magnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te Studied by STM and STS", 31st International Conference on the Physics of

- Semiconductors (ICPS 2012) (29 July - 3 August, 2012, Zurich, Switzerland).
15. H. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kanazawa, S. Kuroda, M. Mitome, Y. Bando, "Cr Aggregation and Magnetic Properties in Ferromagnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te", 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2012) (29 July - 3 August, 2012, Zurich, Switzerland).
- 国内学会
16. 西村 拓, 金澤 研, 吉田 昭二, 重川 秀実, 黒田 眞司「希薄磁性半導体(Zn,Cr)Te 中の Cr 不純物準位の STM 観察」第 61 回 応用物理学会春季学術講演会(2014 年 3 月 17 日~3 月 20 日 青山学院大学相模原キャンパス)
 17. 土門 武, 石塚 智史, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司「MBE により成長した四元混晶希薄磁性半導体(Zn,Cr,Fe)Te 薄膜の磁化特性」第 61 回 応用物理学会春季学術講演会(2014 年 3 月 17 日~3 月 20 日 青山学院大学相模原キャンパス)
 18. 及川 晴義, 秋山 了太, 百瀬 峻, 黒田 眞司「強磁性半導体(Zn,Cr)Te における外部電場による磁性変調」第 61 回 応用物理学会春季学術講演会(2014 年 3 月 17 日~3 月 20 日 青山学院大学相模原キャンパス)
 19. 西村 拓, 金澤 研, 吉田 昭二, 重川 秀実, 黒田 眞司「希薄磁性半導体(Zn,Cr)Te 中の Cr 不純物準位に関する STM 研究」第 18 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9~10 日 大阪大学豊中キャンパス)
 20. 山脇 和真, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 板東 義雄「CdTe(111)A 面上に MBE 成長した三元化合物 CrFeTe の結晶構造と磁性」第 18 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9~10 日 大阪大学豊中キャンパス)
 21. 石塚 智史, 土門 武, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司「四元混晶希薄磁性半導体(Zn,Cr,Fe)Te の MBE 成長と磁気特性」第 18 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9~10 日 大阪大学豊中キャンパス)
 22. 石川 諒, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司「希薄磁性半導体(Zn,Co)O 薄膜の n 型ドーピングによる磁性の変化」第 18 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-18) (2013 年 12 月 9~10 日 大阪大学豊中キャンパス)
 23. 山脇 和真, 関田 直也, 金澤 研, 黒田 眞司「MBE により成長した三元化合物 CrFeTe 薄膜の結晶構造と磁性」第 74 回 応用物理学秋季学術講演会(2013 年 9 月 16~20 日 同志社大学京田辺キャンパス)
 24. 西村 拓, 金澤 研, 吉田 昭二, 重川 秀実, 黒田 眞司「希薄磁性半導体(Zn,Cr)Te 中の Cr 不純物準位の STM/STS 研究」第 74 回 応用物理学秋季学術講演会(2013 年 9 月 16~20 日 同志社大学京田辺キャンパス)
 25. 石塚 智史, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 板東 義雄, 大淵 博宣「MBE により成長した磁性半導体(Zn,Fe)Te の構造と磁性」第 17 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-17) (2012 年 12 月 19~20 日 九州大学伊都キャンパス)
 26. 金澤 研, 吉田 昭二, 重川 秀実, 黒田 眞司「希薄磁性半導体(Zn,Cr)Te 中に形成される Cr 不純物状態の原子スケール STM 観察」第 17 回 半導体スピン工学の基礎と応用(PASPS-17) (2012 年 12 月 19~20 日 九州大学伊都キャンパス)
 27. 山脇 和真, 関田 直也, 西尾 陽太郎, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 坂東 義雄「二元化合物 CrTe 薄膜の MBE 成長条件による結晶構造・磁気特性の変化」第 73 回 応用物理学学術講演会(2012 年 9 月 11~14 日 愛媛大学城北地区、松山大学文京キャンパス)
 28. 金澤 研, 吉田 昭二, 重川 秀実, 黒田 眞司「STM による磁性半導体(Zn,Cr)Te 電子状態の研究」第 73 回 応用物理学学術講演会(2012 年 9 月 11~14 日 愛媛大学城北地区、松山大学文京キャンパス)
 29. 石塚 智史, 石川 弘一郎, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 坂東 義雄「希薄磁性半導体(Zn,Fe)Te 薄膜の MBE 成長と磁気特性」第 73 回 応用物理学学術講演会(2012 年 9 月 11~14 日 愛媛大学城北地区、松山大学文京キャンパス)
 30. 石塚 智史, 土門 武, 秋山 了太, 金澤 研, 黒田 眞司, 三留 正則, 板東 義雄, 大淵 博宣「MBE により成長した希薄磁性半導体(ZnFe)Te の結晶構造と磁気特性」第 60 回 応用物理学会春季学術講演会 (2013 年 3 月 27~30 日 神奈川工科大学)
 31. 古田 敦, 中澤 文生, 金澤 研, 黒田 眞司「MBE による(Cd,Mn)Te 自己形成ドット作製における発光特性の改善」第 60 回 応用物理学会春季学術講演会 (2013 年 3 月 27~30 日 神奈川工科大学)
- 〔図書〕(計 0 件)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 黒田 眞司 (KURODA Shinji)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号: 40221949