

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286040

研究課題名(和文)磁性原子3D中距離局所構造解析による室温強磁性半導体の機能発現の研究

研究課題名(英文) Study of 3D local structures around magnetic elements in room temperature ferromagnetic semiconductors

研究代表者

林 好一 (Hayashi, Koichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20283632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性半導体であるCo:TiO₂薄膜、Mn:ZnSnAs₂薄膜及びGeMnTe薄膜に対し、磁性元素に着目した蛍光X線ホログラムの測定を行った。Co:TiO₂についてはCo周辺にサブオキサイドと呼ばれる特異なクラスターが形成されていることが分かった。次に、Mn:ZnSnAs₂については、その母材料のZnSnAs₂がディスオーダー相であるスファレライト構造であり、かつ、As副格子が大きく乱れていることが分かった。また、GeMnTeについては、Ge周辺は菱面体構造であるGeTeの構造が反映されており対称性が低く、一方、Mn周辺の構造の対称性が高いことが分かった。

研究成果の概要(英文)：To understand local structures around magnetic elements, we measured X-ray fluorescence holograms of Co:TiO₂ thin film, Mn:ZnSnAs₂ thin film and GeMnTe thin film. In Co:TiO₂ thin film, we discovered suboxide clusters around Co. The crystal structure of ZnSnAs₂ thin film was sphalerite-type, and the As sublattice was largely distorted. Moreover, the local structure around Ge in GeMnTe thin film, reflecting rhombohedral GeTe structure, had lower symmetry than that around Mn.

研究分野：X線物理

キーワード：蛍光X線ホログラフィー 強磁性半導体 局所構造

1. 研究開始当初の背景

蛍光 X 線ホログラフィー¹⁾は、原子によって散乱された波(X線)を、散乱されない波(X線)で干渉させ、その干渉パターン(ホログラム)を記録する撮像法であり、特定元素周辺の三次元原子像を一義的に再生できることを特徴とする。従来の回折法では解決困難な、ドーパントの局所構造解析に有力であることを示してきた。一方、近年のホログラム測定システムの目覚ましい技術的向上や、新規原子像再生アルゴリズムの開発により、半径 20Å 程度の三次元原子像をかなり明瞭に再現できるようになった。このような手法の特性から、従来知られていないナノ構造体の発見に対して有効であり、形状記憶合金における低温相において、半径 8Å 程度のクラスター的な構造をベースにした不均質な構造へと変化することが明らかとなった。²⁾また、原子ゆらぎに対しても非常に敏感であり、得られる原子像を詳細に解析することにより、局所的な格子歪みに対する定量的な情報が得られる。我々は、このような蛍光 X 線ホログラフィーの特徴を活用し、混晶物質において“長年解決されなかった課題”である、相反する現象のポーリング則とベガード則の両者を結びつけるモデルの構築と、局所的な格子歪を引き起こす原子配置を求めることができた。³⁾

一方、近年、スピントロニクスやスピン流という言葉に代表されるように、スピンの振舞いや相互作用を既存のエレクトロニクスに利用する試みが盛んに研究されている。その中で、強磁性半導体は、キャリア濃度の制御に伴った強磁性の変調ができるため、半導体エレクトロニクスにおける電気的なスイッチングのように磁気スイッチングが可能である。また、スピントロニクスで必要となるスピンフィルターへの展開も可能である。しかし、これを実用化するためには、室温以上のキュリー温度を持つ強磁性半導体が必要である。そのような状況下で、ワイドギャップ酸化物半導体と磁性元素 Co の組み合わせである Co:TiO₂ と、II-IV-As₂ 化合物半導体と磁性元素 Mn の組み合わせである Mn:ZnSnAs₂ は、特に有望な候補材料と考えられる。

2. 研究の目的

Co:TiO₂ の高温強磁性の発現機構は、キャリアを媒介とする交換相互作用に由来していると考えられているが、従来の理論では 600 K という高いキュリー温度は説明できない。そのような高いキュリー温度を産み出す強い交換相互作用の起源として、Co イオンとともに導入される酸素欠損の役割があると考えられている。酸素欠損により、格子が大きく歪み、隣接する Ti(Co)イオンの d 軌道の間で酸素イオンを介さない直接交換相互

作用が大きくなり、高いキュリー温度を実現している可能性がある。このため、Co 周辺の構造情報は非常に重要であるが、従来構造解析法では的確な回答は得られていない。特に、2007 年の、(他の研究グループの)松村らの X 線共鳴散乱の論文(Phys. Rev. B 76, 115320 (2007))では、格子が歪んでいるという情報以上のものは得られていない。

一方、キュリー温度 333K を示す Mn:ZnSnAs₂ は、InP 基板との格子整合が良く、高品質なエピタキシャル膜を作製できるため、応用上の展開が大きく期待されている。しかしながら、最も根本的な構造情報である、磁性原子 Mn の置換サイトが未だ明らかになっていない。このような II-IV-As₂ 化合物半導体では、磁性元素が II 族を置換するケース、IV 族を置換するケース、あるいは両方のサイトを置換するケースが想定されている。これは、従来研究されてきた III-V 族や II-VI 族の希薄磁性半導体とは異なり、電荷補償の観点から単純に置換サイトを予測できないためである。

また、キュリー点が 200K と上記試料よりは低いが、Ge_{1-x}Mn_xTe もスピントロニクス材料として注目されている。母体である GeTe は岩塩構造を歪ませた菱面体構造で、Ge のまわりの Te 原子は、3つの短結合と3つの長結合に分かれているが、MnTe の添加とともに x = 0.18 程度で、その歪みが解消する。しかし、そのような構造の変化は、あまり磁性的性質には反映されないことが、非常に不思議であった。そこで本研究では、強磁性半導体 Ge_{0.6}Mn_{0.4}Te 薄膜単結晶の Ge と Mn 周辺の局所構造を、Ge と Mn K α 蛍光 X 線ホログラフィーにより調べ、磁性との関係について考察した。

3. 研究の方法

本研究では、Co:TiO₂、Mn:ZnSnAs₂ の母材量である ZnSnAs₂ 及び Ge_{1-x}Mn_xTe の蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。Co:TiO₂ に対しては Co、ZnSnAs₂ については Zn、Ge_{1-x}Mn_xTe については Ge 及び Mn のホログラム測定を行った。

注目する元素の蛍光 X 線ホログラムの測定を行った。磁性元素からの蛍光 X 線を、円筒状もしくは樽型のグラフィート分光結晶を用いて分光、そして高速 X 線検出器であるアバランシェフォトダイオードの前面に集光させた。試料は回転角 ϕ 及び入射角 θ の二軸で走査させ、蛍光 X 線強度の回転角依存性を測定することによって、ホログラムの測定を行った。 ϕ 及び θ の角度範囲は、概ね $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ 及び $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ である。また、それぞれの元素の吸収端より上で、3~4 keV の範囲で 8 つ程度の異なる入射 X 線のエネルギーで多重エネルギーホログラムの測定を行った。

得られたホログラムパターンをフーリエ変換することにより、目的の元素を中心とし

た再生像を得た．多重エネルギーホログラムは，単エネルギーホログラムに比べて精度よく原子像を再生することができる．

4．研究成果

4.1 Co ドープ TiO₂

ルチル型の Co :TiO₂ の Co の蛍光 X ホログラム測定を，1 % の常磁性のものと，5 % の強磁性のものに対して行った．ホログラムから再生された原子像を図 1 に示すが，1 % のものがルチルの構造を示し，このため，Co の濃度が低い時には単純にルチルの Ti サイトに置換していることが分かる．一方で，5 % の強磁性のものは，Co の周りに Ti 原子を多く配位しているようなサブオキサイドと呼ばれる特殊なクラスターを形成していることが分かった．

これら二つの試料に対しては，X 線吸収微細構造法(XAFS)を用いて測定を行っており，1%の Co :TiO₂ については置換サイトであり，5%の試料については CoTi₄O₂ というサブオキサイドクラスターが形成されていることが分かった．これらの構造解析法から求められたサブオキサイド構造を基に，第一原理計算を行った．その結果，CoTi₄O₂ 単体で埋め込みを行うと，ルチルの結晶構造に引きずられて，クラスター構造が壊れてしまうことが分かった．また，このサブオキサイドクラスターを二つ並べて配置させると安定であり，多少の変形はするものクラスター構造を保ったままであることが分かった．図 2 は，十分に緩和させた最終的なクラスターの構造である．ここでは，酸素原子位置の対称性は失われているが，クラスター全体としては磁気モーメントを持っている．

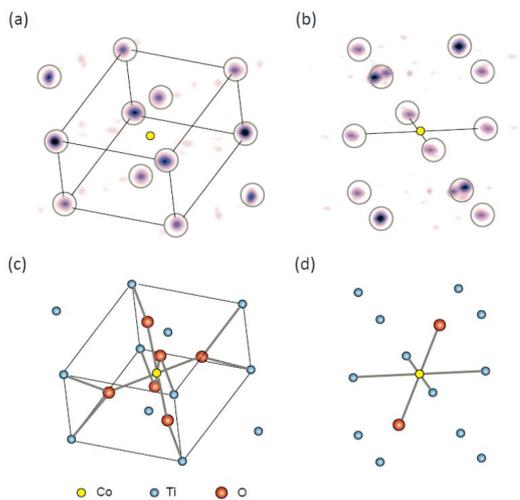


図 1 コバルト周辺の原子像．(a)及び(b)は，それぞれ，常磁性(コバルト濃度 1%)，強磁性(コバルト濃度 5%)の試料における原子像．(c)及び(d)は，それぞれ，(a)及び(b)の原子像から考えられる原子配列モデル．

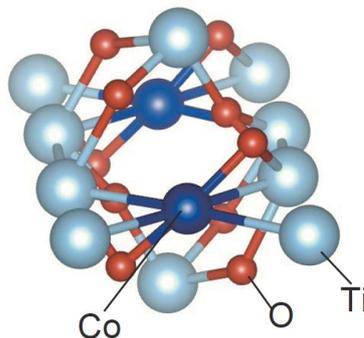


図 2 第一原理計算を用いて最終的に得られた亜酸化ナノ構造体の原子配列モデル．

同様に，アナターゼ構造の Co:TiO₂ 薄膜に対しても，蛍光 X 線ホログラムの測定を行った．再生された原子像は，基本的にはアナターゼ構造を反映した位置に再生されていたが，単純に Ti サイトへの置換と仮定すると説明できない原子像もあった．従って，ここでは間入サイトにも侵入していることが強く示唆された．また，XAFS 測定も行った結果，サブオキサイド的な信号を得ることができた．

蛍光 X 線ホログラフィーの結果と XAFS の結果を組み合わせ，さらに第一原理計算を活用することによって，Co がアナターゼの間入サイトに侵入し，さらに周辺に酸素空孔形成し，かつ，周辺の間入サイトにチタンが侵入した特殊なサブオキサイドが形成していることが判明した．現在，このサブオキサイドクラスターの磁性について計算を進めているところである．

4.2 Mn ドープ ZnSnAs₂

室温強磁性半導体の母材料である ZnSnAs₂/InP の Zn について蛍光 X 線ホログラムの測定を行った．まずは，得られたホログラムを試料の垂直方向の軸に四回対称操作を行った．図 3 は典型的な(001)面の原子像である．明瞭な原子像が得られていることが分かる．

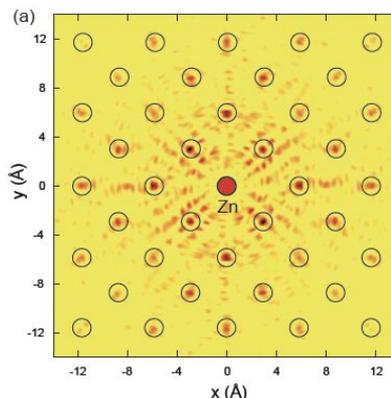


図 3: ZnSnAs₂ 薄膜における Zn 周辺の原子像．

観測される複数の原子像の強度を，横軸を Zn からの距離でプロットし，さらにカルコバ

イライト、スファレライトのモデルから計算しホログラムからの再生像の強度変化と比較したものを図4に示す．結果、オーダリングの良いカルコパイライトよりも、陽イオンサイトがスファレライトの強度変化に近いことが分かった．これより、薄膜試料は、バルクとは異なり、準安定なスファレライト構造を有することが判明した．

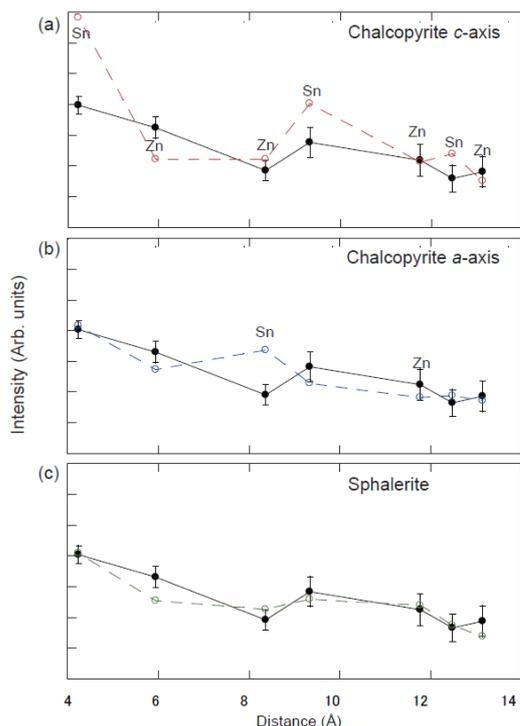


図4 Zn周辺の原子像強度の距離依存性．(a)カルコパイライトのc軸配向のモデルとの比較．(b)カルコパイライトのa軸配向のモデルとの比較．(c)スファレライトのモデルとの比較．

結晶学的に対称性の良いスファレライト構造であるため、ホログラムをさらに完全球面にまで拡張し、原子像の再生を行った．それより、半径16Åまでの原子像の強度を全てプロットした．その結果を図5に示す．ここでは、ZnSnAs₂薄膜だけではなく、GaAs薄膜も標準試料として作製し、そのホログラムから得られた原子像強度も重ねてプロットした．

その結果、GaAs薄膜におけるGa及びAsの原子像強度より、ZnSnAs₂薄膜のZn/Sn、及びAs原子像強度は弱く、このことより原子位置が乱れていることが分かった．また、カチオンであるZn/SnよりもアニオンであるAsの原子像強度がさらに小さく、As副格子が1.5倍ほど大きく乱れていることも分かった．具体的には、Zn/Snの位置分布 $\sigma_{Zn/Sn}$ は0.146ÅでありAsの位置分布 σ_{As} は0.209Åである．

またMnをドーブしたZnSnAs₂については、さらにAs副格子のゆらぎが大きくなっていることも分かった．Mnが10%近くまでドーブできることは、As副格子がクッションとして

の役割を果たしていることが分かった．

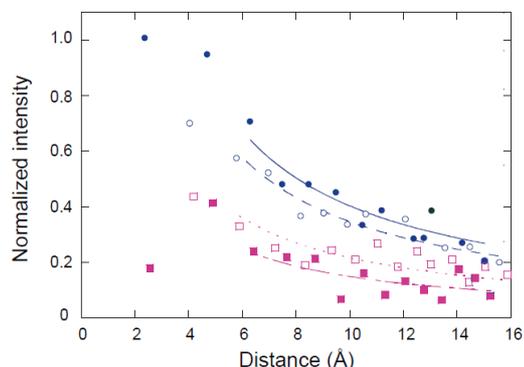


図5 ZnSnAs₂薄膜におけるZn/Sn(□)とAs(○)原子像強度の距離依存性．GaAs薄膜におけるGa(□)とAs(○)の原子像強度もプロットしてある．

4.3 GeMnTe

Ge_{1-x}Mn_xTeは200K程度の比較的高温で強磁性を発現することが知られており、スピントロニクス材料として注目されている．母体であるGeTeは岩塩構造を歪ませた菱面体構造で、GeのまわりのTe原子は、3つの短結合と3つの長結合に分かれているが、MnTeの添加とともにx=0.18程度で、その歪みが解消する．しかし、そのような構造の変化に対し、あまり磁性的性質には反映されないことが、非常に不思議であった．そこで本研究では、強磁性半導体Ge_{0.6}Mn_{0.4}Te薄膜単結晶のGeとMn周辺の局所構造を、GeとMnK α 蛍光X線ホログラフィー(XFH)により調べ、磁性との関係について考察した．

図6(a),(b)にXFH測定から再生したMnとGe回りの3D原子イメージを示す．(a),(b)を比較するとMnの周りでは強く再生され、基本的に大きな格子歪みがないことが観測された．一方、Geの周りでは第5近接原子までは非常に弱くなっており、それを超えると回復してくる様子が観測された．このGe周辺の歪みを考察するために、Geのまわりは母体の菱面体構造を保持すると考えてモデルを作り、そのホログラムの理論計算を行った．そのモデルは、岩塩構造が<111>方向に伸びるとともに、Geの位置が<111>方向へ少し移動するというものである．その結果、それぞれの近接原子は、方向も大きさも異なる特有な移動をする．このような岩塩構造から菱面体構造への格子歪みが、Geのまわりの体積12方向について同等に起こると仮定して理論計算を行ったところ、実験結果を驚くほど良く再現した．

このようなGeサイトの格子の不安定さにもかかわらず、Mnサイトでは岩塩構造の対称性(Oh対称性)が極めて良い．GeTeの持つ高濃度ホールキャリアを介して、Mn3dスピン同士が良く相関し、高温での強磁性を生み出していると考えられる．

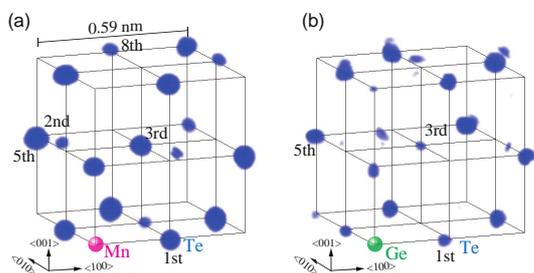


図6 $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ における (a) Mn周辺の(b) Ge 周辺の原子イメージ。

<引用文献>

- 1) K. Hayashi et al. J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201(2012).
- 2) W. Hu, K. Hayashi et al. Phys. Rev. B 80, 060202(R) (2009).
- 3) S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, Phys. Rev. B 80, 134123 (2009).

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)

- S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi, Extent and feature of lattice distortions around Ga impurity atoms in InSb single crystal, Phys. Rev. B 87 094104 (2013).
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.094104
- W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, S. Hosokawa, M. Takahashi, A.A. Bokov, and Z.-G. Ye, Acute and obtuse rhombohedrons in the local structures of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, Phys. Rev. B 89 140103(R) (2014).
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.140103
- K. Hayashi, N. Happo, and S. Hosokawa, Application of X-ray fluorescence holography to determine local lattice distortion, J. Electron Spectros. Rel. Phenom. 195, 337-345 (2014).
DOI: 10.1016/j.elseoc.2014.07.008
- W. Hu, K. Hayashi, T. Fukumura, K. Akagi, M. Tsukada, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, M. Takahashi, M. Suzuki, and M. Kawasaki, Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, Appl. Phys. Lett. 106, 222403 (2015).
DOI: 10.1063/1.4921847
- K. Hayashi, N. Uchitomi, K. Yamagami, A. Suzuki, H. Yoshizawa, J. T. Asubar, N. Happo, and S. Hosokawa, Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs_2 revealed by X-ray fluorescence holography, J. Appl. Phys. 119, 125703 (2015).

DOI: 10.1063/1.4945004

[学会発表](計 2 件)

- 林 好一, 「蛍光 X 線ホログラフィーによる特異な 3 D 構造の可視化」, 第 29 回 日本放射光学学会(柏市, 柏の葉カンファレンスセンター) 2016 年 1 月 9-11 日
- Kouichi Hayashi, "Application of X-ray fluorescence holography -Lattice distortion and dopants-", Local 3D atomic and electronic structure imaging of functionally active sites (University of Zurich, ZURICH) 1st July 2016.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況(計 0 件)
取得状況(計 0 件)

[その他]

名古屋工業大学 構造物性科学研究室:
<http://structure.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 好一 (Hayashi Koichi)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 2 0 2 8 3 6 3 2

(2)研究分担者

細川伸也 (Hosokawa Shinya)
熊本大学・大学院先端科学研究部・教授
研究者番号: 3 0 1 8 3 6 0 1

田中義人 (Tanaka Yoshito)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授
研究者番号: 8 0 2 6 0 2 2 2

(3)連携研究者

福村知昭 (Fukumura Tomoteru)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 9 0 3 3 3 8 8 0

内富直隆 (Uchitomi Naotaka)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 2 0 3 1 3 5 6 2

赤木和人 (Akagi Kazuto)
東北大学・WPI・准教授
研究者番号: 5 0 3 1 3 1 1 9