

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：25403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560016

研究課題名(和文) 光電子ホログラフィーによる強磁性半導体の局所構造解析

研究課題名(英文) Local atomic structure analysis of ferromagnetic semiconductor using photoelectron holography

研究代表者

八方 直久 (Happo, Naohisa)

広島市立大学・情報科学研究科・准教授

研究者番号：30285431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のTe元素周辺の結晶構造を調べるために、SPring-8のBL25SUに設置されている二次元表示型球面鏡分析器を使用して、Te 4d光電子放出パターン(光電子ホログラム)を測定した。その結果、Mn濃度の違いに対して、菱面体構造($x=0$)から岩塩型構造($x=0.4$)に変わる様子を観測できた。また、実験で得られたホログラムより再生した原子像より、Teの位置に揺らぎが観測された。この結果は、蛍光X線ホログラフィーの実験結果を支持するものである。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate a crystal structure around a Te atom in a ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, we measured the Te 4d photoelectron intensity angular distribution (PIAD) pattern using a display-type spherical mirror analyzer (DIANA) at BL25SU of SPring-8. As a result, the change from a rhombohedral structure ($x=0$) to a NaCl-type structure ($x=0.4$) could be observed. And fluctuations of Te positions were observed in the reconstructed atomic image obtained from the Te 4d photoelectron hologram. The result supports our previous X-ray fluorescence holography results.

研究分野：理工系・工学

キーワード：希薄磁性半導体 スピントロニクス材料 原子分解能ホログラフィー 放射光利用測定技術

1. 研究開始当初の背景

近年、電子の電荷とスピンの両方を利用した機能デバイス（スピントロニクス）の研究が盛んに行われている。例えば、磁気抵抗ランダムアクセスメモリ（MRAM）は、現在主流の不揮発性メモリのフラッシュメモリよりも、高速動作で消費電力が小さいという特徴を持ち、次世代メモリとして有力視されている。希薄磁性半導体 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は、強磁性を持つ半導体であることから、このスピントロニクス素材として期待されているものの一つである [1]。強磁性発現のメカニズムについては、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ が正孔（ホール）を持つことから、キャリア（ホール）誘起型と考えられている。しかし、二元系化合物 $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ などが強磁性を持つ [2] ため、それらの小クラスターができており、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は「真」の強磁性半導体ではないと考える研究者も少なからず存在する。このような疑問に対しては、各元素周辺の（特に Mn 周辺の）結晶構造を調べることが、最も良い解決法である。

最近、我々のグループは $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Ge- $K\alpha$ と Mn- $K\alpha$ 蛍光 X 線ホログラフィー実験を行い、Ge と Mn 周辺の局所構造を明らかにした [3, 4]。その結果、Mn と Te が NaCl 型格子を保持し、その位置が比較的安定であることが分かった。一方、Ge 原子については NaCl 型格子のサイトには存在するものの、その位置が比較的大きく揺らいでいる可能性が示唆された。これは母体の GeTe が歪んだ菱面体であることに起因していると思われる。このような原子配列の様子を確定させるためには、残る Te 周辺の局所構造解析を行い、全ての構成元素についての結果を合わせて議論することが望ましい。

2. 研究の目的

光電子ホログラフィー法は光電子回折をベースにした SPring-8 発の独創的な手法である。光電子放出強度分布において、特定の原子周りの周囲の原子配置が「ホログラム」として記録されることを利用する [5]。そこで本研究では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の Te 周辺の様子を明らかにするために、光電子ホログラフィー実験を行った。

3. 研究の方法

試料と標準試料の $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ と GeTe は、分子線エピタキシーで $\text{BaF}_2(111)$ 基板上に作製した薄膜単結晶（膜厚は約 300 nm）である。実験は、SPring-8 の BL25SU に設置してある二次元表示型球面鏡分析器（Display-type spherical mirror analyzer : DIANA、図 1）を用いて行った。アモルファス化しやすい特性を懸念して、当初、表面処理をせずに測定を試みた。GeTe の方は、それでもホログラムパターンが見られたが、 $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の方は全くパ

ターンが観測されなかったため、試料準備槽にて Ar^+ スパッタリングによって試料表面の清浄化を行った後に解析槽に移送し測定した。948 eV の励起光に対して、運動エネルギーが 900 eV の光電子放出強度の角度分布を測定して、Te 4d 光電子ホログラムパターンを取得することができた。

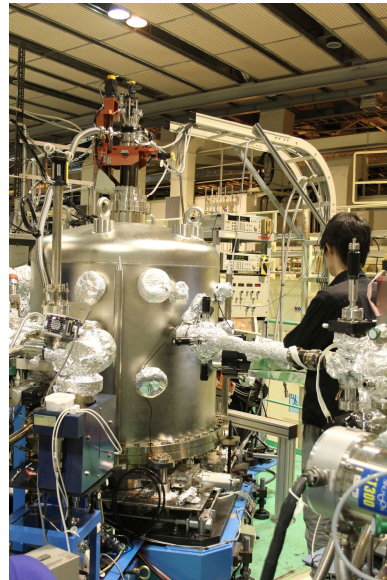


図 1 光電子ホログラフィー実験で使用した SPring-8、BL25SU の二次元表示型球面鏡分析器（Display-type spherical mirror analyzer : DIANA）

4. 研究成果

得られた GeTe の Te 4d 光電子ホログラムパターンと X 線回折実験から予想される結晶構造を図 2 に示す。図 2 (b) に示すように GeTe では、菱面体の本来の格子位置から変位し、3 つの長い結合と 3 つの短い結合からなる歪んだ構造となっており、バルク結晶では $\langle 111 \rangle$ の方位に対して、 $\langle 001 \rangle$ 方位は約 50° となる [6]。光電子放出パターンには、光電子を放出する元素から見た周囲の原子の存在する方向に「前方収束ピーク」が現れる。GeTe の光電子ホログラムパターン（図 2 (a)）に見られた前方収束ピークに結晶方位を示す。 $\langle 001 \rangle$ は 51.9° となっており、バルク結晶で予想された 50° よりも大きい。これは試料が薄膜であり、基板の影響を受けているためであると思われる。

次に得られた $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Te 4d 光電子ホログラムパターンと X 線回折実験から予想される結晶構造を図 3 に示す。Mn が Ge と置換し濃度が増えると $x = 0.2$ を超えたあたりから $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は NaCl 型構造（図 3 (b)）に変わることが知られている [7]。本研究で得られたパターン（図 3 (a)）でも、 $\langle 001 \rangle$ の前方収束ピークが $\langle 111 \rangle$ に対して、NaCl 型本来の角度である 54.7° に観測された。

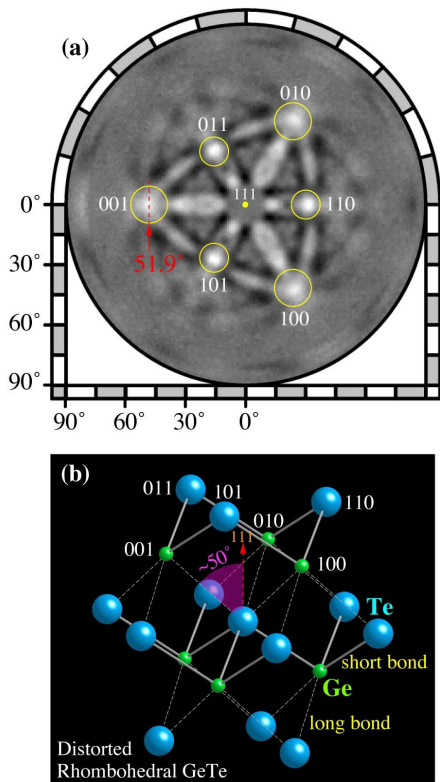


図2 (a) GeTe の Te 4d 光電子ホログラムパターンと(b)X線回折から予想されている結晶構造

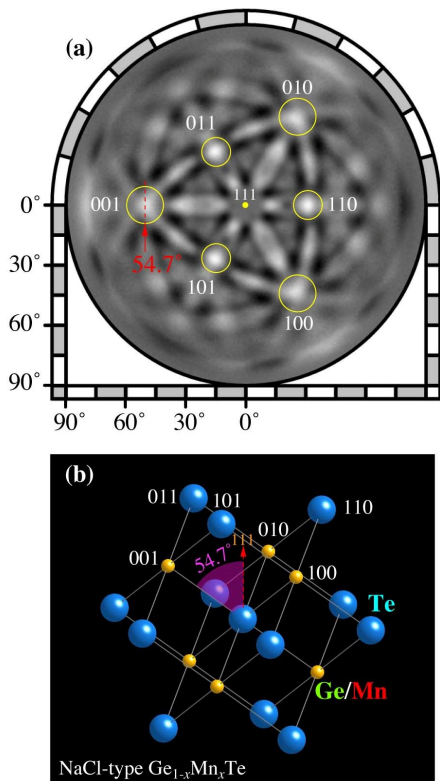


図3 (a) $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Te 4d 光電子ホログラムパターンと(b)X線回折から予想されている結晶構造

図3(a)の $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Te 4d 光電子ホログラムパターンより再生した(001)面の原子像を図4(a)に示す。図4(b)はX線回折から予想される結晶構造に対して、理論計算した像である。理論計算は、Teを中心とする半径1nmのNaCl型構造のクラスターに対して行った。その際、Mn元素はGeとランダム置換すると仮定した。理想NaCl型構造のTeの位置を実線の大きいで、GeもしくはMnの位置を破線の小さいで示す。ほぼ、NaCl型構造の位置に原子像が再生されている。動径方向に長く伸びている像が見られるが、これは理論計算の方にも見られるもので、再生方法に由来するものと考えられる。従って、必ずしも原子位置の揺らぎを示しているとは限らない。

図5は(002)面について再生した原子像である。図5(b)の理論計算と比較すると実験で得られたTe像が縦横に伸びていることが分かる。この動径方向と直交する揺らぎは再生方法に由来しないものであり、本質的なTe元素の位置揺らぎを示しているものと考えられる。この結果は、蛍光X線ホログラフィー実験の結果[8]を支持するものである。

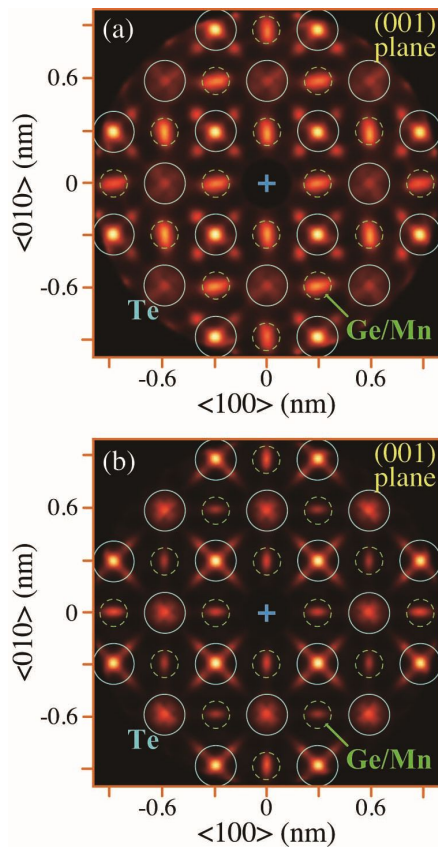


図4 (a) 実験で得られた $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Te 4d 光電子ホログラムより再生した(001)面の原子像と(b)NaCl型構造のクラスターについて理論計算したホログラムより同じ面を再生した原子像

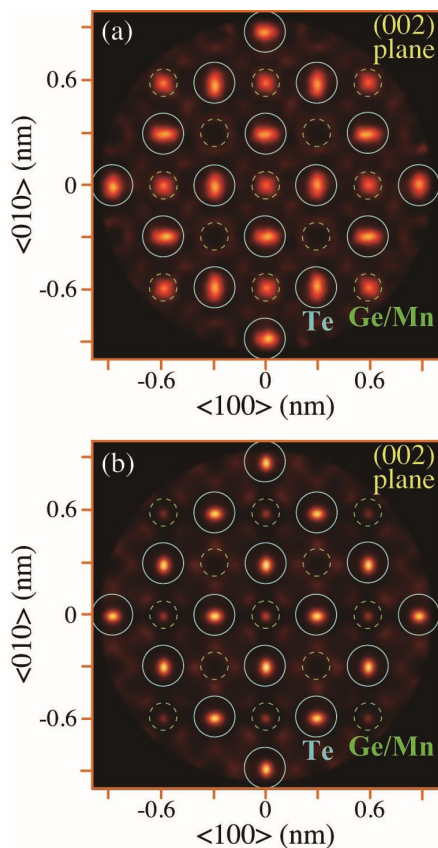


図5 (a) 実験で得られた $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ の Te $4d$ 光電子ホログラムより再生した(002)面の原子像と(b)NaCl型構造のクラスターについて理論計算したホログラムより同じ面を再生した原子像

- [1] Y. Fukuma, T. Murakami, H. Asada and T. Koyanagi, *Physica E (Amsterdam)*, **10** (2001) 273.
- [2] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, *Science*, **295** (2002) 651.
- [3] N. Happo, Y. Takehara, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Senba, S. Hosokawa, K. Hayashi, W. Hu, M. Suzuki and H. Asada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 05FC11.
- [4] N. Happo, Y. Takehara, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Senba, S. Hosokawa, K. Hayashi, W. Hu, M. Suzuki and H. Asada, *e-Journal of Surface and Nano Technology*, *e-J. Surface Sci. Nanotech.*, **9** (2011) 247.
- [5] T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki, F. Matsui, H. Daimon, K. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 144111.
- [6] J. Goldak, C. S. Barrett, D. Innes, and W. O. Youdelis, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 3323.
- [7] R. W. Cochrane, M. Plischke, and J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B*, **9** (1974) 3013.
- [8] N. Happo, K. Hayashi, S. Senba, H. Sato, M.

Suzuki, and S. Hosokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83** (2014) 113601.

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6件)

- ・ S. Hosokawa, N. Happo, 他6名、Local clusters in a distorted rocksalt GeTe crystal found by x-ray fluorescence holography, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.83, p.124602 (8pages), 2014年
- ・ N. Happo, 他5名、Distorted and undistorted atomic sites in a ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ film clarified via x-ray fluorescence holography, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.83, p.113601 (4pages), 2014年
- ・ K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, Applications of x-ray fluorescence holography to determine local lattice distortions in materials, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol.195, p. 337–346, 2024年
- ・ W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, 他4名、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*, Vol.89, p. 140103 (7page), 2014年
- ・ S. Hosokawa, N. Happo, 他4名、An x-ray fluorescence holographic study on a $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$ topological insulator, *J. Phys: Conference Series*, Vol.502, p. 012024 (4pages), 2014年
- ・ S. Hosokawa, N. Happo, 他4名、Extent and feature of lattice distortions around Ga impurity atoms in InSb single crystal, *Phys. Rev. B*, Vol.87, p. 094104 (8page), 2013年

[学会発表](計12件)

- ・ 小関正哉、弓指佳大、八方直久、他6名、蛍光X線ホログラフィーによる太陽電池材料の原子配列解析、第3回物構研サイエンスフェスタ(エポカルつくば(茨城県つくば市)2015年3月17日、18日)
- ・ 細川伸也、八方直久、林好一、蛍光X線ホログラフィーによる機能性材料の3D原子イメージング、第3回物構研サイエンスフェスタ(エポカルつくば(茨城県つくば市)2015年3月17日、18日)
- ・ 林好一、萩原幸司、伊津野仁史、八方直

- 久、他 2 名、蛍光 X 線ホログラフィーによる LPSO 構造 Mg 合金における濃縮層の構造評価、第 28 回日本放射光学会年会 (立命館大学 (滋賀県草津市) 2015 年 1 月 10 日~12 日)
- ・ 細川伸也、八方直久、他 5 名、蛍光 X 線ホログラフィーによる Mn をドーブした Bi_2Te_3 トポロジカル絶縁体の局所原子配列、第 28 回日本放射光学会年会 (立命館大学 (滋賀県草津市) 2015 年 1 月 10 日~12 日)
- ・ 戎佳宏、林好一、八方直久、他 2 名、蛍光 X 線ホログラフィーによる伝導性チタン酸ストロンチウム $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ の局所構造解析、第 28 回日本放射光学会年会 (立命館大学 (滋賀県草津市) 2015 年 1 月 10 日~12 日)
- ・ 八方直久、原子分解能ホログラフィーによる多元系材料の局所構造解析、Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC 第 12 回「不均一系における構造と機能」(いばらき量子ビーム研究センター (茨城県東海村) 2014 年 9 月 16 日、17 日)
- ・ N. Happo、他 2 名、Local Structure Analysis of Fuel Cell Electrolyte Material YSZ by X-ray Fluorescence Holography、19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19) (朱鷺メッセ (新潟市) 2014 年 9 月 1 日~5 日)
- ・ S. Hosokawa、K. Kamimura、N. Happo、他 5 名、Structural studies on TlInSe_2 thermoelectric material by x-ray diffraction, XAFS, and x-ray fluorescence holography、19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19) (朱鷺メッセ (新潟市) 2014 年 9 月 1 日~5 日)
- ・ S. Hosokawa、K. Kamimura、N. Happo、他 4 名、Three-dimensional atomic image obtained by x-ray fluorescence holography around the Tl atoms in TlInSe_2 thermoelectric material、19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19) (朱鷺メッセ (新潟市) 2014 年 9 月 1 日~5 日)
- ・ 田中悠太、八方直久、他 7 名、高温強磁性半導体アナターゼ型 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ の三次元局所構造解析、第 27 回日本放射光学会年会 (広島国際会議場 (広島市) 2014 年 1 月 11 日~13 日)
- ・ S. Hosokawa、N. Happo、他 4 名、An x-ray fluorescence holographic study on a $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Mn}$ topological insulator、Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS) 2013 (エポカルつくば (茨城

県つくば市) 2013 年 8 月 29 日~31 日)

- ・ N. Happo、他 11 名、Local atomic structure analysis of ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ by atomic resolution holography、ISSP International workshop on 3D atomic imaging at nano-scale active sites in materials (3D-AINAS 2012) (東大・物性研、2012 年 8 月 6 日~8 日)
- ・ N. Happo、他 11 名、Local atomic structure analysis of ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ by atomic resolution holography、The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012) (韓国・釜山、2012 年 7 月 8 日~13 日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八方 直久 (HAPPO NAOHISA)

広島市立大学・大学院情報科学研究科・准教授

研究者番号：30285431

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし