

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870103

研究課題名(和文) 走査トンネル顕微鏡による希薄磁性半導体の磁性発現機構解明と強磁性ナノ構造作製

研究課題名(英文) Study of mechanism of ferromagnetism in diluted magnetic semiconductor and fabrication of magnetic structure in nanoscale by 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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて ZnTe に添加された Cr 周りの局所電子状態の観察を行った。

STM 観察の結果、添加された Cr は ZnTe の Zn サイトを置換して存在し、フェルミ準位近傍のエネルギー領域において隣接する Te との間にスピン偏極した不純物状態を形成していることがわかった。また、隣接 Cr 間に強磁性相互作用が働くことによってその不純物準位がブロード化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we performed STM study on Cr atoms doped in II-VI semiconductor ZnTe, in order to clarify the origin of the ferromagnetic character of the diluted magnetic semiconductor, which is expected as one of the promising materials for application to spintronics devices. As results of our STM study, we successfully observed single Cr atoms substituting into Zn sites. And our STS measurements revealed Cr-induced spin-polarized impurity states in the energy gap region of the host ZnTe. Furthermore, we found that the impurity states of neighboring Cr atoms were broadened reflecting the ferromagnetic interaction between them.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：磁性半導体 スピントロニクス 走査トンネル顕微鏡 表面・界面物性 分子線エピタキシー法

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~80K)では(Zn,Cr)Te/p-ZnTe界面に加え、(Zn,Cr)Te領域に単一原子スケールの輝点としてCr原子が確認された。

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をドーブした系を対象とし、走査トンネル顕微鏡(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も対象とした。さらに、電荷ドーブした際の、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。とりわけ、試料探針間にバイアス電圧を印加したときのトンネル電流値を検出することにより試料表面の電子状態を二次元画像上に可視化することができるSTMは電子物性評価において絶大な力を発揮する(図1)。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法で作製された(Zn,Cr)TeおよびZnTe表面に少量蒸着された磁性原子Crの局所電子状態を、走査トンネル顕微鏡(STM)で明らかにする。キャリアドーブした

(Zn,Cr)Teを対象に研究を行い、各条件変化によって磁性元素間の相互作用がどのように変化するかを単一原子スケールで明らかにする。

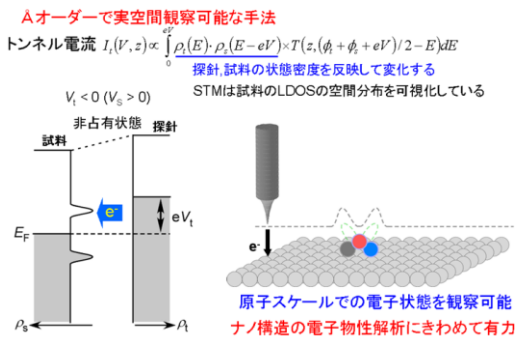


図1 走査トンネル顕微鏡 (STM) の特徴

4. 研究成果

① (Zn,Cr)Teの高分解能断面STM観察

先行研究で(Zn,Cr)Te中のCrは単一原子スケールの輝点としてSTM観察された。本課題では、さらなる発展として、より高分解能観察を目指し研究を行った。図2は本課題で観察したCr5%(Zn,Cr)Te/p-ZnTeの断面STM結果である。先行研究よりも安定した観察環境を実現するため、液体ヘリウム冷媒を利用して約5Kまで基板温度を冷却した。この結果、図2(a, b)に示すとおり、 $V_s = -2.0$  V観察条件下ではCr原子は1nm列程度の広がりをもった輝点として観察された。さらにSTM像を詳細に解析することで、Cr原子は図中Hで示される高さ約40pmの小さな輝点、もしくは、Lで示される高さ約30pmの<110>方向に細長い輝点、2種類のいずれかで観察されることがわかった。この2種類の輝点の起源を調べるために、密度汎関数法を用いて試料のフェルミエネルギー( $E_F$ )から $E_F - 0.1$  eVの範囲に存在する電子状態の局所状態密度(Local Density of state : LDOS)の計算を行った。モデルとしてCrが表面第一層目もしくは第二層目のZnサイトを置換したものをを用いた。その結果をFig.2に示す。図中、円で囲まれた部分に注目すると、どちらのモデルでもLDOSの大きい箇所がCrから最近接のTeに沿って伸びていることがわかる。これは、Crの3d電子とTeの5p軌道の混成によって形成される $t^*$ 不純物状態が反映されたものであると考えられる。その結果、STM像に最も大きな影響を与える試料最表面では、Crが表面第一層目のZnを置換した場合、Crと隣接する2つのTe近傍の領域でDOSが大きくなることがわかる。それに加え、Crから表面に向かってDOSが大きい領域が広がっており、STM観察では、これらの領域は繋がって1つの細長い輝点として観察されることが考えられる。一方、第二層目のZnをCrが置換した場合、Crに隣接するTeのうち最表面に存在するものは1つである。さらに、そのTe近傍

の LDOS の空間分布は、第一層目を置換したモデルよりも真空方向に張り出す形状となっており、この場合は、STM によってより局所的かつ高い輝点が観察されることになると考えられる。したがって、STM 観察された 2 種類の輝点は、それぞれ、L が表面第一層目、H が表面第二層目の Zn を置換した Cr に対応していると結論づけられる。

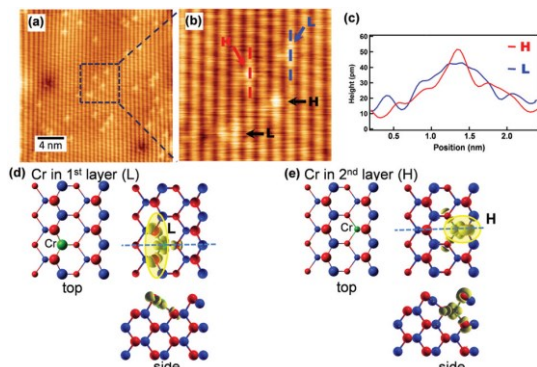


図 2 (Zn,Cr)Te の高分解能 STM 観察結果  
(a) STM 像 ( $V_s = -2.0$  V,  $I_t = 10$  pA)  
(b) 図(a)に四角で示した領域の拡大図  
(c) 図(b)中赤線および青線で測定したラインプロファイル  
(d),(e) 密度汎関数による STM シミュレーション結果

## ② 隣接 Cr 間に働く相互作用の STM 研究

次に、図 3(a)に示すような比較的 Cr が多く含まれる領域の STM 観察を行った。Cr の不純物状態を調べるために、図中に示す単一 Cr に対応すると考えられる孤立した輝点(1,2,6)、および、数個の輝点が集まった箇所(3-5)、また Cr の存在しない箇所 (No Cr) に対して STS 測定を行った。STS の対象とした各々の Cr に対して、隣接する Cr との方向および距離の関係を図 3(b)に示す。また、STS 結果 ( $dI/dV$ - $V$  曲線) を図 3(c)に示す。試料の状態密度を反映する  $dI/dV$ - $V$  曲線は測定位置における Cr の有無によって異なり、Cr が存在しないところでは  $V_s = -1.1$  V 付近まで  $dI/dV$  の値がほぼ 0 であるのに対し、Cr 上ではより低負バイアスから  $dI/dV$  が有限の値をもつことが確認された。これは磁性不純物である Cr が、母体半導体 ZnTe のバンドギャップ内、試料のフェルミエネルギー近傍に不純物状態を形成していることを示しており、過去の理論研究とも一致する。さらに輝点上であっても孤立した輝点と数個の輝点が集まった箇所に対して測定した STS 結果は互いに異なり、孤立した輝点上で測定した  $dI/dV$ - $V$  曲線(1,2,6)は  $V_s = -0.9$  V 付近で立ちあがる一方、多数の Cr が集まっている箇所(3,4,5)で測定した  $dI/dV$ - $V$  曲線(3,4,5)はより低負バイアス( $V_s = -0.7$  V)付近で立ち上がり、より広範囲で有限な値を示した。特に最近接<110>ペア(3) が最も早い。これは Cr 原子が隣接 Cr とカップリングすることで不純物状態がブロード化することを示す結果である。このブロード化は密度汎関数法による状態密度計算でもよく再現された。さらにこの理論計算からは、ブロード化には Cr-Cr 間に働く強磁性相互作用

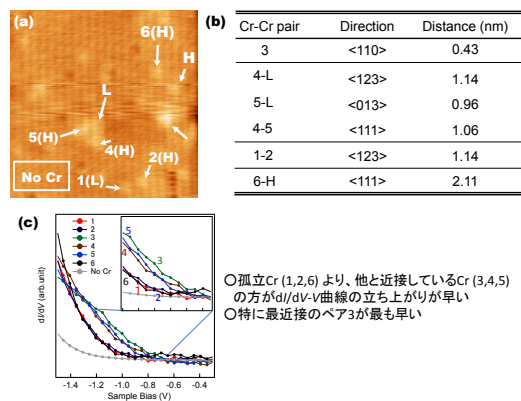


図 3 (Zn,Cr)Te の走査トンネル分光測定結果  
(a) STM 像 ( $V_s = -2.0$  V,  $I_t = 20$  pA)  
(b) 各 Cr の隣接 Cr との位置関係 (隣接方向および距離)  
(c) STS ( $dI/dV$ - $V$  曲線) 測定結果

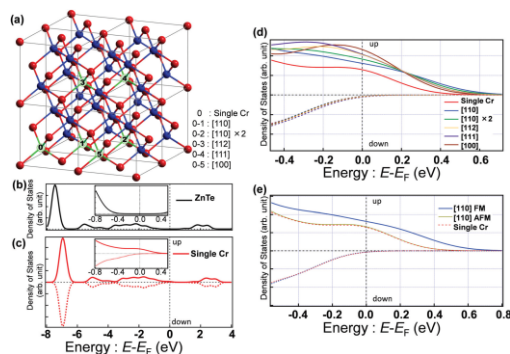


図 4 各 Cr ペアに対する不純物状態密度 (DOS) 計算  
(a) 計算に用いた  $2 \times 2 \times 2$  スーパーセルモデル  
(b) ZnTe の DOS 計算結果  
(c) 単一 Cr 含有スーパーセルに対する DOS 計算結果  
(d) 各ペアに対する DOS 計算結果  
(e) 最近接<110>ペアに対する強磁性および反強磁性 DOS 計算

が反映されており、Cr の隣接距離や方向に応じてその様子に変化することを示唆する結果が得られた (図 4)。

この結果は、まさに本課題の一つの目的であった DMS の磁性ドーパント間に働く磁性相互作用を明らかにしたものである。今後この得られた知見が、より高い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 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 5 に p-ZnTe(110)表面に吸着した単一 Cr の STM 像を示す。吸着 Cr は、図 2(b)中 L で示される Cr と同様に、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。これらの結果と前述した断面 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 に対して詳細な電子状態を調べるために図 5(a)に示す Cr の輝点に対して STS 測定を行った。Cr 周囲の電子状態を詳細に調べるため、Cr の近傍において図 5(b)に示す 4

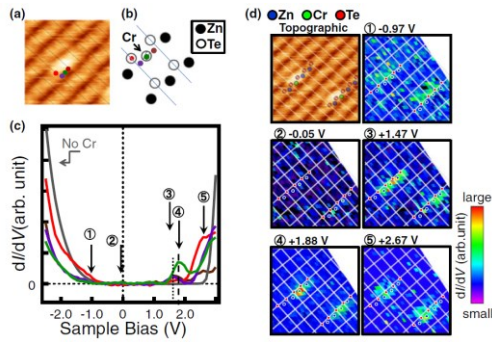


図5 ZnTe(110)表面に吸着したCr原子のSTM研究  
 (a) 単一Cr原子のSTM像( $V_s = -2.5$  V,  $I_t = 20$  pA)  
 (b) 原子配列のモデルとSTS測定位置  
 (c) STS ( $dI/dV$ - $V$ 曲線)測定結果  
 (d) 図(c)に示す特徴的な電圧での  $dI/dV$  (LDOS) マッピング

点およびCrの存在しない箇所に対してSTS測定を行った。図5(c)に示す。なお、グラフの各線の色は図5(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たず、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。これは図3(c)で示した結果と同様であり、 $f^+$ 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5(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5(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、 $f^+$ 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、 $e$ -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。

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すること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。

#### ④ $p$ -ZnTe/ZnCrTe 界面でのCr準位の研究

Ozaki らによって行われた窒素添加(Zn,Cr)Teの先行研究から、アクセプターの添加によって、 $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  のイオン価数変化が引き起こされることで強磁性が抑制されると提唱されている。本研究では、その検証として(Zn,Cr)Te /  $p$ -ZnTe (P ドープ  $1 \times 10^{18}$ ) 界面付近のCrの電子状態に注目し、それらをSTM/STSで詳細に観察することで、界面付近のキャリア(正孔)が不純物準位に与える影響について調べた。

図6は(Zn,Cr)Te /  $p$ -ZnTe 界面領域で測定したSTS結果である。挿入図に示すように界面近傍から50 nm離れる毎に領域を分割し(A-F)、各領域で測定された複数のSTS結果を平均化したものである。この結果から、界面から離れた(Zn,Cr)Te領域ではCrの不純物準位を反映し  $E_F$  ( $V_s = 0$ ) 付近でも  $dI/dV$  の値が有限であるのに対し、界面に近づくにつれその値は連続的に減少し、界面付近ではほぼ0になっていることがわかる。これは、正孔濃度が高い界面付近では、 $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  の価数変化が誘起されることで、Crの3d電子由来の不純物準位の状態密度が減少していることを示唆する結果である。

$E_F$  付近における不純物準位の状態密度はDMSが示す磁性の起源である交換相互作用の強弱と密接な関係があることが知られている。本研究の結果は、電界によってイオン価数をさせることで、DMSの磁性を制御できる可能性を示唆しており、今後さらに、半導体スピントロニクスへの応用へ向けた基礎研究が必要不可欠であると考えられる。

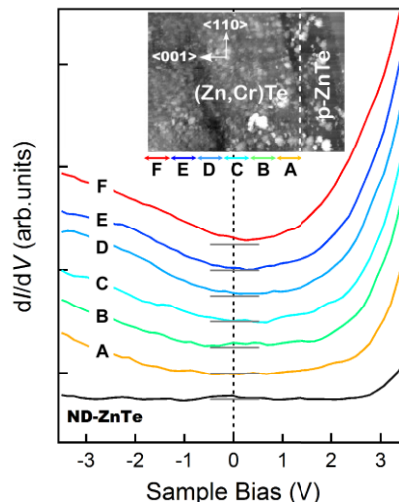


図6 (Zn,Cr)Te /  $p$ -ZnTe(110)界面近傍のSTS測定結果

## 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 9 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, (掲載決定済) (2016)

DOI: 10.1039/C6NR02190E (査読有)

② Cr impurity-induced electronic states in ZnTe(110) surface

Ken Kanazawa, Taku Nishimura, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

Jpn. J. Appl. Phys., **54**, 08LB01 (2015)

DOI: 10.7567/JJAP.54.08LB01 (査読有)

③ Dynamic probe of ZnTe(110) surface by scanning tunneling microscopy

Ken Kanazawa, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

Science and Technology of Advanced Materials, **16**, 015002 (2015) (査読有)

DOI: 10.1088/1468-6996/16/1/015002

④ Structural and Magnetic Properties of Hexagonal Cr<sub>1-x</sub>Te Films grown on CdTe(001) by Molecular Beam Epitaxy

Ken Kanazawa, Kazuma Yamawaki, Naoya Sekita, Yôtarô Nishio, Shinji Kuroda, Masanori Mitome and Yoshio Bando

Journal of Crystal Growth **415**, 31 (2015)

DOI: 10.1088/1468-6996/16/1/015002 (査読有)

⑤ Real space probe of short-range interaction between Cr in a ferromagnetic semiconductor ZnCrTe.

Ken Kanazawa, Taku Nishimura, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

Nanoscale, **6**, 14667 (2014),

DOI: 10.1039/c4nr04826a (査読有)

[学会発表] (計 21 件)

① Impurity states induced by transition metals in ZnTe(110) surface

Ken Kanazawa, Taku Nishimura, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

8th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (SPINTECH8), Basel (Switzerland)

2015. 8.10-13

② STM study of impurity states induced by Cr atoms in ZnTe(110) surface

Ken Kanazawa, Taku Nishimura, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

第 34 回電子材料シンポジウム (EMS-34), ラフォーレ琵琶湖 (滋賀県・守山市)

2015. 7.15-17

③ STM 探針励起による ZnTe(110)表面の欠

陥生成

金澤 研、吉田昭二、重川秀実、黒田眞司  
第 75 回応用物理学学会学術講演会, 北海道  
大学札幌キャンパス (北海道・札幌市)

2014. 9.18

④ Interaction Between Impurity States of Cr Atoms in Diluted Magnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te Studied by STM & STS

Ken Kanazawa, Taku Nishimura, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

The 32nd International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2014), Austin (USA)

2014. 8.10-15

⑤ STM Study of Impurity States in Diluted Magnetic Semiconductor (Zn,Cr)Te

Ken Kanazawa, Taku Nishimura, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa and Shinji Kuroda

12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12 & ICSPM21), エポカル つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

2013. 11.4-8

[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