

希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の強磁性特性

Ferromagnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$

齋藤秀和・V. Zayets・山形伸二*・安藤功兒

産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門, 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第二 (〒305-8568)

*東邦大学理学部, 千葉県船橋市三山町 2 丁目 2 番 1 号 (〒274-0072)

H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata*, and K. Ando

Nanoelectronics Research Institute, AIST, Umezono 1-1-1 Central 2, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

*Toho Univ., Mitsuyama-machi 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-0072, Japan

II-VI diluted magnetic semiconductor (DMS) $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ films with Cr concentrations up to $x = 0.20$ were successfully grown. A single-phase $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ layer was obtained in films grown at relatively low temperatures of around 250°C . Magnetic circular dichroism measurements showed strong mixing between sp -carriers and localized d -spins, indicating that $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ are DMS. For $x = 0.20$, spontaneous magnetization was confirmed by the Arrott plots. The Curie temperature of $x = 0.20$ was estimated to be $300 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$, which is the highest value among the DMSs in which sp - d exchange interaction has been confirmed. In spite of its high Curie temperature, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ showed a semiconducting electrical transport property. The co-existence of room-temperature ferromagnetism and semiconducting characters will make $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ a promising material for various spintronic applications.

Key words: diluted magnetic semiconductor, ferromagnetism, Arrott plot, thin film, MBE growth

1. はじめに

電子が持つ電荷とスピンの自由度を同時に利用することにより, シリコンテクノロジーでは実現できない新しい電氣的・光学的機能の実現を図るスピントロニクス技術が大きく注目されている。特に, 磁性元素を多量に含む半導体である希薄磁性半導体 (DMS) は, 半導体と磁性体の両方の特性を併せ持つため, スピントロニクス素子を創生するための鍵となる材料として期待されている。

DMS の研究は 1980 年代に $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Te}$ 等の II-VI 族半導体ベースの物質を対象として行われた¹⁾。その巨大な磁気光学効果は, 既に光アイソレータなどの磁気光学デバイスに利用されている。ただし, 従来の II-VI 族 DMS は強磁性を示さないため, その用途は限定されている。一方, $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ 等の III-V 族 DMS は強磁性を示す²⁾ことから大きな注目を集め, 現在の DMS 研究の中心となっている。しかし, その強磁性転移温度 T_C は約 110 K ³⁾と低く, GaAs 中に Mn を δ -dope した試料でも約 170 K に留まっている⁴⁾。さらに, II-VI 族に比較して磁性元素の高濃度置換が困難であることや, 磁性元素のドーピングとともに多量のキャリアが必然的に導入されるために半導体的な電氣的・光学的特性が失われてしまうなどの本質的な問題を抱えている。このため, 従来の II-VI 族, III-V 族ベースの DMS では実用に耐え得るスピントロニクス素子の創造は困難な状況にある。

この問題を解決するために, 新 DMS 物質の探索が盛んに行われている。最近では多数の研究グループより"室温強磁性半導体物質"が報告されるようになった⁵⁻¹⁶⁾。しかしながら, いずれの"室温強磁性半導体物質"においても強磁性が DMS から発生している確証が得られていないことに注意すべきである。これらの研究報告では, ほとんどの場合 X 線回折法等の結晶学的測定と磁化測定の結果に基づいて, "室温強磁性半導体"の発見を主張しているが, 実際には微量な強磁性不純物の存在を否定することが出来ていない。DMS の最大の特徴は, 母体の半導体の sp キャリアと磁性イオンの d スピンとの間に働く強い sp - d 交換相互作用の存在であり, この相互作用を利用することにより初めてスピントロニクス素子の機能が実現される。そのため, 新 DMS 物質の開発においては, sp - d 交換相互作用の存在を確認することが必要不可欠である。 sp - d 交換相互作用の評価は, 磁気光学効果の測定により行われる。 sp - d 交換相互作用は母体半導体の電子状態の Zeeman 分裂を介して, 磁気光学効果を引き起こすからである。磁気光学的评价の結果からは, "室温強磁性半導体"といわれている $\text{GaN}:\text{Mn}$ ¹⁷⁾, $\text{ZnO}:\text{Co}$ ¹⁸⁾および $\text{ZnO}:\text{Ni}$ ¹⁹⁾に見られる強磁性は磁性析出物からの寄与であることが明らかとなっている。その他の"室温強磁性半導体"の磁気光学的な評価は未だ報告されていない。

上記のような事情から, 我々は, 磁気光学測定によって sp - d 交換相互作用の存在の有無を確認しながら, 新しい DMS 材料の開発を行ってきた。その結果, 既に $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ^{19,20)}や $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ ²¹⁾等の Cr を含む物質系では, 大きな sp - d 交換相互作用が働いていることを報告してきた。その後, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 系において, その膜質の向上と Cr 高濃度化に取り組んできたところ, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.035$) の薄膜試料において, 強磁性の発現を確認した²²⁾。その磁気光学効果の測定から, この物質は sp - d 交換相互作用を有する真性の強磁性 DMS であることを確認した²³⁾。この物質は, sp - d 交換相互作用が確認された強磁性を示す DMS としては $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ に次ぐ第 3 の物質である。最近, 同物質で Cr を 20% 程度含む試料の合成に成功し, 磁気光学効果の手法を用いて室温強磁性特性を証明した²⁴⁾。本論文では, これらの Cr イオンを高濃度に含む $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 薄膜の結晶学的および磁気・電氣的性質の詳細を報告する。

2. 実験方法

試料は分子線エピタキシー (MBE) 法により半絶縁性

GaAs(001)基板上に作製された。基板表面の酸化膜を真空チャンパー内にて原子状水素の照射により取り除いた。数 nm~200 nm の ZnTe 緩衝層を 300 °C で成長後、50 nm~400 nm の $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x \leq 0.20$) を 200 ~ 400 °C で成長した。成長終了時における反射高エネルギー電子線回折(RHEED)は $x \leq 0.04$ でストリーク状、 $x > 0.04$ でスポット状のパターンを示した。 $x > 0.1$ の試料では、双晶による回折スポットが観測された。異相の有無を X 線回折(XRD)法により調べた。試料組成は電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)により決定された。磁化測定は超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を用いて行った。磁気光学効果測定として磁気円二色性(MCD)スペクトルを測定した²⁰⁾。MCD を透過配置で測定するために、試料の GaAs 基板を化学エッチングにより取り除いた。磁化および MCD の測定では膜面に対して垂直方向に磁場を印加して行った。

3. 実験結果

3.1 試料均一性の評価

Fig.1 に基板温度 250 °C で成長した $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) 膜の XRD パターンを示す。閃亜鉛鉱型構造の(002)回折線およびその高次の回折線に対応するピークが明瞭に観測された。これより同膜は閃亜鉛鉱型構造を有し、かつ(001)方位に高配向していることが示された。250 ~ 400 °C で作製したすべての試料において、閃亜鉛鉱型構造以外の回折線は観測されなかった。しかしながら

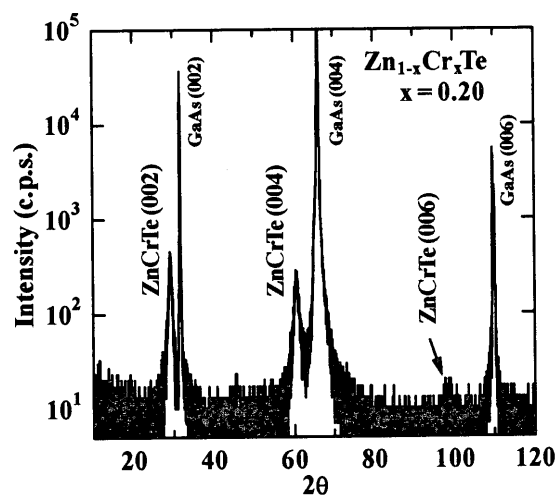


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) grown at 250 °C.

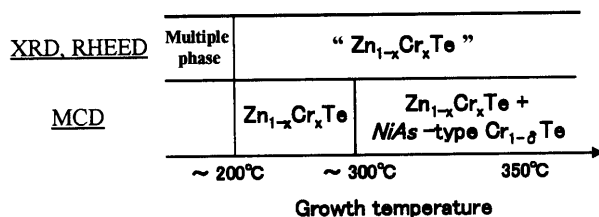


Fig. 2 Phase diagram of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ determined by XRD, RHEED, and MCD.

，本物質の構成元素である Cr と Te から成る NiAs 型 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ 化合物は強磁性を示すため、その存在には十分注意を払う必要がある。そこで、磁気光学効果の一種である磁気円二色性(MCD)スペクトル測定より試料の均一性を評価した。MCD 等の磁気光学効果は高感度の磁化測定手段として広く用いられており、微量な磁性析出物の磁化を検出することができる。さらに、MCD スペクトルは物質のバンド構造を反映するため、その形状は物質の"指紋"と見なせる²⁰⁾。すなわち、MCD スペクトルの形状解析より、目的とする DMS 物質の合成とその単相性を確認することができる^{17,18,22,23)}。MCD 測定の結果、約 300 °C 以上で成長した $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 試料の MCD スペクトルは、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ (もしくは ZnTe) のスペクトルと NiAs 型 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ 化合物のスペクトルの重ね合わせから成ることが明らかになった (Fig.2)²⁰⁾。この結果は、RHEED や XRD 等の結晶学的データだけでは強磁性析出物である $\text{Cr}_{1-\delta}\text{Te}$ 化合物の存在を否定できないことを意味する。一方、基板温度 250 °C で成長した $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 試料($x \leq 0.20$)では、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ 以外の MCD スペクトルは観測されず、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ DMS 単相であることが確認された^{23,24)}。そこでこの試料を用いて $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の詳細な磁気特性の評価を行った。

3.2 磁気特性

Fig.3 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.035$ ²²⁾ および 0.20) の磁場 $H = 1\text{T}$ における磁化 M の温度 T 依存性を示す。比較のため、磁化は 2 K にて規格化されている。一見して $x = 0.20$ の $M \cdot T$ 曲線は強磁性的な振舞いを示している。また、Cr 濃度の低い $x = 0.035$ と比較してより高い T_c が示唆される。 $x = 0.20$ の $M \cdot H$ 曲線は 300 K 以下でヒステリシスを示したが、磁気ヒステリシスはスピングラス相等の強磁性相以外の磁気状態においても生じるため、必ずしも強磁性の証拠とはならない。強磁性を証明するには自発磁化 M_s ，すなわち零磁場での磁化の存在を実験的に確認する必要がある。磁場中で測定した $M \cdot T$ データからは正確な M_s を見積ることはできない。そこで、Fig.4 に示すようにアロット・プロットより各

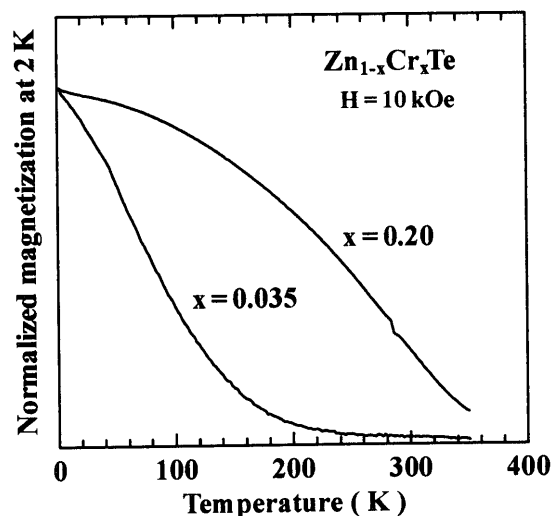


Fig. 3 Temperature dependence of magnetization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) in a magnetic field of 10 kOe, together with that of $x = 0.035$. Magnetizations were normalized at 2 K.

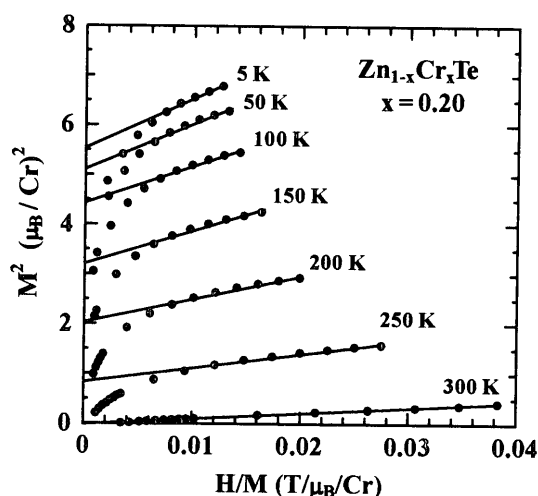


Fig. 4 Arrott plots of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) at various temperatures.

温度での M_S を求めた。アロット・プロットは縦軸に M^2 、横軸に H/M で与えられる。一般に磁性体のアロット・プロットは種々の磁気異方性の影響を無視し得る高磁場領域において直線関係を示す。プロットの直線領域の $H/M = 0$ への外挿値が正である場合は自発磁化の存在、すなわち強磁性状態を意味する。この場合、外挿値が M_S^2 を与える。外挿値は T_C に相当する温度では零であり、常磁性温度領域では負の値となる。図から明らかなように、各温度において高磁場側ではほぼ直線関係が成り立ち、約 300 K 以下で $H/M = 0$ への外挿値は正である。基板の反磁性の寄与から生じるデータの誤差を考慮すると、 T_C は $300 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ と見積られた。MCD の強度は磁化に比例するので、その強度の磁場依存性のアロット・プロットにより T_C を求めることができる。MCD と磁化測定より得られた T_C の値は良く一致する^{24,25)}。以上より、

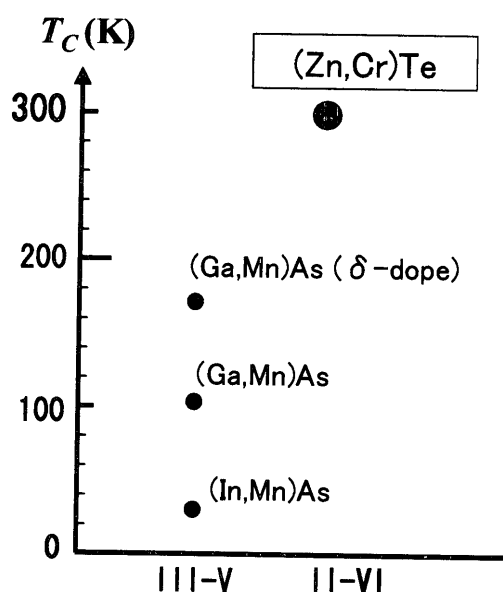


Fig. 5 Curie temperatures of diluted magnetic semiconductors in which $sp-d$ exchange interaction has been confirmed^{6,7)}.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) が室温で強磁性特性を示す真性の DMS であると結論された。

Fig. 5 に $sp-d$ 交換相互作用が確認されている DMS における T_C を比較する^{6,7)}。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) の T_C は従来の強磁性 DMS 中において最高の値を示す。ただし、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の磁気的性質は $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ と同様に成長条件に敏感であり、 T_C は Cr 濃度で一意に決定されない。換言すれば、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ では高品位膜作製技術の確立により、より高い T_C が期待される。

3.3 電気伝導特性

$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ における強磁性発生メカニズムに関する知見を得るため、電気伝導特性を調べた。Fig. 6 に $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$) の電気抵抗率 ρ の $T^{-1/4}$ 依存性を示す。電気抵抗率はアレニウス型 ($\log \rho \cdot T^{-1}$) の温度依存性を示さない。図中の点線で示すように、約 80 K ($0.33^{1/4} \text{ K}^{-1/4}$) 以下の低温領域ではホッピング伝導を意味する $\log \rho \cdot T^{-1/4}$ 関係が成立する。これより、キャリアが強く局在していることが示唆される。この原因は現在のところ不明である。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の電気伝導特性はキャリア誘起強磁性を示す $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ と大きく異なる。 T_C 以下における電気抵抗率は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ では温度の減少に伴い減少し金属的な振舞いを示すが、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ では単調に増加しており半導体的な特性を示す。また、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の電気抵抗率は $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ と比較して $x \leq 0.20$ のいずれの試料においても 3~5 桁高い。ホール効果測定より室温でのキャリア（ホール）濃度は $10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度と見積られ、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ と比較して数桁低い。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の強磁性の起源に関して、III-V 族 DMS と同様のキャリア誘起^{26,27)} および超交換相互作用²⁸⁾ による機構が理論的に予言されている。観測された $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の高抵抗特性より、その強磁性はキャリア誘起機構のみならず、超交換相互作用も寄与していることが示唆される。

4. まとめ

II-VI 族希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ の結晶学的および磁気・電気的性質の詳細を調べた。低温成長 ($\sim 250^\circ \text{C}$) により、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x \leq 0.20$) 単相膜が得られた。磁気円二色性スペクトル測定より、

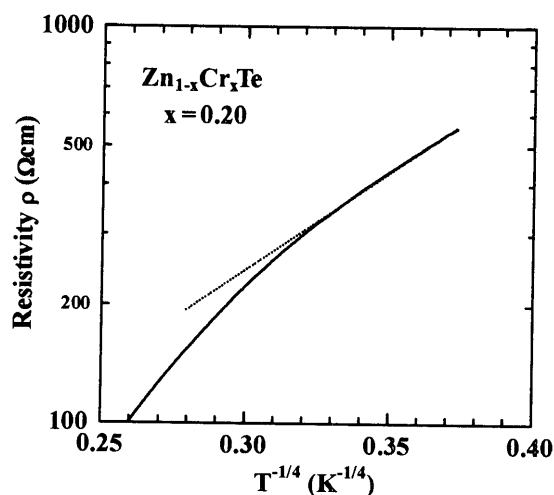


Fig. 6 $\log \rho \cdot T^{1/4}$ plot of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ($x = 0.20$).

希薄磁性半導体の証拠となる $sp \cdot d$ 交換相互作用が確認された。 $x = 0.20$ の試料において、磁化のアロト・プロットより自発磁化が確認され、磁気転移温度は室温に相当する $300 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ と見積られた。この値は $sp \cdot d$ 交換相互作用が確認されている希薄磁性半導体中で最高の値である。電気抵抗率は III-V 族希薄磁性半導体物質と比較して高抵抗であり、キャリアドーピングによる伝導特性の制御が見込まれる。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ はキャリア制御可能な室温強磁性半導体として、スピントロニクス技術のキーマテリアルとなることが期待される。

文献

- 1) J. K. Furdyna : *J. Appl. Phys.*, **64**, R29 (1988).
- 2) H. Munekata, H. Ohno, S. von. Molnár, Armin Segmüller, L.L. Chang, and L. Esaki : *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
- 3) H. Munekata, H. Ohno, R. R. Ruf, R. J. Gambino, and L. L. Chang : *J. Cryst. Growth*, **111**, 1011 (1991).
- 4) H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von. Molnár, and L. L. Chang : *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2664 (1992).
- 5) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye : *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- 6) H. Ohno : *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 110 (1999).
- 7) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka : Abstracts of 2nd. Int. Conf. on Phys. Appl. of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Würzburg, Germany, (2002).
- 8) M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy, and A. F. Hebard : *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1312 (2001).
- 9) M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair : *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3473 (2001).
- 10) S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori : *J. Cryst. Growth.*, **237**, 1358 (2002).
- 11) M. Hashimoto, Y. K. Zhou, M. Kanamura, and H. Asahi : *Solid State Commun.*, **122**, 37 (2002).
- 12) S. E. Park, H. J. Lee, Y. C. Cho, S. Y. Jeong, C. R. Cho, and S. Cho : *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4187 (2002).
- 13) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma : *Science*, **291**, 854 (2001).
- 14) G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L949 (2000).
- 15) K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai : *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 988 (2001).
- 16) T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, and T. Ito : *Physica E*, **10**, 260 (2001).
- 17) K. Ando : to be published in *Appl. Phys. Lett.*
- 18) K. Ando : cond-mat/0208010.
- 19) K. Ando and A. Twardowski : Proc. 23th Int. Conf. Phys. Semiconductors, ed. by M. Scheffer and R. Zimmermann, Berlin, Germany, 1996, p. 285
- 20) K. Ando : Magneto-Optics, Springer Series in Solid-State Science, Vol.128, p.211 (S. Sugano and N. Kojima, Springer, Berlin, 2000).
- 21) H. Saito, V. Zayets, R. Akimoto, Y. Mishima, M. Tanaka, and K. Ando : *J. Appl. Phys.*, **89**, 7392 (2001).
- 22) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, Y. Suzuki, and K. Ando : *J. Appl. Phys.*, **91**, 8085 (2002).
- 23) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando : *Phys. Rev. B*, **66**, 081201(R) (2002).
- 24) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando : Abstracts of 2nd. Int. Conf. on Phys. Appl. of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Würzburg, Germany, (2002).
- 25) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando : submitted.
- 26) H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka and K. Motizuki : *Physica E*, **10**, 242 (2001).
- 27) K. Sato and H. Katayama-Yoshida : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L651 (2001).
- 28) J. Blinowski, P. Kacman, and J. A. Majewski : *Phys. Rev. B* **53**, 9524 (1996).

2002 年 10 月 7 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録