

半導体における室温強磁性の探索と 中性子散乱実験の可能性

筑波大学 物質工学系

黒田 眞司

共同研究者

筑波大学 物質工学系

物質・材料研究機構*

高輝度光科学研究センター

ポーランド科学アカデミー

西沢 望, 石川 弘一郎、張 珂、
西尾 陽太郎、瀧田 宏樹

三留 正則, 板東 義雄

大淵 博宣

トーマス・ディートル



SPRING-8



*ナノテクノロジー総合支援プロジェクト

発表の概要

1. Introduction

強磁性半導体の物質探索

強磁性発現のメカニズム

キャリア誘起相互作用 vs 二重交換相互作用

磁性元素分布の均一度 — 磁性を左右する要因

2. (Zn,Cr)TeにおけるCr分布と強磁性特性の相関

Cr分布の均一度と強磁性特性との相関

Cr-rich クラスタ形成による超常磁性的振舞い

Crの不均一分布の起源 --- スピノーダル分解

XASによるCr周辺局所構造の解析

S. Kuroda *et al.* Nature Mater. 6, 440 (2007)

3. 磁性半導体における中性子非弾性散乱測定の可能性

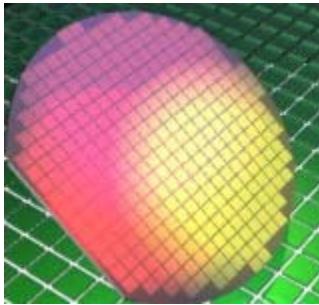
これまでの研究例

期待される成果と問題点

測定試料の候補

半導体スピントロニクス

半導体エレクトロニクス

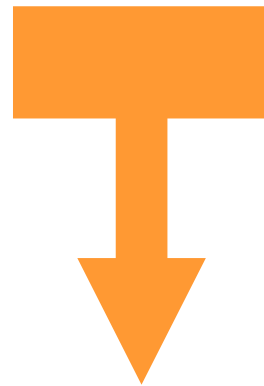


電子の **電荷** を利用

磁気記録デバイス



電子の **スピン** を利用



スピントロニクス --- 電子の **電荷** と **スピン** の双方を同時に利用

強磁性半導体 (@室温)

⇒ 半導体スピントロニクスに必須の材料
スピンの揃った電子の供給源

半導体における強磁性の実現

スピニエレクトロニクスへの応用

— 室温動作の必要性

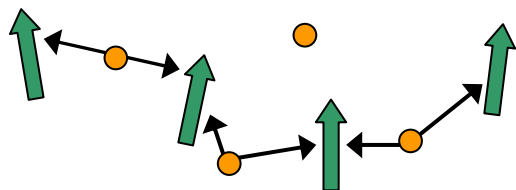
室温以上で強磁性になる半導体材料の探索

これまでの強磁性半導体の転移温度 T_C

(Pb,Mn,Sn)Te	<i>Story</i> (1986)	4K (30K)
(In,Mn)As	<i>Munekata</i> (1991)	35K (90K)
(Ga,Mn)As	<i>Ohno</i> (1996)	110K (180K)
(Cd,Mn)Te:N	<i>Cibert</i> (1997)	2K (10K)

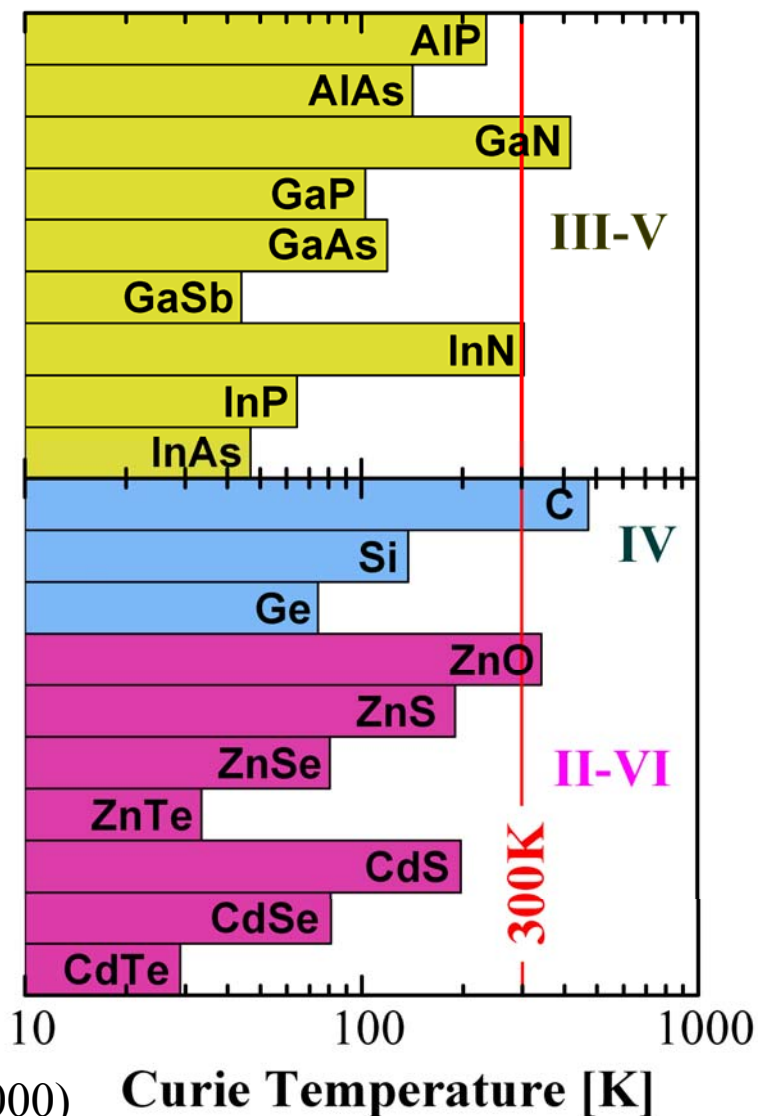
強磁性になるメカニズム

⇒ キャリア(正孔)がスピン間の相互作用を媒介する
(キャリア誘起強磁性)



転移温度 T_C の理論的予測

Mn 5%, $p = 3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$



Dietl *et al.* Science (2000) Curie Temperature [K]

室温強磁性半導体の物質探索

GaN	+ Mn	$T_C \sim 900\text{K}$ (Sonoda) vs PM (Munekata)
	+ Cr	$> RT$ (Asahi)
	+ Gd	$> RT$ (Asahi, Ploog)
ZnO	+ Co	$T_C > RT$ (Tabata) vs PM (Kawasaki)
	+ Mn	
	+ Cr	
TiO ₂	+ Co	$T_C > RT$ (Kawasaki)
ZnTe	+ Cr	$T_C \sim 300\text{K}$ (Saito)
CdGeP ₂	+ Mn	$T_C > RT$ (Satoh)
Ge	+ Mn	$T_C \sim 120\text{K}$ (Park)
	+ Fe	170K (Tanaka)

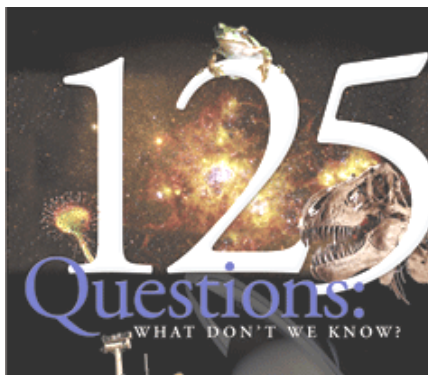
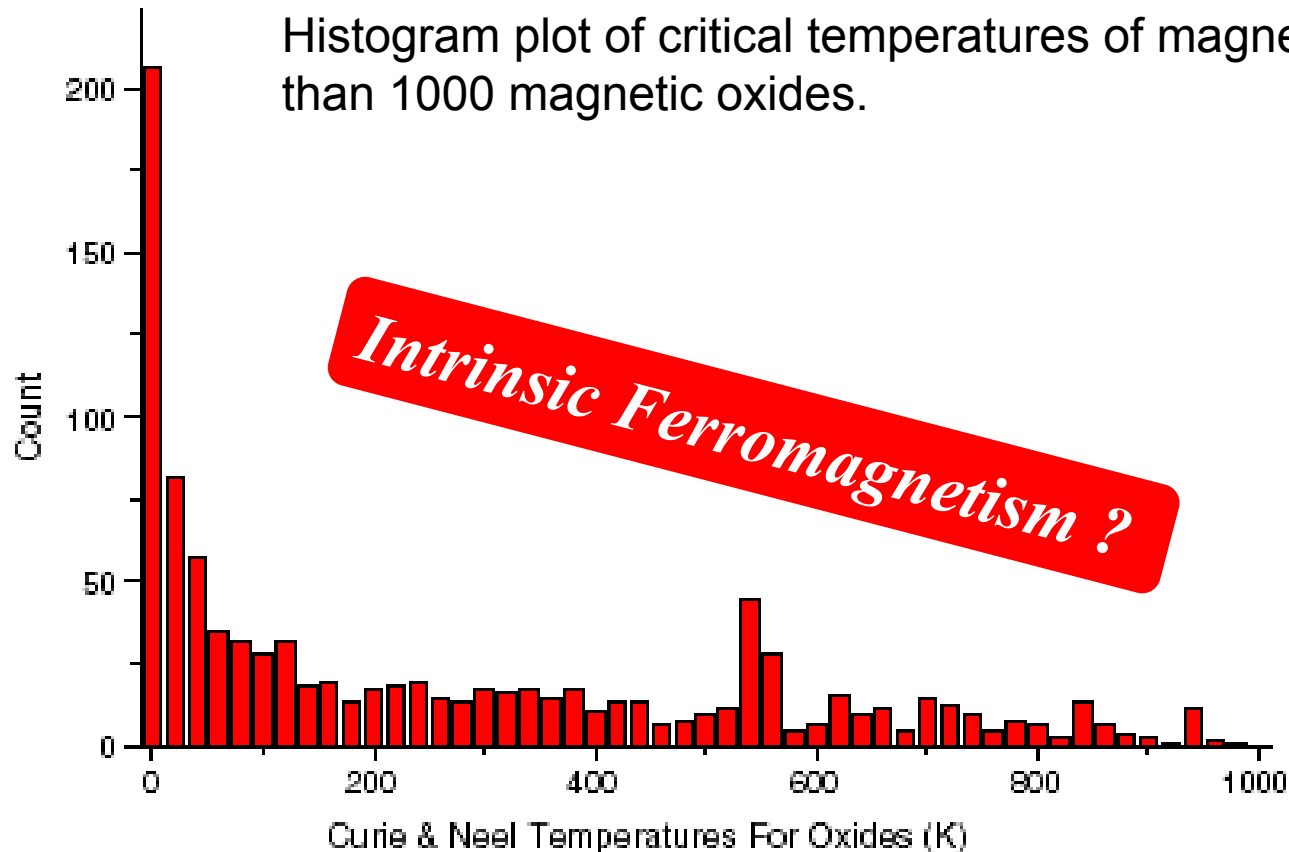
本当に強磁性か？
メカニズムは何か？

*Unidentified
Ferromagnetic
Object*

磁性半導体酸化物の強磁性のさまざまな報告

Histogram plot of critical temperatures of magnetic ordering of more than 1000 magnetic oxides.

J. M. D. Coey (2006)



Is it possible to create magnetic semiconductors that work at room temperature?

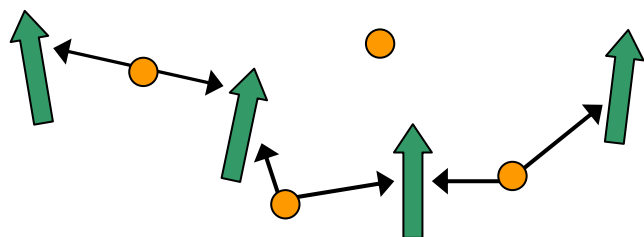
Such devices have been demonstrated at low temperatures but not yet in a range warm enough for spintronics applications.

Science 125th anniversary (2005)

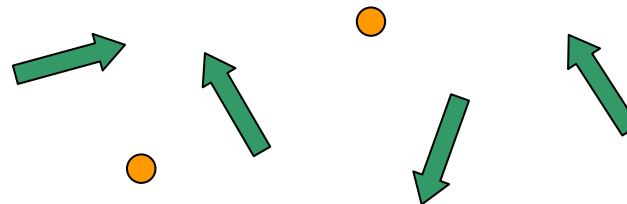
半導体における強磁性のメカニズム

キャリア誘起相互作用

長距離相互作用



キャリア濃度 大 — 強磁性



キャリア濃度 小 — 常磁性

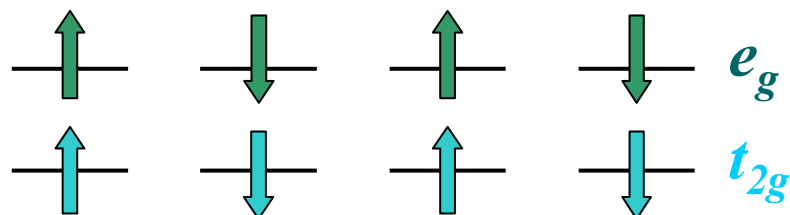
Mnは2価 (Mn²⁺) ⇒ アクセプターとしてはたらく

⇒ キャリア(正孔)がMn²⁺スピン間の強磁性相互作用を媒介

二重交換相互作用

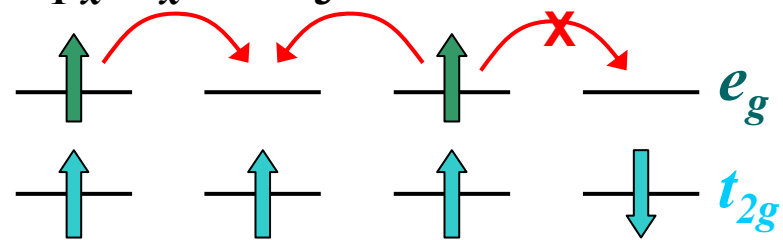
短距離相互作用

LaMnO₃



絶縁体 ⇒ 反強磁性秩序

La_{1-x}Sr_xMnO₃



Srの添加によるホールドーピング

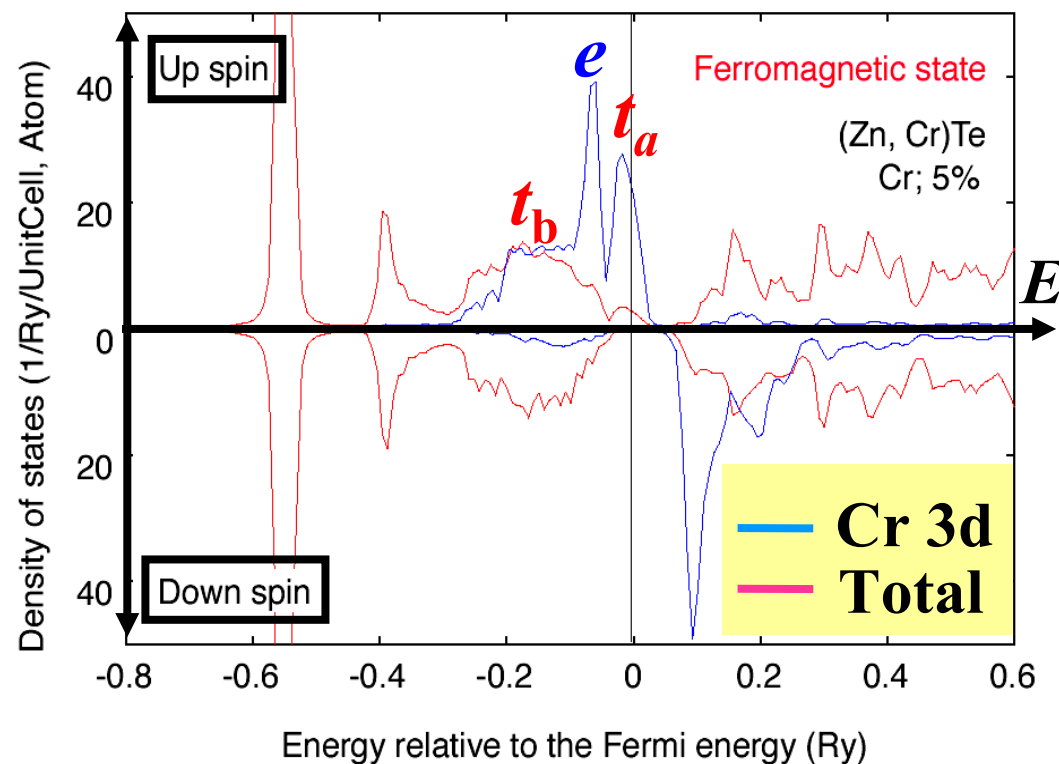
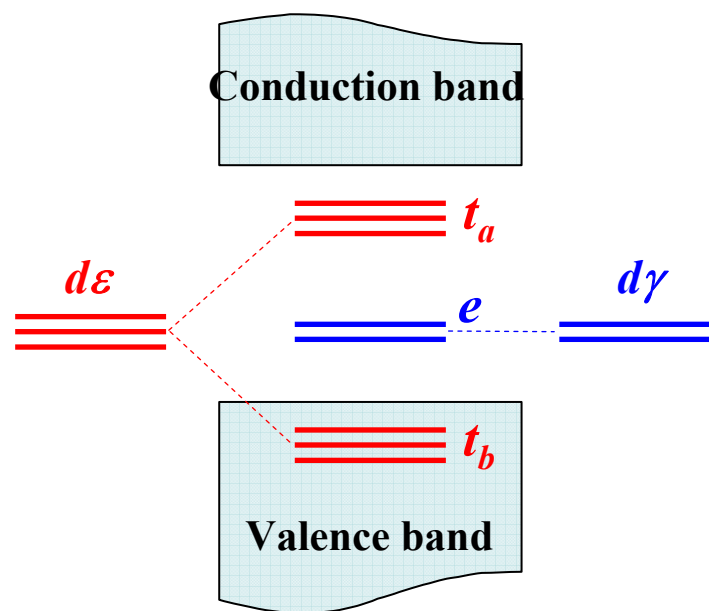
平行スピンの3d電子がホッピング

⇒ 運動エネルギーの利得 強磁性相互作用

磁性半導体における二重交換相互作用

Tetrahedral coordinate of 3d TM

K.Sato and H.Katayama-Yoshida,
Semicond. Sci. Technol. 17 367 (2002)



反結合準位 t_a の部分的占有
⇒ ホッピングによるスピンの強磁性的整列 (*Double-exchange*)

相互作用は短距離的

結晶中の磁性元素の分布の均一度

同一物質でもさまざまな磁性の報告例
～ 高い転移温度の強磁性から常磁性まで

矛盾する実験結果を説明する可能な要因

- 異相の析出物(強磁性)の存在
- 結晶中の磁性元素の分布の不均一

Sato & Katayama-Yoshida, JJAP 44, L948 (2005)

磁性スピン間の相互作用が短距離の場合

磁性元素の一様な分布
(組成が低い場合)

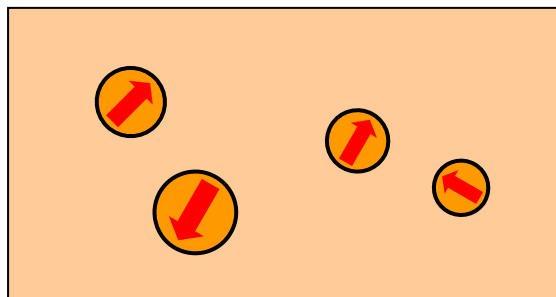
→ 強磁性は現れない

磁性元素の不均一な分布

磁性元素の凝集したナノ領域の形成

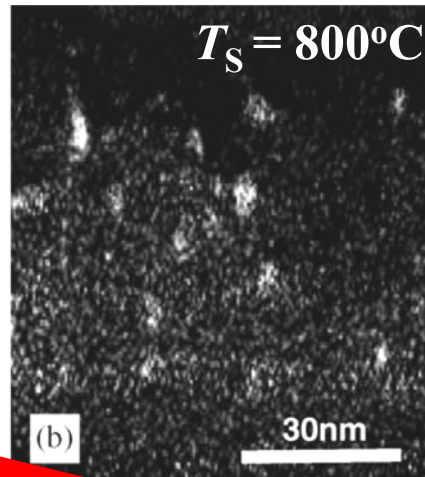
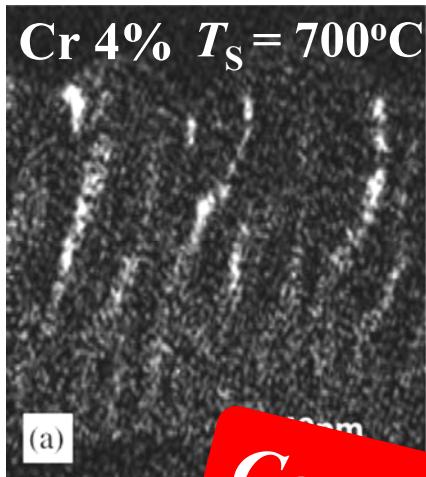
→ 強磁性クラスター

→ 超常磁性的振舞い
(クラスターの磁気異方性)
見かけ上高い T_C の強磁性

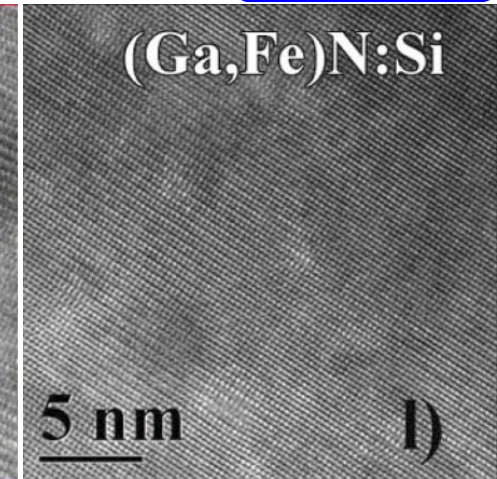
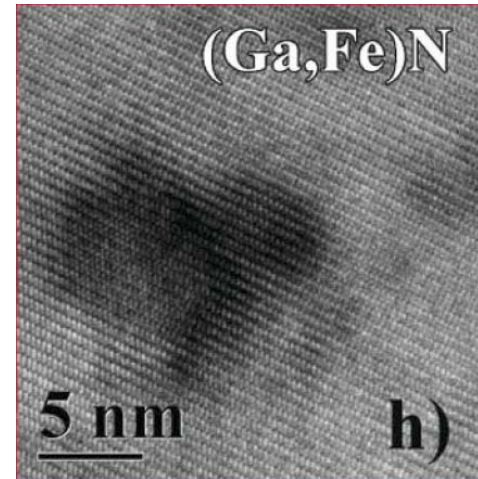


磁性半導体における磁性元素の凝集

(Al,Cr)N



(Ga,Fe)N



FM (T_C)

L. Gu *et al.* JMMM 270, 103 (2002)

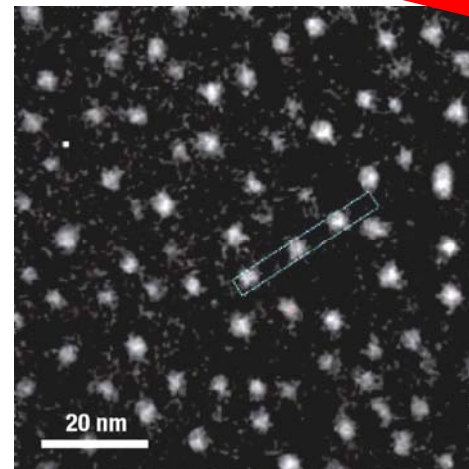
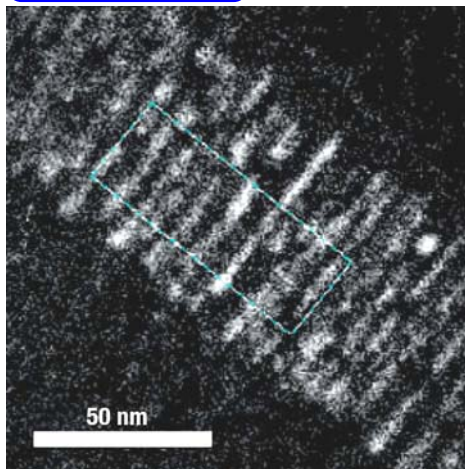
Fe-rich cluster

A. Bonnani *et al.* PRL 101, 135502 (2008)

Uniform Fe distribution

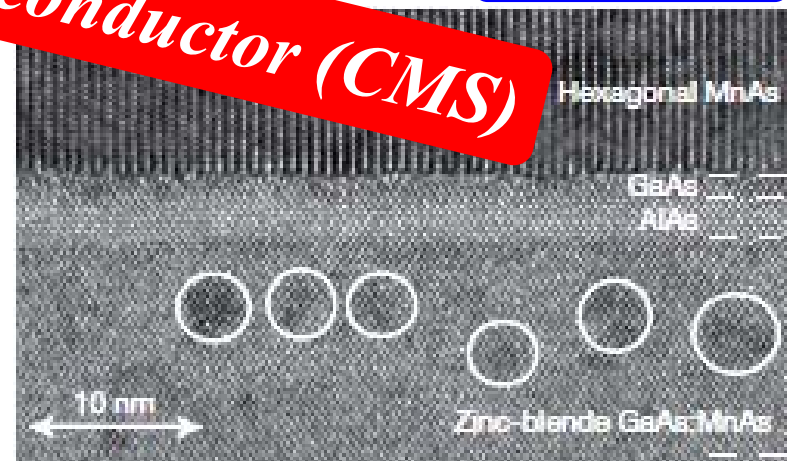
Condensed Magnetic Semiconductor (CMS)

(Ge,Mn)



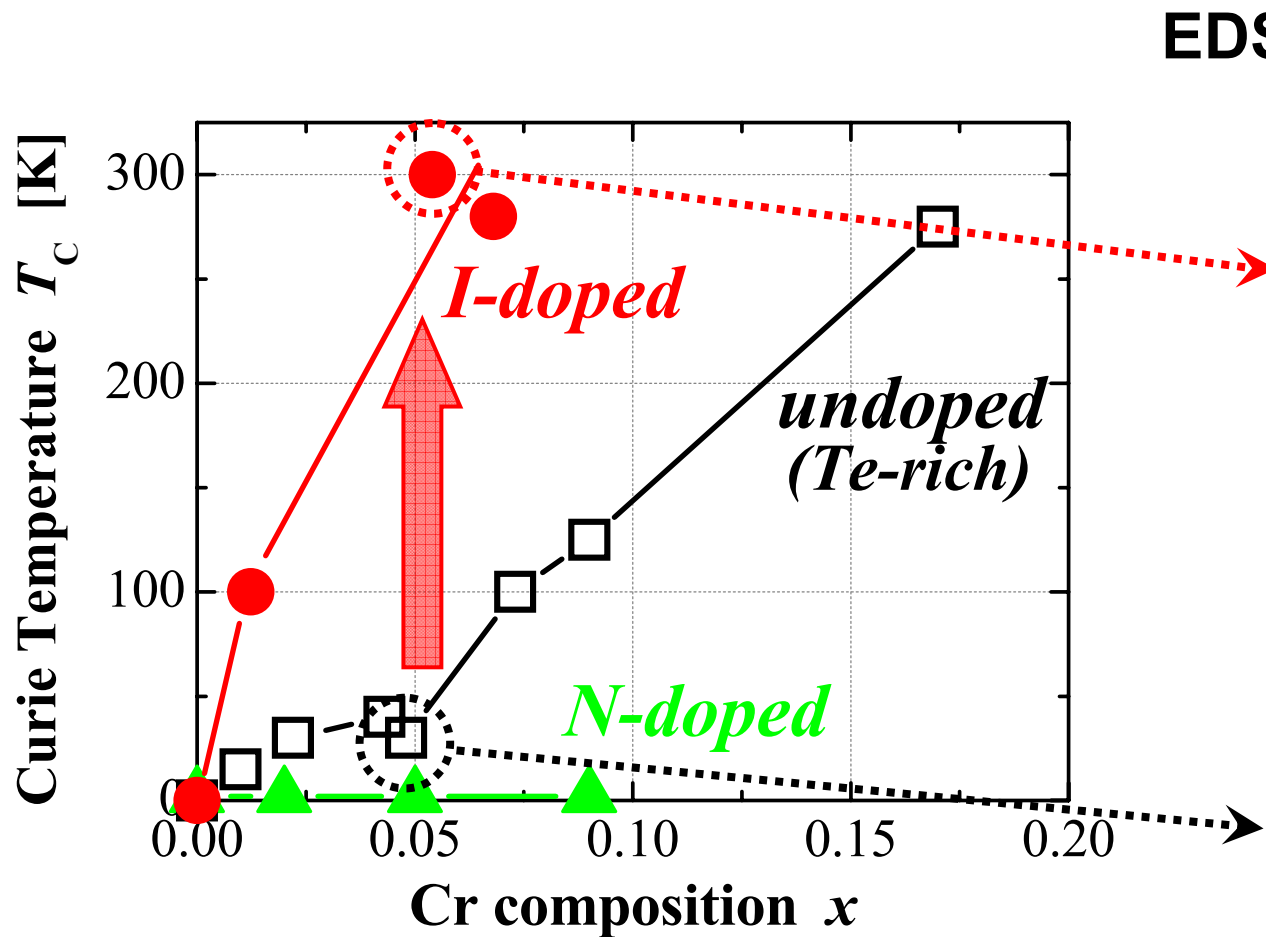
M. Jamet *et al.* Nature Mater. **5**, 653 (2006)

(Ga,Mn)As

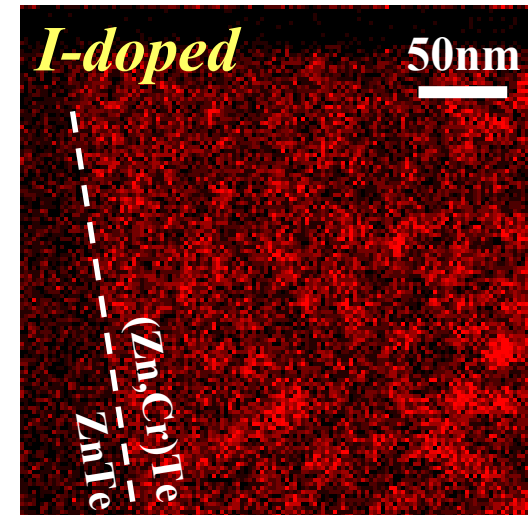


P. N. Hai *et al.* Nature **458**, 489 (2009)

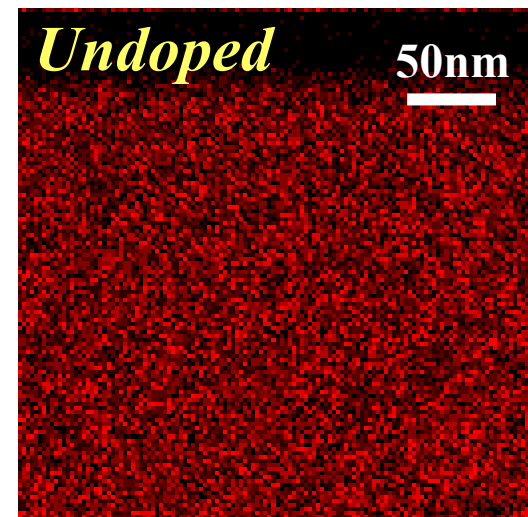
ドーピングによる強磁性の増強とCr分布の偏り



EDS Cr mapping



Inhomogeneous



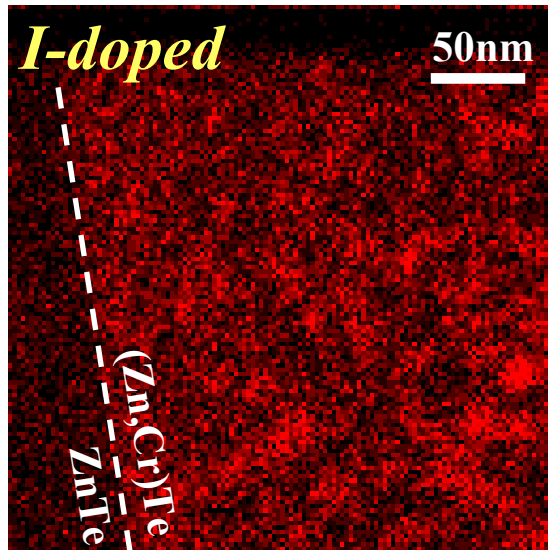
Homogeneous

アクセプター(窒素)のドーピング ⇒ 強磁性の抑制
ドナー(ヨウ素) ⇒ 強磁性の増強

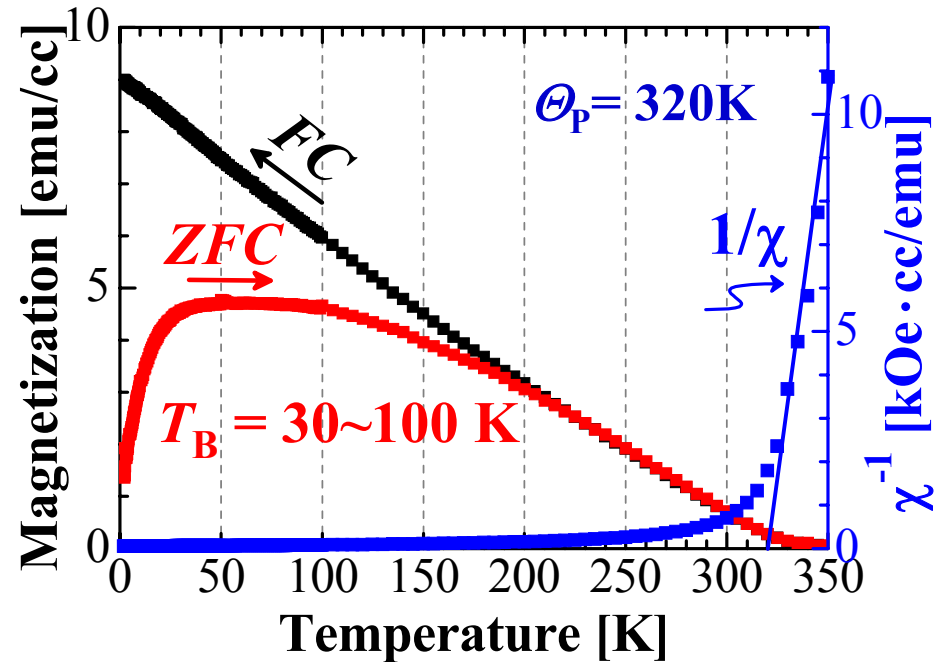
強磁性増強(転移温度上昇)の起源
--- Cr凝集ナノ領域の形成

Cr凝集領域の形成と超常磁性

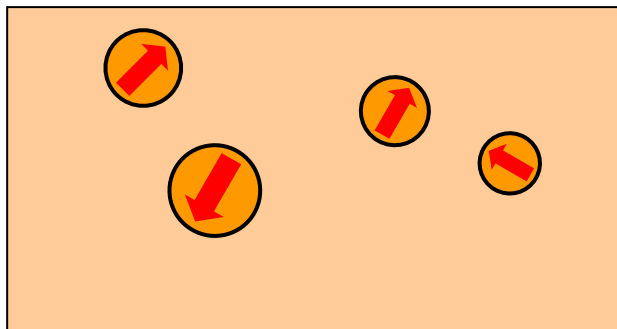
$x \sim 0.05$



$T_C = 300\text{K}$



マトリックス中の強磁性クラスター



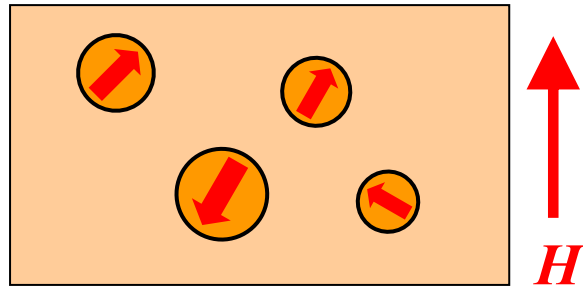
- 磁場中冷却(FC)と例磁場冷却(ZFC)過程の間の不可逆性(Irreversibility)
- ZFC過程における磁化のカスプ
ブロッキング温度 T_B

→ 超常磁性的振舞い (Super-PM)

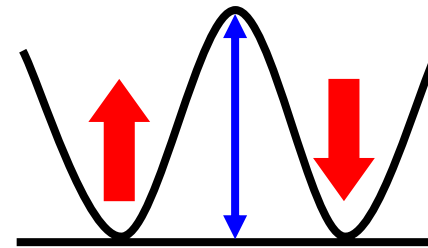
Cr凝集領域の磁気異方性 --- 超常磁性

Cr凝集領域 --- 強磁性クラスター

磁気異方性



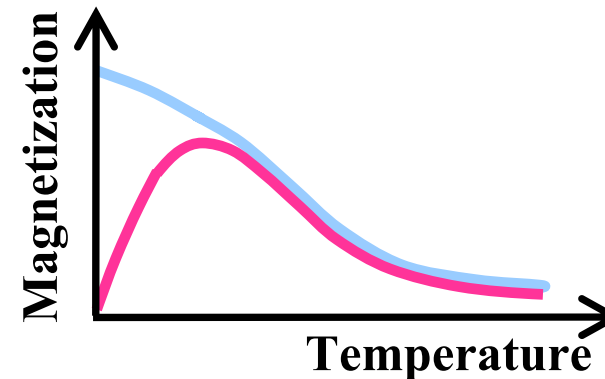
Anisotropic energy KV



$T < T_B$ --- クラスターの磁気モーメントは凍結

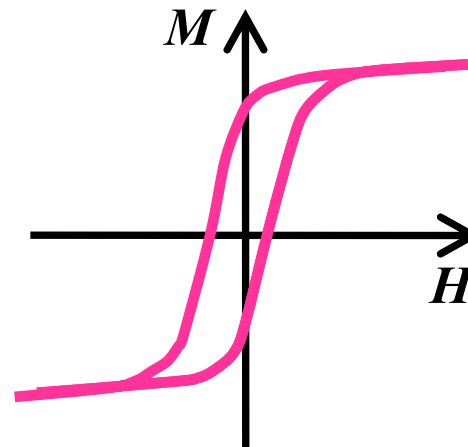
$T > T_B$ --- 外部磁場方向に整列

$M-T$ 曲線 --- ブロッキング現象
(cusp in ZFC curve)
不可逆性 (ZFC & FC)



$T_B \propto$ 磁気異方性エネルギー KV
クラスターの体積 \cdot Cr組成

$M-H$ 曲線 --- ヒステリシス



スピノーダル分解による磁性元素の凝集

Crの不均一分布の起源

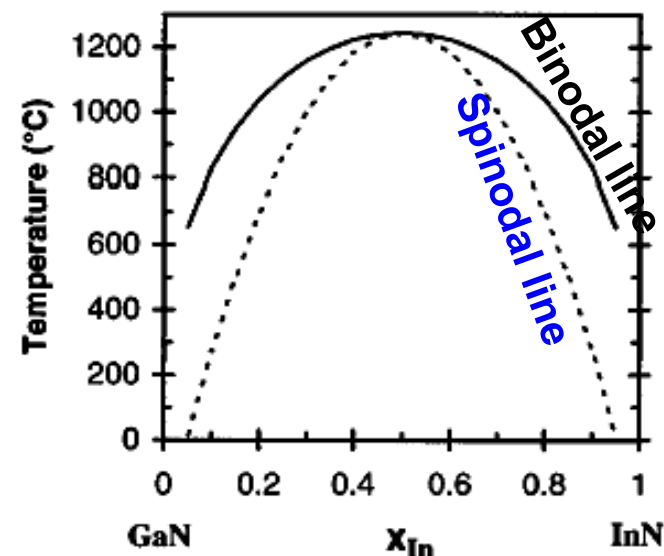
— スピノーダル分解による相分離

e.g. (Ga,In)N Ga-richマトリックス中のIn-rich
クラスターの形成 ⇒ 発光中心

磁性不純物

→ 磁氣的相互作用による相分離の促進

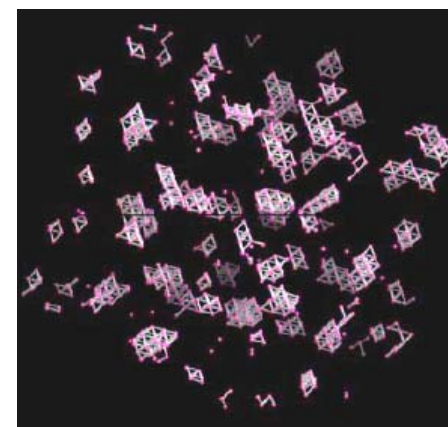
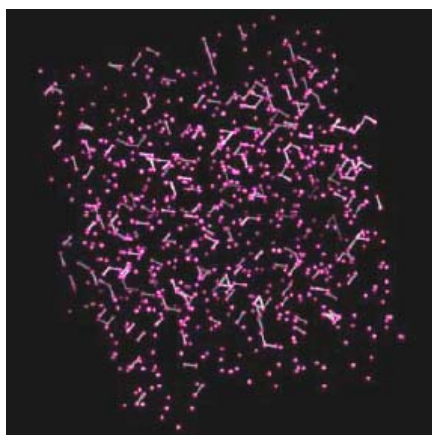
Schilfgaard & Mryasov, PRB 63, 233205 (2001)



I. Ho *et al.*, APL 69, 2701 (1996)

Monte-Carlo simulation (Cr in GaN)

Sato & Katayama-Yoshida,
JJAP 44, L948 (2005)



Cr分布の均一性は成長条件により変化

ドナー or アクセプターのドーピング

成長雰囲気(Zn/Te flux比)によるストイキオメトリーからのずれ

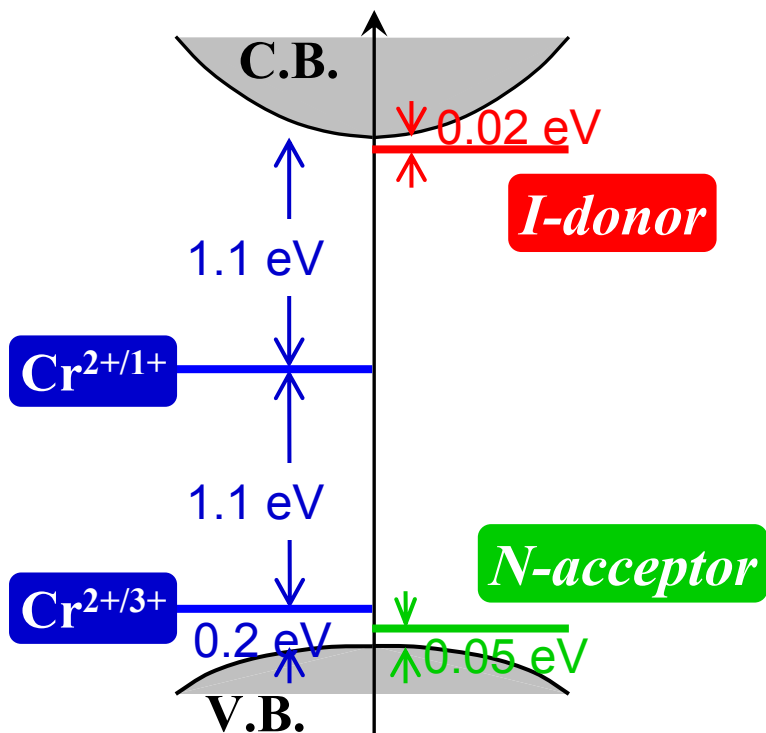
} Cr価数の変化

Cr凝集の起源 —ドーピングによる変化

Crの凝集エネルギー
— Crイオンの価数に依存

T. Dietl, Nat. Mater. (2006)

Cr^{2+} in ZnTe ---電氣的に中性
ドナー or アクセプターのドーピング
→ フェルミ準位のシフト
→ Cr価数の変化 $+2 \Rightarrow +2 \pm \delta$

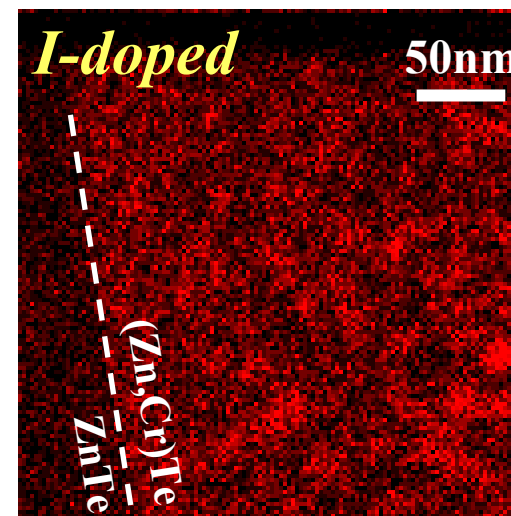


I-doped

compensated

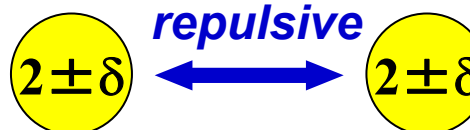


Crの非一様分布
(Cr凝集領域の形成)

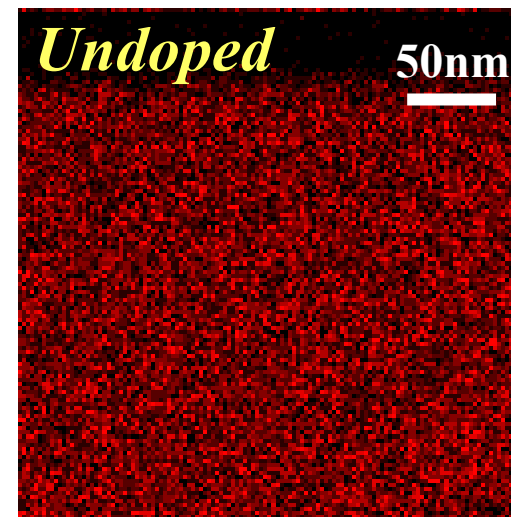


Undoped (Te-rich)

Zn-vacancy
(acceptor)



Crの一様分布



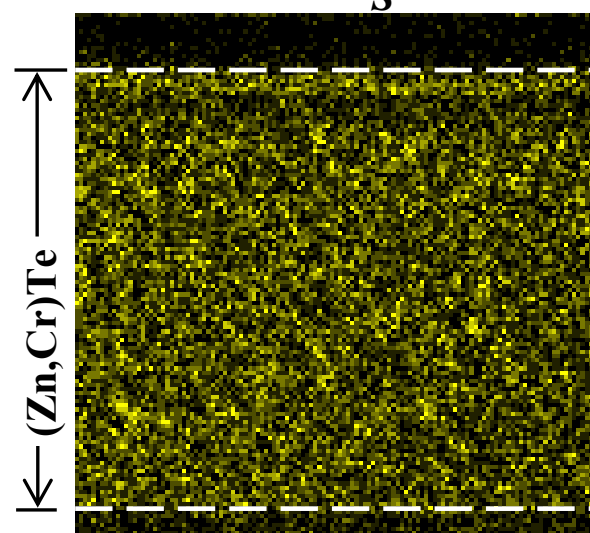
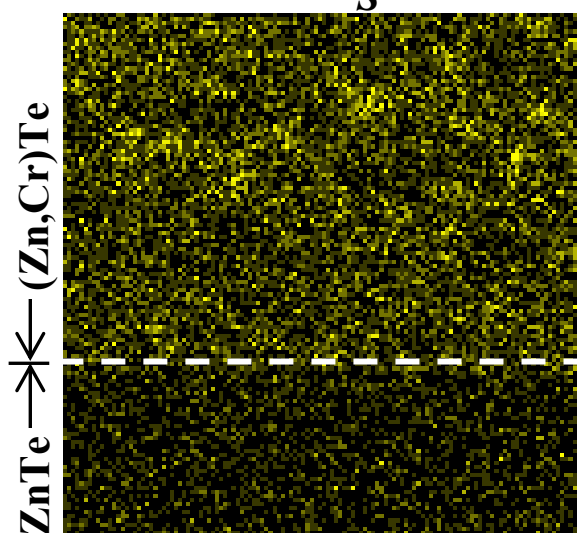
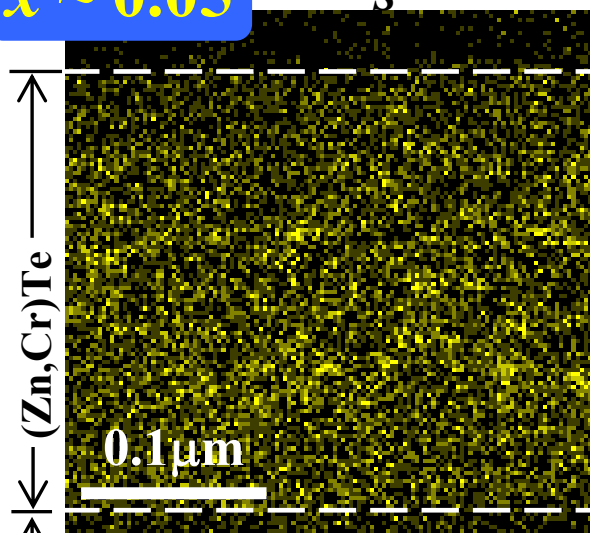
結晶構造解析 --- 純粋な希釈相 vs 異相析出物

$x \sim 0.05$

$T_S = 240^\circ\text{C}$

$T_S = 270^\circ\text{C}$

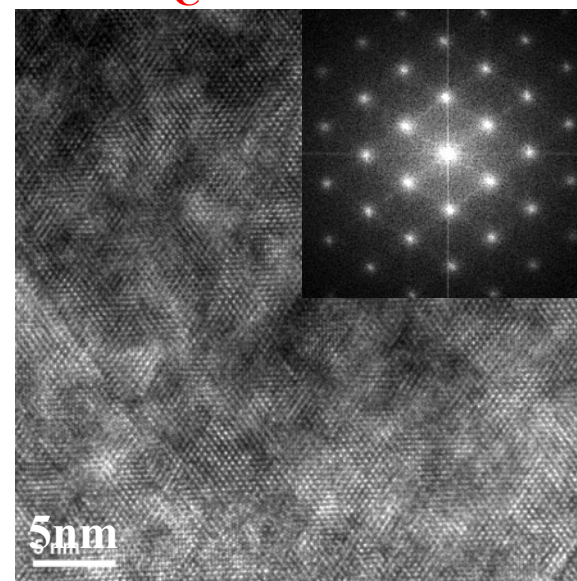
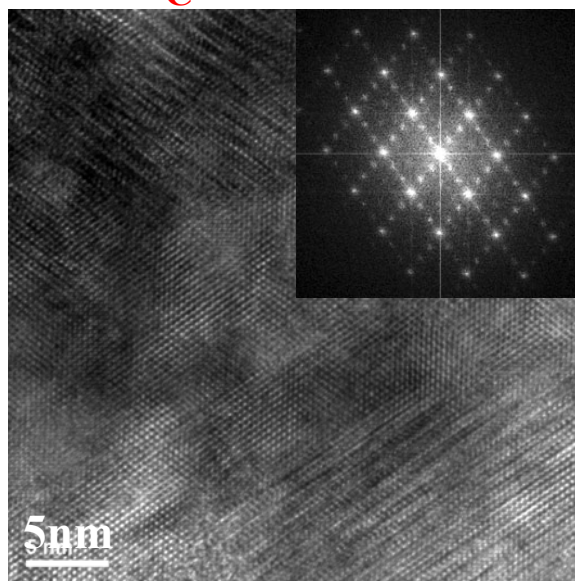
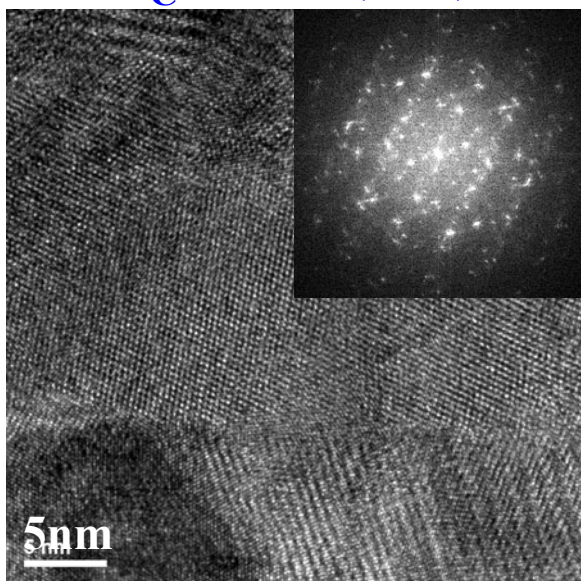
$T_S = 360^\circ\text{C}$



$T_C = 0 \text{ K (PM)}$

$T_C = 320 \text{ K}$

$T_C = 255 \text{ K}$



Improvement of crystallinity (reduction of stacking faults)

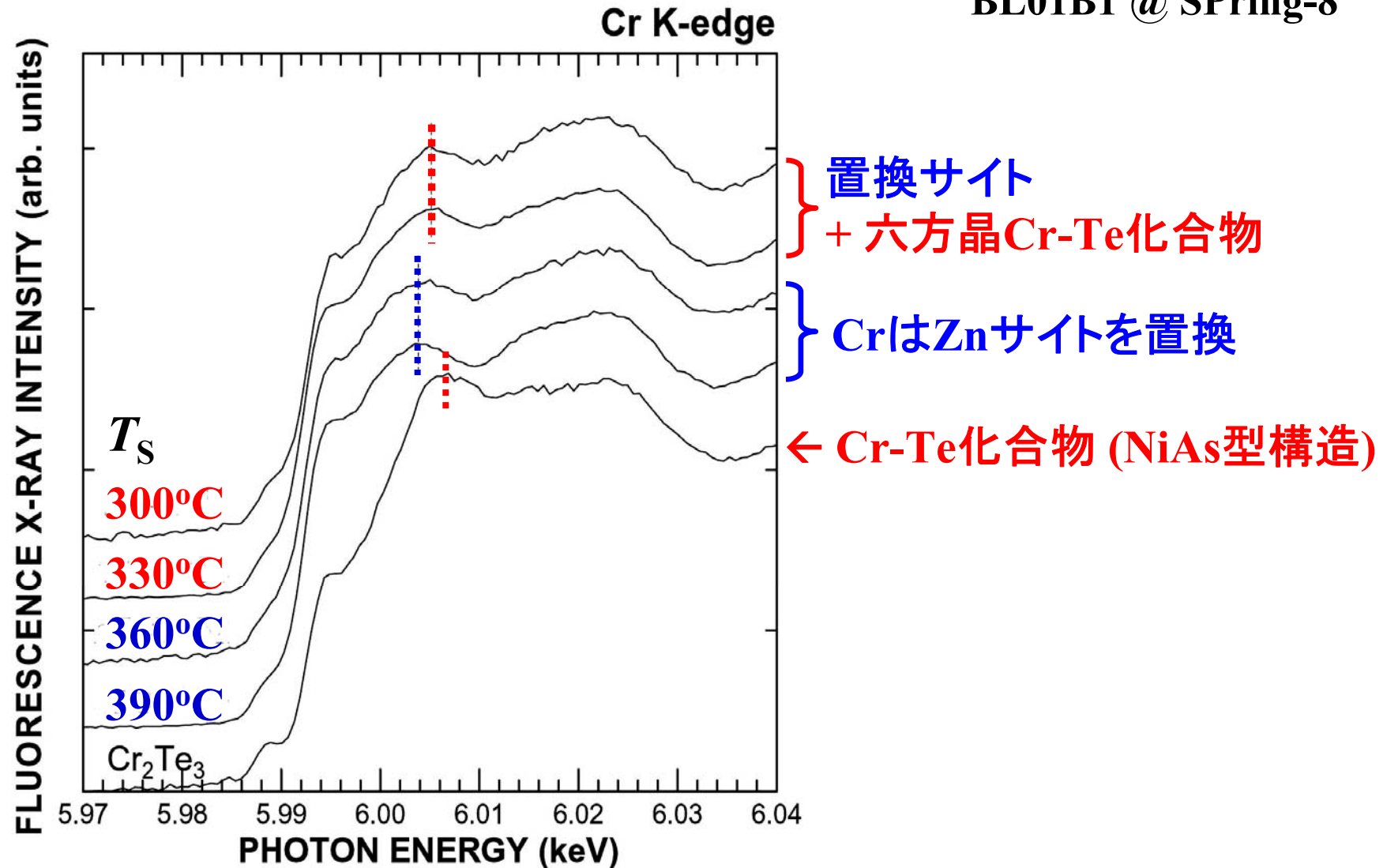
XASによるCr周辺の局所構造解析

$x \sim 0.05$

$\text{Zn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Te:I}$ ($T_{\text{CdI}_2} = 200^\circ\text{C}$)

H. Ofuchi (JASRI)

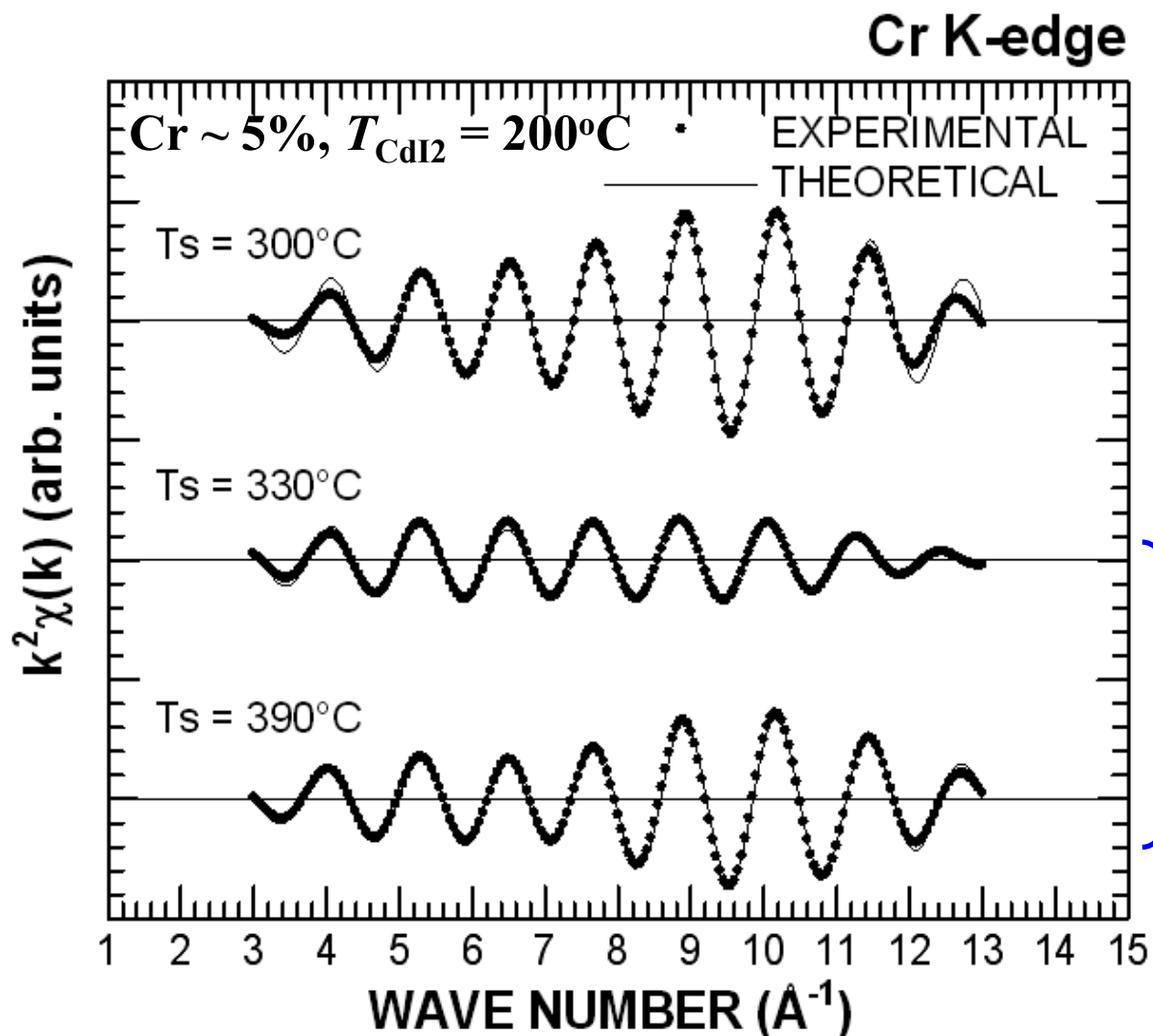
BL01B1 @ SPring-8



EXAFS振動の解析によるCr局所構造の評価

最隣接ピークによる振動成分のみを抽出(Filtered EXAFS)

⇒ Znサイト置換型を仮定した理論曲線とフィッティング

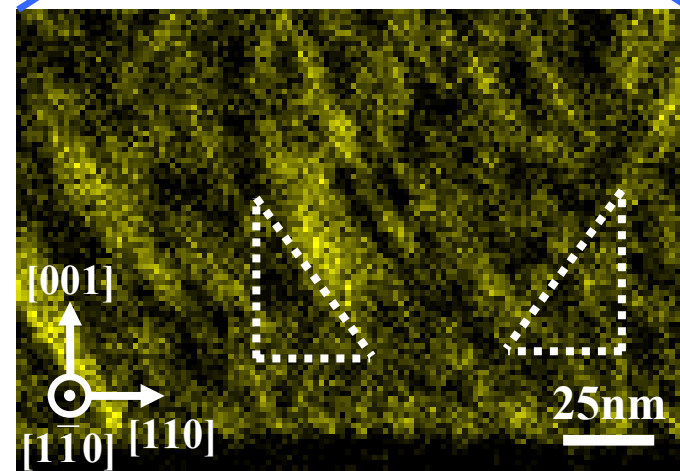
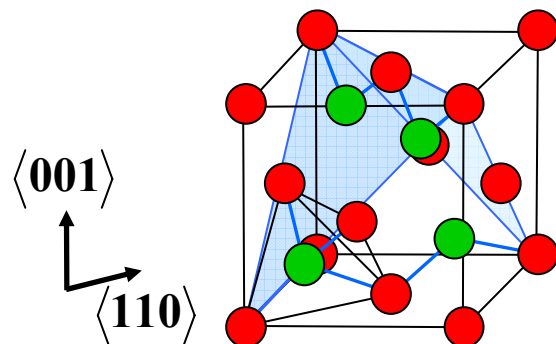
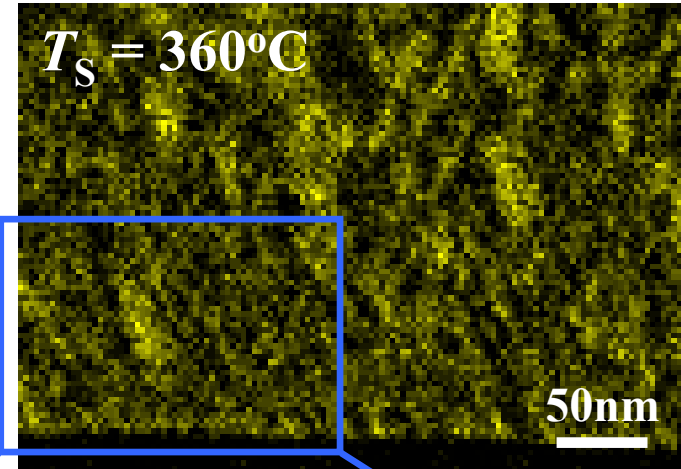
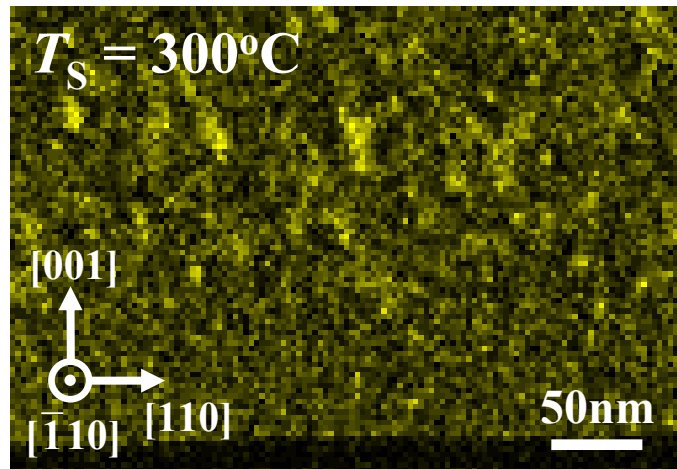


低波数、高波数側で
理論曲線とのずれ
⇒ Znサイト置換型以外の
構造が混在

理論曲線とほぼ一致

Cr凝集柱状領域の形成 — 成長温度による制御

$x \sim 0.2$ I-doped $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ on GaAs(001) ($\text{CdI}_2 = 200^\circ\text{C}$)

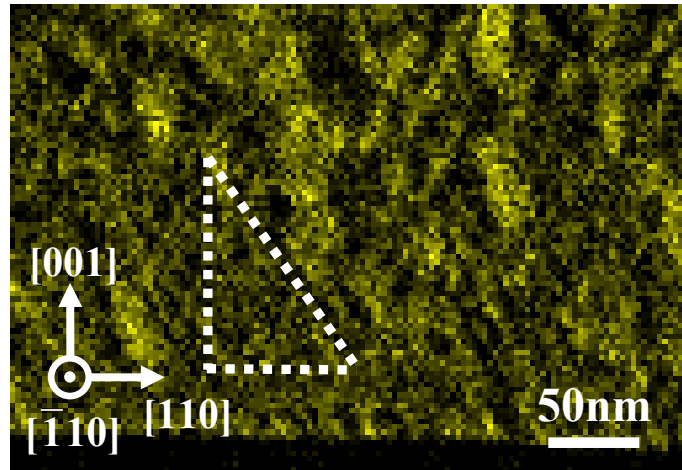


{111}面に沿ったCrの凝集 \Rightarrow 柱状領域の形成

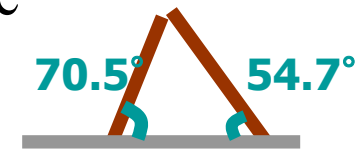
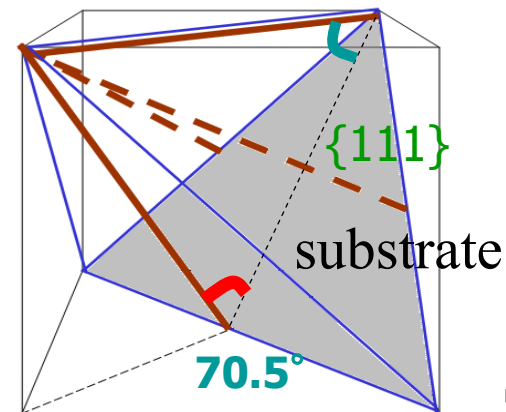
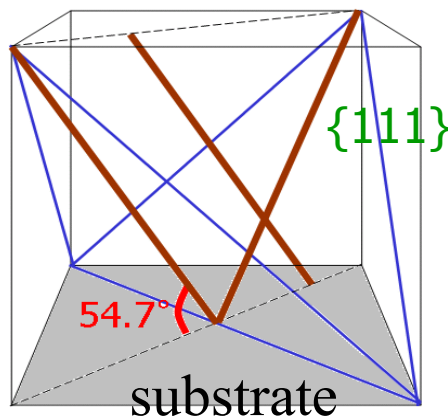
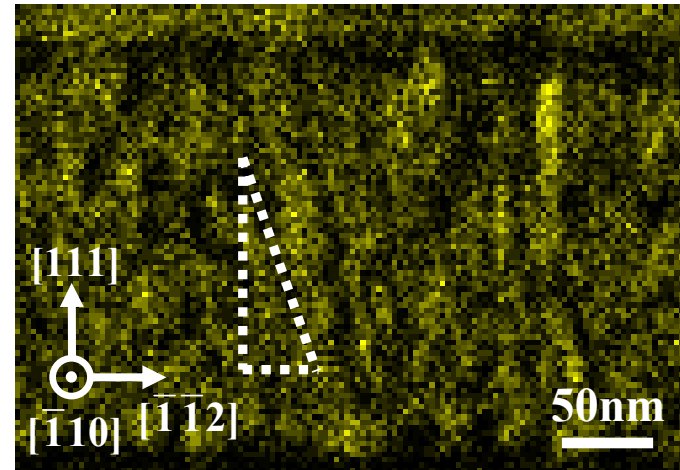
Cr凝集柱状領域の成長方向 — 面方位依存性

$x \sim 0.2$ I-doped $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Te}$ ($T_S = 360^\circ\text{C}$)

Growth on GaAs (001)



Growth on GaAs (111)



磁性半導体における交換相互作用の評価

磁性スピンの交換相互作用

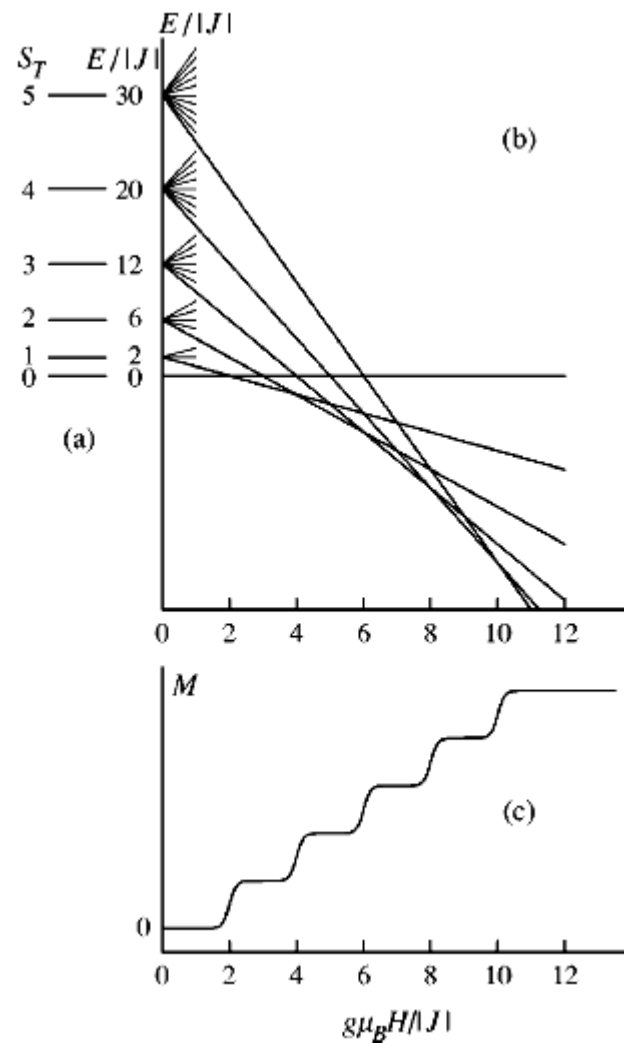
Exchange coupling J

強磁性のメカニズムを理解する上で
重要なパラメーター

交換相互作用の評価手法

- 磁化測定 – スピン反転のステップの観測
(相互作用が反強磁性的な場合)
- 強磁性共鳴測定
- ラマン散乱
- etc.

いずれも間接的手法



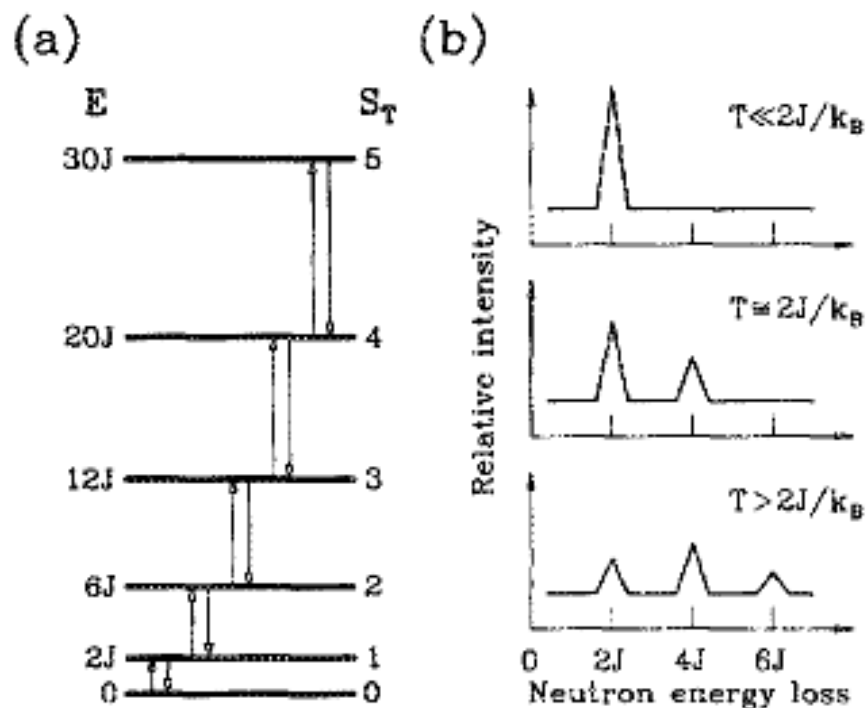
磁性半導体における中性子非弾性散乱測定

希薄磁性半導体 (II,Mn)VI

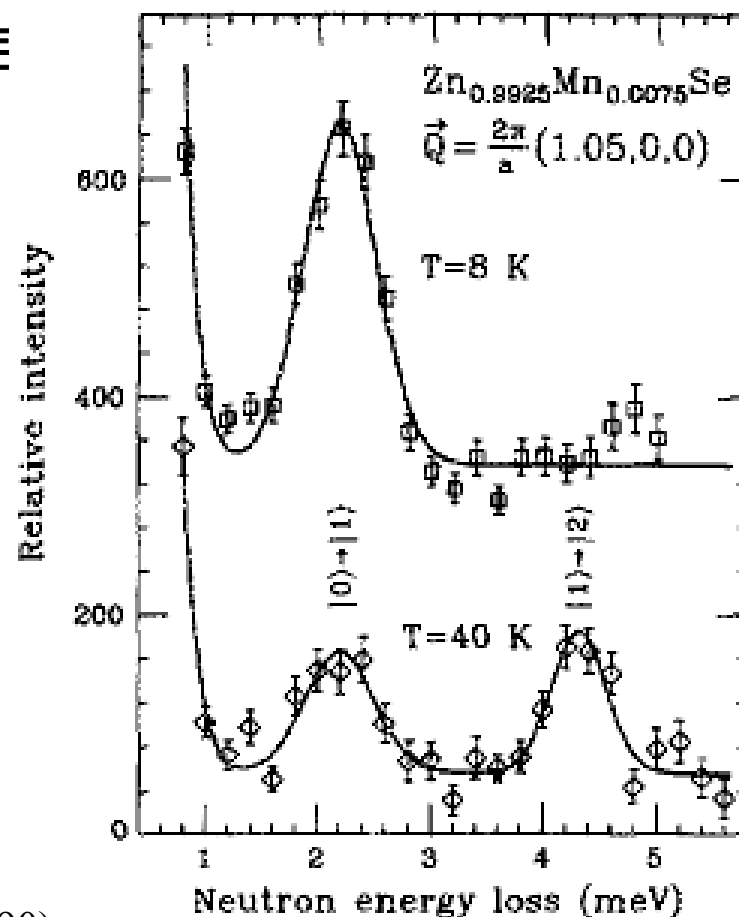
Mn²⁺スピン間の反強磁性的相互作用 (Heisenberg type)

$$H_{\text{ex}} = 2J S_i \cdot S_j$$

最隣接Mn²⁺スピン対の励起 → J_{NN} の決定



Zn_{0.9925}Mn_{0.0075}Se



強磁性半導体における交換相互作用の評価

$p\text{-Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te:P}$

H. Kema *et al.*, PRL 91, 087205 (2003)

キャリア誘起強磁性

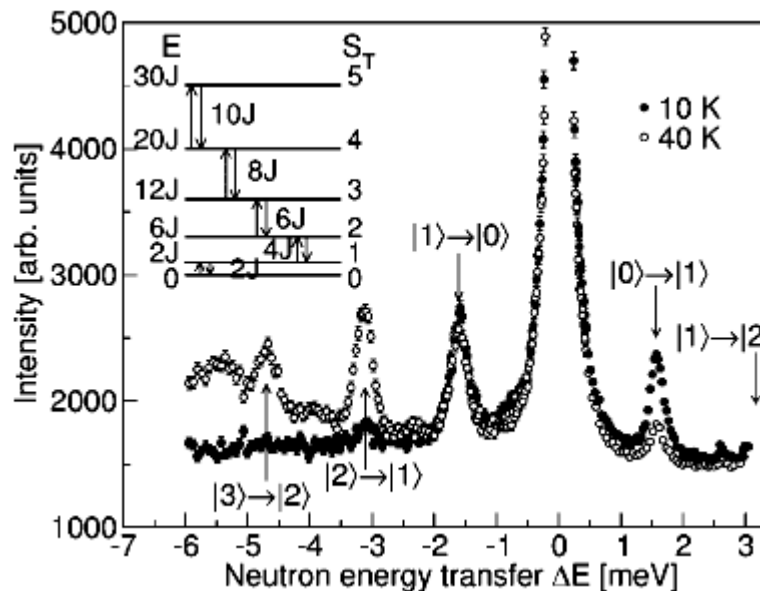
[P] $\sim 1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

As-grown compensated

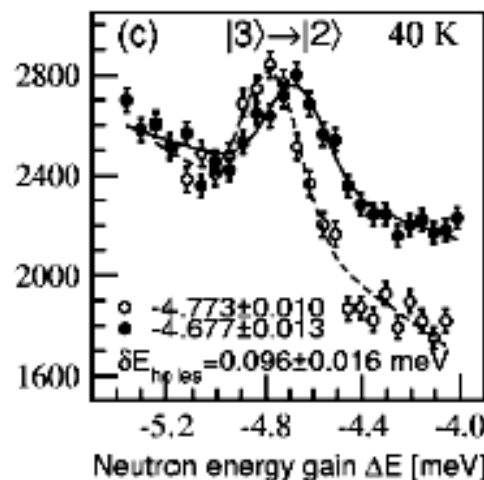
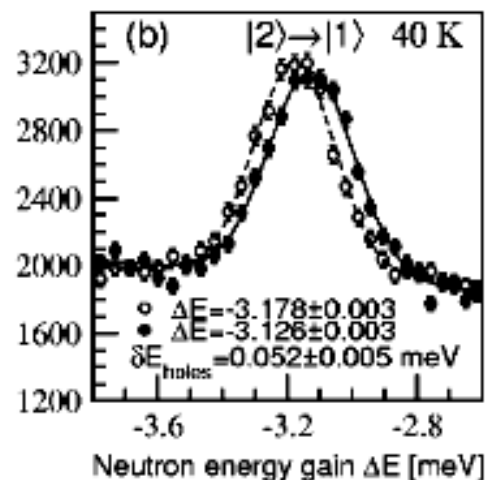
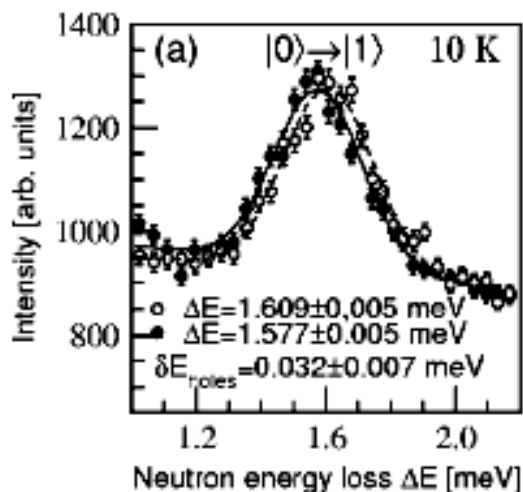
Annealed activated

$h \sim 5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$

→ Curie Weiss temp $\sim 2\text{K}$



Volume $\sim 3\text{cm}^3$



Shift to low transfer energy



Hole-induced FM interaction

強磁性半導体に対する測定の期待と問題

- スピン間の交換相互作用の大きさを評価

相互作用の起源

強磁性発現メカニズム

} の理解

- 磁性スピンの分布

— 一様 vs 非一様

- スピン間の相互作用の範囲に対する依存性

— 長距離 or 短距離

問題点

磁性元素の母体半導体への固溶度は低い。

→ 非熱平衡結晶成長法で薄膜として成長

→ 体積が小さい

バルク結晶の必要性

FZ法により成長したTiO₂:Coバルク結晶の強磁性

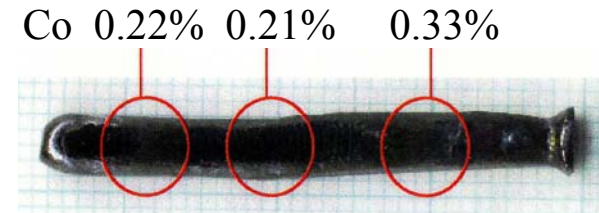
TiO₂:Co - 室温強磁性の報告

(Matsumoto et al. Science 291, 854 (2001))

強磁性の起源は未解明

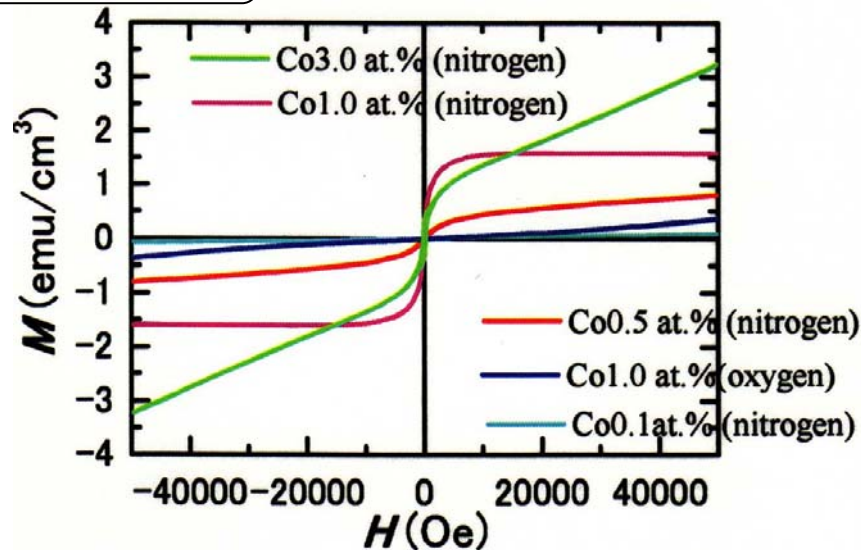
FZ法によるバルク結晶の作製(ルチル型構造)

筑波大学物質工学系 八巻 和宏、門脇 和男



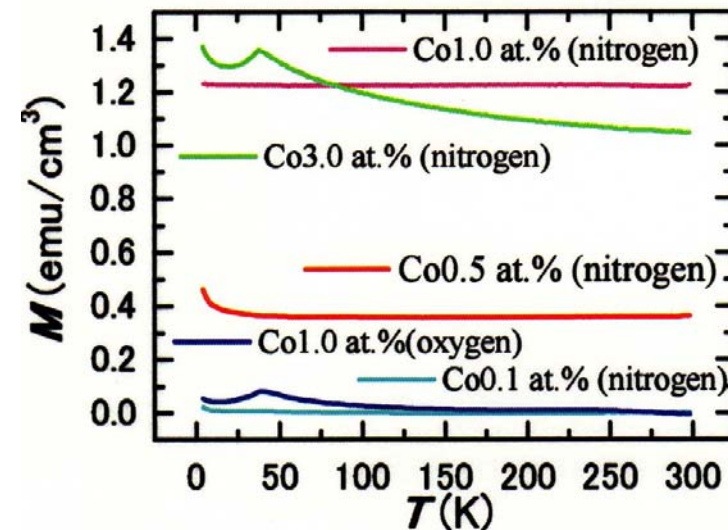
M-H 曲線

T = 5 K



M-T 曲線

H = 10000 Oe



還元雰囲気中で成長した結晶で強磁性の発現 ($T_c \sim 850\text{K}$)

強磁性は Intrinsic or 析出物?
メカニズムは?

Co間の磁氣的相互作用の解明
↑ 中性子非弾性散乱

まとめ

1. 強磁性半導体の物質探索

磁性半導体新材料の合成と物性 — 混沌とした状況
強磁性発現のメカニズム

キャリア誘起相互作用 vs 二重交換相互作用

磁性元素分布の均一度 — 磁性を左右する要因

2. (Zn,Cr)TeにおけるCr分布と強磁性特性の相関

Cr分布の均一度と強磁性特性との相関

Cr-richクラスター形成による超常磁性的振舞い

Crの不均一分布の起源 --- スピノーダル分解

XASによるCr周辺局所構造の解析

S. Kuroda *et al.* Nature Mater. 6, 440 (2007)

3. 磁性半導体における中性子非弾性散乱測定の可能性

これまでの研究例 — 交換相互作用の大きさの評価

期待される成果と問題点

測定試料の候補 — $\text{TiO}_2:\text{Co}$ バルク結晶(FZ)