

平成19年5月21日
国立大学法人 筑波大学
独立行政法人 物質・材料研究機構

半導体中の強磁性ナノ結晶の形成とその制御方法の開発

国立大学法人筑波大学(学長：岩崎洋一、以下「筑波大学」という)大学院数理物質科学研究科の黒田眞司准教授および研究室メンバー、独立行政法人物質・材料研究機構(理事長：岸輝雄、以下「物材機構」という)の三留正則主任研究員、板東義雄フェロー、およびポーランド科学アカデミーのトーマス・ディートル教授の研究グループは共同で、磁性半導体の結晶内部における強磁性ナノ結晶の形成を不純物のドーピングにより制御する方法を開発しました。

半導体でありながら同時に磁石としての性質を有する「強磁性半導体」は、将来の新しいエレクトロニクスとして期待されている「スピントロニクス」を実現するために必須の材料と考えられています。室温以上で強磁性となる強磁性半導体の実現を目指して、世界中でさまざまな新物質の合成・研究が行われていますが、一つの物質に対して強磁性であるという実験結果とそれを否定する結果の双方が報告されるなど全体として混沌とした状況にあり、半導体における室温強磁性の実現の見通しは立っていません。

本研究では、半導体のZnTe(テルル化亜鉛)に遷移元素Cr(クロム)を添加した磁性半導体(Zn,Cr)Teにおいて、Crに加えてドナー性の不純物であるヨウ素をドーピングすることにより、Cr原子が高濃度に凝集したナノ結晶の形成を制御できることを示しました。このナノ結晶のサイズ・内部のCr濃度はヨウ素のドーピング濃度により系統的に変化しますが、それに応じて試料の強磁性転移温度も変化し、ナノ結晶形成と試料の強磁性の性質との間には明確な相関があることが明らかになりました。本研究ではこのようなナノ結晶形成のメカニズムに関する理論的モデルを提案し、これがCr以外の磁性元素を添加した他の磁性半導体でも生じる普遍的な現象であることを示しました。この成果は、半導体中で磁性元素が高濃度に凝集したナノ結晶を形成しそれを制御する新しい結晶成長手法の開発に結びつくものと言えます。さらに磁性元素の凝集したナノ結晶を含む半導体は、磁性元素が一様に分布している場合に比べて高い強磁性転移温度を実現でき、かつその温度をナノ結晶のサイズにより制御できることから、スピントロニクス材料として非常に有望な物質であると言え、このような材料を用いてさまざまな応用が期待されます。

なお、この研究の一部は文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて実施されたものであることを付記いたします。本研究成果は、英国科学誌「Nature Materials」に、2007年5月21日(英国時間)付でオンライン公開され、2007年6月号の誌面に掲載されます。

○ ポイント

1. 磁性半導体(Zn,Cr)Te において、ドナー性不純物であるヨウ素のドーピングにより Cr 原子が高濃度に凝集したナノ結晶が形成されることを発見した。
2. ナノ結晶の形成により (Zn,Cr)Te 試料の強磁性転移温度は大幅に上昇し、ナノ結晶形成と強磁性の性質との間には相関があることを明らかにした。
3. ヨウ素のドーピング濃度により、ナノ結晶のサイズ・内部の Cr 濃度などを制御することができ、それによって試料の強磁性の性質をコントロールできることを示した。
4. (Zn,Cr)Te で観察されたナノ結晶形成とその制御は他の磁性半導体にも当てはまる普遍的な現象であることを示し、半導体中で強磁性ナノ結晶の形成を不純物ドーピングにより制御する新しい結晶成長の手法を開発した。

○ 研究の背景

電子の電荷と [スピン^{注1}](#) を両方同時に利用してエレクトロニクスより高度な機能を発現しようとする「[スピントロニクス^{注2}](#)」が注目を集めています。その実現のためにはさまざまな新技術が必要とされますが、そのうちのひとつとして半導体中で電子のスピンを整列させるために [強磁性^{注3}](#) となる半導体が必須であると考えられています。半導体において強磁性を実現するには、半導体中に磁性の性質を有する遷移元素あるいは希土類元素 ([磁性元素^{注4}](#) とよぶ) を添加した「[希薄磁性半導体^{注4}](#)」がその候補となります。強磁性になる半導体としては GaAs (砒化ガリウム) に遷移元素の Mn (マンガン) を添加した (Ga,Mn)As が最も良く知られていますが、強磁性になる温度 (強磁性転移温度) は最高で 110 K (絶対温度、摂氏では -163°C) と室温よりかなり低いため、実用性の観点からはより高い転移温度を持つ強磁性半導体が必要とされています。そのような新物質を探索するため、母体半導体と磁性元素とのさまざまな組み合わせからなる希薄磁性半導体を合成しその性質を調べるとい研究が現在世界中で活発に行われています。いくつかの物質では実際に室温での強磁性が実現されたと報告されていますが、同じ物質に対しても研究グループにより強磁性を肯定する結果と否定する結果の双方があつて決着がついていないケースが多く、極めて混沌とした状況にあります。このような食い違いは、それぞれの研究グループが合成した試料に意図しない微量の析出物や結晶の欠陥など目に見えない「品質」の違いがあるためではないかと想像されますが、詳細は不明です。いずれにせよ、半導体で室温以上の強磁性が実現できるか否かという問題は今のところ未解決で、現在の物質科学の最大のチャレンジの一つであると言っても過言ではありません。

○ 研究の経緯

強磁性半導体の探索がこのような状況にある中で、私達の研究グループはこれまで半導体の ZnTe (テルル化亜鉛) に遷移元素の Cr (クロム) を添加した (Zn,Cr)Te の研究を行って来ました。この物質は別のグループにより室温での強磁性が報告されており、かつ強磁性がこの物質の本当の性質であることがさまざまな測定手法により確認されている数少ない例です。私達はこの (Zn,Cr)Te にさらにドナー、アクセプター性の不純物を [ドーピング^{注5}](#) して、その強磁性の性質がどのように変化するかを研究してきました。その結果、これらの不純物ドーピングにより強磁

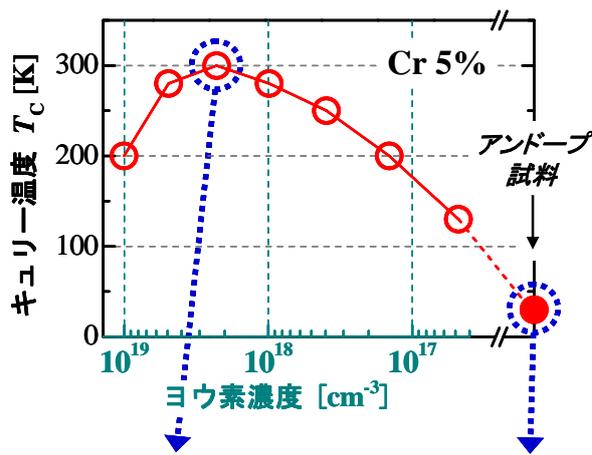


図1: ヨウ素をドーピングした(Zn,Cr)Te 試料におけるキュリー温度 T_C とヨウ素濃度との関係を表すグラフ。Cr 組成は5%に固定。グラフの右端の軸上の点はヨウ素をドーピングしていない(アンドープ)試料の T_C を表す。

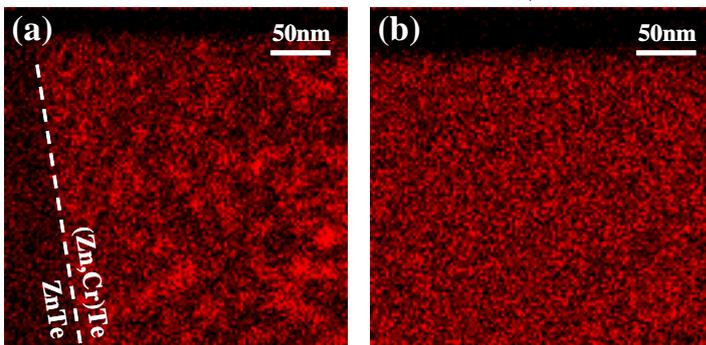


図2: (Zn,Cr)Te 試料中の Cr 原子の分布像。TEM 観察時に Cr 原子から放出される X 線の強度を赤色の濃さで表しており、赤色の濃い領域は Cr 原子が凝集していることを示している。(a)はヨウ素ドーピング試料 ($T_C = 300\text{K}$)、(b)はアンドープ試料 ($T_C = 30\text{K}$)における Cr 分布像。

性の性質が大きく変わることを発見しました。特にドナー性不純物であるヨウ素をドーピングすると、図1に示すように強磁性転移温度(キュリー温度) T_C はドーピングしていない試料に比べて大幅に上昇し、かつドーピングしたヨウ素の濃度によって大きく変化することがわかりました。しかしなぜキュリー温度が上昇するかは、はっきりわかっていませんでした。

その一方で、最近になってさまざまな種類の磁性半導体の研究で、半導体中の磁性元素の分布の偏りが重要な要因として注目され始めていました。これまでは半導体中で磁性元素はランダムに配置しその分布は一様であることが暗黙の前提とされてきましたが、ごく最近、磁性元素が半導体中で偏った分布を示し、磁性元素が高濃度に凝集したナノ結晶が観察されたという報告がなされています。しかも試料のキュリー温度はナノ結晶が形成された試料では高い値を示すことが明らかになっています。そこで、私達の(Zn,Cr)Teでのヨウ素ドーピングによるキュリー温度の上昇にも、試料中のCr原子の分布が関係している可能性があると考え、[透過型電子顕微鏡\(TEM\)](#)^{注6}により結晶内部の原子配列を観察し、元素の組成を分析しました。

○ 成果の内容

(1) Cr 原子分布の偏りとナノ結晶の形成

上に述べたように TEM 観察により (Zn,Cr)Te 試料中の Cr 原子の分布を調べたところ、その分布の様子はヨウ素のドーピングによって著しく変化し、しかも試料の強磁性特性と明確な相関があることがわかりました。図2はCr組成5%でヨウ素をドーピングした試料としていない試料のCr原子の分布像を比較したものです。(a)はヨウ素のドーピングによりキュリー温度 T_C が

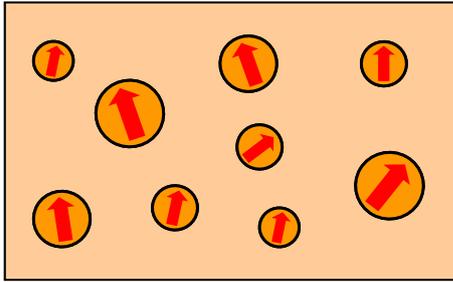


図 3: (Zn,Cr)Te 試料中にナノ結晶が形成されている様子を表す模式図。Cr が高濃度に凝集したナノ結晶(橙色の濃い領域)では内部の Cr 原子のスピンの整列し、強磁性のクラスターとしてはたらく。ナノ結晶のサイズが大きく、また内部の Cr 濃度が高いほど、(Zn,Cr)Te 試料全体は高いキュリー温度を示す。

最高の 300 K に達した試料、(b)はドーピングをしていない(アンドープ) T_c の低い試料における Cr の分布像を示します。Cr 分布の様子は 2 つの試料ではっきりとした違いを見せています。(a)のヨウ素ドープ試料では Cr 分布に濃淡があり、Cr 原子が高濃度に凝集した領域 (ナノ結晶)が形成されているのに対し、(b)のアンドープ試料では Cr 分布はほぼ一様です。(a)のヨウ素ドープ試料に対する詳しい分析によると、ナノ結晶の大きさは 20 ~ 40 nm、内部の Cr 組成は 10 ~ 40% であるという結果が得られています。

(2) ナノ結晶の形成と強磁性特性との相関

図 2 で示した以外の試料に対しても同様の分析を行った結果、Cr 原子が凝集したナノ結晶の形成の様子 — 形成の有無、形成されている場合はそのサイズや内部の Cr 濃度 — はドーピングしたヨウ素の濃度により系統的に変化し、しかも試料のキュリー温度と明らかな相関があることが判明しました。すなわちキュリー温度 T_c の最も高い試料ではナノ結晶のサイズは最も大きく(図 2(a))、 T_c がやや低い試料ではナノ結晶のサイズは小さくなり、 T_c がさらに低い試料ではナノ結晶の形成は見られず Cr 分布は一様である(図 2 (b))ことがわかりました。図 3 に模式的に示すように、Cr 原子が凝集したナノ結晶は強磁性の微粒子(クラスター)としてはたらくため、そのサイズが大きくなると試料全体のキュリー温度が上昇するものと考えられます。

(3) ナノ結晶形成のメカニズム

以上の成果に基づき、私達はこのようなナノ結晶形成のメカニズムに関する以下のような理論的モデルを提案しています。ドナー性不純物であるヨウ素をドープすると、半導体中に余分な電子が供給され、Cr 原子の帯電状態が変化します。すると Cr 原子どうしに作用する電気的な引力の大きさが変化すると考えられます。Cr 原子間にはたらく引力が小さい場合には Cr 原子はランダムに配置しその分布は一様になりますが、引力が強くなると Cr 原子が凝集してナノ結晶が形成されるという訳です。このようなナノ結晶形成のメカニズムは、(Zn,Cr)Te に限らず他の磁性半導体にもあてはまると考えられます。従って、半導体中で磁性元素の凝集したナノ結晶の形成を不純物ドーピングにより制御するという結晶成長の新しい手法が実現できることとなります。

磁性元素の凝集したナノ結晶を含む半導体は、磁性元素が一様に分布している場合に比べて高いキュリー温度が達成でき、かつそれをナノ結晶のサイズにより制御できることから、スピントロニクス材料として非常に有望な物質であるといえます。スピンの揃った電子の供給源としての応用のほか、将来的には強磁性ナノ結晶の一つ一つを記録領域として用いる超高密度磁気記録や、磁気光学的フォトニック結晶など、さまざまな応用の可能性が広がると期待されます。

○ 今後の予定

今後は、不純物ドーピングに加えてそれ以外の結晶成長の条件をいろいろ変化させることで、強磁性ナノ結晶のサイズ、形状、配列の仕方などをより精密に制御し、この新しいナノ結晶形成の制御法を確立することを目指します。また強磁性ナノ結晶を含む半導体物質の磁性以外の物性 — 光学特性や電気伝導特性などの研究も行い、スピンの揃った電子の供給源などスピントロニクス材料としての応用の可能性を検証します。

○ 謝辞

本研究を行うにあたっては、科学研究費補助金(基盤研究(B)および特定領域研究)の援助を受けています。また TEM による試料分析は文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受け、物材機構の原子識別電子顕微鏡を用いて行われました。

○ 用語の解説

注1) スピン

電気を帯びた粒子の自転運動に対応する内部自由度を表します。電子の場合には右回りまたは左回りの自転に対応して、スピンは上向き(アップ)または下向き(ダウン)のどちらかの方向を向きます。電子はこの自転運動によりミクロな磁石としての性質(磁気モーメント)を有します。

注2) スピントロニクス (またはスピンエレクトロニクス)

従来のエレクトロニクスでは電子が電荷を帯びていることを利用してさまざまなデバイスを動作させています。トランジスターは電子の流れである電流を制御し、半導体メモリーは電子の蓄積による帯電を利用してそれぞれの機能を果たしています。ここで電荷に加えて電子の持つもう一つの性質であるスピンを同時に利用すれば、より高度な機能を持つ新しいエレクトロニクスが実現できるのではないかと期待されます。これが「スピントロニクス」(スピン+エレクトロニクスの造語)の出発点となるアイデアです。この新しい技術は将来の実現に向けた研究・開発の段階ですが、具体的なデバイスとしては電子のスピンの向きにより電流を制御するスピン電界効果トランジスター (スピン FET)や円偏光発光ダイオード(スピン LED)などが提案されています。

通常の半導体では、その中を流れる電子のスピンはばらばらの方向を向いているため、そのままでは電子のスピンをデバイス機能に利用することはできません。スピントロニクス実現のためには半導体中で電子のスピンをコントロールする技術を開拓する必要があります。特にスピンの揃った電子を作り出す源として、強磁性になる半導体が必須であると考えられています。

注3) 強磁性

電子はスピンによりミクロな磁石としての性質を持っていますが、通常は電子のスピンはばらばらの方向を向き、物質全体では磁石としての性質を持ちません。しかしある場合には多数の電子のスピンの特定の向きに揃うことがあり、そのようなスピンの揃った状態のことを強磁性と呼びます。永久磁石は強磁性となる物質の代表例です。ただ強磁性物質でも、温度が上昇

するとスピンは熱エネルギーによりばらばらな方向を向こうとし、ある温度に達するとついに完全にランダムとなって強磁性は消失します。この温度のことを強磁性転移温度(キュリー温度)と呼びます。永久磁石はこのキュリー温度が非常に高く、室温では強磁性状態が保たれています。強磁性半導体のキュリー温度は今のところ室温より低いものが多いのですが、スピントロニクス材料として実用に耐え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となります。

注 4) 磁性元素と希薄磁性半導体

元素は磁性という観点からは2種類あり、個々の原子が磁石としての性質(磁性)を持ちうる元素と持たない元素の2つに大別されます。この2種類の元素は周期律表の中で別々の場所があり、前者は遷移元素または希土類元素、後者は典型元素と呼ばれます。ここでは前者の遷移元素と希土類元素をまとめて磁性元素と呼んでいます。シリコン(Si)、ガリウム(Ga)、砒素(As)など通常の半導体を構成する元素は典型元素で磁性を持ちません。本研究の(Zn,Cr)Teの母体であるZnTeを構成する亜鉛(Zn)とテルル(Te)も典型元素です。一方で、クロム(Cr)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)などの遷移元素(および希土類元素)は磁性を持ちます。そこで半導体に磁性を持つ元素を少し混ぜてやると、半導体結晶中に原子の磁石がばら撒かれたようになります。このような種類の半導体を希薄磁性半導体(または単に磁性半導体)と呼びます。

注 5) ドーピング

広義では、ある物質中に微量の不純物を混ぜてその性質を改変することを言います。半導体でドーピングというと、半導体を構成する元素に比べて電子数が多いかまたは少ない元素を不純物として添加することにより、半導体中で自由に動ける電子または正孔(電子の抜けた孔)を作り出して半導体の電気的な性質を変化させることを指します。構成元素に比べて電子数が多く半導体中に自由な電子を供給する元素をドナー性不純物、電子数が少なく自由な正孔を供給する元素をアクセプター性不純物と呼びます。ドーピングにより電気的な性質をコントロールすることは半導体エレクトロニクスにおける基礎的な技術ですが、強磁性半導体ではこのドーピングによって磁気的な性質までも大きく変化させることができるというのが、本研究で明らかとなった成果の一つです。

注 6) 透過型電子顕微鏡(TEM)

透過型電子顕微鏡は、試料から削り出した薄片に高電圧で加速した電子線を照射し、透過した電子波の回折により試料内の原子の並び方(結晶構造)を調べます。その際、高速の電子線により試料中の原子が励起されX線が放出されますが、そのX線のエネルギーは元素により異なるので、放出されるX線のスペクトルを解析することで試料中の各元素の存在する割合(組成)を分析することができます(エネルギー分散型X線スペクトル(EDS)測定)。この組成分析をナノスケールの狭い領域で行えば、試料中の各元素の分布を高分解能で調べることができます。

○ 掲載論文

S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch and T. Dietl,

“Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors”

(半導体における高温強磁性の起源とその制御方法)

英国科学誌「ネイチャー・マテリアルズ (Nature Materials)」 2007年5月21日 (英国時間)オンライン公開、2007年6月号の誌面に掲載予定。

○ 参考論文

N. Ozaki, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, O. Eryu and K. Takita,

“Significant enhancement of ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cr_xTe$ doped with iodine as an *n*-type dopant”

(*n*型ドーパントとしてヨウ素をドーピングした $Zn_{1-x}Cr_xTe$ における強磁性の著しい増強)

米物理学会誌「フィジカルレビューレターズ (Physical Review Letters)」第97巻 論文番号 037201 (2006年7月21日号)

○ 発表者

黒田 眞司(くろだ しんじ)

国立大学法人筑波大学 大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

三留 正則([みとめ まさのり](#))

独立行政法人物質・材料研究機構 ナノスケール物質センター

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

○ 取材に対する窓口

筑波大学 [総務・企画部](#) [広報課](#) [報道係長](#)

和田 雅裕 (わだ まさひろ)

TEL: 029-853-2040

物質・材料研究機構 [広報室](#) [広報チーム](#)

渡邊 義和(わたなべ よしかず)

TEL: 029-859-2026
