

## 分子線エピタキシーにより成長した二元化合物 CrTe 薄膜の局所構造解析 Analysis of local structure around Cr in binary compound CrTe thin films grown by MBE

黒田 眞司<sup>a</sup>, 西尾 陽太郎<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>  
Shinji Kuroda<sup>a</sup>, Yôtarô Nishio<sup>a</sup>, Hironori Ofuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>筑波大学物質工学系, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター/SPring-8  
<sup>a</sup>Institute of Materials Science, University of Tsukuba, <sup>b</sup>JASRI/SPring-8

閃亜鉛鉱型 CrTe の作製を目指し、二元化合物 CrTe 薄膜を分子線エピタキシー (MBE) により成長し、XAFS 測定により Cr 周辺の局所構造を調べた。MBE 成長時の成長条件をさまざまに変化させて成長した CrTe 薄膜試料の結晶構造および電子状態を解析し、成長条件と構造特性との関連を調べた。その結果、CrTe 層の構造は MBE 成長中の Cr/Te フラックス比により変化するが、その変化の仕方は CrTe 層の下地の緩衝層の物質により異なり、CdTe 上に成長した CrTe では閃亜鉛鉱型構造の割合が支配的であることが明らかとなった。

キーワード：スピントロニクス、ハーフメタル、分子線エピタキシー

### 背景と研究目的：

電子のスピンの自由度をデバイス機能に利用したいいわゆるスピントロニクスは、電子の電荷のみを利用する従来の半導体エレクトロニクスが早晚迎えると予想される限界を打ち破る新技術として期待されている。このスピントロニクスを半導体デバイスで実現するためには、半導体中で電子のスピンを制御するさまざまな要素技術を新たに開発しなければならないが、とりわけスピンの揃った電子を供給する源の開発が必要とされる。半導体へスピンの揃った電子を効率よく注入するスピン源となる材料としては、半導体でありながら強磁性を示す強磁性半導体が望ましく、そのような特性を示す新材料の探索が必須である。II-VI 族化合物に遷移元素の Cr を添加した (Zn,Cr)Te は室温で強磁性を示す半導体[1,2]として注目されているが、(Zn,Cr)Te において Cr 組成 100%の極限に相当する閃亜鉛鉱(ZB)型 CrTe はフェルミ準位で完全スピン偏極したいわゆるハーフメタルの電子状態を有すると理論的に予測されており[3]、高効率のスピン注入を実現する材料として期待される。しかし二元化合物 CrTe はバルクでは NiAs 型の結晶構造をとり、ZB 型の CrTe は理論上の仮想物質と看做されてきたが、最近、分子線エピタキシー(MBE)による非平衡薄膜成長により ZB-CrTe の結晶成長の試みが報告されている[4,5]。本研究課題では、MBE 法で結晶成長した二元化合物 CrTe 薄膜の結晶構造を調べ、それが成長条件によってどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。MBE 成長時の成長条件をさまざまに変化させて成長した CrTe 薄膜試料に対し、蛍光 XAFS 測定を行い、Cr 周辺の局所構造および電子状態を解析し、結晶成長条件と構造特性および電子状態との関連を明らかにすることにより、純粋な ZB 型の良質な結晶構造を保ち、かつ高いスピン偏極率を有する試料を作製するための成長条件探索を目指した。

### 実験：

MBE 法により成長した二元化合物 CrTe 薄膜試料を対象に蛍光 XAFS 測定を行った。試料作製は、GaAs 基板上に ZnTe または CdTe 緩衝層を約 700nm 堆積した後、Cr と Te の金属単体を分子線供給源として厚さ 30~100nm の CrTe 層を積層させた。今回は CrTe 層の下地の緩衝層は ZnTe または CdTe のいずれかとし、成長条件として CrTe 積層中の Cr と Te の分子線供給量比(フラックス比)および基板温度を変化させて成長した一連の CrTe 薄膜試料を準備し、XAFS 測定により Cr 周辺の局所構造がこれらの成長パラメーターによりどのように変化するかを調べた。蛍光 X 線の検出には 19 素子半導体検出器を用いた。

**結果および考察：**

上述の成長条件を変化させて成長した一連の CrTe 薄膜試料に対して XAFS 測定を行った結果、成長薄膜の結晶構造は主に Cr/Te フラックス比により変化するが、その変化の仕方は CrTe 層の下地の緩衝層が ZnTe か CdTe かで異なることが明らかとなった。図 1 に ZnTe または CdTe 緩衝層を下地として、成長中の基板温度  $T_S = 250^\circ\text{C}$  と一定の下で Cr/Te フラックス比を変化させて成長した試料の Cr K 端の吸収微細構造(XANES)スペクトルを示す。比較参照用に  $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  粉末(NiAs 型構造)、Cr メタル(bcc 構造)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末( $\alpha$ -アルミナ構造)、さらに MBE で成長した  $\text{Cd}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Te}$  薄膜の測定により得られた XANES スペクトルも併せて示す。 $\text{Cd}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Te}$  薄膜は、以前の我々が行った XAFS 測定により、ZB 型 CrTe と同様に Cr の周りに Te が四面体配位した構造となっていることが確認されている。図に見る通り、XANES スペクトルは CrTe 層の下地の緩衝層が ZnTe、CdTe のどちらの場合にも Cr/Te フラックス比により異なる振舞いを見せているが、フラックス比に対する依存性は下地物質により異なることがわかる。これらの CrTe 試料の XANES スペクトルは、参照物質のスペクトルの重ね合わせで再現することができ、そのフィッティングの結果より当該試料中に Cr がどのような構造中に取り込まれているかの割合を半定量的に見積もることができる。そのようなフィッティングによって得られた各試料における Cr 化合物または単体の割合を表 1 に示す。この結果によると、ZnTe 緩衝層上に成長した CrTe 薄膜では、ZB-CrTe、 $\text{Cr}_2\text{Te}_3$ 、Cr メタルが混在しており、それらの割合は Cr/Te フラックス比の増加に伴い Cr メタルの割合が上昇している。一方、CdTe 緩衝層上に成長した薄膜では、Cr メタルの存在は検出されず、Cr/Te  $\sim 0.1$  の試料では ZB-CrTe の割合が支配的であることがわかった。このように下地の緩衝層が ZnTe か CdTe かにより CrTe 層の結晶構造に違いが生じる要因としては、ZnTe と CdTe との格子定数の差により、その上に積層した CrTe 層において生じる格子歪の違いによるものである可能性[6]が考えられる。

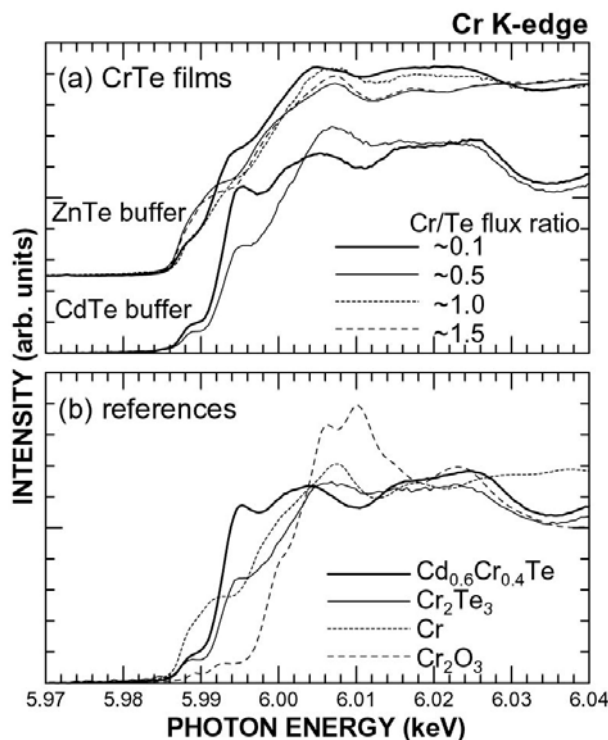


図 1. Cr K 端の XANES スペクトル。(a) MBE により成長した CrTe 薄膜試料に対する測定結果。ZnTe または CdTe 緩衝層上に基板温度  $T_S=250^\circ\text{C}$  で Cr/Te フラックス比のそれぞれの値の下で成長した各試料に対する結果を示す。(b)  $\text{Cd}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Te}$  薄膜、 $\text{Cr}_2\text{Te}_3$  粉末、Cr メタル、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末に対する測定結果。

表 1. CrTe の XANES スペクトルのフィッティングから得られた各試料中の Cr 化合物および単体の割合。

Buffer layer	Cr/Te flux ratio	zb-CrTe	Cr <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnTe(001)	0.10	47%	22%	31%	-
	0.51	-	54%	46%	-
	0.96	20%	-	80%	-
	1.56	11%	-	89%	-
CdTe(001)	0.11	100%	-	-	-
	0.52	44%	22%	-	34%

#### 今後の課題：

既に述べたように CrTe の安定相は NiAs 型構造であり、ZB 型構造は同じ結晶構造を持つ下地層上に非熱平衡条件下で成長することによってはじめて得られる一種の準安定的状態であると考え、その構造が下地層からの格子歪の影響により変化することは容易に推測される。今後の課題としては、下地の緩衝層の物質とその上に積層した CrTe 層の結晶構造との関係を多面的に調べることにより格子歪の影響を明らかにする。さらにそのようにして作製された ZB-CrTe の磁化特性およびスピン偏極率などの物性を調べることで、電子状態と結晶構造との相関を解明し、スピン偏極電子源として特性の優れた新機能材料を開発することを目指す。

#### 参考文献：

- [1] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando, Phys.Rev. Lett. **90**, 207202 (2003).
- [2] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, T. Dietl, Nature Mater. **6**, 440 (2007).
- [3] W.-H. Xie, Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett. **91**, 037204 (2003).
- [4] M. G. Sreenivasan, K. L. Teo, M. B. A. Jalil, T. Liew, T. C. Chong, A. Y. Du, IEEE Trans. Magn. **42**, 2691 (2006).
- [5] M. G. Sreenivasan, J. F. Bi, K. L. Teo, T. Liew, J. Appl. Phys. **103**, 043908 (2008).
- [6] Y.-J. Zhao, A. Zunger, Phys. Rev. B **71**, 132403 (2005).