

蛍光X線ホログラフィー法による希薄磁性半導体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の  
局所構造分析

**Local structure analysis of diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  using  
X-ray fluorescence holography**

細川伸也<sup>a</sup>, 林好一<sup>b</sup>, 八方直久<sup>c</sup>, 尾崎徹<sup>d</sup>, 高橋幸生<sup>b</sup>

S. Hosokawa<sup>a</sup>, K. Hayashi<sup>b</sup>, N. Happo<sup>c</sup>, T. Ozaki<sup>d</sup>, and Y. Takahashi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>マルブルク大学物理化学、核化学およびマクロ分子科学研究所, <sup>b</sup>東北大学金属材料研究所,

<sup>c</sup>広島市立大学情報科学部, <sup>d</sup>広島工業大学工学部

<sup>a</sup>Inst. für Physikalische-, Kern-, und Makromolekulare Chemie, Philipps Univ. Marburg,

<sup>b</sup>Inst. for Materials Research, Tohoku Univ., <sup>c</sup>Fac. of Information Sciences, Hiroshima City Univ.,

<sup>d</sup>Fac. of Engineering, Hiroshima Inst. Technology

希薄磁性半導体  $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$  の Mn 元素のまわりの局所構造の三次元的イメージを、蛍光X線ホログラフィー法によって得ることを試みた。実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL37XU に設置されている多目的回折計を使って、8.5-16keV の範囲で9つのエネルギーX線を入射したときの  $\text{MnK}_\alpha$  蛍光X線のホログラムを得た。得られたホログラムからバートンのアルゴリズムを用いて再生された Mn 元素のまわりの原子像から、最近接、および第三近接に位置する Te 元素の位置が、はっきりと認められた。しかしながら、第二近接に予測できる Zn あるいは Mn 原子像は認められず、Zn、Mn 陽イオンの副格子に大きな歪みがあることが推測できる。

X-ray fluorescence holography (XFH) technique was applied to visualize three dimensional local structure around the Mn atoms in diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ . The XFH experiment was carried out using a multi-purpose diffractometer installed at the beamline BL37XU of the SPring-8. The sample was irradiated by X-rays of nine energies from 8.5 to 16 keV, and Mn  $\text{K}_\alpha$  fluorescence holograms were obtained. Three dimensional atomic image around the Mn central atoms was derived from these holograms using Barton's algorithm. The nearest- and third nearest-neighbored Te atoms could be clearly visualized. However, the second-neighbored Zn or Mn atoms are hardly seen in the image, which suggests that the Zn (Mn) cation sub-lattice would be largely distorted.

## 背景と研究目的

Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 三元系は、その特異な磁性的、磁気光学的な性質<sup>1)</sup>によって古くから精力的に研究されてきた、いわゆる希薄磁性半導体のうちの一つである。磁性体と半導体の中間相とされるこの物質群のさまざまな物性は、組成を変化させることにより制御することが可能である。バルク試料では、得られる組成領域は限られていることが多いが、ナノ化により作成可能な組成領域が大きく拡がり、新しい電子デバイスの製作の原料として大きく期待されている。

Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te の原子配列は、閃亜鉛鉱構造の中で、磁性イオンである Mn<sup>2+</sup>がランダムに Zn<sup>2+</sup>イオンと置き変わっているものであることが長く信じられてきた。この推論は、格子定数が Mn 濃度に比例して変化する (Vegard の法則) という、X線回折実験<sup>2)</sup>に基づいている。しかしながらこれに反して、XAFS 測定<sup>3)</sup>からは、 $x = 0.65$  までの広い組成範囲で、Mn-Te (0.272 nm)、Zn-Te (0.264 nm) 結合の長さは、組成にほとんど依存しない (Pauling の法則)、という結果が導かれている。この一見矛盾する結果から生まれる新たな疑問は、大きな Mn(Te<sub>1/2</sub>)<sub>4</sub>四面体がどうやって小さな Zn(Te<sub>1/2</sub>)<sub>4</sub>四面体でできた格子のなかに入り込んでいるのだろうか、という自己秩序化についてである。

蛍光 X線ホログラフィーは、特定元素のまわりの三次元的な原子配列を決定することのできる新しい局所構造解析法である<sup>4)</sup>。せいぜい第2、3近接原子までの一次元的な情報しか得られない XAFS と比較すると、最大第7近接までの遠方の原子のイメージが得られたという報告もあり、大きな距離範囲での原子配列を三次元的に明らかにすることができる。本研究では、蛍光 X線ホログラフィー法を用いて、希薄磁性半導

体 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te の各元素のまわりの局所構造の三次元的イメージを求め、混晶化による結晶内の歪み、例えば各元素のまわりの結合角の変化を求めることを目的とする。

## 実験

測定に用いた試料は、Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Te で、チョクラスキー法により結晶成長をさせた。得られた単結晶の(110)表面を切り出し、そこに X線を照射した。熱的な揺動を押さえるために、クライオクーラーを用いて、試料を 100K に冷却した。

MnK<sub>α</sub> 蛍光 X線ホログラフィーの測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL37XU に設置されている多目的回折計を使って行った。放出される MnK<sub>α</sub> 蛍光 X線 (5.89 keV) は、円筒形のグラフアイト結晶アナライザを用いて分光し、高速のアバランシェ・フォトダイオードで検出した。8.5-16keV の範囲で9つのエネルギー X線を入射し、 $0^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ 、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$  の角度範囲を掃引して、ホログラムパターンを得た。一つの照射 X線エネルギーでのホログラムの測定には、約2時間半を要した。

図1に、8.5 keV の入射 X線をつかった場合に記録されたホログラムパターンを示す。X線定在波による陰影線が観測されている。ただし、この X線定在波線は他の単結晶と比較すると極めて不明瞭である。これは、この混晶系の原子配列の歪みを反映していると思われる。また、このホログラムパターン (対称操作をしていない) には、(111)あるいは(-1-1-1) (水平の2本の線) と(11-1)あるいは(-1-11) (それに垂直なもの) の二つの反射が等価に見えるはずであるが、前者しかはっきりと見えないのは、原子配列の歪みに方向性があることを反映しているのではないかと推測している。さまざまな照射 X線エネ

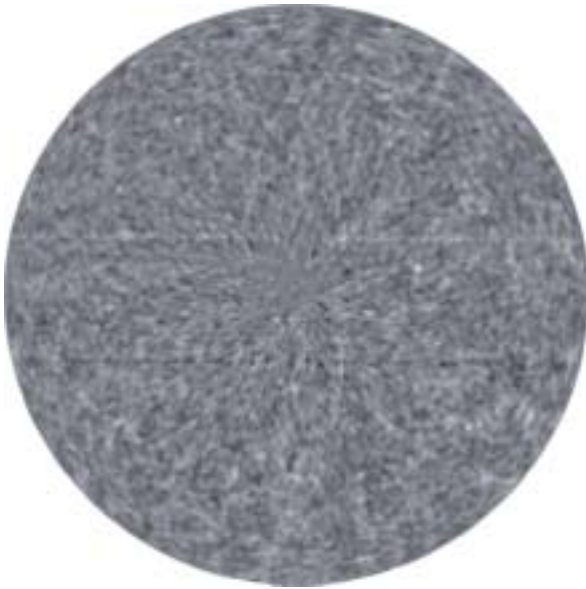


Fig. 1 Mn K<sub>α</sub> hologram pattern obtained from Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Te with an incident energy of 8.5 keV.

ルギーで測定したいくつかのホログラムパターンから、バートンのアルゴリズムを用いて、原子像を再生した。

### 結果および考察

図2に解析から得られた Mn のまわりの(110)面内の原子イメージを示す。赤色（黒色）は、見いだされた原子位置を示し、黄色はバックグラウンドである。X 印で示したのは中央の Mn

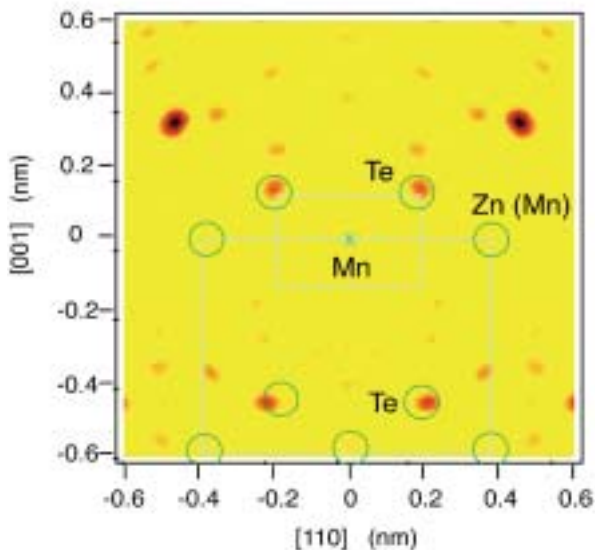


Fig. 2 The atomic image around Mn central atom on the (110) plane.

元素の位置、緑の○印は MnTe が閃亜鉛鉱構造を持つと仮定した場合の、(110)面内の Mn のまわりの原子位置を示す。なお、この原子像は、図1のものをそのまま単純にフーリエ変換しただけでは再生できず、ホログラムに対称操作を行い完全球面体まで拡張したことによって現れた。

予備的な解析結果であるので、いくつか虚像と思われる信号が図中にある。それでもなお、最近接、および第三近接に位置する Te 元素のイメージが、おおよそ MnTe 閃亜鉛鉱構造で推測される位置にはっきりと認められた。これは Te 陰イオンが、ゆがまずに非常にしっかりとした副格子を形成していることを示している。しかしながら、第二近接に存在するはずの Zn あるいは Mn 原子像は認められず、この結果から、Zn、Mn 陽イオンの副格子に非常に大きな歪みがあることが推測できる。

他の面での原子イメージの導出は、現在試みている。

### 今後の課題

これまで行ってきた MnK<sub>α</sub> 蛍光 X 線ホログラフィの実験、データ解析により、Mn 元素のまわりの局所的な三次元的原子配列イメージが得られた。これに加えてさらに今後、Zn (8.63 keV) あるいは Te (27.3 keV) について蛍光 X 線ホログラフィの実験を行い、Zn および Te 原子のまわりの局所的な三次元原子イメージを得ることにより、総合的に Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 希薄磁性半導体中の原子配列の歪みを明らかにしたいと考えている。さらにその結果を標準として、細線化、ドット化した希薄磁性半導体について蛍光 X 線ホログラフィー法を用いて評価を行い、ナノ化したときの原子配列の変化について、詳しい知見を得たい。

## 参考文献

- 1) J. Kossut et al. (eds.), Semiconductors and Semimetals: Diluted Magnetic Semiconductors (Academic Press, 1988).
- 2) D. R. Yorder-Short et al., J. Appl. Phys. **58**, 4056 (1985).
- 3) N. Happo et al., J. Phys. Condens. Matter **8**, 4315 (1996).
- 4) K. Hayashi et al., Phys. Rev. B **63**, 410201 (2000).

## 論文発表状況

- [1] 八方直久、細川伸也、林好一、高橋幸生、尾崎徹、松原英一郎、堀居賢樹：2004年（平成16年）春季第51回応用物理学関係連合講演会（口頭発表予定）。
- [2] S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, Y. Takahashi, T. Ozaki, K. Horii, and E. Matsubara, Jpn. J. Appl. Phys., 投稿準備中。

## キーワード

- ・蛍光X線

物質をX線で照射したとき原子の内殻軌道の電子が励起放出されるが、その空準位に高いエネルギー準位の電子が緩和するときに放出される特性X線のことである。

- ・ホログラフィー

光その他の波動の干渉性を利用し、物体から出る信号波（物体波）を感光材料に記録し（これをホログラムという）、このホログラムに別の光波（参照波）をあてることによって信号波を再生する方法、およびこれを利用した光学技術の総称。