

室温希薄強磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ の軟 X 線共鳴光電子分光及び
磁気円二色性による研究

Soft x-ray resonant photoemission and magnetic circular dichroism
study of the room-temperature diluted ferromagnetic semiconductor
 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$

黄鐘日^a、小林 正起^a、石田 行章^a、長船 義敬^a、岡根 哲夫^b、竹田 幸治^b、村松 康司^b、
藤森 淳^{a,b}、橋本 政彦^c、田中 浩之^c、長谷川 繁彦^c、朝日 一^c

J. I. Hwang^a, M. Kobayashi^a, Y. Ishida^a, Y. Osafune^a, T. Okane^b, Y. Takeda^b, Y. Muramatsu^b,

A. Fujimori^{a,b}, M. Hashimoto^c, H. Tanaka^c, S. Hasegawa^c, H. Asahi^c

^a 東京大学、^b 原研、^c 大阪大学

^aUniv. of Tokyo, ^bJAERI, Osaka Univ.

室温強磁性希薄磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ の電子状態を、軟 X 線共鳴光電子分光法及び磁気円二色性によって調べた。 $\text{Cr } L$ 端における X 線吸収スペクトル形状は、金属クロムとは異なり多重項構造を示した。理論計算との比較することによって、 GaN 中の Cr は正四面体結晶場（約-2.0 eV）中の Cr^{3+} として解析できることがわかった。一方、 $\text{Cr } L$ 端における共鳴光電子分光からは Cr ドープにより GaN バンドギャップ内に新たな状態が形成されること及びフェルミレベル上では状態密度は無視できるほど小さいことがわかった。現在のところ、 $\text{Cr } L$ 吸収端における磁気円二色性の観測には成功していない。

We have investigated the electronic structure of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ using soft x-ray resonant photoemission and magnetic circular dichroism. X-ray absorption spectra at the $\text{Cr } L$ -edge show no metallic feature but multiplet feature. Comparison with theoretical calculation indicates that the valence of Cr in GaN is close to 3+ in the tetrahedral crystal field $10Dq \sim -2.0$ eV. From the resonant photoemission spectroscopy at the $\text{Cr } L$ -edge of the valence band of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, it has been indicated that the $\text{Cr } 3d$ density of states was found to be created within the band gap of GaN although no clear $\text{Cr } 3d$ partial DOS on the Fermi level was observed. So far, we have not been successful in observing magnetic circular dichroism at the $\text{Cr } L$ -edge.

半導体に磁性不純物をドープした希薄磁性半導体（DMS）は、1989年に低温 MBE 法により作製された $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 試

料においてキュリー温度（ T_C ）が数 10K～100K の強磁性が確認されてから注目を集め、スピンエレクトロニクスにおける有望な材料

として研究が一気に活発化した。さらに近年、GaN、ZnO などのワイドギャップ半導体を母体とした DMS において室温以上の T_C が報告され、実用材料として大いに期待されている。GaN を母体とした DMS で最初に室温で強磁性が報告された Mn ドープ GaN に関しては未だその強磁性発現自体が議論の渦中にあるが、最近報告された Cr をドープした GaN の室温強磁性は多くのグループで再現性が確認されている。Ga_{1-x}Cr_xN の大きな特徴として、他の強磁性 DMS と異なり絶縁体/半導体でも高温強磁性を示す点が挙げられるため、DMS で一般的に考えられているキャリアー誘起強磁性とは異なる強磁性発現機構を明らかにする必要がある。したがって、Ga_{1-x}Cr_xN の電子構造に関する知見を得ることは、強磁性発現機構解明という基礎科学の面からもスピントロニクス応用の面からも急務である。

強磁性発現機構の解明にはその磁性を担う GaN 中の Cr の電子状態を明らかにすることが重要である。GaN 中の Cr の電子状態を明らかにすることにより、Cr の局所的な配位構造や GaN 中の Cr 化合物等による磁気的不純物の有無及びその磁性に対する寄与も明らかにできる。共鳴吸収を利用した共鳴光電子分光法(RPES)や X 線磁気円二色性(XMCD)は、その元素選択性から Cr の電子状態の抽出に非常に有利である。さらに、Cr *L* 端を吸収端に選ぶことにより次の利点がある。X 線吸収分光(XAS)においては *K* 端におけるそれよりもより価数に敏感であり、共鳴光電子分光においては *M* 端におけるそれよりも 10-100 倍の共鳴増大が期待されると同時にバルク敏感性が増すので、希薄な系に対して絶大な威力を発揮する。

実験は BL23SU 光電子分光ステーション及び MCD ステーションにて行った。サファイア (0001) 基板上に ECR-MBE によってエピタキシャル成長した試料 ($x=0.015, T_C > 400$ K)[1]を用いた。試料表面には 5nm の GaN キャップ層を堆積しており、Ar⁺イオンスパッタリングによってその一部を表面不純物と一緒に除去し清浄表面を得た。吸収分光測定は全電子収量法によって温度 40K にて行い、X 線磁気円二色性の測定には偏光反転モードを採用した。共鳴光電子分光は室温にて行いエネルギー分解能は約 200meV である。

図 1 に Cr *L* 端 XAS 及び XMCD スペクトルを示す。XAS スペクトルは金属 Cr とは異なり多重項構造を示していることがわかる。7T の高磁場を用いたが、明瞭な XMCD 信号は確認できなかった。

図 2 に XAS スペクトルの実験と理論計算 [2]との比較を示す。理論計算は正四面体結晶場を中の Cr²⁺ (*d*⁴)及び Cr³⁺ (*d*³)について示してある。実験データは Cr³⁺ (*d*³)、結晶場 ~ 2.0 eV を仮定したスペクトルに近い。このことは、GaN 中 Cr は正四面体結晶場中の Cr³⁺として解析できることを示唆している。

図 3(a)に Cr 2*p*→3*d* 吸収領域の励起光エネルギー $h\nu = 575 \sim 585$ eV による Ga_{1-x}Cr_xN ($x =$

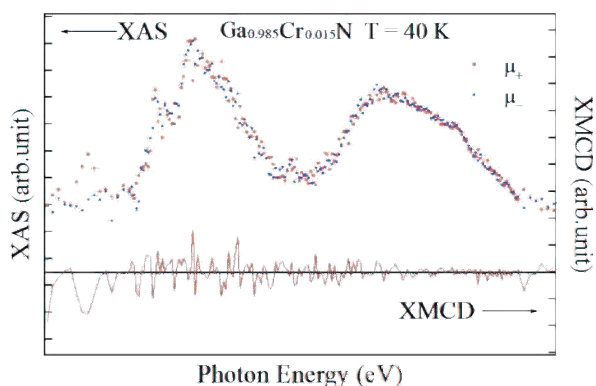


図 1 Ga_{1-x}Cr_xN の Cr *L* 端 X 線吸収スペクトル。

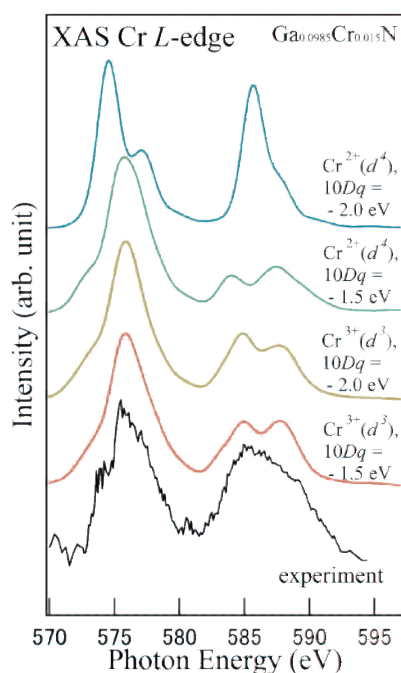


図 2 Cr L 端 XAS スペクトルの正四面体結晶場を仮定した理論計算[2]との比較。

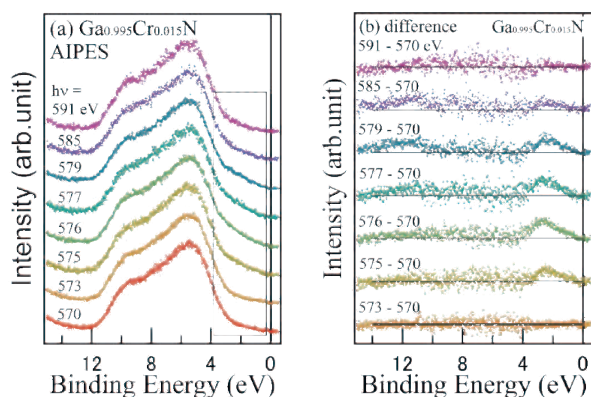


図 3 共鳴光電子スペクトル。Ga_{1-x}Cr_xN の Cr L 端吸収領域における価電子帯光電子スペクトル。(b) (a)での各スペクトルと非共鳴でのスペクトルとの差分。Cr 3d PDOS を表す。

0.015)価電子帯の光電子スペクトルを示す。

励起エネルギーが Cr L 吸収端にあたる $h\nu = 575 \text{ eV}$ においてバンドギャップ中に Cr 3d 電子の共鳴増大が見られた (図 3(a)四角枠)。Cr 3d 軌道からの寄与を明確にするために、それぞれのスペクトルと非共鳴 ($h\nu = 570 \text{ eV}$) でのスペクトルとの差分スペクトルを図 3(b)に示す。この差分スペクトルは Cr 3d 光電子の共鳴増大によるもので Cr 3d 部分状態密

度 (PDOS) を表す。Cr 3d 成分の主ピークはバンドギャップ中の価電子帯頂上付近($E_B = 3 \text{ eV}$)に形成されていることが分かる。一方、フェルミレベル上では Cr 3d PDOS は無視できるほど小さく抑制されていることがわかる。

以上をまとめると、Cr は GaN 中に取り込まれ正四面体結晶場中の Cr^{3+} に近い価数を示すことがわかった。取り込まれた Cr は母体の格子点位置に置換的にドーブされているものと考えられる。また、結晶に取り込まれた Cr は母体 GaN のバンドギャップ中に新たな不純物状態を形成することも明らかになった。この点は理論的予測[3]と一致するが、理論計算に見られるフェルミ端は観測されず電子相関によるものと考えられる。

Ga_{1-x}Cr_xN の XMCD 信号の抽出をすることが今後の課題である。

参考文献

- [1] M. Hashimoto *et. al.*, J. Cryst. Growth. **251**, 327 (2003).
- [2] G. van der Laan and I. W. Kirkman, J. Phys.:Condens. Matter **4**, 4189 (1992).
- [3] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L485 (2001).

発表状況

- [1] 黄鐘日、小林正起、石田 行章、長船義敬、岡根 哲夫、竹田 幸治、村松 康司、藤森 淳、田中浩之、橋本政彦、長谷川繁彦、朝日 一、日本物理学会 第 60 回年次大会 (ポスター発表)