

Title	透明磁性半導体
Author(s)	田畑, 仁; 川合, 知二
Citation	大阪大学低温センターだより. 2001, 116, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9106
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

透明磁性半導体

産業科学研究所 田畑 仁、川合知二 (内線8446, 8445)

E-mail: tabata@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は、環境に優しく、様々な機能を併せ持つユニークな物質である^{1,2)}。例えば、赤外線や紫外線吸収特性を利用した熱線反射、UV カットコートや粒界特性を用いたガスセンサやバリスタ、圧電性利用の魚群探知機や表面弾性波素子、携帯電話のフィルタ、ガスコンロの着火装置、さらには化粧品に至るまで、その応用例は極めて広範囲に渡っている。また、光学応用の分野では、可視域で光学的に透明でかつ適当な不純物 (Al や In 等) をドーピングする事により、金属的伝導性を付与することが可能なため、太陽電池や液晶パネル用の透明電極として利用されている。このような多彩な ZnO の機能に、磁氣的機能の付与が期待されている。

2. 室温透明磁性

近年、磁性イオンを含む III-V や II-VI 族半導体において、キャリア誘起磁性が報告されており、GaMnAs 系や CdMnTe 系等を中心にスピエレクトロニクスと呼ばれる新しい分野の研究が活発に行われている^{3,4)}。しかし、これらの半導体化合物は共有結合性が強く不純物に対する固溶度が低いため、十分な磁性イオンのドーピングが難しい。このため、磁性を示す温度が低温 (<100K) であり、室温以上の高い温度で強磁性を示す物質が切望されていた。

Dietl らは平均場近似にもとづくモデルにより、GaN や ZnO において室温強磁性発現が可能であると理論的に予測した⁵⁾。これは、自発磁化と正孔が存在するとき、p-d 相互作用により価電子帯分裂が生じ、磁性スピン系とキャリア系の自由エネルギーがある温度以下では強磁性状態で安定化 (強磁性体が発現) する、いわゆる Zener 強磁性である。

また、吉田らも第一原理計算により、ワイドギャップ半導体の ZnO や GaN に遷移金属を高濃度にドーピングできれば、強磁性が発現すると予測した⁶⁾。さらにこれらはハーフメタリックな強磁性を示すと予測されることから、スピントランジスタ等への適用に大変有望であることが期待される。

上記を含め、理論的な予測⁷⁻⁹⁾に加えて、実験的立場から、ワイドギャップ半導体のなかで、室温をこえる高温で強磁性転移が観測される、いわゆる室温透明磁性体の報告が幾つかのグループからなされている。カルコパイライト型 (Cd,Mn) GeP₂⁹⁾ やアナターゼ型 Co-TiO₂¹⁰⁾、閃亜鉛鉱型 CrAs¹¹⁾ 等である。

今回我々はワイドギャップ半導体の 1 つである ZnO へ様々な遷移金属イオン (磁性イオン) のドーピングを試み、Co および V をドーピングした ZnO 薄膜において興味深い磁気特性を観測した¹²⁾。

3. 酸化亜鉛 (ZnO) への遷移金属ドーピング

ZnOはウルツ鉱型の結晶構造を示し、バンドギャップ3.35eVを有する直接遷移型半導体である。他のII-VI族半導体と比較してイオン結合性が強いいため、様々なエキゾチックイオンに対する固溶限界が大きく、多彩な物性を示すことが期待できる。

先述したように、もし磁性原子 (Mn) を5%程度固溶でき、かつ十分なキャリア (正孔濃度 $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) を導入することが可能であれば、室温を超える高温で強磁性が発現すると予測されている。ZnOやGaNのような構成元素が軽く格子定数が小さな化合物では、スピン軌道相互作用が小さく、有効キャリア質量が大きいため、大きなp-d相互作用が期待できるからである⁶⁾。

エキゾチックイオンのドーピングに対する限界を打破するためには、非平衡な結晶成長プロセスが実現可能なアプローチが必須である。我々は、紫外光パルスレーザーによる光励起反応を特徴とする非平衡薄膜形成技術を用い、かつプラズマ励起した N_2O ガス (活性酸化ガス) を利用することにより、基板温度200~400℃で結晶性およびフォトルミネッセンス (PL) 特性の良好なZnO薄膜を形成した。この低温での結晶成長技術が、エキゾチックイオンドーピング (固溶限の拡大、イオン価数制御) のポイントである。

4. 実験および結果

今回、薄膜形成に紫外パルスレーザーであるArFエキシマレーザー (波長193nm) を利用し、サファイア単結晶基板 (a面) 上にZnO薄膜を結晶成長させた。形成条件は、基板温度:700℃で第一層 (5nm程度) を形成後、200~400℃で本成膜を行った。酸化雰囲気: $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-7} \text{Torr}$ およびレーザー強度: $0.5 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ である。

2段階成膜法の有効性の一例を示す。まず基板温度400℃と600℃で形成した2種類のZnO薄膜のフォトルミネッセンス (PL) を比較した。600℃で形成したZnO薄膜は、良好な結晶性を示すエキシトンの鋭いピーク (3.3eV付近) を示したのに対して、低温である400℃で形成したサンプルではエキシトン由来のピークは極めて弱く、2.5eV以下の格子欠陥起因のピークが顕著に観察された。これらの結果は予測通り、高品質結晶を得るためには、600℃以上の高温プロセスが必要であることが分かる。

しかし、2段階成膜: 成長初期層 (第1段階成長) として高温で (700℃で) 極薄く (5nm程度) 結晶を成長させた後 (seed layerとして機能)、低温 (400~200℃) で結晶を本成長 (第2段階成長) させた (300nm以上) ZnO薄膜においては、600℃以上の高温プロセスでのみ形成した薄膜と同程度の品質を示すPLピークが得られた。つまり、テンプレート層としての「高温バッファー層」は、低温プロセスでの高品質薄膜結晶の実現に極めて有効であることを示した。¹³⁾ これまでにZnOに磁性を付与させるためにスピンを持つ元素Co、V等の導入を試みたが、熱力学的な制約から、別の相が析出したり、また導入可能であった場合も、その固溶限は数%程度と極めて低かった。しかし、今回「高温バッファー層」を用いた2段階成膜法により、低温プロセスでの非平衡成膜 (約280℃) を試みたところ、Co (~50%) や固溶限の低いV磁性イオンを約15%もZnOに固溶させることが可能となり、高濃度に磁性イオンをドーピングしたZnO薄膜を形成することに成功した。

Co 5% - ZnO薄膜のX線回折パターンを図1に示す。対数スケールで縦軸を表示しているが、基板

と ZnO 薄膜の c 軸配向ピークのみが観測され、異相（磁性発現の原因となるスピネル相、Co-O 相等）の無い、ZnO 単一相であることが分かる。さらに、Co のドーピング量を増加させた試料の c 軸長変化を図 2 に示す。Co の置換量に対応して系統的に c 軸長が変化しており、ZnO 格子中に Co が置換されている証拠の一つである。また、可視紫外吸収スペクトルから Co は 2 価の状態で存在していることが確認された。

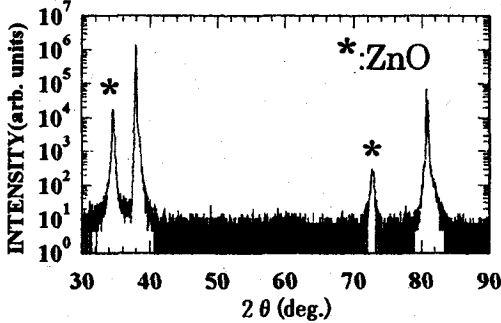


図 1 Co-ZnO 薄膜の X 線回折パターン

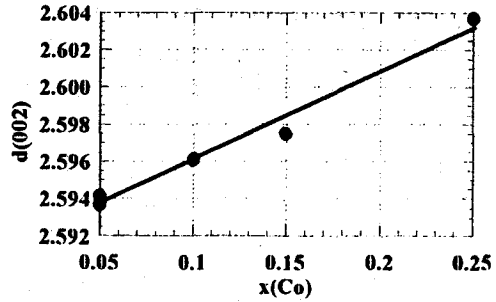


図 2 Co 置換量と ZnO 薄膜の c 軸長変化

Co5-25% ドープ ZnO 薄膜において、強磁性を示す温度-磁化特性が得られた (図 3)。この中では 15% ドープの試料が、約 375 K (約 100°C) の最も高温のキュリー温度 (T_c : 磁性を示す限界温度) を示す磁性体である。これらの試料は磁場-磁化測定においても、図 4 に示すヒステリシス特性が得られた。現在のところ、系統的なキャリア誘起磁化の確認が不十分であるが、キャリア数および易動度と強磁性とに相関があり、金属的伝導傾向の高い試料ほど高い T_c を示すことが分かった (図 5, 6) ¹²⁾。

強磁性を示すメカニズムに関しては、2つの可能性が考えられる。1つはキャリア誘起の強磁性であり、現在スピニエレクトロニクスとして III-V や II-VI 族半導体で活発に議論されているメカニズムによるもの。もう1つは、磁性不純物として、例えばナノサイズの強磁性ラスタが ZnO マトリックス中に存在しているメカニズムによるものである。

しかし CoO 、 Co_3O_4 および Zn-Co-O スピネル等、想定される Co 酸化物は全て反強磁性体であり、通常のバルク体では強磁性を示さない。また、反強磁性体に見られるキャントスピンの効果も、図 4 に示さ

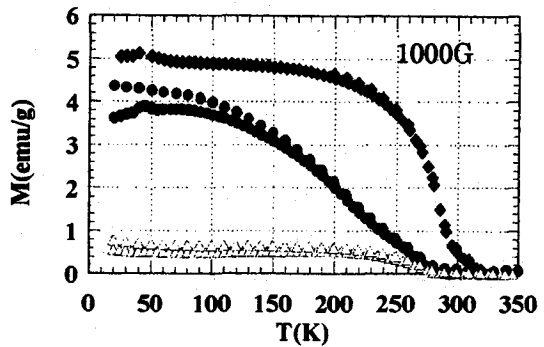


図 3 Co-ZnO 薄膜の磁化率-温度特性
Co ドープ量: 5% (Δ), 15% (\blacklozenge), 25% (\bullet)

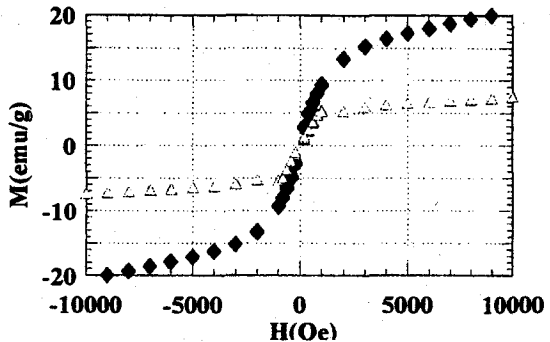


図 4 Co-ZnO 薄膜の印加磁場-磁化率特性
: Co15% (\blacklozenge) and 25% (\bullet) (at 6K)

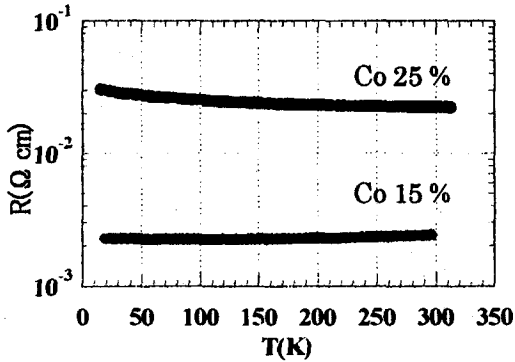


図5 Co-ZnO 薄膜の抵抗率の温度変化
: Co15% (◆) and 25% (●)

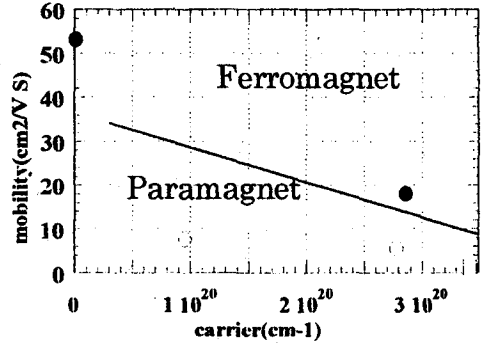


図6 Co-ZnO 薄膜における磁気特性と
キャリア数および移動度との関係

れているような $2 \mu_B / \text{site}$ といった大きな磁化を説明することは難しい。いづれにしても、Coイオンは多彩なスピン状態（高、低スピン）をとり、光学的にも興味深い特性を示す¹⁴⁾ことから、基礎物性と共に磁気光学的な応用¹⁵⁾に期待が持たれる。

また、n型伝導領域でも強磁性が予測¹⁶⁾される V-ZnO 薄膜¹⁷⁾ (V:5-15%) においても、強磁性の存在を示唆すヒステリシス特性（抗磁界：200G）が300Kにおいて観測された（図7）。同じ組成（V10%）であるが、酸素欠損を意図的に導入して低抵抗を実現した試料は（図7：●）、強磁性に特徴的なシャープなヒステリシスを示したが、酸素欠損の少ない高抵抗の試料（図7、△）は常磁性であった。磁性体であり、ホール測定ではキャリア数が正確に測定できないため、便宜上抵抗率で議論すると、室温での抵抗率が $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗試料は全て常磁性を示し、一方抵抗率が $1 \Omega \text{cm}$ 以下の低抵抗試料は強磁性的であった。このように抵抗率によって磁気特性が明瞭に区別された。（注：4ヶ月大気中放置後に図7●のサンプルの磁気特性を測定したところ、同△に似た磁気特性に変化しており、安定性向上に工夫が必要であると思われる。）

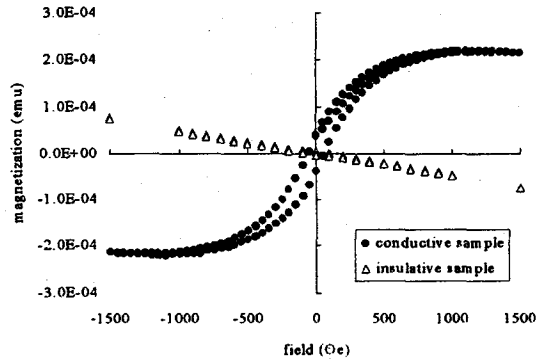


図7 300KにおけるV10%-ZnO 薄膜の磁場-磁化曲線。電気抵抗の低い試料(●)と高い試料(△)。

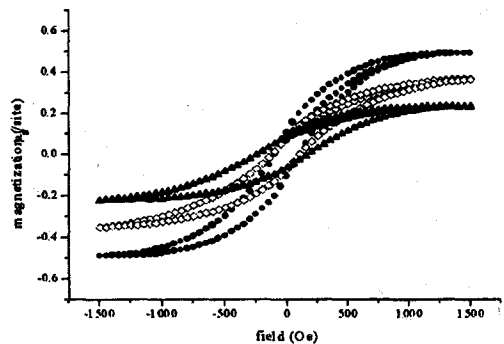


図8 V-ZnO 薄膜の磁場-磁化曲線。
Vドーピング量：5% (▲), 10% (◇), 15% (◆)

十分抵抗の低い試料においては、6Kで測定した磁化率の印加磁場依存性において、明瞭なヒステリシス曲線を描き、飽和磁化率の大きさがVドーピング量（5～15%）に対応して系統的に増大した（図8）。

図9に磁化の温度変化を示したが、キャリア数の多い(抵抗の低い)サンプルに於いては、350K以上の高温まで磁化率が正の値を示し、キュリー温度が350K以上の強磁性体であることが示唆された。一方、抵抗の高いCo-ZnO薄膜においては、基板の反磁性に起因する磁化温度特性を示した。

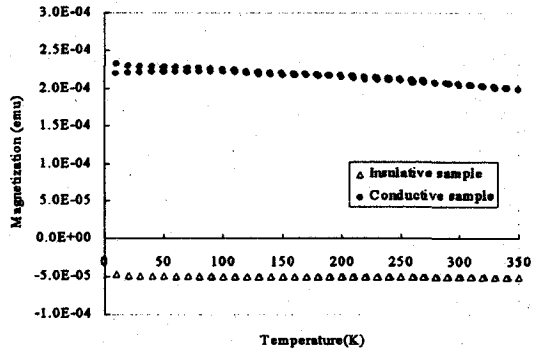


図9 V15%-ZnO 薄膜の磁化率の温度変化
(低抵抗試料: ◆) (高抵抗試料: △)

5. まとめ

レーザ MBE 法を用いた非平衡結晶成長技術により、ワイドギャップ半導体である

ZnO に、様々なエキゾチックイオンをドーピングした。特に Co や V 等の磁性イオン導入したサンプルに於いて室温での興味深い磁気特性を観測した。室温での磁性半導体が可能となれば、光アイソレーターやスピントランジスタ等の半導体素子との集積、電子の On, Off に加えて位相情報を付与することが可能であるため、Q-bit (半導体分野の 1 単位 Bit に対応して量子単位 Quantum bit を指す) の概念が具体化でき、固体中スピン状態を光や電界等の外場によって制御することで、固体中での量子演算も夢ではない。

謝辞

本研究は、主に我々のグループの博士研究員であった植田研二氏(現 NTT 基礎研)、大学院修士課程の佐伯洋昌氏との共同実験によるものである。理論的予測のディスカッションには阪大産研の吉田博教授、博士研究員の佐藤氏にお世話になった。この場を借りて感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2534.
- 2) M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L1205.
- 3) H. Ohno et al.: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 363.
- 4) 応用物理 第70巻 第3号 (2001).
- 5) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand: Science 287 (2000) 1019.
- 6) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L555.
- 7) H. Akai: Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3002.
- 8) M. Shirai et al.: J. Magn. & Magn. Mater 177/181 (1998) 1383.
- 9) G. A. Medvedkin et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L949.
- 10) Y. Matsumoto et al. Science 291 (2001) 854.
- 11) H. Akinaga, T. Manago and M. Shirai: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1118.
- 12) K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 988.

- (61st Autumn Meeting, 2000) Japan Society of Applied Physics, 5p-Z11.
- 13) M. Joseph, H. Tabata, K. Ueda, H. Saeki and T. Kawai: Physica B, 302-303 (2001)140.
 - 14) K. Ando et al. :Appl.Phys.Lett. 78(2001)2700.
 - 15) H. Ohno et al. :Nature 408(2000)944.
 - 16) K. Sato and H. Katayama-Yoshida. Jpn.J.Appl.Phys.40 (2001) L334.
 - 17) H. Saeki, H. Tabata and T. Kawai: Solid, State Comm. (2001) in press.