

透明強磁性半導体 $Zn_{1-x}Mn_xO$ の作製

研究代表者 大学院理工学研究科 D2 福間 康裕

研究の目的

希薄磁性半導体は、半導体中に磁性イオンを多量にドーピングした半導体である。非磁性半導体は、集積回路、半導体レーザーおよび高周波デバイスとして大きな成功を納めてきた。もし、希薄磁性半導体をこれらのデバイス材料として利用することができれば、電荷の他に磁性イオンに起因したスピンという新しい自由度を付け加えることが可能である。しかしながら、希薄磁性半導体が利用されているデバイスは、現在のところ大きな磁気光学効果を利用したファイバアンブ励起光源用光アイソレータのみである。強磁性転移温度（低温）が大きな壁となっていた。

最近、カルコパイライトベース希薄磁性半導体の室温強磁性が東農大の佐藤等により報告された。また、第1原理計算により酸化亜鉛ベース希薄磁性半導体が高いキュリー温度を持つことが予言された。これらのデータを基に材料設計を行えば、様々な室温強磁性希薄磁性半導体が作製可能となり、スピンと電荷を利用した新しいデバイスの登場が期待できる。

本研究は、安価かつ環境調和性の高い酸化亜鉛ベースの希薄磁性半導体の作製を目的としている。本年度は、母体半導体である酸化亜鉛薄膜をrfスパッタ法により作製し、その特性についての評価を行った。良質な希薄磁性半導体を得るためには、良質な母体半導体が必要である。

表1 ZnO薄膜の作製条件

Target	Zn (99.999%)	ZnO (99.999%)
Sputtering gas	Ar+O ₂	Ar
Gas pressure	20mTorr	
RF power	200W	
Substrate	Glass (Corning #7059)	
Substrate temperature	400°C	

研究成果

1. 放電プラズマ焼結法によるターゲットの作製

スパッタ法により作製した薄膜の組成比は、ターゲットの組成比により決定される。そのため、薄膜組成を変えるためにはターゲットを変えなければならない。しかしながら、ターゲットは一般的に高価であるために、混晶半導体の作製にスパッタ法は不向きである。そこで、我々は放電プラズマ焼結法によるターゲットの作製を試みた。市販のターゲットと比較し約1/10のコストで作製でき、かつ焼結密度は99%以上の良質なターゲットを得ることができた。これにより、安価に様々な組成のZnOベース希薄磁性半導体薄膜を作製することが可能になる。

2. スパッタ法によるZnO薄膜の作製

表1に、酸化亜鉛(ZnO)薄膜の作製条件を示す。我々の作製したターゲットの特性を評価するために、Znターゲットは市販のものを利用した。図1に、得られたZnO薄膜のX線回折パターンを示す。両薄膜とも、ガラス基板にも関わらず、c軸配向のウルツ鉱型構造のZnOであった。また、図中に示してある数字は、(002)面のピーク値により求めた半値幅である。ZnOターゲット

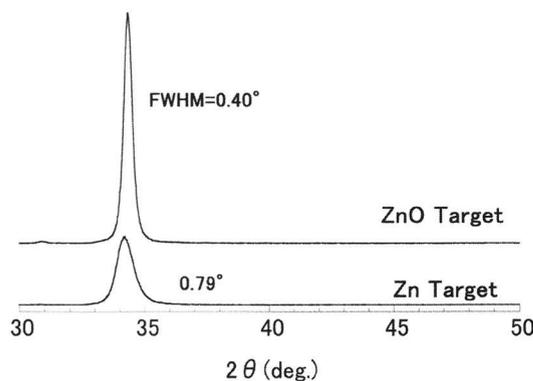


図1 ZnO薄膜のX線回折パターン

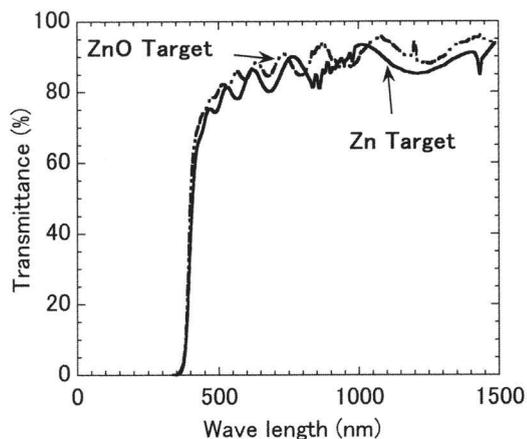


図2 ZnO薄膜の透過スペクトル

トにより作製した薄膜は、Znターゲットにより作製した薄膜に比べ半値幅が約1/2となっていることから、高い結晶性をもつことがわかった。

次に、これらの薄膜の光学的特性の評価を行った。図2に、室温で測定したZnO薄膜の透過スペクトルを示す。可視光領域において、80%以上透過されていることから、これらの薄膜は透明であることが分かる。また、 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ プロットにより得られた光学バンドギャップは3.28eVであり、報告されているZnOのバンドギャップとほぼ同じ値を得た。

以上の結果より、放電プラズマ焼結法により作製したターゲットを利用することにより、安価かつ高品質なZnO薄膜を作製できることがわかった。

表2 H₂アニール前後の半値幅およびホール測定結果の比較

	as depo.	H ₂ anneal
FWHM	0.33°	0.28°
ρ (Ω cm)	over 10 ⁷	1.35 × 10 ⁻²
n (cm ⁻³)	×	1.26 × 10 ¹⁹
μ (Vs/cm ²)	×	36.7

3. ZnO薄膜の水素アニール効果

得られたZnO薄膜は、すべて高抵抗であった(M Ω cm以上)。ZnOの誘電性を利用するのでは大きなメリットであるが、絶縁性の希薄磁性半導体

の磁気特性は超交換相互作用による反強磁性あるいは低温におけるスピングラスを示すことが知られている。そこで我々は、様々な雰囲気中でのZnO薄膜の熱処理を試みた。今回、低抵抗化に一番効果的であった水素雰囲気中での熱処理について報告する。

表2に、水素アニール前後のZnO薄膜の半値幅、抵抗率、キャリア濃度および移動度を示す。ホール測定は、室温にてvan der Pauw法により行った。水素アニールにより半値幅は減少し、かつ抵抗率は大きく減少した。これらの結果に、アニール温度および時間依存性はあまり見られなかった。

ZnOのバンドギャップは3.37eVと近紫外領域であり、かつ大きな励起子の結合エネルギー(60meV)をもつために短波長レーザ材料として大きな期待が寄せられている。また、半導体の発光特性は不純物に非常に敏感であるために、得られた薄膜の特性を厳密に評価することが可能である。そこで、He温度におけるフォトルミネセンスの測定を行った。励起用光源として中心波長308nmのXe-Clレーザーを用いた。

図3に、発光スペクトルの水素アニール依存性を示す。アニール前の410nmのブロードな発光に対し、水素アニール後でははっきりとした励起子発光が観測された。この、410nmのブロードな発光はバンド内の局在欠陥準位に関するものであると考えられる。そのため、水素アニールによる低抵抗化の原因としては、アモルファスシリコンのpn制御などで利用されている水素のパッシベーション効果により、ZnO内のダングリングボンドが水素と結合することにより、その欠陥準位が補償されたためであると考えられる。

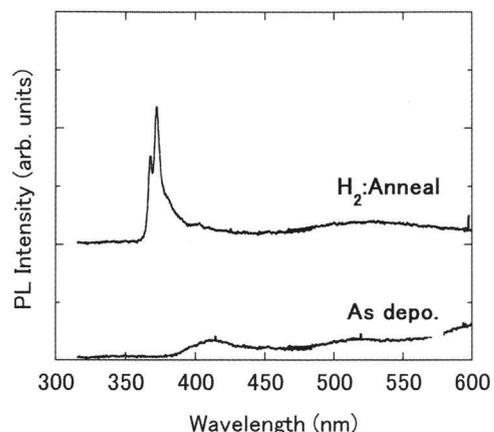


図3 H₂アニール前後のPLスペクトル

希薄磁性半導体の強磁性発生機構としては、一般的にRKKY (Runderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) 相互作用が知られている。RKKY相互作用は、伝導電子と磁性イオン間の間接的相互作用である。そのため、キャリアの伝導型および濃度が希薄磁性半導体の磁気特性を大きく左右する。具体的には、伝導型がp型かつキャリア濃度が約 10^{20}cm^{-3} 以上である必要である。ZnOは単極性によりp型化が困難であることが知られている。しかしながら、最近ではバンド内の欠陥準位をうまく制御したコドーピングによりp型化が報告されている。今回、スパッタ法により作製を行ったZnO薄膜は、水素アニールによりバンド内の欠陥を制御することができた。これを利用することにより、スパッタ法においても、コド-ピングによるZnO薄膜のp型化、さらには室温強磁性半導体の作製へとつながるものと期待される。

産業技術への貢献

ZnOは応用範囲の広い材料であり、光電子素子、表面弾性波 (SAW) デバイス、透明薄膜トランジスタ (TFT) などの材料として有用である。今回の安価かつガラス基板上への高い結晶性をもったZnOの作製は、これら新規素子作製のための基礎技術になると期待される。

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
福間 康裕	理工・物質工	D2
大嶋 洋平	理工・環境共生工	M1
西村 直人	理工・環境共生工	M1
西明 恒和	工・電気電子工	B4

連絡先

電話 0836-85-9422 (ダイヤルイン)
 FAX 0836-85-9422
 E-mail: fukuma@aem.eee.yamaguchi-u.ac.jp