

第 4 部門Bの研究活動に関する報告

(平成 20～平成 21 年度)

研究課題名：希薄磁性半導体を基にした電子デバイスの開発と新しい希薄磁性半導体材料探索に関する研究

田橋正浩*, 後藤英雄, 井戸敏之

Abstract: Diluted magnetic semiconductors which display both semiconducting and ferromagnetic properties have attracted considerable research interest as new functional device materials. We investigated the effects of vanadium doping on the crystal structure of ZnSe, as well as the optical and magnetic properties of vanadium-doped ZnSe. Vanadium-doped ZnSe fabricated under the epitaxial growth condition showed ferromagnetic behavior at room temperature. We also developed the crystallinity of manganese-doped CdTe deposited on GaAs substrate. The crystal orientation of CdTe depends on the TESb treatment time. CdTe film oriented to (100) plane by the TESb treatment of GaAs substrate at the optimum treatment time. Furthermore, we investigated the time response of current and the effects of humidity on electrical conduction of phosphate-based glass containing tin oxide prepared by the sol-gel process. It was found that a few kinds of carriers were present in the sample: transport of the fast carrier was independent of humidity and transport of the slow carrier was affected by humidity.

Keywords : Diluted magnetic semiconductor, Phosphate glass, Tin oxide

1. はじめに

これまでエレクトロニクスの基盤を担ってきた半導体と磁性体は、それぞれ半導体の場合には電子の電荷を、磁性体の場合には電子のスピンを制御することに重点が置かれ、その開発が進められてきた。ところが近年になり、半導体にある特定の元素を添加することで半導体の性質と磁性体の性質を併せ持つ材料、すなわち希薄磁性半導体が見出された。これは一つの材料で半導体と磁性体の両方の役割を果たすだけでなく、光の相互作用も取り込むことが出来るため、“光”・“磁気”・“電気”の特性を同時に利用することができ、これまでにない新しい機能を持つ画期的なデバイスを生み出す材料として注目されている。本研究では、II-VI族化合物半導体を基にした希薄磁性半導体に注目し、不揮発性記憶素子な

*部門代表者

どへの応用を視野に入れた $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ と Sb 添加 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ による積層構造, そして新しい希薄磁性体の探索に関する研究として室温以上で強磁性を示すことが理論的に予測されており光変調器などへの応用が考えられる V 添加 ZnSe の作製とその特性評価を行う。

さらには酸化スズを用いた新しい電子デバイス用材料として, リン酸塩ガラスの電気伝導特性におよぼす酸化スズ添加の影響と安価で環境に優しい水素センサーの開発に注目した。液晶モニターやプラズマモニターに代表されるフラットパネルディスプレイの市場拡大に伴い透明導電膜材料であるインジウム・スズ酸化物 (ITO) の需要が急増し, 希少金属原料であるインジウムの供給不足が懸念されて, ITO に替わる希少金属を使わない透明導電膜材料の開発が急務となっている。酸化亜鉛系材料は ITO に替わる材料として期待され多くの研究機関で活発に研究されているが, ドーパントとしてインジウムやガリウム等の希少金属を使う必要があるという問題があり, 希少金属を使わない透明導電膜材料の開発が求められている。

2. 研究計画

現有する MOVPE 装置により, 希薄磁性半導体膜およびそれを用いた素子の実現のため, 減圧下で $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 膜の成長を行う。減圧下で高い Mn 濃度を持つ高品質な $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の作製条件を明らかにし, トリエチルアンチモンを原料として Sb 添加 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ を作製する。得られた膜は X 線回折や Hall 測定による評価を行い, 高キャリア濃度 p 型 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の作製法について検討する。

また, 新たな希薄磁性半導体の探索として, 室温で強磁性を示すと理論的に報告されているバナジウム (以下, V と表記) を添加した ZnSe 膜の作製を行う。その際, V 原料としてトリエトキシバナジルを用い, GaAs 基板上に V 添加 ZnSe 膜をエピタキシャル成長させる。得られた膜は X 線回折やエネルギー分散 X 線分光により結晶学的に評価する。

新たな透明導電膜材料としてスズ添加リン酸塩ガラス系ガラスの作製を行う。リン酸自体は絶縁性を示すが, これに酸化第一スズを添加することで電気伝導性を付与することができる。リン酸水溶液に酸化第一スズを混合しこれを減圧下で 24 時間保管すると透明な上澄み液と灰色の沈殿物とに分離する。これら上澄み液と沈殿物をそれぞれ原料に用いて透明導電膜の作製を行い, 電気伝導特性や光学特性におよぼす原料の違いについて調べた。

3. 研究成果

高品質な CdTe を得るため現有する MOVPE 装置により減圧下で GaAs 基板上への CdTe エピタキシャル成長膜の作製を行った。GaAs と CdTe の格子定数のミスフィットは 14.6% と大きく, 一般にはエピタキシャル成長に適した条件であるとは言いがたい。そこで, Sb の表面活性剤としての機能と CdTe と GaAs の中間の格子定数を持つ GaSb 層に注目し, これらの効果を顕在化させるため GaAs 基板表面の Sb 処理を行った。Sb の原料にはトリエチルアンチモンを用い, その供給量を $3\mu\text{mol}/\text{min}$, 表面処理温度を 650°C 一定の条件で CdTe 成長膜の結晶性におよぼす Sb 処理温度依存性について調べた。その結果, 処理時間が短いと Sb の効果は顕著に現れず CdTe 成長膜は多結晶状態になった。処理時間を増やすと, GaAs 基板表面の Sb 処理効果が現れ CdTe エピタキシャル成長膜が得られた。しかし処理時間が長すぎると, 基板表面に Sb が過剰に取り残されるため再び CdTe 膜は多結晶状態になることが分かった。この成果は Journal of Crystal Growth へ投稿し, そして電気学会にて講演発表を行った。

一方, 新しい希薄磁性半導体の探索として II-VI 族ワイドバンドギャップ半導体である ZnSe に遷移元素の V 添加を行った。V の添加原料にはバナドセンとトリエトキシバナジルを用いて, V 添加 ZnSe 膜の作製を行った。V 添加 ZnSe が強磁性を発現するためには, ZnSe 結晶中の Zn サイトに V が置換されていることが要求される。そこで, Zn と Se の原料であるジメチル亜鉛とジメチルセレンウムの供給量比を変化させて最適な V 添加条件を探った。X 線回折による構造解析の結果から, バナジウム添加の有無に関わらず, (100)GaAs とその上にエピタキシャル成長した ZnSe に起因する (200) と (400) による回折

ピークしか見られなかった．なおバナジウム添加した試料のバナジウム濃度は 0.2%であった．さらに結晶の揺らぎを調べるため 4 結晶 X 線回折装置により ZnSe(400)のロックンガープを調べた結果, バナジウムを添加していない試料では半値幅が 67 秒の高品質な単結晶が得られた．一方, バナジウムを添加した試料では, 半値幅は無添加の試料に比べて大きく広がり 670 秒を示した．すなわちバナジウム添加により結晶性は悪化するがエピタキシャル成長は保たれていることが分かった．

バナジウム添加 ZnSe が強磁性を示すための条件として, ZnSe 結晶中のバナジウムは亜鉛サイトに置換されていることが要求される． ZnSe 結晶中の亜鉛サイトに 4 配位のバナジウムが取り込まれると, バナジウムの 3d 電子のエネルギー準位は 4T_1 , 4T_2 , 4A_2 に分裂する．また, 4T_1 から 4T_2 への遷移に起因する発光が 2.3 μm 付近に存在することが理論的・実験的に確認されている．本研究においても光吸収の結果から 2.2 μm にブロードなピークが見られ, ZnSe 中のバナジウムは閃亜鉛鉱型結晶構造を形作る 4 配位の状態で置換されていることが分かった．さらにバナジウムは両性元素であり, 伝導帯の下端から下へ 1.43eV の位置にドナー準位を, 価電子帯の上端から上へ 1.28eV の位置にアクセプタ準位を形成することが報告されている． ZnSe 中のバナジウム準位を調べるため光電流測定を行った結果, 光電流は 880nm から急激に流れはじめ, 860nm (1.44eV) で最大値を示した．このピークはバナジウムのドナー準位から伝導帯への励起エネルギーと一致する．しかしながら, 光電流が正孔によるものか電子によるものかについては光電流測定の結果では判別できない．そこで, 光照射しない場合と光照射した場合のホール効果測定を行い, 光照射によって生成されたキャリア種の同定を行った．その結果, ホール電圧の極性より, 光照射によって生成されたキャリアは電子であることが分かった．一方, 光照射を行わなかった場合には絶縁性を示した．これら光吸収, 光電流とホール効果測定から ZnSe 中のバナジウムは亜鉛サイトに置換されていることが示唆された．この成果は Japanese Journal of Applied Physics, Materials Transactions へ投稿し, 応用物理学会, 電気学会, 電子情報通信学会そして国際会議にて講演発表を行った．

酸化スズを用いた新しい電子デバイス材料の開発として, 本研究では新たな透明導電膜材料としてスズ添加リン酸塩ガラス系ガラスに注目した．リン酸自体は絶縁性を示すが, これに酸化第一スズを添加することで電気伝導性を付与することができる．リン酸水溶液に酸化第一スズを混合しこれを減圧下で 24 時間保管すると透明な上澄み液と灰色の沈殿物とに分離する．これら上澄み液と沈殿物をそれぞれ原料に用いて透明導電膜の作製を行い, 電気伝導特性や光学特性におよぼす原料の違いについて調べた．これらに含まれる P に対する Sn の濃度比を調べた結果, 上澄み層溶液では 0.02, 沈殿層溶液では 0.34 であることが分かった．さらに, これら上澄み液と沈殿物をそれぞれ原料に用いて透明導電膜の作製を行いその特性を評価した．上澄み層を原料に用いた場合には, 膜表面は微粒子で覆われており, この微粒子による散乱の影響で可視光領域の透過率は 50%ではあった．これを成分分析に呈したところ, ガラス基板近傍ではガラスから溶け込んだシリコンが存在することが分かった．シリコンの影響を詳細に調べるため, 金板に塗布して熱処理したところ膜は固化せず液体状態に戻るだけでなく耐水性に乏しいことが分かった．すなわち電気伝導性にはスズが, そして耐水性にはシリコンが大きな役割を果たしていることが示唆された．一方, 沈殿層を原料に用いた場合には, 上澄み層を原料に用いた場合に見られたような微粒子はなく平坦で 80%以上の透過率を示した．4 探針法による抵抗率の測定を行ったところ, 上澄み層を原料に用いた試料では 2 Ωm の抵抗率を示したが, 沈殿層を原料に用いた試料では絶縁性を示した．この成果は応用物理学会, 電気学会にて講演発表を行った．

4. 研究発表

(査読付 : 計 6 件)

[平成 20 年度]

- 1) M. Tahashi, S. Uzura, H. Goto and T. Ido: "Heteroepitaxial Growth of CdTe Films on (100) GaAs Treated with Sb by Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", Journal of Crystal Growth, vol.310,

pp.3440-3442, 2008.

- 2) M. Tahashi, Z. Wu, H. Goto and T. Ido: "Growth and Characterization of Vanadium-doped ZnSe by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", Japanese Journal of Applied Physics, vol.47, pp. 8726-8729, 2008.
- 3) M. Tahashi, Z. Wu, H. Goto and T. Ido: "Growth and Characterization of Vanadium-doped ZnSe by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", 14th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, pp.192-193, 2008.
- 4) M. Tahashi, Z. Wu, H. Goto and T. Ido: "Effect of Vanadium-doping on Crystal Structure of ZnSe by MOVPE", International Conference on Electronic Materials 2008, p.#601, 2008.

[平成 21 年度]

- 5) M. Tahashi, Z. Wu, H. Goto and T. Ido: "Effect of Vanadium Doping on Structure and Properties of ZnSe Films Prepared by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", Materials Transactions, vol.50, pp. 719-722, 2009.
- 6) M. Tahashi, H. Goto and T. Ido: "State of Vanadium in ZnSe Films prepared by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Growth Method", 13th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, pp. 359-362, 2009.

(口頭発表：計 13 件)

[平成 20 年度]

- 1) 川添健, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「SnO₂ 焼結体の電気伝導」, 応用物理学会学術講演会, vol.69, no.1, p.380, 2008.
- 2) 川地裕矢, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「Sn 添加リン酸ガラス系透明導電膜の作製」, 応用物理学会学術講演会, vol.69, no.2, p.547, 2008.
- 3) 市村和也, 川尻浩貴, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「リン酸塩ガラス系透明導電膜の特性評価」, 電気関係学会東海支部連合大会, O-164(CD-ROM), 2008.
- 4) 高橋豊, 高木啓太, 水野陽介, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「ZnSe 結晶に及ぼすバナジウム添加の効果」, 電気関係学会東海支部連合大会, O-166(CD-ROM), 2008.
- 5) 前田卓志, 伊藤慎祐, 杉山誠, 平野祐希, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「CdTe 膜の結晶構造に及ぼす(100)GaAs 基板表面の Sb 処理効果」, 電気関係学会東海支部連合大会, O-167(CD-ROM), 2008.
- 6) 熊崎智也, 熊谷雄一, 木村吉孝, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「貴金属を用いない還元性ガスセンサ素子の作製と評価」, 電気関係学会東海支部連合大会, P-083(CD-ROM), 2008.
- 7) 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「ZnSe 膜の結晶学的・磁気的特性におよぼすバナジウム添加の効果」, 日本金属学会秋期講演大会, p.349, 2008.

[平成 21 年度]

- 8) 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「MOVPE 法によるバナジウム添加 ZnSe 膜の光学特性評価」, 応用物理学関係連合講演会, vol.56, no.1, p.342, 2009.
- 9) 木村吉孝, 川添健, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「SnO₂ 焼結体の電気伝導に及ぼす電極の効果」, 応用物理学関係連合講演会, vol.56, no.1, p.484, 2009.
- 10) 市村和也, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「リン酸塩ガラス系透明導電膜の電気特性の温度依存性」, 応用物理学関係連合講演会, vol.56, no.2, p.656, 2009.
- 11) 市村和也, 川尻浩貴, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「リン酸塩ガラス系透明導電膜の電流の時間依存性」, 応用物理学会学術講演会, vol.70, no.2, p.582, 2009.
- 12) 木村吉孝, 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「SnO₂ 焼結体における構造の違い」, 電気関係学会東海支部連合大会, O-183(CD-ROM), 2009.
- 13) 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之:「ZnSe 膜中におけるバナジウムの状態」, 電気関係学会東海支部連合大会, O-184(CD-ROM), 2009.