

V を添加した ZnSe の作製と評価

田橋 正浩*, 伊藤 慎介**, 稲垣 貴樹**, 井戸 敏之*, 後藤 英雄*

Growth and Characterization of V-doped ZnSe

Masahiro TAHASHI*, Shinsuke ITO**, Takashige INAGAKI**,
Toshiyuki IDO* and Hideo GOTO*

(Received October 30, 2004)

V-doped ZnSe films were epitaxially grown on GaAs(100) substrate by using metal-organic vapor phase epitaxial method in an atmospheric pressure. Ferromagnetic curie temperature of V-doped ZnSe was theoretically predicted to be above room temperature. The vanadium concentration in ZnSe and the crystallinity evaluated from FWHM of ZnSe(400) peak intensity are investigated by using EDX and XRD, respectively.

Keywords: Diluted magnetic semiconductor, MOVPE, ZnSe, V-doping

1. 結 論

これまで、半導体の分野では主に電荷（キャリア）の制御を、磁性体の分野では電子のスピン制御に着目して開発が進められてきた。ところが近年になり、非磁性の半導体にある磁性元素を添加することで強磁性を示すものが現れ、半導体でありながら磁性体としての機能を併せ持つ“希薄磁性半導体”が注目されるようになった。一般的には、磁性元素のスピンが平行に揃うと強磁性になるが、非磁性体中に微量（希薄）の磁性元素が添加される場合には磁性元素の原子間距離が原子の大きさの 2~3 倍程度あるいはそれ以上となり、局在するスピンは互いに独立でその向きはばらばらとなる。しかし、希薄磁性半導体の場合には、半導体中のキャリア（電子、ホール）を介して局在したスピンは平行に揃い、全体として強磁性になると考えられている。しかしながら、これまでに発見された希薄磁性半導体のほとんどは強磁性を示す温度（キュリー温度）が低く、室温以上で強磁性を示す希薄磁性半導体の報告は少ない。その中で、室温以上で強磁性を示す材料を各種半導体のグループにおいて挙げ、そのキュリー温度を見ると、IV族では $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ において 285K¹⁾,

II-VI族では $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ において 300K²⁾, $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ において 300K 以上^{3,4)}のキュリー温度が報告されている。また、III-V族においても $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ⁵⁾, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ⁶⁾, $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ⁷⁾において 300K 程度のキュリー温度を有することが報告されている。しかしながら、実際に製品として用いるためには室温よりさらに高い温度領域でも強磁性を示すことが要求されるため、さらなるキュリー温度の上昇が強く望まれる。

本研究では新たに室温以上で強磁性を発現する希薄磁性半導体材料の探索を目的とし、理論的に室温で強磁性を示すと報告されているバナジウム（以下 V）を添加した ZnSe⁸⁾に注目した。母相となる ZnSe は青色発光ダイオードなど発光素子への用途があり光学的な特性も持ち合わせているため、半導体と磁性体の両方の特性を併せ持つだけでなく、これまでにない新しい機能を持つデバイス用の材料として期待される。

2. 実験装置

常圧 MOVPE 法を用いて、GaAs(100)基板上に ZnSe をエピタキシャル成長させた。図 1 に実験装置の概略図を示す。キャリアガスに H_2 を使い、Zn, Se, V の原料にはそれぞれ $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (DMSe), $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$

* 電気システム工学科 (Department of Electrical Engineering)

**電気電子工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical and Electronic Engineering)

(DMZn), $V(C_5H_5)_2$ (バナドセン) を用いた。DMSe, DMZn の供給量はそれぞれ $30 \mu\text{mol/min}$ 、 $12 \mu\text{mol/min}$ 一定とした。V の供給源であるバナドセンを反応管内に置き、本成長の開始とともに反応管に巻き付けたバンドヒータにより所定の温度にて加熱し昇華させた。図2に基板およびバンドヒータの温度履歴を示す。前処理として H_2 雰囲気中において GaAs 基板を 640°C で 15 分間加熱した後、前成長としてアンドープ ZnSe を 550°C で 30 分間成長させ、さらに V を供給しながら 500°C で 120 分の本成長を行った。その際、バンドヒータの温度を $130^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で変えて実験を行った。得られた試料は X 線回折とエネルギー分散 X 線分光 (EDX) に供した。

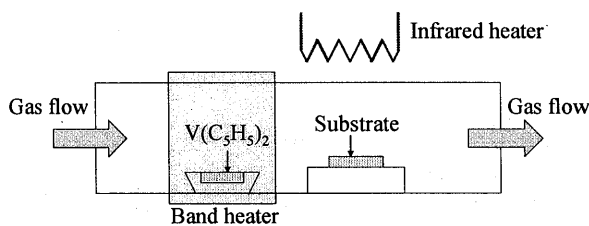


図1 実験装置の概略図

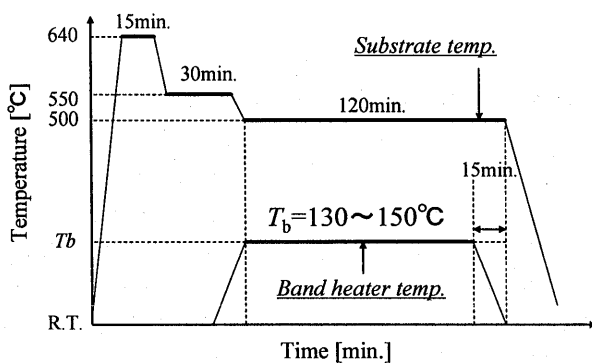


図2 基板温度およびバンドヒータの温度履歴

3. 実験結果と考察

図3に EDX 分析の結果を示す。V を添加していない ZnSe では Zn によるピークと Se によるピークしか見られない。一方、V を添加した ZnSe では、バンドヒータの温度 T_b が 130°C の条件では V によるピークは見られないが、 $T_b=140^\circ\text{C}$ では 0.5 および 5keV 近傍に V によるピークが見られる。さらに温度を上げた $T_b=150^\circ\text{C}$ では、 140°C で作製した試料と同様に V によるピークが見られるが、その強度は $T_b=140^\circ\text{C}$ で作製した試料と比較して小さいことが分かる。従って、本実験条件で成膜する場合、バンドヒータの温度が 140°C のときに ZnSe

中の V 濃度はもっとも高くなることが分かった。さらに、定量分析より V の濃度は 9at% であることが分かった。計算では V 濃度が 5at% 以上であれば強磁性を示すと報告されており、本実験ではそれを上回る V 濃度が達成されている。

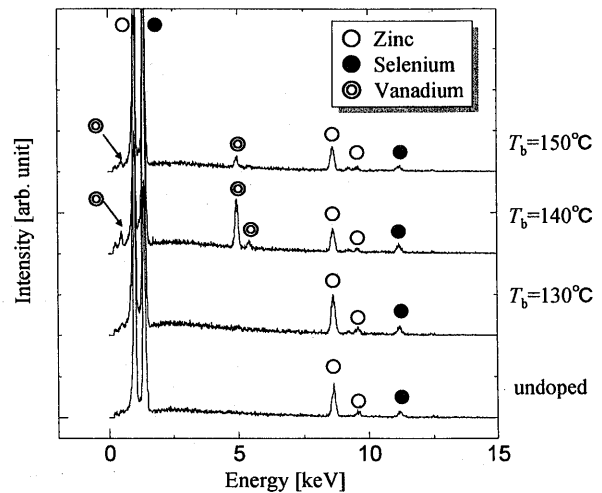


図3 Vを添加した ZnSe の EDX スペクトル

次に ZnSe の結晶性を評価するため、X 線回折の結果より ZnSe の (400) のピークに注目した。その結果、バンドヒータの温度が 140°C までの条件では、ZnSe はエピタキシャル成長することが分かった。また、ZnSe の結晶性に及ぼす V 添加の影響を調べるため、V 濃度と ZnSe(400) ピークから求まる半値幅との関係を図4に示す。V を添加せず ZnSe のみ成膜した場合の半値幅は 250 arc sec 前後であった。一方、V を添加した場合には、V 添加量の上昇とともに半値幅は増大する傾向にあることから、V 添加量の増加により母相である ZnSe の結晶性は劣化することがわかった。また、各作製条件にお

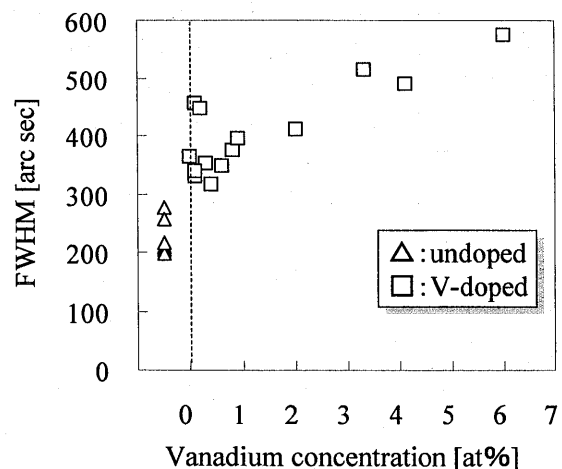


図4 ZnSe(400)ピークの半値幅と V 濃度の関係

いて膜厚を測定したところ、V を添加しない場合にはおよそ $15\mu\text{m}$ であったのに対して、V を添加した場合は $1\sim 6\mu\text{m}$ となり、V の添加により膜厚は減少した。さらに、光学顕微鏡により膜表面の形態を観察したところ、V 添加の有無に関わらず膜表面は滑らかであった。

4. 結 論

室温で強磁性を示すと期待される新たな希薄磁性半導体として、V を添加した ZnSe に注目し、常圧 MOVPE 法を用いてその作製を試みた。その結果、以下のような知見を得た。

1. DMZn, DMSe の供給量がそれぞれ $12\mu\text{mol/min}$, $30\mu\text{mol/min}$ 、本成長温度が 500°C の条件下では、バンドヒータの温度が 140°C の場合に ZnSe 中の V 濃度はもっとも高くなる。

2. ZnSe 中の V 濃度の増加にともない ZnSe の結晶性は少し悪くなるが、エピタキシャル成長する。

参 考 文 献

- 1) S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, Y. C. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim and J. H. Jung: Phys. Rev. B **66** (2002) 033303.
- 2) H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata and K. Ando: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 207202.
- 3) H. Saeki, H. Tanabe and T. Kawai: Solid State Comm. **120** (2001) 439.
- 4) H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho and C. H. Park: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4020.
- 5) G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim and F. Ren: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 3964.
- 6) S. E. Park, H. J. Lee, Y. C. Cho, S. Y. Jeong, C. R. Cho and S. Cho: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4187.
- 7) S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. van Schilfgaarde, M. R. McCartney, D. J. Smith and N. Newman: Appl. Phys. Lett. **82** (2002) 3047.
- 8) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 651.