

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560012

研究課題名（和文） 室温強磁性カルコパイライトエピタキシーと薄膜物性評価

研究課題名（英文）

Epitaxial Growth and characterization of Room-temperature ferromagnetic chalcopyrite semiconductor thin films

研究代表者

内富 直隆 (UCHITOMI NAOTAKA)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究成果の概要：

電子の電荷とスピンを利用する半導体スピントロニクスの実現には、半導体プロセスと整合し室温で強磁性を発現する半導体が求められる。本研究では、インジウムリン基板と格子整合するカルコパイライト半導体  $\text{ZnSnAs}_2$  薄膜のエピタキシャル成長技術の確立とその薄膜の物性評価を行った。引き続き、Mn ドープした  $\text{ZnSnAs}_2$  薄膜の結晶成長を行い室温で強磁性を示すことが確認された。このことから、Mn ドープ  $\text{ZnSnAs}_2$  薄膜はインジウムリン基板と格子整合する室温強磁性半導体として、新しいデバイス応用の可能性を示している。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	3,100,000	930,000	4,300,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

結晶工学、結晶成長、表面・界面物性、半導体

## 1. 研究開始当初の背景

トランジスタやレーザーなどの半導体デバイスは半導体中の電子の電荷を制御することにより実現されている。近年、電子の電荷と併せてスピンについても制御することにより新しいデバイスを創製する研究が活発化している。このような分野は半導体スピントロニクスと呼ばれ、微細化限界が見えてき

た CMOS 技術を先行するデバイス技術の実現を狙っている（所謂 beyond-CMOS 技術）。その基本となるのが室温磁性半導体（あるいは希薄磁性半導体）の実現である。希薄磁性半導体の代表例である GaAs に磁性原子 Mn をドープした GaMnAs は、低温分子線エピタキシー (MBE) 法により作製され、100K を越えるキュリー温度が得られている。このよう

な強磁性の発現は“キャリア誘起強磁性”として理解されている (H. Ohno, Science, 281, 951, (1998)). GaMnAs は GaAs 半導体プロセスと整合性があることから半導体スピントロニクスデバイス応用の候補と考えられる。しかし、磁性半導体の実用化のためには、室温以上で強磁性を示す半導体が必要であることから材料探査が進められ、近年そのような磁性半導体として CdGeP:Mn (G. A. Medvedkin et al. JJAP 39 (2000) L949), GaN:Mn (S. Sonoda et al. J. Cryst. Growth 237 (2002) 1358, ZnTe:Cr (H. Saito et al. PASPS-8 abstract (2002)), TiO<sub>2</sub>:Co (Y. Matsumoto et al. Science 291 (2001) 854) などが報告されている。このような背景から、半導体スピントロニクスデバイスの実現には半導体プロセスと整合性のよい室温で強磁性を示す半導体材料が必要となってくる。

## 2. 研究の目的

本研究では、II-IV-V<sub>2</sub>カルコパイライト型半導体である ZnSnAs<sub>2</sub> について分子線エピタキシー法によりエピタキシャル結晶成長を行い薄膜結晶成長技術の確立を計る。このようにして作製された ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜について物性評価を行い電気的特性を調べる。これらの結果に基づいて、Mn をドーブした ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜を作製しその磁気的測定を行い、室温で強磁性を発現する半導体薄膜の可能性について調べる。あわせて InP デバイスプロセスとの整合性についても検討する。

## 3. 研究の方法

カルコパイライト型半導体 ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜は、分子線エピタキシー(MBE)法によりインジウムリン(InP)基板上に作製された。これまで報告されているバルク結晶の ZnSnAs<sub>2</sub> はバンドギャップが 0.73eV、格子定数が a=5.852 Å, b=11.705 Å であり、InP 基板の格子定数 a=5.8694 Å と極めて近く、ほぼ格子整合する薄膜作製ができると考えられる。分子線エピタキシーによる成長条件については、Zn, Sn, As のビームフラックス条件と温度の関係を明らかにし、今回導入した RHEED 解析システム(kSA-400)を用いて成長条件の最適化を計った。ZnSnAs<sub>2</sub> 膜は Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> 膜を作製する際のバッファ層にもなることから、その薄膜物性について調べる。特に、n 型 InP 上に p 型 ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜を成膜しその pn 接合を調べることでデバイス応用についても検討を行った。Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> については、InP(001)基板上に ZnSnAs<sub>2</sub> バッファ層を成長させた後に Mn ドープ量を変えて Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> を成長させ、超伝導量子

干渉計(SQUID)を用いて磁化と温度の関係を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜の結晶成長

カルコパイライト型半導体 ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜を InP(001)基板上に分子線エピタキシーを用いて成長させるために、基板温度、ビームフラックスの成長条件を変化させて成長実験を行った。その結果、基板温度 300°C が最適温度であることがわかった。成長条件については、Seyogin らの報告 (J. Vac. Sci. Technol. B16 (1998) 1456) とほぼ一致する。この基板温度を採用することで化学量論的な組成で ZnSnAs<sub>2</sub> 膜が InP 基板にエピタキシャル成長させることができる。このエピタキシャル成長膜は、高分解能 X 線回折による測定結果からほぼ InP(001)基板上に格子整合した高品質な

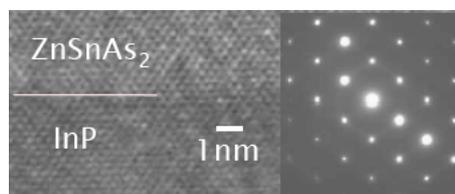


Fig. 1 High-resolution TEM and TED images around the ZnSnAs<sub>2</sub>-InP substrate interface.

質なエピタキシャル ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜であることが確認された。また、高分解能断面透過型電子顕微鏡(HR-TEM)観察から非常に良質な界面構造であることが確認された。

### (2) ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜の不純物バンド伝導

ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜の電気的性質についてホール測定により評価を行った。キャリア濃度と移動度の温度特性を調べた結果、130°C 近傍で特異な伝導特性があることがわかった。これらの特性はバルク結晶で報告されている結果 (S. Isomura, Phys. Status Solidi A 66 (1981) K157) と一致する伝導特性で、不純物バンドに起因するものであると考えられている。このような不純物バンド伝導はバルク結晶と薄膜結晶の両方で観測されることから ZnSnAs<sub>2</sub> に固有な特徴であると考えられ、磁性原子 Mn をドーブしたときにどのような影響を及ぼすのかなど、興味ある研究課題である。

### (3) Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜の結晶成長と強磁性特性

ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜と同様な成長条件に Mn 原子を付加することで、Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜を作製した。Mn ドープ量は 2%, 5%, 7% とした。本実験では Mn を添加することにより結晶性の低下が見られ、X 線や TEM などにより詳細に調べたが特に MnAs などの磁性第 2 相の発生については観測されなかった。このような試料について超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた

磁氣的測定を行った。300°Cにおける M-H 曲線では、InP の影響を取り除いて、明確な履歴曲線が観測された。また、M-T 曲線からキュリー温度が 320K と観測された。これらの結果から、7%に Mn ドープした ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜が室温で強磁性を示すことが確認された。今後、磁気円二色性 (MCD) などの測定を行うことにより詳細な研究を行うことが必要と考えている。

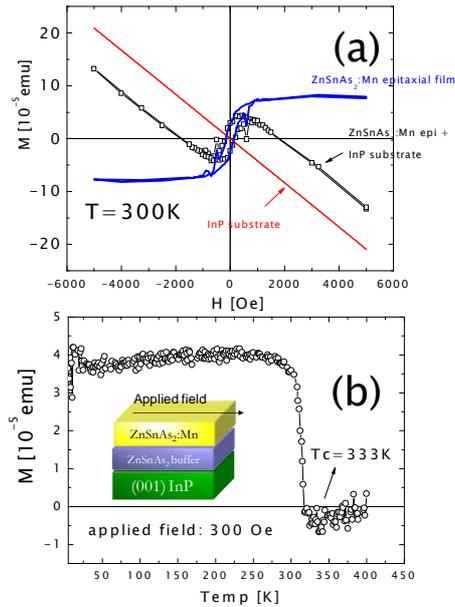


Fig. 2 (a) M-H curve and (b) zero field cooled M-T curve as measured by SQUID.

#### (4) p-ZnSnAs<sub>2</sub>/n-InP ヘテロダイオードの作製と評価

ZnSnAs<sub>2</sub> 膜および Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> 膜のデバイス応用の観点から、p-ZnSnAs<sub>2</sub>/n-InP ヘテロダイオードを作製しその特性を調べた。測定結果は、良好なダイオード特性を示し、ZnSnAs<sub>2</sub> 膜は InP プロセスと整合性があることが確認された。

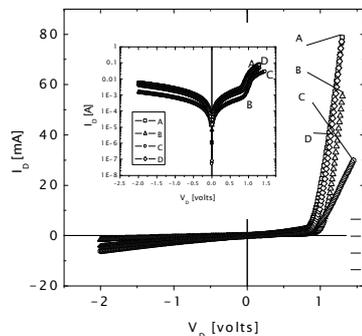


Fig. 3 p-ZnSnAs<sub>2</sub>/n-InP heterodiodes I-V curves (The inset shows the semi-log plots).

#### (5) 今後の課題

- ① Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> 膜は、InP (001) 基板とほぼ格子整合することから、本研究では格子整合系室温強磁性半導体と呼んでいる。GaMnAs 薄膜も GaAs 基板と格子整合系強磁性半導体であるが、キュリー温度について異なっている。このような格子整合系では、比較的転位密度を低減できることから、MnAs などの金属磁性体の第 2 相の出現を抑制することができると考えられる。このような特徴はデバイス応用の観点から見て重要であると認識している。
- ② ZnSnAs<sub>2</sub> は、これまで理論的に予想されている化学トレンドとは逆の傾向を示している。一般には、バンドギャップの大きい半導体ほどキュリー温度が大きくなると予想されているが、ZnSnAs<sub>2</sub> については、0.73eV と狭ギャップ半導体にも係わらず室温で強磁性を示すことから、今後の理論展開に 1 つの課題を提供するものと考えられる。
- ③ InP (001) と格子整合する InGaAs や InAlAs などと組み合わせることにより磁性量子井戸構造の作製が可能であり、半導体スピントロニクス応用へのビルディングブロックになると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① J. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi MBE growth of Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub> thin films Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 929-932、査読有
- ② J. T. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi Impurity band conduction and negative magnetoresistance in p-ZnSnAs<sub>2</sub> thin films Physica Status Solidi (C), (2009) 1-4、査読有
- ③ J. T. Asubar, A. Kato, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Electrotransport properties of p-ZnSnAs<sub>2</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy on semi-insulating (001) InP substrates, Japanese Journal of Applied Physics, 47 (2008) 657-660、査読有

〔学会発表〕 (計 15 件)

- ① J. T. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, The 13<sup>th</sup> Symposium on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, 2009. 1. 27, 仙台市
- ② J. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Highly Resolution X-ray Diffraction Studies of Molecular Beam Epitaxy-Grown ZnSnAs<sub>2</sub> Epitaxial Films on InP (001) Substrates, 平成 20 年度 日本物理学会新潟支部 第 37 回例会, 2008. 12. 2, 新潟市
- ③ 我妻優二, J. Asubar, 神保良夫, 内富直隆, Zn-

Sn-As:Mn/Si(001)のMBE成長と評価, 第18回電気学会東京支部新潟支所研究発表会2008.11.3, 新潟市

④J. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub> thin films grown on InP substrates, The 2<sup>nd</sup> IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, 2008.10.20, Kyoto

⑤J. T. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Impurity band conduction and negative magnetoresistance in p-ZnSnAs<sub>2</sub> thin films, 16<sup>th</sup> International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 2008.9.15, Berlin

⑥Joel Asubar, 神保良夫, 内富直隆, ZnSnAs<sub>2</sub>薄膜のキャリア輸送機構, 2008年(平成20年)秋季第69回応用物理学学術講演会, 2008.9.2, 春日井市

⑦J. Asubar, S. Nakamura, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Growth, structural and transport properties of ZnSnAs<sub>2</sub> thin films on InP (001) substrate s27<sup>th</sup> Electronic Materials Symposium, 2008.7.21, Izunokuni

⑧J. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi MBE growth of Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub> thin films The 4<sup>th</sup> Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2008.5.21, Sendai

⑨J. Asubar, T. Yokoyama, S. Nakamura, Y. Jinbo, N. Uchitomi Growth and properties of Mn-doped ZnSnAs<sub>2</sub> epitaxial films, 平成19年度応用物理学会北陸信越支部学術講演会、2007.11.30, 富山

⑩横山忠輔, J. Asubar, 神保良夫, 内富直隆, n-InP (001)上にエピタキシャル成長したZnSnAs<sub>2</sub>薄膜の評価、第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、2007.11.23, 長岡

⑪T. Yokoyama, J. Asubar, M. Yamazaki, Y. Jinbo, N. Uchitomi “Epitaxial growth of ZnSnAs<sub>2</sub> thin films on n-InP(001) substrates”, P2-48, p188, The 2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, June 19-22, 2007, Nagano

⑫J. Asubar, T. Yokoyama, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Electrical properties of ZnSnAs<sub>2</sub> thin films grown by MBE, 電子情報通信学会研究報告(電子部品、材料)、2007.11.17, 長岡市

⑬J. Asubar, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Interpretation of the temperature dependence of the transport properties ZnSnAs<sub>2</sub> epitaxial films grown by MBE, 第17回電気学会東京支部新潟支所研究発表会、2007.11.23, 長岡市

⑭J. T. Asubar, T. Yokoyama, S. Nakamura, Y. Jinbo, N. Uchitomi, Growth and characterization of ZnSnAs<sub>2</sub> epitaxial films on n-type and semi-insulating (001) InP substrates, 26<sup>th</sup> Electronic Material Symposium, 2007.7.5, Moriyama

⑮J. Asubar, A. Kato, Y. Jinbo, N. Uchitomi, E

lectrotransport properties of p-ZnSnAs<sub>2</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy on semi-insulating (001) InP substrates, The International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2007.6.21, Nagano

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称:磁性半導体薄膜及び磁性半導体薄膜の製造方法

発明者:内富直隆

権利者:長岡技術科学大学

種類:特許権

出願番号:特願2006-238022

出願年月日:平成18年9月1日

国内外の別:国内

名称:磁性半導体

発明者:内富直隆

権利者:長岡技術科学大学

種類:特許権

出願番号:特願2008-300134

出願年月日:平成20年11月25日

国内外の別:国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内富 直隆(UCHITOMI NAOTAKA)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号:20313562

### (2) 研究分担者

#### (3) 連携研究者

加藤 有行(KATO ARIYUKI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号:10303190

神保 良夫(JINBO YOSHIO)

長岡技術科学大学・工学部・技術職員

研究者番号:10134975