

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20760013

研究課題名（和文） 窒化ガリウム系希薄磁性半導体の磁性制御

研究課題名（英文） Magnetic property control of GaN dilute magnetic semiconductors

研究代表者

園田 早紀（SONODA SAKI）

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：30397690

研究成果の概要（和文）：

遷移金属添加窒化物半導体のバンド構造を明らかにするため、光吸収スペクトルおよび大気中光電子収量分光スペクトル測定を行った。種々の 3d 遷移金属添加で、GaN 中に新たに不純物バンドが形成されることが明らかになった。電気伝導特性の金属仕事関数依存性から、この新しいバンドが電気伝導性バンドであることが示され、光学的にも電氣的にもフェルミ準位をもつギャップ中バンドが形成されていることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Band structure of 3d-transition metal doped III-nitrides have been investigated by using optical absorption and photoelectron yield spectroscopies. It was found that new energy states are formed in the intrinsic band gaps of GaN upon the 3d transition metal doping. Charge transport properties as a function of electrode metal work function indicate that carriers in the materials move in the new band and are consistent with the band structure deduced from the spectroscopic analyses.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：半導体工学・磁気工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：スピニエレクトロニクス、MBE・エピタキシャル、磁性、半導体物性、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

Mn 添加 GaN は、室温で強磁性を示す新機能を持った半導体で、室温動作スピニエレクトロニクスデバイス材料として期待されてお

り、Mn の価数制御によりその磁気特性をコントロールできることが本代表者によって初めて実験的に確認されたものである。

2. 研究の目的

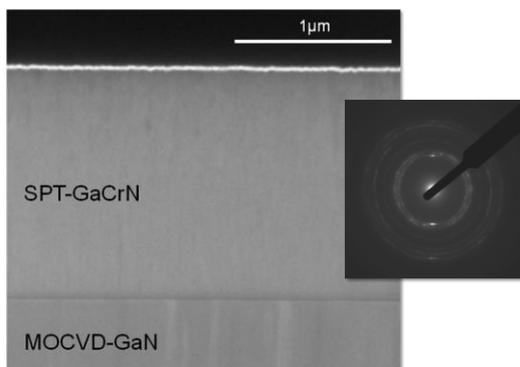
本研究は、磁気特性の制御法の確立を目指し、GaN、AlN などのIII族窒化物半導体中で、Mn などの 3d 遷移金属元素の価数混成状態を安定に発現させる共添加元素を見だし、磁気特性を制御することを目的とした。

3. 研究の方法

MBE 法で Mn 添加 GaN に共添加元素として Mg の添加をおこなった。また新しい薄膜形成方法として、RF スパッタ法を採用し、遷移金属添加 GaN、AlN 薄膜の合成を行った。この手法では、GaN や AlN の多結晶ターゲットと各種 3d 遷移金属ターゲットなどを同時スパッタすることで、容易に共添加膜を形成できる。

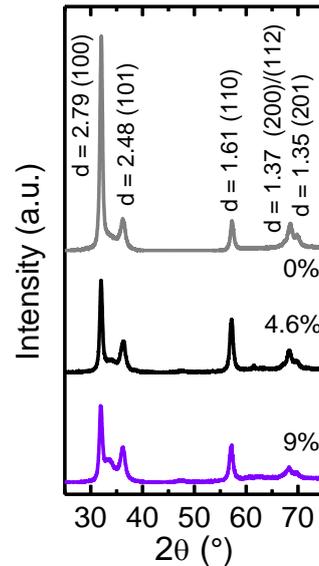
4. 研究成果

MBE 法で Mn 添加 GaN に共添加元素として Mg の添加をおこなった。これまでに、Mn 濃度 5%、Mg 濃度 1%の共添加 GaN 薄膜の合成に成功し、XPS 価電子帯スペクトル分析により、Mg 濃度が 1%と高い状態でも Mn 添加 GaN の特徴的な価電子帯構造を保っていることを見いだしたが、Mg 添加により期待される Mn^{3+/4+}の価数混成状態の確認には至っていない。

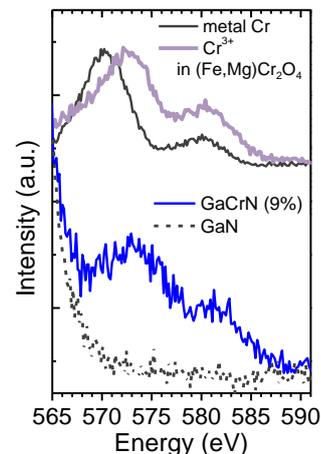


(図 1) GaN テンプレート基板上にスパッタ法で成膜した Cr 添加 GaN 薄膜の断面透過電子顕微鏡像および電子線回折像 (Cr:9at%)。界面、膜内のいずれにも空隙のない緻密なウルツ鉱多結晶膜が形成されていることが分かる。

一方、新しい薄膜形成方法として、RF スパッタ法を採用し、遷移金属添加 GaN、AlN 薄膜の合成を行った。この手法では、GaN や AlN の多結晶ターゲットと各種 3d 遷移金属ターゲットなどを同時スパッタすることで、容易に共添加膜を形成できる。



(図 2) GaN テンプレート基板上にスパッタ法で成膜した Cr 添加 GaN 薄膜の低角入射 X 線回折パターン。Cr 濃度 9at% までウルツ鉱型を保っていることが分かる。



(図 3) GaN テンプレート基板上にスパッタ法で成膜した Cr 添加 GaN 薄膜の Cr 蛍光 X 線スペクトル (L 線)。上部の Cr⁰ 価 (金属 Cr) より Cr³ 価 ((Fe, Mg)Cr₂O₄) に近く、スパッタ膜中でも 3 価に近いことが分かった。

これまでに、極めて緻密な V から Ni までの遷移金属添加 GaN 薄膜の合成に成功している。これらの膜は、X 線回折、透過電子顕微鏡像などから遷移金属濃度が 15%と非常に高いものでも、ウルツ鉱型 C 面配向膜あるいは多結晶膜となっており、電子線励起 X 線分析から 3d 遷移金属元素は窒素に配位されていることが示された。またごく最近、Cr 添加

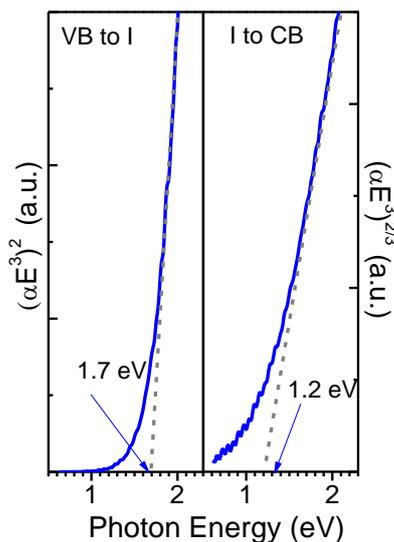
GaN 薄膜、Cr 添加 AlN の蛍光 X 線分析から Cr が 3 価で存在していることが明らかになった (図 1~3)。

Ni、Fe などは、金属不純物相として混在している場合、室温においても不純物相由来の磁気ヒステリシスあるいは磁場に対する磁化の非線形性が見られると予測されるが、スパッタ法で作成した膜については全 3d 遷移金属元素について線形応答することを確認した。また、CrN は 290K 付近でネール点を持つが、Cr 添加 GaN (Cr:18at% 対 Ga) では磁化の温度依存性に不連続は観測されなかった。これらは、3d 遷移金属元素が膜中によく分散していることを示している。現在、これらの膜に対して、Si を共添加できる成膜条件を探索中である。

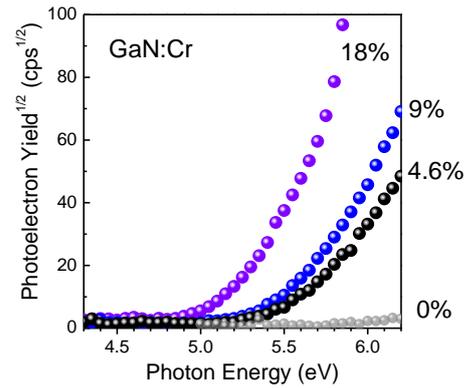
遷移金属のみの添加の場合のバンド構造自体の解明自体は光学的、電気的にも大きく進んだ。

紫外~近赤外光吸収測定では、バンド端吸収と考えられる 3.0eV の吸収に加え、可視~赤外領域のブロードな吸収が確認された。この領域を Lucovsky model に基づき解析したところ、1.7eV の価電子帯-不純物準位間遷移と 1.2eV の不純物準位-伝導帯間遷移に相当する閾値が見いだされた(図 4)。また、大気中光電子収量分光 (PYS) スペクトル解析により真空準位から 5.2-5.4eV のところに最高電子占有状態があることがわかった (図 5)。

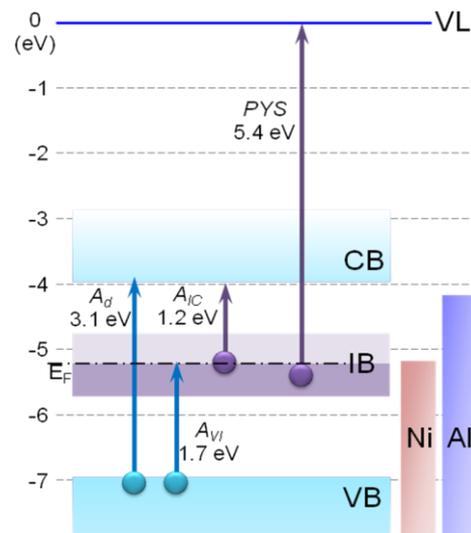
これら分光学的分析から得られたバンド構造を図 6 に示す。このように、光学的に GaN バンドギャップ中に不純物バンドが形成されたことが示唆された。



(図 4) Cr 添加 GaN 薄膜(Cr:9at%) の光吸収スペクトル Lucovsky モデル解析。左は価電子帯から不純物準位への光学遷移閾値、右は不純物準位から伝導帯への光学遷移閾値を示す。

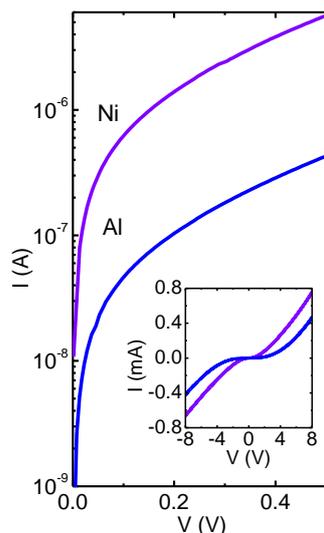


(図 5) Cr 添加 GaN 薄膜の大気中光電子収量分光スペクトル。非添加 GaN 膜では、真空準位から見て、このエネルギー領域に電子占有状態がなく、Cr 添加により 5.0-5.5eV 付近に新しい電子占有状態が形成されたことが分かる。



(図 6) 種々の光学スペクトル分析から得られた Cr 添加 GaN のバンド構造 (Cr:9at%)。エネルギー基準を真空準位として、Ni、Al の仕事関数と合わせてプロットしてある。

スピニエレクトロニクス材料としては、この様に、不純物バンドが価電子帯からも伝導帯からも分離され、かつ、不純物バンド内にフェルミ準位がある場合、スピン偏極率 100% に近い電流が得られると考えられる。そこで、この新しく形成されたバンドが電気伝導性を持つバンドかどうか以下のように調べた。図 6 に示すように、PYS 分析で得られた最高電子占有状態は Ni の仕事関数に非常に近く、不純物バンドが電気伝導性である場合、



(図7) Cr 添加 GaN 薄膜の直流電気伝導特性。Ni 電極の方が低抵抗電極となっていることが分かる。

Ni で低抵抗接触が得られると予測される。そこで、一般的な n-GaN オーミック電極材料の Al と、Ni の電極を形成し直流電気伝導特性を比較したところ、図7に示すようにいずれも非線形性接触であったが Ni でより低抵抗になることがわかった。

この結果は、光学スペクトル分析から得られた図6のバンド構造が電氣的にも正しいことが示されたものである。今後、このような特性を持つ遷移金属添加および、共添加薄膜について、磁場中での電気伝導特性を調べ、電流のスピンの偏極率の評価を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① S. Sonoda, Appl. Phys. Lett., Partially filled intermediate band of Cr-doped GaN films, **100**, 202101-1-4 (2012).、査読有、DOI:10.1063/1.4717716

② S. Sonoda, Role of Hydrogen on Room Temperature Ferromagnetism of GaMnN Films, J. Phys., Condens. Matter, **20**, 475201-475204 (2008).、査読有、DOI: 10.1088/0953-8984/20/47/475201

[学会発表] (計6件)

① 園田早紀、日本化学会第92回春季年会(招待講演)、2012年3月25日、慶應義塾大学(神奈川県)

② 園田早紀、平成23年度神戸大学物性実験研究室セミナー(招待講演)、2011年12月10日、神戸大学(兵庫県)

③ 園田早紀、3d 遷移金属添加窒化物半導体のイオン化ポテンシャル、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月15日、長崎大学(長崎県)

④ 園田早紀、3d 遷移金属添加窒化物半導体の光吸収特性、第71回応用物理学会学術講演会、2010年9月15日、長崎大学(長崎県)

⑤ 園田早紀、Mn 添加 GaN のバンド構造と常磁性-強磁性可逆転移、第39回結晶成長国内会議(招待講演)、2009年11月13日、名古屋大学(愛知県)

⑥ 園田早紀、藤本佳久、濱中力、村野友昭、吉本昌弘、竹内徹也、Mn 添加 GaN 薄膜の交流電気伝導特性、日本金属学会2009年春期(第144回)大会、2009年3月29日、東京工業大学(神奈川県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

園田 早紀 (SONODA SAKI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：30397690

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：