

機関番号：33910
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20760204
 研究課題名（和文） 電子の電荷とスピンを利用した電子デバイスの開発と透明な磁石の探索に関する研究
 研究課題名（英文） Studies on the discovery of transparent magnet and the development of electronic devices using both spin and charge of electron
 研究代表者
 田橋 正浩 (TAHASHI MASAHIRO)
 中部大学・工学部・准教授
 研究者番号：60387636

研究成果の概要（和文）：

半導体の性質と磁性体の性質を併せ持つ材料である希薄磁性半導体は、これまでには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。その中で、新たな希薄磁性半導体として、バナジウムを添加した ZnSe は室温以上で強磁性を示すことが理論的に予測されている。常圧下において有機金属気相成長法により(100) GaAs 基板上にバナジウム添加 ZnSe 膜をエピタキシャル成長させ、その結晶性や光学特性、磁気特性におよぼすバナジウム添加の影響について調べた。室温において磁気特性の評価を行った結果、バナジウムを 0.2at% 添加した ZnSe エピタキシャル膜では超常磁性的な振る舞いが見られた。

研究成果の概要（英文）：

Diluted magnetic semiconductors which display both semiconducting and ferromagnetic properties have attracted considerable research interest as new functional device materials. As a new diluted magnetic semiconductor, vanadium-doped ZnSe is theoretically predicted to induce ferromagnetism above room temperature. Vanadium-doped ZnSe was epitaxially grown on (100) GaAs substrate by metal-organic vapor phase epitaxial method in an atmospheric pressure. 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(0.2at%) film fabricated under the epitaxial growth condition showed superparamagnetic behavior at room temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：希薄磁性半導体、ZnSe、バナジウム

1. 研究開始当初の背景

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ため、これまではない新しい機能を持つ画期的なデバイス用の材料としても注目されている。主な応用先として、次世代メモリとして最有力候補であるMRAM（磁気記録素子）、光アイソレータ、可変波長レーザーなどが挙げられる。しかしながら、室温で強磁性を示す希薄磁性半導体は少なく、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、多くの研究者がこの難題に挑戦している。

2. 研究の目的

半導体と磁性体の両方の特性を併せ持つ希薄磁性半導体は、巨大磁気抵抗素子や極微細不揮発性記憶素子といった新しい機能を有する電子素子への応用が考えられている。本研究では、II-VI族化合物半導体を母材とした新たな希薄磁性半導体の探索を目的とし、新しい希薄磁性体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バナジウム添加 ZnSe に注目した。その作製と特性評価を行うことを目的としている。常圧下において有機金属気相成長法により(100) GaAs 基板上にバナジウム添加 ZnSe 膜をエピタキシャル成長させ、その結晶性や光学特性、磁気特性におよぼすバナジウム添加の影響について調べた。昨今の情報化技術の高度化により、膨大な情報量を短時間に処理することが求められており、本研究の成果は光通信における大容量伝送や大容量記憶素子の実現に期待される。

3. 研究の方法

有機金属気相成長法（Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE）によりバナジウム添加 ZnSe 膜の作製を行った。亜鉛とセレンの原料にはそれぞれジメチル亜鉛とジメチルセレンを用いた。バナジウムの原料には、バナドセン、トリエトキシバナジル、ビスエチルシクロペンタジエニルバナジウムを用いて水素雰囲気の下、GaAs 基板上にバナジウム添加 ZnSe 膜をエピタキシャル成長させた。得られた試料の結晶構造解析には X 線回折を、微細構造の表面観察には走査型電子顕微鏡を、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析を用いた。さらに赤外線吸収測定による光学特性の評価や光電流測定や Hall 効果測定といった電気特性の評価、SQUID による磁気特性評価を行った。

4. 研究成果

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 $2.3\mu\text{m}$ 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、図 1 に示すように光吸収の結果から $2.2\mu\text{m}$ 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。

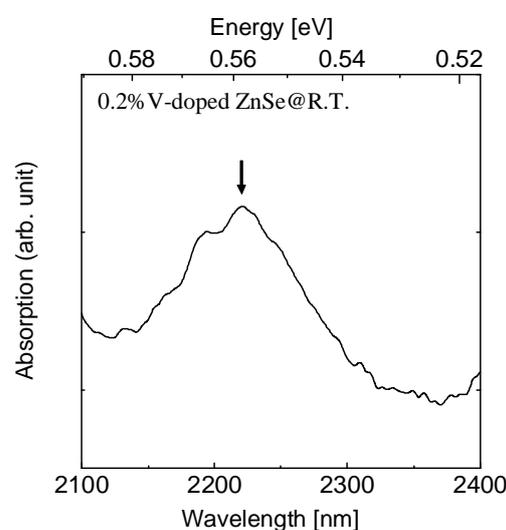


図 1 バナジウム添加 ZnSe の赤外線吸収スペクトル

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、図 2 に示すように、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。

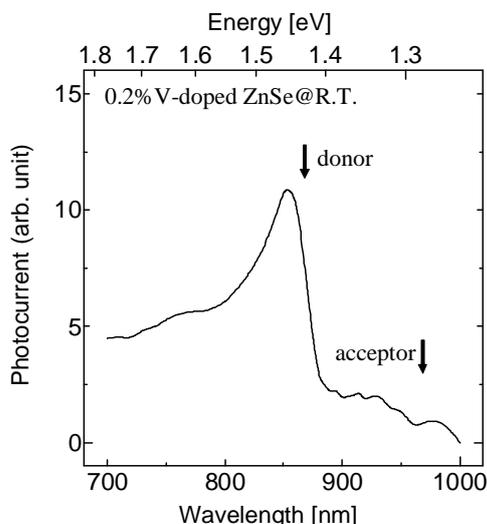


図2 バナジウム添加 ZnSe の光電流

そこで室温において SQUID による磁気特性の評価を行った結果、バナジウムを添加していない試料では反磁性を示したが、バナジウムを 0.2at% 添加した試料では超常磁性的な振る舞いが見られた (図3参照)。

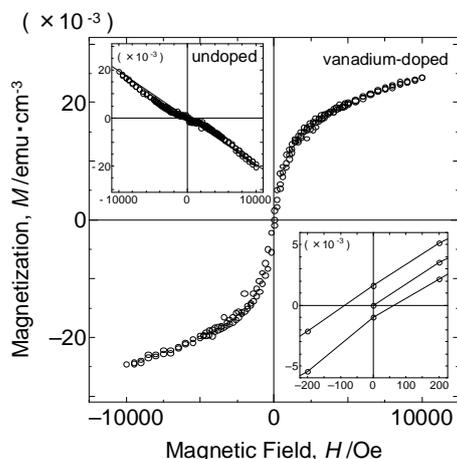


図3 バナジウム添加 ZnSe 膜の磁気特性 (図中の左上には無添加 ZnSe, 右下には 200Oe 付近を拡大したバナジウム添加 ZnSe の磁気特性を示す)

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4件)

- ① Masahiro Tahashi, Zunyi Wu, Hideo Goto, Youji Hayashi, and Toshiyuki Ido,

Effect of Vanadium Doping on Structure and Properties of ZnSe Films Prepared by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, Materials Transactions, 査読有, vol. 50, 2009, pp. 719-722.

- ② 田橋正浩, 後藤英雄, 林洋司, 井戸敏之, 有機金属気相成長法によって作製した ZnSe 膜中におけるバナジウムの状態, 総合工学, 査読有, vol. 21, 2009, pp. 53-58.

- ③ Masahiro Tahashi, Shingo Uzura, Hideo Goto, and Toshiyuki Ido, Heteroepitaxial Growth of CdTe Films on (100) GaAs Treated with Sb by Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Journal of Crystal Growth, 査読有, vol. 310, 2008, pp. 3440-3442.

- ④ Masahiro Tahashi, Zunyi Wu, Hideo Goto, and Toshiyuki Ido, Growth and Characterization of Vanadium-doped ZnSe by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol. 47, 2008, pp. 8726-8729.

[学会発表] (計11件)

- ① 山下将和, 田橋正浩, 後藤英雄, 高橋誠, 井戸敏之, ビスエチルシクロペンタジエニルバナジウムを用いたバナジウム添加 ZnSe 膜の作製と評価, 応用物理学会 春期学術講演大会, 2011年3月27日(神奈川県工科大学). (震災により開催中止、発表は成立)

- ② 田橋正浩, 飯沼健司, 後藤英雄, 高橋誠, 井戸敏之, ビスエチルシクロペンタジエニルバナジウムを用いたバナジウム添加 ZnSe 膜の MOVPE 成長, 電子情報通信学会 総合大会, 2011年3月17日(東京都大学). (震災により開催中止、発表は成立)

- ③ 田橋正浩, 後藤英雄, 林洋司, 井戸敏之, トリエトキシバナジウムを用いたバナジウム添加 ZnSe 膜の作製と評価, 電子情報通信学会 総合大会, 2010年3月17日(東北大学).

- ④ 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, 平成 21 年度電気関係学会東海支部連合大会, 2009年9月10日(愛知工業大学).

- ⑤ Masahiro Tahashi, Hideo Goto, and Toshiyuki Ido, State of Vanadium in ZnSe Films prepared by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Growth Method, 13th European Workshop on Metalorganic Vapour Phase Epitaxy, 2009年6月10日(Ulm, Germany).

- ⑥ 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, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月30日(筑波大学).

- ⑦ 田橋正浩, 後藤英雄, 井戸敏之, ZnSe膜の結晶学的・磁気的特性およびバナジウム添加の効果, 日本金属学会秋期講演大会, 2008年9月25日(熊本大学).
- ⑧ 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, 2008年9月19日(愛知県立大学).
- ⑨ 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, 2008年9月19日(愛知県立大学).
- ⑩ Masahiro Tahashi, Zunyi Wu, Hideo Goto, and Toshiyuki Ido, Effect of Vanadium-doping on Crystal Structure of ZnSe by MOVPE, International Conference on Electronic Materials 2008 (IUMRS-ICEM 2008), 2008年7月29日(Sydney, Australia).
- ⑪ Masahiro Tahashi, Zunyi Wu, Hideo Goto, and Toshiyuki Ido, Growth and Characterization of Vanadium-doped ZnSe by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, 14th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (IC-MOVPE14), 2008年6月3日(Metz, France).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田橋 正浩 (TAKASHI MASAHIRO)
中部大学・工学部・准教授
研究者番号: 60387636