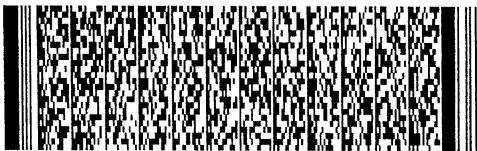


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共3人)	姓 名 (中 文)	3. 佐藤 和則
	姓 名 (英 文)	3. SATO Kazunori
	國 籍 (中 英 文)	3. 日 本 JP
	住 居 所 (中 文)	3. 日本國大阪府箕面市牧落5-2-36第一福和莊A-12
	住 居 所 (英 文)	3. Room A-12, Daiichi-Fukuwasou, 2-36, Makiochi 5-chome, Minoh-shi, Osaka 562-0004 JAPAN
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (中 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (英 文)	
	代 表 人 (中 文)	
	代 表 人 (英 文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

日本 JP

2002/06/07

特願2002-166803

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關對可透過由紅外光至紫外線之IV族系半導體、III-V族系化合物半導體、或II-VI族系化合物半導體內，藉由使由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種元素混晶而實現出鐵磁性特性之單晶的鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體、或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，及此等半導體之鐵磁性特性的調整方法。

【先前技術】

若可得透過光線且具有鐵磁性特性之單晶的鐵磁性薄膜時，則大量資訊傳達所需的光單向器(isolator)或利用光線之高密度磁性記錄即成為可能，可製作出將來大量資訊傳達必需的電子磁性材料。因此，可透光且具有鐵磁性之材料係被期待著。

另一方面，鑽石等的IV族系半導體、III-V族系化合物半導體，或II-VI族系化合物半導體，係具有譜帶間隙(E_g)較大〔鑽石($E_g = 5.4 \text{ eV}$)、ZnSe($E_g = 2.7 \text{ eV}$)、ZnO($E_g = 3.3 \text{ eV}$)、ZnS($E_g = 3.9 \text{ eV}$)、GaN($E_g = 3.3 \text{ eV}$)、AlN($E_g = 6.4 \text{ eV}$)、BN($E_g = 6.4 \text{ eV}$)〕之由紅至紫外的波長之光亦可透過的性質，同時其激發子之鍵結能量較大，以此等材料若可得鐵磁性時，則為製作已利用相干的(coherent)自旋態的光量子電腦等供自旋電子



五、發明說明 (2)

設備而用的光學裝置，乃可被期待有較大的發展。本發明人等先前曾對與含有過渡金屬之鐵磁性ZnO系化合物及其鐵磁性特性之調整方法有關的發明提出專利申請（專利文獻1：日本特開2001-130915號公報）。

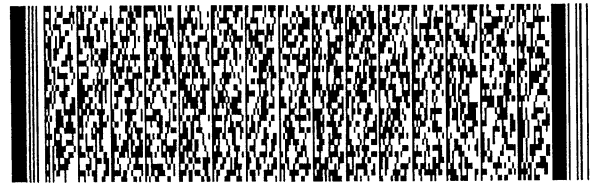
但是，長久以來，並無對III-V族系化合物半導體或II-VI化合物半導體已摻雜稀土類金屬的鐵磁性狀態之報導例，具有較高的鐵磁性轉移溫度（居禮溫度）之III-V族系化合物半導體，或II-VI族系化合物半導體之鐵磁性狀態的實現亦未予報導。又，亦未見有以與矽技術間的關聯顯示出鐵磁性之矽亦有鐵磁性的報導例，矽若能實現鐵磁性時，則可拓展其應用範圍。

【內容】

發明欲解決的課題

如前述般，若採用IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體而可得穩定的鐵磁性特性時，與其激發子之鍵結能量較大的IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體而成的半導體雷射等的發光元件組合並可予利用，而且利用磁性光學效應的磁力光學自旋電子設備之裝置，在應用上變成非常大。

再者，如前述般，藉由照射光線，使磁化狀態變化，構成鐵磁性體記憶體(memory)時，將鐵磁性轉移溫度（居禮溫度）設定成由照射光線而變化的溫度（較室溫稍高的



五、發明說明 (3)

溫度)等鐵磁性特性,有予製作成所期待的特性之必要。

本發明係有鑑於此種狀況而完成者,其目的係採用透射光線之IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體,提供可得鐵磁性特性之IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體。

本發明之另一目的,係於製作鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之際,例如提供鐵磁性轉移可調整鐵磁性轉移溫度等鐵磁性特性之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性的調整方法。

解決課題而採的手段

本發明人等為得具有鐵磁性特性之單晶,採用具有特別合適的寬(廣譜帶間)隙之IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體作為透射光線之材料,並經精心檢討。

結果,發現藉由非平衡結晶成長法將由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬,在低溫取代IV族系半導體之Si或III-V族系化合物半導體之Ga或II-VI族系化合物半導體之Zn等金屬的1 at% - 25 at% (使混晶),可充分的製得單晶。

又,若使由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、



五、發明說明 (4)

Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬混晶入IV族系半導體、III-V族系化合物半導體、或II-VI族系化合物半導體，則藉由利用電子狀態之變化摻雜空穴或電子（增加或減少電子），可得鐵磁性。惟，即使單獨將Gd混晶入III-V系化合物半導體內亦不顯示鐵磁性，但是在此時，藉由摻雜氧等施體，發現亦可得鐵磁性。

再者，藉由使由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬混晶入IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體，發現可得與已添加空穴至4 f 電子者相同的效果。

如此，僅使由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬混晶入IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體，可得穩定的鐵磁性狀態。

因此，本發明人等再經多次精心檢討，結果發現由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素係具有電子自旋 $s = 1/2$ 、1、 $3/2$ 、2、 $5/2$ 、3、 $7/2$ 之較高的自旋狀態，藉由改變其含有濃度，此等的元素之二種類以上的組合，或作成改變其比例之混晶，已添加 n 型及/或 p 型的摻雜劑，使鐵磁性轉移溫度變化而得。



五、發明說明 (5)

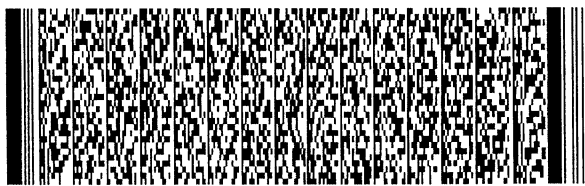
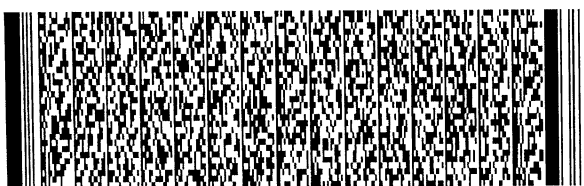
又，同法操作，發現可得反鐵磁性及使鐵磁性狀態較順磁性狀態穩定化而得，及調整其鐵磁性狀態之能量（例如，以些小的差異雖可成為反鐵磁性的自旋玻璃，但通常為維持鐵磁性狀態之能量）而得。

再者，最低透射波長依上述的稀土類金屬元素之種類而異，藉由選擇性的混晶此等二種類以上的元素，發現可使具有所期待的濾波器功能。

如此，藉由調整此等稀土類金屬元素之濃度或混合比例，可得以具有所期待的磁性特性之單晶且鐵磁性的IV族系半導體、III-V族系化合物半導體、或II-VI族系化合物半導體。

亦即，本發明之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，係於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體內，使含有由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬者。

在此，IV族系半導體係指Si、鑽石或Ge。又，III-V族系化合物半導體係指III族原子之B、Al、Ga、In或Tl與V族原子之N、P、As、Sb或Bi間的組合而得的化合物，具體而言係GaAs、GaSb、GaP、GaN、AlN、InN或BN等。又，II-VI族系化合物半導體係指II族原子之Be、Mg、Zn、Cd、Hg、Ca、Sr或Ba與VI族原子之O、S、Se或Te間的組合而得的化合物，具體而言係ZnSe、ZnS、ZnTe、ZnO、CdS或



五、發明說明 (6)

CdSe 等。

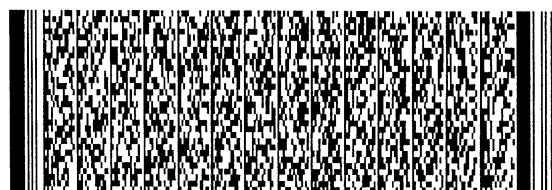
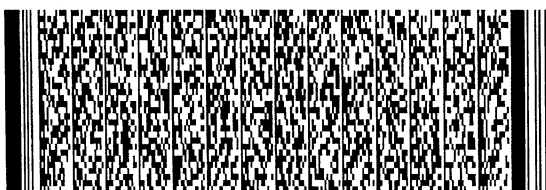
上述的稀土類金屬元素，係離子半徑與Zn、Cd、Ga、Al或In等的金屬元素者較接近，藉由非平衡晶體成長法即使在低溫固溶至大約1 at%~25 at%亦維持基體(matrix)半導體構造之單晶，同時維持其透明性，並以基體構造呈現鐵磁性的性質。

藉由使前述由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出之至少二種金屬含於前述的半導體內，該金屬元素之4f電子的原子能階與p-f混合的狀態係各自不同的，較摻雜空穴或電子可直接的使此等鐵磁性特性變化，能調整鐵磁性轉移溫度等的鐵磁性特性。

n型摻雜劑又p型摻雜劑之至少一者即使受摻雜時，摻雜劑因係進入IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體之基體內，如稀土類金屬元素間的影響般，雖然並不直接，但作用至接近構成IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體之原子的4f電子上，使空穴或電子變動，可調整其鐵磁性特性。

依本發明之IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性的調整方法，係以於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體內，添加

(1) 由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er



五、發明說明 (7)

、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出之至少二種金屬元素，

(2) 由前述稀土類金屬元素而成的群體選出的至少二種金屬元素，及由Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成的群體選出之至少一種金屬元素，與

(3) 前述(1)或(2)，與n型摻雜劑及p型摻雜劑之至少一者，

之任一者，藉由前述稀土類金屬元素之組合，調整鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性為特徵。

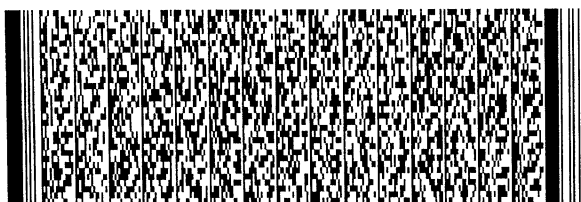
又，以於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體內，添加

(1) 由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出之至少一種金屬元素，

(2) 由前述稀土類金屬元素而成之群體選出的至少一種金屬元素，及由Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成之群體選出的至少一種金屬元素，與

(3) 前述(1)或(2)，與n型摻雜劑及p型摻雜劑之至少一者，

之任一者，藉由調整前述稀土類金屬元素，由Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成的



五、發明說明 (8)

群體選出的至少一種金屬元素，或 n 型摻雜劑及 p 型摻雜劑之濃度，調整鐵磁性 IV 族系半導體、鐵磁性 III-V 族系化合物半導體或鐵磁性 II-VI 族系化合物半導體之鐵磁性特性為特徵。

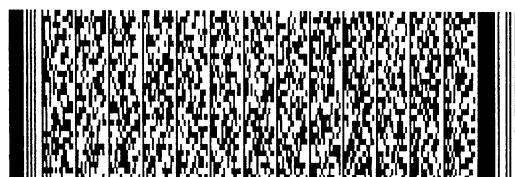
具體而言，藉由前述方法，可調整鐵磁性特性之一的鐵磁性轉移溫度至所期待的溫度。

又，使前述 (2) 所列舉的稀土類金屬元素之至少一種以上與銅系元素之至少一種以上混晶，在調整鐵磁性之能量狀態的同時，藉由該金屬元素本身所導入的空穴或由電子引起的運動能量使全部能量降低，可使鐵磁性狀態穩定化。

又，使前述 (2) 所列舉的稀土類金屬元素之至少一種以上與銅系元素之至少一種以上混晶，藉由該稀土類金屬元素本身所導入的空穴或由電子，控制金屬原子間的磁力相互作用之大小及符號，可使鐵磁性狀態穩定化。

再者，使前述 (2) 所列舉的稀土類金屬元素之至少一種以上與銅系元素之至少一種以上混晶，藉由該稀土類金屬元素本身所導入的空穴或由電子，控制金屬原子間的磁力相互作用之大小及符號的同時，控制該稀土類金屬元素及銅系元素之混晶引起的透光特性，可製成具有所期待的光濾波器特性之鐵磁性 IV 族系半導體、鐵磁性 III-V 族系化合物半導體或鐵磁性 II-VI 族系化合物半導體。

再者，採用已反映稀土類金屬磁性半導體之磁性狀態的稀土類元素固有的尖銳而無溫度變化之發光，可使已圓



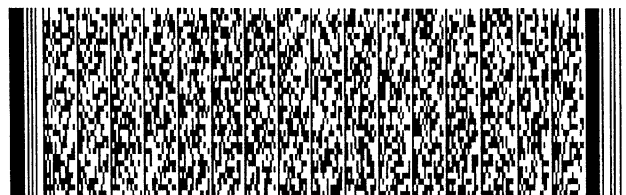
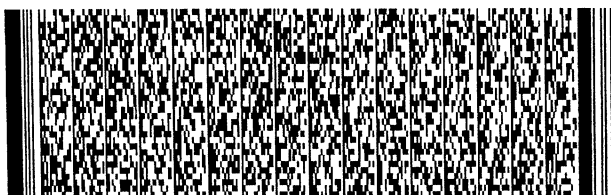
五、發明說明 (9)

偏振的光線發生。若觀測紫外線激發時的發光波長之溫度相依性時，由液態氦(He)溫度至室溫止雖然完全不變化，但此為能量能階在4f內層電子之基態及激發態係尖銳的，因可完全忽略晶格振動或基體半導體之溫度相依性，故可被視作溫度無變化。至今為止，雖然採用AlGaSb發光元件引起發光的光學通信係可予進行的，但此時會生成因溫度變化引起的波長變化，故需使用派耳帖(Peltier)元件等。本發明之半導體，由於依溫度不同而無波長變化，故可適於高性能光學通信。

屬於除4f電子為零之La以外的鐳系元素之稀土類金屬離子的4f電子狀態為大部分的定域於稀土類金屬之原子位置上，具有由高自旋態引起之較大的電子自旋及由軌道角動量之軌道角動量引起的軌道角動量自旋。又，4f電子與價電子之5d電子係正進行著1eV(相當於8000 K)之較強的鐵磁性自旋相互作用。藉由將此等固溶於半導體使鐵磁性狀態穩定化，利用由於經予形成於半導體中之譜帶間隙寬幅狹小而部份為電子所占有的電子相關能量較大的雜質譜帶，藉由譜帶能量之增益(gain)，可實現出鐵磁性狀態。

第1圖為已摻雜Gd 5 at% 至Si時之全部狀態密度及5d之部分狀態密度。由↑自旋及↓自旋之全部狀態密度製作銳利的波峰者係4f電子狀態，以↑自旋及↓自旋生成較大的交換分裂，可知成為具有較大的磁矩之鐵磁性狀態。

第2圖為已摻雜Eu 5 at% 至Si時之全部狀態密度及5d



五、發明說明 (10)

之部分狀態密度。由 $\uparrow$ 自旋及 $\downarrow$ 自旋之全部狀態密度製作銳利的波峰者係4f電子狀態，以 $\uparrow$ 自旋及 $\downarrow$ 自旋生成較大的交換分裂，可知成為具有較大的磁矩之鐵磁性狀態。

第3圖為已摻雜Ce 5 at% 至Si時之全部狀態密度及5d之部分狀態密度。由 $\uparrow$ 自旋及 $\downarrow$ 自旋之全部狀態密度製作銳利的波峰者係4f電子狀態，以 $\uparrow$ 自旋及 $\downarrow$ 自旋生成較大的交換分裂，可知成為具有較大的磁矩之鐵磁性狀態。

依本發明，藉由選擇稀土類元素之種類或調整濃度，例如以AlN或GaN可得具有超過室溫的400 K以上之較高的鐵磁性轉移溫度，且通過可見光之透明的鐵磁性半導體。又，將光線透過鐵磁性且透明的物質時使光線之圓偏振方向旋轉的效應稱作克爾效應(Kerr effect)。用作可得較大的旋轉角者係利用光單向器等的磁性光學效應之性能係優越的。已摻雜Eu或已摻雜Gd + O至GaN或AlN者，係在可見光領域可得下示般較大的克爾效應旋轉角（在室溫，3mm 厚度）。

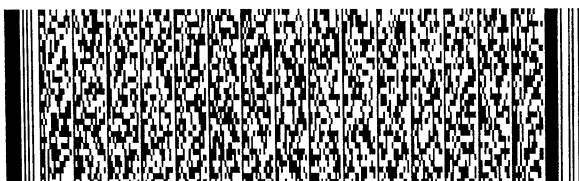
GaN : Eu (10 at%) 120°

AlN : Eu (8 at%) 105°

GaN : Gd (5 at%) + O (5 at%) 110°

AlN : Gd (10 at%) + O (10 at%) 130°

例如，雖若以Eu 置換 GaN或AlN之Ga或Al位置即成為 Eu^{3+} ，但是藉由電子摻雜可大大地控制鐵磁性轉移溫度，至於克爾效應旋轉角之大小，藉由調整Eu雜質濃度及電子摻雜量，可由0°控制其大小至150°為止。



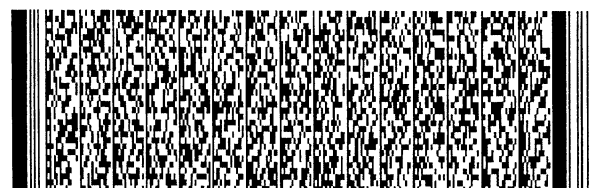
五、發明說明 (11)

由於可得由可爾效應引起的巨大的磁力光學效應，於使用磁性光學光的記憶體、運算裝置或光單向器等方面，高性能乃可被期待。又，若使含有過渡金屬時，藉由3 d 電子間的躍遷，其發光即成為寬度廣闊的連續能量光譜，而且，該波長對溫度呈大大地變化。針對此點，稀土類金屬係由已定域的4 f 電子間之躍遷而成者，有具尖銳的光譜，而且該波長對溫度並不完全改變的優點，在今後利用自旋電子設備之資訊通信方面係極其有用的。

【實施內容】

其次，請參照圖式，同時說明本發明之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，及其鐵磁性特性之調整方法。本發明之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，係使於IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體內含有由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬。

以下，主要說明採用Si作為IV族系半導體的情形。採用IV族系半導體之Si可得鐵磁性材料時，Gd、Tb或Dy等的稀土類金屬元素，係藉由4 f 電子亦較反鐵磁性的自旋玻璃狀態可與基體半導體Si之3 p 電子進行強烈的 p - f 混合，而如第4圖之反鐵磁性自旋玻璃狀態之全部能量與鐵磁



五、發明說明 (12)

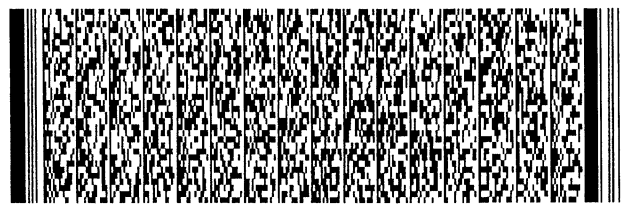
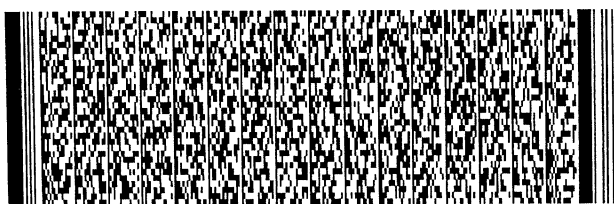
性狀態之全部能量間的差異 ΔE 所示般，不論何者僅使以此等稀土類金屬元素進行單獨的混晶，及顯示出鐵磁性。

此混晶比例雖係對Si 5 at%之例子，但以數 at % 為混晶比例亦可顯示出鐵磁性，又即使增加亦不妨礙結晶性，若為1 at%至100 at%，宜為5 at%~25 at%時，較易獲得足夠的鐵磁性。此稀土類金屬元素並無需一種，如後述般可為進行二種以上之混晶化(合金化)。

第5圖係為使含有此種稀土類金屬元素之Si薄膜成膜而用的裝置之一例的MBE裝置之模式圖，該裝置係於可維持 1.33×10^{-6} Pa程度之超高真空的室1內之基板支架4內，設置例如Si、SiC或藍寶石等而成的基板5，藉由加熱器7至成可加熱基板5。

因此，為使與經予保持於基板支架4之基板5呈對向，設置有已加有構成成長的元素之材料(來源)Si的單位(cell)2a、已加有由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬之單位(雖僅表示1個，但使混晶二種以上時，則設有二個以上)2b、已加有n型摻雜劑之P、As或Sb等的單位2c、已加有p型摻雜劑之B、Al或Ga等的單位2d、使發生自由基Si之RF自由基單位3a。

且加有固態(單質)之單位2a~2d雖未予圖示，但係與各自設置，藉由加熱使固態來源呈原子狀並使成能予蒸發，自由基單位3a係可藉由RF(高頻)線圈8使活性化。至於此Si、稀土類金屬元素及n型摻雜劑材料，係使純度



五、發明說明 (13)

99.99999%之固態來源成原子狀後予以使用。且Si或稀土類金屬元素係藉由照射微波領域之電磁波至分子性氣體亦可使成原子狀。

因此，使Si薄膜6成長於基板5上，以流量 1.33×10^{-5} Pa將n型摻雜劑之P、Sb，再者以 6.65×10^{-5} Pa將p型摻雜劑之原子狀B、Al或Ga，又例如以流量 1.33×10^{-5} Pa將Gd、Tb或Dy之原子狀稀土類金屬元素同時流動於基板5上，並在350至800℃成長，可使稀土類金屬元素經予混晶的Si薄膜6成長。

以上述的說明，雖然可以摻雜n型摻雜劑及p型摻雜劑之例子說明，但前述第4圖與後述的表1及表2之例，係不論任一種摻雜劑均不摻雜，而摻雜Gd、Tb或Dy之例子。

如此使Gd、Tb或Dy混晶的Si薄膜，係如第4圖所示，Gd、Tb或Dy之反鐵磁性自旋玻璃狀態之能量與鐵磁性狀態之能量間的差異 ΔE 為各自大至 $4.08 (2.04) \times 13.6 \text{ meV}$ 、 $5.14 (2.57) \times 13.6 \text{ meV}$ 、 $1.10 (0.55) \times 13.6 \text{ meV}$ ，可知會顯示出鐵磁性。

在此例雖然已摻雜稀土類金屬元素至Si內，但在GaN之III-V族系氮化物係譜帶間隙之大小僅較大的，而且與GaN同樣的4配位構造，僅係譜帶間隙不同，故同樣的摻雜Tb或Dy，可得鐵磁性的單晶。但是，藉由摻雜Gd (5 at %)時，以摻雜氧1 at %以上宜為3 at %作為施體，摻雜n型載體 (carrier) 即成為鐵磁性材料。又，另藉由摻雜Gd (10 at %)時，以摻雜氧2 at %以上宜為5 at %作為



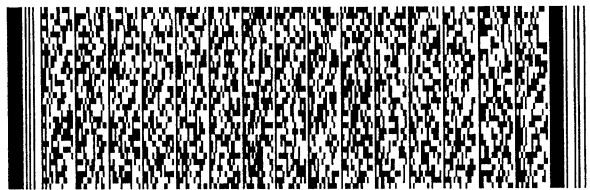
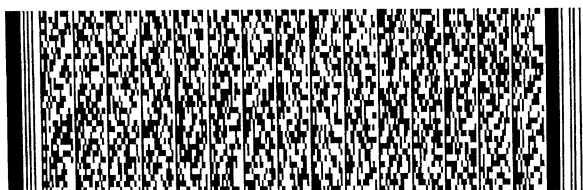
五、發明說明 (14)

施體，摻雜 n 型載體即成為鐵磁性材料。

若依本發明之鐵磁性Si時，因可使稀土類金屬元素混晶，Si原子為 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 或 Dy^{3+} 等的前述稀土類金屬元素所取代，保持金剛（鑽）石結構。而且，Gd、Tb或Dy等的前述稀土類金屬元素係成為空穴會增加的電子構造，如第4圖所示，即使保持此狀態亦在鐵磁性狀態穩定。而且，此鐵磁性Si係亦如後述的表1及表2所示，可得含有磁矩較大的 $7\mu_B$ （波爾磁子）、 $9\mu_B$ 及 $10\mu_B$ 之Gd、Tb或Dy之Si系化合物，可得磁性非常強的鐵磁性磁鐵。

接著，檢測由改變稀土類金屬元素之濃度而引起的磁性特性之變化。除前述的使含有25 at%濃度之稀土類金屬元素者之外，製作5、10、15、20 at%者，測定各自的磁矩（ $\times 9.247 J/T$ ）及鐵磁性轉移溫度（K）。磁矩及鐵磁性轉移溫度係由利用SQUID（Superconducting Quantum Interference Device，超傳導量子干擾裝置）測定的磁化率而得。

其結果係如表1及表2所示。由表1及表2可發現，混晶比例愈大（濃度較高）時，鐵磁性轉移溫度有愈上升的傾向，與混晶比例約略成比例的增加。此關係則示於第6圖。又，可知自旋間的鐵磁性相互作用亦隨著稀土類金屬元素濃度之增加而增大。



五、發明說明 (15)

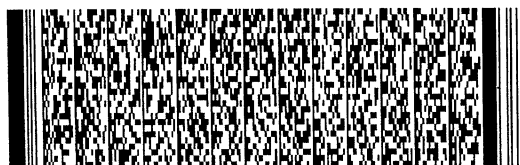
表 1

稀土類金屬 之種類	稀土類金屬 之濃度 (at %)	磁矩 (μ_B)	鐵磁性轉移溫度 (K)
Gd	5	6.98	455
Tb	5	8.97	468
Dy	5	9.45	512

表 2

稀土類金屬 之種類	稀土類金屬 之濃度 (at %)	磁矩 (μ_B)	鐵磁性轉移溫度 (K)
Gd	25	6.85	690
Tb	25	8.87	860
Dy	25	9.40	880

如前述般，在稀土類金屬元素方面，Gd係成為電子自旋 $s = 7/2$ 、軌道角動量 $L=0$ 之高自旋狀態，又Tb係成為電子自旋 $s = 3$ 、軌道角動量 $L=3$ 之高自旋狀態，Dy係成為電子自旋 $s = 5/2$ 、軌道角動量 $L=5$ 之高自旋狀態，由表1及表2與第6圖亦可顯而得知，藉由使其濃度變化，調整鐵磁性的自旋間相互作用及鐵磁性轉移溫度，並可予控制。且



五、發明說明 (16)

，鐵磁性轉移溫度在實用上宜為設成在300 K 以上。

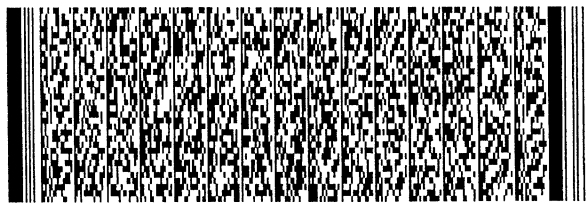
再者，本發明人等藉由使混晶此等稀土類金屬元素二種以上，可調整空穴或電子之狀態，同時發現亦可使合併具有各自的磁性特性。例如，使Gd、Tb或Dy及Lu混晶，合計Dy及Lu為25 at%，使 $\text{Dy}_{0.25-x}\text{Lu}_x\text{Si}_{0.75}$ 之x進行各種變化。結果，如第7圖所示，可使鐵磁性轉移溫度大大地變化，在 $x = 0.04$ 時，可設成0 K。

藉由選定 $x = 0 \sim 10$ 的範圍，可設定成所期待的鐵磁性轉移溫度。又，同樣的合計Tb及Lu使混晶為25 at%，使 $\text{Tb}_{0.25-x}\text{Lu}_x\text{Si}_{0.75}$ 之x進行各種變化。又，雖未予圖示，但在磁矩方面亦可得因應兩者之混合比例的磁矩。

前述的各例子，係藉由摻雜稀土類金屬元素二種以上，而使其鐵磁性特性變化，但已摻雜由上述的稀土類金屬元素而成之群體選出的至少一種金屬元素、除屬於5 f 電子為零的Ac以外之錒系元素的Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成之群體選出的至少一種金屬元素的情形，亦藉由改變各自的濃度可調整磁矩及鐵磁性轉移溫度。

再者，即使摻雜n型摻雜劑或p型摻雜劑，亦同樣地可使空穴或電子之量變化，可使其鐵磁性狀態變化。

此時，n型摻雜劑或p型摻雜劑係進入Si之傳導帶或價電子帶，由於會對其附近的稀土類金屬元素之4 f 電子作用，經予摻雜的摻雜劑雖然在保持原狀下不一定完全引起作用，但是藉由作用至4 f 電子上，使鐵磁性狀態變化



五、發明說明 (17)

，且亦賦予變化至鐵磁性轉移溫度。

例如，藉由需摻雜 n 型摻雜劑，成為可供給電子，使 Gd、Tb 或 Dy、Lu 混晶，同時摻雜 n 型摻雜劑一事，係可得與再添加 Lu 至前述的 Gd、Tb 或 Dy 內同樣的效果。

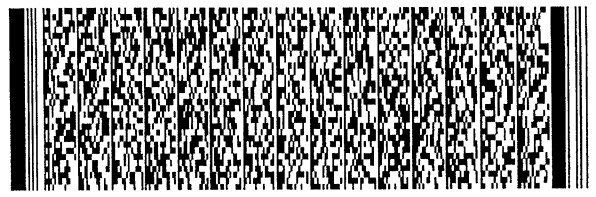
例如，以使藉由摻雜 n 型摻雜劑或 p 型摻雜劑（電子或空穴）而得的（反鐵磁性自旋玻璃狀態之能量）－（鐵磁性狀態能量）＝ ΔE 之變化顯著的 Gd 混晶入 Si 之例子， ΔE 對已摻雜雜質時之雜質濃度（at %）的關係示於第 8 圖。

如此，藉由導入空穴使鐵磁性穩定化，另一方面，藉由電子摻雜使鐵磁性消失，故可調整該鐵磁性特性。Gd、Tb 或 Dy 等的稀土類金屬元素，係原本顯示出鐵磁性，在與反鐵磁性自旋轉玻璃狀態之間，雖然並無如此大的變化，但是可使變化成相同的鐵磁性狀態，可調整鐵磁性轉移溫度。

且由此摻雜劑之調整，係與混晶前述的二種稀土類金屬之調整不同，磁矩本身係保持著由使混晶入 Si 的稀土類金屬之材料而定的值。

至於 n 型摻雜劑，可使用 P、As 或 Sb，至於摻雜的原料，亦可使用此等 Si 化合物。又，至於施體濃度，宜為 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上。例如若予摻雜成 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度時，則相當於前述的混晶比例之 1~10 at% 程度。又，至於 p 型摻雜劑，如前述般可採用 B、Al 或 Ga。

由於使混晶入寬隙之 II-VI 族系化合物半導體或 III-



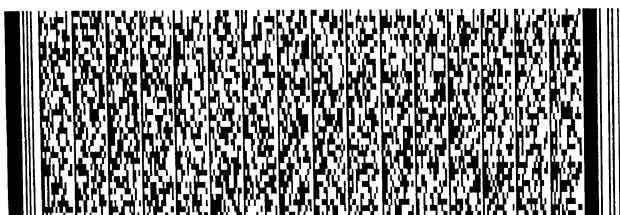
五、發明說明 (18)

V 族系化合物半導體的稀土類金屬元素，其透過的最小波長係不同的，藉由混合稀土類金屬元素二種以上，可調整其通過的光線之最小波長，可形成能切斷所期待的波長以下之光線的光線濾色器。亦即，可得使所期待的波長之光線透過的鐵磁性III-V族系氮化物(GaN)。使前述的各稀土類金屬元素混晶5 at% GaN時之通過的光線之最小波長係如表3所示。惟，Gd係摻雜5 at%。亦即，若依此例時，則對所期待的波長之光可得透明的鐵磁性磁鐵。

表 3

稀土類金屬 之種類	稀土類金屬 之濃度 (at %)	最小波長 (nm)
GaN : Gd	5	420
GaN : Tb	5	380
GaN : Dy	5	370

如上述，若依本發明時，則藉由經予混晶的稀土類金屬元素本身等所導入的空穴或電子之運動能量，可使全部能量變化，由於調整導入的空穴或電子至使該全部能量降低，可使鐵磁性狀態穩定化。又，藉由經予導入的空穴或電子使稀土類金屬原子間之磁力相互作用之大小及符號變



五、發明說明 (19)

化，藉由利用該空穴或電子控制此等，可使有鐵磁性狀態穩定化。

在上述的例子作為形成含有稀土類金屬元素之薄膜的方法，雖然採用MBE（分子射束磊晶，Molecular Beam Epitaxy）裝置，但是以MOCVD（金屬有機化學蒸汽澱積，Metal Organic Chemical Vapor Deposition）裝置亦可同樣地成膜。此時，Ga、Al或稀土類金屬等的金屬材料，例如將二甲基鎵或二甲基鋁等的有機金屬化合物導入MOCVD裝置內。

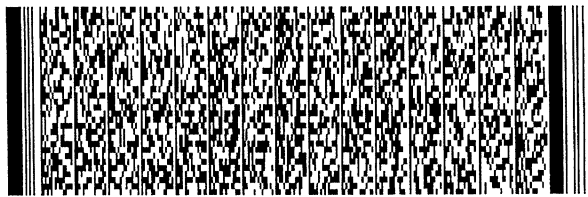
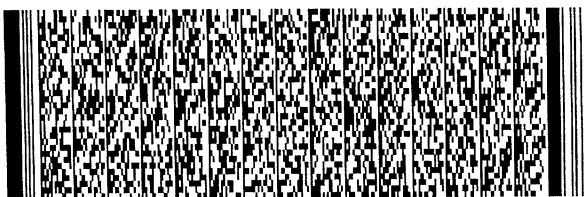
若採用此種MBE或MOCVD法等時，則可以非平衡狀成膜，以所期待的濃度可摻雜過渡金屬元素等。至於成膜之成長法，並不限於此等方法，以Ga氮化物固體、Al氮化物固體、稀土類金屬元素之固體為靶材，噴布已活性化的摻雜劑於基板上且同時成膜的雷射燒蝕法亦可形成薄膜。

再者，以稀土類金屬元素或其氧化物為原料予以摻雜時，藉由無線電波、雷射、X射線或電子射束進行電子激發使成原子狀的ECR電漿可亦可使用。即使以n型摻雜劑或p型摻雜劑亦可同樣的採用ECR電漿。藉由採用此種ECR電漿，有使成原子狀且可摻雜至高濃度為止的優點。

【實施方式】

實施例1

已摻雜稀土類金屬5 at%至AlN時之鐵磁性轉移溫度係示於第9圖。表示出超過室溫的300 K以上之較高的鐵磁性



五、發明說明 (20)

轉移溫度，藉由選擇稀土類金屬之種類可調整鐵磁性轉移溫度，可得通過可見光之透明的鐵磁性半導體。又，鐵磁性轉移溫度 (T_c) 由實驗可顯而得知予經予混入的稀土類金屬之濃度 (C) 之路徑係成比例的 ($T_c \propto \sqrt{C}$)。

實施例2

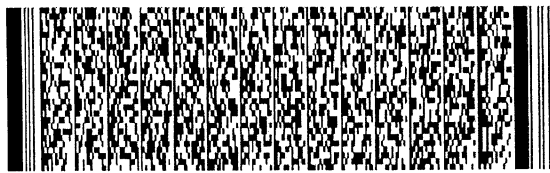
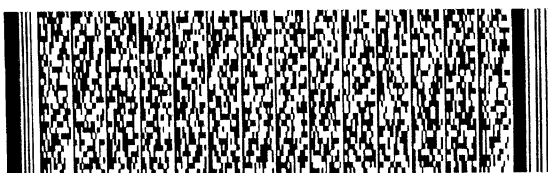
已摻雜稀土類金屬 5 at% 及 10 at % 至 GaN 時之鐵磁性轉移溫度係示於第10圖。表示出超過室溫的 400 K 以上之較高的鐵磁性轉移溫度，藉由選擇稀土類金屬之種類可調整鐵磁性轉移溫度，可得通過可見光之透明的鐵磁性半導體。

實施例3

已摻雜 Gd 5 at% 至 GaN 時之施體氧氣的摻雜溫度及鐵磁性轉移溫度係示於第11圖。已摻雜 Gd 至 GaN 者雖單獨的未表示出鐵磁性，但藉由摻雜施體氧氣，可使施體濃度變化並顯而可知能調整鐵磁性轉移溫度。

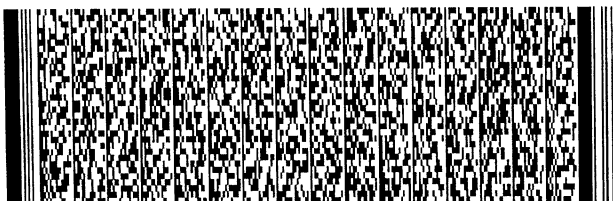
功效

若依本發明時，則於 IV 族系半導體、III-V 族半導體系化合物半導體或 II-VI 族系化合物半導體內，藉由僅使含有由 Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬，由於可得具有較大的磁性光學效應，具超過室溫之



五、發明說明 (21)

較高的鐵磁性轉移溫度之鐵磁性單晶，故鐵磁性半導體自旋電子設備材料藉由與被使用作已予實現的n型及p型之透明電極的ZnO或透明傳導氧化物(TCO)、光纖組合，用作量子電腦或大容量光磁性記錄、又以由可見光至紫外線區域的光電子設備材料，應用至高性能資訊通信、量子電腦即成為可能。又，本發明之半導體係反映4f稀土類金屬元素的f電子內層躍遷，可得至室溫為止完全無室溫變化的固定波長之發光。由此可知可調整至p型及n型之半導體，可應用於具有巨大的磁性光學效應之透明的鐵磁性半導體或圓偏振發光裝置(自旋半導體雷射)方面。



圖式簡單說明

【圖式簡單說明】

第1圖係Si中的Gd之鐵磁性狀態上的電子狀態密度。

第2圖係Si中的Eu之鐵磁性狀態上的電子狀態密度。

第3圖係Si中的Ce之鐵磁性狀態上的電子狀態密度。

第4圖係表示使Gd、Tb或Dy等的稀土類金屬混晶入Si內時之反鐵磁性的自旋玻璃狀態之全部能量與鐵磁性狀態之全部能量間的差異 ΔE 之圖。

第5圖係表示形成本發明之鐵磁性矽薄膜的一裝置例之MBE裝置的模式圖。

第6圖係表示改變經予混晶入Si內的稀土類金屬之濃度時的鐵磁性轉移溫度之變化圖。

第7圖係說明使二種以上的稀土類金屬元素混晶時之由該比例引起的鐵磁性轉移溫度之變化狀態圖。

第8圖係表示以Gd為例之已添加n型及p型摻雜劑時的磁性狀態之變化說明圖。

第9圖係表示實施例1之鐵磁性半導體的鐵磁性轉移溫度之圖。

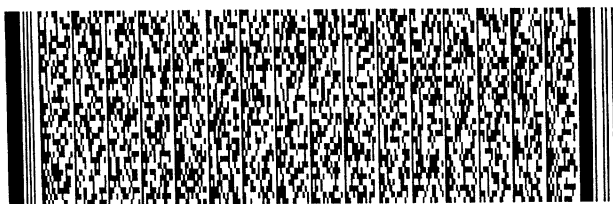
第10圖係表示實施例2之鐵磁性半導體的鐵磁性轉移溫度之圖。

第11圖係表示實施例3之鐵磁性半導體的鐵磁性轉移溫度之圖。

【圖號說明】

1

室



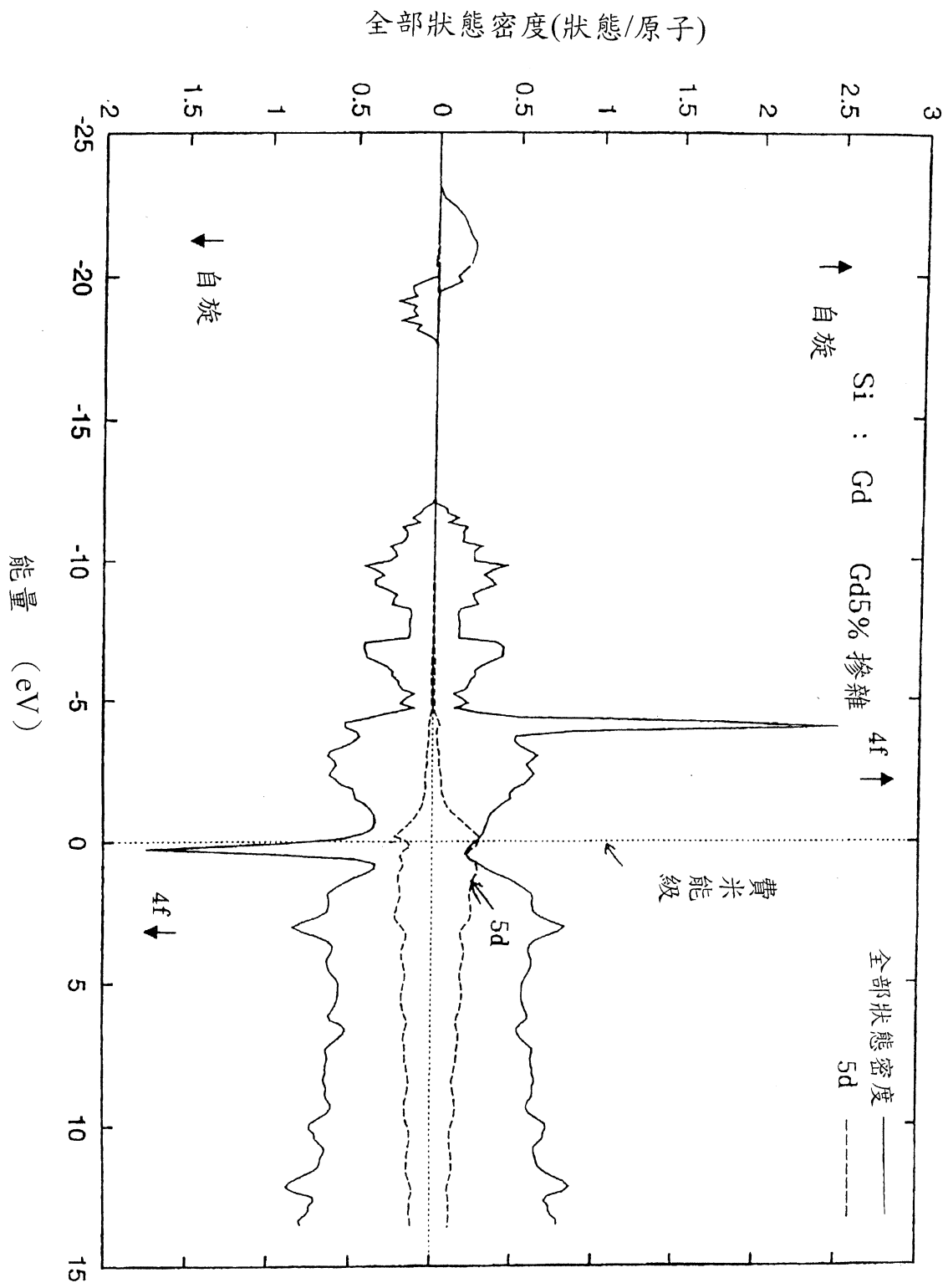
圖式簡單說明

2 a 、 2 b 、 2 c 、 2 d	單 位
3 a	RF 自 由 基 單 位
4	基 板 支 架
5	基 板
6	含 有 稀 土 類 金 屬 之 矽 薄 膜
7	加 熱 器
8	RF 線 圈



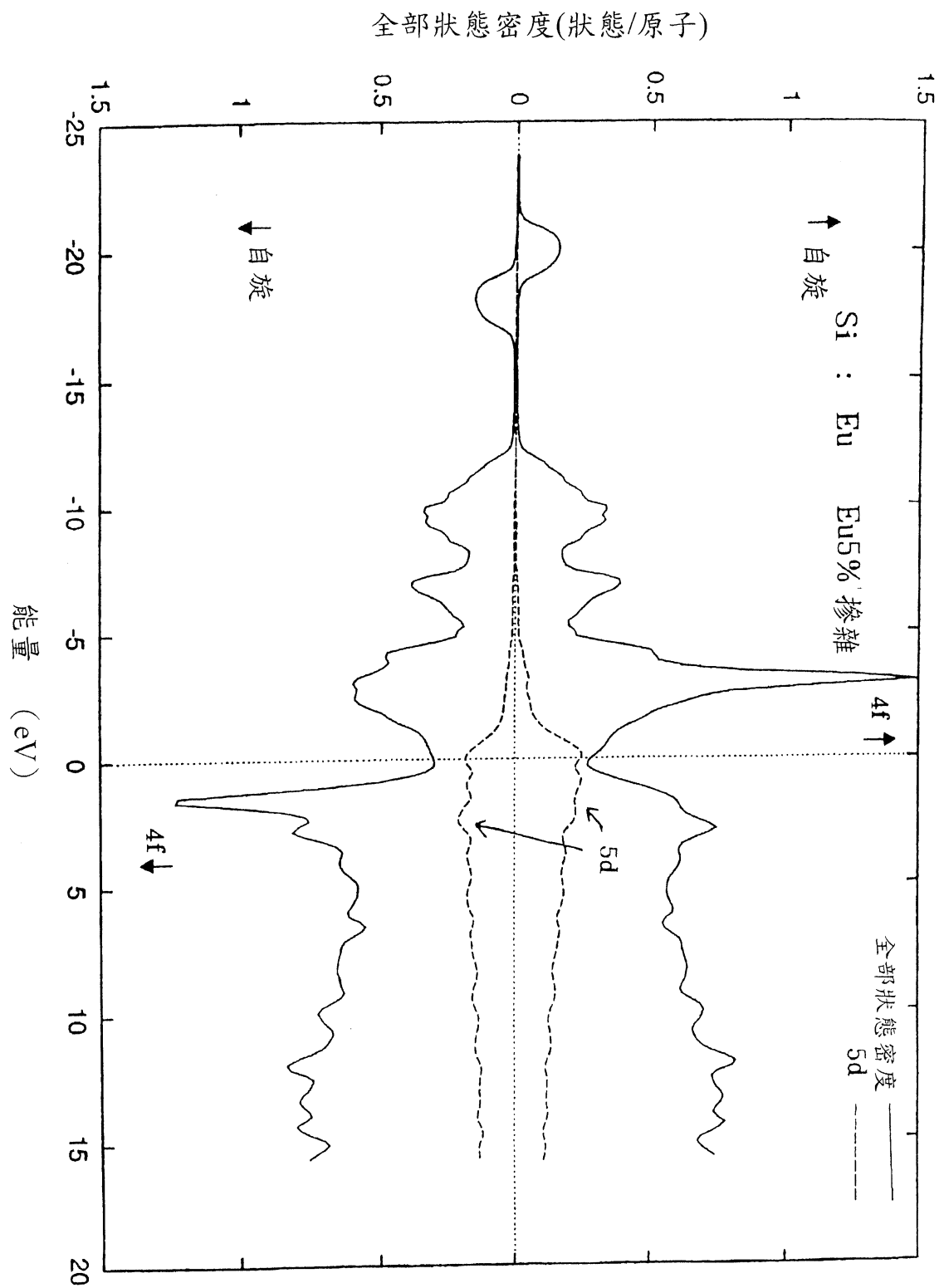
9215303

圖式



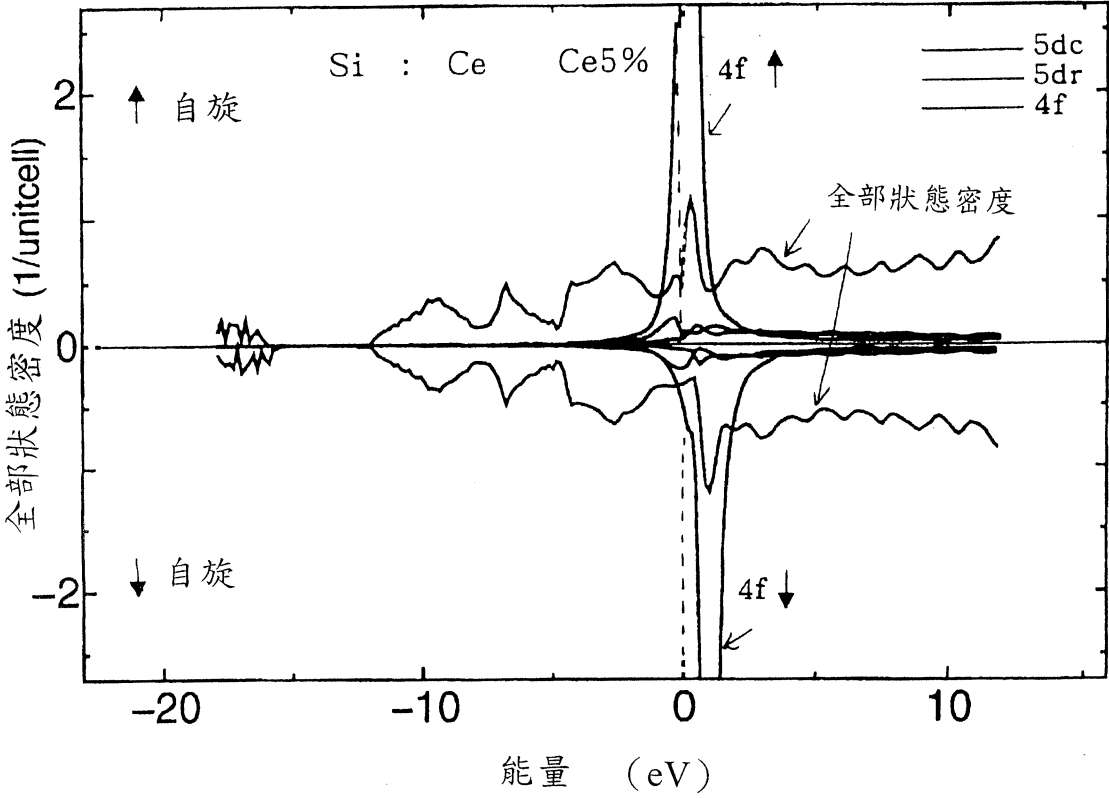
第 1 圖

圖式



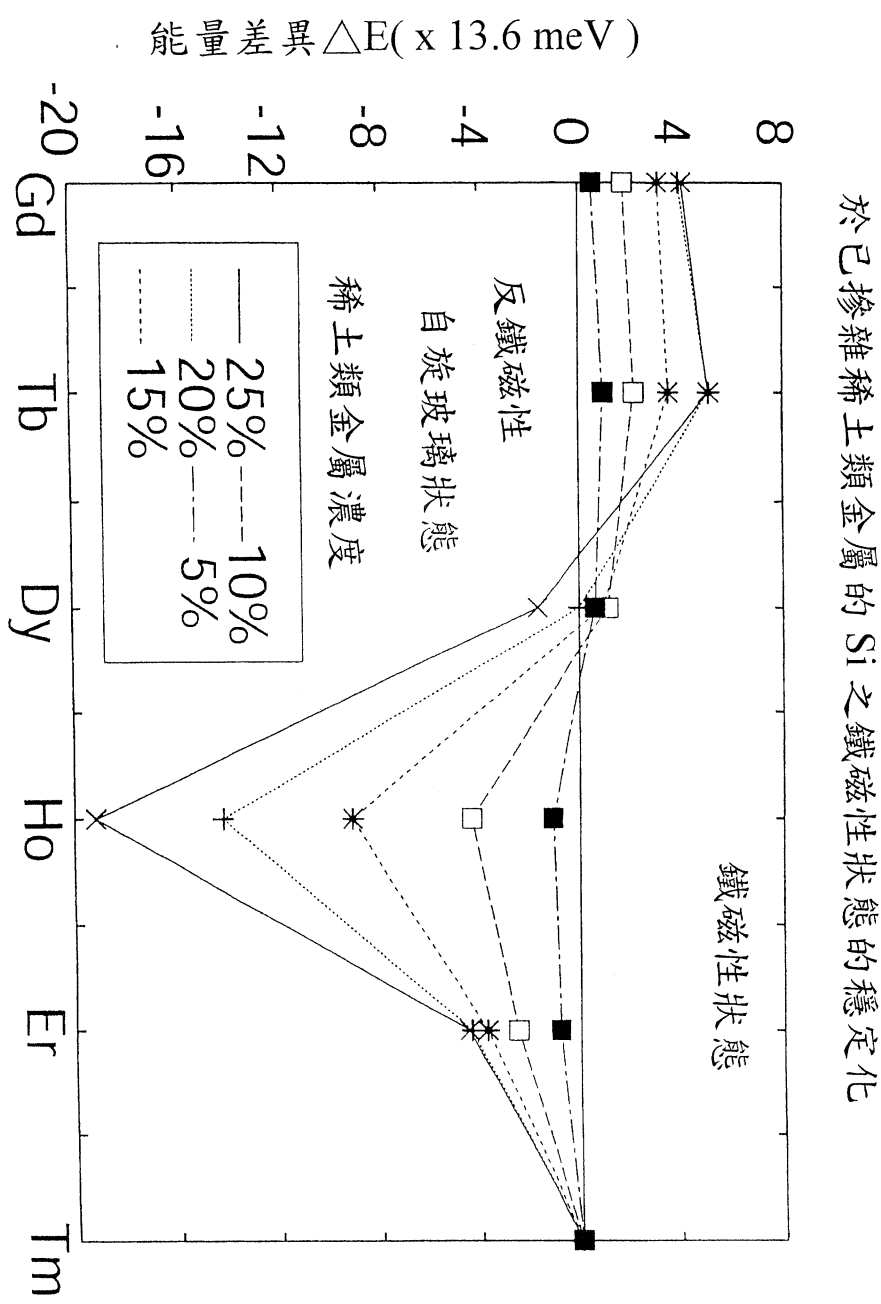
第 2 圖

圖式



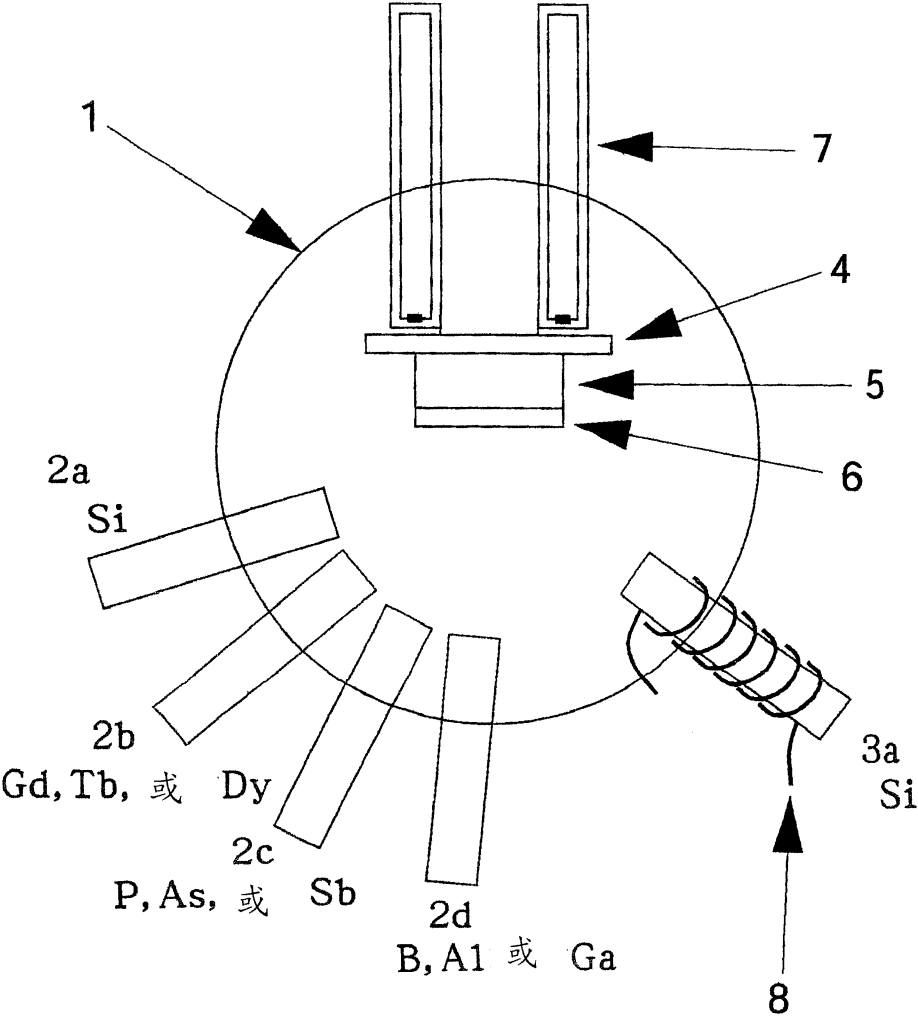
第 3 圖

圖式

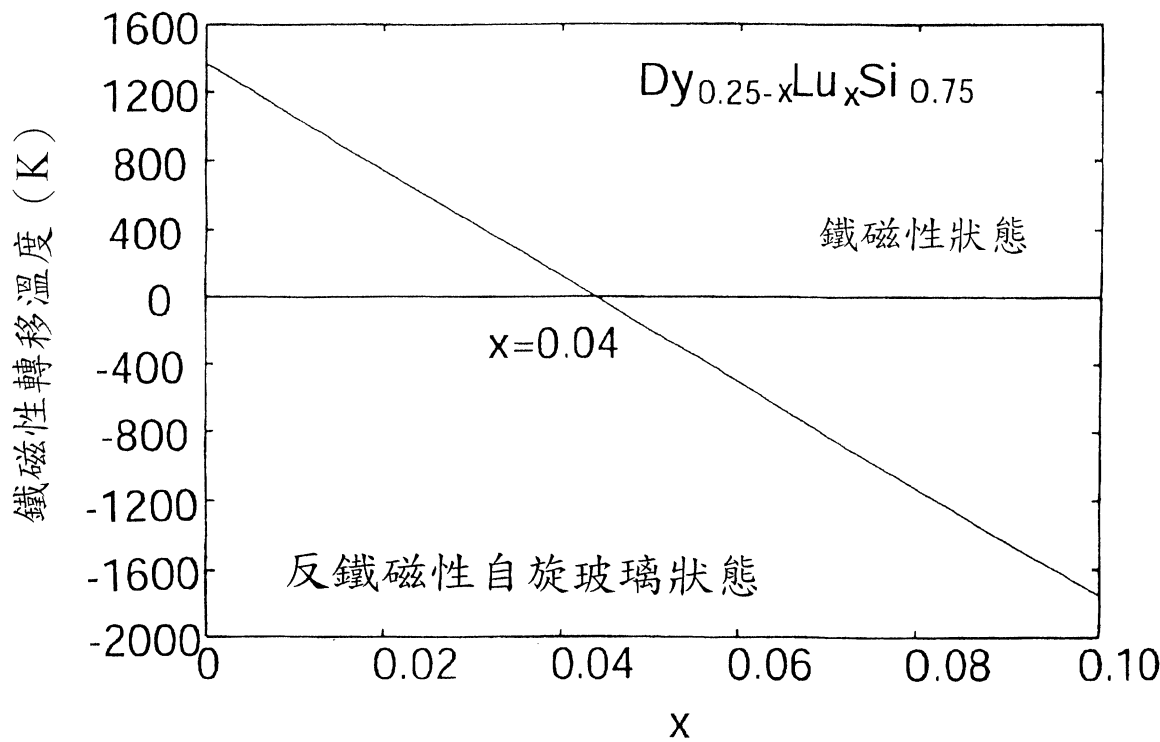
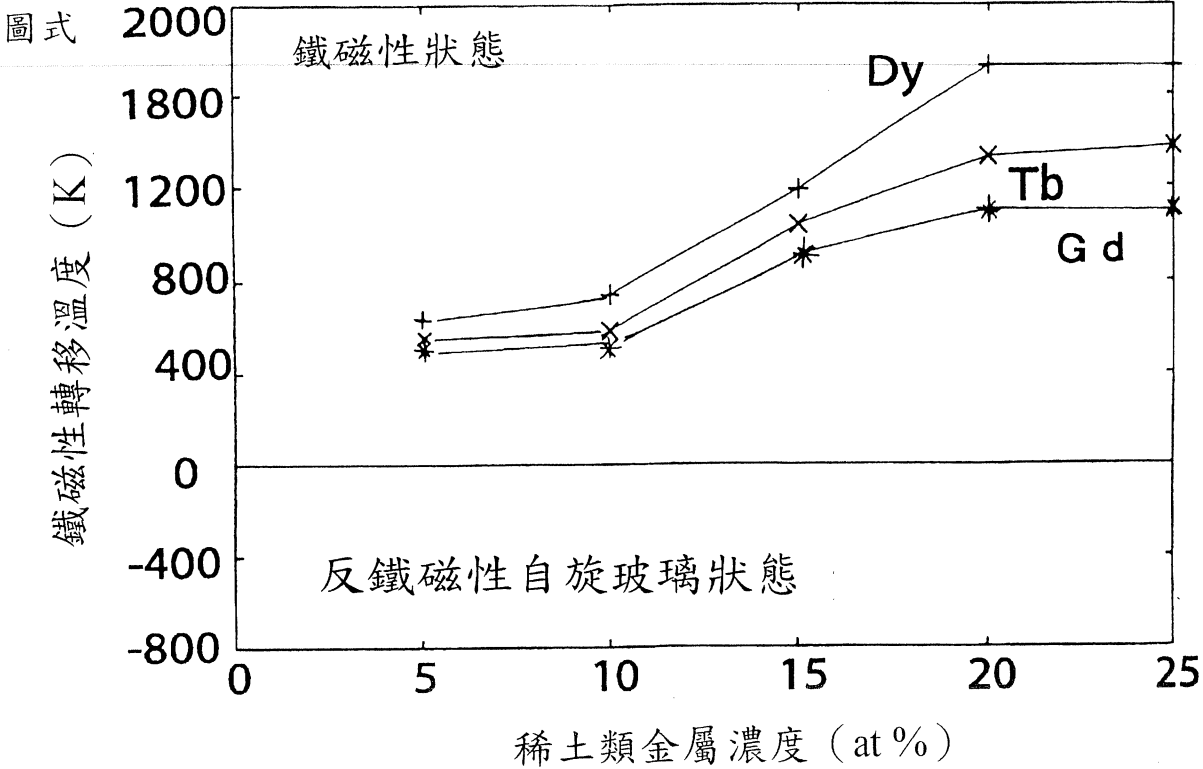


第 4 圖

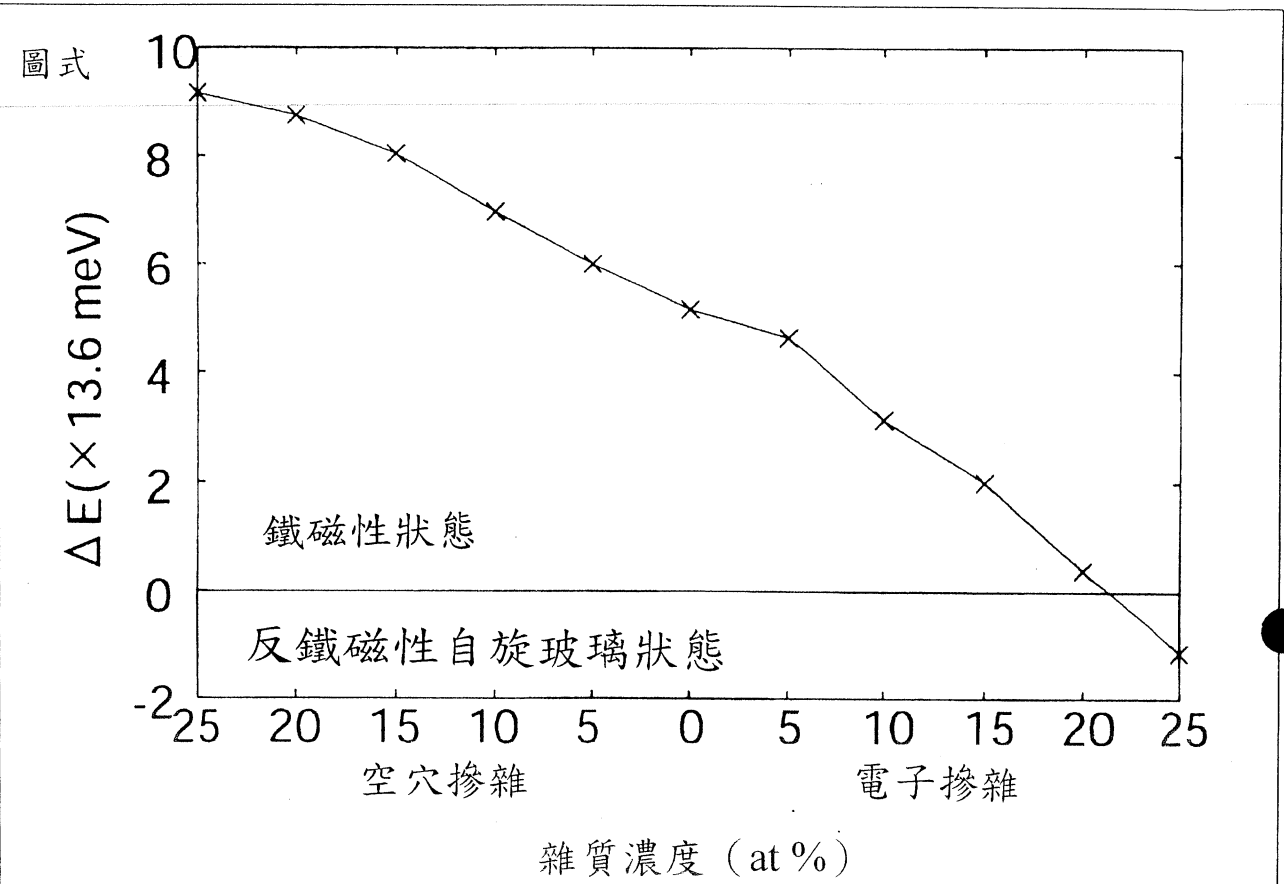
圖式



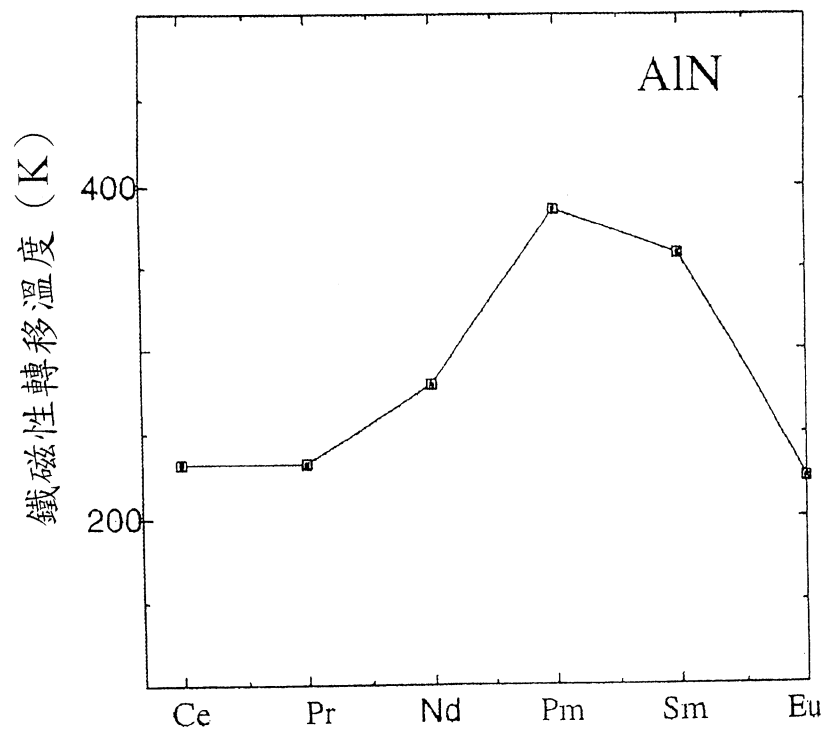
第 5 圖



第 7 圖

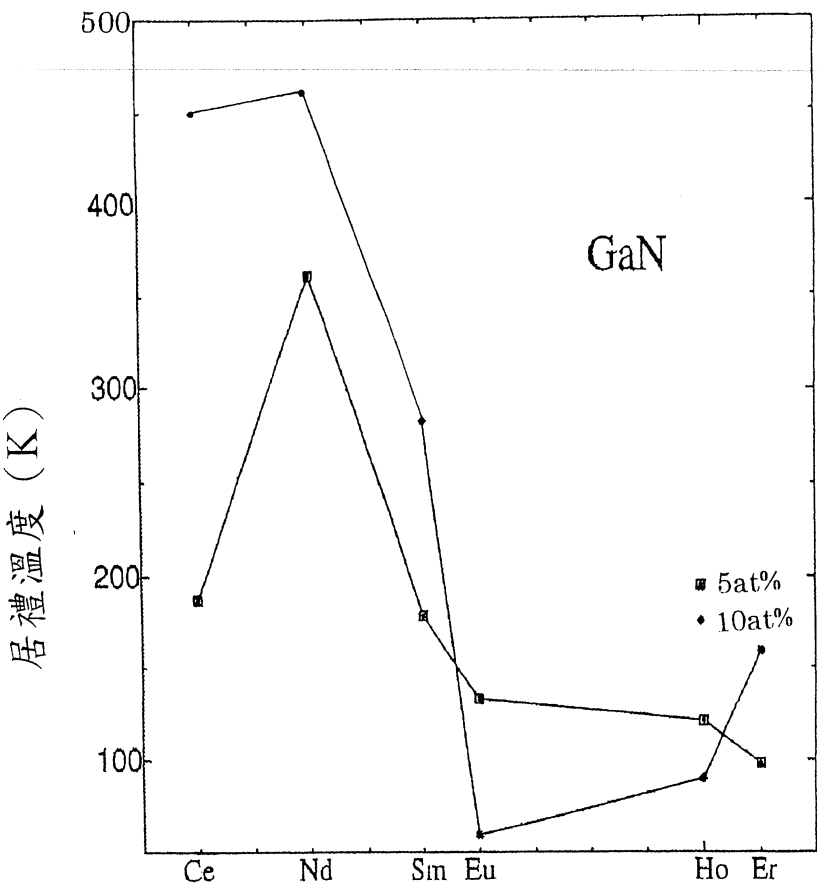


第 8 圖

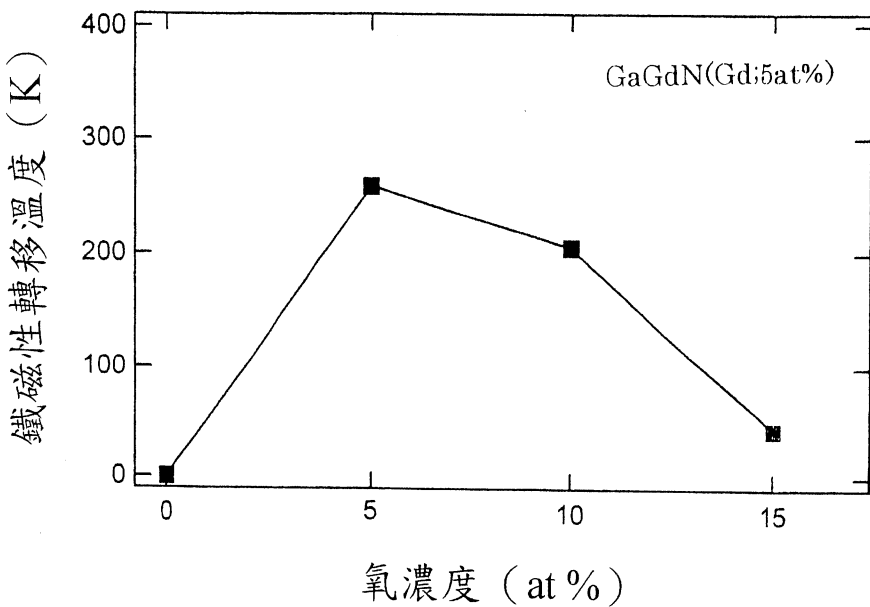


第 9 圖

圖式



第 10 圖



第 11 圖

申請日期：92.6.5

IPC分類

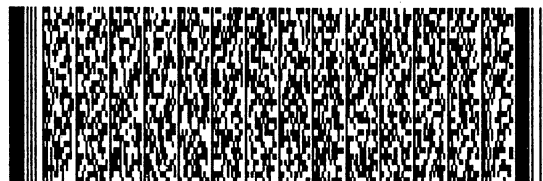
申請案號：92115303

H01L 2/8

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，及此等半導體之鐵磁性的調整方法
	英文	FERROMAGNETIC IV GROUP SEMICONDUCTOR, FERROMAGNETIC III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR OR FERROMAGNETIC II-VI GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR AND
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 吉田 博 2. 荒木 和也
	姓名 (英文)	1. YOSHIDA HIROSHI 2. ARAKI Kazuya
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國兵庫縣川西市大和東2-82-4 2. 日本國大阪府箕面市小野原2丁目3番17號第1谷川高地12號室
	住居所 (英文)	1.) 2-82-4, Yamatohigashi, Kawanishi -shi, Hyogo 666-0111, JAPAN 2. Room 12, Daiichi-Tanigawa height, 3-17, Onohara 2-chome, Minoh-shi, Osaka 562-0031 JAPAN
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 獨立行政法人科學技術振興機構
	名稱或姓名 (英文)	1. JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國埼玉縣川口市本町 4-1-8 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 4-1-8, Honcho, Kawaguchi -shi, Saitama, JAPAN
	代表人 (中文)	1. 沖村 憲樹
	代表人 (英文)	1. OKIMURA KAZUKI



四、中文發明摘要 (發明名稱：鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，及此等半導體之鐵磁性的調整方法)

採用透射光線之IV族系半導體III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體，可得穩定的鐵磁性特性。於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體、或II-VI族系化合物半導體內，使含有由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬。因此由此等稀土類金屬濃度之調整及由此等稀土類金屬之2種以上的金屬之組合，由p型及n型摻雜劑之添加等，可調整鐵磁性特性。

伍、(一)、本案代表圖為：第__2__圖

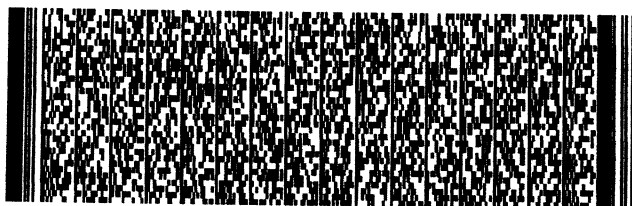
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

橫座標：能量(eV)

縱座標：全部狀態密度(狀態/原子)

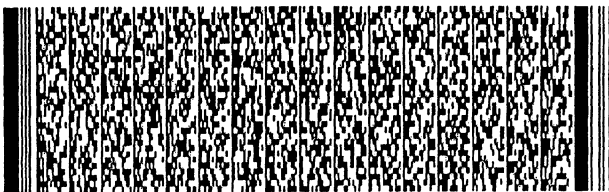
陸、英文發明摘要 (發明名稱：FERROMAGNETIC IV GROUP SEMICONDUCTOR, FERROMAGNETIC III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR OR FERROMAGNETIC II-VI GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR AND)

Disclosed is a Group II-VI or III-V compound-based single-crystal ferromagnetic material, wherein at least one transition metal selected from the group consisting of V and Cr is substituted for or for the Group II element of a Group II-VI compound selected from the group consisting of ZnTe, ZnSe, ZnS, CdTe, CdSe and CdS, or for the Group III element of a Group III-V compound selected from the group consisting of GaAs, InAs, InP and GaP, to form a mixed crystal. Further, at least one transition metal selected from the group consisting of V, Cr and Mn is substituted for the Group III element of a Group III-V compound selected from the group consisting of GaN, AlN, InN and BN, to form a mixed crystal. Another transition metal element or n-type or p-type dopant is added to adjust ferromagnetic transition temperature or another ferromagnetic characteristic.



六、申請專利範圍

1. 一種鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，其特徵在於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體內，使混晶以含有由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬元素而成維持透明性同時呈鐵磁性狀態者。
2. 如申請專利範圍第1項之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性III-V族系化合物半導體，係經予摻雜有n型摻雜劑及p型摻雜劑之至少一者。
3. 一種鐵磁性III-V族系化合物半導體，其特徵在於III-V族系化合物半導體內，使含有Gd及施體。
4. 如申請專利範圍第3項之III-V族系化合物半導體，係經予摻雜有n型摻雜劑及p型摻雜劑之至少一者。
5. 一種鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性的調整方法，其特徵在於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體內，添加



六、申請專利範圍

(1) 由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出之至少二種金屬元素，

(2) 由前述稀土類金屬元素而成的群體選出的至少二種金屬元素，及由Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成的群體選出之至少一種金屬元素，與

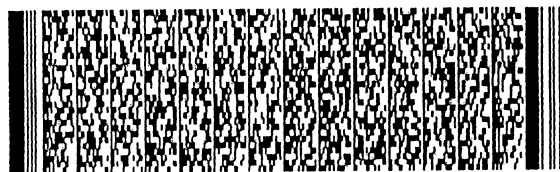
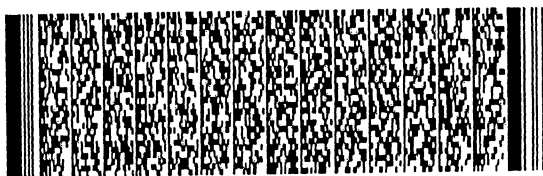
(3) 前述(1)或(2)，與n型摻雜劑及p型摻雜劑之至少一者，

之任一者，藉由使成維持透明性同時呈鐵磁性狀態，且前述稀土類金屬元素之組合，調整鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性而成。

6. 如申請專利範圍第5項之調整方法，其中前述鐵磁性特性係鐵磁性轉移溫度。

7. 如申請專利範圍第5項之調整方法，係使稀土類金屬元素至少二種以上混晶，在調整鐵磁性之能量狀態的同時，藉由該金屬元素本身所導入的空穴或由電子引起的運動能量使全部能量降低，可使鐵磁性狀態穩定化。

8. 如申請專利範圍第5項之調整方法，係使稀土類金屬元素至少二種以上混晶，藉由該稀土類金屬元素本身所導入



六、申請專利範圍

的空穴或電子，控制稀土類金屬原子間的磁力相互作用之大小及符號的同時，控制該稀土類金屬元素之混晶引起的透光特性，製成具有所期待的光濾波器特性之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體。

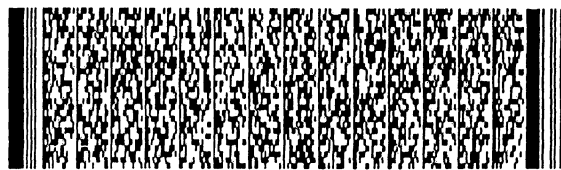
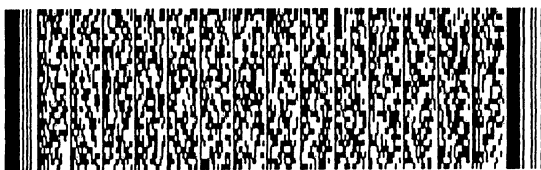
9. 一種鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性的調整方法，其特徵在於於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體內，添加

(1) 由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出之至少一種金屬元素，

(2) 由前述稀土類金屬元素而成之群體選出的至少一種金屬元素，及由Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成之群體選出的至少一種金屬元素，與

(3) 前述(1)或(2)，與n型摻雜劑及p型摻雜劑之至少一者，

之任一者，藉由使成維持透明性同時呈鐵磁性狀態，且前述稀土類金屬元素，由Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及Lr而成的群體選出的至少一種金屬元素，或n型摻雜劑及p型摻雜劑之濃度，調整鐵磁性



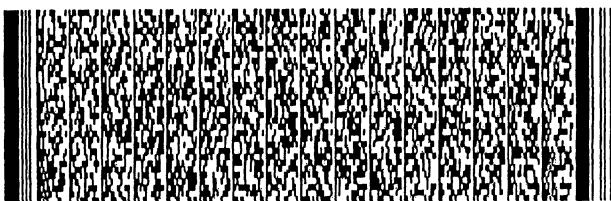
六、申請專利範圍

IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體之鐵磁性特性而成。

10. 如申請專利範圍第9項之調整方法，其中前述鐵磁性特性係鐵磁性轉移溫度。

11. 如申請專利範圍第9項之調整方法，係使稀土類金屬元素至少二種以上混晶，在調整鐵磁性之能量狀態的同時，藉由該金屬元素本身所導入的空穴或由電子引起的運動能量使全部能量降低，可使鐵磁性狀態穩定化。

12. 如申請專利範圍第9項之調整方法，係使稀土類金屬元素至少二種以上混晶，藉由該稀土類金屬元素本身所導入的空穴或電子，控制稀土類金屬原子間的磁力相互作用之大小及符號的同時，控制該稀土類金屬元素之混晶引起的透光特性，製成具有所期待的光濾波器特性之鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體。



四、中文發明摘要 (發明名稱：鐵磁性IV族系半導體、鐵磁性III-V族系化合物半導體或鐵磁性II-VI族系化合物半導體，及此等半導體之鐵磁性的調整方法)

採用透射光線之IV族系半導體III-V族系化合物半導體或II-VI族系化合物半導體，可得穩定的鐵磁性特性。於IV族系半導體、III-V族系化合物半導體、或II-VI族系化合物半導體內，使含有由Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之稀土類金屬元素而成的群體選出的至少一種金屬。因此由此等稀土類金屬濃度之調整及由此等稀土類金屬之2種以上的金屬之組合，由p型及n型摻雜劑之添加等，可調整鐵磁性特性。

伍、(一)、本案代表圖為：第__2__圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

橫座標：能量(eV)

縱座標：全部狀態密度(狀態/原子)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：FERROMAGNETIC IV GROUP SEMICONDUCTOR, FERROMAGNETIC III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR OR FERROMAGNETIC II-VI GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR AND)

Disclosed is a Group II-VI or III-V compound-based single-crystal ferromagnetic material, wherein at least one transition metal selected from the group consisting of V and Cr is substituted for or for the Group II element of a Group II-VI compound selected from the group consisting of ZnTe, ZnSe, ZnS, CdTe, CdSe and CdS, or for the Group III element of a Group III-V compound selected from the group consisting of GaAs, InAs, InP and GaP, to form a mixed crystal. Further, at least one transition metal selected from the group consisting of V, Cr and Mn is substituted for the Group III element of a Group III-V compound selected from the group consisting of GaN, AlN, InN and BN, to form a mixed crystal. Another transition metal element or n-type or p-type dopant is added to adjust ferromagnetic transition temperature or another ferromagnetic characteristic.

