

2021年度 永守財団 研究助成 研究報告書

所属機関	東北大学 多元物質科学研究所
職位または役職	講師
氏名	吉松 公平

1. 研究題目

ステッピングモータにより生成した交流磁場を用いた安価な二交流ホール効果装置の開発

2. 研究目的

本研究ではステッピングモータによるネオジウム永久磁石の高速回転を利用し、磁場と電流を共に交流とした二交流ホール効果測定法を提案・装置開発を行う。従来の直流ホール効果測定で問題となるノイズ電圧を一切排除した純粋なホール電圧成分の観測が可能となる。超伝導電磁石の1/100のコストで同等以上のS/N比を達成し、材料のキャリア密度を安価で簡便に決定する手法を確立する。

3. 研究内容及び成果

研究助成 2021 において、1) 測定装置のソフトウェア開発、2) 装置の特性評価、3) 実サンプルのホール効果測定を研究計画とした。これらの研究成果は以下の通りである。

1) 測定装置のソフトウェア開発

National Instruments 社の LabVIEW を用いソフトウェアの開発を行なった(図 1)。交流磁場印加のマグネット操作、交流電流印加の AC ソース、シグナル計測のロックインアンプが同時制御でき、測定データ解析も含めた統合プログラムを開発した。二交流法に特化し、磁場と電流印加条件から測定パラメータを自動認識し、和と差の周波数が同時計測できる。これにより、パラメータ設定やホール電圧の計測時間が短縮された。

2) 装置の特性評価

図 2 に磁場周波数に対する測定電圧を示す。80 Hz の交流磁場が実現され、プログラム上では 100 Hz まで可能である。図 2 から測定電圧は y 切片を持つ直線である。次ページの式 1 からホール電圧は周波数に依存せず、観測された電圧値はホール電圧と誘導起電力の和と考えられる。ここで、0 Hz の外挿値がホール電圧に対応する。図 2 の挿入図のように、本装置は磁石の移動に伴う横磁場変化の誘導起電力が無視できない。ここからも、磁場に加え電流も交流とする二交流法の必要性が明らかである。

3) 実サンプルのホール効果測定

実サンプルとして典型的な酸化物半導体 ZnO 薄膜を用い、本装置でホール効果測定を行った。試料の微細加工が不要であるが数値解析に必要な van der Pauw 試料と、微細加工が必要であるがホール係数が直接算出可能なホールバー試料を用いて測定を行なった。その結果を表 1 に示す。van der Pauw 試料では二交流法と直流法で同等の結果が得られており、二交流法による実サンプルの測定に成功したことがわかる。一方で、ホールバー試料では両測定で結果が大きく異なり、van der Pauw 試料と比較してキャリア密度が大きく、移動度が小さい。これは、微細加工プロセスでの薄膜ダメージによるものと考察される。プロセスによる試料劣化は、測定法の開発とは直接関係しないものの、原理的には van der Pauw 試料とホールバー試料で同一の結果が期待される。そのため、プロセス最適化と ZnO 薄膜のホール効果測定は継続する予定である。

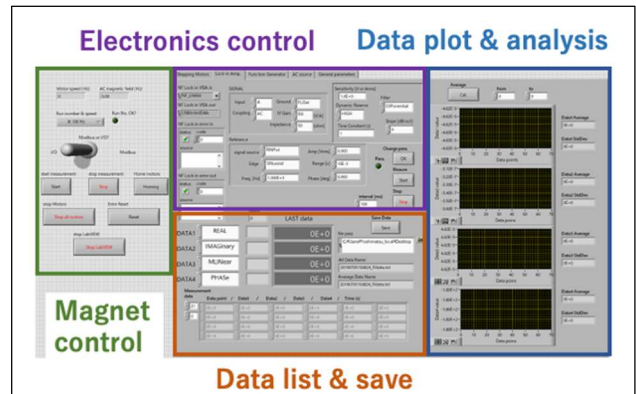


図 1. 開発した LabVIEW プログラム画面。マグネット制御、エレクトロニクス制御、データ表示・保存、データプロット・解析の 4 部分で構成されている。

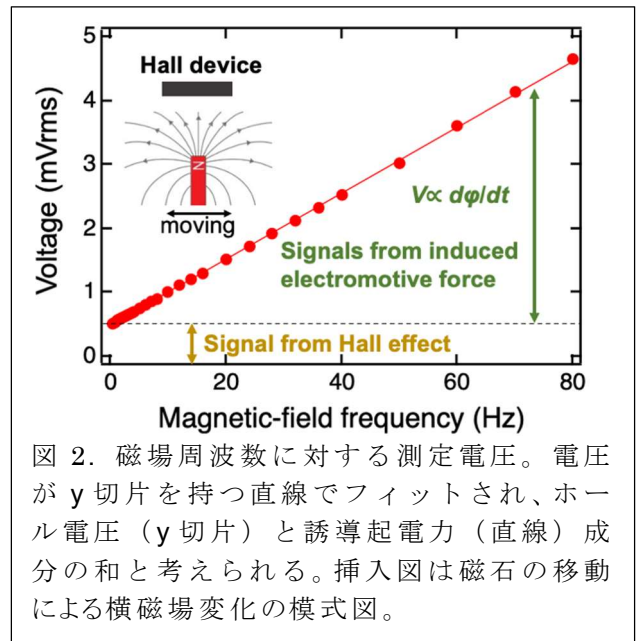


図 2. 磁場周波数に対する測定電圧。電圧が y 切片を持つ直線でフィットされ、ホール電圧 (y 切片) と誘導起電力 (直線) 成分の和と考えられる。挿入図は磁石の移動による横磁場変化の模式図。

表 1. van der Pauw 試料とホールバー試料による ZnO 薄膜のホール効果測定結果。

(a) van der Pauw sample

Method	ρ [Ω cm]	R_H [$\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$]	n [cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
DC	1.2×10^{-2}	-2.3	2.7×10^{19}	19
Two-AC	1.2×10^{-2}	3.7	1.7×10^{19}	30

(b) Hall bar sample

Method	ρ [Ω cm]	R_H [$\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$]	n [cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
DC	1.8×10^{-1}	-4.0×10^{-2}	1.6×10^{21}	0.2
Two-AC	1.8×10^{-1}	3.4×10^{-1}	1.8×10^{20}	1.7

4. 今後の研究の見通し

4-1. 二交流法によるキャリア符号判定法の確立

二交流ホール効果測定法におけるホール電圧は、理想的には以下の式で表記される。

$$V_H = \frac{R_H}{t} \times I_x \sin(2\pi f_I t) \times B_z \sin(2\pi f_B t) = \frac{R_H I_x B_z}{t} \times \frac{1}{2} \{ \cos 2\pi(f_I + f_B)t + \cos 2\pi(f_I - f_B)t \} \quad (式 1)$$

ここで、 V_H はホール電圧、 R_H はホール係数、 t は試料の膜厚、 I_x と f_I は交流電流の振幅と周波数、 B_z と f_B は交流磁場の振幅と周波数である。式 1 は交流電流と交流磁場の位相差が無い理想の場合である。任意のタイミングで電流と磁場を印加した場合、任意の位相差が発生する。 R_H の絶対値は位相差と無関係であるが、符号は位相差に依存する。具体例として、キャリアの電子 ($R_H < 0$) / ホール ($R_H > 0$) と位相差を $0^\circ/180^\circ$ とした場合の V_H の時間変化のシミュレーションを図 3 に示す。図 3 から位相差 180° はキャリア種の反転と同義である。よって、キャリア種が未確定の試料に二交流法を適用する場合、位相差を考慮した V_H の符号判定が必要である。現在のところ、機械的もしくはプログラマ的に交流電流と交流磁場の印加を同期する方法や、電流(もしくは磁場)と二交流シグナルの位相差を同時に測定し、解析的に符号を判定する方法を計画している。

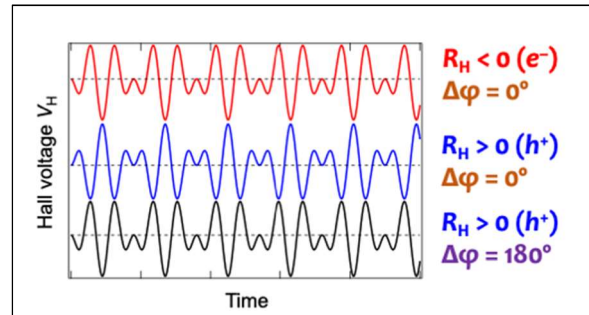
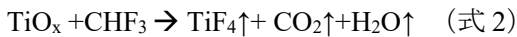


図 3. R_H の符号と位相差を変えた二交流ホール電圧のシミュレーション。位相差が 180° の場合とキャリア種 (R_H の符号) を変えた場合に同様のホール電圧シグナルとなることがわかる。

4-2. 酸化チタン薄膜のホール効果測定

二交流法でホール電圧の符号判定が可能になると、遷移金属酸化物のホール効果測定が可能となる。そこで、報告者が精力的に研究を進めている酸化チタン薄膜のホール効果測定を行う。酸化チタンは、二酸化チタン (TiO_2) が光触媒として有名な材料であるが、これは ZnO と同様に酸素欠損による n 型のキャリア伝導を示す。一方で、 $Ti:O$ 比率が 1:2 から外れた TiO_x ($0 < x < 2$) も安定に存在し、例えば $x = 1.5$ の Ti_2O_3 ではホールによる p 型伝導を示すことが知られている。すなわち遷移金属酸化物では、ホール係数の絶対値に加え、符号の決定も重要である。ホール効果測定には試料の微細加工が必要である。しかし、酸化チタンは難加工材料であり、 ZnO のように酸によるウェットエッチングができない。そこで、フッ素系ガス (CHF_3) とプラズマを用いたドライエッチングにより TiO_x 薄膜の微細加工を行い、ホールバー試料の形成とホール効果測定を行う。

ここで酸化チタンのフッ素系ガスによるドライエッチングは、以下の化学反応式で行われる。



TiF_4 は沸点が $284^\circ C$ と TiO_2 (沸点 $\sim 3000^\circ C$) よりも遥かに低く、常温でも真空下の揮発によりエッチングが可能である。式 2 のプロセスは反応性イオンエッチングと呼ばれ、 Si 半導体デバイスにおいても SiO_2 エッチングなど広く活用されている。実際に Ti_3O_5 薄膜に対して CHF_3 ガスを用いた反応性イオンエッチングの結果を図 4 に示す。ここで、エッチング条件は RF 出力: 100 W, CHF_3 ガス圧力: 5 Pa, エッチング時間: 30 分である。

図 4 の顕微鏡写真から、反応性イオンエッチングにより Ti_3O_5 薄膜が部分的に削られていることがわかる。また、エッチング前後で残された薄膜部分のラマンスペクトルに変化がなく、プロセスダメージのない微細加工が行われていることがわかる。本プロセスを用いることで TiO_x 薄膜のホールバーを形成し、二交流ホール効果測定からキャリア密度と移動度を決定する。

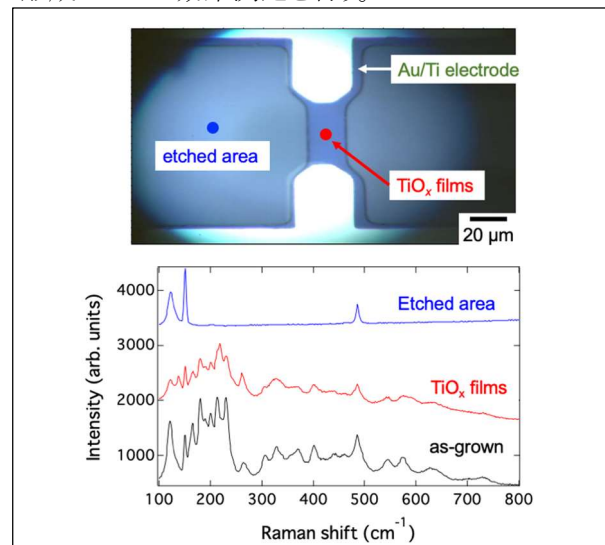


図 4. CHF_3 による反応性イオンエッチングを行なった Ti_3O_5 薄膜の顕微鏡写真と顕微鏡ラマンスペクトル。エッチング部分では基板が露出し、非エッチング部分では as-grown と同様の構造を保持した Ti_3O_5 薄膜のラマンスペクトルが得られている。

5. 助成研究による主な発表論文、著書名

1. 吉松 公平, 成田 千春, 組頭 広志, ” 永久磁石を用いた二交流ホール効果測定装置の構築と酸化物半導体の電子物性評価 ” 第83回応用物理学会秋季学術講演会 22p-P07-12 (2022).