



# 高温強磁性酸化物 半導体の創製と そのデバイス実証に関する研究

室温強磁性を示す透明な半導体の応用を目指して

福村 知昭

東北大学 金属材料研究所 講師

## 研究の背景

透明な材料はその存在感のなさ故に利用価値がある。たとえば、窓ガラスに透明酸化物をコーティングすることによって、太陽光の紫外線をカットしたり、汚れを軽減させたりできるのはよく知られている。また、透明な電子材料を用いると、図1に示すように、ガラス上やプラスチック上にトランジスタや発光デバイスを搭載することができる。透明な電子材料として代表的なものに酸化物半導体があるが、これは透明電極、触媒、化粧品等の粉等、様々な用途で古くから用いられてきた。この透明性という性質は、その半導体が大きなエネルギーギャップを持つことに起因する。これらはワイドギャップ半導体と呼ばれるが、短波長光源として最近大いに期待されている材料である。

これらのワイドギャップ半導体を用いた電子デバイスや光デバイスは既に実現されてきた。もし、ワイドギャップ半導体を強磁性にすることができれば、電子・光・磁気デバイスと三拍子揃うことになり、究極的には透明なコンピューターの実現も不可能ではないであろう。そして、強磁性と半導体の性質を併せ持つことにより、既存の半導体エレクトロニクスに電子のスピンを自由度を付加したスピントロニクス

という次世代情報通信デバイスにも役立つことができることになる。半導体の特長を活用するスピントロニクスでは強磁性半導体という材料が有望視されているが、室温まで強磁性を維持する材料はなかったのが現状である。

## 研究の成果

ワイドギャップ半導体は、一般に電子の有効質量が重い。また、ワイドギャップ半導体のなかでも特に酸化物半導体は多量の電子ドーピングが可能である。固体中の離れたスピン間の相互作用を遍歴電子が媒介するメカニズムを記述したRKKY理論では、電子の有効質量が重く、電子濃度が高いと相互作用が強くなり、スピニングが平行に揃う力が強くなる、すなわち、高温強磁性が発現しやすい。よって、酸化物半導体にスピンをドーピングすれば、高温強磁性を示す可能性がある。そこで、古くから知られた材料でもある酸化亜鉛 (ZnO) にマンガンをドーブ

したのが本研究の発端である[1]。

マンガンをドーブした酸化亜鉛は期待に反して強磁性は示さなかった。しかし、遷移金属はそれぞれ異なる3d軌道の電子配置を持つため、異なった磁性を示す可能性がある。幸い、遷移金属は多くの酸化状態を持つため、酸化物へのドーピングが比較的容易である。そこで、複数のグループで共同開発を進めていたコンビナトリアル合成手法を用いて、酸化亜鉛にすべての3d遷移金属のドーピングを行った(図2)[2]。そして、物質探索の対象をさらに広げて、酸化亜鉛以外の酸化物半導体への遷移金属ドーピングも試みた結果、コバルトをドーブした二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)が室温強磁性を示すことがわかった[3]。図3に示すように、コバルトドーブ二酸化チタンは透明な電気を流す強磁性体で、従来の強磁性半導体より高いキュリー温度を持つ。しかしながら、この物質が強磁性と半導体性を併せ持つ強磁性半導体であることは明らかでなかった。また、コバルト

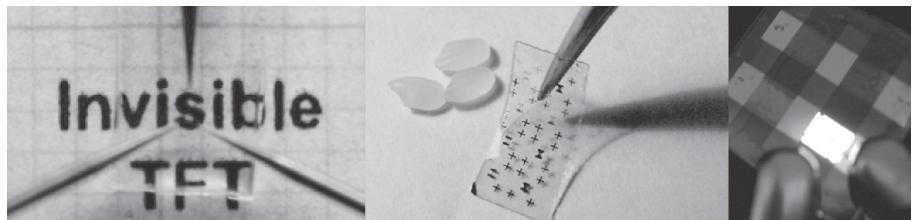


図1 透明酸化物を用いたガラス上(左)およびプラスチック上(中央)の透明トランジスタ。  
そして、透明酸化物上に作製した有機EL素子(右)

金属が二酸化チタンに混じっているだけという批判もあった。そこで、磁気光学測定と電気測定により強磁性半導体の性質を持つことの検証に取りかかった。

強磁性半導体は価電子帯と伝導帯を持ち、価電子帯から伝導帯に光励起された電子が強磁性の振る舞いを示すはずである。実際に、磁気光学効果のひとつである磁気円二色性の測定では、コバルトドープ二酸化チタンは強磁性の磁気円二色性を示し、その大きさは従来の磁気光学材料と同程度であることがわかった(図4) [4]。

固体中を流れる電子は一般に、磁場下では電流および磁場の向きに垂直な方向に曲げられる。これはホール効果と呼ばれる普遍的な現象であって、その大きさは磁場に比例することが知られている。一方、強磁性半導体の場合、ホール効果の大きさは磁場ではなく、試料の

持つ磁化に比例する異常ホール効果という現象を示す。コバルトドープ二酸化チタンは室温でも明瞭な異常ホール効果を示す(図5) [5]。そして、異常ホール効果の大きさは試料の伝導率が高いほど大きくなり、幅広い伝導率の範囲でスケールリングを示す [5]。

### 今後の展望

以上のように、コバルトドープ二酸化チタンは室温強磁性半導体であり、スピントロニクス材料として有望である。しかしながら、デバイス動作を実証することが必要である。そこで、コバルトドープ二酸化チタンを用いてスピントロニクスデバイスのひとつである磁気トンネル接合を作製した。図6に示すように、トンネル磁気抵抗効果は約200Kで消失してしまい、室温動作まであと一歩である [6]。研究の一層の進展により、デバイスの室温動作、そして、光や

図2 各3d遷移金属を異なる濃度でドーブした酸化亜鉛薄膜

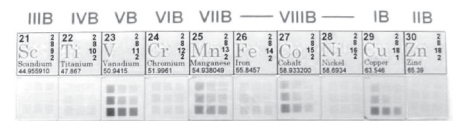
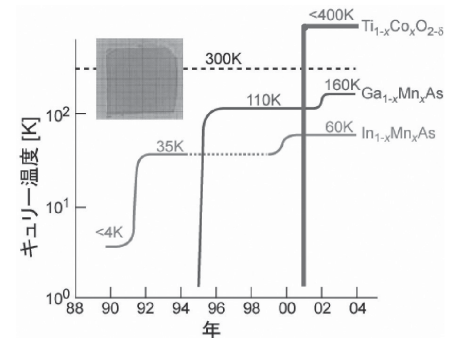


図3 強磁性半導体のキュリー温度の推移  
挿入図はコバルトドープ二酸化チタン薄膜の写真



電場など外場を用いて強磁性のオンオフが可能で新しいデバイスの実現が期待される。

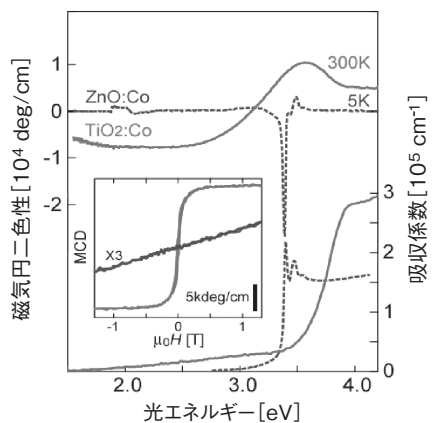


図4 コバルトドープ二酸化チタン(アナターゼ構造、実線)の室温における吸収スペクトル(下)と磁気円二色性(MCD)スペクトル(上)。挿入図はMCDシグナルの磁場依存性である。比較のため、常磁性のコバルトドープ酸化亜鉛の5Kのデータ(点線)も加えてある。なお、ルチル構造のコバルトドープ二酸化チタンも同様のMCDを示す。

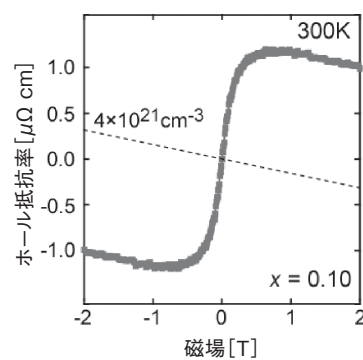


図5 コバルトドープ二酸化チタン(ルチル構造)の300Kにおけるホール抵抗率の磁場依存性。点線は正常ホール効果のみの寄与を示す。

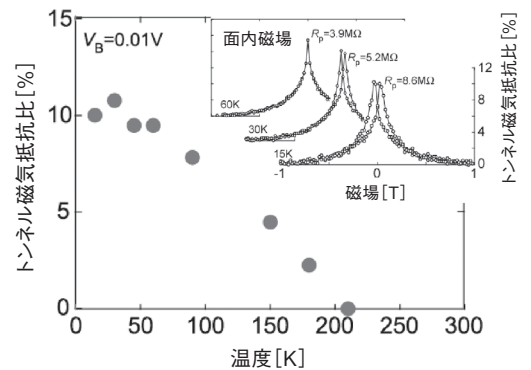


図6 コバルトドープ二酸化チタン/酸化アルミ/コバルト鉄の磁気トンネル接合におけるトンネル磁気抵抗効果の温度依存性。挿入図はトンネル磁気抵抗の磁場依存性である。

#### 補足説明

##### ●磁気トンネル接合

二つの強磁性体の間に薄いトンネル絶縁層をはさんだ構造の接合。二つの強磁性体の磁化の向きが平行のとき、強磁性体間にトンネル電流が流れ、反平行のときはトンネル電流が流れない。この現象はトンネル磁気抵抗効果と呼ばれ、ハードディスクの読み取りヘッド等への応用が試みられている。

#### References (参考文献)

- [1] T.Fukumura, Z.Jin, A.Ohtomo, H.Koinuma, M.Kawasaki, Appl. Phys. Lett. 75, 3366(1999)
- [2] Z.Jin, T.Fukumura, M.Kawasaki, K.Ando, H.Saito, T.Sekiguchi, Y.Z.Yoo, M.Murakami, Y.Matsumoto, T.Hasegawa, H.Koinuma, Appl. Phys. Lett. 78, 3824(2001)
- [3] Y.Matsumoto, M.Murakami, T.Shono, T.Hasegawa, T.Fukumura, M.Kawasaki, P.Ahmet, T.Chikyow, S.Koshihara, H.Koinuma, Science 291, 854(2001)
- [4] T.Fukumura, Y.Yamada, K.Tamura, K.Nakajima, T.Aoyama, A.Tsukazaki, M.Sumiyu, S.Fuke, Y.Segawa, T.Chikyow, T.Hasegawa, H.Koinuma, M.Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L105(2003)
- [5] H.Toiyasaki, T.Fukumura, Y.Yamada, K.Nakajima, T.Chikyow, T.Hasegawa, H.Koinuma, M.Kawasaki, Nature Mater. 3, 221(2004)
- [6] H.Toiyasaki, T.Fukumura, K.Ueno, M.Nakano, M.Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L 896(2005)