

# 透明室温強磁性半導体スピントロニクスマテリアルのデザインと創製

大阪大学産業科学研究所 吉田博、佐藤和則、田畑 仁、朝日 一  
東北大学金属材料研究所 八百隆文、川崎雅司、福村知昭

## 1. はじめに

ダイレクトなワイドバンドギャップを持つGaNやZnOは、p型およびn型の価電子制御に基づいて電子の持つ「電荷」を制御することにより、その大きな励起子束縛エネルギーを利用した高効率発光材料応用として次世代エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスへの大きな発展が期待されている。一方、半導体中の電子の持つ「電荷」という自由度に加えて、「スピン」自由度を同時に制御することにより、高集積(Tbit)・高速(THz)・省エネルギー(Non-volatile)を可能にし、新しい階層のエレクトロニクスに属する透明半導体スピントロニクスと呼ばれる次世代エレクトロニクスの可能性がでてきた。最近、GaN, ZnO, TiO<sub>2</sub>などのワイドギャップ半導体をベースとした半導体スピントロニクス材料は、我が国での基礎研究が基になり大きく開花し、世界に発信され、世界的な研究の大潮流を生み出してきた。今まで、スピンは磁気メモリに代表されるように磁性体分野で研究され、一方、電荷を制御するシリコンCMOS半導体技術は半導体分野で研究され独自の発展を遂げてきたが、半導体スピントロニクスは、これら二つの分野の融合学際領域に生じた全く新しい新領域分野である。室温を超える高い強磁性転移温度を持つ安定な半導体材料が実現できれば、次世代三大ナノエレクトロニクスである量子スピントロニクス、有機分子エレクトロニクス、半導体ナノエレクトロニクスの一つの分野で世界をリードする地位を獲得することができる。

本基盤研究では、GaN, ZnO, TiO<sub>2</sub>などのワイドバンドギャップ半導体をベースとした次世代ナノエレクトロニクスの実現に不可欠である、(1) 低抵抗p型ワイドバンドギャップ透明半導体、および(2) 室温を超える高い強磁性転移温度を持つ透明強磁性半導体の実現とその制御法に関する基盤技術を開発することを目的とし、これらを実現するために第一原理計算に基づいたマテリアル・デバイスデザインと非平衡結晶成長法(MBE法)による実証実験を組み合わせた共同研究を実施する。(1) 低抵抗p型価電子制御法については、ワイドバンドギャップを反映した小さい誘電率のためアクセプター準位が2000~5000度と深く、室温(300度)での活性化率が極めて小さいため高抵抗である。これらを解決するためにMBE成長中にアクセプターとドナーを交互供給し同時にドーピングし、アクセプター・ドナー不純物複合体を形成する同時ドーピング法(Co-doping)を提案し、デザインに基づいてこれを実証する。また、(2) 3d遷移金属をドーピングする室温透明強磁性半導体については、NやOの深い準位と相対的に浅い3d準位からなるキャリア誘起によるZenerの強磁性二重交換相互作用と強磁性・反強磁性超交換相互作用(Kanamori-Goodenough則)を制御するため非平衡原子層成長を利用した超構造法やデルタドーピング法を利用した結晶成長法デザインに基づいてこれを実証する。実証実験のデータをデザイングループにフィードバックし、これらの微視的レベルでのメカニズムと原因を解析し、これを新しいデザインに反映させることにより高い精度でのマテリアル・デバイスデザインとその実証実験を共同で行う。デザイングループは、電子間相互作用が比較的強く、局在した3d不純物バンドを取り扱うために局所密度近似(LDA)に電子相関の効果を取り入れたLDA+U法とLDAを超えるために電子間の自己相互作用補正(Self-Interaction Correction)を取り入れたマテリアルデザインをおこない、実証実験グループは、ガスソースMBE、固体ソースMBE、およびレーザーMBEによる非平衡結晶成長法を用いて同時ドーピング法、交互供給ドーピング法や新規結晶成長法により、(1) 低抵抗p型透明半導体と(2) 室温透明強磁性半導体の実現と、デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を確立することを目指した。

## 2. 研究経過

GaN, ZnO, TiO<sub>2</sub>などのワイドバンドギャップ半導体をベースとした低抵抗p型ワイドバンドギャップ透明半導体の同時ドーピング法のデザインを行う。アクセプター(Mg,N)に対してドナー(H,Li,O,Si)を交互に供給して浅い不純物準位もしくは高い溶解度をデザインし不純物バンドの形成による低抵抗化法のデザインを行う(吉田・佐藤)。

GaN, ZnO, TiO<sub>2</sub>などに3d遷移金属をドーピングした系では、ワイドバンドギャップ中に深い不純物バンドが形成され、電子間相互作用が比較的強く、局在した3d不純物バンドを取り扱うために局所密度近似(LDA)に電子相関の効果を取り入れたLDA+U法とLDAを超えるために電子間の自己相互作用補正(Self-Interaction Correction)を取り入れたマテリアルデザインをおこなう。(吉田・佐藤)

実証実験グループは、ガスソースMBE、固体ソースMBE、およびレーザーMBEによる非平衡結晶成

長法を用いて同時ドーピング法、交互供給ドーピング法や新規結晶成長法により、(1) 低抵抗 p 型透明半導体と (2) 室温透明強磁性半導体の実現と、デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を確立する。

GaN 実証実験グループは、ガスソース MBE および固体ソース MBE を用いて、交互供給や同時ドーピング法による価電子制御法を確立し、さらに、3 d 遷移金属や 4 f 希土類金属をデルタドーピングし、また、遷移金属不純物配位を制御した原子層成長ドーピングにより反強磁性的超交換相互作用を減少させ、強磁性的超交換相互作用を増大させる新規 3 d 遷移金属ドーピング法を確立し、室温透明強磁性半導体の実現と、デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を確立する。(朝日・八百)

ZnO, TiO<sub>2</sub> などのワイドバンドギャップ酸化物半導体実証グループは、レーザー MBE 法を用いてアクセプターやドナーの交互供給や同時ドーピング法等による低抵抗 p 型化を含む価電子制御法を確立し、さらに、3 d 遷移金属をデルタドーピングし、また、遷移金属不純物配位を制御した原子層レベルのドーピングにより反強磁性的超交換相互作用を減少させ、強磁性的超交換相互作用増大や、さらには強磁性的二重交換相互作用を最適化する新規 3 d 遷移金属ドーピング法を確立し、室温透明強磁性半導体の実現と、デバイス応用を目指した電子の持つ「電荷」および「スピン」の制御法に関する基盤技術を確立する。(田畑・川崎)

研究成果を持ち寄りさらにあたらしい展開を求めて、透明室温強磁性半導体スピントロニクスマテリアルのデザインと創製に関する討論を目的とした下記の内容のワークショップを行った。

平成17 年度 東北大学金属材料研究所ワークショップ「ワイドギャップ希薄磁性半導体」

■ 日時 : 2005 年 10 月 13 日 (木) 13:00~18:05

10 月 14 日 (金) 9:00~13:00

■ 場所 : 東北大学金属材料研究所 講堂 (仙台市青葉区片平 2-1-1)

■ プログラム

■ 10 月 13 日 (木)

13:00~13:05 あいさつ 川崎雅司 東北大学金属材料研究所

【座長 : 川崎雅司 東北大学金属材料研究所】

13:05~13:30 ワイドギャップ希薄磁性半導体の基礎と問題点 吉田博 大阪大学産業科学研究所

13:30~13:55 III-V 族磁性半導体の諸物性とその応用(の可能性) 松倉文礼 東北大学電気通信研究所

13:55~14:20 遷移金属および希土類添加の GaN ベース希薄磁性半導体の成長と評価  
朝日一 大阪大学産業科学研究所

14:20~14:45 希薄磁性半導体 GaCrN の物性 牧野久雄 高知工科大学総合研究所

14:45~15:10 強磁性半導体 (Zn, Cr)Te のドーピングによる磁性変 黒田真司 筑波大学

15:10~15:30 休憩 (20 分)

【座長 : 田畑仁 大阪大学産業科学研究所】

15:30~16:10 ワイドギャップ希薄磁性半導体のスピノダル分解とその制御および磁性に与える影響  
佐藤和則 大阪大学産業科学研究所

16:10~16:35 (Ga, Mn)As/ZnSe/(Ga, Mn)As-MTJ におけるトンネル磁気抵抗効果  
齋藤秀和・湯浅新治・安藤功 独立行政法人 産業技術総合研究所

16:35~17:00 ルチル型 Ti<sub>1-x</sub>CoxO<sub>2</sub> の電子状態と光照射効果  
溝川貴司 東京大学大学院新領域創成科学研究科

17:00~17:25 First Principles Investigation of Magnetic Circular Dichroism  
Spectroscopy of Co-doped Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>

H. M. Weng・J. M. Dong・H. Mizuseki・Y. Kawazoe, 東北大学金属材料研究所

17:25~18:05 希薄磁性半導体の XMCD 藤森淳 東京大学大学院新領域創成科学研究科

18:05~20:00 懇親会 (3 号館 6 階セミナー室)

■ 10 月 14 日 (金)

【座長 : 福村知昭 東北大学金属材料研究所】

9:00~ 9:40 希薄磁性半導体の輸送現象 赤井久純・小倉昌子・米原仁 大阪大学大学院理学研究科

9:40~10:05 二酸化チタンをベースにした磁性半導体のキャリア制御と磁性  
長谷川哲也 東京大学大学院理学系研究科

10:05~10:30 ZnO:Mn/ZnO ヘテロ界面の磁気・輸送特 藤村紀文 大阪府立大学大学院工学研究科

10:30~10:50 休憩 (20 分)

【座長 : 吉田博 大阪大学産業科学研究所】

10:50~11:30 半導体中の磁性不純物状態と磁気相互作用 前川禎通 東北大学金属材料研究所

11:30~11:55 二酸化チタン光触媒の新機能”再”開発~電子・磁性材料の可能性を探る  
松本祐司 東京工業大学大学院応用セラミックス研究所

11:55~12:20 ZnCoO/ZnO における磁気・光学特性 田畑仁 大阪大学産業科学研究所

3. 研究成果

【第一原理計算によるマテリアルデザイン】

強磁性的な相互作用は、主としてギャップ中に  $3d$  不純物バンドが部分的に占有される二重交換相互作用、もしくは、価電子帯の  $p$  バンドが部分的に占有される  $p-d$  交換相互作用によって、いずれも部分的に占有された不純物バンドがあれば、バンドエネルギーの稼ぎとして強磁性が安定化される。

一方、これらのバンドエネルギーの稼ぎにより安定化する強磁性相互作用と競合するものには、金森-Goodenough 則による超交換相互作用がある。四面体配位を持つ Td 対称性の半導体では超交換相互作用の多くは反強磁性的であるが、高スピン状態では  $d^2$ 、および  $d^7$  は強磁性的な超交換相互作用となる。II-VI 族化合物半導体、および、III-V 族化合物半導体をベースとする不純物バンドの占有状態、二重交換相互作用、および、超交換相互作用による磁性状態の寄与を図 1 にまとめた。これにより強磁性状態の不純物番号の依存性、および、母体半導体依存性を理解することができ、デザインのためのガイドラインを提供した。

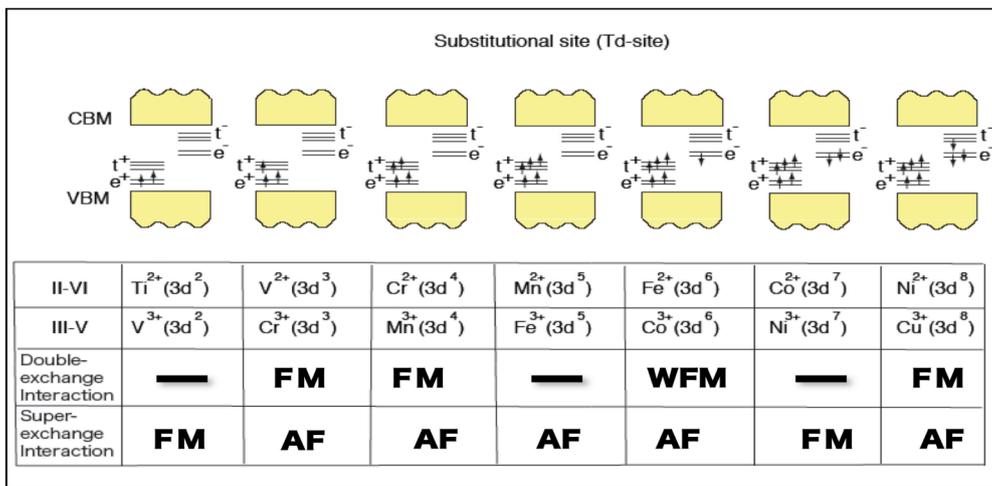


図 1 : 四面体配位を持つ Td 対称性の半導体における II-VI 族化合物半導体、および、III-V 族化合物半導体をベースとする不純物バンドの占有状態( $t^2$  状態、および  $e$  状態)、二重交換相互作用(Double-exchange Interaction)、および、超交換相互作用(Super-exchange Interaction)による磁性状態の寄与。FM は強磁性、AF は反強磁性、WFM は弱い強磁性による寄与を示している。超交換相互作用の多くは反強磁性的であるが、高スピン状態では  $d^2$ 、および  $d^7$  は強磁性的な超交換相互作用となっている。

【モンテカルロ法によるキュリー温度の計算】

特に希薄系では相互作用が短距離である場合、平均場近似が全く信用できない。極端な場合として最近接原子間しか相互作用がないとする。磁性イオンが高濃度に存在する場合は最近接原子同士が作る磁気的なネットワークが結晶全体に広がっているが、希釈していくにつれネットワークがちぎれてゆき、ある限界濃度以下では結晶の端から端まで最近接磁性原子をたどっていくこと（パーコレーション）ができなくなる。このようになると、磁性原子は小さいクラスターを構成するのみで、クラスター内では強磁性的であるがクラスター同士には磁気的つながりはなく自発磁化は現れない。

希薄磁性半導体の  $T_c$  を、第一原理から求めた交換相互作用の距離依存性  $J_{ij}$  からパーコレーションの効果もとり入れて計算する方法として、ここではモンテカルロシミュレーション(MCS)を用いた。この方法で統計誤差の範囲内で厳密な  $T_c$  が与えられる。有限サイズの FCC の結晶中に Mn をランダムにばらまき、磁化の熱平均を Metropolis のアルゴリズムにより計算した。有限サイズのセルを用いていることからくる誤差を最小限に抑えかつ  $T_c$  を効率よく求める方法として有限サイズスケリングの方法が提案されており、ここではそれを用いた。それぞれのスーパーセルにおいて、異なった Mn の分布を 30 種類作りそれらの配置平均をとった。得られたキュリー温度を平均場近似(MFA)と乱雑位相近似(RPA)による計算値とともに図 2 に示す。RPA ではスピン波の励起の効果が入っているがそれほど大きな効果をあたえていない。MFA と RPA では、計算した相互作用すべてを計算に含めたが、シミュレーションでは第 15 近接(格子定数の約 2.5 倍)までの相互作用を取り入れている。相互作用が短距離である (Ga, Mn)N では平均場近似は特に低濃度でキュリー温度を 1 桁以上も過大評価しており、実際には高い  $T_c$  は示さないことがわかる。この場合、平均場近

似が与える高い  $T_c$  はほとんど最近接原子間の相互作用からきているが、最近接のパーコレーションの限界濃度 (FCC では 20%) 以下ではその相互作用は実際には重要とはならず、より遠い Mn 間の弱い相互作用でもって低い  $T_c$  の強磁性を示すのみである。よって、実験で得られている低濃度での室温を超える  $T_c$  は (Ga, Mn)N のような相からのものではないことが示唆される。一方、(Ga, Mn)As では相互作用が長距離であるため 15% 程度の高濃度では MFA の値はそれほど悪くはない。しかし、5% 程度以下の低濃度ではシミュレーションからのずれは大きく平均場近似がかなり悪くなっている。MCS の結果は最近の実験値をよく再現し、この方法が  $T_c$  の見積もりに非常に有効であることが分かる。この方法論は最新の希薄磁性半導体のマテリアルデザインに応用され Cr 添加の II-VI 族希薄磁性半導体が高濃度の Cr 添加で室温程度のキュリー温度を持つことが示された。このデザインは実験的に検証されて (Zn, Cr)Te においてほぼ理論予測程度の  $T_c$  が得られている。

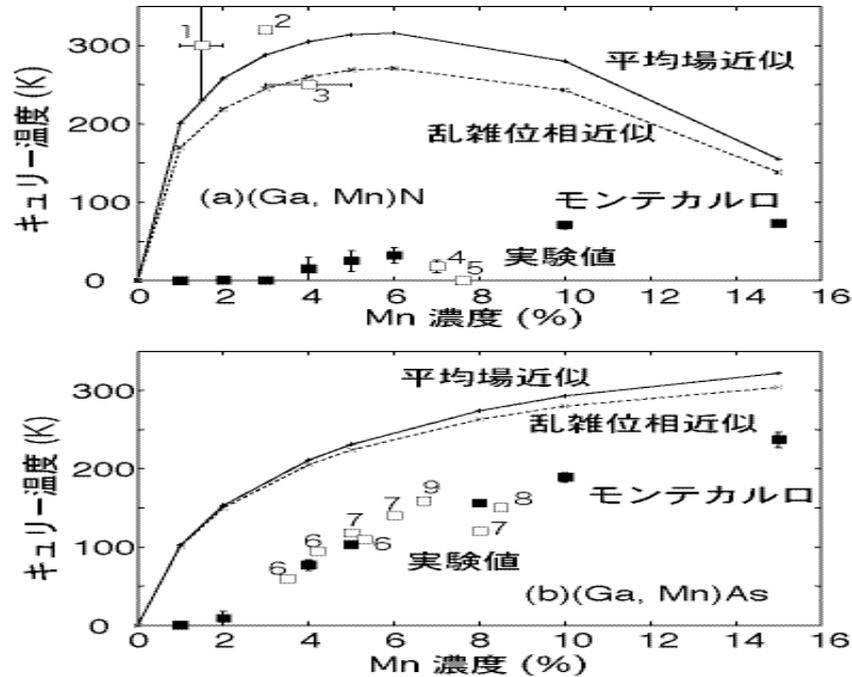


図 2 : (a) (Ga, Mn)N, (b) (Ga, Mn)As の平均場近似 (実線)、乱雑位相近似 (点線)、モンテカルロシミュレーション (黒点) によるキュリー温度の計算値と実験値 (白点)。

### 【SIC-LDA による希薄磁性半導体のマテリアルデザイン】

自己相互作用補正法 (Pseudo-SIC) を KKR-CPA 電子状態プログラム (MACHIKANEYEMA) に実装し、典型的な II-VI 族、III-V 族希薄磁性半導体の電子状態、有効交換相互作用およびキュリー温度の計算を行った。典型例として (Ga, Mn)N の電子状態、交換相互作用および平均場近似によるキュリー温度の計算結果を図 3 に示す。(Ga, Mn)N では非占有 3d 状態が局所近似 (LDA) に比べて高エネルギー側に予測されるため反強磁性的な超交換相互作用が抑制され平均場近似によるキュリー温度は高濃度領域で LDA よりも高くなる。しかし、フェルミレベル付近の電子状態は LDA の計算と大きな違いはなく依然として不純物バンドを作っている。そのため短距離の相互作用となり平均場近似を超えたキュリー温度の計算が必要でありそのような計算が現在進行中である。(Ga, Mn)As では占有 3d 状態がエネルギーの低い方にシフトするため磁氣的相互作用は  $p$ - $d$  交換相互作用的になる。

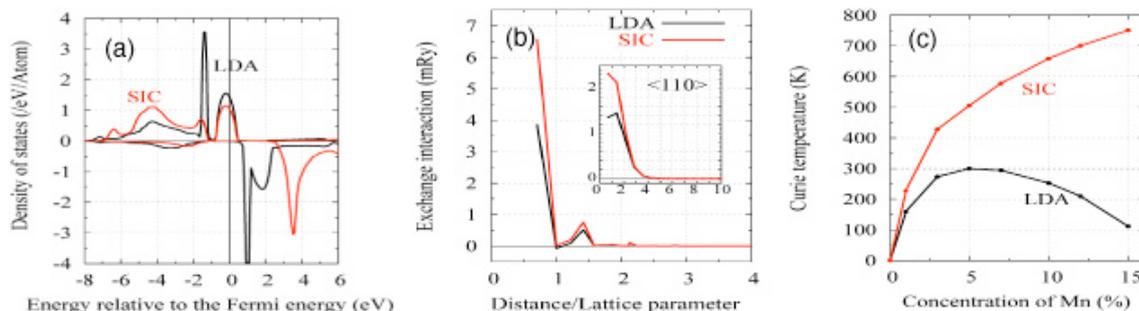


図 3. LDA と SIC-LDA による (Ga, Mn)N の (a) Mn-3d 部分状態密度、(b) Mn-Mn 間有効交換相互作用、(c) 平均場近似によるキュリー温度。(a) と (b) では Mn 濃度 5% である。

### 【実験事実と第一原理計算によるマテリアルデザインとの比較】

・ (Ga, Mn)As のような Mn が一般的な分布を示す系では、強磁性機構は Zener の  $p$ - $d$  交換相互作用が主と

なり、磁気力定理に基づいて第一原理計算で求めた交換相互作用は長距離相互作用となり、希薄な濃度領域でもモンテカルロ計算（厳密な強磁性転移温度を与える）と定量的に一致する。ヒステリシスも一様な強磁性を示している。

- (Zn,Cr)Te のようなワイドギャップ半導体では、Zener の二重交換相互作用が強磁性の機構であるが、比較的深い不純物バンドのため交換相互作用は短距離であり、II-VI 族化合物半導体中では遷移金属不純物の溶解度が大きく 20% 程度ドーピングした系では室温に近い強磁性転移温度を示し、モンテカルロ計算は実験事実ともよく一致する。ヒステリシスも一様な強磁性を示している。
- (Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Co)O, (Zn,V)O などのワイドバンドギャップ半導体では、遷移金属不純物の溶解度が小さく、また、ワイドバンドギャップであるために深い不純物バンドを形成し、Zener の二重交換相互作用が強磁性の機構であるが、比較的深い不純物バンドのため交換相互作用は短距離であるため、希薄な領域では低い強磁性転移温度を示し、第一原理計算に立脚したモンテカルロ計算結果は実験で得られた高い強磁性転移温度とは一致しない。ヒステリシスも非一様な狭い強磁性ヒステリシスを示している。このことは、溶解度が少ないワイドバンドギャップ半導体では遷移金属がクラスター化したり、スピノーダル分解により非一様な強磁性体が創製されている可能性があり、ナノスケールサイズの析出やナノスケールサイズ・スピノーダル分解の量子シミュレーションと微視的な分光実験が不可欠である。また、このような系でのブロッキング温度の第一原理計算と実験的検証が不可欠であることが明らかになった。
- 次年度からは、上記の問題について、計算機ナノマテリアルデザインと実験的手法による原子レベル及びナノスケールレベルでの定量的比較を行い、さらに室温を超える高い強磁性転移温度を用いたナノスケールスピネレクトロニクスマテリアルを用いたデバイスのデザインと実証を行う。

#### 4. まとめ

- 強磁性機構は Zener の p-d 交換相互作用および Zener の二重交換相互作用が主たる機構であり、遷移金属不純物の 3 d 準位と周りの p 準位との相対的關係で定まる。3 d 準位が深い(Ga,Mn)As, (Ga,Mn)Sb などでは Zener の p-d 交換相互作用が主たる強磁性の機構であり、一方、3 d 準位が浅い(Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Co)O, (Zn,V)O などでは Zener の二重交換相互作用が主たる強磁性の機構である。これらの強磁性機構に加えて、金森—Goodenough 則による短距離の超交換相互作用が競合し、四面体配位で高スピン状態（フント則）では、 $d^2$  および  $d^7$  の場合は強磁性的でありそれ以外は反強磁性的である。
- 不純物の分布が一様な系では、モンテカルロ計算は実験事実と定量的によく一致する。ヒステリシスも一様な強磁性を示している。
- (Ga,Mn)N, (Ga,Cr)N, (Zn,Co)O, (Zn,V)O などのワイドバンドギャップ半導体では、遷移金属不純物の溶解度が小さく、また、ワイドバンドギャップであるために深い不純物バンドを形成し、Zener の二重交換相互作用が強磁性の機構であるが、比較的深い不純物バンドのため交換相互作用は短距離であるため、希薄な領域では低い強磁性転移温度を示し、第一原理計算に立脚したモンテカルロ計算結果は実験で得られた高い強磁性転移温度とは一致しない。ヒステリシスも非一様な狭い強磁性ヒステリシスを示している。このことは、溶解度が少ないワイドバンドギャップ半導体では遷移金属がクラスター化したり、スピノーダル分解により非一様な強磁性体が創製されている可能性があり、ナノスケールサイズの析出やナノスケールサイズ・スピノーダル分解の量子シミュレーションと微視的な分光実験が不可欠である。また、このような系でのブロッキング温度の第一原理計算と実験的検証が不可欠であることが明らかになった。
- 次年度からは、上記の問題について、計算機ナノマテリアルデザインと実験的手法による原子レベル及びナノスケールレベルでの定量的比較を行い、さらに室温を超える高い強磁性転移温度を用いたナノスケールスピネレクトロニクスマテリアルを用いたデバイスのデザインと実証を行う必要がある。

#### 5. 発表（投稿）論文

1. “Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO<sub>2</sub> with and without transition metal elements”, V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Solid State Communications 136, 1-5 (2005)
2. “High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors”, K. Sato H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L948-L951 (2005)
3. “First-Principles Materials Design of CuAlO<sub>2</sub> Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide”, H. Kizaki, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1187-L1189 (2005)
4. “Exchange Interactions and Curie Temperatures in Dilute Magnetic Semiconductors”, K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Hyperfine Interactions published on line issue (2005)
5. “Dilute magnetic semiconductors”, P. H. Dederichs, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Phase

Transitions, 78, 851-867 (2005)

6. "Ferromagnetism and Curie temperature of vanadium-doped nitrides", V. A. Dinh and H. Katayama-Yoshida, J. Electron microscopy 54, 161-164 (2005)
7. "Is high  $T_c$  possible in (Ga, Mn)N?: Monte Carlo simulation vs. mean field approximation", K. Sato, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18, 33-36 (2005)
8. New class of high- $T_c$  diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements, K. Kemmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18, 37-40 (2005)
9. "Carrier co-doping method with size compensation to enhance  $T_c$  of Mn-doped nitrides", V. A. Dinh, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 28, 47-53 (2005)
10. "First-principles study of ferromagnetism in Mn-doped GaN", J. Kang, K. J. Chang and H. Katayama-Yoshida, J. Supercond. 18, 55-60 (2005)

# 遍歴電子系における特異磁性の解明・制御と応用への展望に関する調査研究

東北大・工 藤田 麻哉、 東北大・金研強磁場 小山 佳一、 渡辺 和雄

## 1. はじめに

基底状態が常磁性や反強磁性の 3d 遍歴電子化合物は、スピンの揺らぎや電子相関と相俟って特異な物性変化を示すため、基礎物性と材料応用の両面において非常に重要な問題を含んでおり、物性基礎と磁性材料の境界融合的な研究が必要である。例えば、これまで基礎物性研究の対象とされてきた遷移金属化合物において、転移に伴う巨大磁気体積効果や、巨大磁気エントロピー変化などが出現することが見出され、新規アクチュエータ用材料や、環境破壊の元凶となるフロンが不要で高効率の冷凍が可能な磁気冷凍用の磁気冷媒など、新しい機能素子としての材料応用が急ピッチで進められている。遍歴電子磁性研究の新展開、新機能磁性材料のシーズ開拓、およびこれらの将来的展望を明確にするため、金研を機軸として、各研究者間の融合的議論を実施するためのワークショップを開催し、遍歴電子磁性研究の新展開、新機能磁性材料のシーズ開拓、およびこれらの将来的展望を明確にするための調査研究を行う。

## 2. 研究経過

2005年6月30日および7月2日の2日間に渡り、金属材料研究所2号館講堂において、「遍歴電子系における特異磁性の解明・制御と応用への展望」と題したワークショップを開催した。前項1.の趣旨に基づいて、各研究者間の融合的議論を実施し、遍歴電子磁性研究の新展開、新機能磁性材料のシーズ開拓、およびこれらの将来的展望を明確にするため、各分野でイニシアチブを取り、融合的研究において重要な位置を占める研究者からの動向の紹介と、若手・中堅の研究者を招いての研究動向の講演を行った。

6月30日

1. 開会の辞 (渡辺 和雄：部門責任者)
2. はじめに (藤田 麻哉：企画提案者)
3. 遍歴電子磁性体の強磁場 X 線回折測定 (小山 佳一：東北大金研強磁場セ)
4. 金属-絶縁体転移近傍でのスピンゆらぎ (○名嘉 節：東北大多元研、松下 明行：物材機構)
5. L1<sub>0</sub>構造を有する FePt 規則合金薄膜のナノ構造と磁化過程 (嶋 敏之：東北学院大 工)
6. 逆ペロフスカイト型マンガン窒化物の磁気体積効果と負膨張材料への応用 (竹中 康司：理研)
7. スピン緩和の微視的理論 (佐久間 昭正：東北大 工)
8. スピンゆらぎ理論の現状と磁気体積効果 (高橋 慶紀：兵庫県立大 理)
9. 遍歴弱強磁性体 Ni<sub>3</sub>Al に対する軽元素ドーピング効果 (長谷 泉：産総研)
10. 遍歴電子メタ磁性 La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 化合物の圧力効果とスピンの揺らぎ (藤田 麻哉：東北大 工)

7月1日

11. AuCu 型化合物 MnRh の構造と磁性 (山田 銹二：信州大 理)
12. AuCu 型 Mn-貴金属合金の磁氣的性質 (梅津 理恵：東北大 CREST 研究員)
13. ハーフホイスラー合金 CoVSb の磁気特性 (鹿又 武：東北学院大 工)
14. 強磁性ホイスラー合金の内殻磁気円二色性と光電子分光 (今田 真：阪大 基礎工)
15. ハーフメタルとスピントロニクス材料の理論的予測 (石田 尚治：鹿児島大 理)
16. 高スピン偏極磁性材料の理論設計 ―現状と展望― (白井 正文：東北大 通研)
17. 遍歴電子系三角格子酸化物 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>・yH<sub>2</sub>O の磁性と超伝導 (吉村 一良：京大 理)

19. 5f 遍歴電子強磁性体  $\text{UCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}$  の高圧下における磁気的な振る舞い（後藤 恒昭：東大物性研）
20. 一次転移物質の磁気熱量効果（和田 裕文：九州大理）
21. 記念講演：20 面体クラスター合金・化合物の磁性と応用への展開（深道 和明：東北大 多元研）
22. Closing Remarks（小山 佳一：企画世話人）

### 3. 研究成果

以下に、前項 2. に記したワークショップにおける講演概要をまとめる。

最初に、東北大金研の小山 佳一 助教授が遍歴電子磁性体の強磁場 X 線回折測定に関する講演を行った。図 1 に示すような無冷媒マグネットと X 線回折ゴニオメータを組み合わせた斬新な装置開発により、磁場誘起の磁気・構造相転移の簡便かつ詳細な観測が可能となった。この装置を用いた磁気物性測定と材料開発のリンクについて詳しい説明がなされた。



次の東北大多元研の名嘉 節 助教授からは、小型ピストン式圧力セルを磁気天秤と組み合わせ、遍歴電子磁性体や金属絶縁体転移の圧力効果を高感度に測定する新技術の説明があり、この手法により得られた  $(\text{Y,Ca})\text{TiO}_3$  ペロブスカイト化合物の高圧力中磁化率の温度変化と MI 転移との関連について紹介された。

続いての講演では、東北学院大学の嶋 敏之 助教授より、巨大 1 軸結晶磁気異方性を有する  $\text{L1}_0$  型  $\text{FePt}$  規則合金の島状成長制御した薄膜における磁化過程の変化について紹介がなされた。逆磁区形成モードと coherent rotation モードの遷移が、島状微粒子の成長過程に強く依存すること、その成長過程が電気抵抗、SEM および MFM 観測により、精密にモデル化できる。これらについて、豊富な実例を元に視覚的にわかりやすく説明がなされた。

さらに、理化学研究所の竹中 康司 博士から、Mn 基合金を窒化して得られるペロブスカイト化合物の磁気体積効果に関する基礎物性的な磁気相転移の次数の変化に関する詳細な報告がなされた。さらに、この現象に伴う磁気体積効果を応用することにより熱膨張係数が制御でき、精密機器部品や光学部品に利用される負熱膨張材料が新たに開発される可能性について展望を紹介された。

初日後半のセッションは、スピンの動的挙動に関する 2 つの異なる視点からの理論的描像が発表された。

東北大の佐久間 昭正 教授は、マイクロマグネティクスで利用される LLG 方程式において経験論的に扱われる緩和項について、s-d 散乱と磁気モーメントの動的挙動に関する解析を行った。得られた結果より、スピン緩和の微視的なメカニズムに関する新たな提唱と、第一原理の立場に基づく定量的な緩和項の評価について展望を示した。

一方、兵庫県立大の高橋 慶紀 教授は、遍歴電子強磁性性を特徴付ける素励起としての“スピンの揺らぎ”に関する最新の研究成果の説明を行った。量子効果と熱励起効果によるスピンの揺らぎを、振幅に対する総和則のもとで取り扱うことにより、磁化過程に加え、磁気体積効果についても、これまで実験的に無視されてきた特異な線膨張係数の挙動がコンシステントに説明しうるものであることを指摘した。

続いて、産総研の長谷 泉 博士より、遍歴電子強磁性体の量子臨界点近傍で超伝導を示す物質の探索に関して、最新のバンド計算技術が果たす役割について講演があった。典型的な弱い強磁性である  $\text{Ni}_3\text{Al}$  について B, C および H などの軽元素をドーピングした結果について第一原理計算から得られた磁気相図が報告された。弱い強磁性体に CPA を適用して詳細な磁気状態を解明する手法はこれまでにあまり例が無く、本講演は理論の進展に関する重要な情報交換となった。

初日最後には、東北大 藤田 麻哉 助教授より、Fe 系として初めて遍歴電子メタ磁性を示す例となった  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  化合物について、磁気相転移温度を中心とした圧力効果に関する講演が行われた。本系はインバー合金と共通する特徴も有するため、図 2 に示すようにキュリー温度の顕著な圧力依存性が観測され、強磁性消失圧力近傍では、特異な磁気的挙動が見られることが紹介された。

2 日目のセッションは、Mn-貴金属系規則合金の反強磁性状態に関する理論と実験の 2 つの講演からスタートした。

信州大の山田 鏑ニ 教授からは、第一原理計算により磁気分極状態での AuCu 型 FeRh および MnRh における、格子歪と磁気秩序の関係性について、精密かつ大規模な計算結果にもとづき紹介された。特に Mn 系については、異なる磁気状態がエネルギー的に近接しており、わずかな格子歪の導入によって反強磁性と強磁性が入れかわることが示された。

これに続き、東北大の梅津 理恵 博士より、AuCu 型 Mn-貴金属規則合金に関する豊富なデータを含めた実験的な解析についてショートレポートが提供された。Mn の特徴的な磁性を反映して、格子歪に加え、非科学両論組成における占有サイトおよび電子数変化に伴う磁気転移温度と磁気秩序の変化が系統的に変化することが示され、これらが最新のバンド計算手法により説明できることが紹介された。また、応用において、スピンバルブ・デバイスにおける、ピンング・レイヤー材料として利用される可能性について言及された。

続くセッションでは、ホイスラー合金を対象とした理論と実験の 4 件の講演が提供された。

東北学院大の鹿又 武 教授は、CoVSb ハーフホイスラー合金の磁気的性質について、Co が小さな磁気モーメントを有することに着目し、量子スピン揺らぎを考慮した高橋理論を適用した結果について講演を行った。図 3 に示す基底状態における磁化曲線および有限温度での磁化の変化を解析して、スピン揺らぎの波数および振動数空間におけるスペクトル幅に関するパラメータの決定に成功し、CoVSb が典型的な弱い強磁性体であることを指摘した。

阪大基礎工の今田 真 助教授からは、内殻磁気円二色性と光電子分光を各種フルホイスラー合金に適用した結果について話題が提供された。これらの測定手法における精度や分解能に関する最近の進展は目覚ましいものがあり、Ni 系ホイスラー合金のマルチサイト変態の電子論的解明や、Co 系ホイスラー合金のハーフメタル状態の検出にこれらの手法が極めて有効であることが説明された。

これらの実験結果の紹介に続き、鹿児島大の石田 尚治 教授より、ホイスラー合金におけるハーフメタル特性の研究分野における、第一原理計算の有効性に関する講演が行われた。旧来より計算から予測されるハーフメタル合金は実験では高い分極率が実証されないケースが多いが、これは、薄膜で導入される原子不規則性によるものであることが説明された。これを踏まえ、図 4 に示すような不規則度と安定性を計算から求めるなど、原子配列の乱れに強いスピントロニクス材料の探索をバンド計算より展開する手法が紹介された。

ホイスラー合金の磁気状態に関するセッションの最

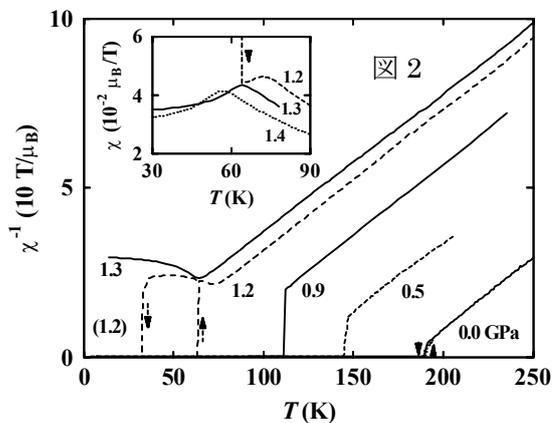


図 2

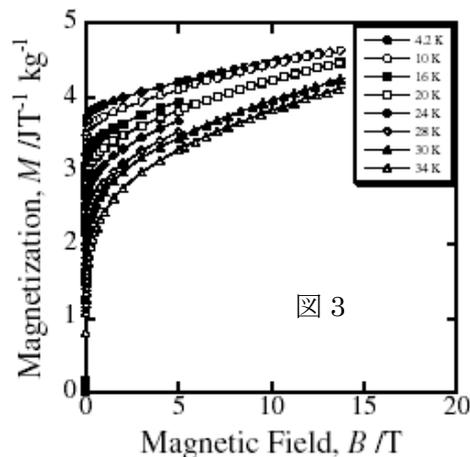


図 3

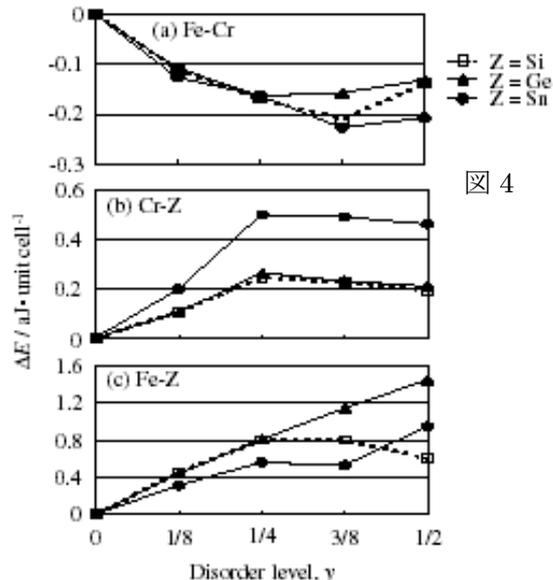


図 4

後には、東北大通研の白井 正文 教授から、材料は  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  に特化して、半導体とヘテロ界面を形成した場合など、デバイスに近い条件でのバンド計算結果が紹介された。このような場合には、界面近傍の局所状態について正確な第一原理計算が重要な役割を果たすことが報告された。また、実験を実施して再現性を検証する際の注意点についても指摘がなされた。

2 日目最後のセッションでは、遍歴電子磁性の研究における、従来とは異なる新たな展開について焦点をあてたトピックスが紹介された。

京大の吉村 一良 教授からは、遍歴電子系の三角格子酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の磁性と超伝導に関して、NMR の結果を中心として最新の話題が提供された。本化合物は水和状態でのみ超伝導が現れる、興味深い特徴を示すが、NMR により低エネルギー励起の観測から、この超伝導状態が強磁性的なスピン揺らぎと密接に関係していることが指摘された。

東大名誉教授の後藤 恒明 博士からは、 $\text{U}(\text{Co},\text{Fe})\text{Al}$  の磁性に関して詳細な実験結果が紹介された。本系の磁性は、スピン揺らぎを考慮したランダウ展開型理論の予測結果と良く一致し、本系が  $5f$  遍歴電子メタ磁性体であることが説明された。また、本系は顕著な圧力効果を示し、スピン揺らぎを反映した磁気体積効果が磁性に大きな影響を与える事が紹介され。

通常講演の最後には、九州大の和田 裕文 教授より、磁気 1 次相転移現象に由来する磁気熱量効果を冷凍技術に応用する展望について話題提供を受けた。遍歴電子メタ磁性転移などの相転移現象は、熱力学的には気体-液体転移と同等であり、磁性体を用いた磁気冷凍の実現可能性について紹介されるとともに、Co 系ラーベス化合物や  $\text{Mn}(\text{As},\text{Sb})$  化合物などのメタ磁性物質が、異なる温度域で生じる巨大磁気熱量効果を発現し、磁気冷凍作業物質としての可能性を有していることが指摘された。

本ワークショップの最後に、特別講演として、昨年度、東北大学を定年退職された、深道 和明 研究教授より、遍歴電子磁性体の基礎研究と応用展開について、幅広い経験をもとにレビュートークが提供された。特に、Fe を主要な元素として含む磁性体においては、原子間距離および配位状態などの局所環境が極めて重要な役割を果たすことが指摘され、Fe 系合金におけるインバー状態や非晶質状態での複雑な磁性に言及した上で、さらに遍歴電子メタ磁性転移とその応用について詳しい紹介がなされた。

#### 4. まとめ

以上のように、現在、遍歴電子磁性に由来する新現象・新物質が次々と発見されており、また、これらの特徴を解析するための理論・実験手法も、旧来とは比べ物にならない高度な展開が急速に進んでいる。加えて、これらの現象は、スピントロニクス材料、磁歪材料、磁気冷凍材料など産業界に大きなインパクトを与える新機能材料に直結して展開する可能性を有している。また、研究者についてみると、特に若手研究者が活発に先端的研究を担っていることも特徴的であった。これらの状況を踏まえると、今後も、本ワークショップのような融合的情報交換がますます重要になると考えられ、金研を中心とした拠点形成の果たす役割の大きなものになることは確実である。

#### 5. 発表（投稿）論文

上記に述べたワークショップを元に、講演者のご協力を仰ぎ、日本金属学会欧文誌 *Materials Transaction* の特集号として "Researches on new magnetic properties and applications to materials science in itinerant-electron systems" を編纂した。

*Materials Transactions*, Vol.47 No.3 (2006)

Special Issue on Researches on New Magnetic Properties and Applications to Materials Science in Itinerant-Electron Systems

455-455 :

PREFACE

Kazuo Watanabe, Asaya Fujita, Keiichi Koyama

456-459 :

Structure and Magnetism of Fe(Rh,Pd) Alloys

Kazuhiko Uebayashi, Hisashi Shimizu and Hideji Yamada

460-463 :

Grüneisen's Approach to Magnetovolume Effect of Itinerant Electron Ferromagnets

Yoshinori Takahashi and Takeshi Kanomata

464-470 :

Effect of Chemical Disorder on Half-Metallicity of  $\text{Fe}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{IIIb, IV, Vb Element}$ )

Shoji Ishida, Sou Mizutani, Sinpei Fujii and Setsuro Asano

471-474 :

Magnetovolume Effect and Negative Thermal Expansion in  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{N}$

Koshi Takenaka and Hidenori Takagi

475-477 :

Electronic Structure of  $\text{Ni}_3\text{AlX}_y$  ( $X = \text{B, C, H; } 0 < y < 1$ )

Izumi Hase

478-481 :

Concentration Dependence of Pressure Effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  Compounds

Asaya Fujita, Kazuaki Fukamichi and Tsuneaki Goto

482-485 :

Control of Working Temperature of Large Isothermal Magnetic Entropy Change in

$\text{La}(\text{Fe}_x\text{TM}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$  ( $\text{TM} = \text{Cr, Mn, Ni}$ ) and  $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$

Shun Fujieda, Naoyuki Kawamoto, Asaya Fujita and Kazuaki Fukamichi

486-491 :

Effects of Heat Treatment on the Magnetic Phase Transition and Magnetocaloric Properties of  $\text{Mn}_{1+6}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$

Hirofumi Wada, Chie Funaba and Tetsuya Asano

492-495 :

X-ray Powder Diffraction Studies of  $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{C}$  in Magnetic Fields

Keiichi Koyama, Takeshi Kanomata, Tatsuo Watanabe, Takanobu Suzuki, Hironori Nishihara and Kazuo Watanabe

496-500 :

Magnetic Properties of Weak Itinerant Electron Ferromagnet  $\text{CoVSb}$

Takeshi Kanomata, Toshiyuki Igarashi, Hironori Nishihara, Keiichi Koyama, Kazuo Watanabe, Klaus -U. Neumann and Kurt R. A. Ziebeck

501-503 :

Pressure-Induced Metal-Insulator Transition in the Itinerant Antiferromagnet  $\text{Nb}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{29}$  ( $x = 0$  and  $0.2$ )

Takashi Naka, Takayuki Nakane, Yuji Furukawa, Tadafumi Adschiri and Akiyuki Matsushita

# 微細構造解析に基づく磁性規則合金ナノ構造・材料の開発

東北大金研、三谷誠司、薬師寺啓、高梨弘毅、東北学院大工、嶋敏之  
京大工、松原英一郎、物材機構、高橋有紀子、大沼正人、宝野和博

## 1. はじめに

超高真空スパッタをはじめとする最近の成膜技術の進歩により、ナノ構造が良く制御された磁性多層膜やナノ結晶磁性薄膜が作製され、新奇磁気物性や優れた磁気特性が見いだされている。積層膜における平坦かつ急峻な界面や、構造欠陥の無いナノ結晶・ナノ粒子が優れた磁気機能特性の発現に本質的な役割を果たしており、それらの評価と薄膜成長条件へのフィードバック、すなわち、ナノ組織解析に基づいた磁性ナノ構造薄膜の研究開発がますます重要になっている。

近年、スピントロニクス分野、磁気記録分野において、大きなスピン分極や結晶磁気異方性を有するホイスラー合金や  $L1_0$  構造合金の重要性が強く認識されている。しかし、これらの規則合金は優れた物性・特性を有する一方で、薄膜化・多層構造化した場合に界面での規則度の低下や結晶欠陥・配向の乱れが生じやすく、本来の特性が得られにくいことが問題となっている。

本研究では、Co 基フルホイスラー合金や  $L1_0$  構造の高磁気異方性合金等を用いた積層膜・ナノ粒子膜の作製を、ナノ構造解析と合わせて行い、規則度の低下等の問題がどのような微視的メカニズムによって生じるかを明らかにするとともに、その解決を図り、従来実現できなかった高品位・高特性の磁性ナノ構造薄膜を得ることを目的として実験を行った。

## 2. 研究経過

具体的な合金系・磁気機能特性としては、下記のように選んで共同研究を遂行した。

(1) Co 基  $L1_2$  型フルホイスラー合金 ( $Co_2MnAl$ ,  $Co_2MnSi$  等) を用いた磁気抵抗薄膜

$L1_2$  型フルホイスラー合金は、従来材料を遥かに越える大きな磁気抵抗効果や半導体への高効率スピン注入が理論予測されており、高品位薄膜および界面の形成、磁気抵抗薄膜への応用を行う。

(2)  $L1_0$ -FePt 合金を用いた高品位磁気抵抗薄膜の作製とスピン注入磁化反転

$L1_0$ -FePt 合金は磁化の熱安定性に優れるため、高集積度の磁気ランダムアクセスメモリへの応用が期待される。その際、十分な大きさの磁気抵抗効果が発現すること、スピン注入磁化反転が可能であることが重要であり、高品位膜を用いてそれらを実証する。

(3)  $L1_0$ -FePt 合金と FeCo 合金を積層した高エネルギー積を有するハード磁性薄膜

$L1_0$ -FePt 合金は非常に大きな結晶磁気異方性を有しており、規則度や結晶性を乱すことなく高飽和磁化の FeCo と積層することにより、理論限界値に迫る巨大なエネルギー積を有するハード磁性薄膜の作製を試みる。

(4)  $L1_0$ -FePt 等のナノ粒子配列

磁気異方性の大きな  $L1_0$ -FePt 合金のナノ粒子配列は、パターンドメディアとして磁気記録技術において有望視されている。表面界面の構造評価・制御に基づき、自己組織化プロセスにより規則配列を得ることを目指す。

## 3. 研究成果

ハーフメタル特性すなわち 100%のスピン分極率の実現が期待される  $Co_2MnSi$  合金を用いて、膜面垂直磁気抵抗 (CPP-GMR: Current-Perpendicular-to-Plane Giant MagnetoResistance) 素子を作製した。Fig. 1 が試料構造の模式図であり、バッファー層および中間層には、エピタキシャル成長が期待される Cr を用い、基板には  $MgO(100)$  単結晶を用いた。薄膜成長は超高真空スパッタ装置によって行い、素子構造形成のための微細加工には電子線リソグラフィとアルゴンイオンエッチングを用いた。

Fig. 2 に試料の断面 TEM 観察における回折像を示す。単結晶の  $Co_2MnSi/Cr/Co_2MnSi$  3層膜が

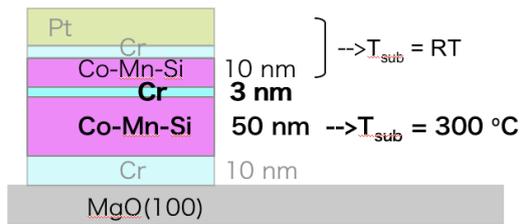


Fig.1. Schematic illustration of the sample structure of  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ .

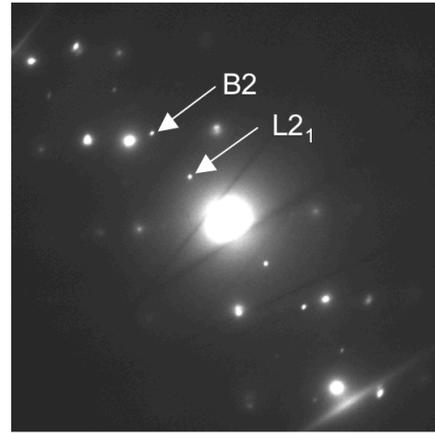


Fig.2. Diffraction patterns for a  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  film.

成長していること、 $L1_2$  に規則化した相が存在することが分かる。Fig. 3 にこの試料の断面 TEM 像と B2 相、 $L2_1$  相に関する暗視野像を示す。 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  層はエピタキシャル成長しており、おおまかには単結晶であるが、若干の結晶方位の揺らぎが存在している。下部  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  層は  $L2_1$  の規則配列を有しているが、上部  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  層は B2 の規則性が支配的であることが分かる。ただし、電子構造の理論計算では、B2 構造の  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  も、 $L2_1$  構造の場合と同様にハーフメタル（スピ

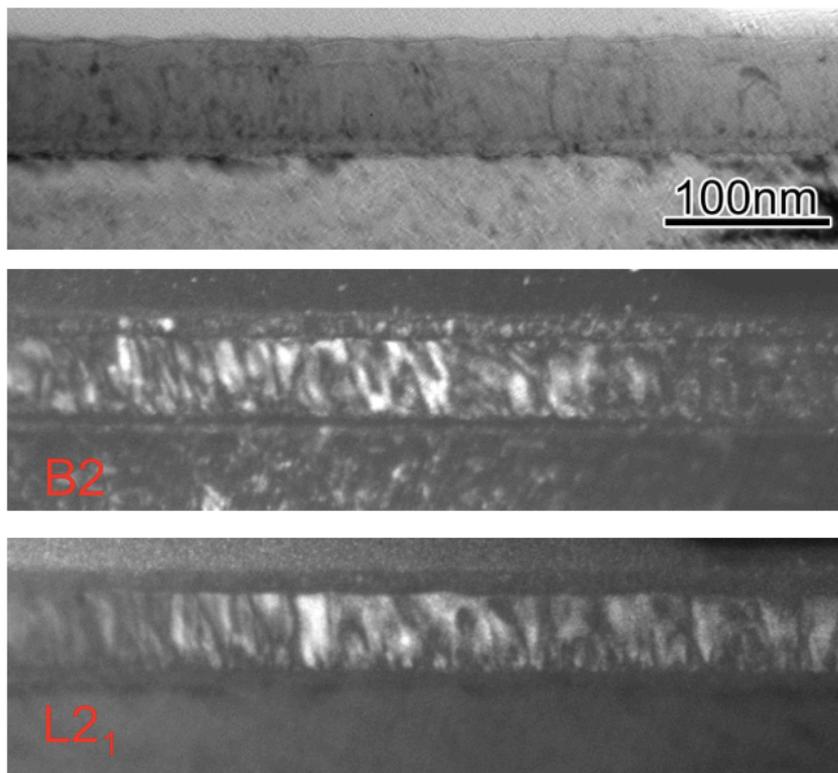


Fig.3. Cross-sectional TEM image for a  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  film.

ン分極率 100%) 特性を有することが示されており、この試料において大きな磁気抵抗効果の発現が期待される。Fig. 4 には、界面の相互拡散についての情報を得るための EELS 像を示した。Cr 中間層にうねりが見られるが、上下の  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  層との相互拡散は十分抑制されている。Fig. 5 に、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  膜の CPP-GMR のデータを示す。角形に優れた磁化のスイッチングと十分な保磁力差が実現されていることが分かる。抵抗値と試料断面積の積 RA については界面抵抗や電極等周辺部の寄与の見積もりが困難であり、その議論は容易でないが、その磁場に対する変化率  $\Delta\text{RA}$  は他の物質系と比較して明らかに大きいことが分かる。この大きな磁気抵抗効果 ( $\Delta\text{RA}$ ) は、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  層の大きなスピン分極率に起因するものと考えられる。

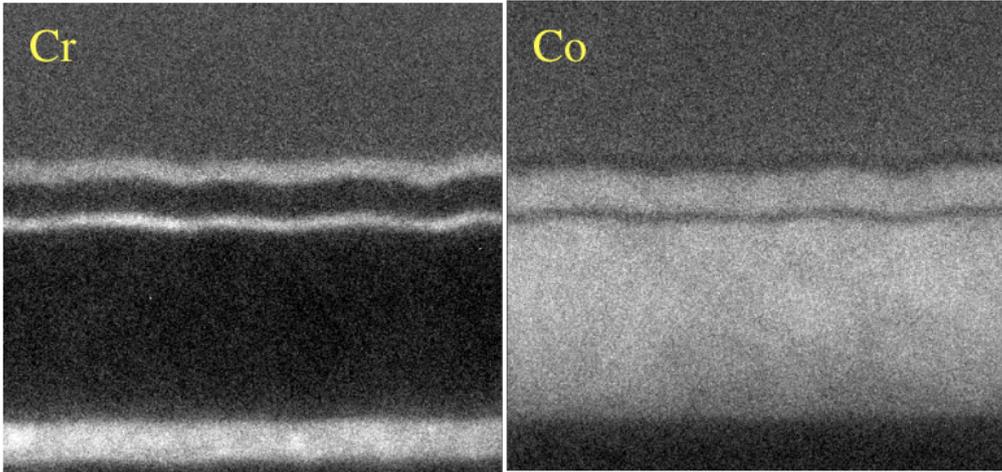


Fig. 5. EELS mapping for a  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  film.

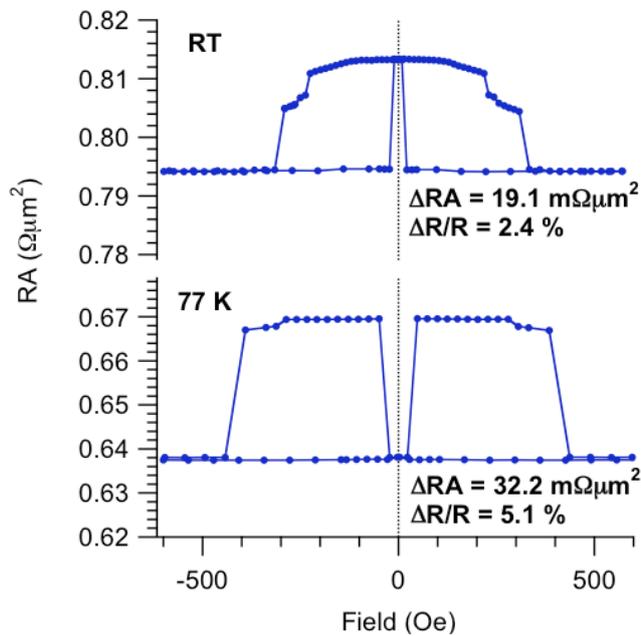


Fig.6. Magnetoresistance curves at RT and 77K for a  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  microfabricated pillar.

FePt 合金の高品位化とそれに伴う機能開拓という点では、FePt のスピン注入磁化反転を試みた。スピン注入磁化反転は、超高密度磁気ランダムアクセスメモリの開発には必須の要素技術であり、磁化の熱安定性に優れ、メモリセルの微小化に有用な FePt 合金におけるスピン注入磁化反転の実証は重要である。FePt 合金は垂直磁化膜とすることが可能であり、またその方が Si 基板上での素子応用に適しているため、FePt (001) 垂直磁化膜を用いた。中間層にはエピタキシャル成長が期待される Au を用いた。薄膜の成長には、超高真空スパッタ装置を、スピン注入磁化反転用の微小素子試料の形成には電子線リソグラフィーを用いた。

Fig. 7 に試料の模式図を、Fig.8 に測定結果を示す。現状では磁場アシストの条件下で、反平行から平行への磁化反転しか観測されていないが、FePt の磁気異方性が巨大であること、垂直磁化膜でのスピン注入磁化反転は研究報告がきわめて少ないことを考えると、本データは重要な結果である。

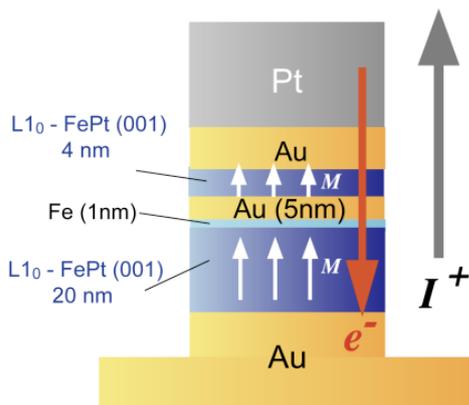


Fig. 7. Schematic illustration of the sample structure of perpendicularly magnetized FePt/Au/FePt nano-pillars.

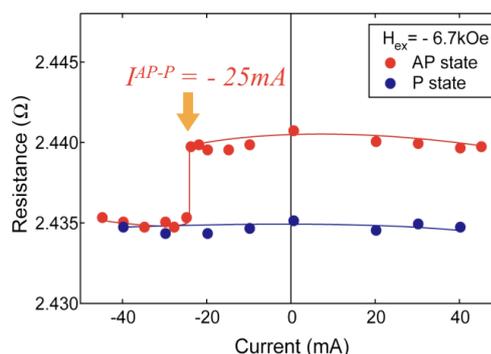


Fig.8. Relationship between resistance and injected current for a FePt/Au/FePt.

ナノ粒子配列の評価と制御に関しては、Fe ナノ粒子の HAADF (High-Angle Annular Dark Field) 像の観察による構造評価と FePt ナノ粒子の MgO 層上への形成の実験を行った。Fe ナノ粒子は、これまでに Fig. 9 に示す構造を作製し、スピン依存単一電子トンネル効果という新奇現象の観測に成功した物質系である。しかし、Fe と MgO がエピタキシャルに成長しているため、TEM 観察においてコントラストが生じにくく、MgO に埋め込まれた Fe の構造評価がほとんどできていなかった。Fig. 10 は、Fig. 9 に示した構造の試料の断面の HAADF 像である。従来見ることでできなかった Fe ナノ粒子のコントラストが観察される。詳細な構造解析には至っていないが、Fe がナノ粒子形状で成長していることがはっきりと見て取れる。

Fig. 11 は、MgO 層上に Fe と Pt の同時スパッタによって形成した FePt ナノ粒子の原子間力顕微鏡像である。FePt のような合金を同時スパッタ法で作製しても、粒径 2-3nm の微小粒子を得ることができた。

#### 4. まとめ

Co 基フルホイスラー合金や L1<sub>0</sub> 構造の高磁気異方性合金等を用いた高品位積層膜・ナノ粒子膜の作製を、ナノ構造解析と合わせて行なった。Co<sub>2</sub>MnSi/Cr/Co<sub>2</sub>MnSi 系では、下部 Co<sub>2</sub>MnSi 層は L2<sub>1</sub> 規則構造を、上部 Co<sub>2</sub>MnSi 層は B2 規則構造を有していることが分かった。得られた磁気抵抗効果は Co 等を用いた場合より大きく、Co<sub>2</sub>MnSi 層の規則化に起因していると考えられる。FePt 合金を用いた単結晶の CPP-GMR ピラー構造を作製し、垂直磁化の FePt 合金のスピン注入磁化反転を実証した。また、ナノ粒子に関して、HAADF による構造評価や微小 FePt 粒子の作製を行った。

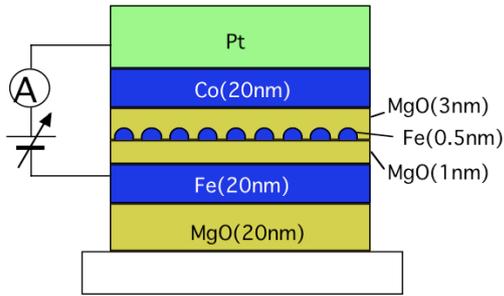


Fig. 9. Schematic illustration of spin-dependent single electron tunneling nanostructure of Fe/MgO/Fe-nanoparticles/MgO/Co.

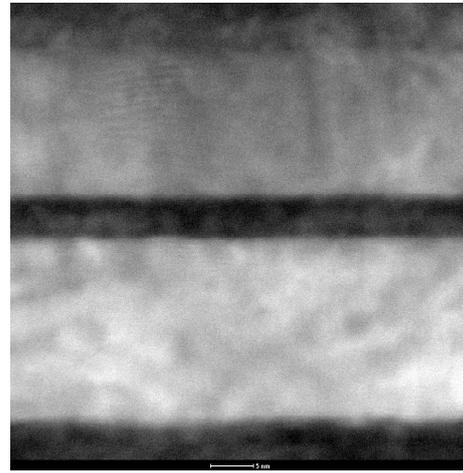


Fig. 10. HAADF image for a Fe/MgO/Fe-nanoparticles/MgO/Co film.

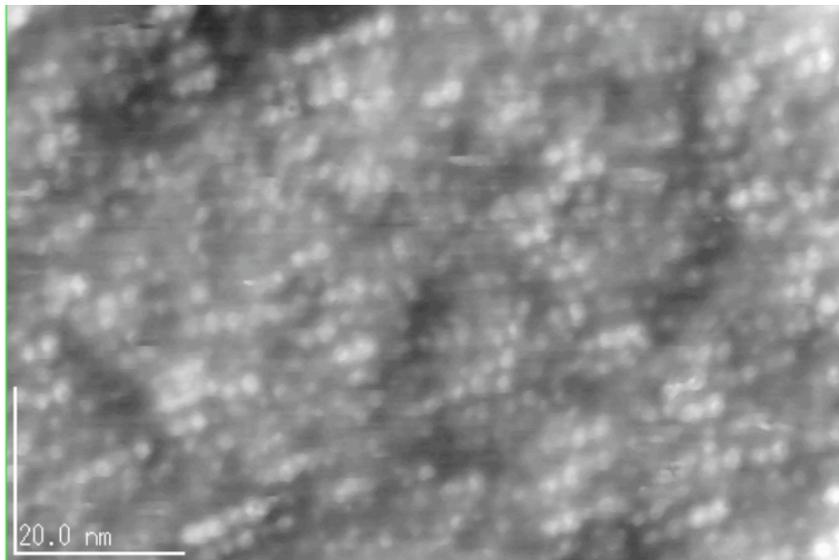


Fig. 11. Atomic force microscopy image for a FePt nanoparticles grown on a thin MgO layer.

## 5. 発表（投稿）論文

(1) S. Mitani, K. Tsukamoto, T. Seki, T. Shima and K. Takanashi  
Fabrication and characterization of  $L1_0$ -ordered FePt/AlO/FeCo magnetic tunnel junctions  
IEEE Trans. Magn., 41, 2606 (2005).

(2) F. Ernult, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Y. Takahashi and E. Matsubara  
Self-alignment of Fe nanoparticles on a tunnel barrier  
Appl. Phys. Lett. 87, 033115 (2005).

- (3) T. Seki, T. Shima, K. Yakushiji, K. Takanashi, G.-Q. Li and S. Ishio  
Improvement of hard magnetic properties in microfabricated  $L1_0$ -FePt dot arrays upon post-annealing  
IEEE Trans. Mag., 41, 3604 (2005).
- (4) H. Ito, T. Shima, K. Takanashi, Y.K. Takahashi and K. Hono  
Control of the size for octahedral FePt nanoparticles and their magnetic properties  
IEEE Trans. Magn., 41, 3373 (2005).
- (5) T. Seki, S. Mitani, K. Yakushiji and K. Takanashi  
Magnetization switching in nanopillars with FePt alloys by spin-polarized current  
J. Appl. Phys. in press.
- (6) T. Seki, S. Mitani, K. Yakushiji and K. Takanashi  
Spin-polarized current induced magnetization reversal in perpendicularly magnetized  $L1_0$ -FePt layers  
Appl. Phys. Lett., in press.