

機関番号：12601

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19048012

研究課題名（和文）軟 X 線磁気円二色性および軟 X 線散乱による高スピン偏極材料の
キャラクタリゼーション研究課題名（英文）Characterization of high spin polarization materials using soft x-ray
magnetic circular dichroism and soft x-ray scattering研究代表者 藤森 淳 (FUJIMORI ATSUSHI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：10209108

研究成果の概要（和文）：

作製条件を制御した磁性半導体，ホイスラー合金，およびそれらの材料からなる界面の局所構造，電子・磁気状態を，軟 X 線磁気円二色性（XMCD）の測定により元素選択的に明らかにし，強磁性の発現機構に関する新しい知見を得た。主なものは，

- 典型的な希薄磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ に於いて，置換位置 Mn と格子間位置 Mn の間の反強磁性的な結合を示唆する結果を得て，特性向上には格子間 Mn の排除が必要であることが示された。
- 室温強磁性半導体である $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ に於いて，電気伝導率と Co 磁気モーメントの大きさの間に明確な正の相関が見いだされ，強磁性がキャリアに介在されていることを明らかにした。
- 高温強磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ を元素置換した試料を測定し，原子価数 Cr^{2+} が強磁性に必要なことがわかり，スピノーダル分解が強磁性の原因であることが支持された。
- ホイスラー合金と MgO からなる磁気トンネル結合の磁気抵抗比が過剰 Co 組成で低下する原因について，Co アンチサイト欠陥によるとする理論計算を指示する XMCD の結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

We have studied the local atomic, electronic, and magnetic structures of magnetic semiconductors, Heusler alloys, and their interfaces using soft x-ray magnetic circular dichroism in an element specific manner. Major achievements are:

- In the prototypical diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, antiferromagnetic interaction between substitutional and interstitial Mn atoms has been found, indicating the necessity of removing interstitial Mn to improve the ferromagnetism.
- For the room-temperature ferromagnetic semiconductor $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, clear correlation has been found between the Co magnetic moment and the electrical conductivity, strongly favoring scenarios of carrier-induced ferromagnetism.
- Substitution studies of the high-temperature ferromagnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ has revealed that the Cr^{2+} valence state is necessary for ferromagnetism, favoring the spinodal decomposition theory of ferromagnetism.
- For the Heusler alloy/MgO magnetic tunnel junctions, our XMCD results have given support to the theoretical model that the reduction of magneto-resistance is caused by Co antisite defects in Co-rich samples.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	6,800,000	0	6,800,000
20 年度	8,500,000	0	8,500,000
21 年度	8,500,000	0	8,500,000
22 年度	6,800,000	0	6,800,000
年度			
総計	30,600,000	0	30,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子工学

キーワード：磁性半導体、超構造、軟X線磁気円二色性、光電子分光、軟X線共鳴散乱

1. 研究開始当初の背景

高スピン偏極電子源を探索・創製し実用化に結びつけるためには、室温で強磁性を示す高いスピン偏極率を持った磁性半導体・金属系磁性材料の開発、およびこれらを用いた良質な接合界面・超構造の作製が最重要課題であった。そのためには、材料開発の過程で新物質・新界面の組成・局所構造・電子状態・磁気状態を正確に同定し、材料開発にフィードバックする必要がある、これらを元素選択的に調べることでできる軟X線磁気円二色性(XMCD)の測定が非常に有効であることが知られていた。国外では $Ga_{1-x}Mn_xAs$ を中心とする典型的なIII-V族希薄磁性半導体のXMCD測定が、国内では研究代表者および研究分担者による $Zn_{1-x}Co_xO$ 、 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 等ワイドギャップ半導体をベースにした磁性半導体のXMCD測定が行われ、通常の磁化測定では得られない価数・結晶場を特定し常磁性成分と強磁性成分を分離した測定が行われていた。一方、ワイドギャップ磁性半導体に関しては、高温強磁性の原因がスピノーダル分解によるとの提唱がなされており、その実験的検証が急がれていた。

2. 研究の目的

新物質・新界面の組成・局所構造・電子状態・磁気状態を正確に同定し、材料開発の指針を得るために、元素選択的なXMCD測定を行う。系統的に作製条件を制御した磁性半導体材料、ホイスラー合金などの金属系高スピン偏極材料、およびこれらの磁性体と非磁性体からなる界面・超構造を対象とする。また、強磁性半導体における組成不均一性と強磁性との相関を明らかにするために、電子状態の空間分布に関する情報が得られる軟X線共鳴散乱実験を立ち上げ利用する。

3. 研究の方法

放射光軟X線を用いた磁気円二色性(XMCD)測定により、強磁性・常磁性・反強磁性成分に関与する原子の価数・結晶場を明らかにする。軟X線共鳴散乱の測定により、特定の元素・価数・結晶場・磁性をもつ遷移金属原子の空間分布、伝導電子の空間分布を逆格子空間で調べる。測定結果の解析は、多重項計算およびクラスター・モデル計算を用いて定量的におこなう。放射光実験に先立って、実験室光源を用いた光電子分光法で試料表面および深さ方向の化学組成・結合状態評価をおこない、SQUIDを用いた磁化測定により磁気

的性質の評価を行う。

4. 研究成果

○ 典型的な希薄磁性半導体 $Ga_{1-x}Mn_xAs$ のXMCD測定を行い、Gaを置換したMnと格子間位置に入ったMnの間の反強磁性的な結合を示唆する結果を得た。さらに、熱処理前後の試料についてXMCD測定を行い、格子間位置のMnの減少が強磁性を増強することを明らかにした。

○ 室温強磁性半導体である $Ti_{1-x}Co_xO_2$ (ルチル型)のXMCD測定をバルク敏感な蛍光収量法により行い、SQUIDによる磁化測定と同程度の大きなCoの磁化を観測した。この結果と、従来の電子収量法による表面敏感な測定結果との比較から、試料表面に10nm程度の磁気的不活性層が存在すると推測した。アナターゼ型 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ のXMCD測定も行い、電気伝導率と磁気モーメントの大きさの間に明確な正の相関が見いだされ、強磁性がキャリアーに介在されていることを明らかにした。

○ 高温強磁性半導体として知られる $Zn_{1-x}Cr_xTe$ にヨウ素を置換したn型試料における強磁性の強化、窒素を置換したp型試料における強磁性の減衰の機構を解明するために、系統的なXMCD実験を行った。窒素置換でCrの原子価が2価から3価方向にシフトすることが強磁性減衰であることが示唆され、スピノーダル分解が強磁性の原因であることを支持する結果が得られた。

○ 磁気トンネル結合の動作特性を向上させる条件を探るために、ホイスラー合金(Co_2MnSi および Co_2MnGe)とMgOの界面における磁性の金属膜厚依存性、組成依存性、温度依存性をXMCDにより調べた。金属膜厚の減少あるいはCo濃度の増加とともにCo原子のスピン磁気モーメントが増加し、Coアンチサイト欠陥がCoのスピン磁気モーメントを増加させるとともにフェルミ準位におけるスピン分極率を減少させるという理論計算と対応する結果が得られた。

○ 高温強磁性が報告されている $Zn_{1-x}Fe_xO$ ナノ粒子のXMCD測定を行い、Feが2価と3価の混合状態にあり強磁性を担っていること、3価のFeは主に粒子の表面に、2価のFeは粒子の内部に分布していることを見出した。Co、Mn同時ドーブ系では強磁性は観測されなかったが、Co、Fe同時ドーブ試料では強磁性が観測され、強磁性を担うのはFeであることがわかった。

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 18 件)

• J. I. Hwang, M. Kobayashi, G. S. Song, A. Fujimori, A. Tanaka, Z. S. Yang, H. -J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, H. C. Jeon and T. W. Kang: X-ray magnetic circular dichroism characterization of GaN/Ga_{1-x}Mn_xN digital ferromagnetic heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072507--1-3 (2007)

• Y. Takeda, M. Kobayashi, T. Okane, T. Ohkochi, J. Okamoto, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Tanaka, J. Okabayashi, M. Oshima, S. Ohya, P. N. Hai and M. Tanaka: Nature of magnetic coupling between Mn ions in as-grown Ga_{1-x}Mn_xAs studied by x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 247202--1-4 (2008)

• M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, Y. Osafune, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Saeki, T. Kawai, and H. Tabata: Antiferromagnetic interaction between paramagnetic Co ions in the diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Co_xO, *Phys. Rev. B* **81**, 075204--1-7 (2010)

• D. Asakura, T. Koide, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, K. Amemiya, V. R. Singh, T. Kataoka, Y. Yamazaki, Y. Sakamoto, A. Fujimori, T. Taira, and M. Yamamoto: Magnetic states of Mn and Co atoms at Co₂MnGe/MgO interfaces seen via soft x-ray magnetic circular dichroism study, *Phys. Rev. B* **82**, 184419--1-8 (2010)

• V. R. Singh, Y. Sakamoto, T. Kataoka, M. Kobayashi, Y. Yamazaki, A. Fujimori, F. -H. Chang, D. -J. Huang, H. -J. Lin, C. T. Chen, H. Toyosaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki: Bulk and surface magnetization of Co atoms in rutile Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} thin films revealed by x-ray magnetic circular dichroism, *J. Phys. Condens. Mat.* **23**, 176001--1-5 (2011).

[学会発表] (計 67 件)

• A. Fujimori: XMCD characterization of complex ferromagnetism in magnetic semiconductors and their heterostructures, *Polish-Japanese Joint Seminar on Ferromagnetism and Magnetic Nanostructures in Semiconductors* (Warsaw, Poland, September 27-28, 2007).

• M. Kobayashi, T. Ohkochi, G. S. Song, T. Kataoka, Y. Sakamoto, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami,

H. Yamahara, H. Saeki, T. Kawai and H. Tabata: Electronic band dispersion of the oxide semiconductor ZnO revealed by soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, *29-th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2008)* (Rio de Janeiro, July 10, 2008).

• A. Fujimori: Photoemission spectroscopy and the electronic structure of diluted magnetic semiconductors, *International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials* (Osaka University, May 30-June 4, 2010).

• A. Fujimori: Local magnetic information in ferromagnetic thin films from x-ray magnetic circular dichroism, *International Conference on Magnetic Materials (ICMM-2010)* (Saha Institute for Nuclear Physics, Kolkata, October 25-29, 2010)

[その他]

ホームページ:

<http://wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp/f/Research/mit.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤森 淳 (東大大学院理学系研究科・教授)

研究者番号: 10209108

(2) 研究分担者

小出 常晴 (大学共同利用機関法人・高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授)

研究者番号: 10150012

竹田 幸治 (独立行政法人日本原子力開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹)

研究者番号: 50399416