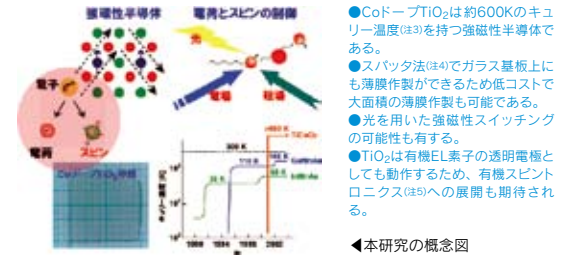


酸化チタンベースの強磁性体(注1)を用いた室温動作型の透明スピントロニクス(注2)デバイス材料を開発 二酸化チタン(TiO₂)の優れた特性を活かした、 新しいコンセプトの磁気ハイブリッドデバイスの実現が可能に

日本発の材料である二酸化チタンベース室温強磁性半導体、コバルトを添加した二酸化チタン(CoドーピングTiO₂)を次世代デバイスの有力候補であるスピントロニクスデバイスに活用する技術。CoドーピングTiO₂薄膜はほぼ透明でガラス上にも作製できることから、フレキシブル基板や窓ガラス等へのスピントロニクスデバイスの搭載も期待できます。

- 人体や自然に影響を与えない環境調和材料TiO₂は化学的に安定であり、Coを数%ドーピング(添加)するだけで約600K(ケルビン(注6))の強磁性が発現します。
- CoドーピングTiO₂のガラス基板への薄膜作製に成功しました。
- TiO₂は光触媒、色素増感太陽電池の透明電極などにも使われる高機能材料であるため、今後、新しいコンセプトの磁気ハイブリッドデバイスの実現が期待できます。



左上图: 強磁性半導体の模式図。半導体の中に少量の磁性元素をドーピングすると、半導体を流れる電子のスピンと磁性元素の持つスピンの間で磁気相互作用が生じ、電子は半導体中を動き回るので、他の磁性元素の間にも磁気相互作用が生じ、結果として強磁性が発現する。緑は非磁性元素、赤は酸素、青は磁性元素を表す。この強磁性半導体では、電子の持つ電荷とスピンの両方の自由度を利用できる。
 右上图: 通常の強磁性体では磁場で磁化を制御するが、強磁性半導体では電子に光や電場を加えることで磁化を制御することができる。
 左下图: CoドーピングTiO₂薄膜の写真を示す。ほとんど透明であるとともに電気を流す強磁性半導体である。
 右下图: 強磁性半導体のキュリー温度の推移。CoドーピングTiO₂のキュリー温度は室温をはるかに超える。(室温の約300Kの2倍)

◀本研究の概念図

競合技術への強み

	材料上のメリット	磁性の制御性	薄膜の安定性
鉄、フェライト、ネオジム磁石等(従来の磁性体)	△ レアメタル(希少金属)を含むケースがある。	△ 磁性の性質は材料で決まり、人為的な制御は困難。	△ 金属磁性体は酸化の恐れがある。
CoドーピングTiO ₂ 磁性体(本研究)	○ TiO ₂ は豊富かつ安全な透明半導体で、光触媒性を有する機能性材料。少量のCoのドーピングで室温強磁性が発現。	◎ 磁性を電気的に制御することが原理的に可能。磁性の電気的な検出も可能。	◎ 空気中でもきわめて安定。TiO ₂ 薄膜の安価な作製プロセス技術は確立されている。

▲従来の磁性体とCoドーピングTiO₂磁性体の比較

ここがポイント

磁性と半導体性を併せ持つ強磁性半導体では、半導体中の電子とスピン双方の自由度を制御することが可能であり、次世代スピントロニクスデバイス材料として注目されています。強磁性半導体を用いたデバイスは、従来の半導体デバイスに強磁性の性質を付加した高機能なものになると見込まれます。

室温で強磁性を示す物質は少なく、スピントロニクスデバイスへの応用には室温での強磁性発現が不可欠ですが、研究代表者の福村氏らはCoドーピングTiO₂が室温で600Kというきわめて高い強磁性を示すことを発見、さらにこの物質の薄膜が透明性を保ちつつ電気を流し、強磁性を示す稀有な特性を有することを見出しました。

そこで本研究では、CoドーピングTiO₂を用いたスピントロニクスデバイスの室温動作をめざし、以下の4つのステージに分けて研究開発及び実証を行いました。

またこれら研究成果に対して、2007年 第10回丸文研究奨励賞、2007年トムソンサイエンティフィックリサーチフロント賞(注7)を受賞しました。

①CoドーピングTiO₂の基礎物性を明らかにする。

CoドーピングTiO₂のキュリー温度は600K(すなわち327°C)という室温よりはるかに高い値であることがわかりました。強磁性半導体のなかでもきわめて高いキュリー温度は、CoドーピングTiO₂が室温での応用に適していることを意味します。

②スピントロニクスデバイスの動作を実証する

CoドーピングTiO₂を用いたトンネル磁気抵抗素子(注8)が200K(-73°C)まで動作することがわかりました。CoドーピングTiO₂を用いた世界で初めてのデバイス実証です。今までの強磁性半導体を用いたトンネル磁気抵抗素子の動作温度は100K(-173°C)以下に留まっていたものが、約100°Cも向上しました。トンネル磁気抵抗素子は現在、ハードディスクの読み取りヘッドに应用されているものです。

③異なるタイプのスピントロニクスデバイスを実証する。

CoドーピングTiO₂を誘電多層膜(注9)でサンドウィッチした構造の1次元磁気フォトニック結晶(注10)では、もともと大きなCoドーピングTiO₂の磁気光学効果がさらに増大することがわかりました。

④産業応用に適した手法で薄膜の作製およびデバイスの実証を行う。

今までの実験では単結晶基板上に成長したエピタキシャル薄膜(注11)を用いていましたが、産業応用のためには

より汎用性の高い作製法と、安価な基板への薄膜作製が求められることから、スパッタ法によるガラス基板へのCoドーピングTiO₂薄膜の作製を行いました。作製条件を最適化した結果、今までより大きな磁化を持つ強磁性が得られました。

ブレイクスルーへの道のり

1998年: 東工大の博士研究員として、前身となる研究に着手。酸化亜鉛に磁性イオンをドーピングし、強磁性を持たせて透明な磁石をつくることが目的であった。結局、強磁性は発現せず。

2001年: 共同研究において、コンビナトリアル手法(多種類の物質を同時に少量合成し、目的物を探し出す材料探索法)で室温強磁性体CoドーピングTiO₂を発見。

2003年: CoドーピングTiO₂の物性を調べているうちに、大きな磁気光学効果を初めて観測し、応用を視野に入れた研究がスタート。一方で、透明酸化物と有機半導体の相性に着目し、山形大の城戸淳二教授の研究室およびUCSB(カリフォルニア大学サンタバーバラ校)のHeeger教授のグループで有機デバイスの研究を積む。

2004年: 学生が試料の高品質化に取り組んだのが吉と出てCoドーピングTiO₂の異常ホール効果(注12)を初めて観測し、結果を論文発表。この頃から具体的なデバイス化を検討。試行錯誤のうちに、磁気トンネル接合の作製を開始。

2005年: 思うような結果が得られず、当初の勢いを日に日に失っていく大学院生を激励しながら、1年以上を費やしてトンネル磁気抵抗効果発現の兆しをキャッチ。デバイス動作の実現を確信し、本助成を申請し採択される。この年、200Kまで消えないトンネル磁気抵抗効果を観測。

2006年: トンネル磁気抵抗素子のさらなる動作温度向上に取り組んだがうまくいかず。基本に立ち返った薄膜作製と、基礎物性の測定から強磁性制御手法の探索まで、基礎と応用の両面から多角的に研究を進める。酸化チタン電極でも有機EL素子(注13)が良好に発光することを発見。

2007年: 2004年に見出していた異常ホール効果のスケールアップがかなり普遍的であることを再確認。同時に、600Kという高温まで異常ホール効果を観測。スピン注入有機EL素子は実現しなかったが、酸化チタン半導体とホール輸送層の導電性ポリマーが非常に良いショットキー特性(注14)を持つことが判明し、研究の新展開を図る。

2008年: スパッタ法によりガラス基板でも室温強磁性を示す薄膜の作製に成功し、エピタキシャル薄膜に比べて磁化と磁気光学効果の増大を観測。製膜レートの安定したスパッタ法と1次元磁気フォトニック結晶も難なく作製でき、非常に大きな磁気光学効果を観測。

■サクセス・キー

研究が計画どおりに進めば言うこと無しですが、そう簡単にはいきません。逆境をいかに切り抜けるかが重要であり、基礎に立ち戻ったり視点を変えたことでうまくいく場合もあります。その際には、日ごろから基礎を理解することと広い視野でアンテナを張っておくことが必須です。山形大とUCSBでの修行は、新しい研究を展開していくための、いい意味での回り道となりました。

研究を進める上では、計測に強い人材やスパッタ法の経験者が運良く加わったことがプラスになりました。また、

CoドーピングTiO₂のデバイスとしての可能性を示した論文の掲載、各賞の受賞や招待講演の経験が推進力として役立ちました。

■ネクスト・ストーリー

- 本研究の成果によって、以下のことが期待されます。
- これまで強磁性金属に限られていた室温動作スピントロニクスデバイスの材料の選択肢が大きく広がります。本室温強磁性半導体は強磁性金属にない性質を有しており、新機能を持つ半導体スピントロニクスデバイスが誕生すること期待されます。
 - CoドーピングTiO₂は可視光にほぼ透明であるため、透明な半導体デバイスの実現が期待できます。将来的には窓ガラスや車のフロントガラス、プラスチックにも搭載可能な磁気デバイスとなる可能性があります。
 - CoドーピングTiO₂の大きい磁気光学効果(注15)を用いて、偏光ガラスの反射抑制、ぎらつき防止などへの応用も考えられます。
 - ガラス上に薄膜が作製できるようになり、今後は光・電界誘起による強磁性スイッチングについて具体的なデバイス実証の研究を進めいく予定です。巨大な磁気光学効果についても、応用の観点から研究を進めています。

(注1) 永久磁石の材料のこと。一般的なものとしては、鉄、コバルト、ニッケル等がある。強磁性物質は外部磁場がなくても自発磁化を持つことが出来る。
 (注2) 固体中の電子の電荷とスピン(量子力学的な自由度の一つ)の両方を工学的に利用・応用する研究分野でBeyond CMOS技術の候補である。このスピンの不揮発性を利用して、常時電力を必要としないメモリといった省電力デバイスの実現等が期待されている。
 (注3) キュリー温度: 材料が強磁性に転移する温度。強磁性体はキュリー温度以下でのみ強磁性を示す。
 (注4) スパッタ法: 薄膜作製法の一つ。産業応用にも広く用いられている。真空チャンバー内の目的材料のターゲットに、高電圧をかけてイオン化した希ガス元素等を衝突させ、ターゲットの原子をはぎ出す(sputter)ことで薄膜を作製する。
 (注5) 有機スピントロニクス: 有機材料を用いたスピントロニクス。有機材料の特長を活かしたスピントロニクスデバイスへの展開が期待されている。
 (注6) ケルビン: 温度を表す単位。日常使われる温度(°C)に273.15度を足したものがケルビンである。すなわち、0°Cは273.15Kである。
 (注7) 世界最大の特許および学術文献情報データベース・分析システムを有し、日米欧で特許引用回数情報を提供しているThomson Scientificが、日本で研究が進められている100の研究開発(R&D)分野において最も活躍しているとして10数名の引用件数が多い著名な科学者に送られるThomson Scientific Research Front Award 2007を受賞。
 (注8) 2つの強磁性体が強い絶縁層を介して接合を形成している素子。2つの強磁性体の磁化の相対的な向きによって接合を流れる電流の大きさが変わる。現在、ハードディスクの読み取りヘッドに应用されている。
 (注9) 異なる屈折率を持つ層から成る多層膜。
 (注10) 磁気膜を誘電多層膜でサンドウィッチした構造を持つ人工結晶で、大きな磁気光学効果を示す。
 (注11) 単結晶基板の上にエピタキシャル成長した薄膜。薄膜の結晶格子は基板の結晶格子にそろって配列する。
 (注12) 強磁性体で電流を流すと、電流および磁化に垂直な方向に起電力が生じる現象。半導体に一般に見られる正常ホール効果は、ローレンツ力により、電流および印加磁場に垂直な方向に起電力が生じる。
 (注13) 発光層が有機化合物からなる発光素子。
 (注14) 金属と半導体の接合で、かかる電圧の符号により流れる電流の大きさが異なる(整流作用)こと。
 (注15) 磁場中の物質の中を光が透過もしくは反射するとその光の偏光方向が変化する現象。磁気光学ディスクや光アイソレーターなど記録媒体や光通信に利用されている。

プロジェクトID・研究テーマ名・年度
 05A24020d「室温強磁性半導体を用いた室温動作スピントロニクスデバイスの開発」(平成17年度第1回公募)

代表研究者・所属機関・所属部署名・役職名
福村 知昭 東北大学金属材料研究所 講師