

(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/028299 A1

(51) 国際特許分類:

H01F 1/40 (2006.01) H01L 27/105 (2006.01)

C30B 29/48 (2006.01) H01L 29/82 (2006.01)

H01L 21/8246 (2006.01)

Hisazumi) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番
1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 小倉 昌子
(OGURA, Masako) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市
山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/017100

(74) 代理人: 西岡 伸泰 (NISHIOKA, Nobuyasu); 〒5400026
大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番13号 住友生命・
大西ビル10階 Osaka (JP).

(22) 国際出願日:

2005年9月9日 (09.09.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-263479 2004年9月10日 (10.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大
学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒
5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

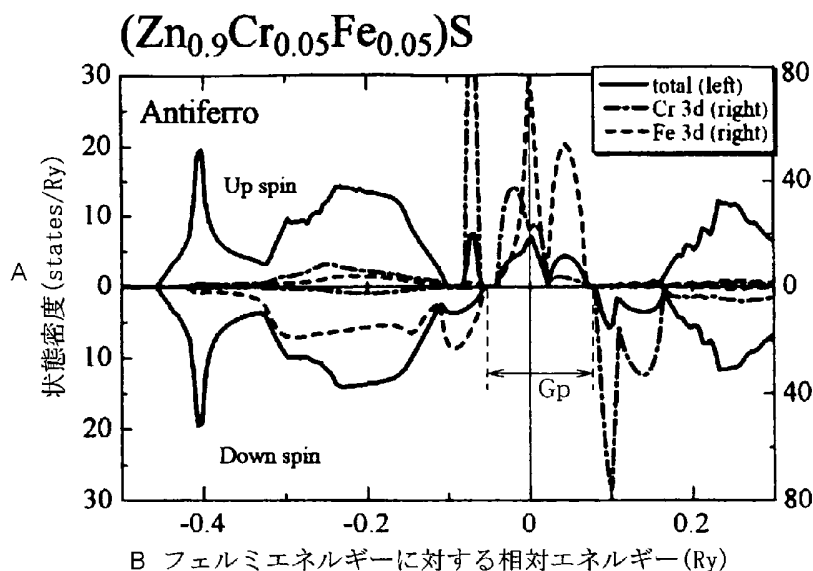
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 赤井 久純 (AKAI,

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: ANTIFERROMAGNETIC HALF METALLIC SEMICONDUCTOR AND METHOD FOR FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: 反強磁性ハーフメタリック半導体及びその製造方法



A STATE DENSITY (states/Ry)

B RELATIVE ENERGY (Ry) TO FERMİ ENERGY

(57) Abstract: An antiferromagnetic half metallic semiconductor is manufactured by adding two or more types of magnetic elements, including a magnetic element having a d-electron number of less than 5 and a magnetic element having a d-electron number of more than 5, to a semiconductor so as to substitute a part of the elements of the semiconductor with the magnetic elements of the two types or more.

[続葉有]



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(57) 要約: 本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体は、半導体にd電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より多い磁性元素とを含む2種類以上の磁性元素を添加して、前記半導体の一部の元素を前記2種類以上の磁性元素で置換することにより作製される。

明 細 書

反強磁性ハーフメタリック半導体及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、反強磁性を有し、且つ、上向き電子スピン状態及び下向き電子スピン状態の一方の電子スピン状態で金属としての性質を示すのに対して他方の電子スピン状態で絶縁体或いは半導体としての性質を示すハーフメタリックな反強磁性ハーフメタリック半導体及びその製造方法に関するものである。

10

背景技術

従来、強磁性を有するハーフメタリック磁性体(以下、ハーフメタリック強磁性体という)としては、ホイスラー合金、ペロブスカイト型マンガン酸化物、閃亜鉛鉱型 CrAs 、希薄磁性半導体等が知られている。近年、電子の電荷とスピンを利用した半導体材料、即ちスピントロニクス材料の研究が進められており、閃亜鉛鉱型 CrAs 及び希薄磁性半導体はスピントロニクス材料に含まれる。希薄磁性半導体としては、例えば $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$ や $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ が知られている。

これに対し、反強磁性を有するハーフメタリック磁性体(以下、ハーフメタリック反強磁性体という)は、1995年にド・グルート達によって存在の可能性が指摘され(H.van Leuken and de Groot, Phys.Rev.Lett.74(1995) 1171)、その後、ピケットによって電子状態計算からダブルペロフスカイト構造を有する La_2VCuO_6 及び La_2MnVO_6 が提案された(W.Picket, Phys.Rev.Lett.77(1996) 3185)。

しかしながら、ピケットによって提案されたハーフメタリック反強磁性体は、遷移金属酸化物をベースとした金属間化合物であって、半導体をベースとしたスピントロニクス材料ではない。スピントロニクス材料としてのハーフメタリック

25

反強磁性体については、提案された事実も製造された事実もない。

そこで本発明の目的は、反強磁性を有し、且つハーフメタリックな新規なスピントロニクス材料である反強磁性ハーフメタリック半導体及びその製造方法を提供することである。

5

発明の開示

本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体は、半導体にd電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より多い磁性元素とを含む2種類以上の磁性元素を添加して、前記半導体の一部の元素を前記2種類以上の磁性元素で置換することにより作製される。

10

第1の具体的構成において、添加する磁性元素は2種類であって、一方の磁性元素が有するd電子数と他方の磁性元素が有する正孔数は同数或いは略同数である。具体的には、前記2種類の磁性元素は、TiとNi、VとCo、CrとFe、TiとFe、TiとCo、VとFe、VとNi、CrとCo、CrとNi、FeとCo、MnとFe、MnとCo、VとMn、及びCrとMnの群より選ばれた何れか1つの組合せである。尚、Mnのd電子数は、母体となる半導体や組み合わせる磁性元素によって、5より少なくなり、或いは5より多くなる。

15

上述の如く半導体にd電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より多い磁性元素とを含む2種類以上の磁性元素を添加することによって反強磁性及びハーフメタリックが発現する理由は次のように考えられる。以下の説明では、2種類の磁性元素をV及びCoとする。

20

図22及び図23はそれぞれ、VとCoが磁気モーメントを平行に揃えた場合のVとCoの状態密度曲線、及びVとCoが結合した後の状態密度曲線を表わしている。又、図24及び図25はそれぞれ、VとCoが磁気モーメントを反平行に揃えた場合のVとCoの状態密度曲線、及びVとCoが結合した後の状態密度曲線を表わしている。図中の縦軸はエネルギーの大きさを表わしており、縦軸よ

25

りも左側の曲線が上向きスピン電子の状態密度、右側の曲線が下向きスピン電子の状態密度を表わしている。又、図中の斜線のハッチングはd軌道に電子が収容されていることを表わしている。

VとCoが磁気モーメントを平行に揃えた場合には、図22に細線の矢印で示す如く、V及びCoの上向きスピン電子及び下向きスピン電子がそれぞれ、VとCoの間で電子数に応じたエネルギー差を有する2つの状態を移動してVとCoが結合し、結合後の上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は、図23に示す曲線で表わされる。このとき、電子のエネルギーは全体として僅かに低下する。この様に、VとCoが互いに磁気モーメントを平行に揃えて結合する強磁性的結合は、超交換相互作用により電子のエネルギーが低下して安定すると考えられる。

これに対し、VとCoが磁気モーメントを反平行に揃えた場合には、図24に細線の矢印で示す如く、VとCoの上向きスピン電子がVとCoの間でエネルギー差のない2つの状態を移動してVとCoが結合し、結合後の上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は、図25に示す曲線で表わされる。このとき、電子のエネルギーは全体として低下する。この様に、VとCoが互いに磁気モーメントを反平行に揃えて結合する反強磁性的結合は、二重交換相互作用により電子のエネルギーが低下して安定すると考えられる。

一般に二重交換相互作用は超交換相互作用よりも強い。従って、強磁性的結合よりも反強磁性的結合が安定であり、VとCoは互いに磁気モーメントを反平行に揃えて結合すると考えられる。ここで、Vのd電子数とCoの正孔数は共に3つと同じであるので、VとCoの磁気モーメントが互いに打ち消しあって反強磁性が発現することになると考えられる。

又、図22に示す如くVとCoが磁気モーメントを平行に揃えた場合には、VとCoの上向きスピン電子のエネルギー差、及びVとCoの下向きスピン電子のエネルギー差は比較的小さいため、V及びCoの上向きスピン電子及び下向きス

ピン電子がそれぞれVとC oの間を移動して、上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は、上述の如く図2 3に示す曲線で表わされることになる。図示の如く、フェルミエネルギー E_F 付近での上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は何れもゼロより大きくなり、ハーフメタリックは発現しないと考
5 えられる。

これに対し、図2 4に示す如くVとC oが磁気モーメントを反平行に揃えた場合には、VとC oの下向きスピン電子のエネルギー差が大きいためにVとC oの間で下向きスピン電子の移動が起こり難く、上向きスピン電子のみがVとC oの間を移動して、上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は、上述の如
10 く図2 5に示す曲線で表わされることになる。図示の如く、下向きスピン電子の状態密度はゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギー E_F が存在することとなる一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー E_F 付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックが発現することになると考えられる。

15 上述の如く反強磁性及びハーフメタリックが発現することは、第1原理電子状態計算により確認されている。

尚、2種類の磁性元素の内、一方の磁性元素のd電子数と他方の磁性元素の正孔数が同じである場合には上述の如く反強磁性が発現するが、一方の磁性元素のd電子数と他方の磁性元素の正孔数が完全に同じではなく略同じである場合には、
20 2種類の磁性元素の磁気モーメントの大きさが僅かに異なるため、全体として僅かに磁性を有するフェリ磁性が発現することになると考えられる。本願明細書においては、「反強磁性」に、僅かに磁性を有する「フェリ磁性」が含まれるものとする。

又、第2の具体的構成において、添加する磁性元素は3種類であって、2種類
25 の磁性元素がそれぞれ有するd電子数の総数と該2種類の磁性元素以外の1種類の磁性元素が有する正孔数は同数或いは略同数である。具体的には、前記3種類

の磁性元素は、TiとVとNi、TiとVとCo、TiとNiとCo、VとNiとCo、CrとMnとCo、及びVとMnとFeの群より選ばれた何れか1つの組合せである。

上記具体的構成においては、3種類の磁性元素の内、2種類の磁性元素は互いに磁気モーメントを平行に揃えて強磁性的に結合し、該2種類の磁性元素と他の1種類の磁性元素は互いに磁気モーメントを反平行に揃えて反強磁性的に結合する。ここで、2種類の磁性元素がそれぞれ有するd電子の総数と該2種類の磁性元素以外の1種類の磁性元素が有する正孔数が同じ或いは略同じであるので、2種類の磁性元素を添加する第1の具体的構成と同様に、反強磁性が発現することになる。

3種類の磁性元素がTiとVとNiである場合、TiとVは強磁性的に結合する一方、Ti及びVとNiは反強磁性的に結合し、TiとVとCoである場合には、TiとVは強磁性的に結合する一方、Ti及びVとCoは反強磁性的に結合する。又、TiとNiとCoである場合には、NiとCoは強磁性的に結合する一方、TiとNi及びCoは反強磁性的に結合し、VとNiとCoである場合には、NiとCoは強磁性的に結合する一方、VとNi及びCoは反強磁性的に結合する。更に、3種類の磁性元素がCrとMnとCoである場合、CoとMnは強磁性的に結合する一方、Co及びMnとCrは反強磁性的に結合し、3種類の磁性元素がVとMnとFeである場合、VとMnは強磁性的に結合し、V及びMnとFeは反強磁性的に結合する。

上述の如く、本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体及びその製造方法によれば、反強磁性を有し、且つハーフメタリックである新規なスピントロニクス材料を実現することが出来る。

図面の簡単な説明

図1は、組成式 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.05})\text{S}$ で表わされる半導体の反強磁性状

態での電子状態密度を表わすグラフである。

図2は、上記半導体の強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図3は、上記半導体のスピングラス状態での電子状態密度を表わすグラフである。

5 図4は、Cr及びFeの濃度と反強磁性転移温度の関係を表わすグラフである。

図5は、組成式($\text{Zn}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$)Sで表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図6は、上記半導体の強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

10 図7は、上記半導体のスピングラス状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図8は、組成式($\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$)Oで表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図9は、上記半導体のスピングラス状態での電子状態密度を表わすグラフである。

15 図10は、組成式($\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}$)Seで表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図11は、上記半導体のスピングラス状態での電子状態密度を表わすグラフである。

20 図12は、組成式($\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}$)Oで表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図13は、組成式 $\text{Cu}(\text{Al}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})\text{S}_2$ で表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図14は、上記半導体の強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

25 図15は、上記半導体のスピングラス状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図16は、組成式($\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}$)Sで表わされる半導

体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図17は、上記半導体の強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図18は、上記半導体のスピングラス状態での電子状態密度を表わすグラフである。

5 図19は、組成式($\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$) O_2 で表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図20は、組成式($\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$) O_2 で表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

10 図21は、組成式($\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$) O_2 で表わされる半導体の反強磁性状態での電子状態密度を表わすグラフである。

図22は、VとCoが磁気モーメントを平行に揃えた場合のVとCoの状態密度曲線を表わす図である。

図23は、上記場合にVとCoが結合した後の状態密度曲線を表わす図である。

15 図24は、VとCoが磁気モーメントを反平行に揃えた場合のVとCoの状態密度曲線を表わす図である。

図25は、上記場合にVとCoが結合した後の状態密度曲線を表わす図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態につき、図面に沿って具体的に説明する。

20 本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体は、半導体の一部の元素がd電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より多い磁性元素とを含む2種類以上の磁性元素で置換されているものである。

本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体は、基板上に母体となる半導体薄膜を成長させると同時に、d電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より
25 り多い磁性元素とを含む2種類以上の磁性元素を数%ずつ添加して作製される。

母体となる半導体としては、例えばII-VI族化合物半導体、III-V族化合物半

導体、カルコパイライト型の結晶構造を有する I-III-VI 族化合物半導体、カルコパイライト型の結晶構造を有する II-VI-V 族化合物半導体、酸化物半導体等が採用される。II-VI 族化合物半導体としては、例えば ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdTe 等が採用可能であり、III-V 族化合物半導体としては、
5 例えば GaAs、GaN、InAs、AlAs、InSb、GaSb、GaP、InP 等が採用可能である。又、カルコパイライト型 I-III-VI 族化合物半導体としては、例えば CuAlS₂、AgCaS₂、AgGaS₂ 等が採用可能であり、カルコパイライト型 II-VI-V 族化合物半導体としては、例えば CdGeP₂、ZnGeP₂、CdGeAs₂ 等が採用可能である。更に、酸化物半導体としては、
10 例えば TiO₂ が採用可能である。

又、薄膜成長方法としては、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法、レーザ MBE 法、低温 MBE 法、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) 法等、周知の薄膜成長方法を採用することが可能である。尚、基板上に半導体薄膜として III-V 族化合物半導体を成長させる場合には、低温 MBE 法を採用する
15 ことが望ましい。

更に、添加する磁性元素は、2 種類の遷移金属元素であって、一方の磁性元素が有する d 電子数と他方の磁性元素が有する正孔数とが同数或いは略同数である。2 種類の遷移金属元素は、例えば Ti と Ni、V と Co、Cr と Fe、Ti と Fe、Ti と Co、V と Fe、V と Ni、Cr と Co、Cr と Ni、Fe と Co、
20 Mn と Fe、Mn と Co、V と Mn、及び Cr と Mn の群から選ばれた 1 つの組合せである。又、3 種類の遷移金属元素を用いることも可能であって、3 種類の遷移金属元素は、例えば Ti と V と Ni、Ti と V と Co、Ti と Ni と Co、V と Ni と Co、Cr と Mn と Co、及び V と Mn と Fe の群より選ばれた 1 つの組合せである。

25 上述の製造方法によれば、半導体薄膜が成長する過程で該半導体薄膜の一部の元素が 2 種類以上の磁性元素で置換されて、反強磁性を有し、且つハーフメタリ

ックな反強磁性ハーフメタリック半導体が得られる。

半導体薄膜として、II-VI族化合物半導体薄膜を成長させた場合には、II族元素が磁性元素で置換され、III-V族化合物半導体薄膜を成長させた場合には、III族元素が磁性元素で置換される。又、カルコパイライト型I-III-VI族化合物半導体薄膜を成長させた場合には、III族元素が磁性元素で置換され、カルコパイライト型II-VI-V族化合物半導体薄膜を成長させた場合には、II族元素が磁性元素で置換される。

反強磁性及びハーフメタリックが発現する理由は次のように考えられる。以下の説明では、2種類の磁性元素をV及びCoとする。

10 即ち、図22に示す如くVとCoが磁気モーメントを平行に揃えた場合には、超交換相互作用によって強磁性的結合が安定すると考えられる一方、図24に示す如くVとCoが磁気モーメントを反平行に揃えた場合には、二重交換相互作用によって反強磁性的結合が安定すると考えられる。一般に二重交換相互作用は超交換相互作用よりも強い。従って、強磁性的結合よりも反強磁性的結合が安定であり、VとCoは互いに磁気モーメントを反平行に揃えて結合すると考えられる。

15 ここで、Vのd電子数とCoの正孔数は共に3つと同じであるので、VとCoの磁気モーメントが互いに打ち消しあって反強磁性が発現することになると考えられる。

又、図24に示す如くVとCoが磁気モーメントを反平行に揃えた場合には、

20 VとCoの下向きスピン電子のエネルギー差が大きいためにVとCoの間で下向きスピン電子の移動が起こり難く、上向きスピン電子のみがVとCoの間を移動して、上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は図25に示す曲線で表わされることになる。図示の如く、下向きスピン電子の状態密度はゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギー E_F が存在することとなる一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー E_F 付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックが発現することになると考え

25

られる。

反強磁性及びハーフメタリックが発現することは、第1原理電子状態計算により確認されている。

尚、2種類の磁性元素の内、一方の磁性元素のd電子数と他方の磁性元素の正孔数が同じである場合には上述の如く反強磁性が発現するが、一方の磁性元素のd電子数と他方の磁性元素の正孔数が完全に同じではなく略同じである場合には、2種類の磁性元素の磁気モーメントの大きさが僅かに異なるため、全体として僅かに磁性を有するフェリ磁性が発現することになると考えられる。例えば、 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{S}$ はフェリ磁性を有するものとなるが、CrとCoの濃度を調整することによって、反強磁性を有するものを得ることが出来る。

又、3種類の遷移金属元素が用いられる場合には、3種類の遷移金属元素の内、2種類の遷移金属元素がそれぞれ有するd電子数の総数と該2種類の遷移金属元素以外の1種類の遷移金属元素が有する正孔数とが同数或いは略同数となる様、3種類の遷移金属元素の濃度が調整され、これによって反強磁性を有する半導体を得ることが出来る。例えば、 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025})\text{S}$ は、ZnSにCrを5%、MnとCoを2.5%ずつ添加することによってMnとCoのd電子数の総数とCrの正孔数が同数となり、反強磁性を有するものとなる。又、 $(\text{Zn}_{0.9}\text{V}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Fe}_{0.05})\text{S}$ は、ZnSにFeを5%、MnとVを2.5%ずつ添加することによってMnとFeのd電子数の総数とVの正孔数が同数となり、反強磁性を有するものとなる。

本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体は、外部磁場の影響を受けない反強磁性を有しているので、外部磁場の影響を受ける強磁性スピントロニクス材料とは異なるデバイスへの応用が期待される。例えば、MRAM(Magnetic Random Access Memory)、センサー、スピン注入素子、光磁気デバイス、スピントランジスタ、スピンFET、単一スピン超伝導体等への応用が考えられる。又、本発明に係る反強磁性ハーフメタリック半導体はハーフメタリックであるので、半導

体スイッチング素子に応用した場合には、高いスイッチング速度を得ることが出来る。

第1実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式($Zn_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05}S$)で表わされ、II-VI族化合物半導体であるZnSのII族元素Znの一部が遷移金属元素であるCrとFeで置換されている。

該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(100)基板上にレーザMBE法によりZnS薄膜を成長させると同時に、CrガスとFeガスを基板に向けて照射してCr及びFeを5%ずつ添加する。このとき、
基板温度は例えば150~200℃、Zn分子線のビーム圧力は例えば $2.5 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5}$ Pa、S分子線のビーム圧力は例えば $1.5 \times 10^{-4} \sim 12 \times 10^{-4}$ Paに設定される。又、Cr及びFeのガス圧は、例えば $2.5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$ Paに設定される。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1原理電子状態計算を行なった。ここで、第1原理電子状態計算の手法としては、KKR(Korringa-Kohn-Rostoker)法(グリーン関数法とも呼ばれる)と、CPA(Coherent-Potential Approximation: コヒーレント・ポテンシャル近似)法と、LDA(Local-Density Approximation: 局所密度近似)法とを組み合わせた公知のKKR-CPA-LDA法を採用した。

図1乃至図3はそれぞれ、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態、強磁性状態、及び局所磁気モーメントの向きが不規則なスピングラス状態での状態密度曲線を表わしている。図中の実線は全状態密度、一点鎖線はCrの3d軌道位置での局所状態密度、破線はFeの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。尚、図3は、スピングラス状態での上向きスピン電子の状態密度曲線のみを表わしており、下向きスピン電子の状態密度曲線は、上向きスピン電子と同じであるので、図示を省略している。

反強磁性状態では、図1に実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している。一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。この様に、下向きスピン電子の状態は半
5 導体としての性質を表わす一方、上向きスピン電子の状態は金属としての性質を表わしており、ハーフメタリックが発現していると言える。

これに対し、強磁性状態では、図2に実線で示す如く、上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は何れもフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックは発現していないと言える。

10 又、スピングラス状態でも、図3に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。又、下向きスピン電子の状態密度も、フェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックは発現していないと言える。

又、上述の状態密度曲線から、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現
15 すると言える。

更に、反強磁性状態から常磁性状態に移行する反強磁性転移温度(ネール温度)を計算すると445 Kであった。ここで、反強磁性転移温度は、強磁性状態から
20 常磁性状態に移行する強磁性転移温度(キュリー温度)を算出する公知の方法と同様に、スピングラス状態と反強磁性状態とのエネルギー差から平均場近似によって算出した。

更に又、Cr及びFeの濃度を変化させて、各濃度での反強磁性転移温度を算出した。図4は、反強磁性転移温度の算出結果を表わしている。図中のプロット
25 は、 $(Zn_{1-x}Cr_{x/2}Fe_{x/2})S$ で表わされる組成式中の x が0.02、0.04、0.06、0.08、0.10であるときの反強磁性転移温度の算出値を表わしてお

り、曲線は、これらのプロットを近似曲線で結んだものである。図示の如く、 x が0.02以上で273 K(=0℃)以上の反強磁性転移温度が得られている。

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、上述の如く、室温以上の高い反強磁性転移温度(445 K)を有しているので、室温以上で動作を行なうデバイスに用いることが出来る。

第2実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式($Zn_{0.9}V_{0.05}Co_{0.05}$)Sで表わされ、II-VI族化合物半導体であるZnSのII族元素Znの一部が遷移金属元素であるVとCoで置換されている。

10 該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(100)基板上にレーザMBE法によりZnS薄膜を成長させると同時に、VとCoを5%ずつ添加する。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

15 図5乃至図7はそれぞれ、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態での状態密度曲線を表わしている。図中の実線は全状態密度、一点鎖線はVの3d軌道位置での局所状態密度、破線はCoの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。尚、図7は、スピングラス状態での上向きスピン電子の状態密度曲線のみを表わしており、下向きスピン電子の状態密度曲線は、上向きスピン電子と同じであるので、図示を省略している。

反強磁性状態では、図5に実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップGpが形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

25 これに対し、強磁性状態では、図6に実線で示す如く、上向きスピン電子及び下向きスピン電子の状態密度は何れもフェルミエネルギー付近でゼロよりも大き

くなっており、ハーフメタリックは発現していないと言える。

又、スピングラス状態でも、図7に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。又、下向きスピン電子の状態密度も、フェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックは発現していないと言える。

又、上述の状態密度曲線から、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

更に、反強磁性転移温度を計算すると349 Kであった。この様に、本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、室温以上の高い反強磁性転移温度を有しているので、室温以上で動作を行なうデバイスに用いることが出来る。

第3実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式($Zn_{0.9}Cr_{0.05}Co_{0.05}$)Oで表わされ、II-VI族化合物半導体であるZnOのII族元素Znの一部が遷移金属元素であるCrとCoで置換されている。

該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(100)基板上にレーザMBE法によりZnO薄膜を成長させると同時に、CrとCoを5%ずつ添加する。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

図8及び図9はそれぞれ、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態及びスピングラス状態での状態密度曲線を表わしている。図中の実線は全状態密度、一点鎖線はCrの3d軌道位置での局所状態密度、破線はCoの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。尚、図9は、スピングラス状態での上向きスピン電子の状態密度曲線のみを表わしており、下向きスピン電子の状態密度曲

線は、上向きスピン電子と同じであるので、図示を省略している。

反強磁性状態では、図8に実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー
5 付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

これに対し、スピングラス状態では、図9に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。又、下向きスピン電子の状態密度も、フェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックは発現していないと言える。尚、強磁性状態でも、ハーフメタ
10 リックは発現しないことを確認した。

又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

更に、反強磁性転移温度を計算すると 484 K であった。この様に、本実施例
15 の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、室温以上の高い反強磁性転移温度を有しているので、室温以上で動作を行なうデバイスに用いることが出来る。

第4実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.05})\text{Se}$ で表わされ、II-VI族化合物半導体である ZnSe のII族元素 Zn
20 の一部が遷移金属元素である Cr と Fe で置換されている。

該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、 $\text{GaAs}(100)$ 基板上にレーザMBE法により ZnSe 薄膜を成長させると同時に、 Cr と Fe を5%ずつ添加する。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現す
25 ることを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

図10及び図11はそれぞれ、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性

状態及びスピングラス状態での状態密度曲線を表わしている。図中の実線は全状態密度、一点鎖線はCrの3d軌道位置での局所状態密度、破線はFeの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。尚、図11は、スピングラス状態での上向きスピン電子の状態密度曲線のみを表わしており、下向きスピン電子の状態密度曲線は、上向きスピン電子と同じであるので、図示を省略している。

反強磁性状態では、図10に実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

これに対し、スピングラス状態では、図11に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。又、下向きスピン電子の状態密度も、フェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックは発現していないと言える。尚、強磁性状態でも、ハーフメタリックは発現しないことを確認した。

又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

更に、反強磁性転移温度を計算すると315 Kであった。この様に、本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、室温以上の高い反強磁性転移温度を有しているので、室温以上で動作を行なうデバイスに用いることが出来る。

第5実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式($Zn_{0.9}Cr_{0.05}Fe_{0.05}$)Oで表わされ、II-VI族化合物半導体であるZnOのII族元素Znの一部が遷移金属元素であるCrとFeで置換されている。

該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(10

0)基板上にレーザMBE法によりZnO薄膜を成長させると同時に、CrとFeを5%ずつ添加する。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

- 5 図12は、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態での状態密度曲線を表わしている。図中の実線は全状態密度、一点鎖線はCrの3d軌道位置での局所状態密度、破線はFeの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。図中に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップGpが形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している
- 10 一方、下向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。尚、強磁性状態及びスピングラス状態では、ハーフメタリックは発現しないことを確認した。

- 又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従っ
- 15 て、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

第6実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式 $\text{Cu}(\text{Al}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})\text{S}_2$ で表わされ、I-III-VI族化合物半導体である CuAlS_2 のIII族元素Alの一部が遷移金属元素であるVとMnで置換されている。

- 20 該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(100)基板上にレーザMBE法により CuAlS_2 薄膜を成長させると同時に、VとMnを5%ずつ添加する。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

- 25 図13乃至図15はそれぞれ、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態での状態密度曲線を表わしている。図中

の実線は全状態密度、一点鎖線はVの3d軌道位置での局所状態密度、破線はMnの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。尚、図15は、スピングラス状態での上向きスピン電子の状態密度曲線のみを表わしており、下向きスピン電子の状態密度曲線は、上向きスピン電子と同じであるので、図示を省略している。

反強磁性状態では、図13に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、下向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

又、強磁性状態では、図14に実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップ G_p が形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

これに対し、スピングラス状態では、図15に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。又、下向きスピン電子の状態密度も、フェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックは発現していないと言える。

又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

尚、本発明者らは、 $AgGaS_2$ にMn及びFeの2種類の磁性元素、或いはMn及びCoの2種類の磁性元素を添加することによっても、反強磁性ハーフメタリック半導体を得られることを第1原理電子状態計算により確認した。又、 $CuAlS_2$ にCr及びMnの2種類の磁性元素、或いはMn及びFeの2種類の磁性

元素を添加することによっても、反強磁性ハーフメタリック半導体が得られることを第1原理電子状態計算により確認した。

第7実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式($\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}$
5 $\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}$)Sで表わされ、II-VI族化合物半導体であるZnSのII族元素Znの一部が遷移金属元素であるCrとMnとCoで置換されている。

該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(100)基板上にレーザMBE法によりZnS薄膜を成長させると同時に、Crを5%、MnとCoを2.5%ずつ添加する。

10 本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

図16乃至図18はそれぞれ、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態での状態密度曲線を表わしている。図中の実線は全状態密度、一点鎖線はCrの3d軌道位置での局所状態密度、破線は
15 Mnの3d軌道位置での局所状態密度、二点鎖線はCoの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。尚、図18は、スピングラス状態での上向きスピン電子の状態密度曲線のみを表わしており、下向きスピン電子の状態密度曲線は、上向きスピン電子と同じであるので、図示を省略している。

反強磁性状態では、図16に実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度が
20 ゼロとなってバンドギャップGpが形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

これに対し、強磁性状態では、図17に実線で示す如く、上向きスピン電子及び
25 下向きスピン電子の状態密度は何れもフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックは発現していないと言える。

又、スピングラス状態でも、図18に実線で示す如く、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっている。又、下向きスピン電子の状態密度も、フェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなり、ハーフメタリックは発現していないと言える。

- 5 又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

尚、本発明者らは、ZnSにV、Mn及びFeの3種類の磁性元素を添加することによっても反強磁性ハーフメタリック半導体が得られることを第1原理電子状態計算により確認した。

第8実施例

本実施例の希薄反強磁性ハーフメタリック半導体は、組成式($\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}$) O_2 で表わされ、酸化物半導体である TiO_2 の元素Tiの一部が遷移金属元素であるMnとCoで置換されている。ここで、 TiO_2 はルチル型の結晶構造を有している。

該希薄反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法においては、GaAs(100)基板上にレーザMBE法により TiO_2 薄膜を成長させると同時に、MnとCoを5%ずつ添加する。

本発明者は、上述の製造方法によってハーフメタリック及び反強磁性が発現することを確認すべく、第1実施例と同様に、第1原理電子状態計算を行なった。

図19は、第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態での状態密度曲線を表わしている。図中の太い実線は全状態密度、一点鎖線はMnの3d軌道位置での局所状態密度、細い実線はCoの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。反強磁性状態では、図中に太い実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップGpが形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミ

エネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。従って、反強磁性状態が最も安定であり、反強磁性が発現すると言える。

尚、本発明者らは、 TiO_2 に、Fe及びCoの2種類の磁性元素、或いはCr及びCoの2種類の磁性元素を添加することによっても反強磁性ハーフメタリック半導体が得られることを第1原理電子状態計算により確認した。

図20は、組成式 $(\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ で表わされる半導体について第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態での状態密度曲線を表わしている。図中の太い実線は全状態密度、破線はFeの3d軌道位置での局所状態密度、細い実線はCoの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。反強磁性状態では、図中に太い実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップGpが形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。

図21は、組成式 $(\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ で表わされる半導体について第1原理電子状態計算により得られた反強磁性状態での状態密度曲線を表わしている。図中の太い実線は全状態密度、点線はCrの3d軌道位置での局所状態密度、細い実線はCoの3d軌道位置での局所状態密度を表わしている。反強磁性状態では、図中に太い実線で示す如く、下向きスピン電子の状態密度がゼロとなってバンドギャップGpが形成され、該バンドギャップ中にフェルミエネルギーが存在している一方、上向きスピン電子の状態密度はフェルミエネルギー付近でゼロよりも大きくなっており、ハーフメタリックが発現していると言える。

又、反強磁性状態、強磁性状態及びスピングラス状態の各状態での電子のエネルギーの総和を算出すると、反強磁性状態でのエネルギーが最も低かった。

尚、図19乃至図21は、ルチル型の TiO_2 に2種類の磁性元素を添加した場合についての計算結果を表わしているが、ルチル型の TiO_2 の電子状態とアナターゼ型の TiO_2 の電子状態は略同じであるので、アナターゼ型の TiO_2 に2種類の磁性元素を添加することによっても反強磁性ハーフメタリック半導体が得られると言える。

請 求 の 範 囲

1. 半導体にd電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より多い磁性元素
とを含む2種類以上の磁性元素を添加して、前記半導体の一部の元素を前記2種
5 類以上の磁性元素で置換することにより作製される反強磁性ハーフメタリック半
導体。
2. 添加する磁性元素は2種類であって、一方の磁性元素が有するd電子数と他
方の磁性元素が有する正孔数は同数或いは略同数である請求の範囲第1項に記載
の反強磁性ハーフメタリック半導体。
- 10 3. 前記2種類の磁性元素は、TiとNi、VとCo、CrとFe、TiとFe、
TiとCo、VとFe、VとNi、CrとCo、CrとNi、FeとCo、Mn
とFe、MnとCo、VとMn、及びCrとMnの群より選ばれた何れか1つの
組合せである請求の範囲第2項に記載の反強磁性ハーフメタリック半導体。
- 15 4. 添加する磁性元素は3種類であって、2種類の磁性元素がそれぞれ有するd
電子数の総数と該2種類の磁性元素以外の1種類の磁性元素が有する正孔数は同
数或いは略同数である請求の範囲第1項に記載の反強磁性ハーフメタリック半導
体。
- 20 5. 前記3種類の磁性元素は、TiとVとNi、TiとVとCo、TiとNiと
Co、VとNiとCo、CrとMnとCo、及びVとMnとFeの群より選ばれ
た何れか1つの組合せである請求の範囲第4項に記載の反強磁性ハーフメタリッ
ク半導体。
6. 前記半導体は、II-VI族化合物半導体或いはIII-V族化合物半導体であって、
II-VI族化合物半導体のII族元素或いはIII-V族化合物半導体のIII族元素を前記
磁性元素で置換する請求の範囲第1項乃至第5項の何れかに記載の反強磁性ハー
25 フメタリック半導体。
7. 前記半導体は、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdTe、GaAs、

GaN、InAs、AlAs、InSb、GaSb、GaP、及びInPの群より選ばれた何れか1種の化合物半導体である請求の範囲第6項に記載の反強磁性ハーフメタリック半導体。

8. 前記半導体は、カルコパイライト型の結晶構造を有するI-III-VI族化合物半導体或いはII-VI-V族化合物半導体であって、I-III-VI族化合物半導体のIII族元素或いはII-VI-V族化合物半導体のII族元素を前記磁性元素で置換する請求の範囲第1項乃至第5項の何れかに記載の反強磁性ハーフメタリック半導体。

9. 前記半導体は、CuAlS₂、AgCaS₂、CdGeP₂、ZnGeP₂、CdGeAs₂、及びAgGaS₂の群より選ばれた何れか1種の化合物半導体である請求の範囲第8項に記載の反強磁性ハーフメタリック半導体。

10. 前記半導体は、酸化物半導体である請求の範囲第1項乃至第5項の何れかに記載の反強磁性ハーフメタリック半導体。

11. 基板上に半導体薄膜を成長させると同時に、d電子数が5より少ない磁性元素とd電子数が5より多い磁性元素とを含む2種類以上の磁性元素を添加する反強磁性ハーフメタリック半導体の製造方法。

図1

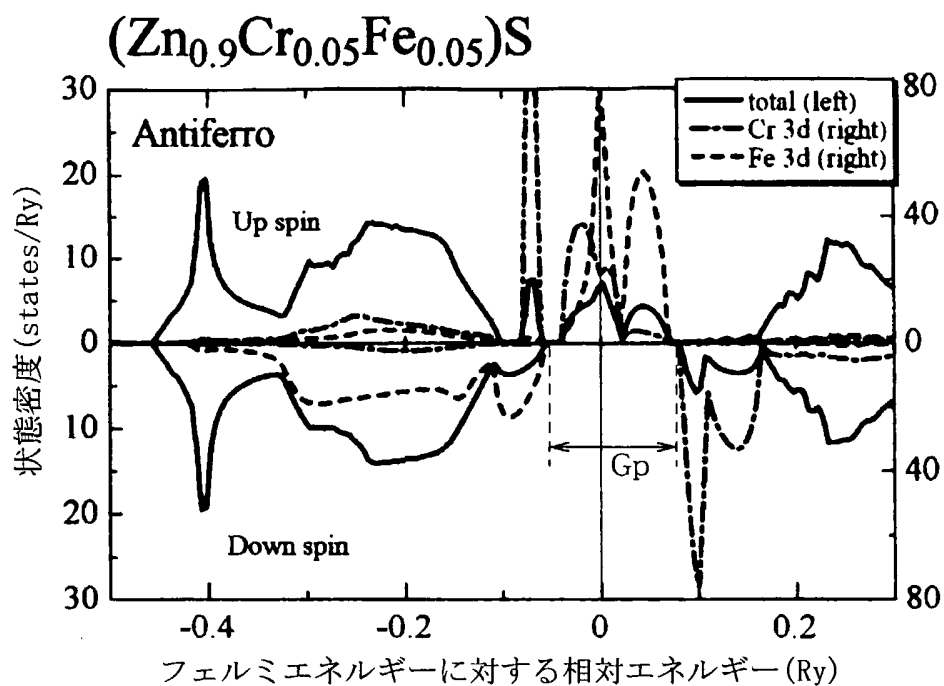


図2

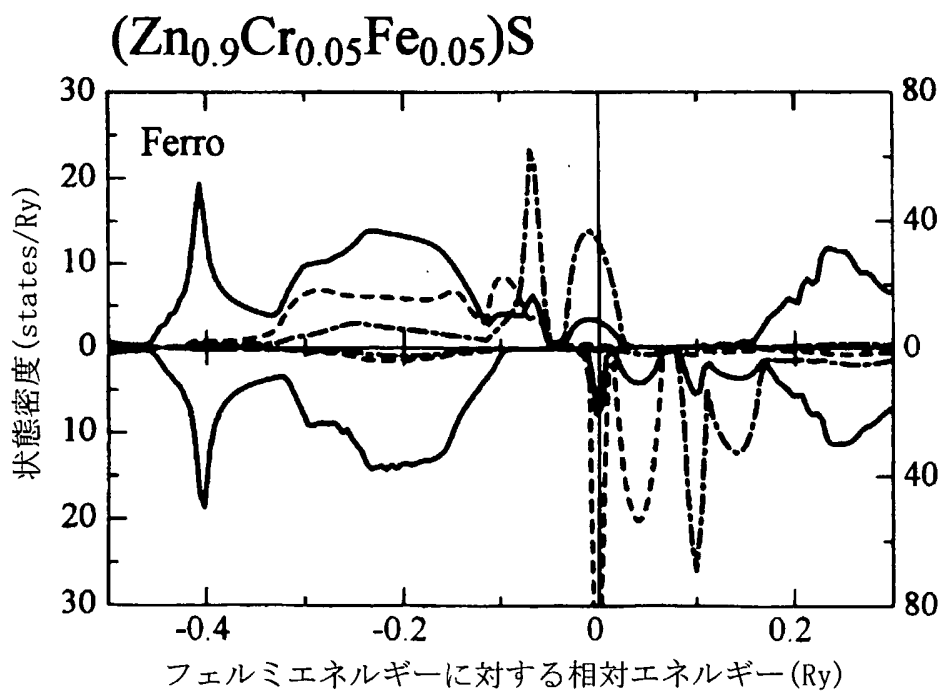


図3

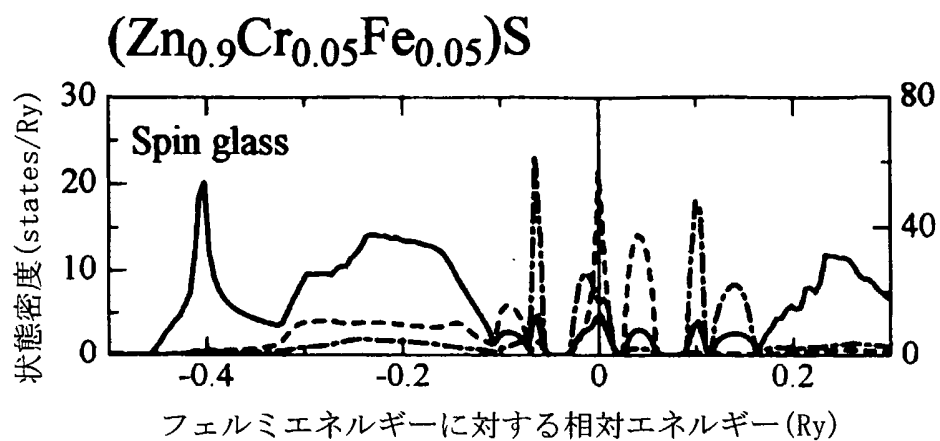


図4

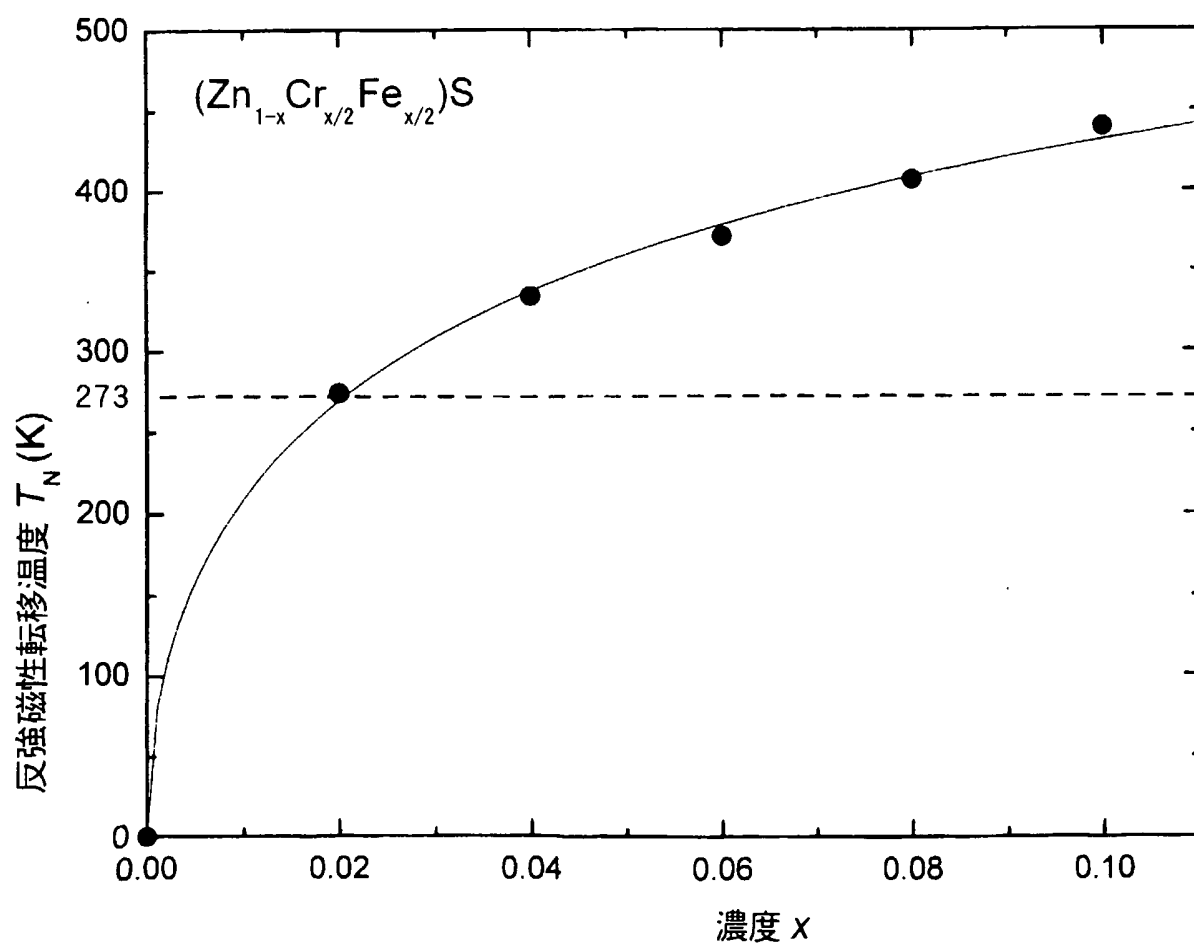


図5

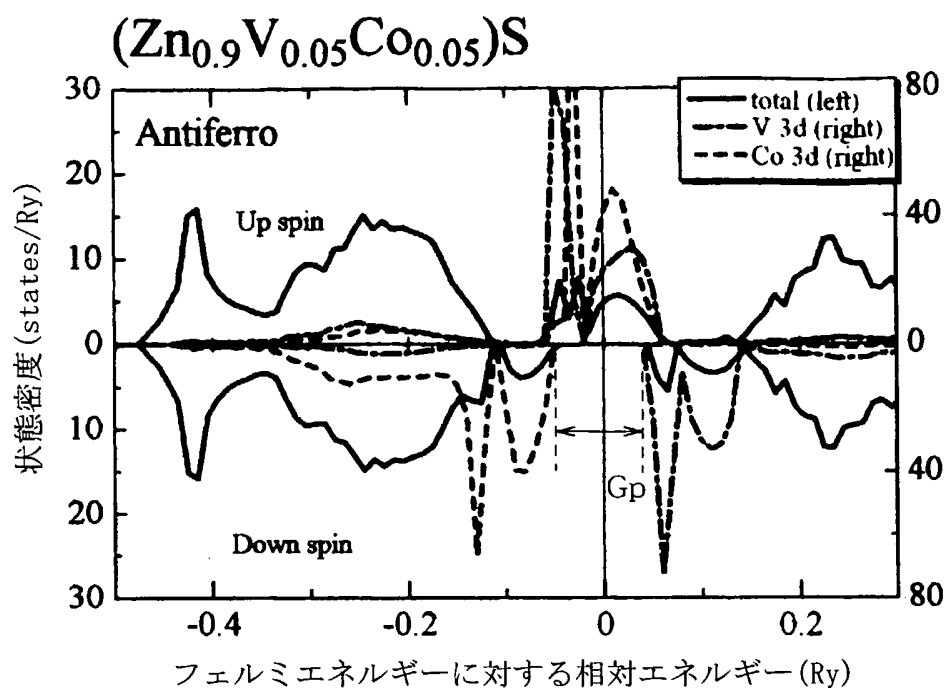


図6

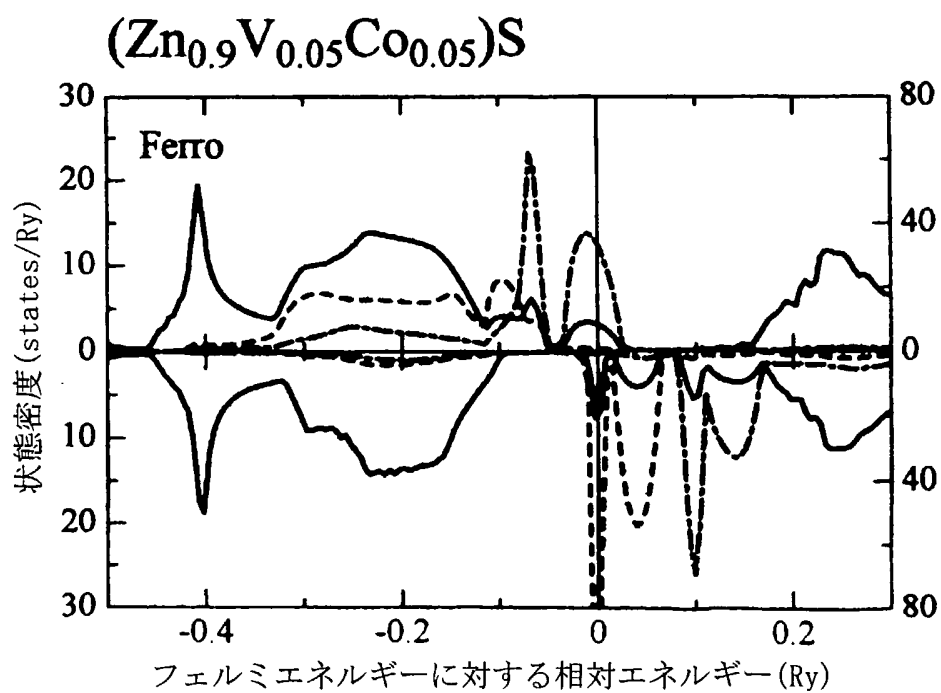


図7

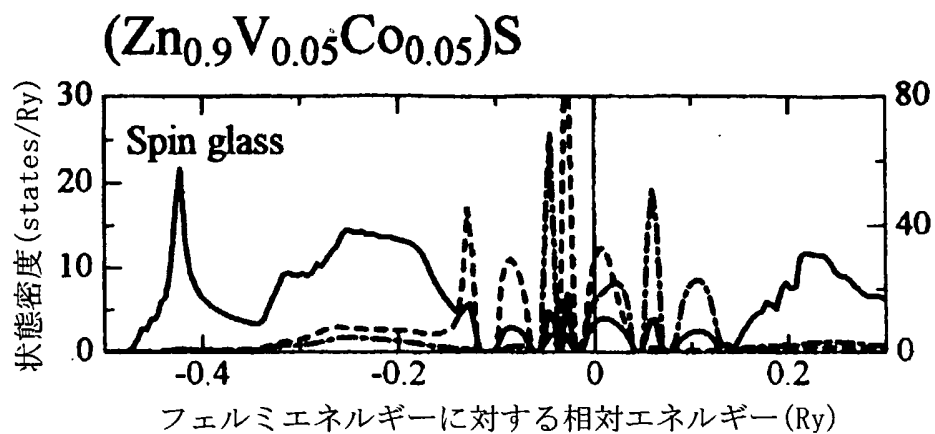
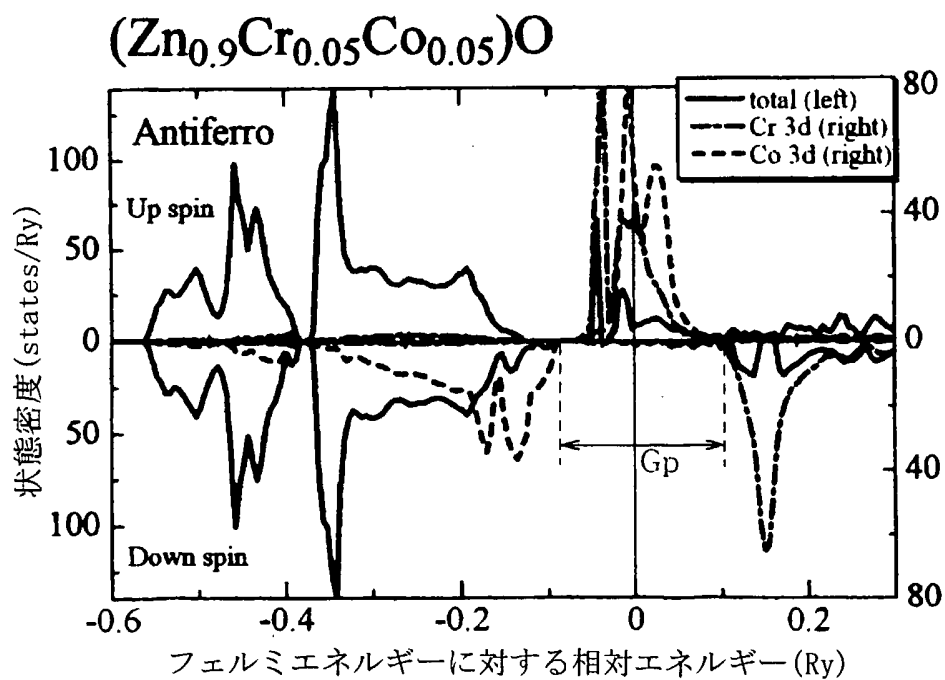


図8



5/13

図9

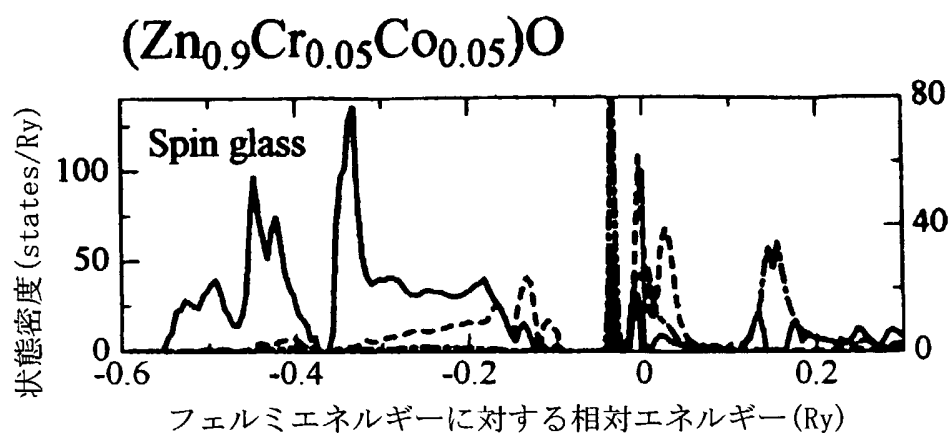
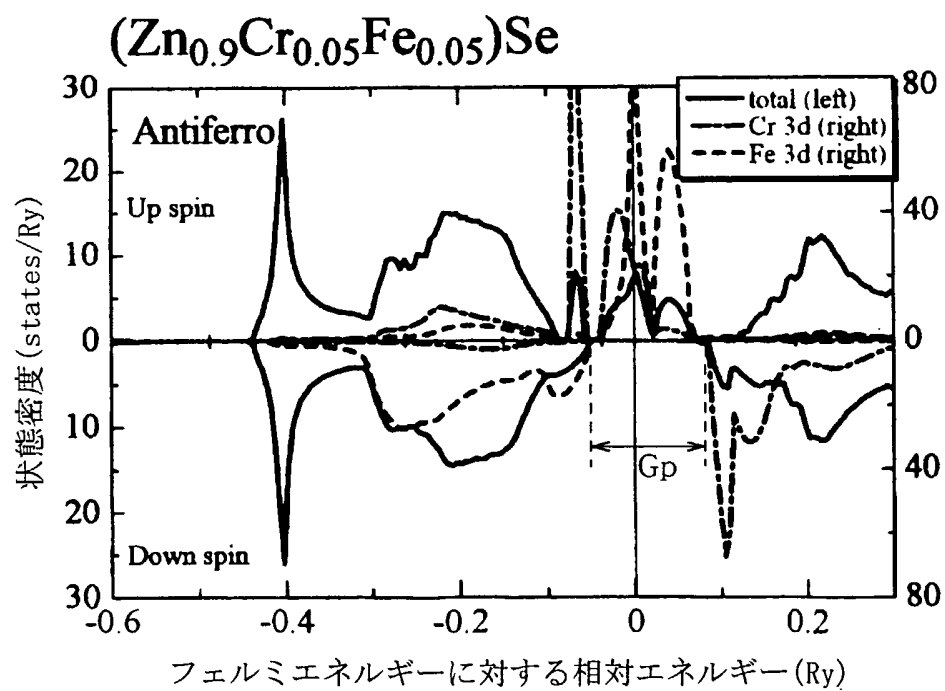


図10



6/13

図11

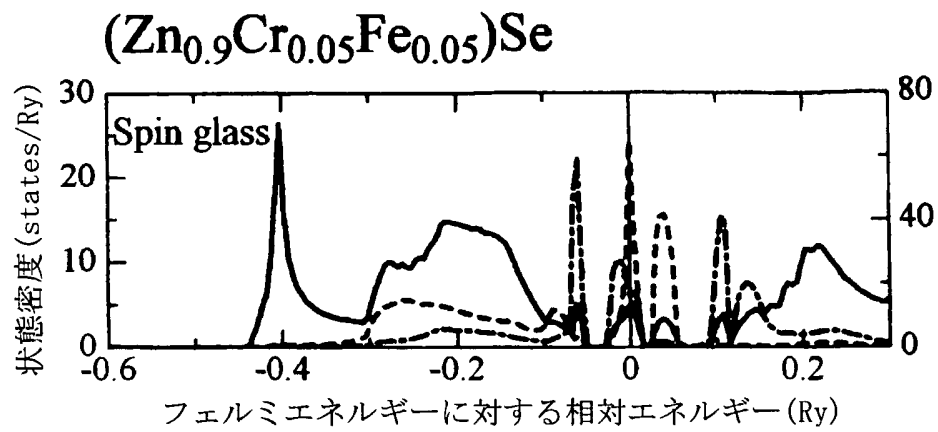
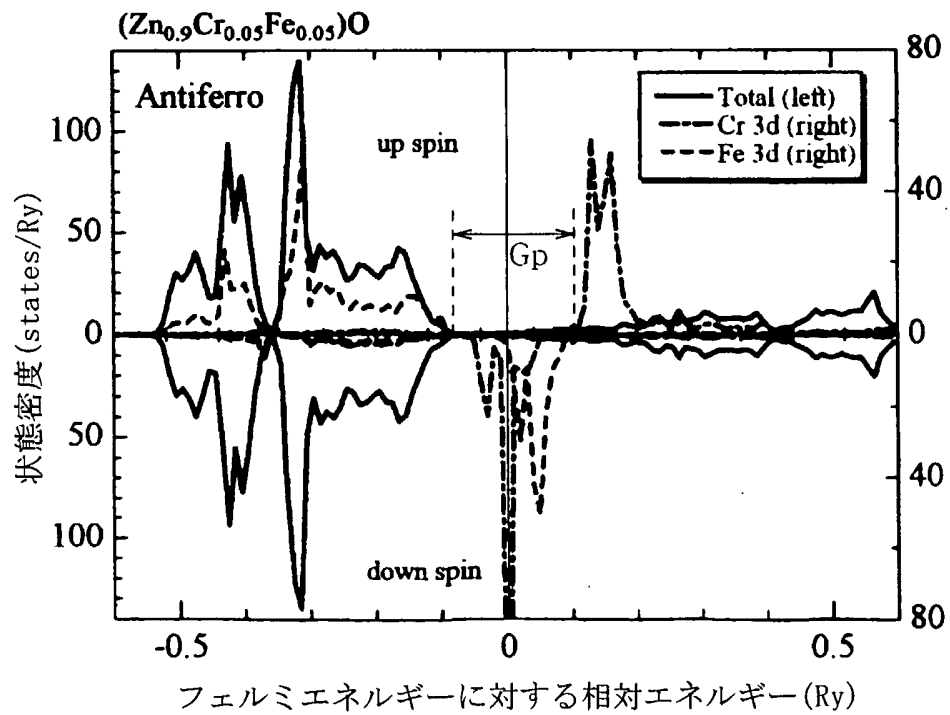


図12



7/13

図13

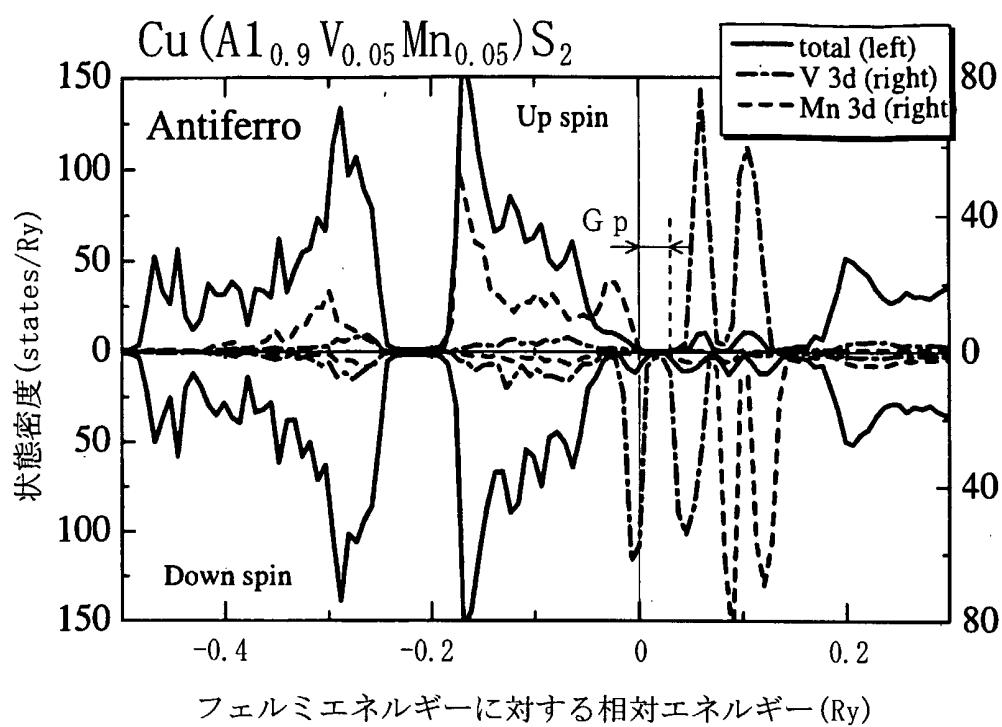


図14

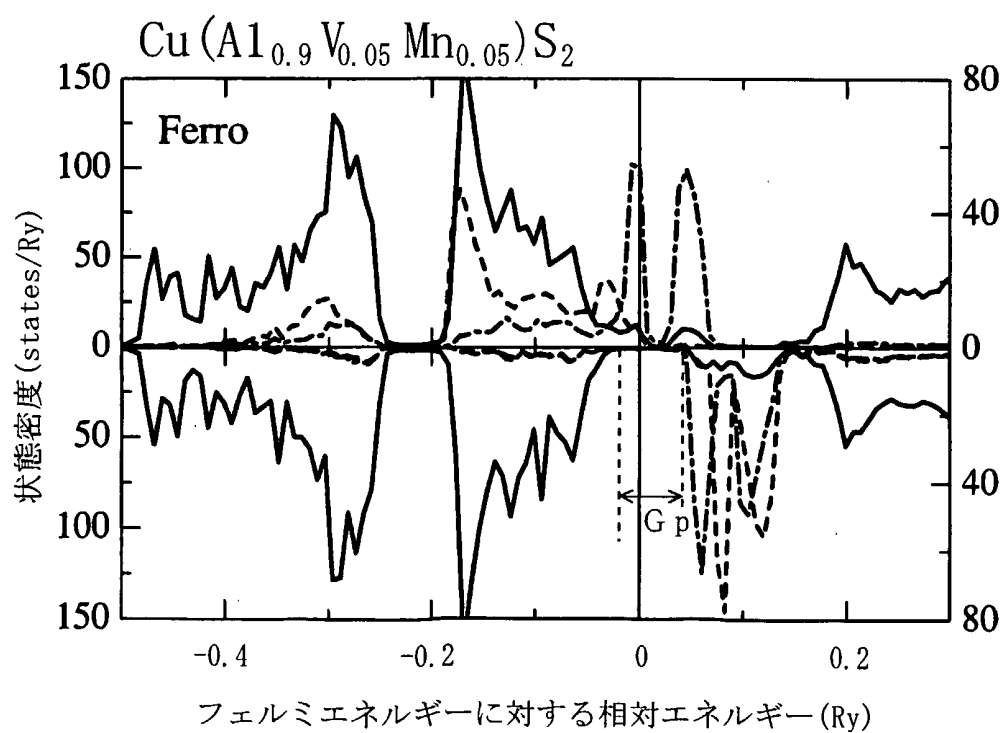


図15

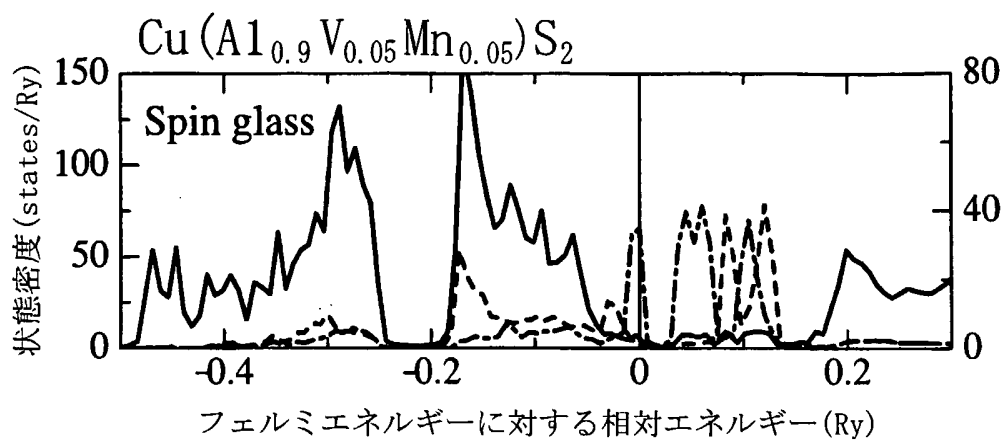


図16

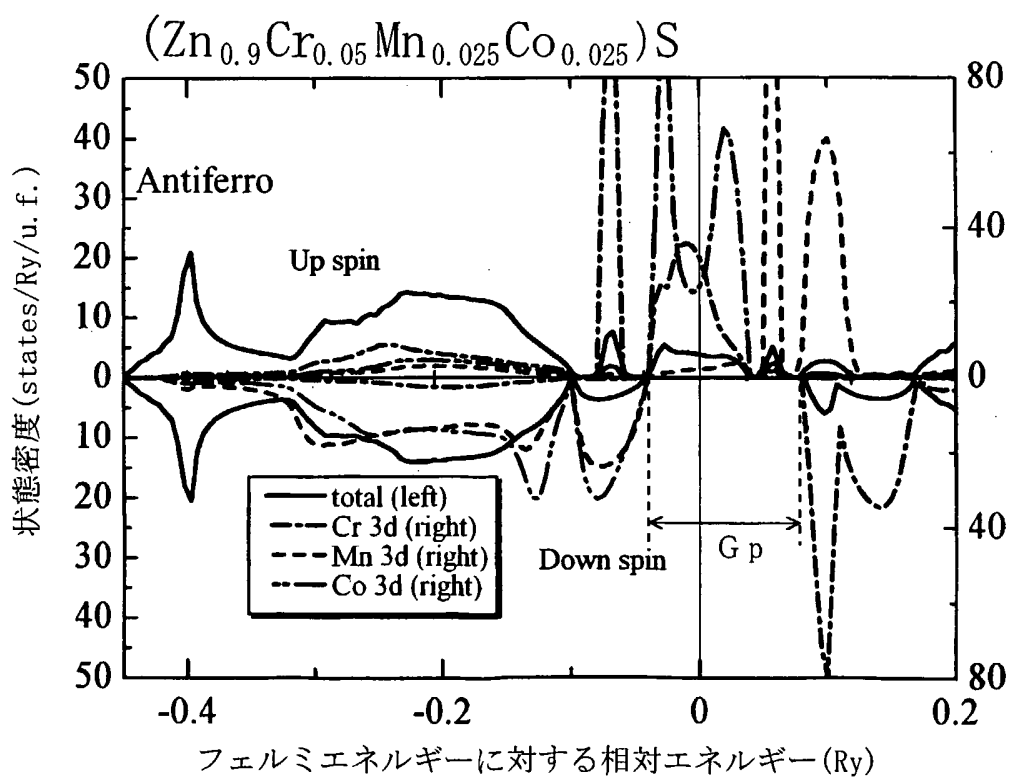


図17

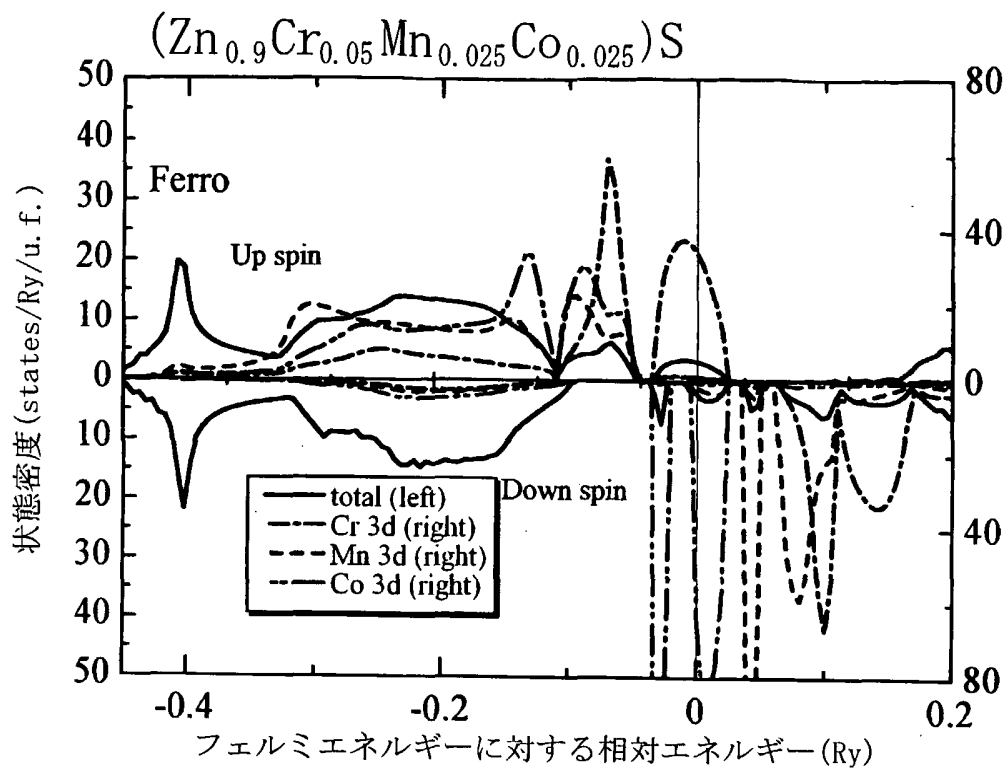
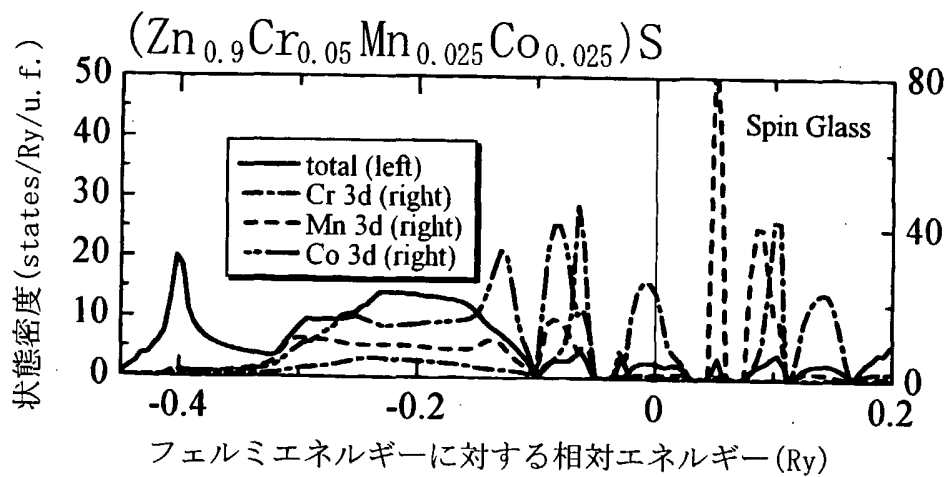


図18



10/13

図19

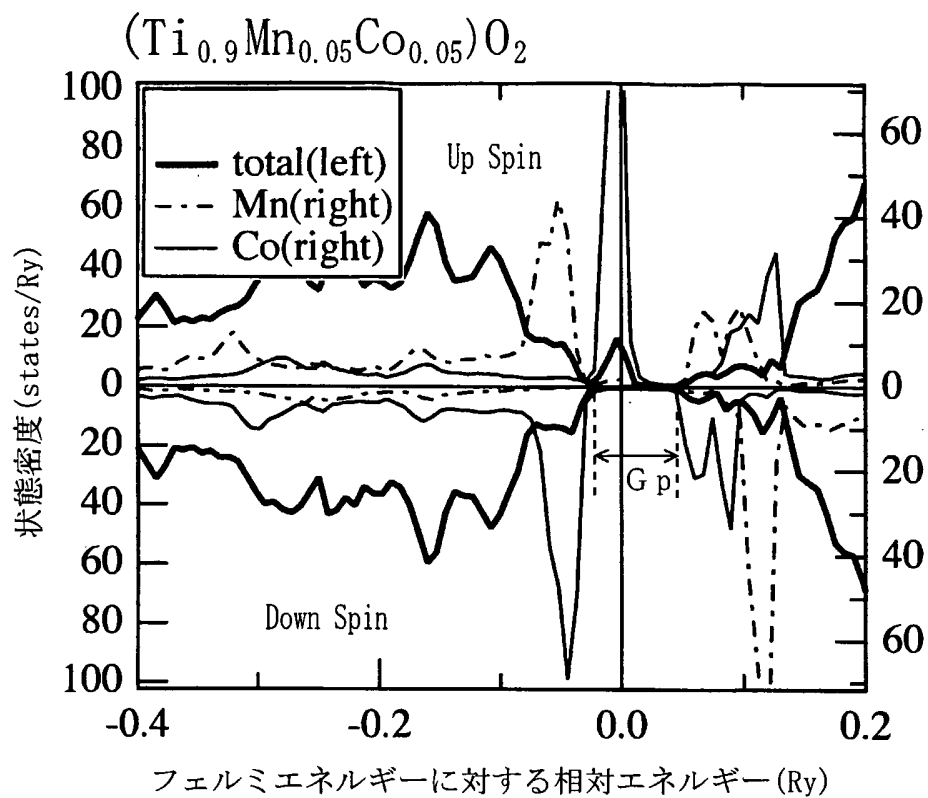


図20

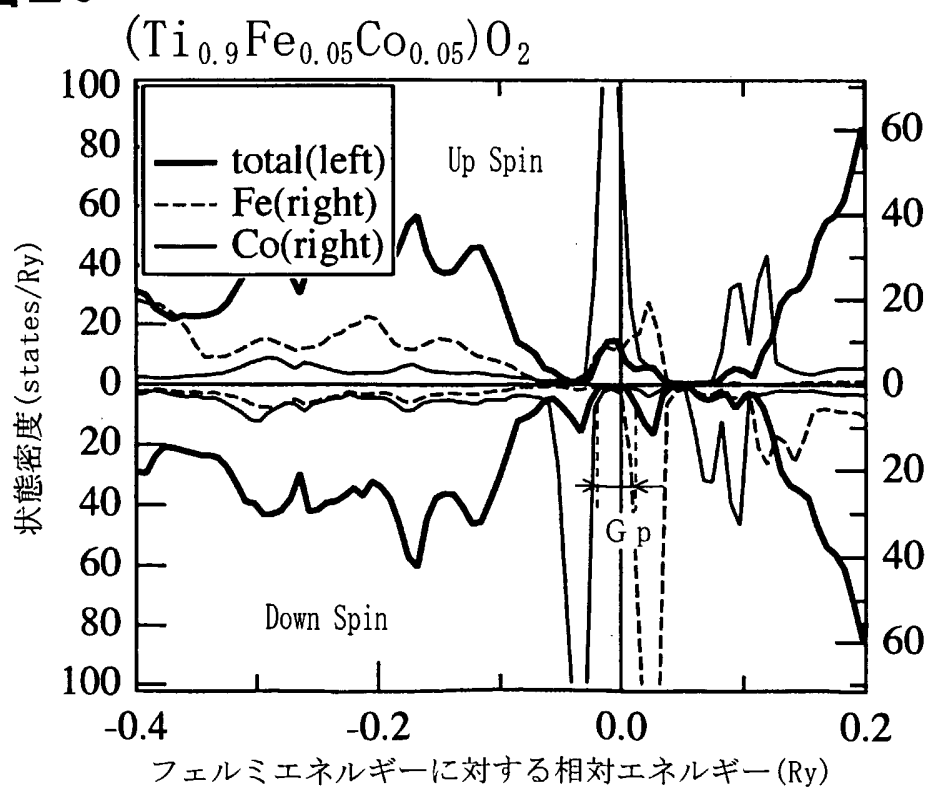


図21

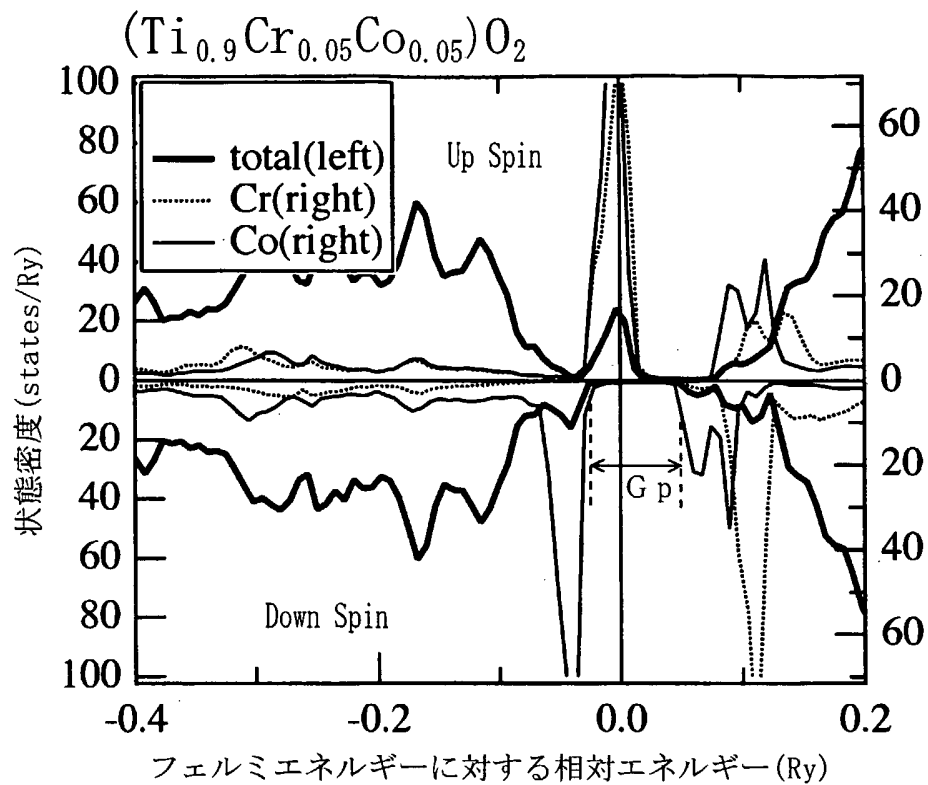


図22

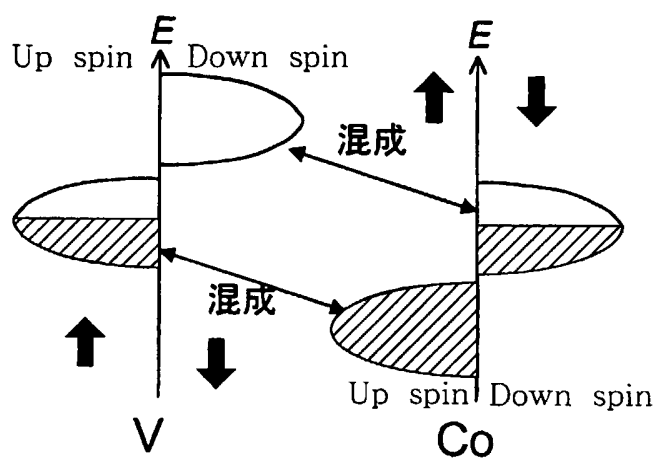


図23

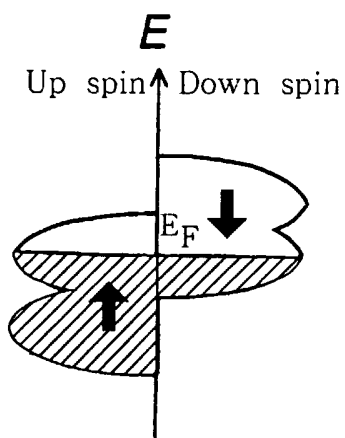


図24

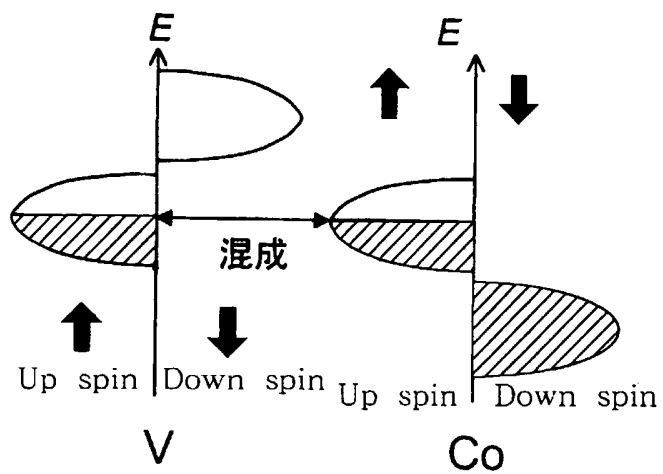
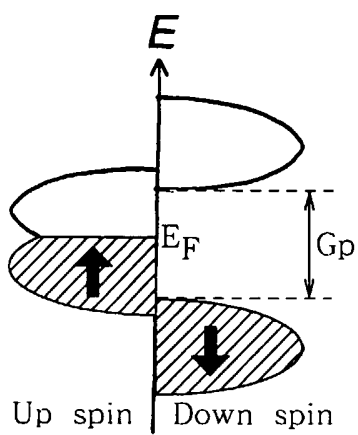


図25



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/40(2006.01), C30B29/48(2006.01), H01L21/8246(2006.01),
H01L27/105(2006.01), H01L29/82(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F1/40(2006.01), C30B29/48(2006.01), H01L21/8246(2006.01),
H01L27/105(2006.01), H01L29/82(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Novel Mn-doped chalcopyrites", JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, 2003, V.64, N9-10 (SEP-OCT), pages 1461 to 1468	1-3, 8, 9, 11
A	JP 2004-014806 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Full text (Family: none)	1-3, 6, 7, 10, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2005 (02.12.05)

Date of mailing of the international search report
13 December, 2005 (13.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01F1/40 (2006.01), C30B29/48 (2006.01), H01L21/8246 (2006.01), H01L27/105 (2006.01), H01L29/82 (2006.01)			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01F1/40 (2006.01), C30B29/48 (2006.01), H01L21/8246 (2006.01), H01L27/105 (2006.01), H01L29/82 (2006.01)			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
Science Direct			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	"Novel Mn-doped chalcopyrites" JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, 2003, V64, N9-10 (SEP-OCT), P1461-1468	1-3, 8, 9, 11	
A	J P 2004-014806 A (松下電器産業株式会社) 2004.01.15, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 10, 11	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 02.12.2005		国際調査報告の発送日 13.12.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 菊地 聖子 電話番号 03-3581-1101 内線 3565	5R 3662