

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

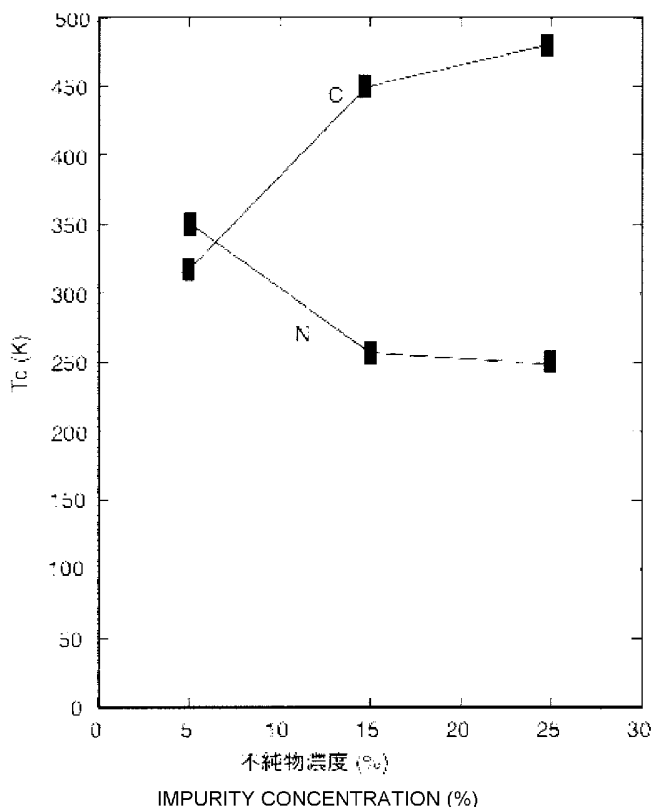
(10) 国際公開番号
WO 2005/083161 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/16, H01F 10/12 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003196 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 博 (YOSHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6660111 兵庫県川西市大和東 2-8 2-4 Hyogo (JP). 劔持 一英 (KEN-MOCHI, Kazuhide) [JP/JP]; 〒4200961 静岡県静岡市北 1 4 6 番地 Shizuoka (JP). 清家 聖嘉 (SEIKE, Masayoshi) [JP/JP]; 〒6740081 兵庫県明石市魚住町錦ヶ丘 4 丁目 2-1 8 Hyogo (JP). 佐藤 和則 (SATO, Kazunori) [JP/JP]; 〒5620031 大阪府箕面市小野原東 4 丁目 1 6-3-2 0 1 Osaka (JP). 柳瀬 章 (YANASE, Akira) [JP/JP]; 〒6310046 奈良県奈良市西千代が丘 3 丁目 1 1-6 Nara (JP).
(22) 国際出願日: 2005年2月25日 (25.02.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2004-055017 2004年2月27日 (27.02.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町 4-1-8 Saitama (JP).
(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈川県横浜市磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西特許事務所 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT FERROMAGNETIC COMPOUND CONTAINING NO MAGNETIC IMPURITY SUCH AS TRANSITION METAL OR RARE EARTH METAL AND FORMING SOLID SOLUTION WITH ELEMENT HAVING IMPERFECT SHELL, AND METHOD FOR ADJUSTING FERROMAGNETIC CHARACTERISTICS THEREOF

(54) 発明の名称: 遷移金属又は稀土類金属などの磁性不純物を含まず、不完全な殻を持つ元素を固溶した透明強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法



(57) Abstract: A single crystalline transparent ferromagnetic compound which transmits a light and also has high ferromagnetic characteristics, characterized in that it is a compound selected from the group of an alkaline earth chalcogenide, an alkali chalcogenide, a I-VII Group compound, a II-VI Group compound, a III-V Group compound, a IV-VI₂ Group compound, a IV-IV Group compound and a II-VII₂ Group compound, and forms a solid solution with at least one element having an imperfect p electron shell as an outermost shell, such as B, C, N, O, F, Si and Ge, to thereby have a ferromagnetism transition temperature of room temperature or higher. Ferromagnetic characteristics of the above ferromagnetic compound are adjusted by controlling valence electrons through the adjustment of the concentration of the element having an imperfect p electron shell as an outermost shell, the addition of an acceptor and a donor, and the like.

(57) 要約: アルカリ土類・カルコゲン化合物、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物の群から選ばれる化合物であって、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶していることで、強磁性転移温度が室温以上であることを特徴とす

[続葉有]



(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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, 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.

BY, 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, 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).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(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,

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。

明 細 書

遷移金属又は稀土類金属などの磁性不純物を含まず、不完全な殻を持つ元素を固溶した透明強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法
技術分野

- [0001] 本発明は、ワイドバンドギャップを持ち、透明な化合物に強磁性特性を実現させた単結晶のワイドバンドギャップ化合物及びその強磁性特性の調整方法に関する。さらに詳しくは、大きな磁気光学効果を有し、所望の強磁性特性、例えば、強磁性転移温度などが得られる透明強磁性ワイドバンドギャップ化合物及びその強磁性特性の調整方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来の磁性不純物として3d遷移金属、4d遷移金属、5d遷移金属、又はランタン系稀土類金属元素を固溶した透明強磁性材料(特許文献1〜7、非特許文献1〜5)はd電子又はf電子の殻内電子励起により特定の可視光領域の光の吸収が生じる。
- [0003] アルカリ土類・カルコゲン化合物は無色・透明であり、そのバンドギャップ(E_g)が3eV以上と大きく、可視領域から紫外光、さらには超紫外光の波長の光でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、この材料で大きなスピン・軌道相互作用をする強磁性材料が得られれば、スピンの自由度を利用したスピントランジスターや光アイソレータ、又はコヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光量子デバイス作製や量子情報処理のためのデバイス開発に大きな発展が期待される。
- [0004] しかし、従来はアルカリ土類・カルコゲン化合物などのワイドバンドギャップ化合物に最外殻に不完全なp殻を持つ元素をドーピングした完全スピン分極透明強磁性状態の例はなく、高い強磁性転移温度(キュリー点)をもつアルカリ土類・カルコゲン化合物などのワイドバンドギャップ化合物の強磁性状態の実現は報告されていない。
- [0005] 特許文献1:特開2001-72496号公報
特許文献2:特開2001-130915号公報
特許文献3:特開2002-255695号公報

特許文献4:特開2002-255698号公報

特許文献5:特開2002-260922号公報

特許文献6:特開2003-318026号公報

特許文献7:特開2003-137698号公報

非特許文献1:「Material Design of GaN-Based Ferromagnetic Diluted Magnetic Semiconductors」 Kazunori Sato and Hiroshi Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40,(2001) pp. L485-L487

非特許文献2:「Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-,Co-,or Ni-doped ZnO」Kazunori Sato and Hiroshi Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40, (2001) pp. L334-L336

非特許文献3:「4d遷移金属ドーピングによるII-VI族およびIII-V族強磁性半導体の探索」清家聖嘉,吉田博,応用物理学関係連合講演会講演予稿集,Vol.50,(2003.03.27)No.1,p.525

非特許文献4:「4d遷移金属ドーピングによるハーフメタリック透明強磁性半導体マテリアルデザイン」清家聖嘉,柳瀬章,吉田博,応用物理学会学術講演会講演予稿集,Vol.64, (2003.08.30)No.1,p.415

非特許文献5:「 δ ドーピングと同時ドーピングによる強磁性転移温度上昇法のデザイン」大石雄紀,VANAND,吉田博,応用物理学会学術講演会講演予稿集,Vol.64, (2003.08.30)No.1,p.416

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性化合物薄膜が得られれば、これらの磁気光学効果を利用して、大量の情報伝達に必要な光アイソレータや光による高密度磁気記録が可能になり、また、電子の持っている電荷の自由度に加えてスピンの自由度と光を積極的に利用した将来の大容量・超高速・超省エネルギーの情報伝達に必要なデバイスに応用する電子光磁気材料を作製することができる。さらに、巨大な磁気光学効果を持ち、しかも、光を透過しながら強磁性を有する完全スピン分極透明強磁性材料が望まれている。

[0007] 前述のように、アルカリ土類・カルコゲン化合物などの化合物を用いて、可視領域の光を通し、磁気光学効果を利用する安定した透明強磁性特性が得られれば、半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用することができ、磁気状態を反映させた円偏光した光を発生させることができ、大きなスピン・軌道相互作用による巨大な磁気光学効果を利用する磁気光学スピントロニクス応用が、光情報通信やスピントロニクスへと広がる。さらに、磁化の円偏特性を利用して磁化状態を読み取る強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度(キュリー温度)を光の照射により磁性状態が変化するような温度(室温よりわずかに高い温度)に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作製できる必要がある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、光を透過するワイドバンドギャップ化合物を用いて、完全スピン分極した透明強磁性化合物を提供する。また、本発明は、透明強磁性化合物を作製するに当り、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる透明強磁性化合物の強磁性特性を調整する方法を提供する。

[0009] ここでいうワイドバンドギャップ化合物とは、大きなバンドギャップを持つアルカリ土類・カルコゲン化合物(CaO , MgO , SrO , BaO など)、アルカリ・カルコゲン化合物(K_2S , Li_2O など)、I-VII族化合物(NaCl , KCl など)、II-VI族化合物(ZnO , ZnS など)、III-V族化合物(GaN , GaAs など)、IV-VI族化合物(SiO_2 , GeO_2 など)、IV-IV族化合物(SiGe , GeC など)、II-VII族化合物(CaF_2 , CaCl_2 など)などを指す。以下では、具体例としてアルカリ土類・カルコゲン化合物(CaO , CaS , CaSe , CaTe など)の場合を説明するが、以下の技術は前述の全てのワイドバンドギャップ化合物の場合に応用することができる。

[0010] 本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップを持ち、しかも格子定数が大きいアルカリ土類・カルコゲン化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、最外殻に不完全なp殻を持つ元素(B, C, N, O, F, Si, Geなど)は、非平衡結晶成長法により低温でカルコゲン原子の25原子%程度までを置き換え(混晶形成)ても十分に単結晶が得られることを見出した。

[0011] そして、例えば、C及びNをアルカリ土類・カルコゲン化合物に固溶させると、電子状態の変化からホール又は電子をドーピングする(電子を増やしたり減らしたりする)ことに

より、通常は強磁性状態を示さない最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素によって強磁性が得られることを見出した。

- [0012] すなわち、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素をアルカリ土類・カルコゲン化合物に固溶させることにより、p電子にホールや電子を添加したのと同様の効果が得られるので、アルカリ土類・カルコゲン化合物に最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素単体を固溶させるだけで安定した完全スピン偏極透明強磁性状態にすることができると見出した。
- [0013] そして、本発明者らが、さらに鋭意検討を重ねた結果、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は、高スピン状態となり、その固溶濃度を変化させたり、これらの2種類以上の元素の組合せや、その固溶濃度の割合を変えたり、n型及び／又はp型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を変え得ること、反強磁性やスピングラス状態及び常磁性状態よりも強磁性状態を安定化させ得ること、その強磁性状態のエネルギー（例えば、僅かの差でスピングラス状態又は常磁性状態になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー）を調整し得ること、固溶した元素の種類により最低透過波長が異なり、2種類以上の元素を選択的に固溶して混晶を形成することにより、所望のフィルタ機能を持たせ得ること、を見出した。
- [0014] さらに、これらの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素の固溶濃度や2種類以上の元素の混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、かつ、完全スピン分極透明強磁性（一方のスピン状態にバンドギャップがあり他方のスピンだけが遍歴する状態でハーフメタリック強磁性ともいう）のアルカリ土類・カルコゲン化合物が得られることを見出した。
- [0015] 本発明による完全スピン偏極透明強磁性アルカリ土類・カルコゲン化合物は、アルカリ土類・カルコゲン化合物に、最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素が含有されている。ここに、アルカリ土類・カルコゲン化合物とは、アルカリ土類金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)とカルコゲン原子(O, S, Se, Te)とからなる化合物、具体例としては(BeO, BeS, BeSe, BeTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, RaO, RaS, RaSe, RaTe)などである。

- [0016] 上記化合物の格子定数は大きいので不純物の軌道と母体原子の軌道の混成が弱く、前述の最外殻に不完全なp殻を持つ元素はO、S、Se、Teなどのカルコゲン原子を置換することができ、非平衡結晶成長法により250℃程度の低温で25at%位まで置換しても同じ結晶構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、同じ結晶構造で完全スピン偏極強磁性の性質を呈する。
- [0017] 前記最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも2種の元素が含有されることにより、前記最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素に起因する不純物p電子状態が、母体となる化合物の原子軌道と混成し、幅の狭い不純物バンドを形成するため大きな電子相関効果が得られ、強磁性となり、しかも完全スピン分極透明強磁性状態を実現する。これらの化合物に対してホール又は電子をドーピングするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。強磁性転移温度は、室温以上で作動するスピンエレクトロニクスへの応用を考えると300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。
- [0018] n型ドーパント及びp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされると、ドーピングされたキャリアーはバンドギャップ中に形成された幅の狭い不純物バンドに入るため、ドーピングした最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素のp電子不純物状態の占有電子数を変えることができ、不純物バンドを形成しているp電子の価電子制御により、その強磁性特性を調整することができる。
- [0019] 本発明によるアルカリ土類・カルコゲン化合物の強磁性特性の調整方法は、下記の(1)又は(2)により行う。
- (1)前記のようなアルカリ土類・カルコゲン化合物に、前記の最外殻に不完全なp殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶し、固溶した元素の濃度の調整、
- (2)さらに、n型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を添加し、添加したドーパントの濃度の調整。
- [0020] 具体的には、前記濃度(少なくとも一種の最外殻に不完全なp殻を持つ元素及びドーパントの濃度)の調整により、強磁性転移温度を所望の温度に調整することができ、また、前記少なくとも1種の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素及びドーパントを固溶させ、強磁性の安定化エネルギーを調整すると共に、少なくとも1種の最外殻に

不完全なp電子殻を持つ元素又はドーパント自身により導入されたホール又は電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることができ、また、少なくとも1種の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素及びドーパントを固溶させ、元素自身により導入されたホール又は電子によって、元素間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

- [0021] さらに、前記最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素から選ばれる少なくとも1種の元素及びドーパントを固溶させ、固溶された元素自身により導入されたホール又は電子によって、原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、不完全なp電子殻を持つ元素の固溶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する完全スピン分極透明強磁性のアルカリ土類・カルコゲン化合物とすることができる。

発明の効果

- [0022] 本発明によれば、アルカリ土類・カルコゲン化合物等にB、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させるだけで、完全スピン分極透明強磁性単結晶が得られる。

発明を実施するための最良の形態

- [0023] 次に、図面を参照しながら本発明の完全スピン分極透明強磁性化合物、その製造方法及びその強磁性特性の調整方法について、アルカリ土類・カルコゲン化合物を具体例として説明をする。大きなバンドギャップを持ち、かつ大きな格子常数を持つアルカリ土類・カルコゲン化合物に関する以上の技術は、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物などのアルカリ土類・カルコゲン化合物以外の大きなバンドギャップ、格子常数を持つ化合物全般に対しても応用できる。
- [0024] 本発明の完全スピン分極透明強磁性アルカリ土類・カルコゲン化合物は、アルカリ土類・カルコゲン化合物に、最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素が固溶されている。このような最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶するアルカリ土類・カルコゲン化合物の薄膜を成膜するには、例えば、MBE法を使用する。図

1に、MBE法に用いる装置の概略図を示すように、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンバー1内の基板ホルダー4に、例えば、SiC、 SiO_2 やサファイアなどからなる基板上にCaOなどのアルカリ土類・カルコゲン化合物を成長させる基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

[0025] そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料(ソース源)Caを入れたセル2a、B、C、N、O、F、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を入れたセル(1個しか示されていないが、2種類以上を固溶させる場合は2個以上設けられている)2b、n型ドーパントのSc、Y、F、Cl、Ba、Iなどを入れたセル2c、p型ドーパントのLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、N、P、As、Sb、Biなどを入れたセル2d、ラジカル酸素(O)を発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Caなどの固体原料はこれらの金属のカルコゲン化合物をセルに入れて原子状にすることもできる。

[0026] なお、固体(単体)を入れるセル2a〜2dは、図示されていないが、それぞれに設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられる様になっており、ラジカルセル3aは、図1に示されるようにRF(高周波)コイル8により活性化させている。このCa、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素及びn型ドーパント材料としては、純度99.99999%の固体ソースを原子状にし、また原子状のOをつくるため前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、Ca、Oや最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

[0027] そして、CaOを成長させながら、n型ドーパントのSc、Y、F、Cl、Ba、Iなどを流量 1.53×10^{-5} Paで、さらにp型ドーパントである原子状p型ドーパントのLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、N、P、As、Sb、Biなどを 6.40×10^{-5} Paで、また、B、C、N、O、又はFなどの原子状の不完全な2p電子殻を持つ元素を 1.53×10^{-5} Paで、同時に基板5上に流しながら、基板温度250〜750℃でCaO薄膜6を成長することにより、成膜時に、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を添加する。このようにして強磁性状態とスピングラス状態を示す透明強磁性半導体について原子種を変えることにより所望の磁性状態をデザインに基づいて作製することができる。

- [0028] 前述の例では、最外殻に不完全なp電子殻を持った元素を含むアルカリ土類・カルコゲン化合物の薄膜を成膜する方法として、MBE(分子線エピタキシー)装置を用いたが、MOCVD(有機金属化学気相成長)装置でも同様に成膜することができる。
- [0029] このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望の濃度で最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を高濃度にドーピングすることができる。成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、アルカリ土類・カルコゲン化合物固体、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザ・アブレーション法でも薄膜を成膜することができる。
- [0030] 以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、後述の図2、図3に示す例及び後述する表1及び表2に示す例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、C、又はNを含む最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素のみを固溶させた例である。
- [0031] 図2に、CaOに固溶させるC又はNの濃度(不純物濃度at%)を変えたときの強磁性転移温度($T_c(K)$)の変化を示す。図3に、B、C、又はNをCaOに固溶させたときのB、C、又はNの濃度(不純物濃度at%)と反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 $\Delta E(meV)$ を示す。正の値は強磁性状態が安定であることを示し、負の値は、反強磁性スピングラス状態が安定であることを示している。図3に示されるCaOにおける反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE から、最外殻に不完全なp電子殻を持つ物質のみを単独で固溶させるだけで強磁性を示すことが分かる。
- [0032] このようにして、C、又はNを固溶させたCaO薄膜は、図3に示されるように、C、又はNが5at%固溶された時に、反強磁性スピングラス状態エネルギーと強磁性状態における不完全なp電子殻を持つ元素あたりのエネルギーの差 ΔE がそれぞれ $0.2521 \times 13.6meV$ 、 $0.1720 \times 13.6meV$ 大きく、安定な強磁性を示していることが分かる。
- [0033] 図4に、CaOのO に対してCを5at%固溶した場合のCの電子状態密度を示す。横軸にフェルミエネルギーに対するエネルギーを、縦軸に状態密度(状態数/cell eV)を示している。同様に、図5に、CaOのO に対してNを5at%固溶した場合のNの電子

状態密度を示す。同様に、図6に、CaOのO に対してSiを3at%固溶した場合のSiの電子状態密度を示す。いずれも、ハーフメタリック(上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体)状態を示している。固溶濃度としては、数at%でも強磁性を示し、また、多くても結晶性及び透明性を害することがなく、好ましくは1at%〜25at%であれば、十分な強磁性を得やすい。それ以上多くの濃度の最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶させることも可能であるが、固溶限を超えると、化合物のもともとの結晶性が失われることがあり、好ましくない。この最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は1種類である必要はなく、後述するように2種類以上を固溶することができる。

[0034] この例では、CaO化合物に最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させたが、CaOの代わりにBeO、BeS、BeSe、BeTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、CaO、CaS、CaSe、CaTe、SrO、SrS、SrSe、SrTe、BaO、BaS、BaSe、BaTe、RaO、RaS、RaSe、RaTe(以下CaO系化合物とよぶ)などの化合物では、バンドギャップの大きさが制御でき、透過する光の波長を変化させることができる。これらは最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させたCaOと同じように完全スピン分極(ハーフメタル)透明強磁性半導体となり単結晶が得られる。

[0035] ハーフメタル状態とは、図4〜6に示したように、フェルミ準位において一方のスピン状態だけに電子状態が存在し、逆向きスピンを持つ状態はバンドギャップが開きフェルミ準位における状態が存在する事ができず、従って電子は100%スピン分極したものが物質の中を遍歴するため、他の物質へのスピン注入や絶縁体を本物質でサンドイッチする事により完全スピン分極を利用した磁気メモリや演算装置に関するデバイスを開発するときには不可欠の材料となることができる。

[0036] 本発明の完全スピン分極ハーフメタル透明強磁性CaO系化合物によれば、O最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素で混晶が形成されているため、 O^{2-} が最外殻に不完全なp電子殻を持つ B^{2-} 、 C^{2-} 、 N^{2-} などと置換されて、岩塩構造を維持する。しかも、B、C、又はNなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は、電子やホールが大きなバンドギャップ中にできた不純物バンドを遍歴する電子構造になっており、図3に示されるように、ホールや電子をドーピングすることなく、最外殻に不完全なp電子殻を持

つ元素をドーピングした状態のままで強磁性状態が安定化する。

- [0037] しかも、このハーフメタル透明強磁性CaO系化合物は、後述する表1及び表2にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、Cで $1.30 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($1.30 \mu_B$ (ボーア磁子)) Nで $0.631 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($0.631 \mu_B$) の磁気モーメントを持ち、強く、しかも、完全スピン分極した透明強磁性磁石が得られる。
- [0038] n型ドーパント又はp型ドーパントをドーピングすると、ホール又は電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。この場合、n型ドーパント又はp型ドーパントにより導入された電子やホールは、CaOのバンドギャップ中に形成される最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素のp軌道とCaOのp軌道の強く混成した不純物バンドに入り、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになる。
- [0039] 例えば、n型ドーパント又はp型ドーパント(ホールをドーピングする)のドーピングによる反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギー差である ΔE の変化が顕著であるC、Nの場合を例にして、図7に、p型及びn型ドーパントをドーピングしたときのホール濃度(%)及び電子濃度(%)とキュリー温度(K)の関係を示す。
- [0040] このように大量のホールの導入により強磁性が不安定化、一方、n型ドーパントにより電子をドーピングすると強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。一方、Bなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶した物質はスピングラス状態を示すが、C、Nとは逆にホールをドーピングすることによって強磁性状態を安定化して強磁性転移温度が上昇し、強磁性状態にさせることができ、強磁性転移温度をホール濃度、すなわちp型ドーパントの濃度を変えることによって調整できる。
- [0041] n型ドーパントとしては、Sc、Y、F、Cl、Ba、Iを使用することができ、ドーピングの原料としては、これらのカルコゲン化合物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングすれば、前述の固溶濃度の1～10at%程度に相当する。また、p型ドーパントとしては、前述のようにLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、N、P、As、Sb、Biを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

- [0042] 以上、CaOを例として説明したが、CaO以外のCaO系化合物を利用した例として、図8ないし図11に、アルカリ土類・カルコゲン化合物のMgO、SrO又はBaOに、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素であるCを固溶させた場合を示す。図8は、MgO、SrO又はBaOに固溶させるCの濃度を変えたときの強磁性転移温度(T_c (K))の変化を示す。図9に、MgOにCを5at%固溶させたときの電子状態密度を示す。図10に、SrOにCを5at%固溶させたときの電子状態密度を示す。図11に、BaOにCを5at%固溶させたときの電子状態密度を示す。図9～図11において、横軸にフェルミエネルギーに対するエネルギーを、縦軸に状態密度(状態数/cell eV)を示している。ハーフメタリック(上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体)状態を示している。高い強磁性転移温度を実現するためには、MgOについてはC濃度を0.5at%以上6at%以下、SrO及びBaOについてはC濃度を5at%以上25at%以下とするのが望ましい。
- [0043] 以上、アルカリ土類・カルコゲン化合物を例として説明したが、図12に、Si、Geなどの最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素であるSi、Geをアルカリ・カルコゲン化合物の K_2S に固溶させたときの不純物濃度(at%)と反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとのエネルギー差 ΔE (meV)の関係を示す。正の値は強磁性状態が安定であることを示し、負の値は、反強磁性スピングラス状態が安定であることを示している。
- [0044] 図13に、 K_2S に固溶させるSi、Geの濃度を変えたときの強磁性転移温度(キュリー温度(K))の変化を示す。図14に、 K_2S にSiを10at%固溶させたものに、さらにn型及びp型のドーパントを添加したときのホール濃度(%)及び電子濃度(%)と強磁性転移温度(キュリー温度(K))の関係を示す。図15に、 K_2S にSiを10at%固溶させたときの電子状態密度を示す。横軸にフェルミエネルギーに対するエネルギーを、縦軸に状態密度(状態数/cell eV)を示している。ハーフメタリック(上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体)状態を示している。高い強磁性転移温度を実現するためには、SiおよびGeの濃度を5at%以上25at%以下とするのが望ましい。
- [0045] 以上のように、本発明によれば固溶される最外殻に不完全なp電子殻を持った元素自身などにより導入されたホール又は電子の運動エネルギーによって、強磁性状態の全エネルギーを変化させることができ、その全エネルギーを低下させるように導入

するホール又は電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。
また、導入されるホール又は電子によって原子間の磁氣的相互作用の大きさ及び符号が大きく変化し、そのホール又は電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させたり、逆に不安定化させたりして強磁性を消失させ反強磁性スピンガラス状態にすることができる。

実施例

- [0046] 最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素の濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の5at%濃度の最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を含有させたものの他に濃度が15at%、25at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント($\times 9.247\text{J/T}$)及び強磁性転移温度(度K)を調べた。磁気モーメント及び強磁性転移温度はSQUID (superconducting quantum interference device ; 超伝導量子干渉素子)による帯磁率の測定から得られたものである。その結果が表1及び表2に示されている。

- [0047] [表1]

最外殻に不完全な2p電子殻を持つ元素の種類	最外殻に不完全な2p電子殻を持つ元素の濃度(at%)	磁気モーメント(μ_B)	強磁性転移温度(度 K)
C	5	1.30	531
N	5	0.631	362

- [0048] [表2]

最外殻に不完全な2p 電子殻を持つ元素の種類	最外殻に不完全な2p 電子殻を持つ元素の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
C	20	1.31	484
N	20	0.702	413

[0049] 前述のように、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素は、高スピン状態となり、この表1及び2、ならびに図2からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明の透明強磁性化合物は、すでに実現しているn型及びp型の透明電極として使用されているZnOや透明伝導酸化物(TCO)、光ファイバと組み合わせることにより、量子コンピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニクス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]本発明の完全スピン分極透明強磁性単結晶薄膜を形成する装置の一例を示す模式図である。

[図2]CaOに固溶させるC又はNの濃度を変えたときの強磁性転移温度($T_c(K)$)の変化を示す図である。

[図3]B、C、又はNをCaOに固溶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとのエネルギー差 $\Delta E(meV)$ を示す図である。

[図4]CaO中のCの電子状態密度を示す図である。

[図5]CaO中のNの電子状態密度を示す図である。

[図6]CaO中のSiの電子状態密度を示す図である。

[図7]CaOに対して、Cを固溶させ、さらにn型及びp型のドーパントを添加したときの強

磁性転移温度(キュリー温度(K))の変化を示す説明図である。

[図8]MgO、SrO又はBaOに固溶させるCの濃度を変えたときの強磁性転移温度($T_c(k)$)の変化を示す図である。

[図9]MgOにCを5at%固溶させたときの電子状態密度(状態数/cell eV)を示す図である。

[図10]SrOにCを5at%固溶させたときの電子状態密度(状態数/cell eV)を示す図である。

[図11]BaOにCを5at%固溶させたときの電子状態密度(状態数/cell eV)を示す図である。

[図12]Si、Geを K_2S に固溶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとのエネルギー差 $\Delta E(\text{meV})$ を示す図である。

[図13] K_2S に固溶させるSi、Geの濃度を変えたときの強磁性転移温度(キュリー温度(k))の変化を示す図である。

[図14] K_2S にSiを10at%固溶させたものにさらにn型及びp型のドーパントを添加したときの強磁性転移温度(キュリー温度(K))の変化を示す説明図である。

[図15] K_2S にSiを10at%固溶させたときの電子状態密度(状態数/celleV)を示す図である。

符号の説明

- [0052]
- 1 チャンバー
 - 2a, 2b, 2c, 2d, 3a セル
 - 4 基板ホルダー
 - 5 基板
 - 6 最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させたCaO薄膜
 - 7 ヒータ

請求の範囲

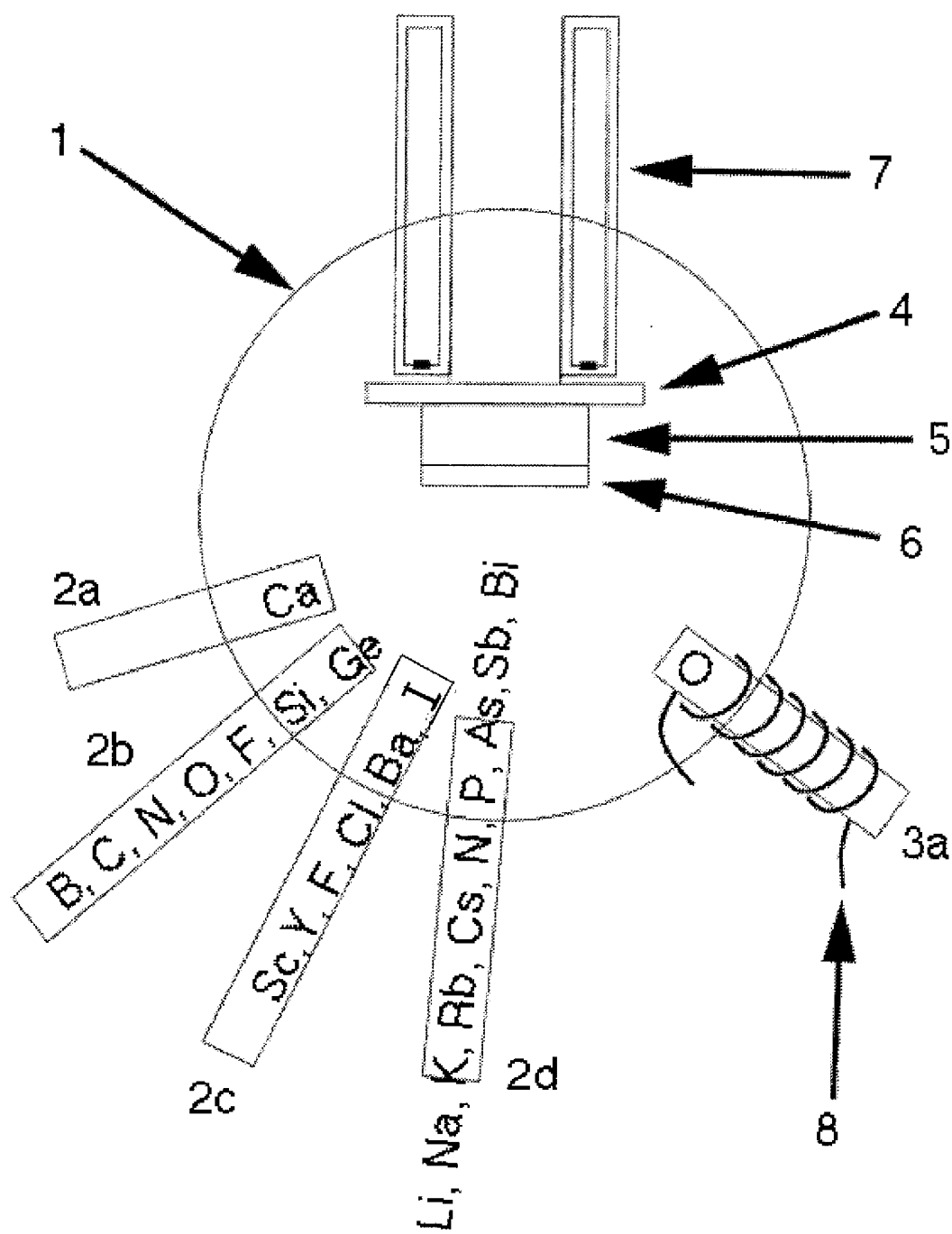
- [1] アルカリ土類・カルコゲン化合物、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物の群から選ばれる化合物であって、最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素を固溶していることで、強磁性転移温度が室温以上であることを特徴とする単結晶の透明強磁性化合物。
- [2] 化合物がMgO、CaO、SrO、BaOよりなる群から選ばれるアルカリ土類・カルコゲン化合物又はK₂Sからなるアルカリ・カルコゲン化合物であって、最外殻に不完全なp電子殻を持つ少なくとも1種の元素がC、N、Si、またはGeであることを特徴とする請求項1記載の単結晶の透明強磁性化合物。
- [3] n型ドーパント及びp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされていることを特徴とする請求項1記載の透明強磁性化合物。
- [4] アルカリ土類・カルコゲン化合物、アルカリ・カルコゲン化合物、I-VII族化合物、II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI₂族化合物、IV-IV族化合物、II-VII₂族化合物の群から選ばれる化合物の成膜時に、最外殻に不完全なp電子殻をもつ少なくとも1種の元素を添加することを特徴とする請求項1記載の単結晶の透明強磁性化合物の製造方法。
- [5] 請求項4記載の方法において、固溶させる元素の濃度の調整により強磁性特性を調整することを特徴とする単結晶の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。
- [6] 請求項4記載の方法において、成膜時にさらにn型ドーパント又はp型ドーパントの少なくとも一方を前記化合物に添加することを特徴とする透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。
- [7] 強磁性特性が強磁性転移温度であることを特徴とする請求項5又は6記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。
- [8] 強磁性特性の調整は、強磁性のエネルギー状態を調整するとともに、固溶させた前記元素自身により導入されたホール又は電子によるキャリアー数の調整によってスピングラス状態に比べて強磁性状態の全エネルギーを相対的に低下させることにより、所望の強磁性状態をスピングラス状態に対して安定化させ、発現させることであるこ

とを特徴とする請求項5又は6記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

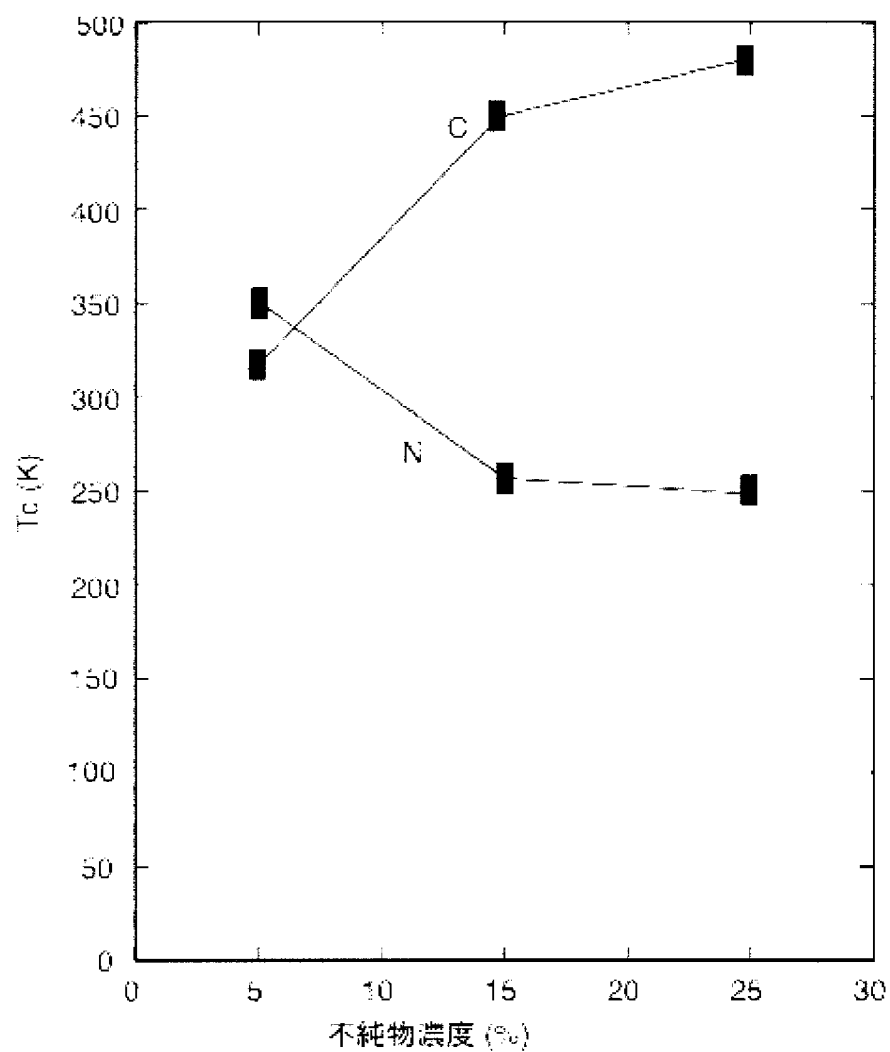
[9] 固溶させた前記元素自身により導入されたホール又は電子によって、原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求項5又は6記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

[10] 固溶させた前記元素自身により導入されたホール又は電子によって、原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、最外殻に不完全なp電子殻を持つ元素を固溶させることによってバンドギャップの大きさを調整して光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強磁性化合物とすることを特徴とする請求項5又は6記載の透明強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

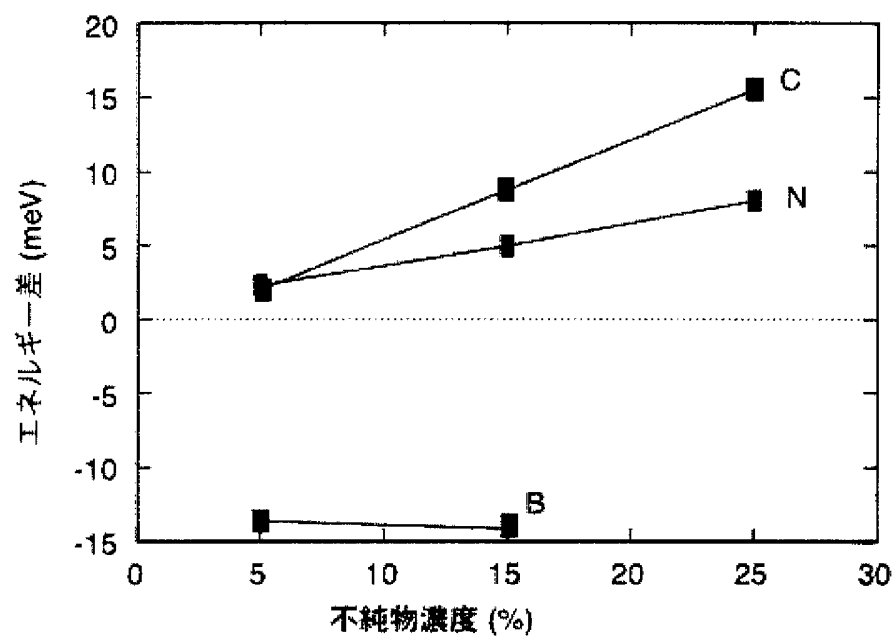
[図1]



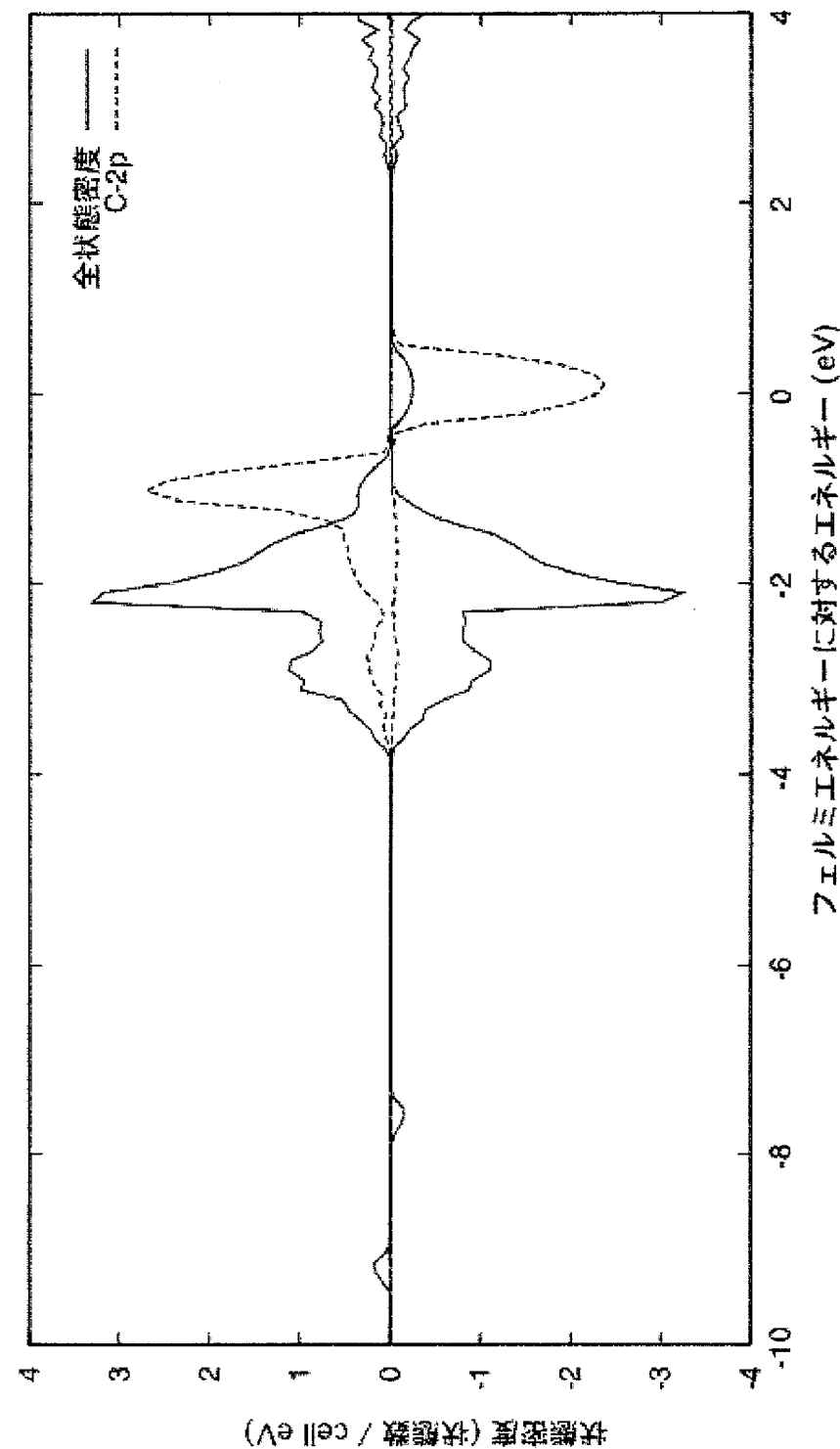
[図2]



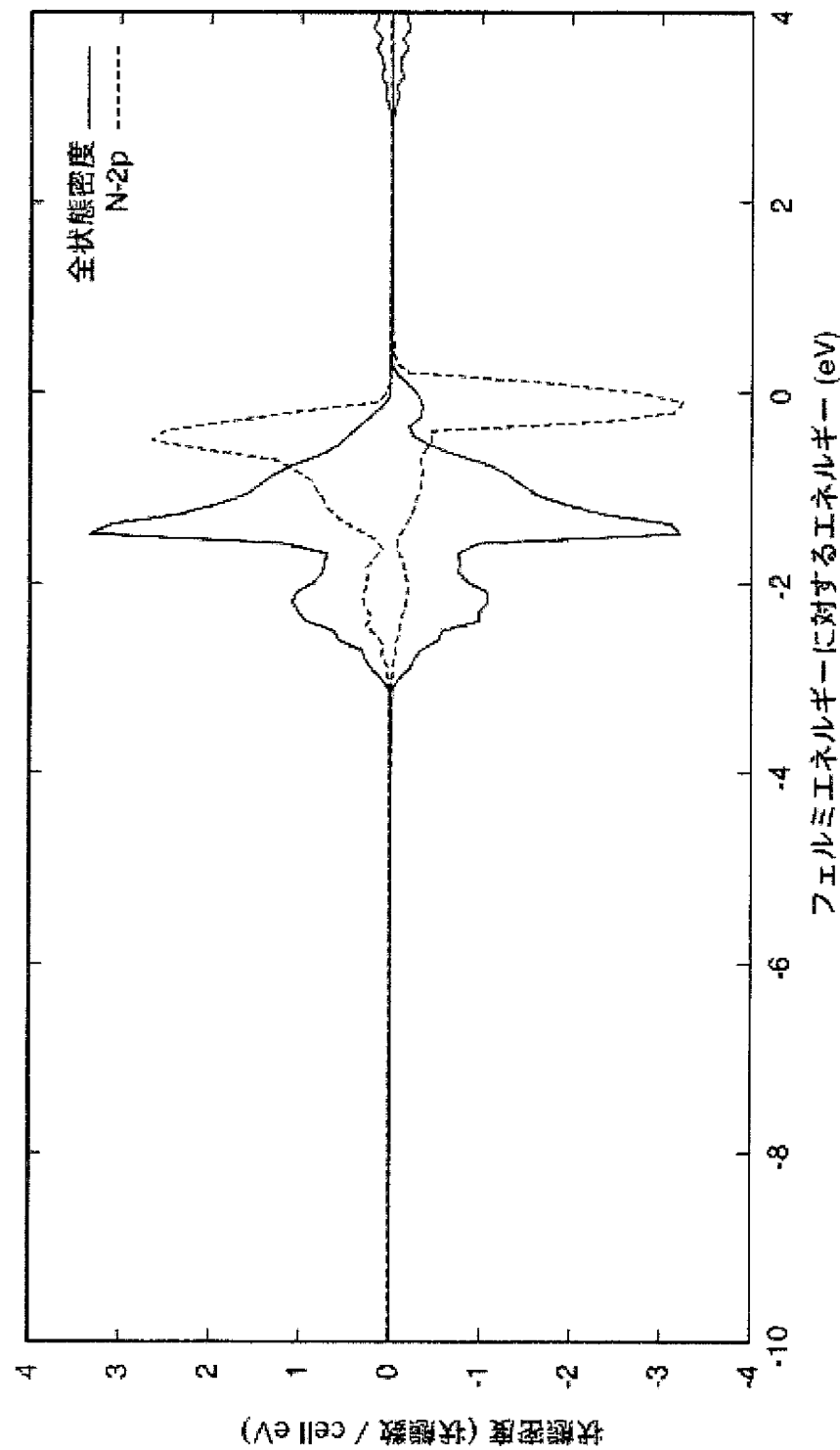
[図3]



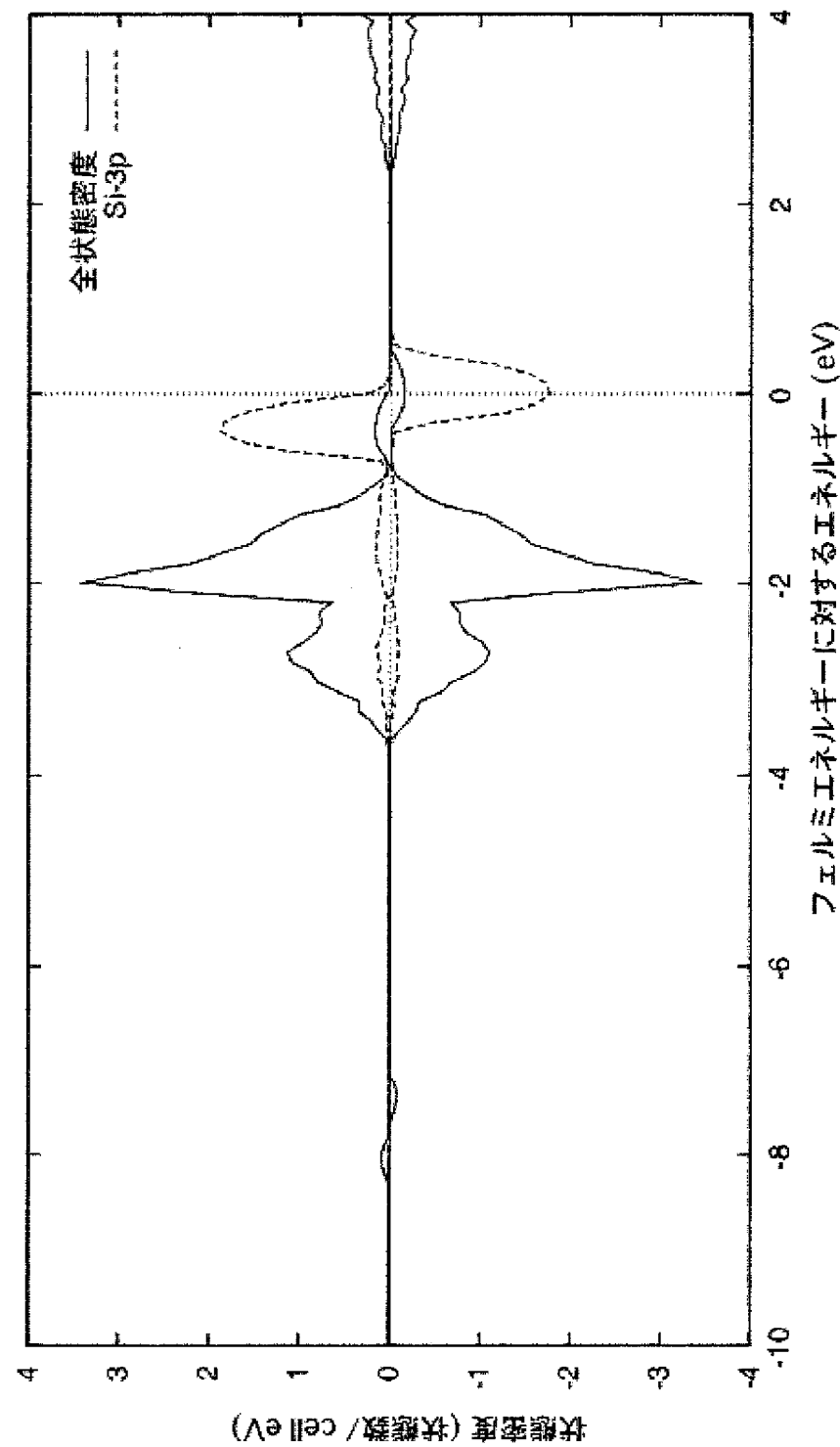
[図4]



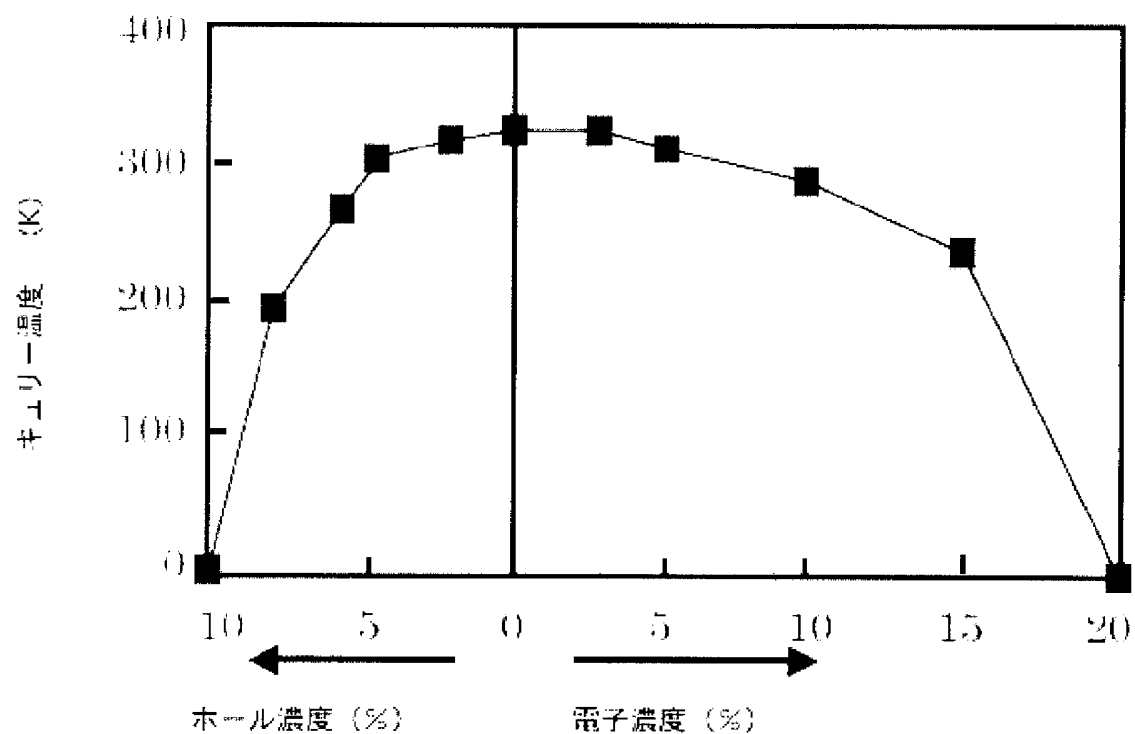
[図5]



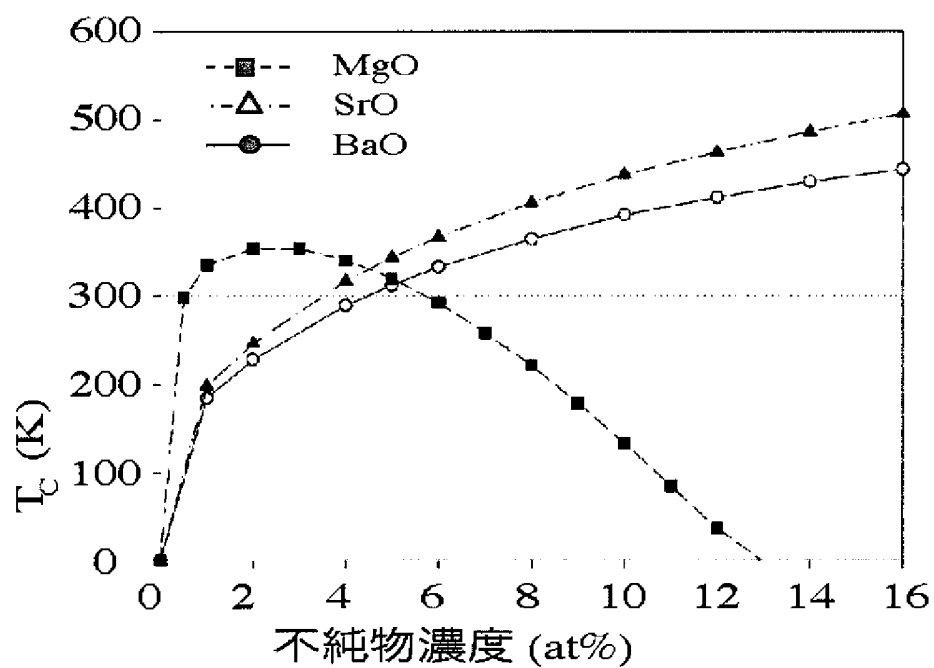
[図6]



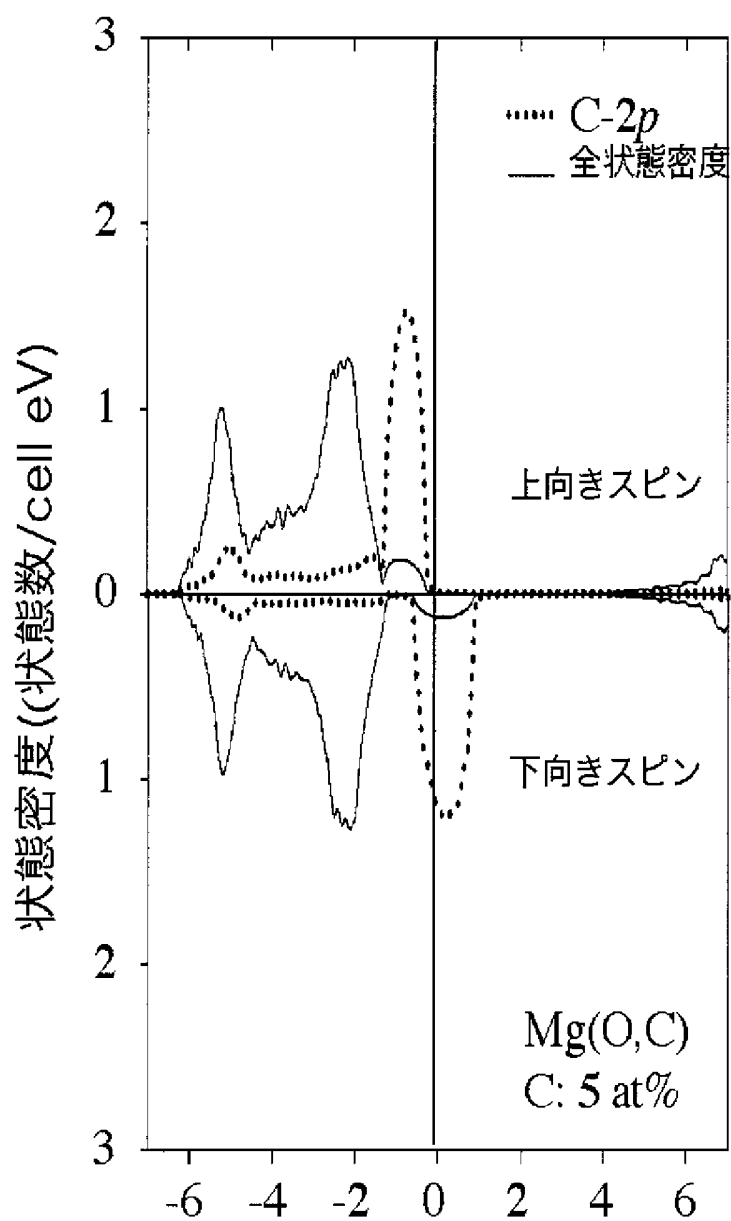
[図7]



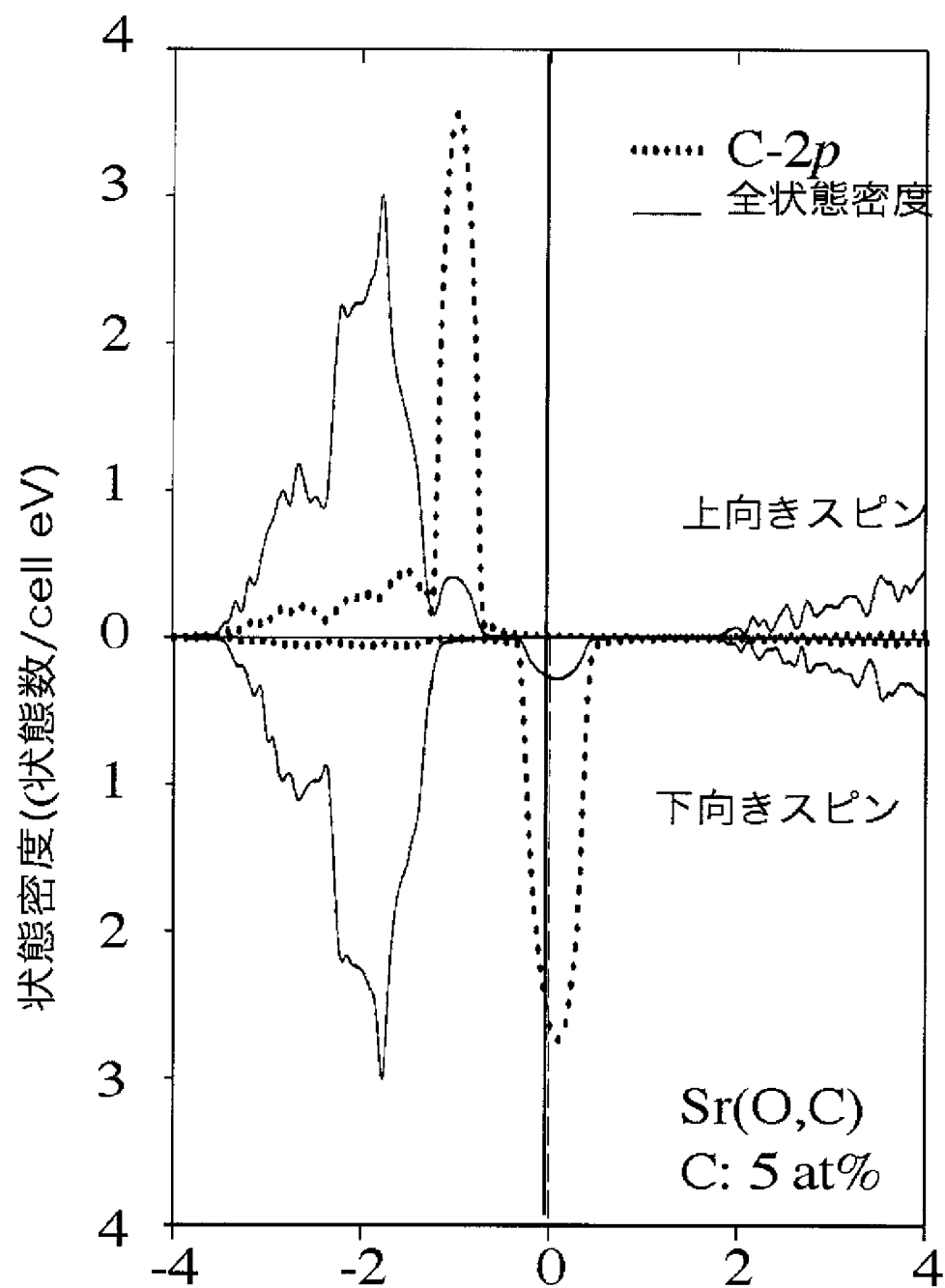
[図8]



[図9]

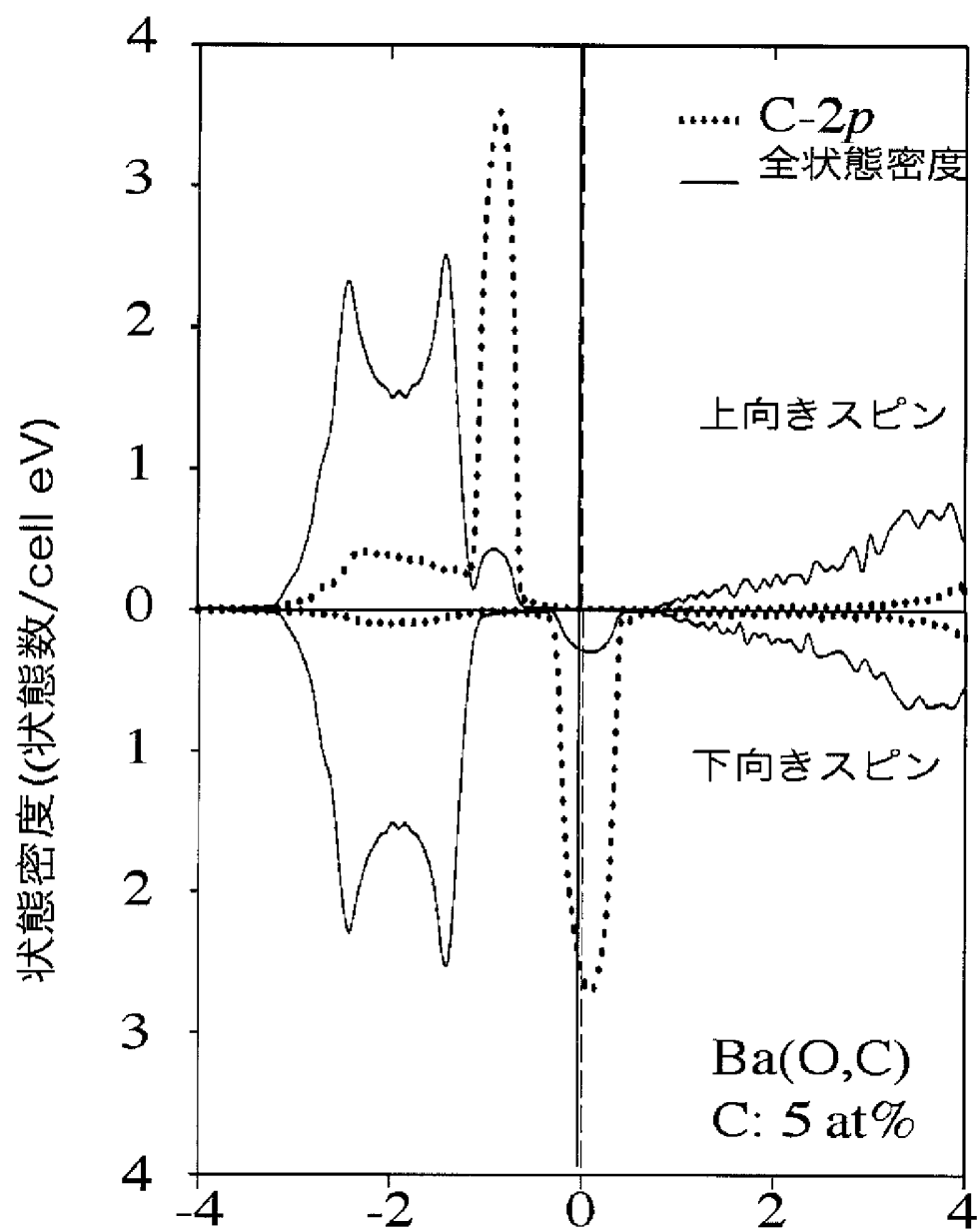


[図10]

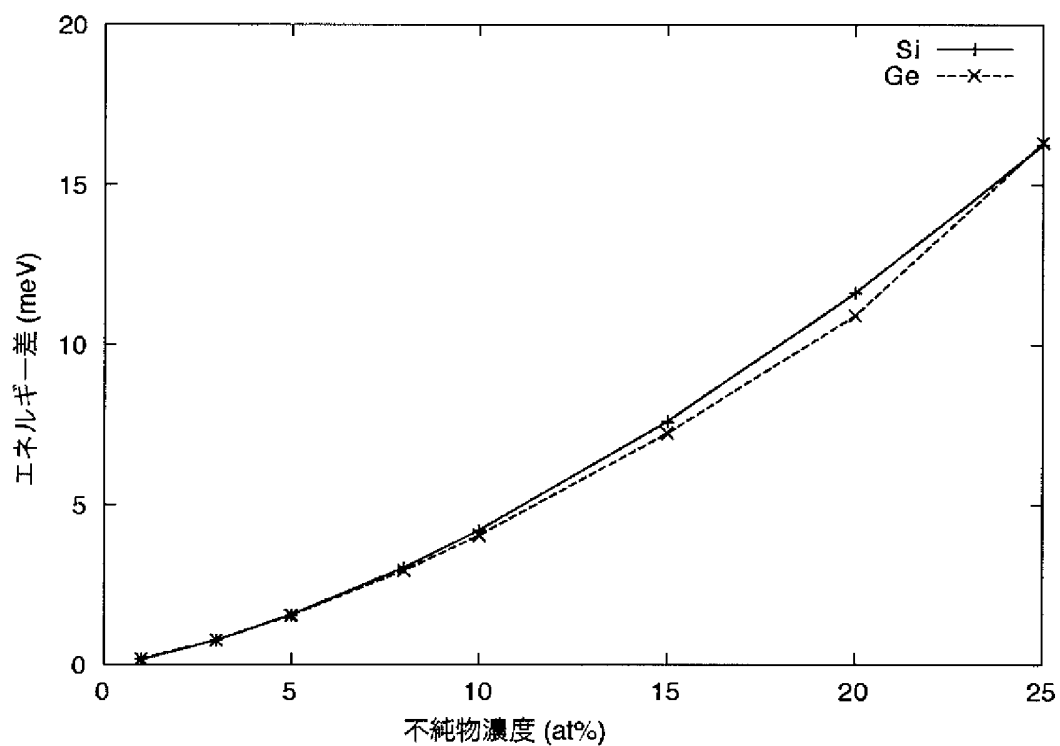


フェルミエネルギーに対するエネルギー (eV)

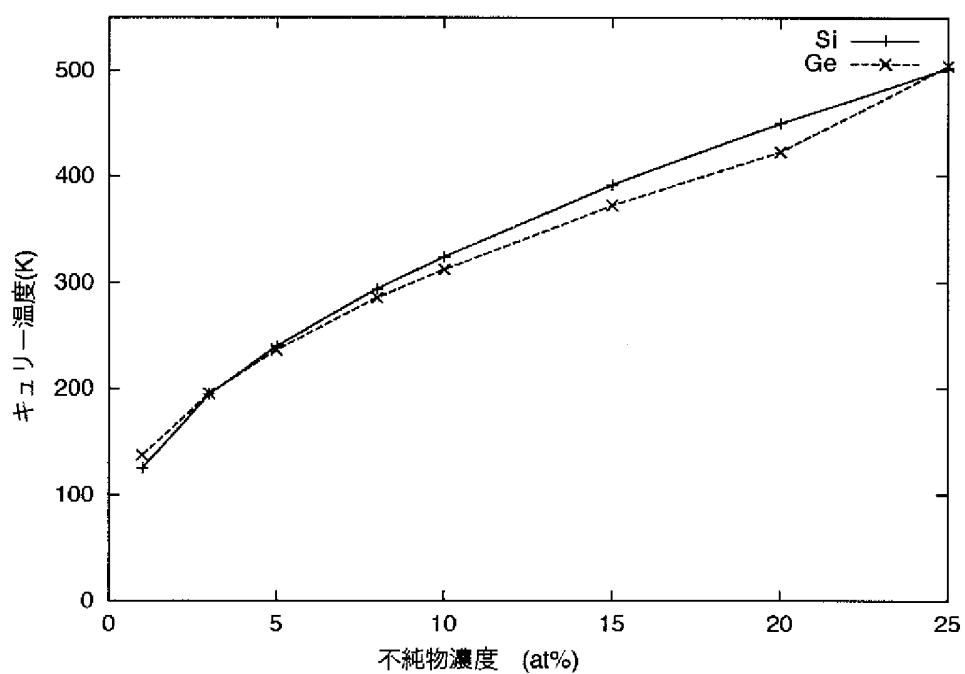
[図11]



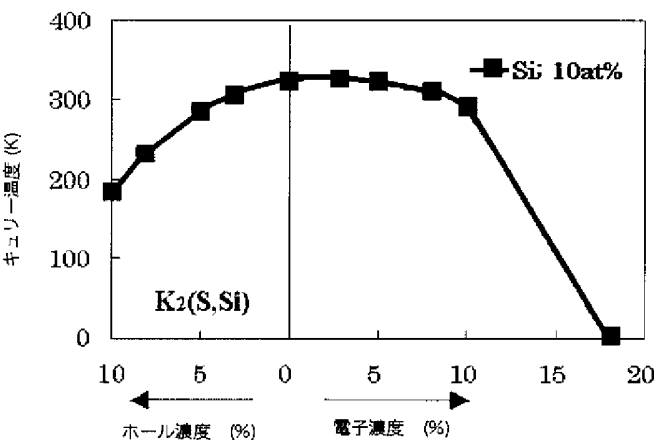
[図12]



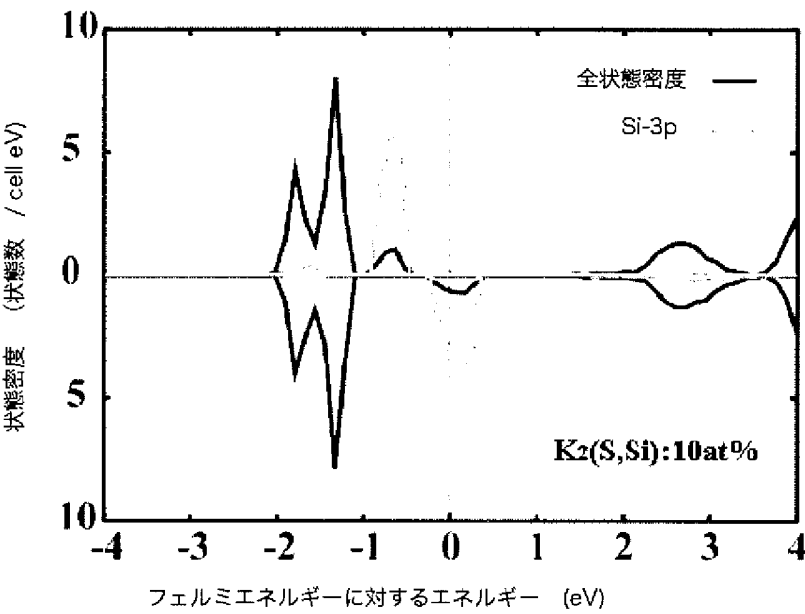
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C30B29/16, H01F10/12

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)

Int.Cl.⁷ C30B29/16, H01F10/12

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)

JSTPLUS (JICST)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/070793 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 12 September, 2002 (12.09.02), Full text & EP 1367151 A1 & KR 2003088436 A & US 2004/0112278 A1 & CN 1494607 A	1-10
A	JP 2001-130915 A (Rohm Co., Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims (Family: none)	1-10
A	J.KREISSL et al., Vanadium centers in ZnTe crystals. II. Electron paramagnetic resonance, PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER, 15 January, 1996 (15.01.96), Vol.53, No.4, pages 1917 to 1926	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2005 (14.04.05)Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/073852 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Claims & EP 1220320 A1 & KR 2002019036 A & CN 1365522 A & US 6537369 B1 & TW 515100 A	1-10
A	JP 4-216616 A (ATR Optical and Radio Communication), 06 August, 1992 (06.08.92), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 1-234400 A (PRODUCTION ENGINEERING ASSOCIATION), 19 September, 1989 (19.09.89), Page 3, lower right column, lines 1 to 12; page 4, upper left column, lines 17 to 20 & EP 0338252 A & DE 68901943 E & US 5169799 A	1-10
P,A	JP 2004-335623 A (Japan Science and Technology Agency), 25 November, 2004 (25.11.04), Full text & WO 2004/097081 A1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003196

Claims 1 and 4 include a great number of compounds, but they are not fully supported in the meaning of PCT Article 6, since only an alkaline earth chalcogenide and an alkali chalcogenide of the claimed compounds are disclosed in the meaning of PCT Article 5.

Regardless of the above, complete search has been carried out with respect to claims 1 and 4.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B29/16, H01F10/12

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.⁷ C30B29/16, H01F10/12

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)

JSTPLUS (JICST)

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	WO 2002/070793 A1 (独立行政法人科学技術振興事業団) 2002. 09. 12, 全文 & EP 1367151 A1 & KR 2003088436 A & US 2004/0112278 A1 & CN 1494607 A	1-10
A	JP 2001-130915 A (ローム株式会社) 2001. 05. 15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

14. 04. 2005

国際調査報告の発送日

10.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

宮澤 尚之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3551

C (続き) . 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	J. KREISSL et al. , Vanadium centers in ZnTe crystals. II. Electron paramagnetic resonance, PHYSICAL REVIEW B CONDENSED MATTER, 15 January, 1996, vol 53, No. 4, p. 1917-1926	1-10
A	WO 2001/073852 A1 (松下電器産業株式会社) 2001. 10. 04, 【請求の範囲】 & EP 1220320 A1 & KR 2002019036 A & CN 1365522 A & US 6537369 B1 & TW 515100 A	1-10
A	JP 4-216616 A (株式会社エイ・ティ・アール光電波通信研究所) 1992. 08. 06, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 1-234400 A (社団法人生産技術振興協会) 1989. 09. 19, 第3頁右下欄1行-12行, 第4頁左上欄17行-20行 & EP 0338252 A & DE 68901943 E & US 5169799 A	1-10
PA	JP 2004-335623 A (科学技術振興機構) 2004. 11. 25, 全文 & WO 2004/097081 A1	1-10

請求の範囲 1、4 は、非常に多数の化合物を包含するものであるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のアルカリ土類・カルコゲン化合物、及び、アルカリ・カルコゲン化合物にすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。しかしながら、請求の範囲 1、4 については、完全な調査を行った。