

氏名(国籍)	李 政 祐 (韓 国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博 甲 第 3927 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	レーザーアブレーション法で作製した希薄磁性半導体 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜の磁気抵抗および磁気異方性に関する研究
主 査	筑波大学教授 工学博士 瀧 田 宏 樹
副 査	筑波大学教授 理学博士 門 脇 和 男
副 査	筑波大学教授 理学博士 秋 本 克 洋
副 査	筑波大学助教授 理学博士 黒 田 眞 司

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、ワイドギャップ半導体 ZnO に遷移元素 Co を添加した磁性半導体 (Zn,Co)O の磁化および磁気抵抗の異方性に関する研究について述べたものである。遷移元素添加の ZnO については、室温で強磁性を示すとの期待から数多くの実験研究がなされ、特に (Zn,Co)O は現在まで実に多くの研究が報告されている。しかしながらその中には室温強磁性を示すとの実験結果とそれを否定する結果の双方があり、この物質の強磁性の可否については決着がついていない。このような混沌とした状況の一因は、それぞれの研究で実際に作製された結晶が Co が Zn サイトを置換した純粋の希釈相かどうかという点にあるように思われる。すなわち磁化測定で見られた強磁性が  $Zn_{1-x}Co_xO$  と表記できる希薄磁性半導体 (DMS) 固有の特性か、あるいは結晶中に含まれる何らかの Co 化合物の異相析出物に起因するかが必ずしも明らかになっていないことがある。本研究では  $Zn_{1-x}Co_xO$  という DMS 固有の磁性を解明すべく、磁化と磁気抵抗の異方性に着目した。Zn サイトを置換した  $Co^{2+}$  イオンは  $d$  電子 7 個 ( $d^7$ ) を有し、4 個の酸素イオン  $O^{2-}$  に囲まれた状態 (四面体配位) にあるが、その  $Co^{2+}$  イオンの  $d$  電子状態に起因する異方性と、実際の結晶で観測される磁化・磁気抵抗の異方性を比較することで、観測される磁化がこの物質固有の磁性かどうかを判定し、強磁性の可否という未解決の問題に決着をつける手がかりを得ることを目指した。具体的には薄膜成長を行うサファイア基板の面方位を変えることにより、結晶成長面が  $c$  面と  $a$  面と異なる 2 つの面方位の (Zn,Co)O 薄膜を用意し、これらの薄膜試料に対して磁場印加方向を変化させ磁化・磁気抵抗測定を行い、その異方性を詳細に調べた。

本研究における試料作製はレーザーアブレーション (Pulsed Laser Deposition -- PLD) 法により行った。まず母体材料の ZnO でさまざまな成長条件を変えて薄膜結晶を作製し、X 線回折 (XRD)、フォトルミネセンス (PL) 測定でその結晶性の評価を行い、最適の成長条件を探索した。そのようにして求めた成長条件で今度は Co 組成  $x = 0.05 \sim 0.20$  の範囲で  $Zn_{1-x}Co_xO$  を成長させ、高品質の薄膜試料を得た。

次に作製した  $Zn_{1-x}Co_xO$  薄膜の伝導特性を調べた。電気抵抗の温度依存性で、抵抗が低温で急増する半導体的振舞いを観測した。結晶中の電子濃度は  $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と金属・半導体転移の臨界電子濃度を超えてい

るにもかかわらずこのような振舞いが見られた原因は、低温でキャリア電子が周りの  $\text{Co}^{2+}$  スピンを揃え磁気ポーラロンを形成することにより局在したためであると考えられる。磁気抵抗測定においては、電流と磁場方位が互いに垂直な横磁気配置において、最低温の 2 K では負の磁気抵抗が、4.2 K 以上の温度では正の磁気抵抗が観測された。この負磁気抵抗は磁場中では  $\text{Co}^{2+}$  スピンが磁場によりすべて揃えられるため先ほど述べた磁気ポーロン形成が阻害される結果、キャリア電子の局在が解けるためと解釈される。一方、正の磁気抵抗は拡散伝導領域でクーロン相互作用の伝導率に及ぼす量子的効果が磁場中の巨大ゼーマン分裂により補正を受けた結果生じるものと考えられる。この伝導率の量子補正を表す理論式と観測された正の磁気抵抗とを比較すると、両者は概ね良い一致を示し、実際に観測された正の磁気抵抗の起源は上述のメカニズムによるものであることが示された。

磁化の異方性については、上述の  $c$  面、 $a$  面に成長した  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜の磁化を超伝導磁束量子干渉計 (SQUID) により測定した。いずれの試料においても磁場印加方向に係わらず磁化曲線に履歴現象は観測されず、また Arrott プロット解析の結果からもこれらの試料の磁気特性は常磁性的であると判定された。異方性については薄膜の面内、面直方向に磁場を印加して行った磁化測定の結果、 $c$  面、 $a$  面の  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜のいずれにおいても磁化は結晶の  $a$  軸あるいは  $b$  軸方向に印加したときの方が、 $c$  軸方向に印加したときよりも大きな磁化を示すことが判明した。これは四面体配位における  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) の電子状態から理論的に予想される異方性と定量的に一致しており、観測された磁化は孤立した  $\text{Co}^{2+}$  スピンの振舞いとして説明できることが明らかにされた。一方、磁気抵抗についても、同じく  $c$  面、 $a$  面の  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜で電流と磁場が互いに平行な縦磁気配置および互いに垂直な横磁気配置の双方で測定を行ったところ、4.2 K で見られる正の磁気抵抗の大きさは縦・横磁気配置の違いには依らず、磁場を結晶軸のどの方向に印加しているかのみ依存し、磁化の異方性と同様に磁場を  $a$  軸あるいは  $b$  軸方向に印加したときの方が  $c$  軸方向に印加したときよりも大きな正の磁気抵抗を示すことが判明した。先に述べたように正の磁気抵抗の起源として上述の巨大ゼーマン分裂による伝導率の量子補正を考えると、巨大ゼーマン分裂幅は磁化に比例するため、正の磁気抵抗と磁化の大小が一致するのは当然であり、この解釈の妥当性が示された。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、強磁性半導体として注目されてきた  $(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$  において、これまで論議されてきた強磁性の可否という未解決の問題についての一つの重要な成果を示したものと言える。本研究では PLD 法で基板のサファイアの面方位を違えることにより  $c$  面、 $a$  面と異なる面方位の  $(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$  薄膜を作製し、その磁化・磁気抵抗の異方性について詳細に調べた。その結果、どちらの面方位の薄膜においても、磁化・磁気抵抗の異方性は、磁場印加方向と結晶軸との関係で決まっていることが明らかにされ、さらにこの異方性は四面体配位の  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) の電子状態から理論的に予想される異方性と定量的に一致することが示された。このことは、本研究の試料で観測された常磁性が、Co が Zn サイトを置換した純粹の希積相にその起源を持っていることを示しており、希薄磁性半導体固有の磁気特性であることの決定的な証拠であると言える。また磁気抵抗測定で観測された正の磁気抵抗が巨大ゼーマン分裂による伝導率の量子補正というメカニズムで説明でき、かつ磁化と同じ異方性を示すということは、伝導を担うキャリア電子と  $\text{Co}^{2+}$  スピンとの間に交換相互作用がはたしていることを示しており、このことは観測された常磁性がこの物質の希薄磁性半導体としての固有の性質であることの別の側面からの証拠であると言える。以上のように、本研究の成果はこの物質固有の磁性について、磁化・磁気抵抗の異方性という観点から極めて重要な知見を引き出したものであり、高く評価される。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。