

透明なコバルト添加二酸化チタン薄膜が発現

理研、JASRIが明らかに

理化学研究所と高輝度光科学研究センター(JASRI)は、可視光に対してほぼ透明で、スピントロニクス材料の有力候補であるコバルト添加の二酸化チタン(Co:TiO₂)薄膜では、自由に動き回るチタン原子の3d電子が、まばらに存在するコバルト原子の3d電子とスピントロニクスを形成し、磁石としての性質を発現することを世界で初めて明らかにした。理研放射光科学総合研究センターと大阪府立大学・理研、JASRIの大橋治彦、副主幹研究員、仙波泰徳、研究員による共同研究成果。Co:TiO₂薄膜が、真のスピントロニクス材料の実現を促進するものとして、実用化への指針を示すものとして注目される。

スピントロニクス材料実用化へ指針

現代社会を支えているエレクトロニクス技術は、電子が持つ「電気を伝える性質」と「磁石としての性質」を別個に利用しているが、近年、その両方の性質を同時に利用したスピントロニクスという分野に関心が集まり、素材や機能の開発が探求されている。現在実用化されているものとして、例えば、ハードディスクの読み取りヘッドなどが

ある。TiO₂は白色顔料や光触媒などに利用されているが、これに磁石としての性質を持つCo原子を数パーセント添加したCo:TiO₂の薄膜は、大気中でも極めて安定な物質であり、室温より高い温度でも磁性を失わないので、スピントロニクス材料として非常に期待されているものである。このCo:TiO₂薄膜が示す磁性の起源を理解することは極めて重要であるが、材料発見から10年たった今日でもその詳細はわかっていない。

研究グループは今回、大型放射光施設Spring-8で、X線(軟X線と硬X線)をTiO₂に照射し、TiO₂薄膜に照射したX線光子がTi原子とCo原子の電子の性質やTiO₂の薄膜の内部の電気的性質の違いなどを調べた。TiO₂中のTi原子は本来、3d電子を一つも持たない4価の形(Ti⁴⁺)で存在するが、今回測定したCo:TiO₂薄膜では、3d電子を一つも持たないTi³⁺がわずかに含まれていることが判明した。また、TiO₂は電気を通しにくい幅広なバンドギャップを持つ半導体として知られるが、同薄膜では

バンドギャップ内(電子のエネルギー3.5~4.0eV)に未知の成分が存在し、特に薄膜内部ではフェルミレベルを越えてきたため、薄膜内部が金属的であることがわかった。さらに、薄膜表面ではTi³⁺が少なく、またフェルミレベルを越えなかつたので、薄膜表面は半導体的であり、表面と内部で電気伝導特性が違っていることが示された。バンドギャップ内に存在している未知の成分について詳細に調べるため、共鳴光電子分光測定を実施。また、X線のエネルギーをCo原子固有のエネルギーに合わせ照射したところ、磁石としての役割を担うO原子の3d成分がフェルミ

ミレベル(0eV)から少し離れた位置(3eV付近)に存在していることがわかった。次に、Ti原子固有のエネルギーに合わせて照射し検討した結果、Ti原子の3d電子成分はフェルミレベル(0eV)に存在していることが明らかとなった。すでに、まばらに存在する磁石としての役割の電子スピン、薄膜内を動き回って電気を伝える役割の電子スピンは、互いにスピンの向きをそろえるように相互作用することが知られている。今回の研究によ

り、Co:TiO₂薄膜が磁石としての性質を現すことが明らかになった。また、フェルミレベルが結晶中の電子は、結晶の周期性によって生じたエネルギーの束(バンド)をエネルギーの低い順に詰めていく。金属の場合、電子がバンドの隙から詰めていた場合、最後に電子が詰められたエネルギー準位、電子が空になっているエネルギー準位の境目をフェルミ準位と呼ぶ。金属のフェルミ準位近傍を光電子分光で測定すると、フェルミ準位で0から不連続にエネルギーの強度が増大する。これをフェルミ準位と呼ぶ。