

光と磁気とエレクトロニクス

佐藤勝昭

東京農工大学工学部
物理システム工学科

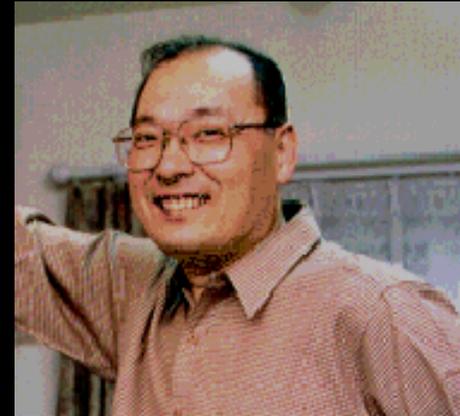
Quimper
Vicinity of
Airport
May 9, 2002

KATSUMASU

講義内容

- 29日
- 12:50—13:50 自己紹介＋
いま磁性が面白い
- 14:15—15:30 光と磁気の基礎と応用
- 15:45—17:00 光磁気ディスク・光アイソレータ
- 30日
- 8:45—10:15 磁気光学研究の最近の展開
- 10:30—12:00 磁性半導体

佐藤勝昭紹介

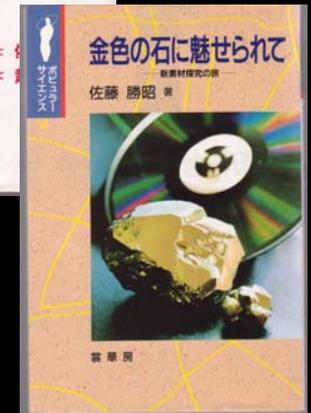
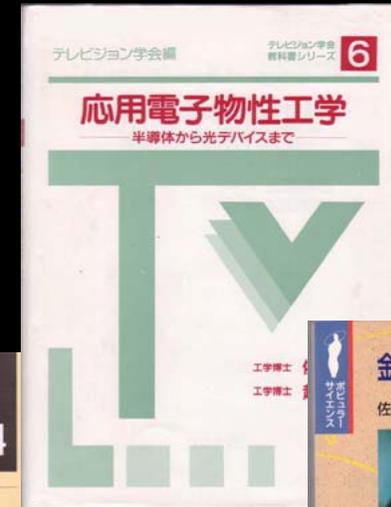
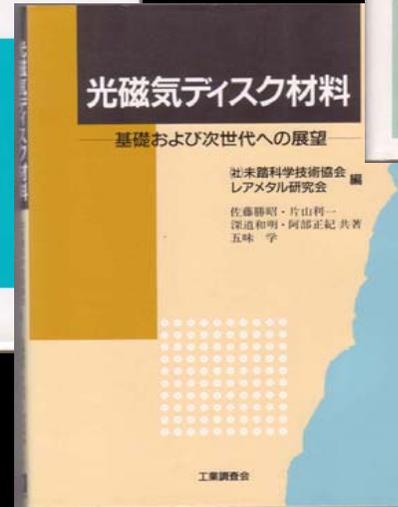


- 1966京大修士修了
- 1966—1984日本放送協会
 - 1966—1968大阪中央放送局
 - 1968—1984放送科学基礎研究所物性研究部
 - 1978:京都大学工学博士(磁性半導体の研究)
- 1984東京農工大学工学部助教授
- 1989 同教授(現在に到る)

量子機能工学研究室の研究テーマ

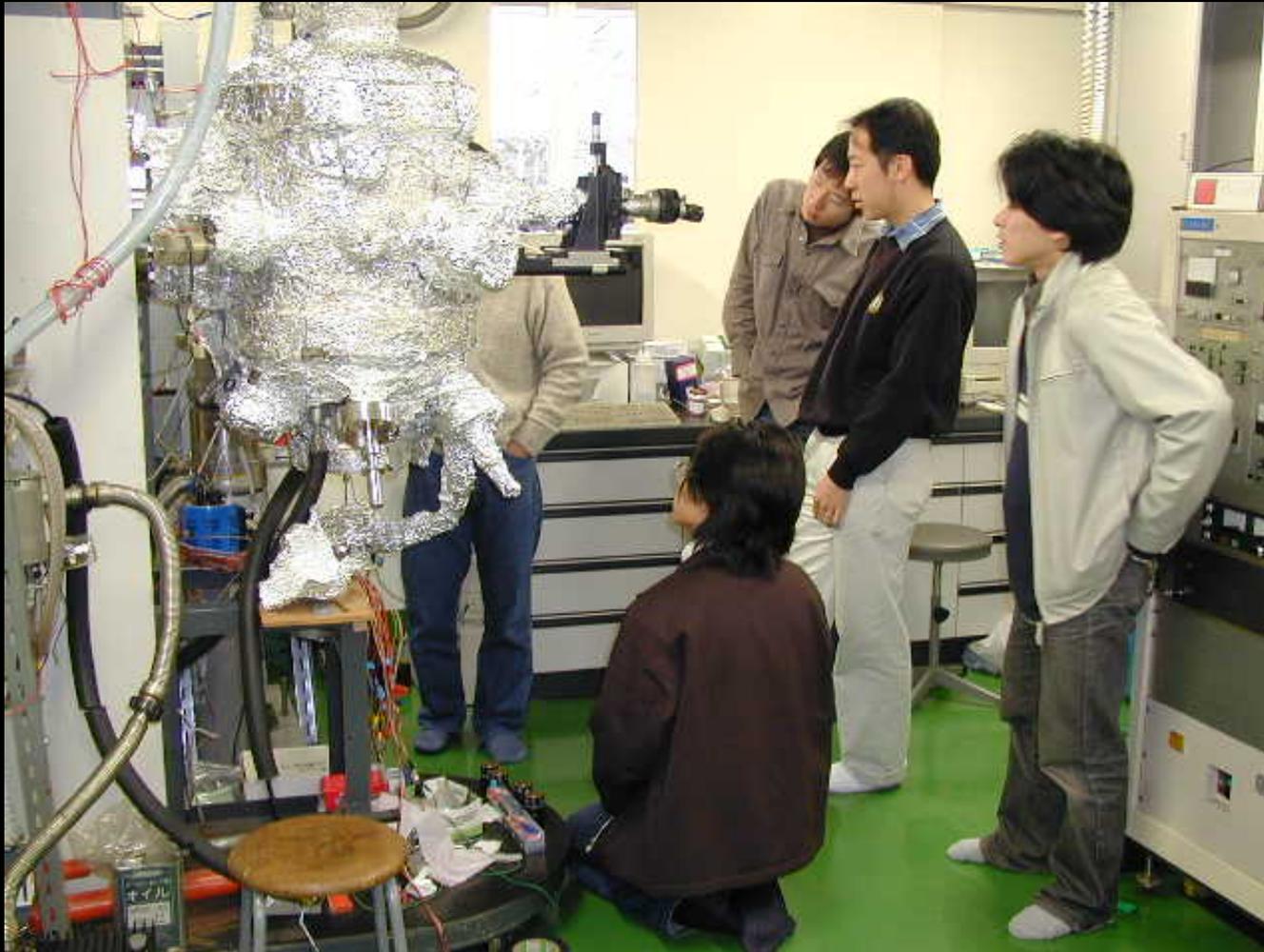
- 佐藤教授の今まで行ってきた研究は、**磁性半導体、三元化合物半導体、化合物磁性体、磁性金属磁性体、磁性体ナノ構造の作製と光学的な研究**です。特に、**磁気光学効果研究**の専門家として知られており、「光と磁気」は、この分野の標準的教科書です。最近では、**室温磁性半導体**の研究にも取り組んでいます。
- 森下助教授は、化合物半導体や磁性体のナノ構造や**フォトリック結晶**を作る研究を進めています。
- 石橋助手は**酸化物高温超伝導体**の薄膜作製とエレクトロニクス素子の作製にとりこんでいます。

佐藤勝昭の著書



- 専門である「光と磁気」、応用物性に関するいくつかの教科書のほか**総計30冊**の著書があります。(分担執筆含む)

実験室風景：もの作り系1



- MBE装置を使って酸化
化物高温超伝導体
や磁性半導体の薄
膜を作製します。

実験室風景：もの作り系2



- 電子ビームリソグラフィや
 - 集束イオンビーム装置
- を使って磁性体ナノ構造を作っています。

実験室風景：もの作り系3

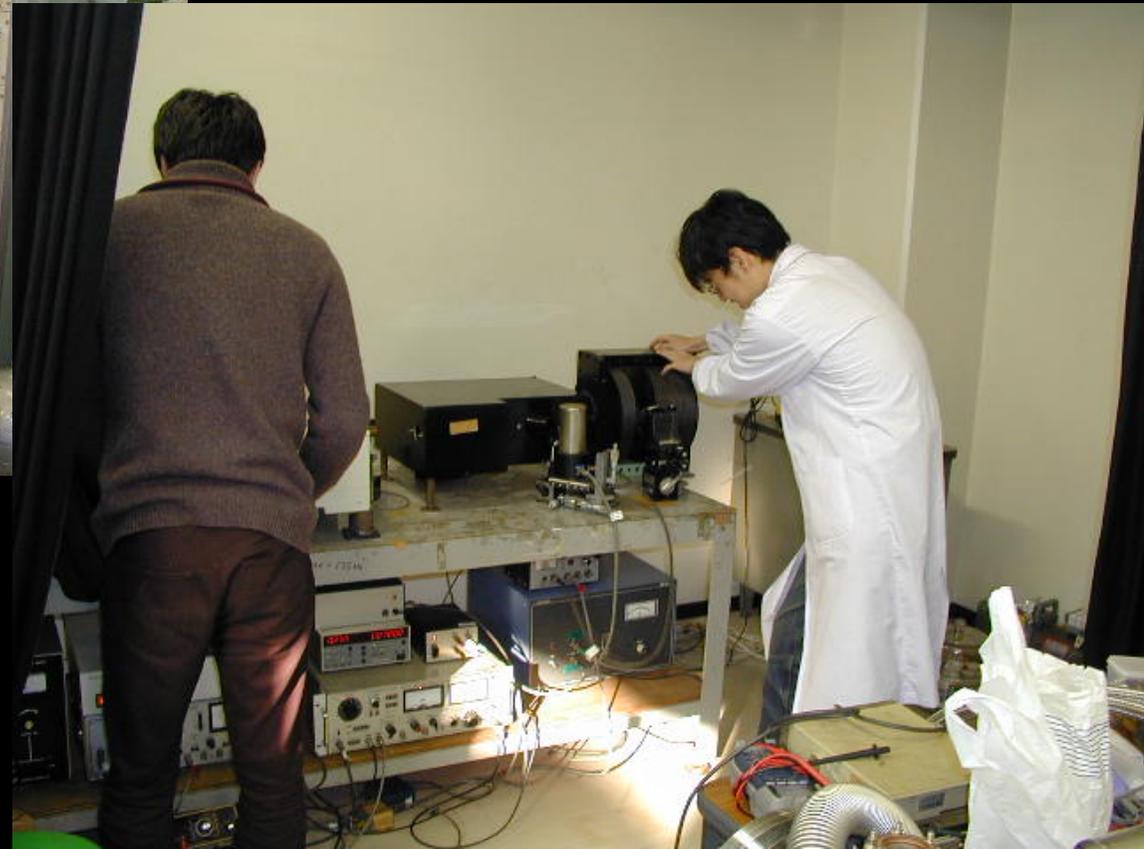
スパッタ法や電子ビーム蒸着法で磁性体薄膜を作ります。



実験室風景：評価系1



←VSM装置で物質の磁化を測定します。



- 磁気光学スペクトル測定装置を使って磁性体の電子構造などを調べています。→

実験室風景：評価系2

AFM/MFM



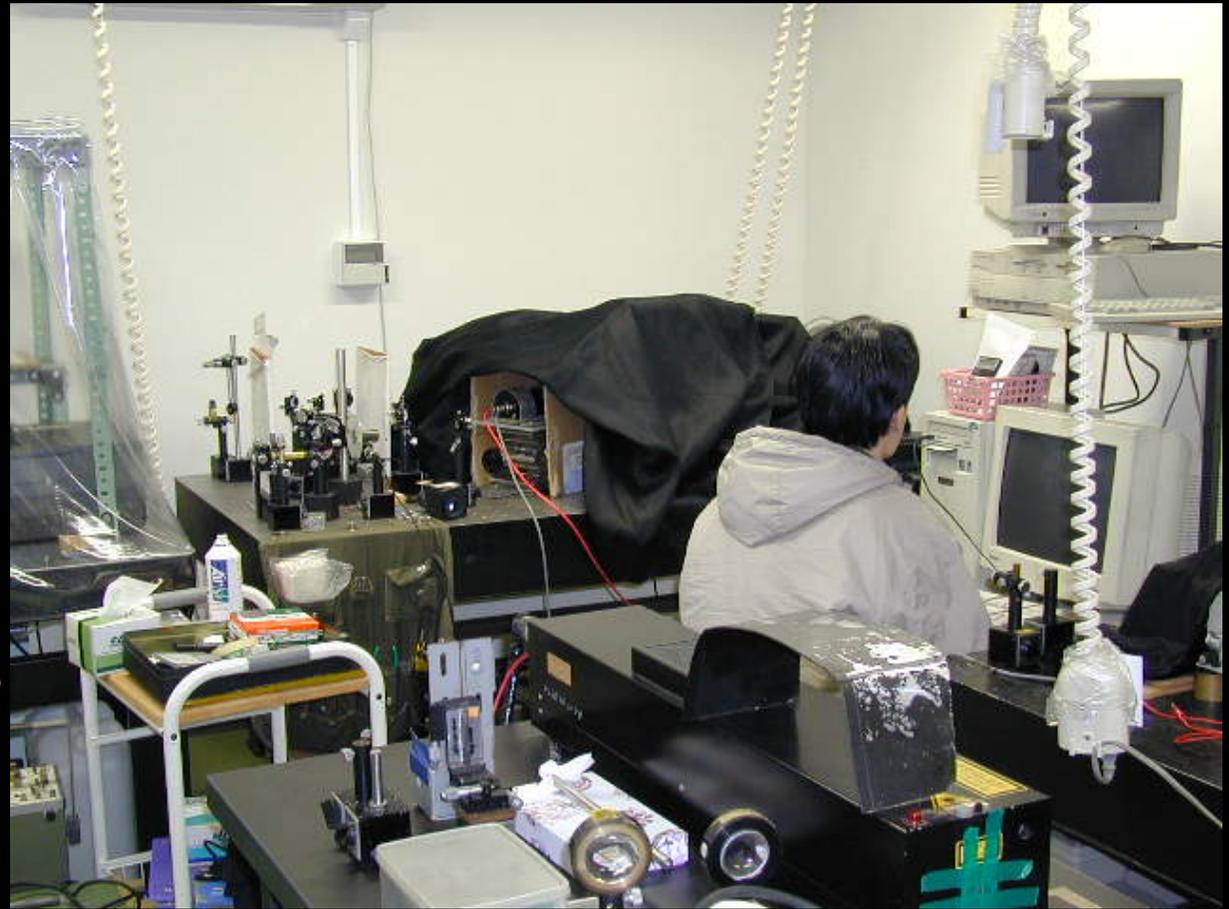
- AFMやSEMを使ってナノメートル領域の表面を観察します。



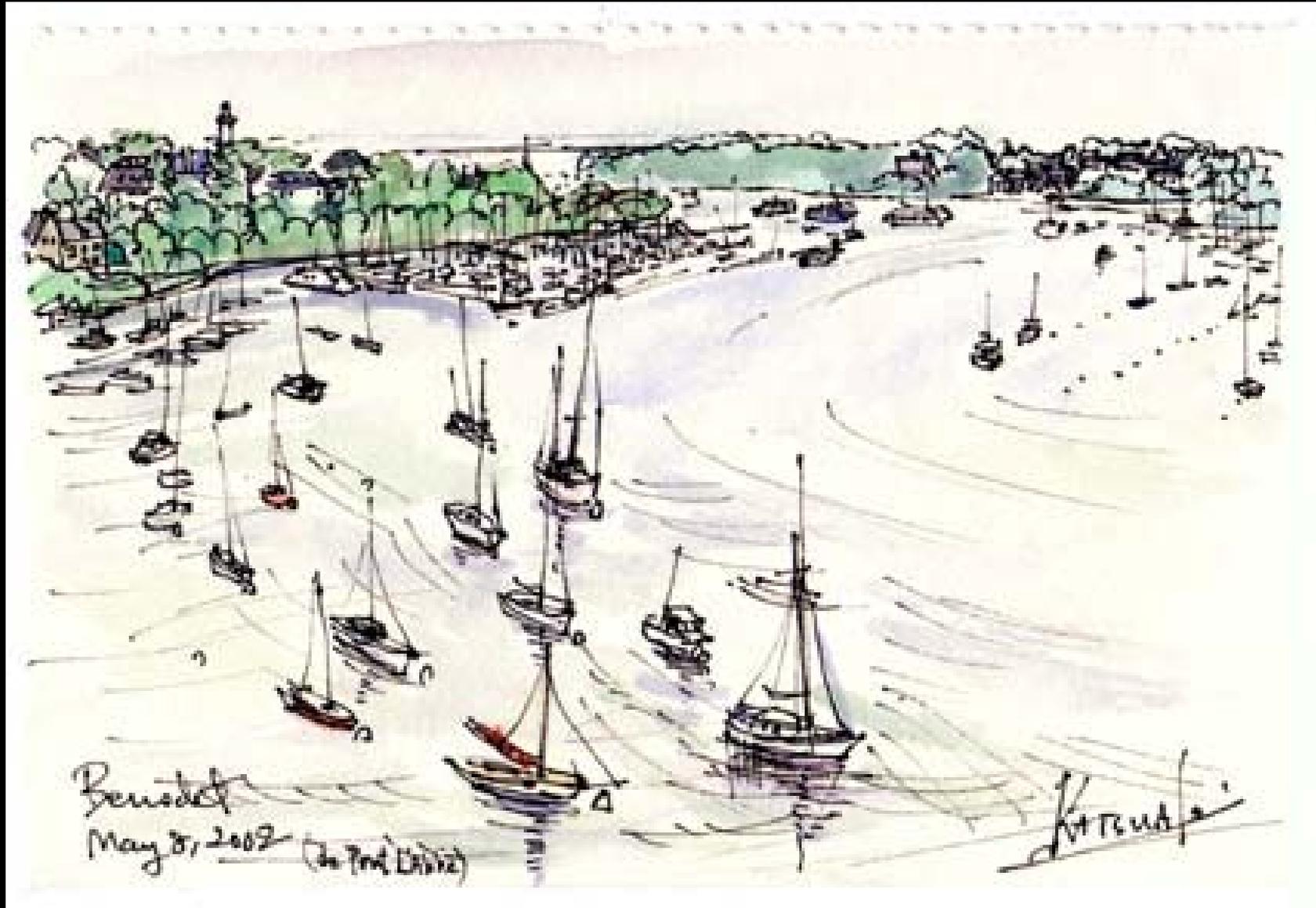
VBLにあるFE・SEM(共通設備)

実験室風景：評価系3

- 100フェムト秒という超短パルスレーザを用いて非線形磁気光学の実験をしています。



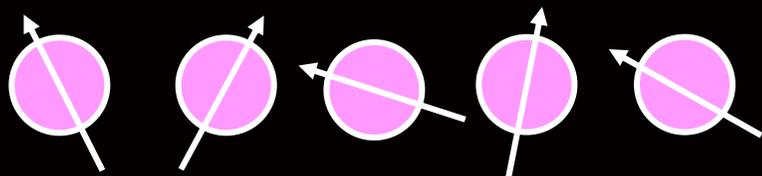
磁性入門



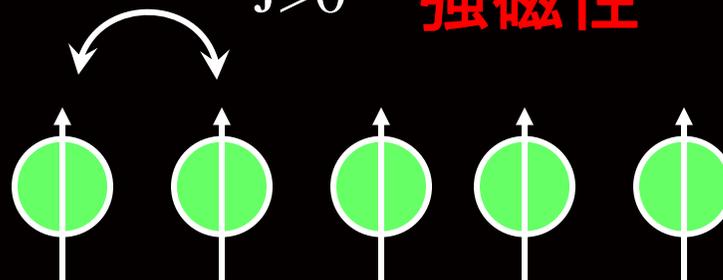
Benodet Harbour from Abbe Bridge

磁性の起源 (1)局在磁性モデル

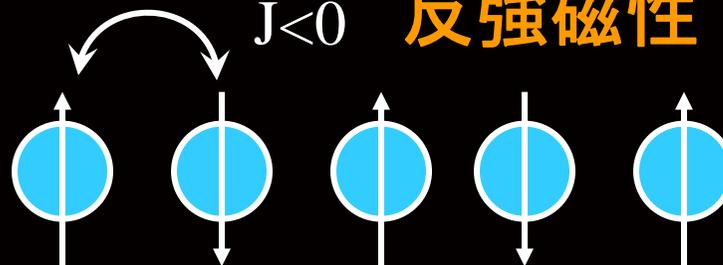
常磁性



$J > 0$ 強磁性



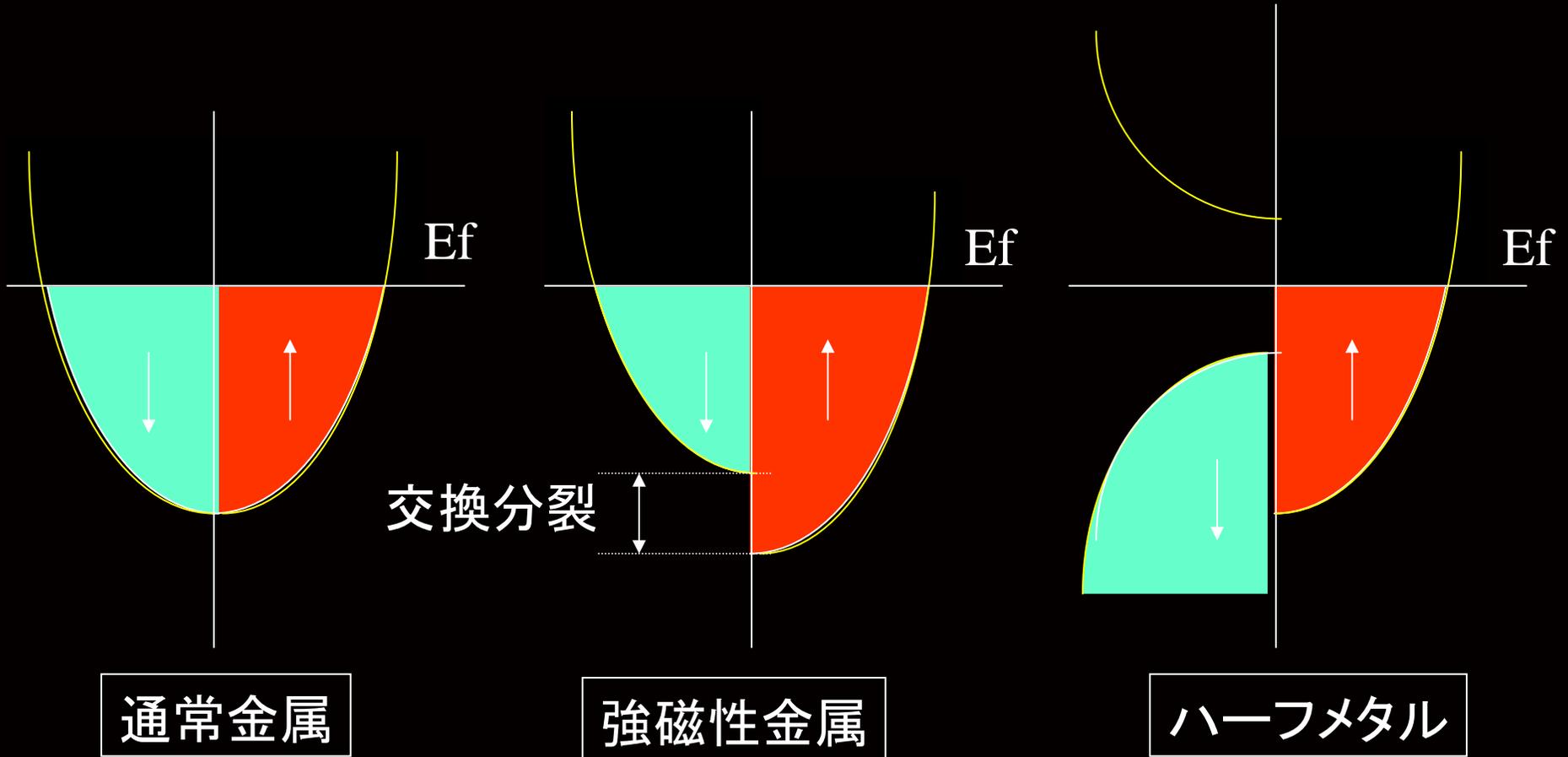
$J < 0$ 反強磁性



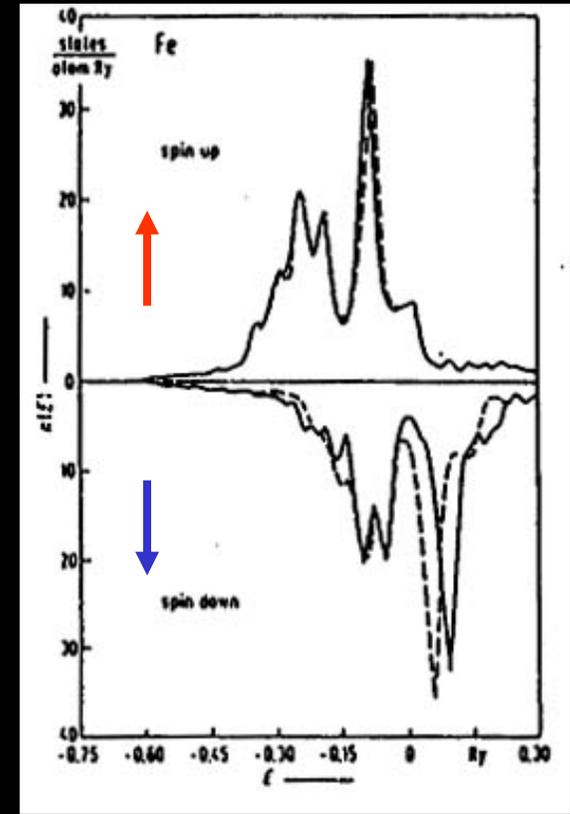
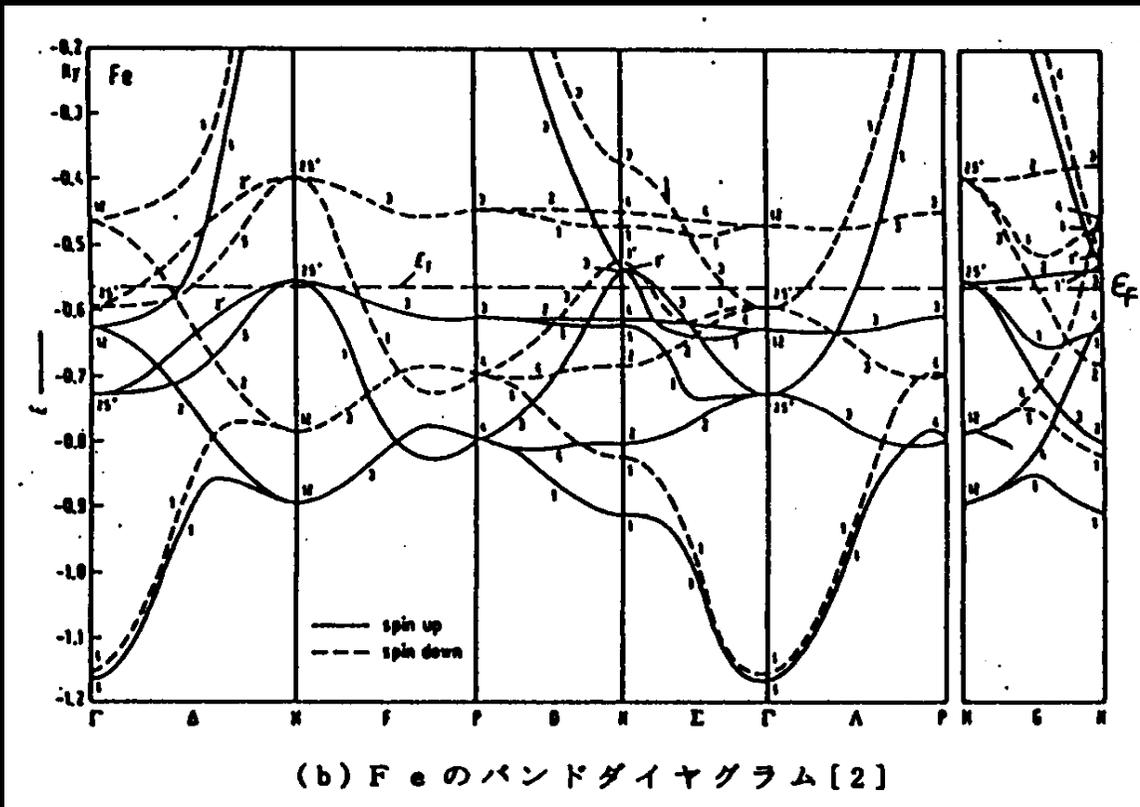
交換相互作用

$$H = -JS_1S_2$$

バンドと磁性



鉄のバンド構造



状態密度

磁気ヒステリシスと磁区

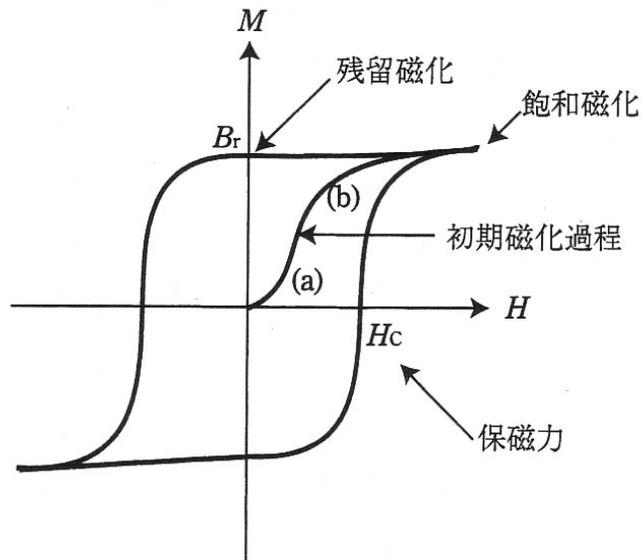
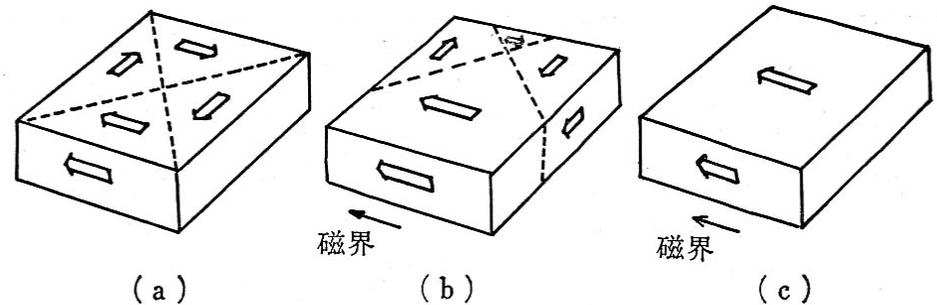


図 B.1 強磁性体の磁化曲線と磁化過程
初期磁化過程の (a) は磁壁移動, (b) は磁区の回転による



2.9 強磁性体の磁区

- (a) 初期状態：さまざまな向きをもつ磁区が存在し全体としての磁化を打ち消す。
(b) 磁化の途中の状態 (c) 磁化が飽和した状態 (単一磁区)

いま磁性が面白い

- 電子がもつ2つの顔: 電荷とスピン
- ハードディスクに飛躍をもたらしたGMR
- 磁性人工格子の巨大磁気抵抗効果 (GMR)
- 層間の磁氣的つながりが距離で変わる
- MRAMを産んだスピン依存トンネル効果
- スピンを電氣的に制御できる「磁性半導体」
- 磁性体から非磁性体にスピンを注入する
- 高速性を目指して: スピンドYNAMICS
- 光磁気がハードディスクの限界を救う

電子が持つ2つの顔：電荷とスピン

- 電子は電荷 e をもつと同時にスピン磁気モーメントをもっている。

電荷 $q=e$ → 電気伝導



スピン $s_z=\pm 1/2$

磁性

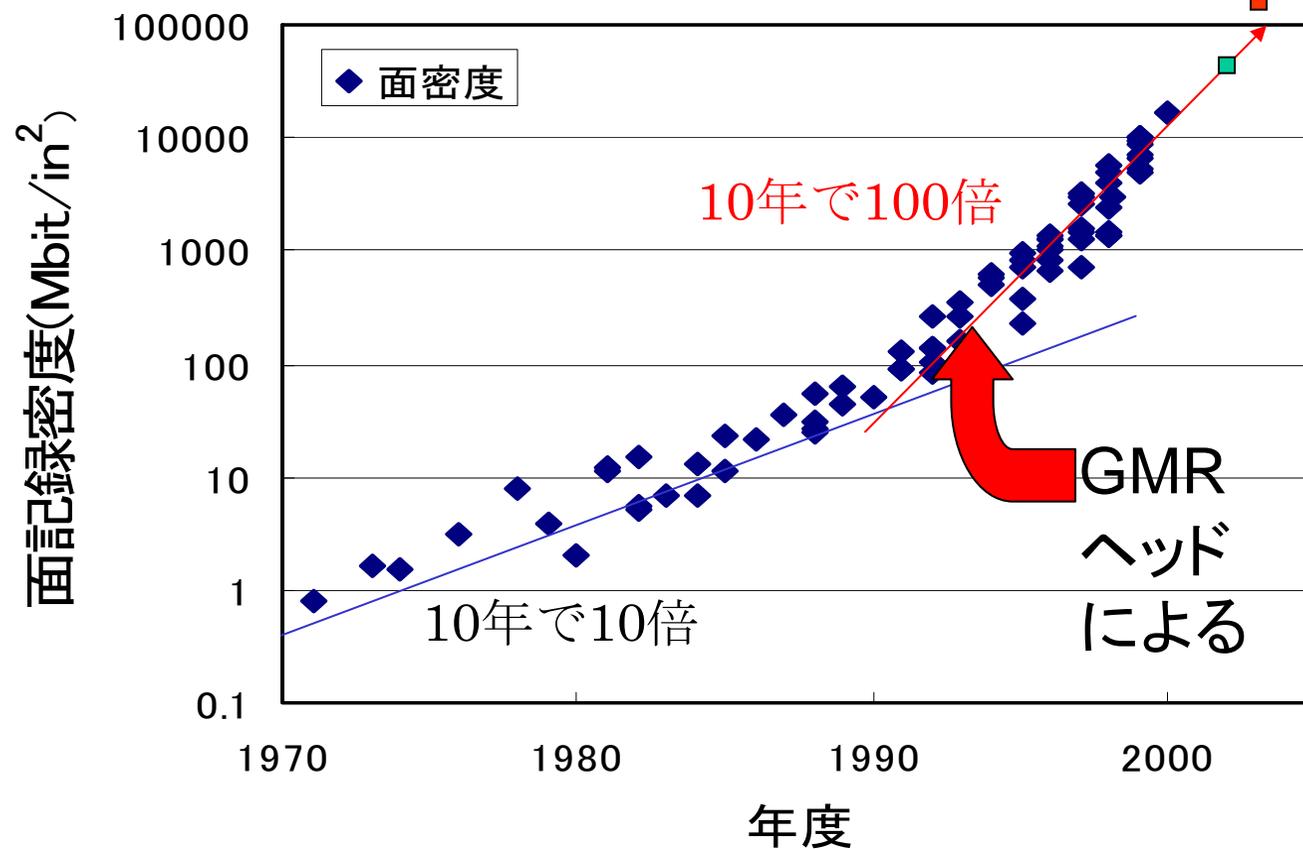
従来のエレクトロニクス：どちらかのみを利用

これからのエレクトロニクス：スピンも電荷も利用

スピントロニクス

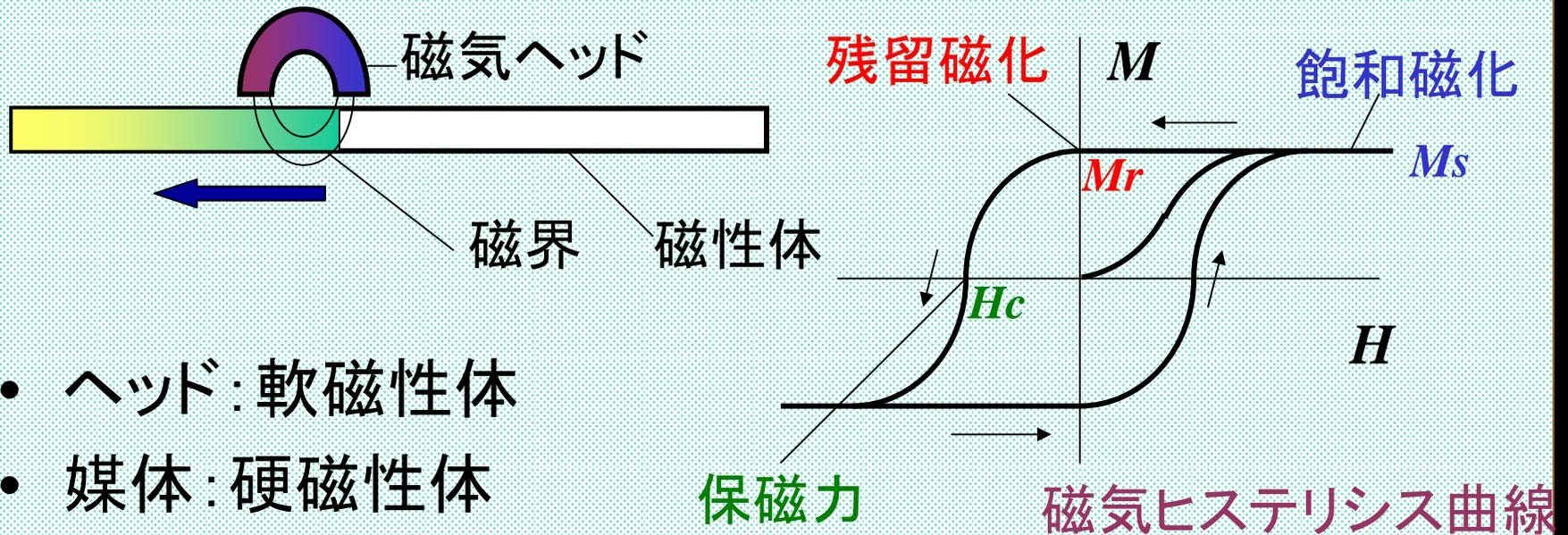
- 金属磁性体の接合を用いた巨大磁気抵抗効果 (GMR)
- 絶縁体超薄膜を金属磁性体ではさんだ磁気トンネル接合によるトンネル磁気抵抗効果 (TMR)
- 半導体スピントロニクス
 - 非磁性半導体のスピン現象
 - 磁性半導体、希薄磁性半導体

ハードディスクの高密度化と GMRヘッド



磁気記録(1)情報の記録

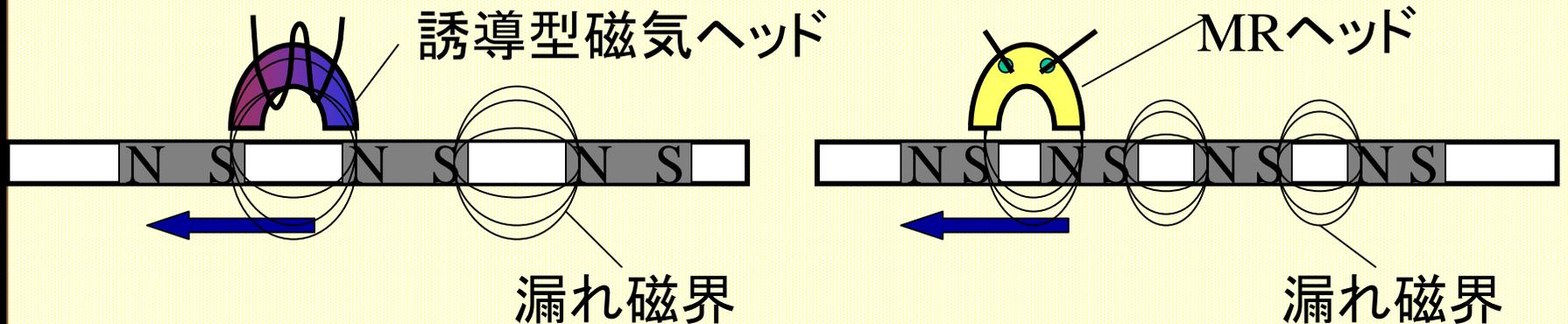
- 磁気記録: 磁気ヘッドからの磁界によって磁性体の磁化の状態を変化させて記録。



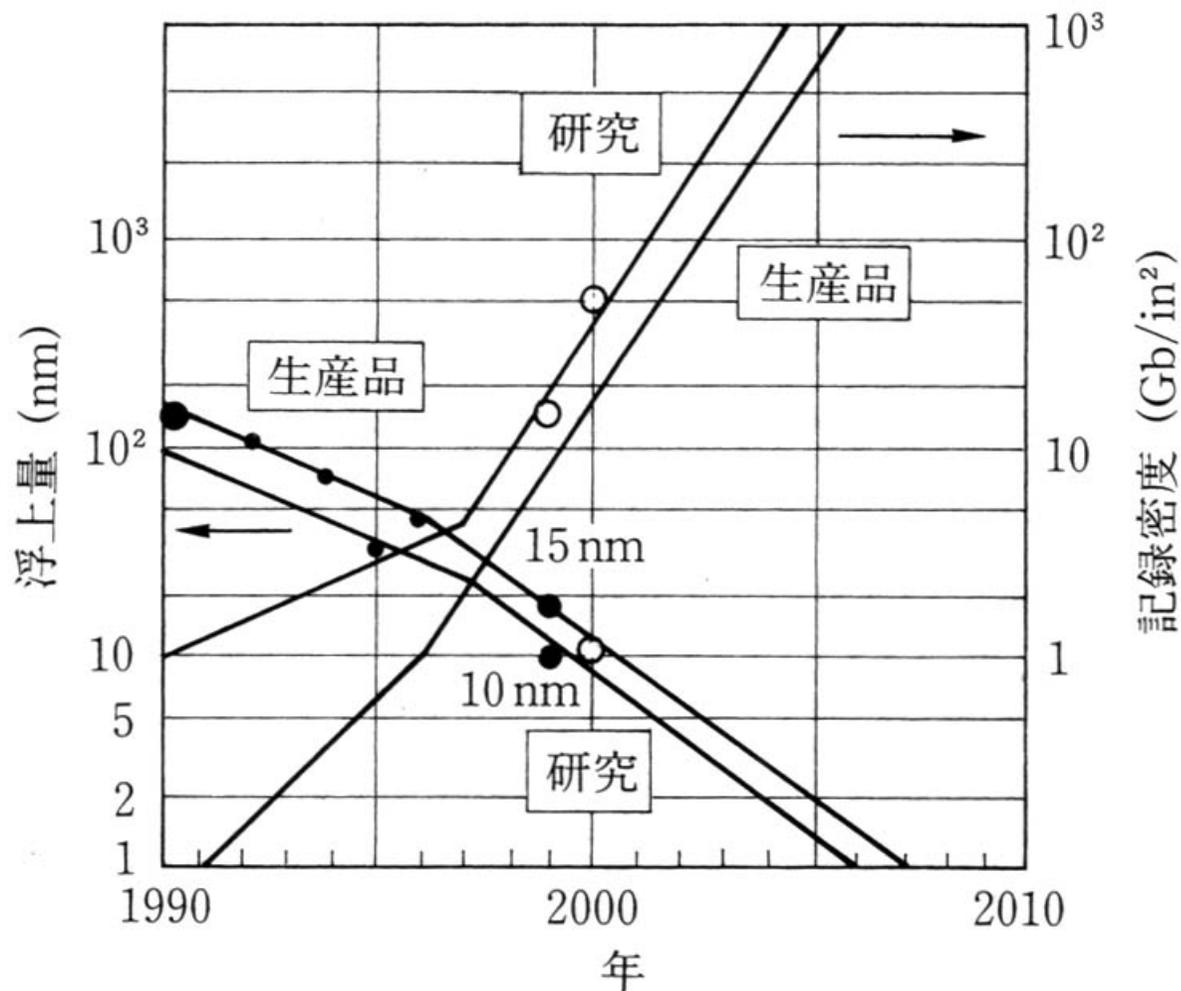
- ヘッド: 軟磁性体
- 媒体: 硬磁性体

磁気記録(2)情報の読み出し

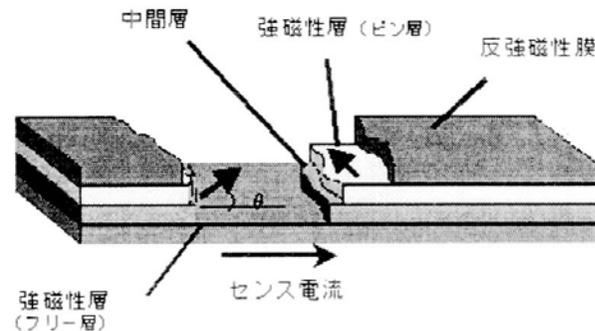
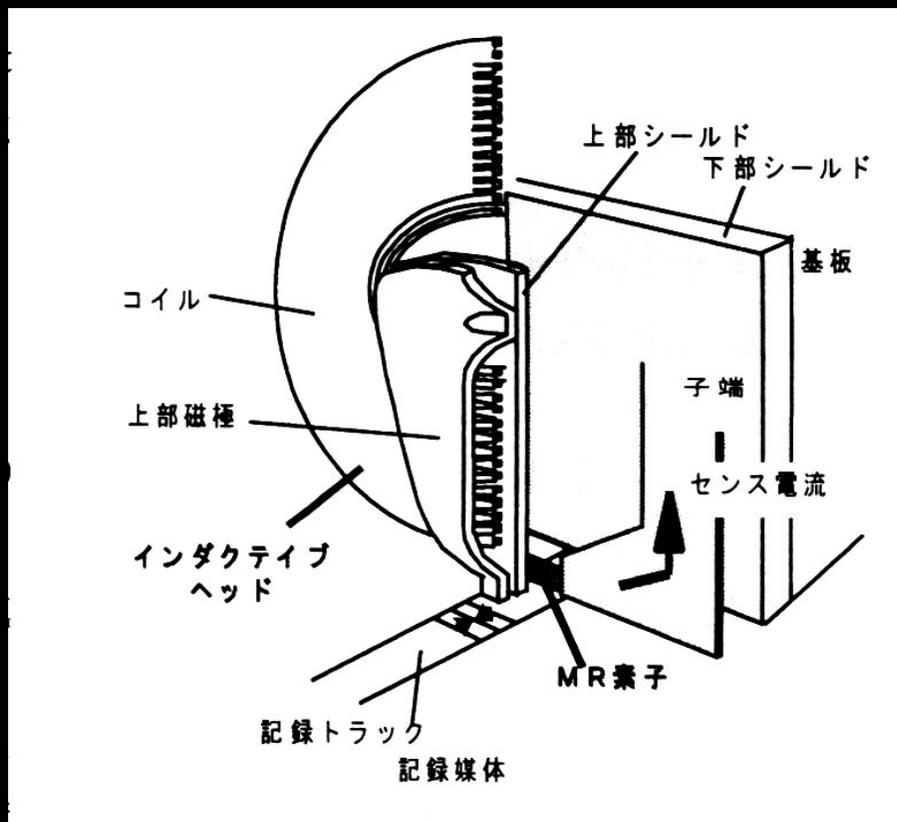
- 磁気媒体に記録された磁区からの**漏れ磁界**を磁気ヘッドで検出する
 - 磁気誘導型ヘッド: 磁束変化をコイルで電圧に変換
 - 磁気抵抗(MR)ヘッド: 磁束変化→抵抗変化→電圧



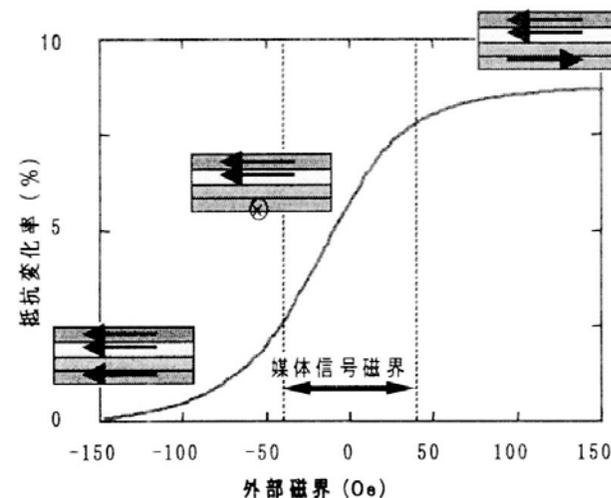
記録密度とヘッド浮上量



磁気ヘッド拡大図



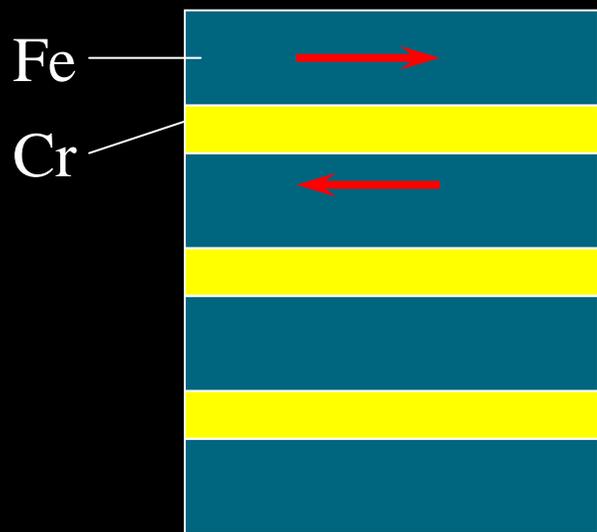
スピバルブヘッド



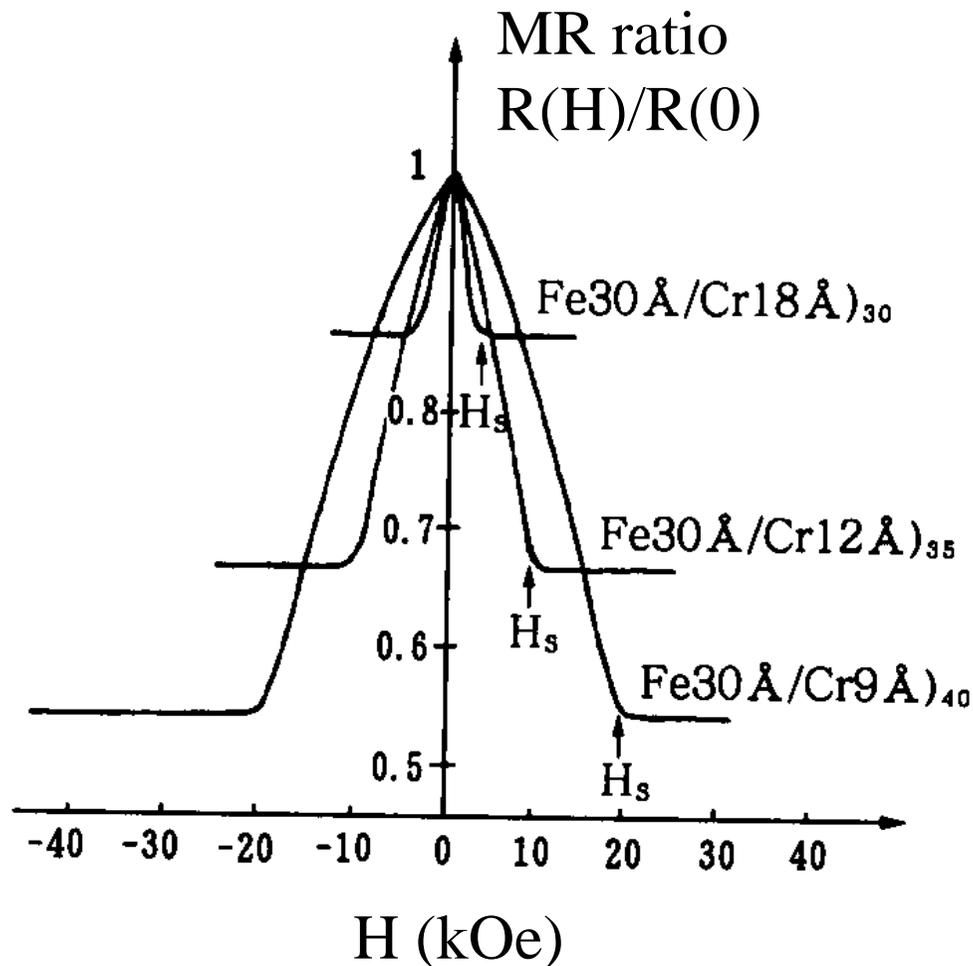
スピバルブの原理

磁性人工格子の 巨大磁気抵抗効果 (GMR)

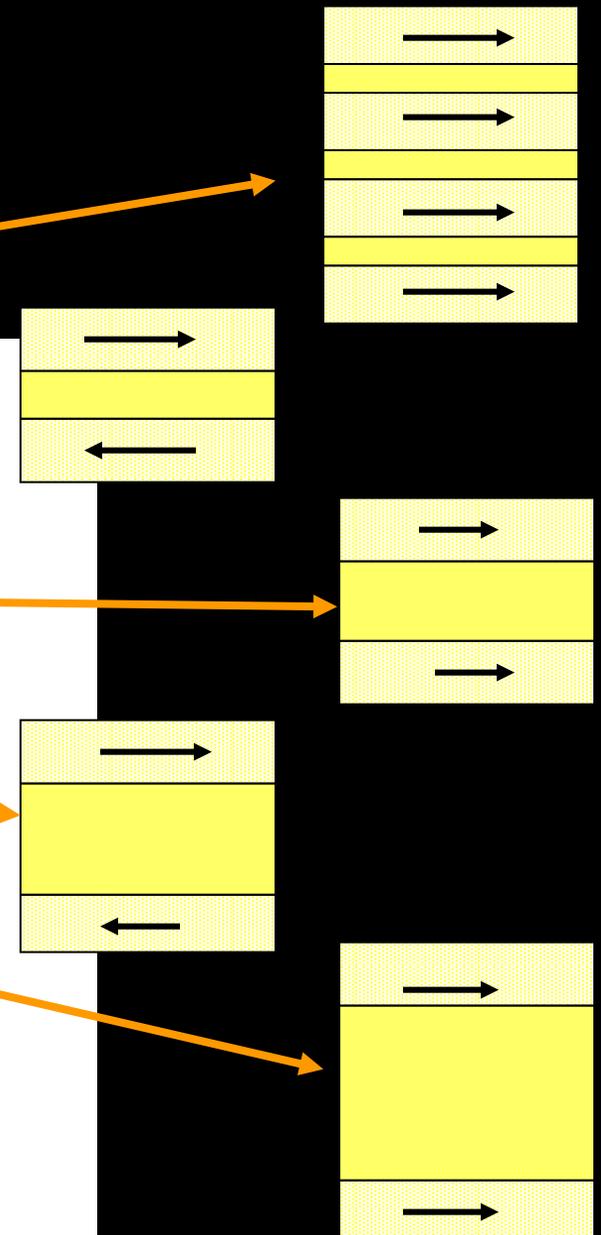
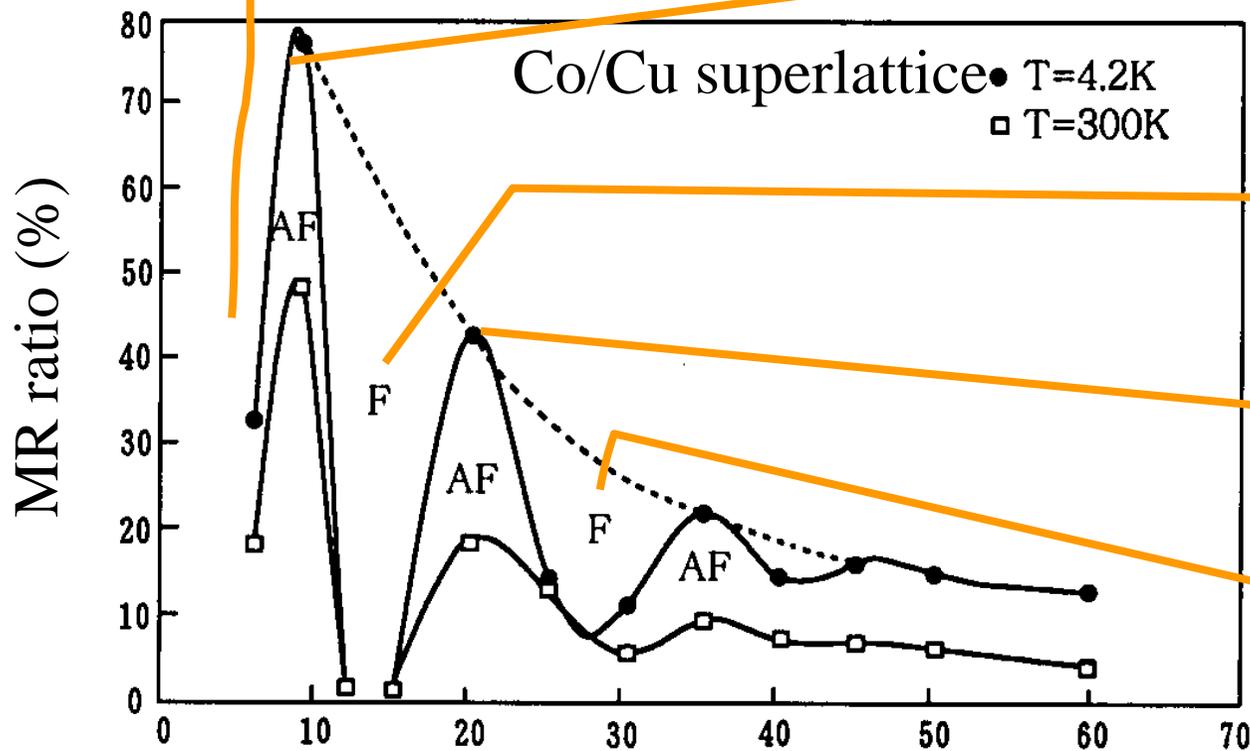
- スピン依存散乱



Baibich et al.: PRL 62 (88) 2472



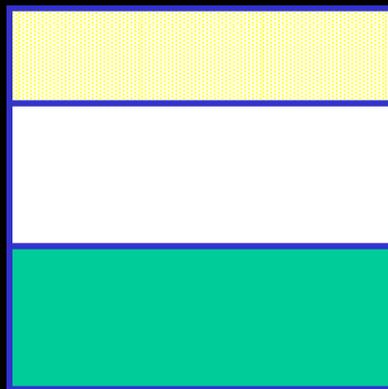
距離で変わる層間の 磁氣的つながり



非結合系のGMR

- ソフト磁性体とハード磁性体との3層構造

自由



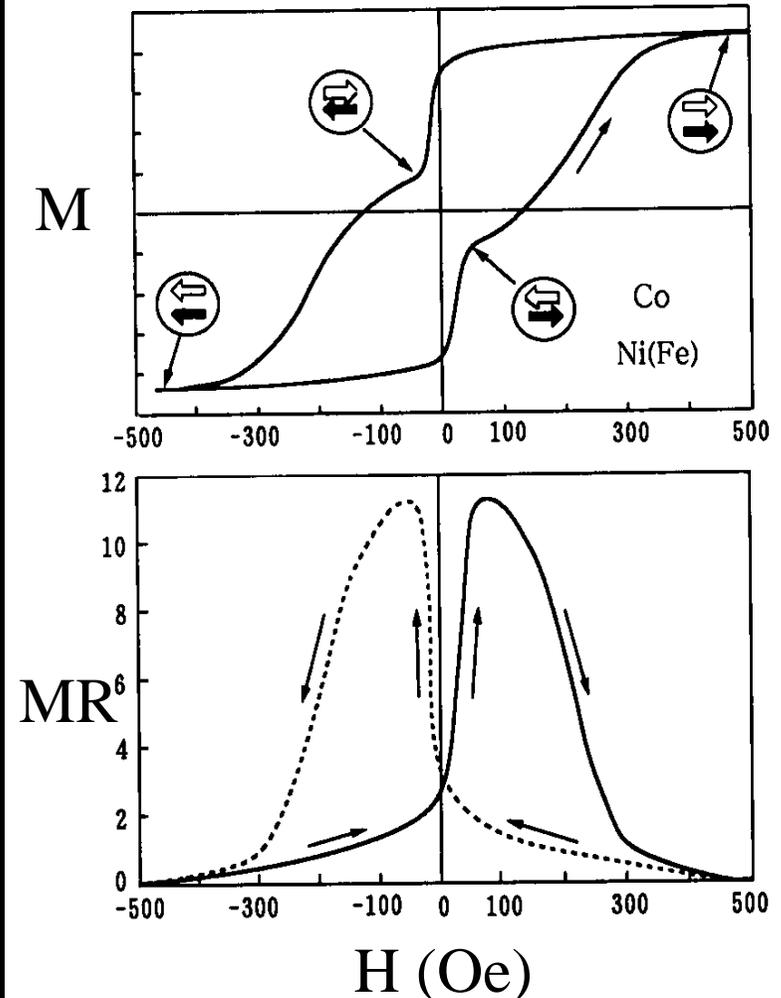
NiFe

Cu

固定

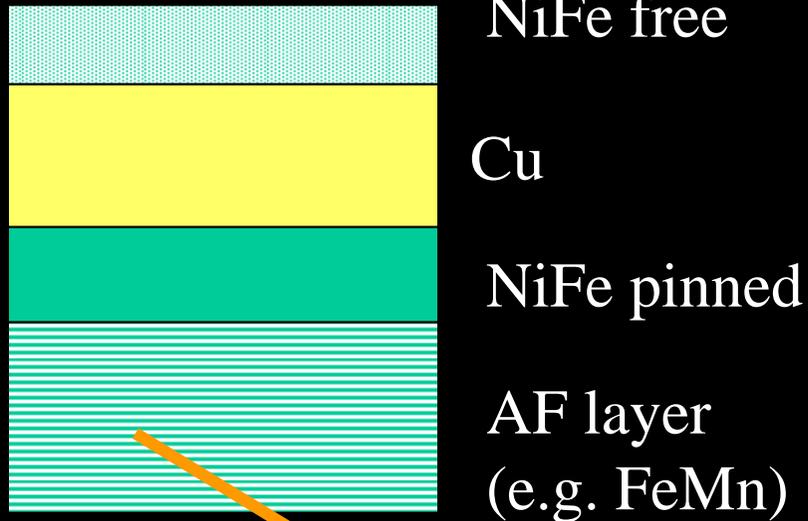
Co

Shinjo et al.: JPSJ 59 (90) 3061

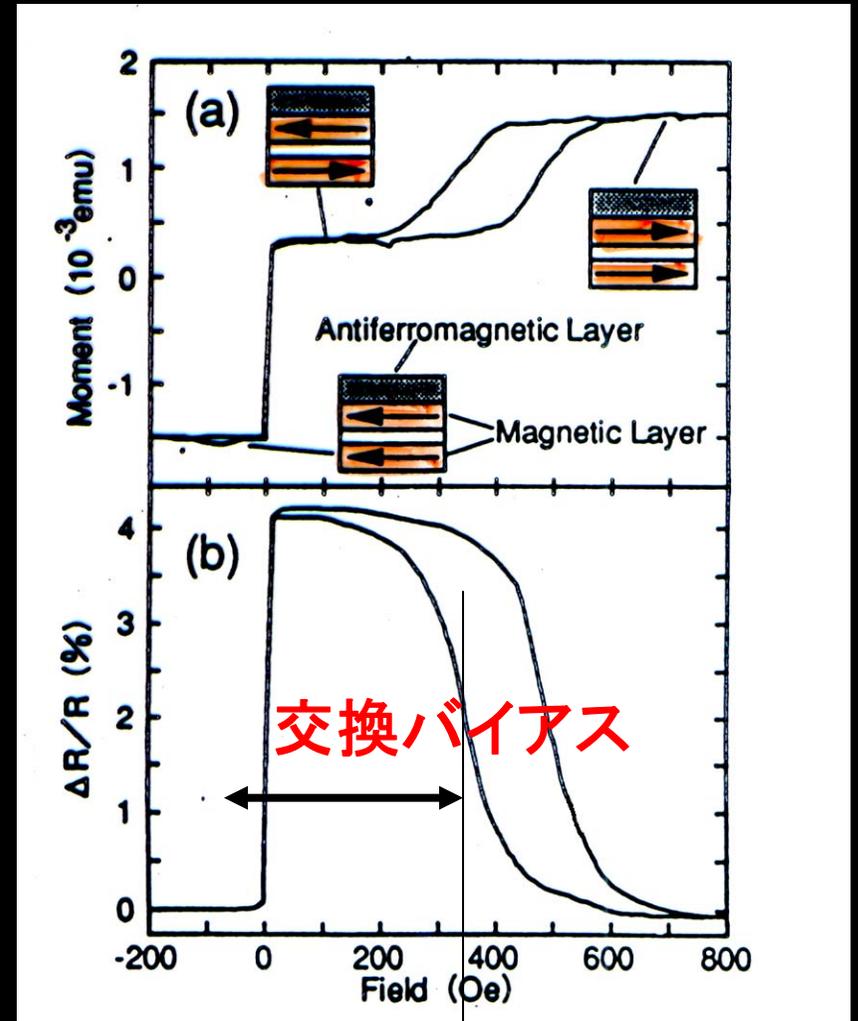


スピンバルブ

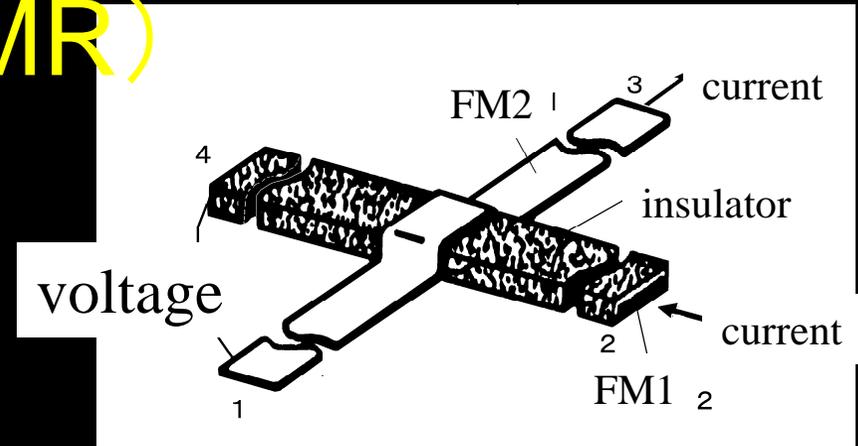
- NiFe(free)/Cu/NiFe (pinned)/AF(FeMn) の非結合型サンドイッチ構造



最近はSAFに置き換え



スピン依存トンネル効果とトンネル磁気抵抗効果 (TMR)



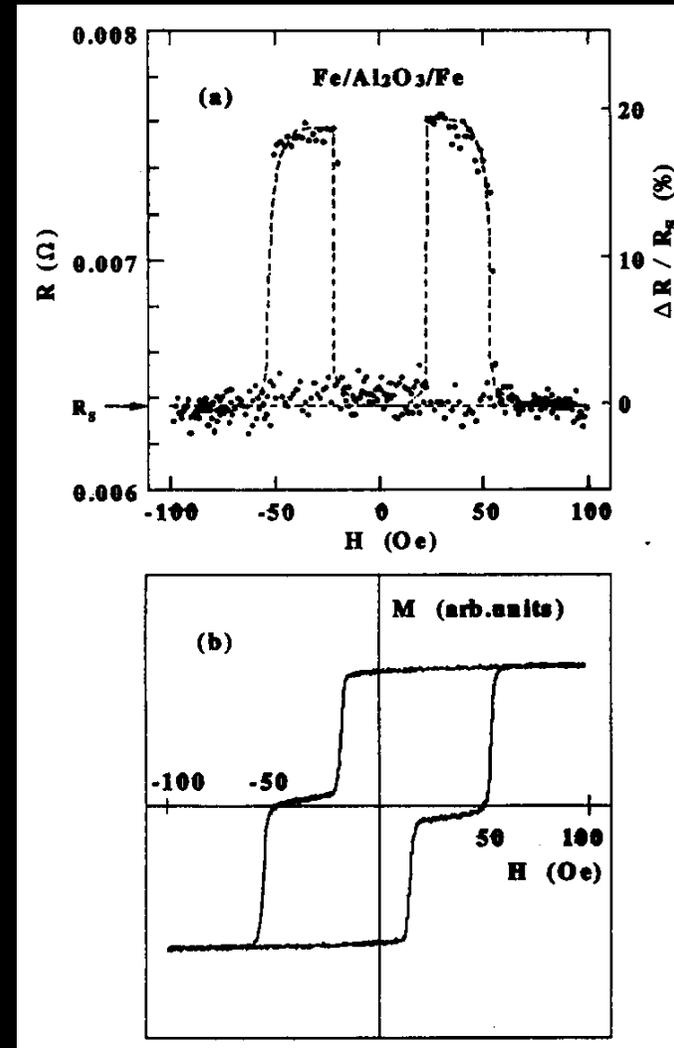
- 強磁性体(FM)/絶縁体(I)/強磁性体(FM)構造
- M. Julliere: Phys. Lett. **54A**, 225 (1975)
- S. Maekawa and V.Gafvert: IEEE Trans Magn. **MAG-18**, 707 (1982)
- Y.Suezawa and Y.Gondo: Proc. ISPM., Sendai, 1987 (World Scientific, 1987) p.303
- J.C.Slonchevsky: Phys. Rev. **B39**, 6995 (1989)
- T. Miyazaki, N. Tezuka: JMMM **109**, 79 (1995)

TMR(トンネル磁気抵抗)デバイス

- 絶縁体の作製技術が鍵を握っている。→
- 最近大幅に改善

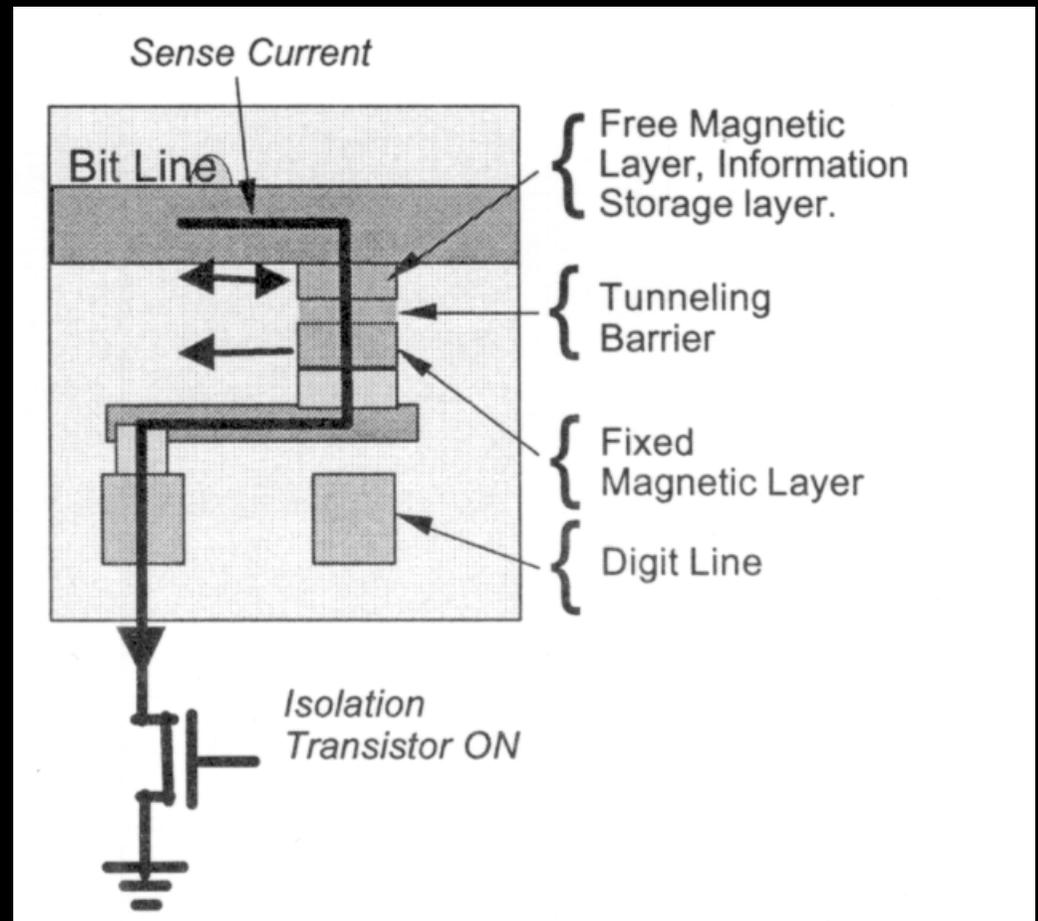
• TMR ratio as large as 45% was reported. (Parkin: Intermag 99)

• Bias dependence of TMR has been much improved by double tunnel junction. (Inomata: JJAP 36, L1380 (1997))



TMRを用いたMRAM

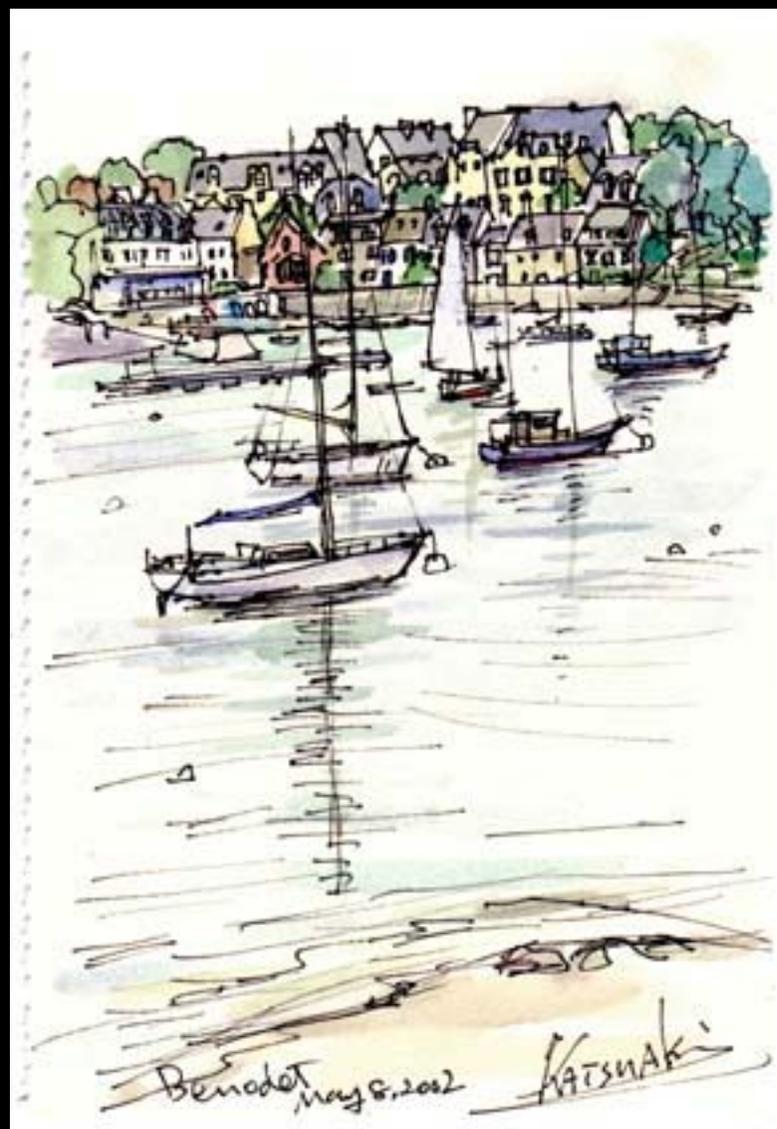
- ビット線とワード線
でアクセス
- 固定層に電流の
作る磁界で記録
- トンネル磁気抵抗
効果で読出し
- 構造がシンプル



MRAM と他のメモリとの比較

	SRAM	DRAM	Flash	FRAM	MRAM
読出速度	高速	中速	中速	中速	中高速
書込速度	高速	中速	低速	中速	中高速
不揮発性	なし	なし	あり	あり	あり
リフレッシュ	不要	要	不要	不要	不要
セルサイズ	大	小	小	中	小
低電圧化	可	限	不可	限	可

磁気光学効果



(Benodet, Brittany, France)

光と磁気の基本と応用

- 光と磁気結びつき
 - 光磁気効果と、磁気光学効果
 - 磁気光学の物理
- 磁気光学の応用
 - 光磁気記録、
 - 光アイソレータ、センサ

はじめに

- 磁気光学効果：1845年にFaradayが発見
- 実用化：1980年代に光磁気ディスクおよび光アイソレータとして市場に
- センサ：主として電流センサとして利用
- 観測手段として：磁気光学顕微鏡
- 未来研究：近接場磁気光学顕微鏡および非線形磁気光学効果

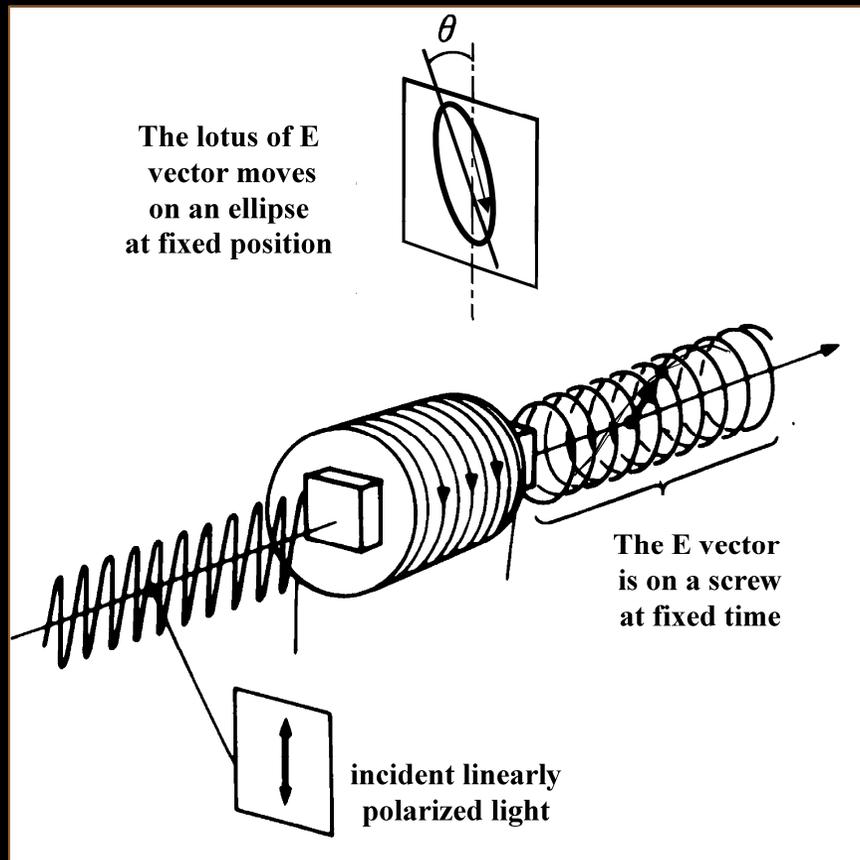
光と磁気の結びつき

- **光**→**磁気**: 光磁気効果
 - **熱磁気効果**: キュリー温度記録→MOディスク
 - 光誘起磁化: ルビー、磁性半導体
 - 光誘起スピン再配列→光モータ
- **磁気**→**光**: 磁気光学効果
 - スペクトル線の分裂、移動(ゼーマン効果)
 - 磁気共鳴: 強磁場ESR、マグネトプラズマ共鳴
 - 狭義の**磁気光学効果**(Faraday, Kerr, Cotton Mouton)

ファラデー効果

- 透過の磁気光学効果
 - 磁気旋光性 (ファラデー回転) θ_F
 - 磁気円二色性 (ファラデー楕円率) η_F
- 自然旋光性との違い
 - ファラデー効果は**非相反** (往復すると2倍回転)
 - 自然旋光性は相反 (往復すると回転ゼロ)
- ヴェルデ定数
 - $\theta_F = V l H$ (反磁性体または常磁性体)

ファラデー効果とは



直線偏光が入射したとき

- 出射光が楕円偏光になり
(磁気円二色性)
- その主軸が回転する効果
(磁気旋光: Faraday回転)

自然旋光性とファラデー効果

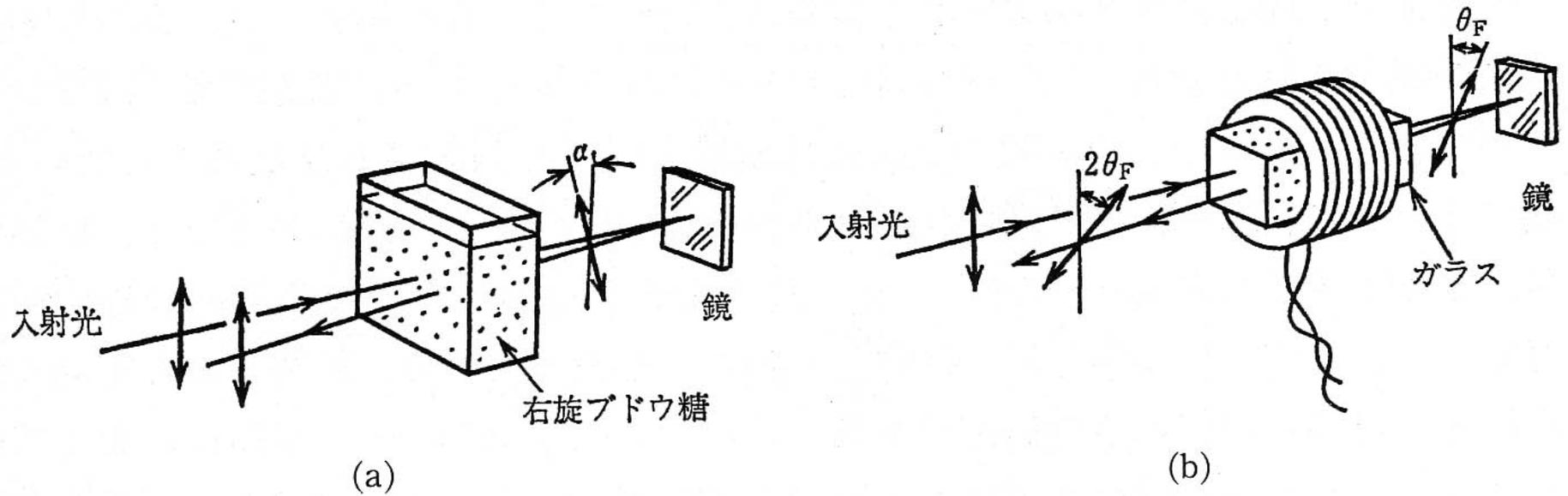
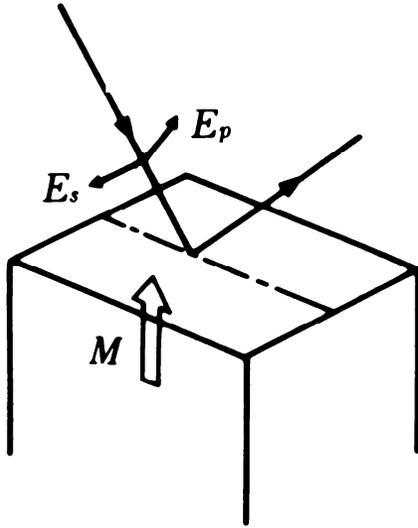


図 2.7 ファラデー効果の場合
ブドウ糖液中を往復した光は旋光しないが (a), 磁界中の
ガラスを往復した光は片道の 2 倍だけ旋光している (b).

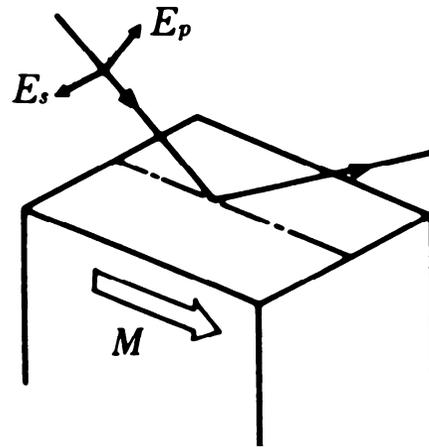
磁気カー効果

- 3つのMO-Kerr 効果
 - **極カー効果** (磁化が反射面の法線方向、直線偏光は傾いた楕円偏光となる)
 - **縦カー効果** (磁化が試料面内 & 入射面内、直線偏光は傾いた楕円偏光となる)
 - **横カー効果** (磁化が試料面内、入射面に垂直偏光の回転はないが磁界による強度変化)

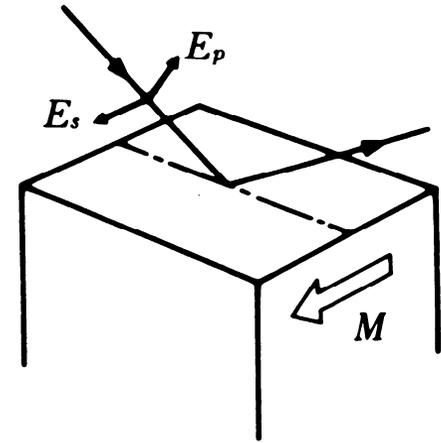
3種類の磁気力一効果



極力一効果



縦力一効果



横力一効果

磁気光学効果の物理

- 直線偏光→振幅の等しい左右円偏光に分解
- 左右円偏光の速度(位相)の差→旋光性
 - Faraday 回転、MO-Kerr 回転
- 左右円偏光の振幅の差→円二色性
 - MCD, MO-Kerr 楕円率
- Maxwellの方程式
- 誘電率テンソル
- 非対角・対角両成分が寄与

電磁気学と磁気光学効果

マクスウェル方程式

$$\text{rotrot}\mathbf{E} + \frac{\tilde{\varepsilon}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\left(\frac{i\omega N x}{c}\right)$$

誘電率テンソル

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$



磁化された等方性媒質の
誘電テンソル

固有値と固有関数

固有方程式

$$\begin{pmatrix} \hat{N}^2 - \varepsilon_{xx} & -\varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{xy} & \hat{N}^2 - \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0$$

固有値

$$\hat{N}_{\pm}^2 = \varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy}$$

固有関数: 左右円偏光

非対角成分がないとき 左右円偏光の応答に差がない



磁気光学効果は生じない

磁気光学の式

$$\Delta\hat{N} = \hat{N}_+ - \hat{N}_- = \sqrt{\varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy}} - \sqrt{\varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy}} \approx i \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}}$$

$$\begin{aligned}\Phi_F &= -\frac{\pi\Delta\hat{N}\ell}{\lambda} = -\frac{i\pi\ell}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \\ &\approx -\frac{i\pi\ell}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_{xy}^{(1)}M}{\sqrt{\varepsilon_{xx}^{(0)} + \frac{1}{2}\varepsilon_{xx}^{(2)}M^2}}\end{aligned}$$

磁気光学効果には対角・非対角両成分が寄与

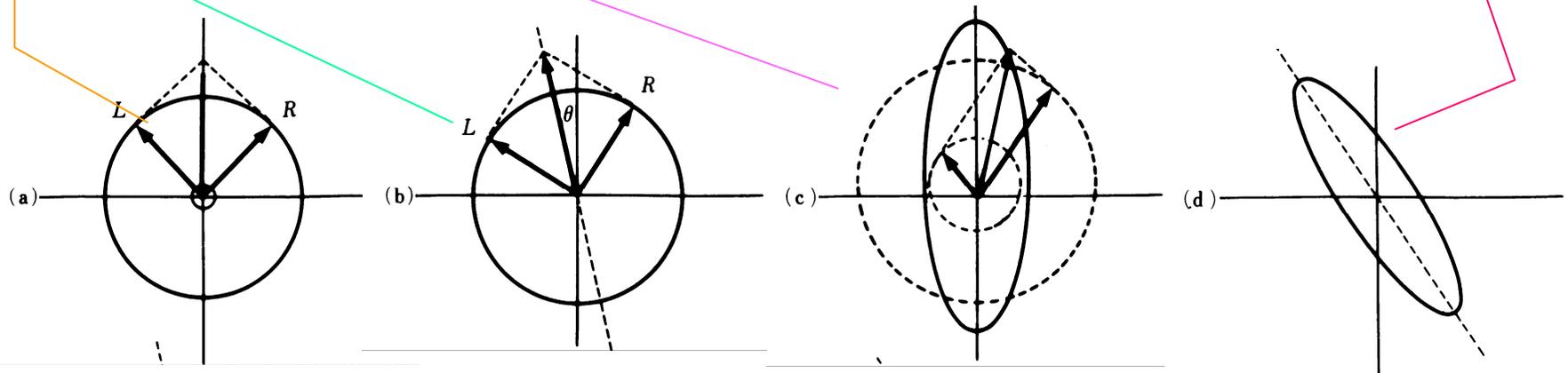
磁気光学効果の現象論

直線偏光は等振幅等速度の左右円偏光に分解できる

媒質を通ることにより左円偏光の位相と右円偏光の位相が異なると**旋光**する

媒質を通ることにより左円偏光の振幅と右円偏光の振幅が異なると**楕円**になる

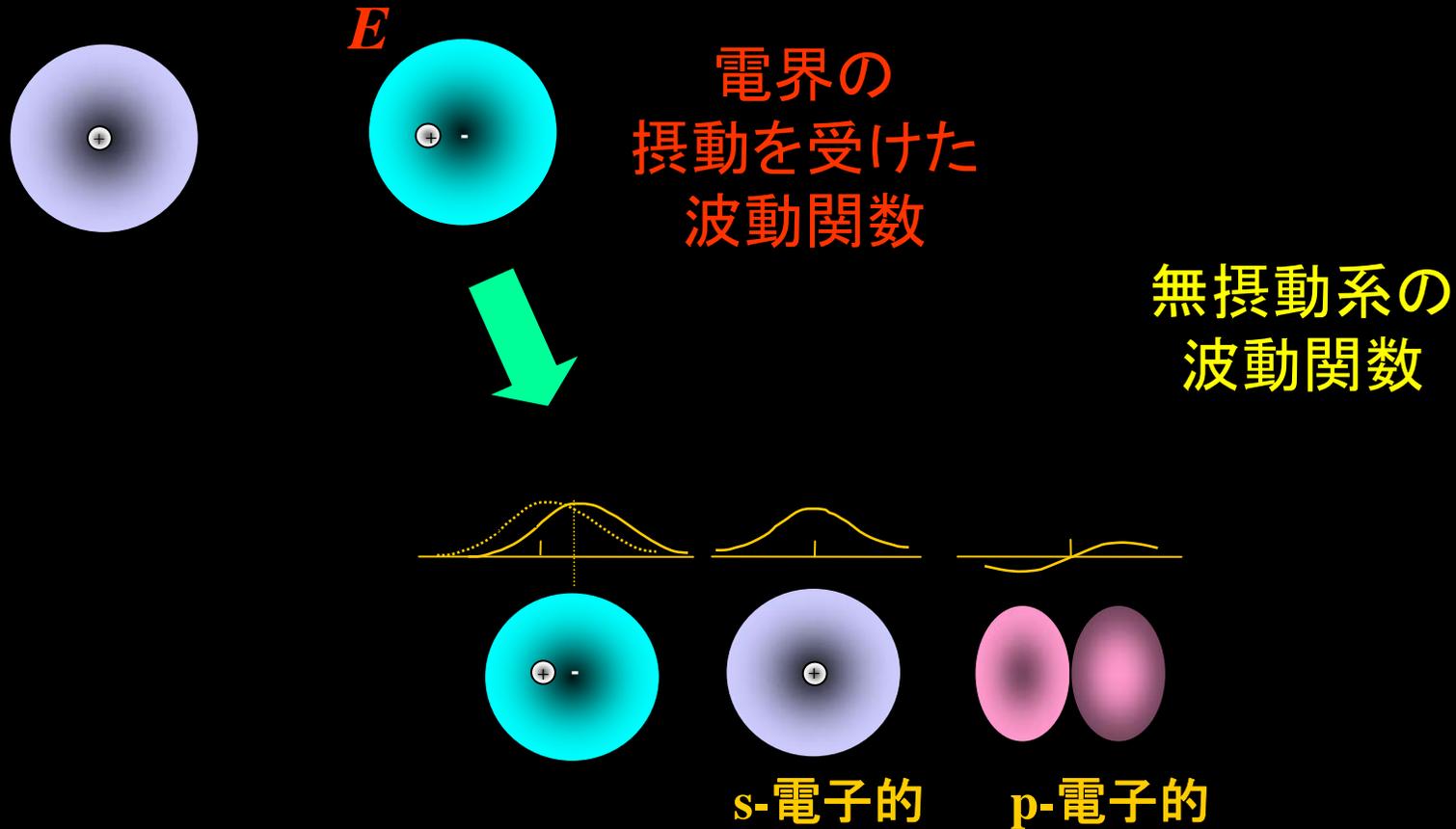
一般には、主軸の傾いた楕円になる



磁気光学効果の量子論

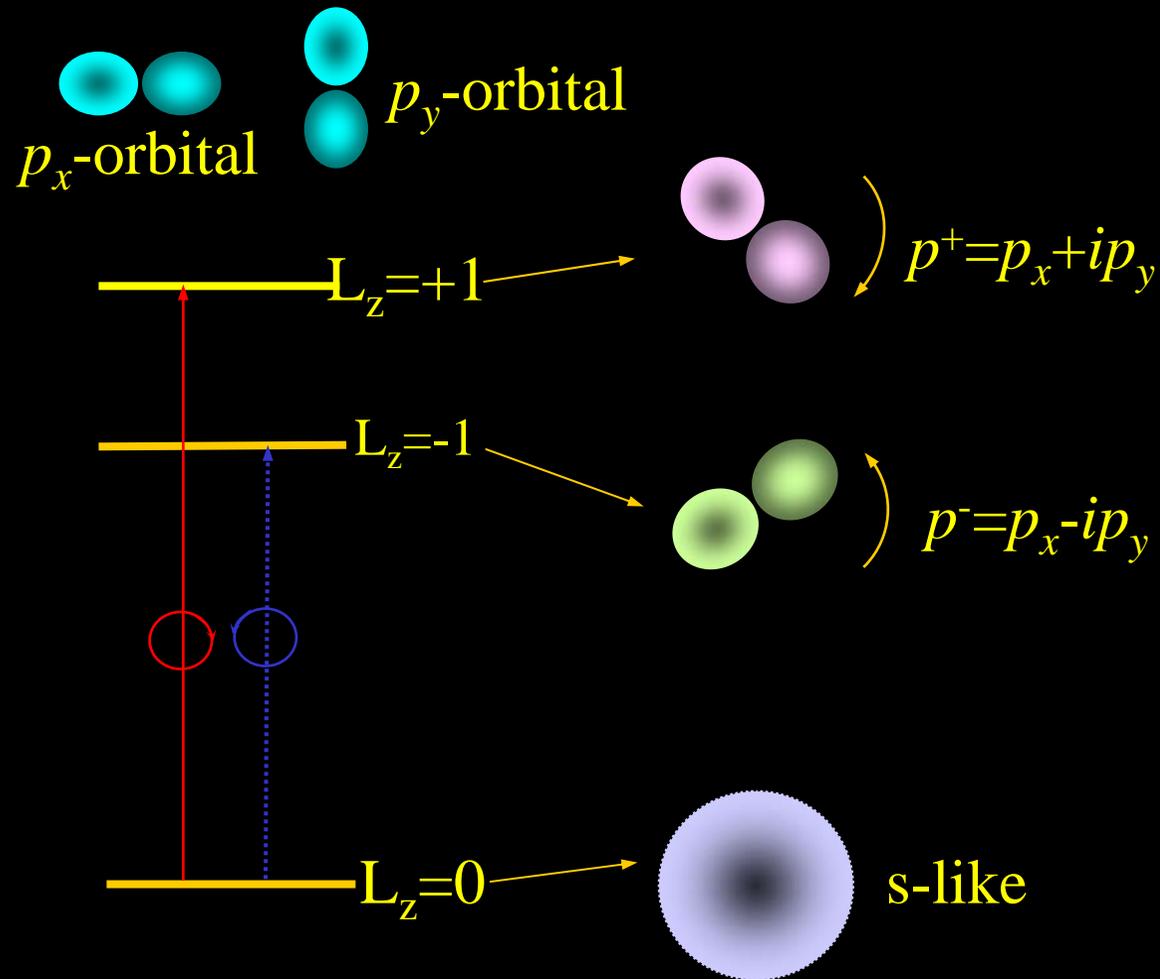
- 磁化の存在→スピン状態の分裂
 - 左右円偏光の選択則には影響しない
- **スピン軌道相互作用**→軌道状態の分裂
 - 右(左)回り光吸収→右(左)回り電子運動誘起
- **大きな磁気光学効果の条件**
 - 遷移強度の強い許容遷移が存在すること
 - スピン軌道相互作用の大きな元素を含む
 - 磁化には必ずしも比例しない

電子分極のミクロな扱い

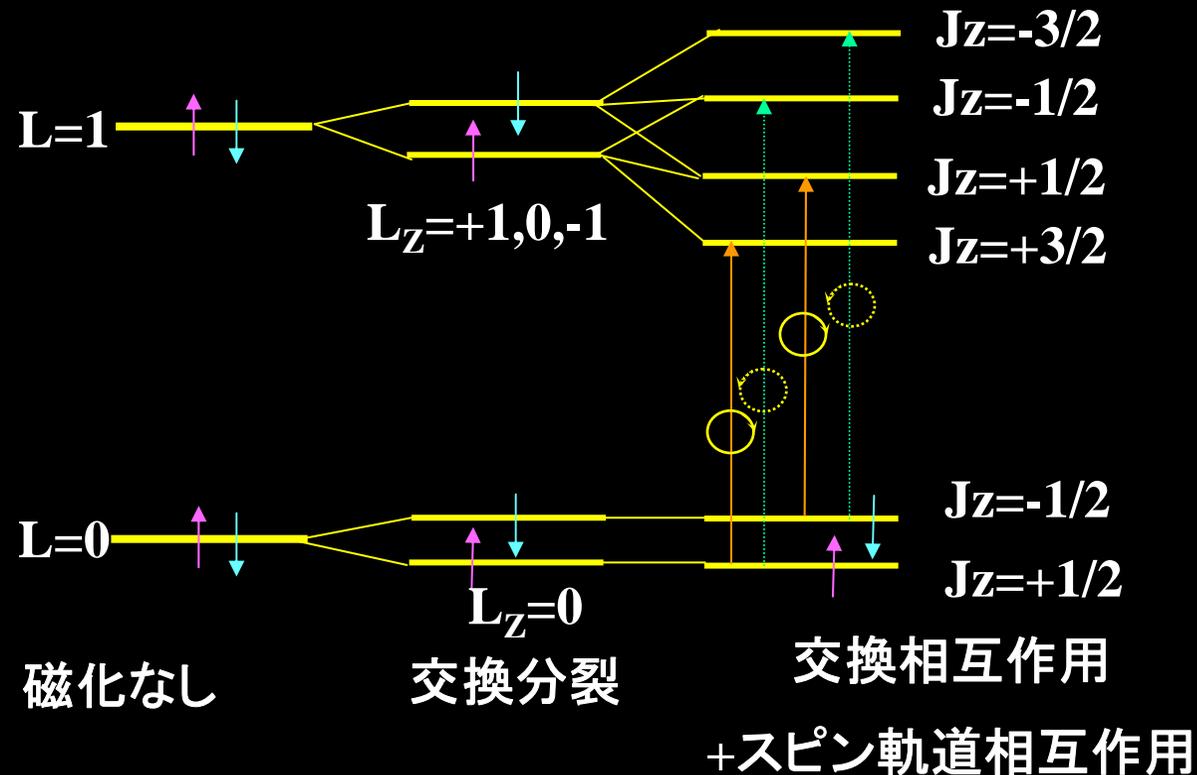


無摂動系の固有関数で展開

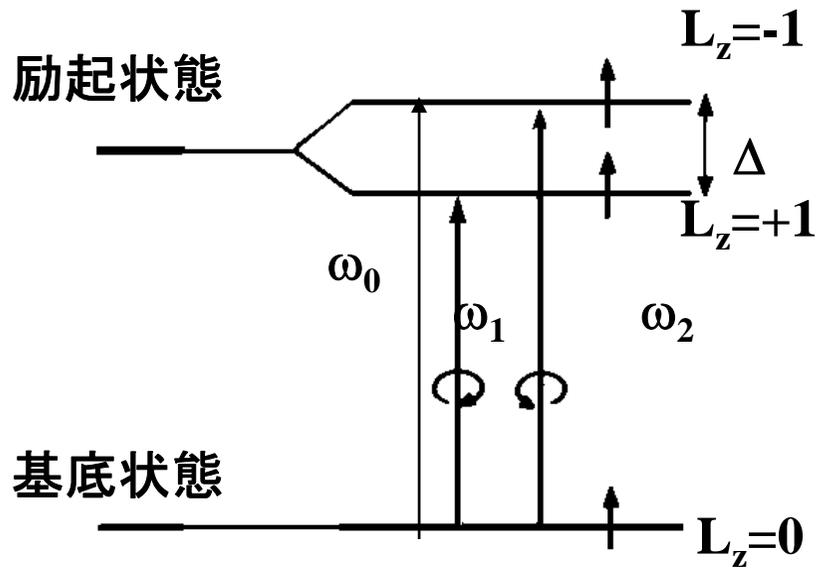
円偏光の吸収と電子構造



スピン軌道相互作用の重要性

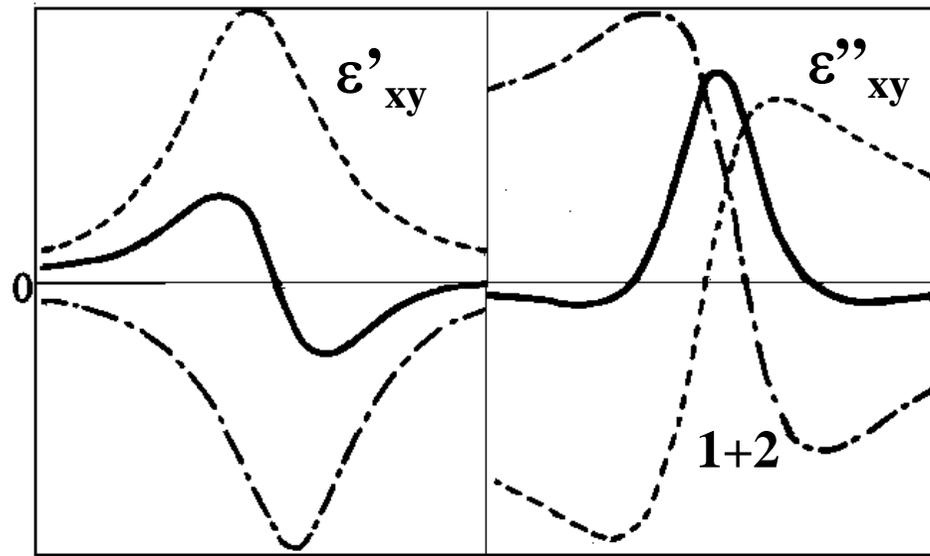


反磁性型スペクトル



磁化の無いとき

磁化のあるとき



光子エネルギー

光子エネルギー

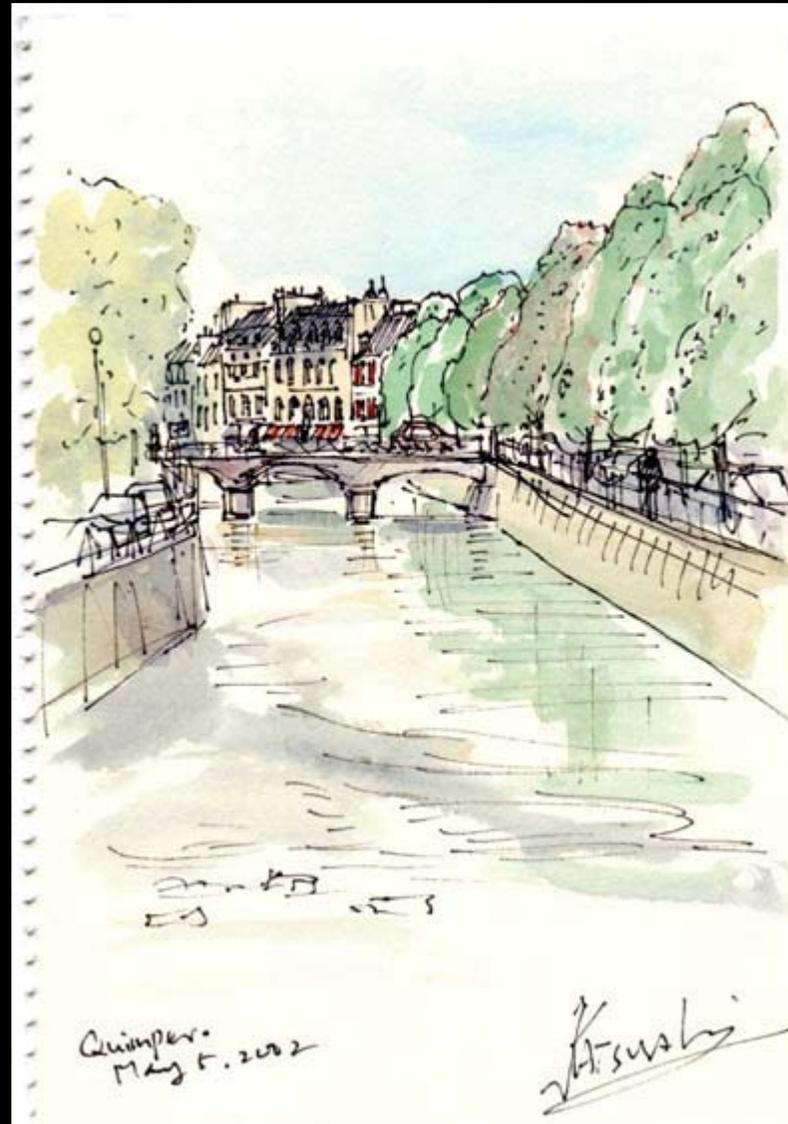
誘電率の非対角成分のピーク値

$$\varepsilon''_{xy} \Big|_{peak} = \frac{Ne^2 f \Delta_{so}}{4m\varepsilon_0 \omega \gamma^2}$$

大きな磁気光学効果を持つ条件:

- ・光学遷移の振動子強度 f が大きい
- ・スピン軌道相互作用が大きい
- ・遷移のピーク幅が狭い

磁気光学効果の応用



光記録の分類

- 光ディスク
 - 再生専用のもの
 - CD, CD-ROM, DVD-ROM
 - 記録可能なもの
 - 追記型(1回だけ記録できるもの)
 - CD-R, DVD-R
 - 書換型(繰り返し記録できるもの)
 - 光相変化 CD-RW, DVD-RAM, DVD-RW, DVD+RW, DVR
 - 光磁気: MO, GIGAMO, MD, MD-Data, AS-MO, iD-Photo
- ホログラフィックメモリ、ホールバーニングメモリ

光記録の特徴

- リムーバブル
- 大容量・高密度
 - 現行のもの:ハードディスク(20Gbit/in²)に及ばない
 - 超解像、短波長、近接場を利用して100Gbit/in²をめざす
- ランダムアクセス
 - 磁気テープに比し圧倒的に有利;カセットテープ→MD, VTR→DVD
 - ハードディスクに比べるとシーク時間がかかる
- 高信頼性
 - ハードディスクに比し、ヘッドの浮上量が大きい

DVDファミリー

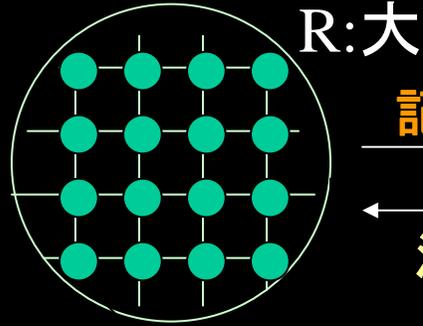
	DVD-ROM	DVD-R	DVD-RAM	DVD-RW	DVD+RW
容量	4.7 / 9.4	3.95 / 7.9	2.6 / 5.2	4.7	3.0
形状	disk	disk	cartridge	disk	disk
マーク形成材料	ピット形成	熱変形型 有機色素	相変化型 GeSbTe系	相変化型 AgInSbTe系	相変化型 AgInSbTe系
レーザー波長 レンズNA	650/635 0.6	650/635 0.6	650 0.6	638/650 0.6	650 0.65
マーク長	0.27	0.293	0.41-0.43	0.267	
トラック幅	0.74	0.8	0.74 L/G	0.74 G	0.74 G
書き換え可能回数	—	—	10 ⁵	10 ³ -10 ⁴	10 ³ -10 ⁴

光相変化記録

- アモルファス/結晶の相変化を利用
 - 書換可能型 成膜初期状態のアモルファスを熱処理により結晶状態に初期化しておきレーザー光照射により融点 T_m (600°C)以上に加熱後急冷させアモルファスとして記録。消去は結晶化温度 T_{cr} (400°C)以下の加熱緩冷して結晶化。
 - Highレベル: T_m 以上に加熱→急冷→アモルファス
 - Lowレベル: T_{cr} 以上に加熱→緩冷→結晶化
- DVD-RAM: GeSbTe系
- DVD±RW: Ag-InSbTe系

相変化と反射率

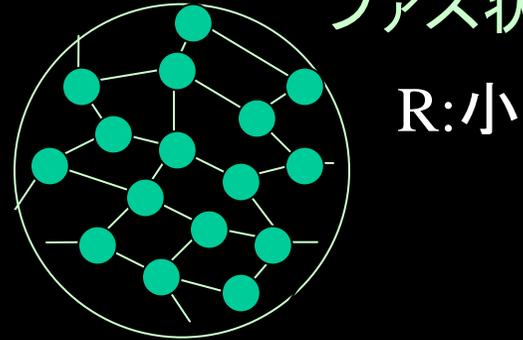
初期状態: 結晶状態



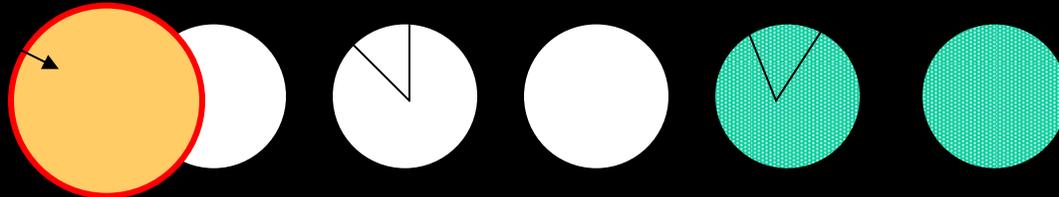
記録

消去

記録状態: アモルファス状態



レーザスポット



記録マーク

光磁気記録

- 記録： 熱磁気(キュリー温度)記録
 - 光を用いてアクセスする磁気記録
- 再生： 磁気光学効果
 - 磁化に応じた偏光の回転を電気信号に変換
- MO, MDに利用
- 互換性が高い
- 書き替え耐性高い: 1000万回以上
- ドライブが複雑(偏光光学系と磁気系が必要)
- MSR, MAMMOSなど新現象の有効利用可能

光磁気ディスク

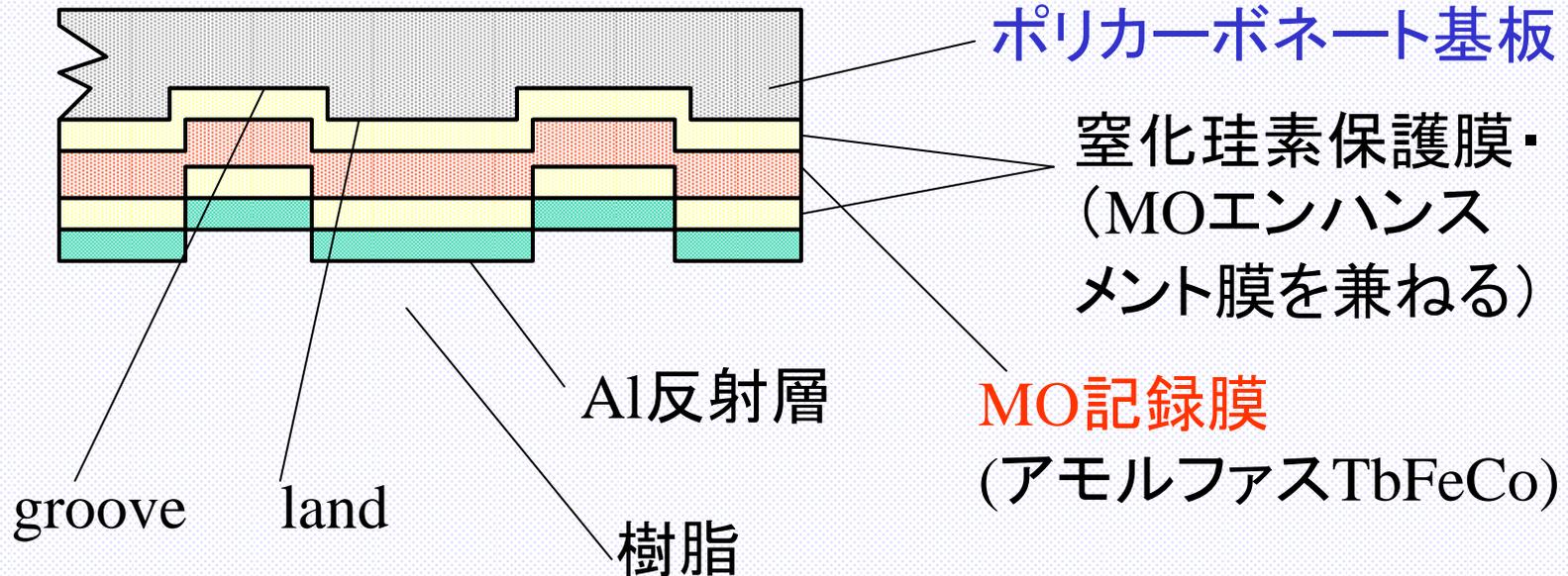
- 記録: 熱磁気(キュリー温度)記録
- 再生: 磁気光学効果
- MO: 3.5''
128→230→650→1.3G→2.3G
- MD
- iD-Photo, Canon-Sony

光磁気記録の歴史

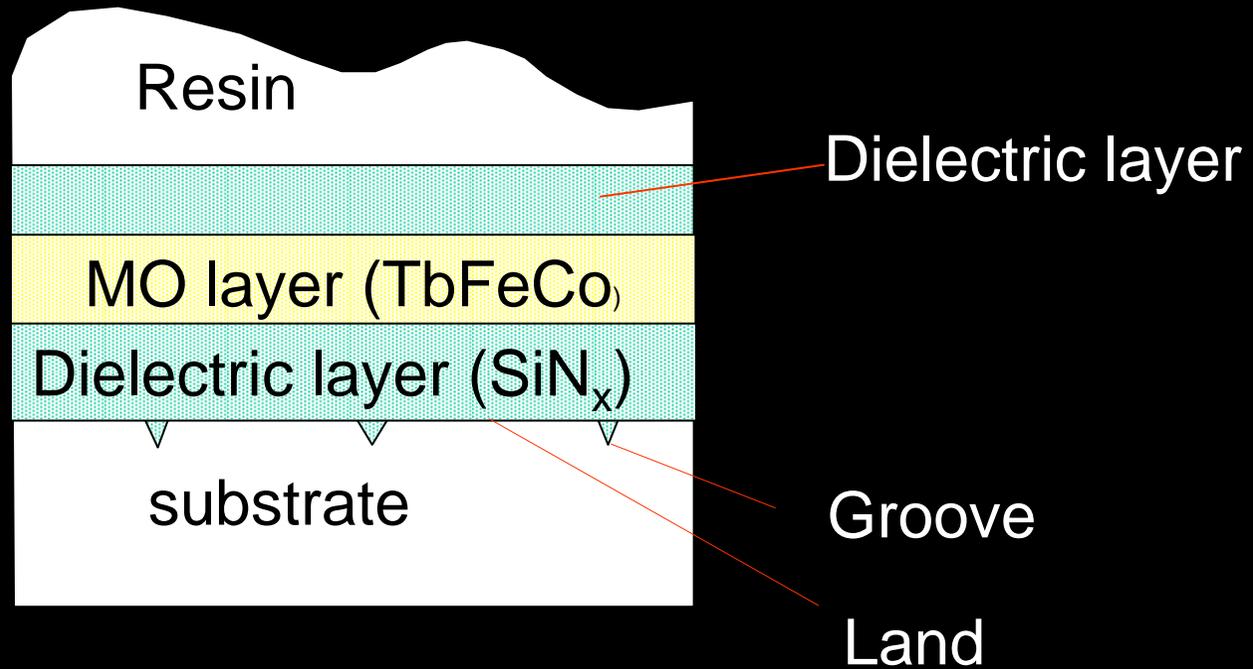
- 1962 Conger, Tomlinson 光磁気メモリを提案
- 1967 Mee Fan ビームアドレス方式の光磁気記録の提案
- 1971 Argard (Honeywel) MnBi薄膜を媒体としたMOディスクを発表
- 1972 Suits(IBM) EuO薄膜を利用したMOディスクを試作
- 1973 Chaudhari(IBM) アモルファスGdCo薄膜に熱磁気記録(補償温度記録)
- 1976 Sakurai(阪大) アモルファスTbFe薄膜にキュリー温度記録
- 1980 Imamura(KDD) TbFe系薄膜を利用したMOディスクを発表
- 1981 Togami(NHK) GdCo系薄膜MOディスクにTV動画像を記録
- 1988 各社 5”MOディスク(両面650MB)発売開始
- 1889 各社 3.3”MOディスク(片面128MB)発売開始
- 1991 Aratani(Sony) MSR(磁気誘起超解像)を発表
- 1992 Sony MD(ミニディスク)を商品化
- 1997 Sanyo他 ASMO(5”片面6GB:L/G, MFM/MSR)規格発表
- 1998 Fujitsu他 GIGAMO(3.5”片面1.3GB)発売開始

光磁気記録

- MOディスクの構造

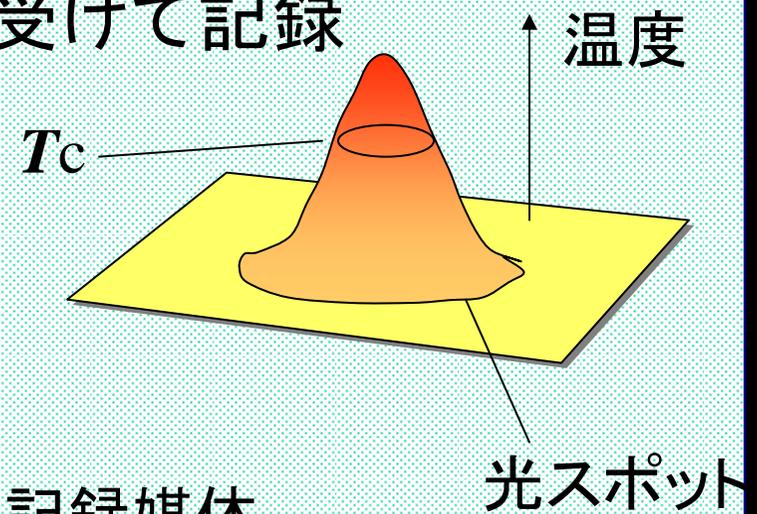
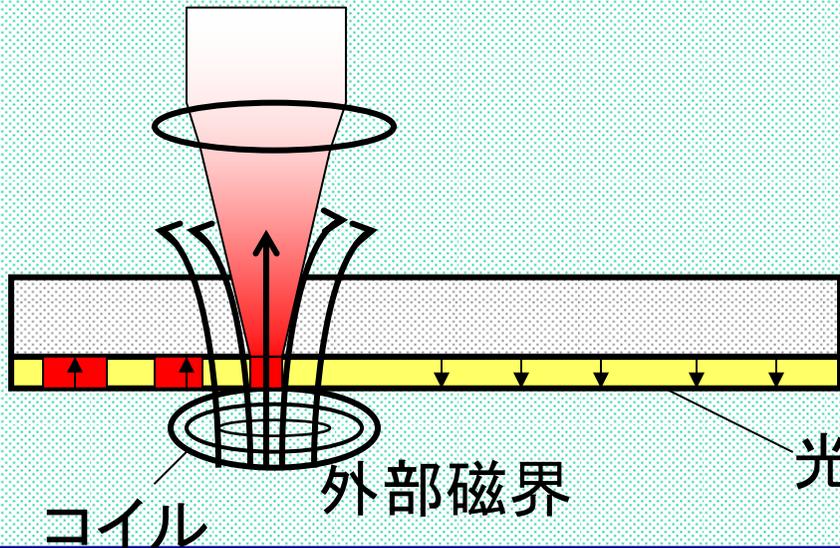
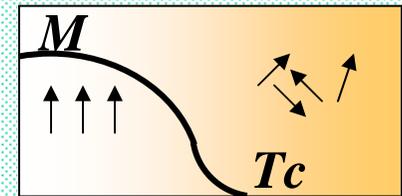


MO ディスクの構造



光磁気記録 情報の記録(1)

- レーザ光をレンズで集め磁性体を加熱
- キュリー温度以上になると磁化を消失
- 冷却時にコイルからの磁界を受けて記録



コイル

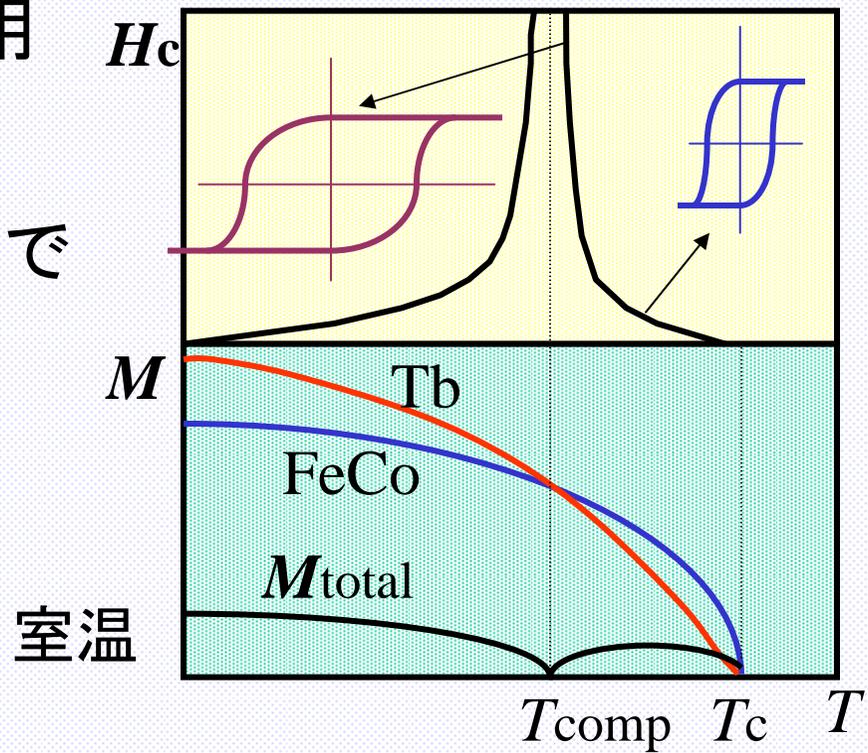
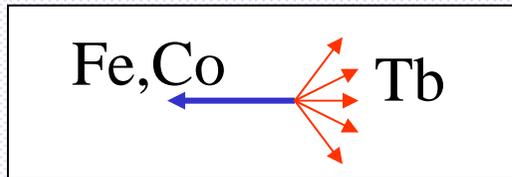
外部磁界

光磁気記録媒体

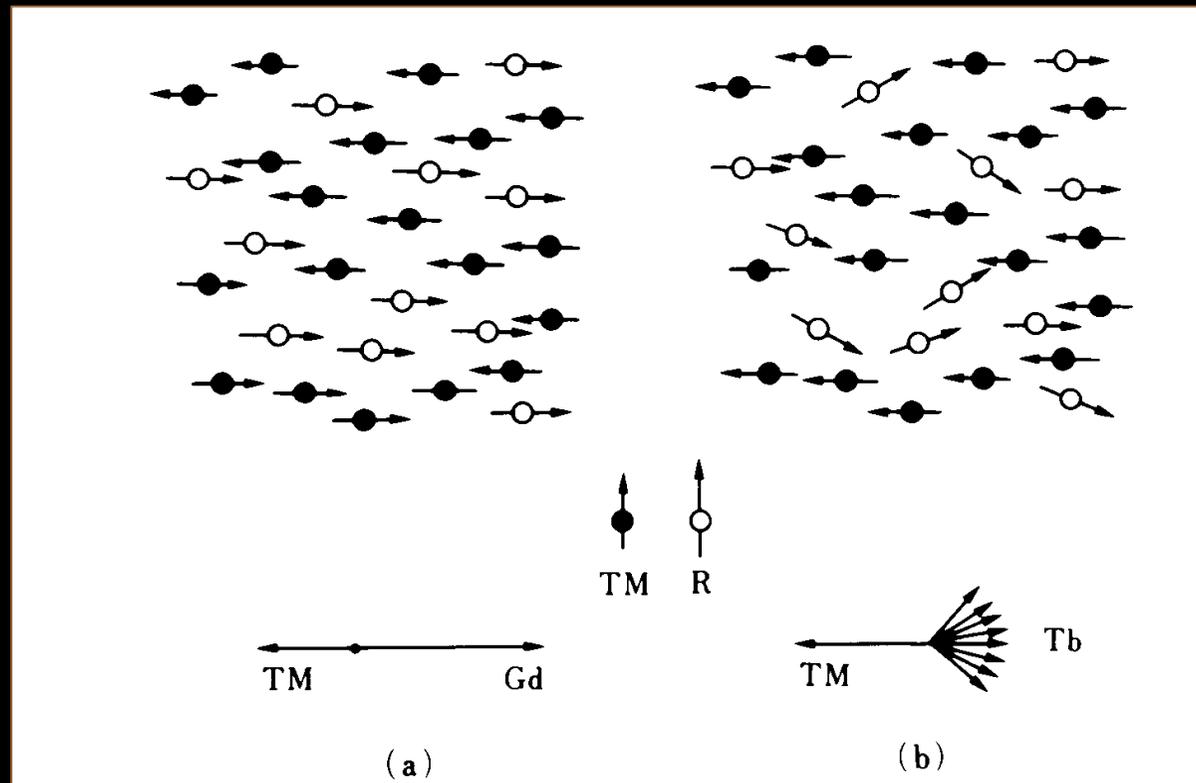
光スポット

光磁気記録 情報の記録(2)

- 補償温度(T_{comp})の利用
- アモルファスTbFeCoは一種のフェリ磁性体なので補償温度 T_{comp} が存在
- T_{comp} で H_c 最大:
 - 記録磁区安定

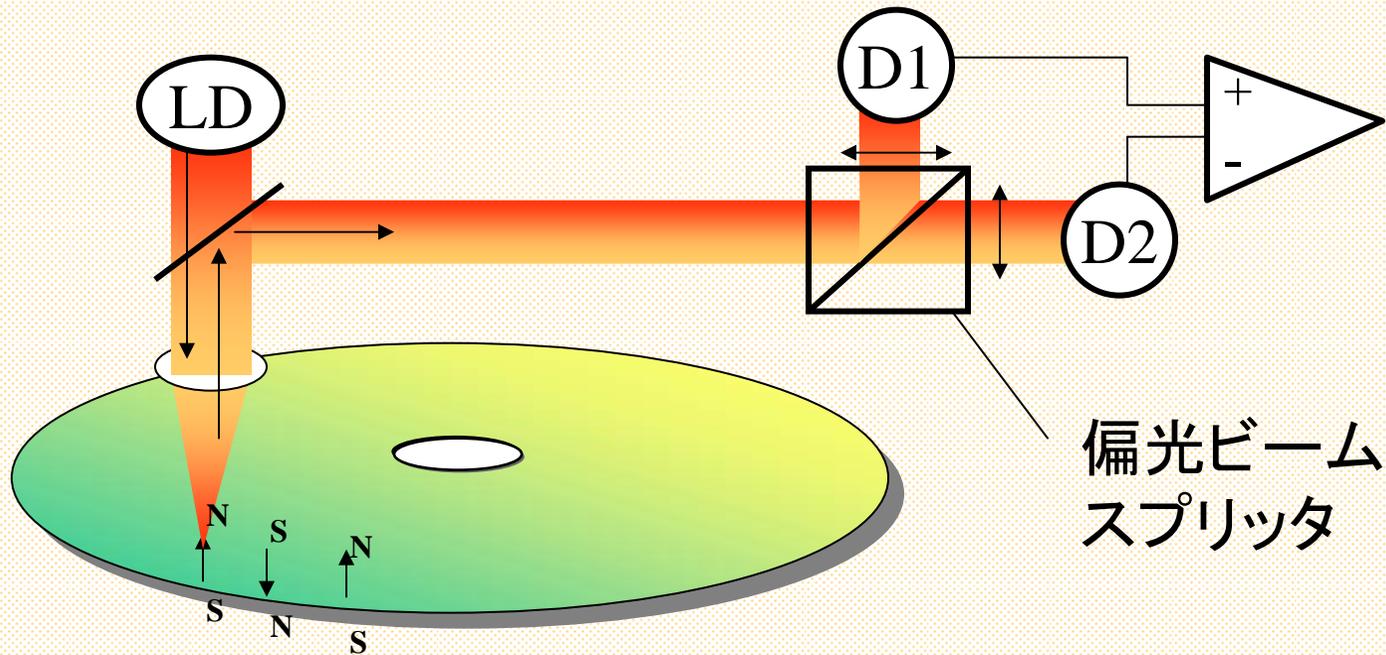


アモルファスR-TM合金

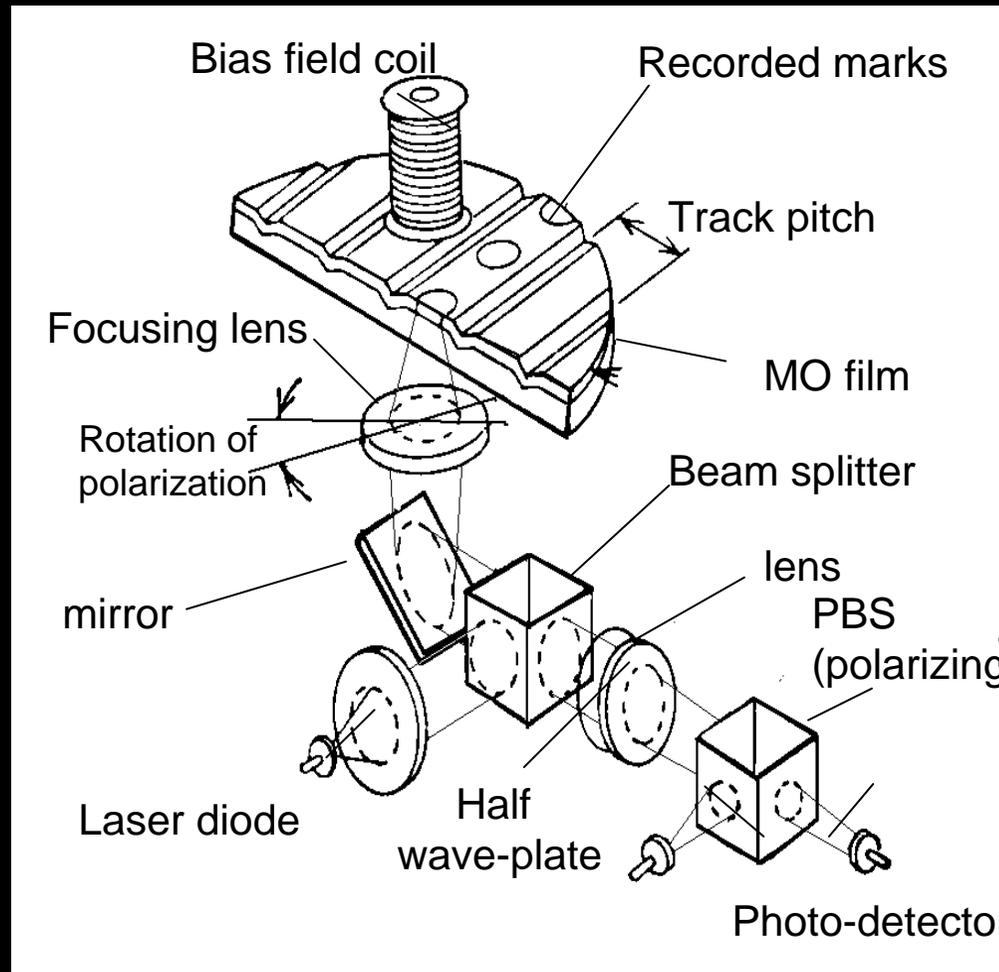


光磁気記録 情報の読み出し

- 磁化に応じた偏光の回転を検出し電気に変換



MOドライブの光ヘッド

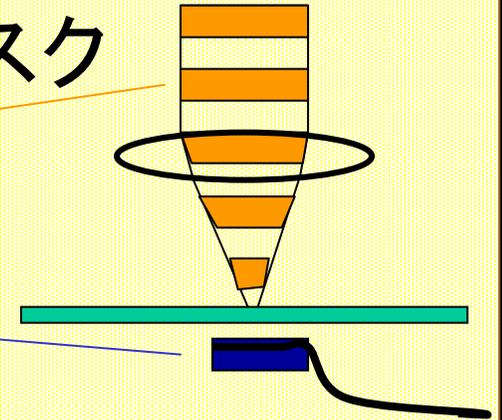


beam splitter)

2種類の記録方式

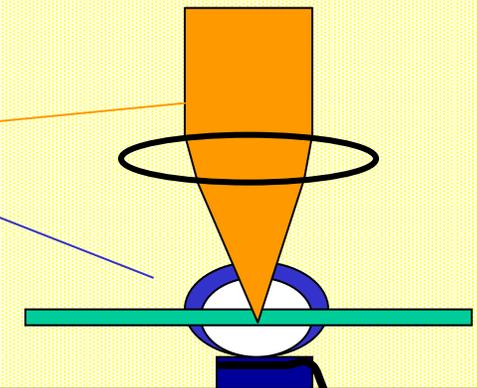
- **光強度変調(LIM)**: 現行のMOディスク

- 電気信号で光を変調
- 磁界は一定
- ビット形状は長円形

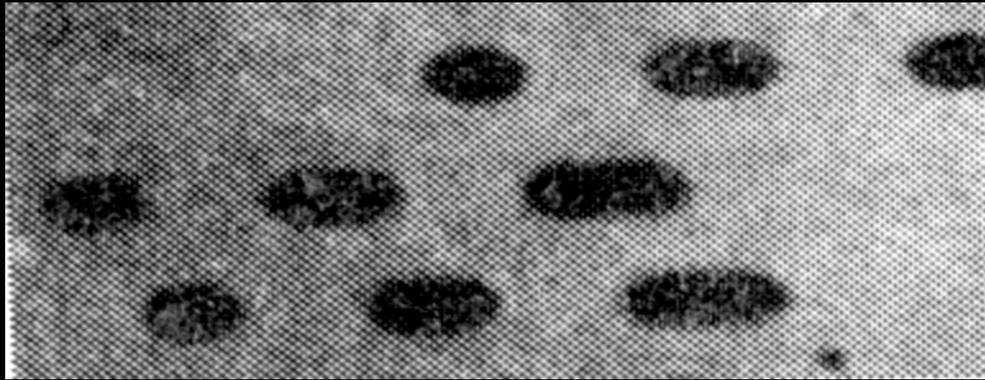


- **磁界変調(MFM)**: 現行MD, iD-Photo

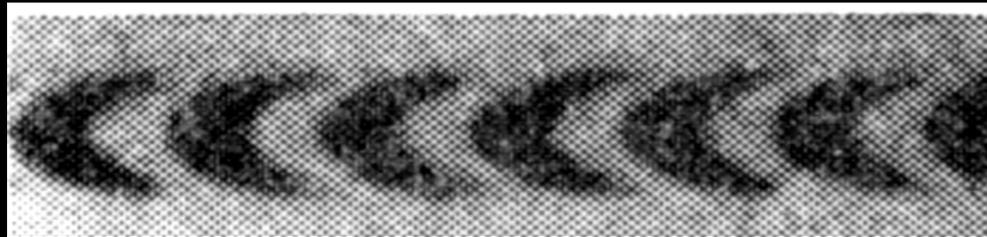
- 電気信号で磁界を変調
- 光強度は一定
- ビット形状は矢羽形



記録ビットの形状

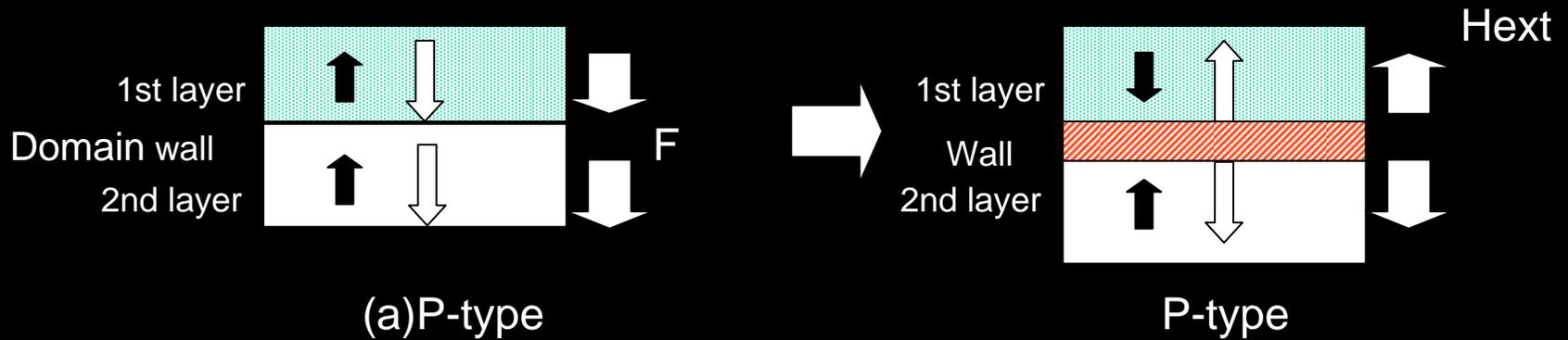
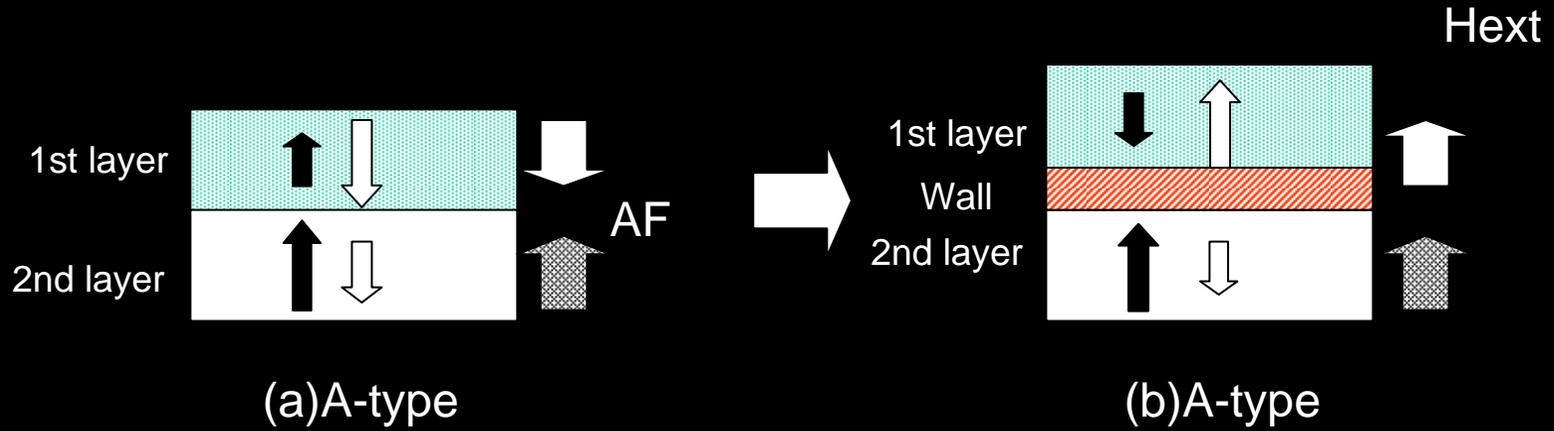


(a)

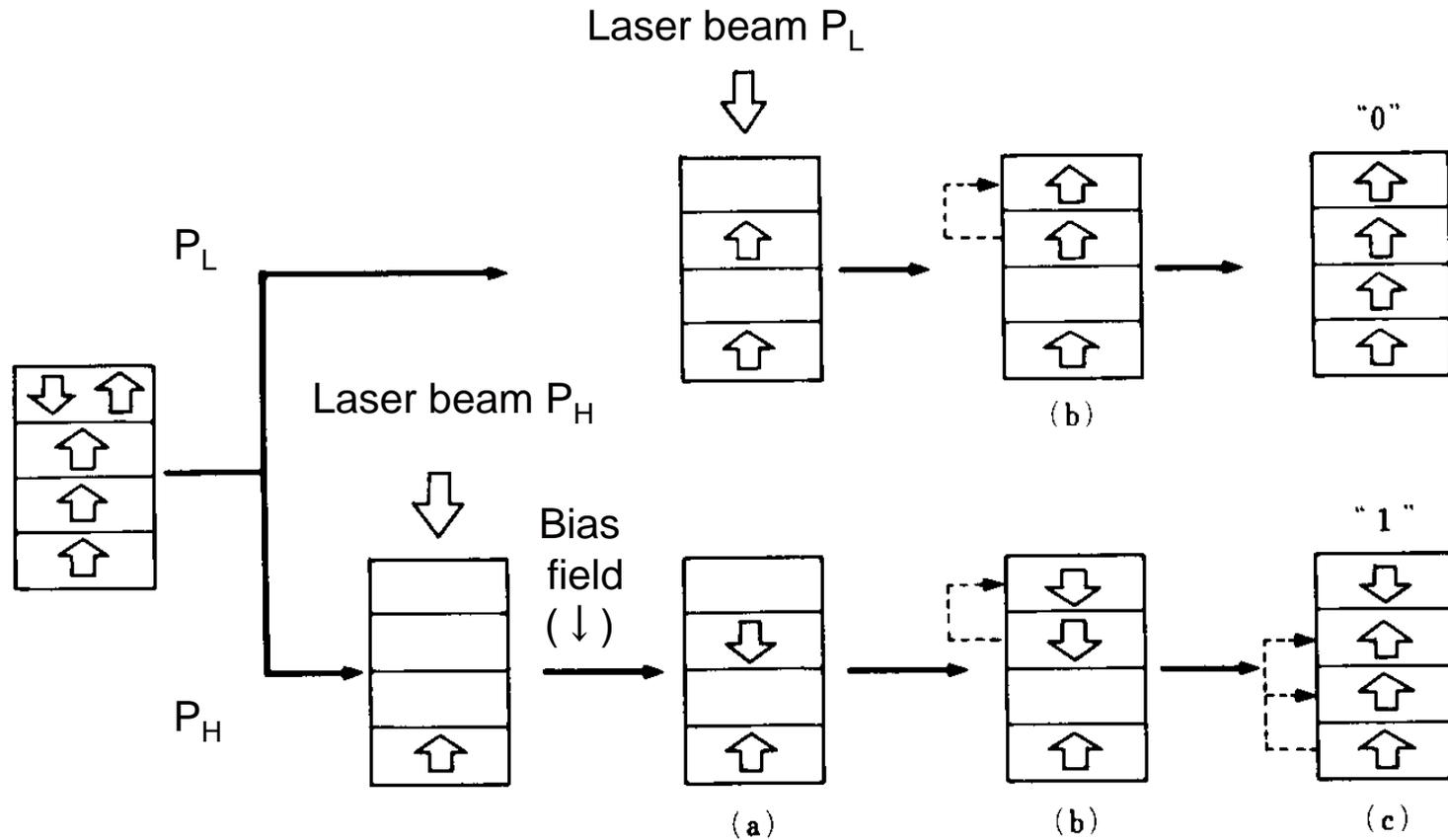


(b)

交換結合膜



LIMDOW (オーバライト)



Cooling process

超高密度光ディスクへの展開

1. 超解像

1. MSR/MAMMOS
2. Super-RENS (Sb)

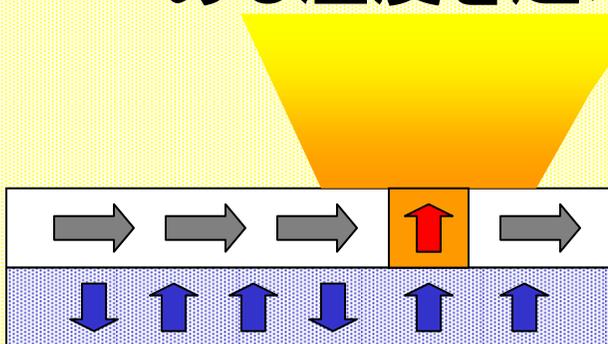
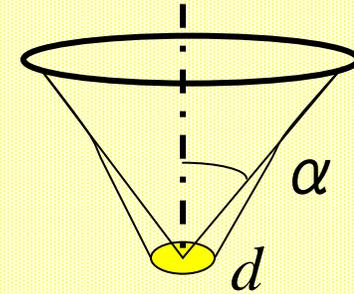
2. 短波長化

3. 近接場

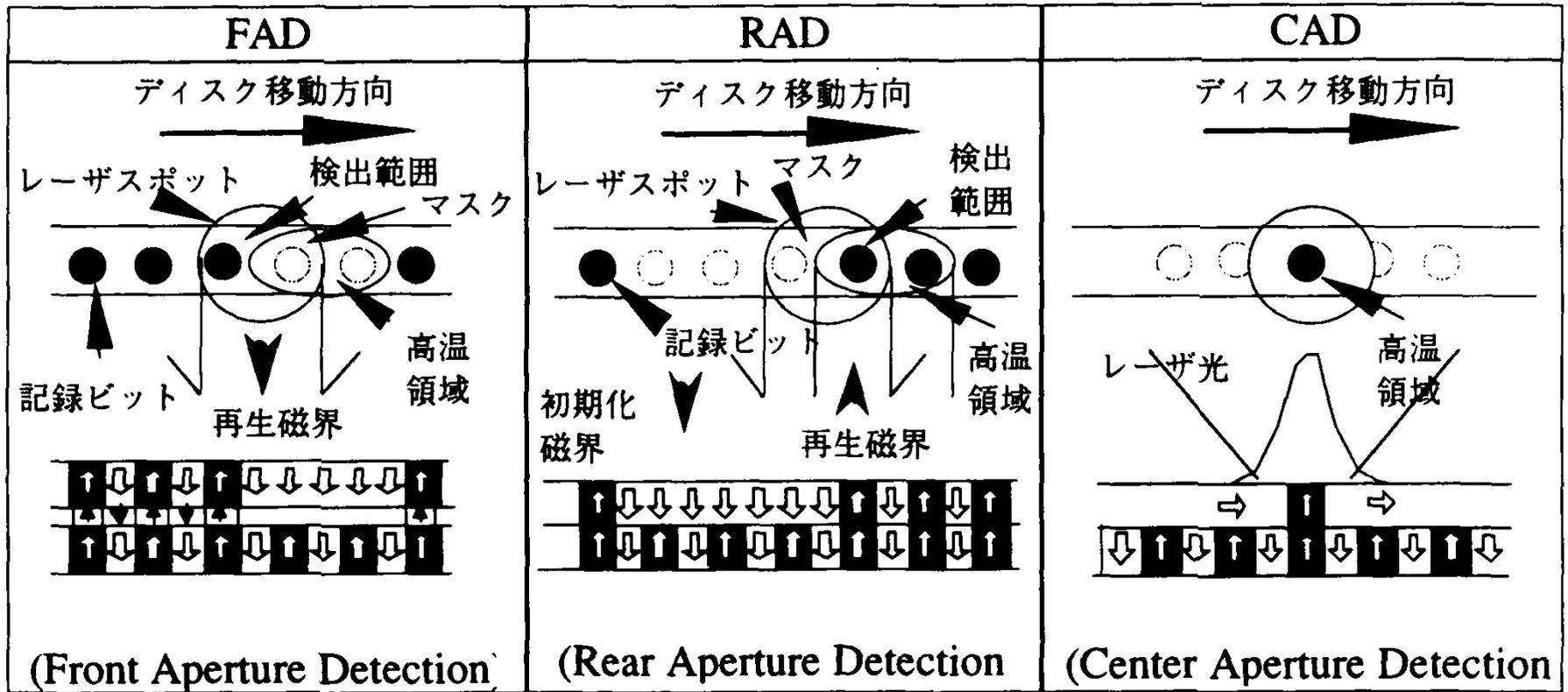
1. SIL
2. Super-RENS (AgO_x)

MSR(磁気誘起超解像)

- 解像度は光の回折限界から決まる
 - $d=0.6 \lambda / NA$ (ここに $NA=n \sin \alpha$)
 - 波長以下のビットは分解しない
- 記録層と再生層を分離
- 読み出し時のレーザの強度分布を利用
 - ある温度を超えた部分のみを再生層に転写する



MSR方式の図解



MSRの分類

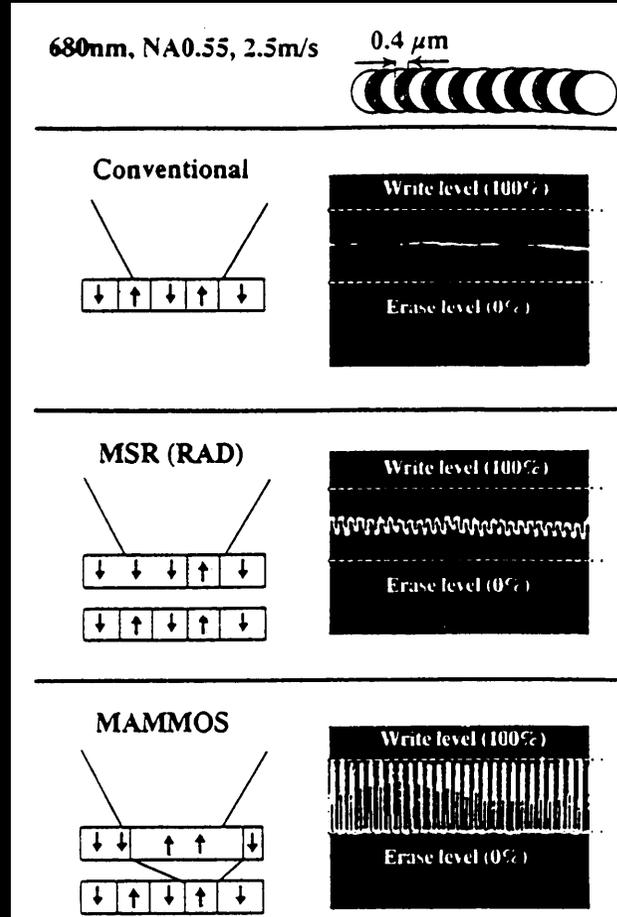
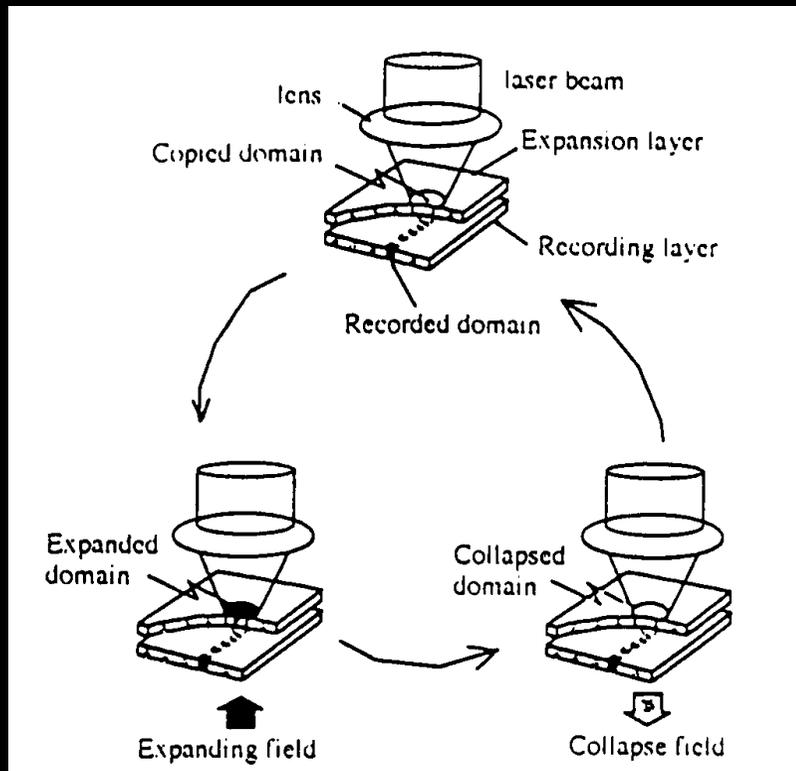
- 高温部が光スポットのやや後方に偏ることを利用
 - **FAD** (front aperture detection) 読み出し層の記録マークの後ろの部分をマスクして、開口を小さくする。
 - **RAD** (rear aperture detection) 読み出し層を磁界によって消去しておき、高温部で記録層から転写する。
- **CAD** (center aperture detection) 記録層の上に面内磁気異方性をもつ読み出し膜を重ねておき、レーザ光で加熱すると中心部のみの異方性が変化し、交換結合により記録層から読み出し層に転写

ASMO Technologies

LD wavelength	650 nm
NA	0.6
Disk diameter	120 mm
Thickness	0.6 mm
Track pitch	0.6 μ m Land/Groove
Recording method	MO & CAD-MSR
Modulation	Laser pumped MFM
Signal processing	PRML bit density 0.235 μ m) PR(1,1) or PR(1,2,1)
Velocity control	ZCAV/ZCLV
Code	NRZI+ (DC suppressed)

MAMMOS

(magnetic amplification MO system)



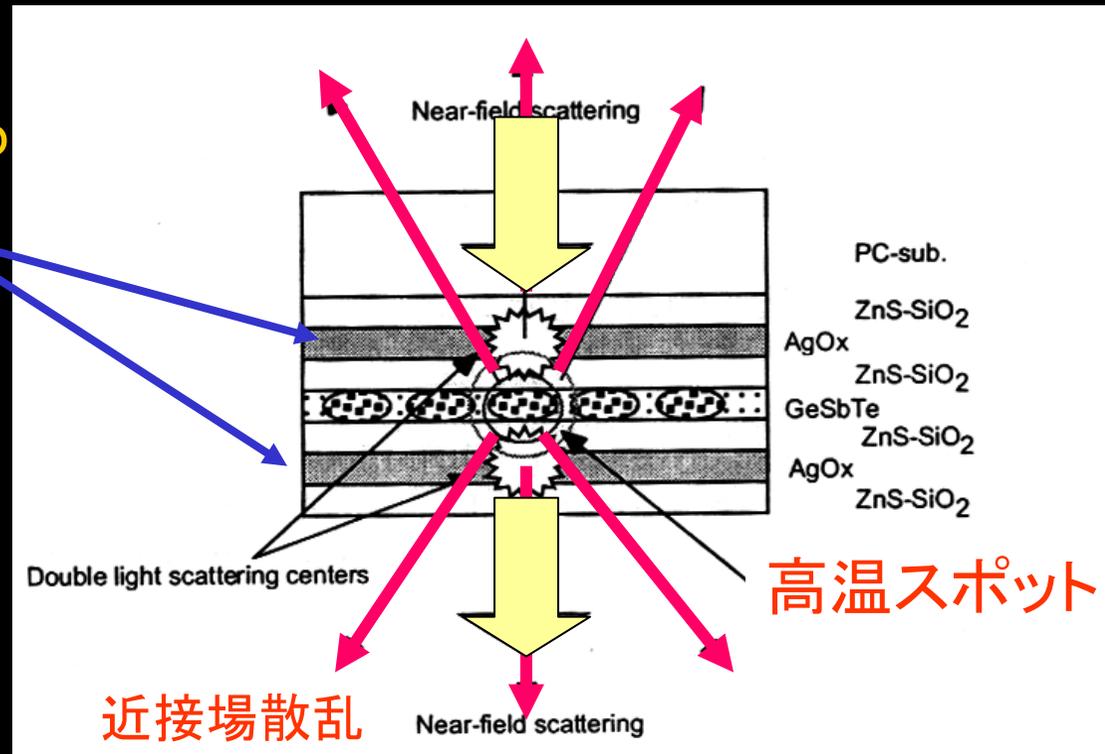
光磁気記録をもたらしたものの

- 長期にわたる研究の積み重ね
- アモルファス希土類遷移金属膜の発見
- 半導体レーザーの進歩・短波長化・低価格化
- 光エレクトロニクス技術(例えばサーボ技術)
- 信号処理技術の進歩(例えばMDの圧縮技術)
- パソコンの大容量化による市場のニーズ
- 厳しい競争(HDD, ZIP, CD-R, CDRW, DVD-RW)

Super-RENS

super-resolution near-field system

- Sb膜: 光吸収飽和
 - 波長より小さな窓を開ける
- AgOx膜: 分解・Ag析出
 - 散乱体→近接場
 - Agプラズモン→光増強
 - 可逆性あり
- 相変化媒体だけでなく光磁気にも適用可能



短波長化

- **DVD-ROM**:405nmのレーザを用い、track pitch =0.26 μ m、mark length=213 μ mのdisk(容量25GB)を NA=0.85のレンズを用いて再生することに成功^[i]。
- **DVD-RW**:405nmのレーザを用い、 track pitch=0.34 μ m、mark length=0.29 μ m、層間間隔35 μ mの2層ディスク(容量27GB)のNA=0.65のレンズで記録再生を行い、33Mbpsの転送レートを達成^[ii]

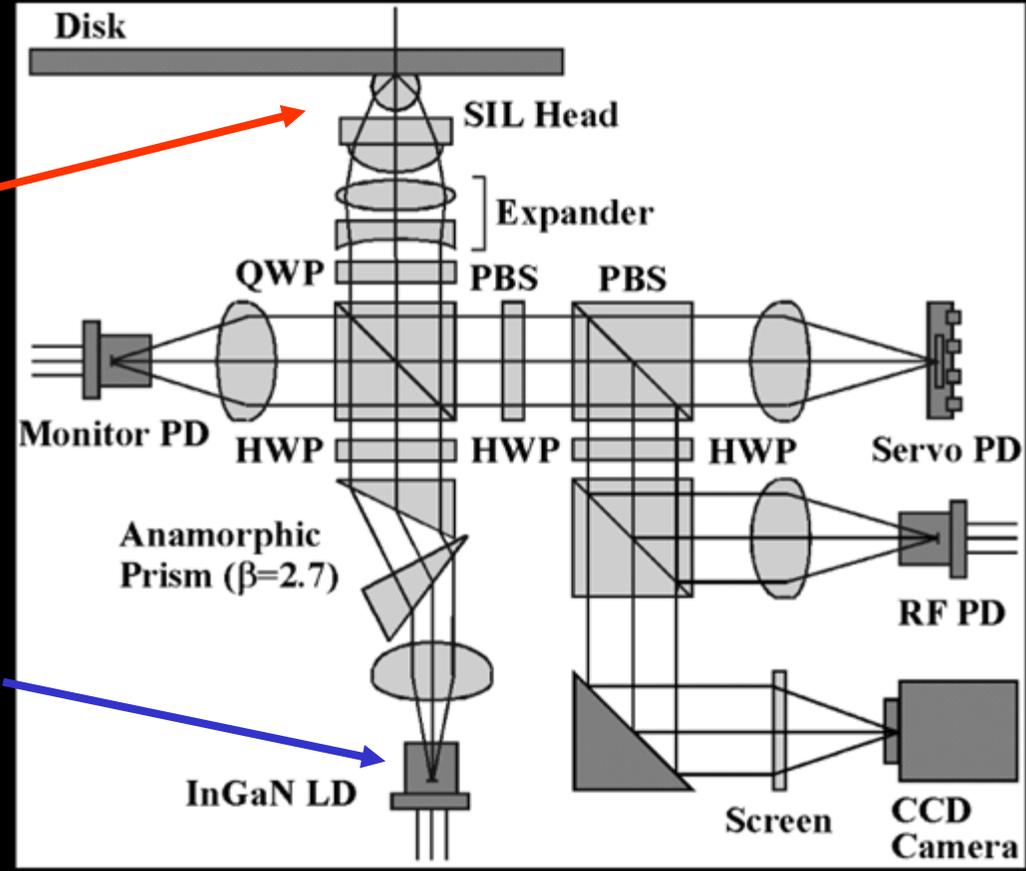
[i] M. Katsumura, et al.: *Digest ISOM2000, Sept. 5-9, 2000, Chitose*, p. 18.

[ii] T. Akiyama, M. Uno, H. Kitaura, K. Narumi, K. Nishiuchi and N. Yamada: *Digest ISOM2000, Sept. 5-9, 2000, Chitose*, p. 116.

青紫レーザーとSILによる記録再生

SILヘッド

青紫色レーザー

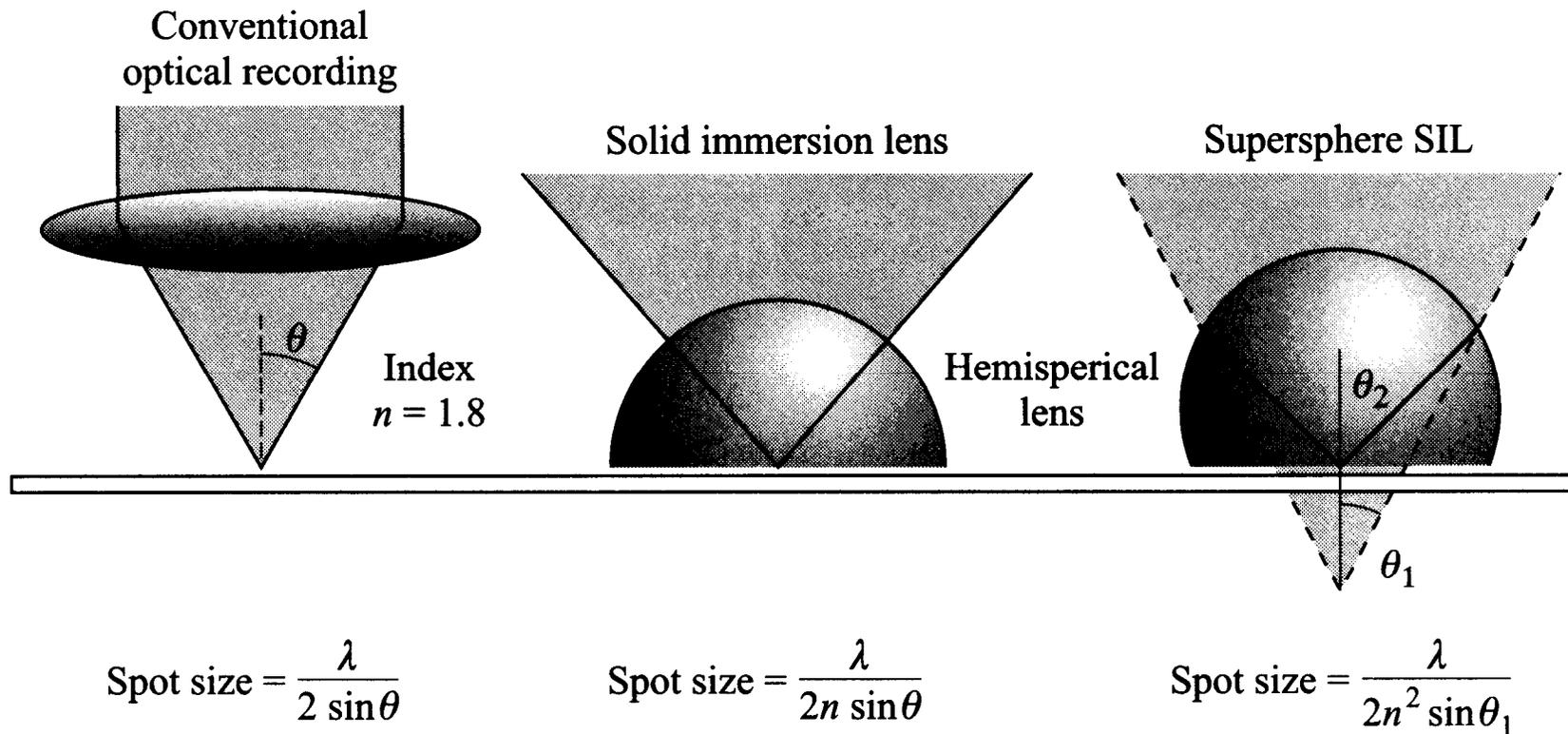


NA=1.5
405nm
80nm mark
40GB

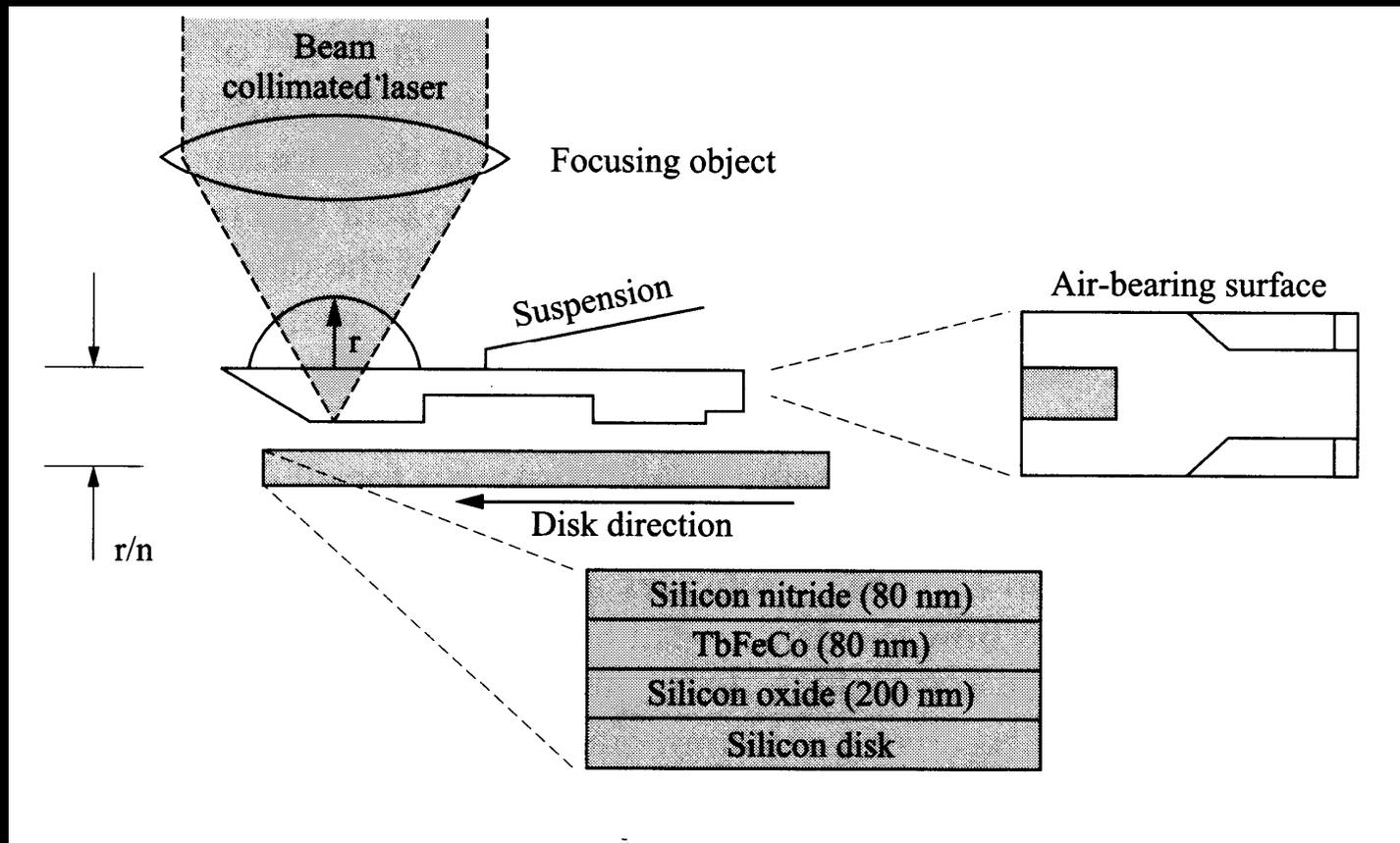
I. Ichimura et. al.
(Sony),
ISOM2000

Fig. 1. Schematic diagram of the optical block.

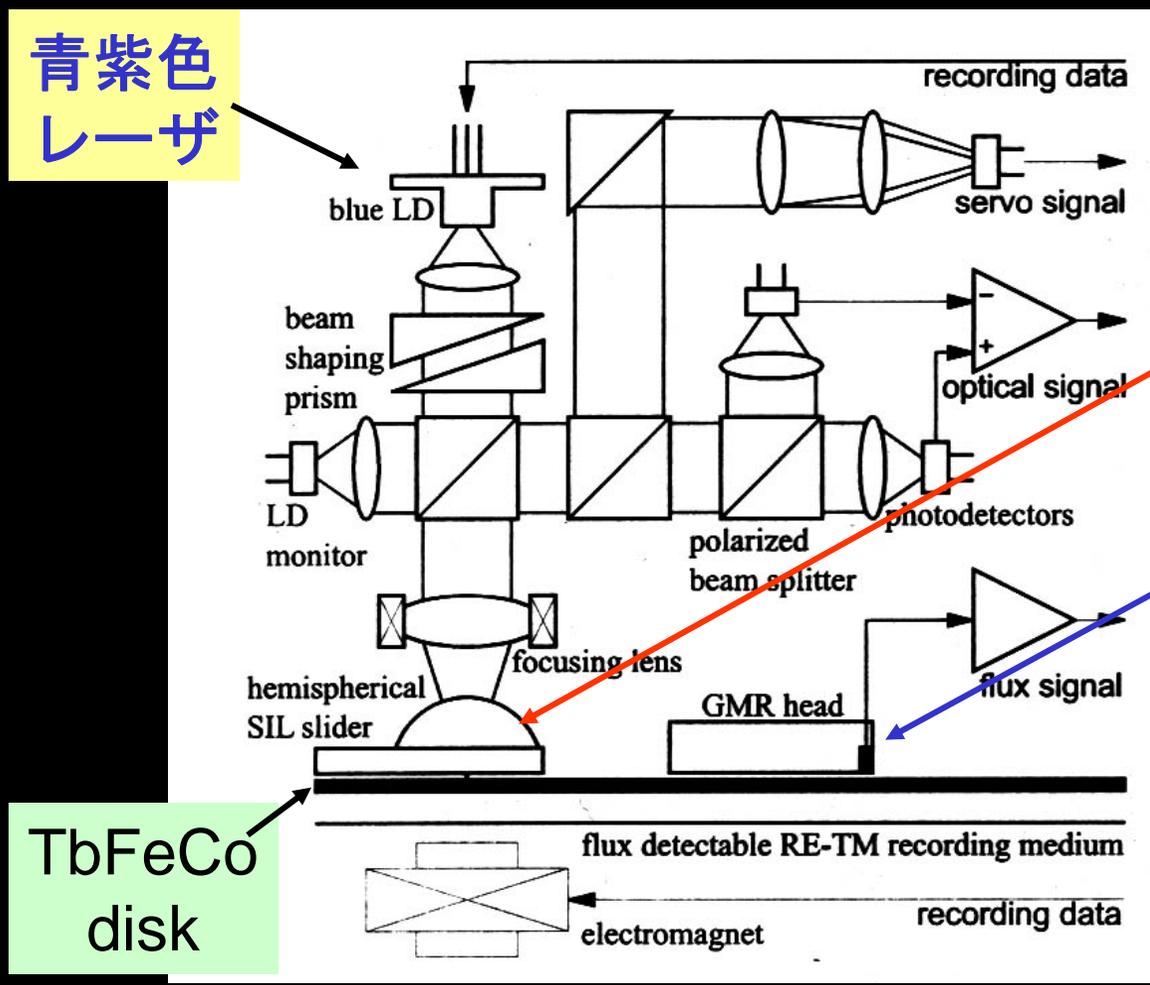
SIL (solid immersion lens)



SILを用いた光記録



光アシストハードディスク



青紫色
レーザ

TbFeCo
disk

記録用
光ヘッド
(SIL)

再生用
磁気ヘッド

60Gbit/in²を達成

H. Saga et al. Digest MORIS/APDSC2000, TuE-05, p.92.

革新的技術をめざして(1)

- 体積ホログラフィ
 - 干渉を利用して光の位相情報を記録
 - 位置のシフトにより、異なる情報を体積的に記録
 - フトリフラクティブ結晶、フotpリマーの開発
 - 空間光変調器(SLM)の進歩：
 - デジタルマイクロミラー(DMD)など
 - 高感度光検出器アレーの出現：
 - CMOS型アクティブピクセルデテクタ(APD)

革新的技術をめざして(2)

- ホールバーニングメモリ

- 波長多重記録

- 不均一吸収帯内の特定波長の吸収を消滅して記録

- 無機物：

- アルカリハライドの色中心の電子励起とトラッピング
- 絶縁物中の希土類イオンや遷移金属イオンの電子励起吸収帯
- $\text{Eu}^{+3}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ を用いてホールバーニングによるホログラフィック動画記録に成功している[i]。

[i]光永正治, 上杉 直, 佐々木 浩子, 唐木 幸一 :応用物理, **64** (1995) 250.

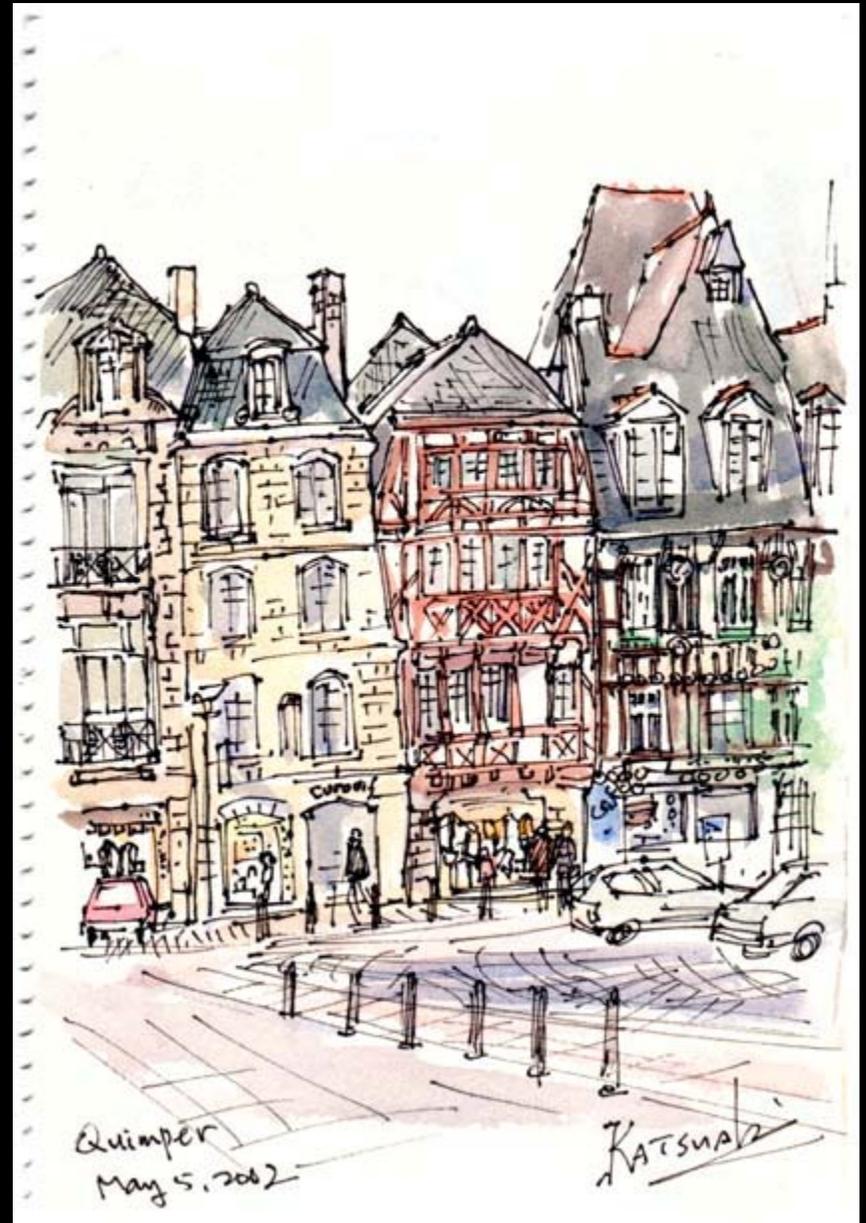
- 有機物：

- 光互変異性、水素結合の光最配位、光イオン化などの光吸収帯

- 低温が必要

- 常温で動作する材料開発が課題

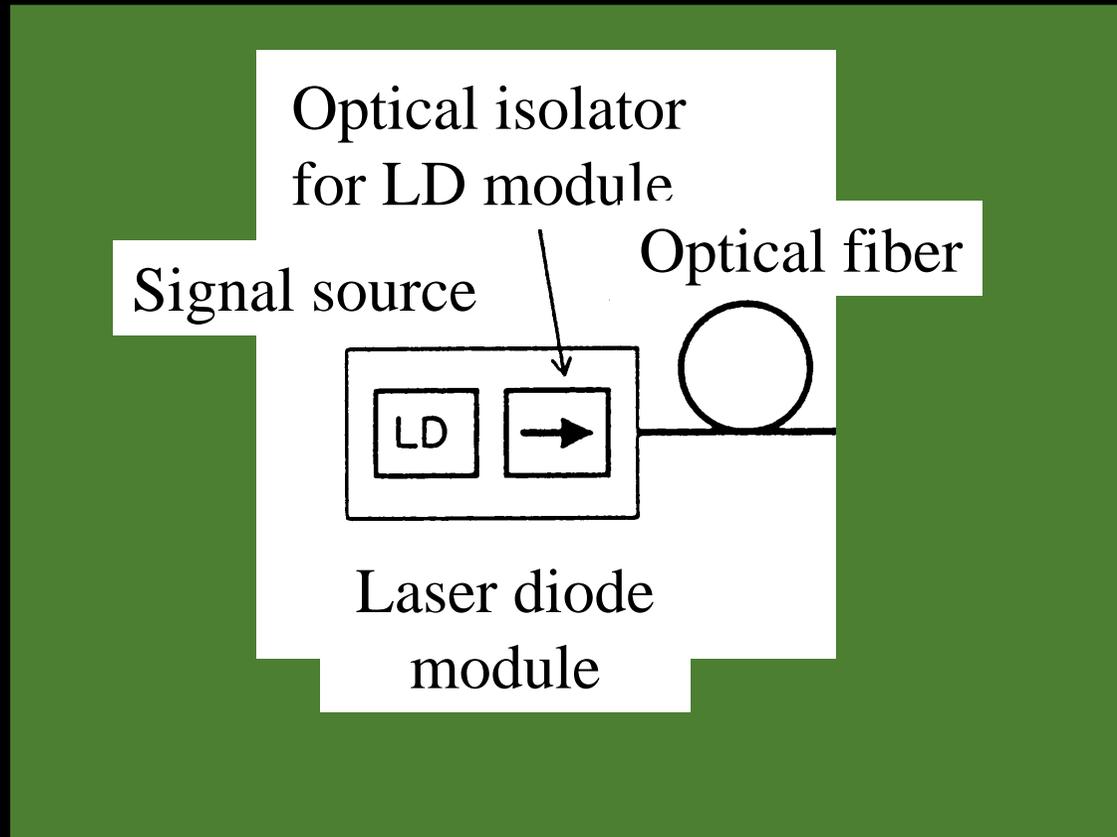
光通信と磁気光学



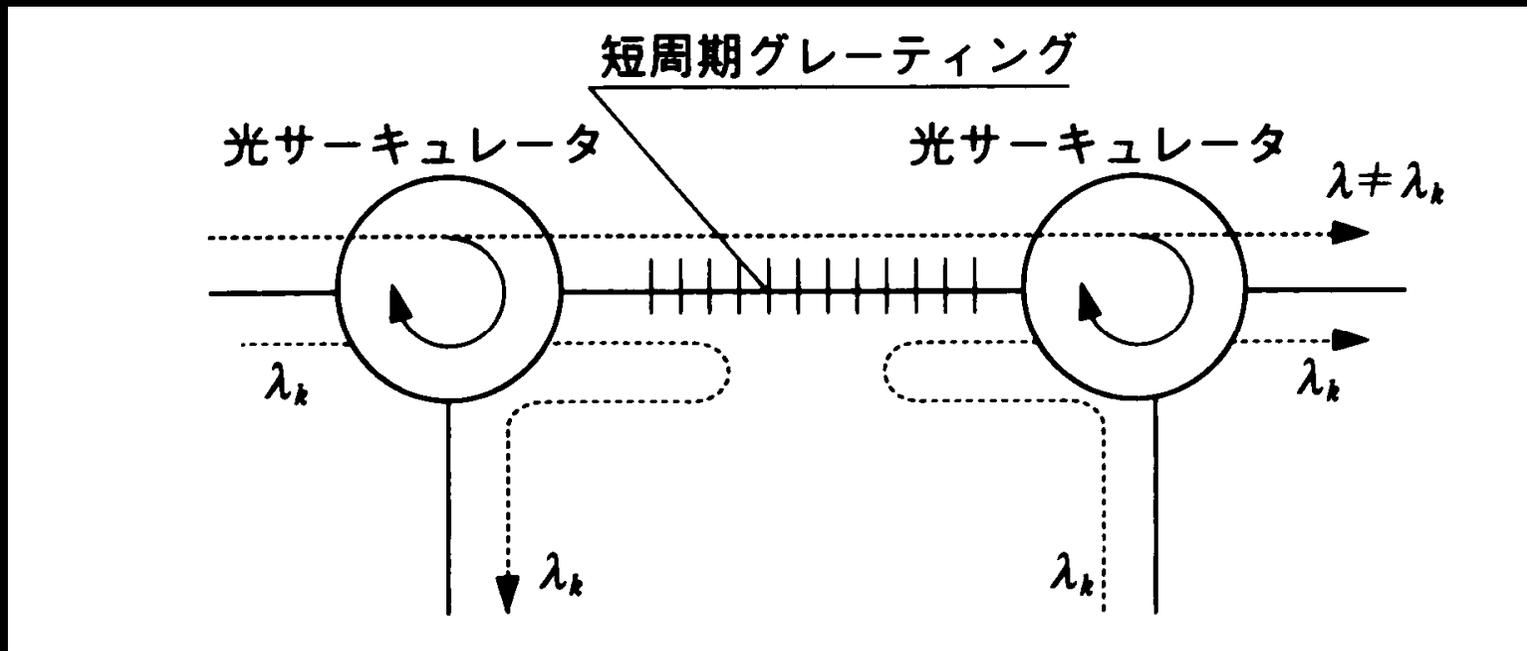
光通信における 磁気光学デバイスの位置づけ

- 戻り光は、LDの発振を不安定にしノイズ発生の原因になる→アイソレータで戻り光を阻止。
- WDMの光アドドロップ多重(OADM)においてファイバグレーティングと光サーキュレータを用いて特定波長を選択
- EDFAの前後にアイソレータを配置して動作を安定化。ポンプ用レーザについても戻り光を阻止
- 光アッテネータ、光スイッチ

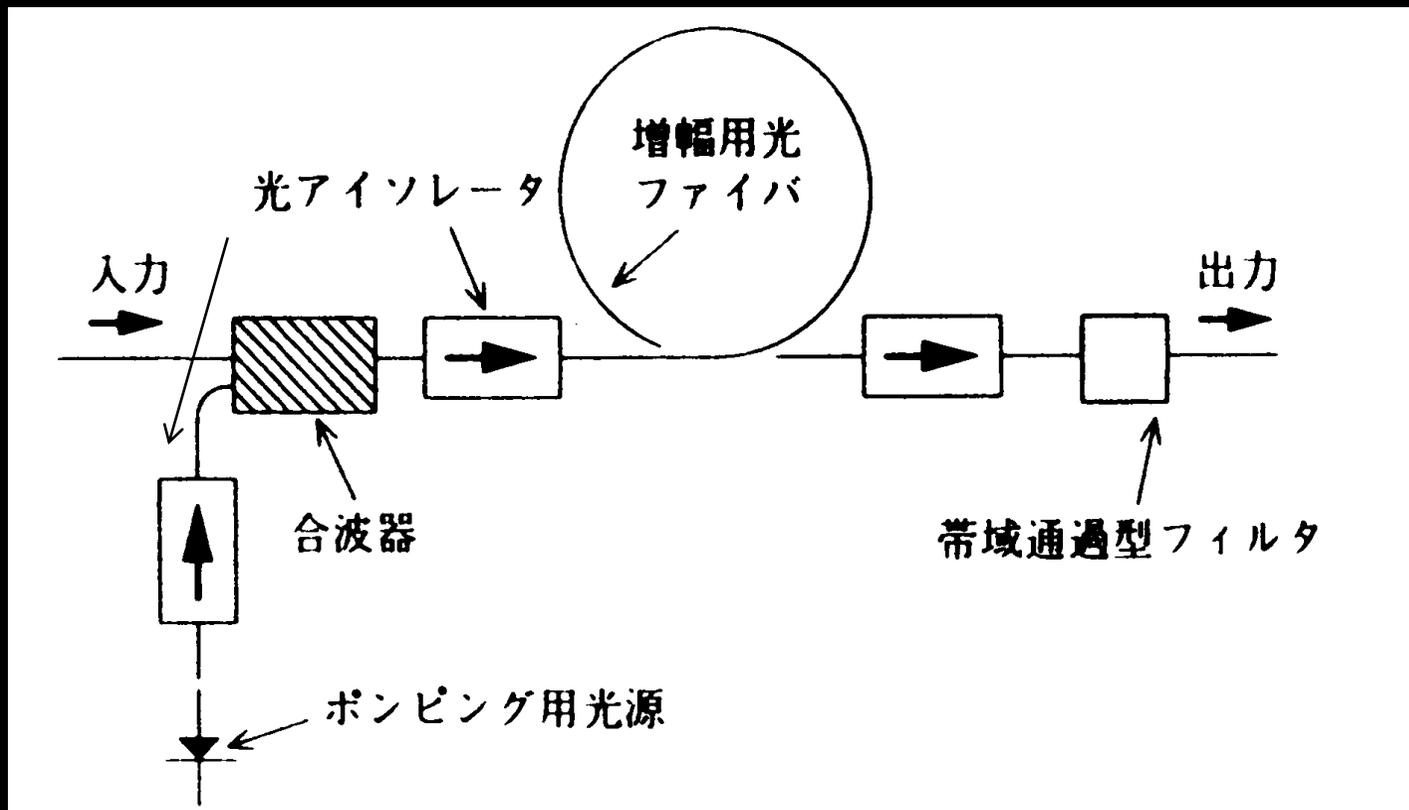
半導体レーザモジュール用アイソレータ



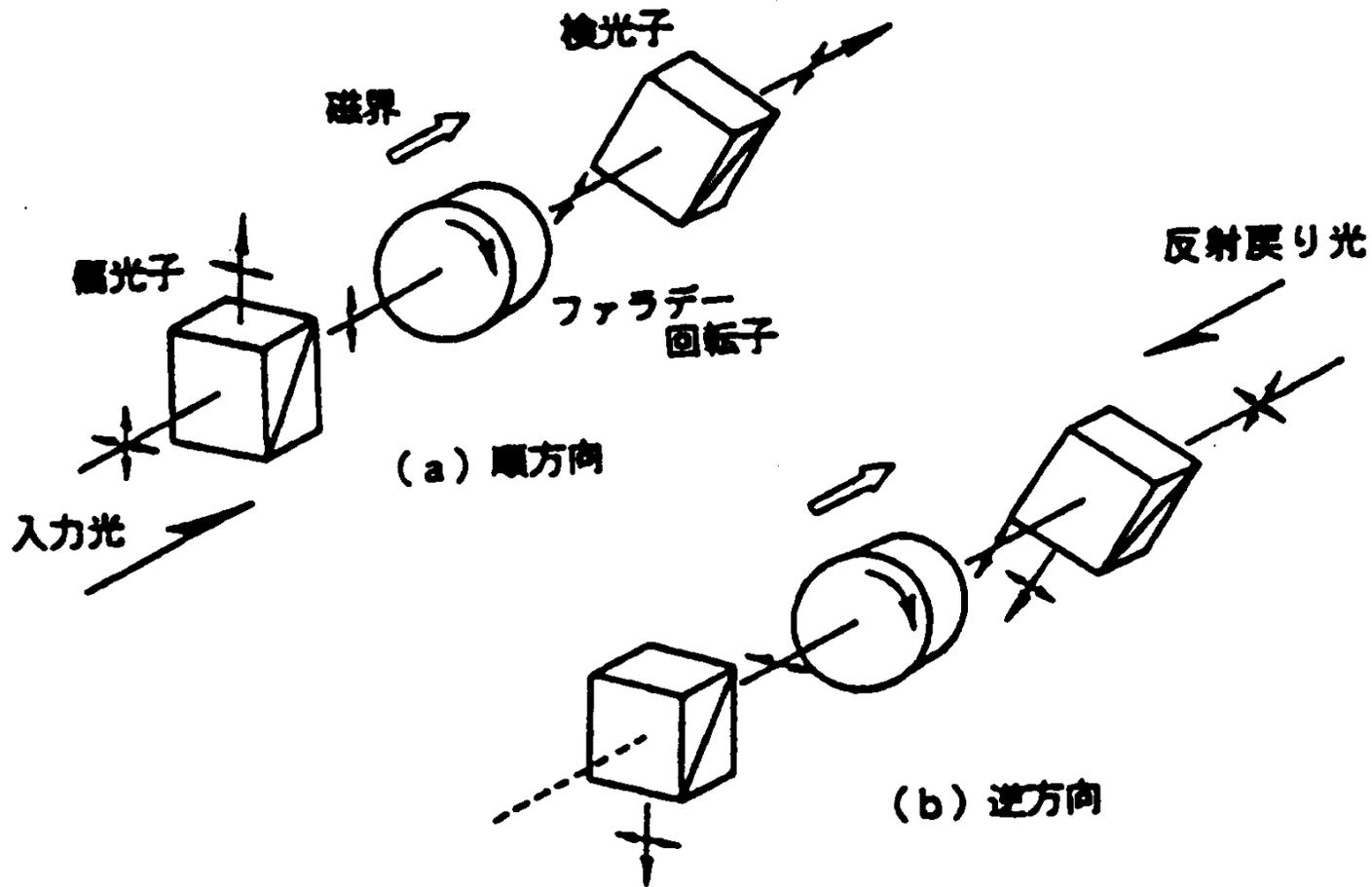
光アドドロップとサーキュレータ



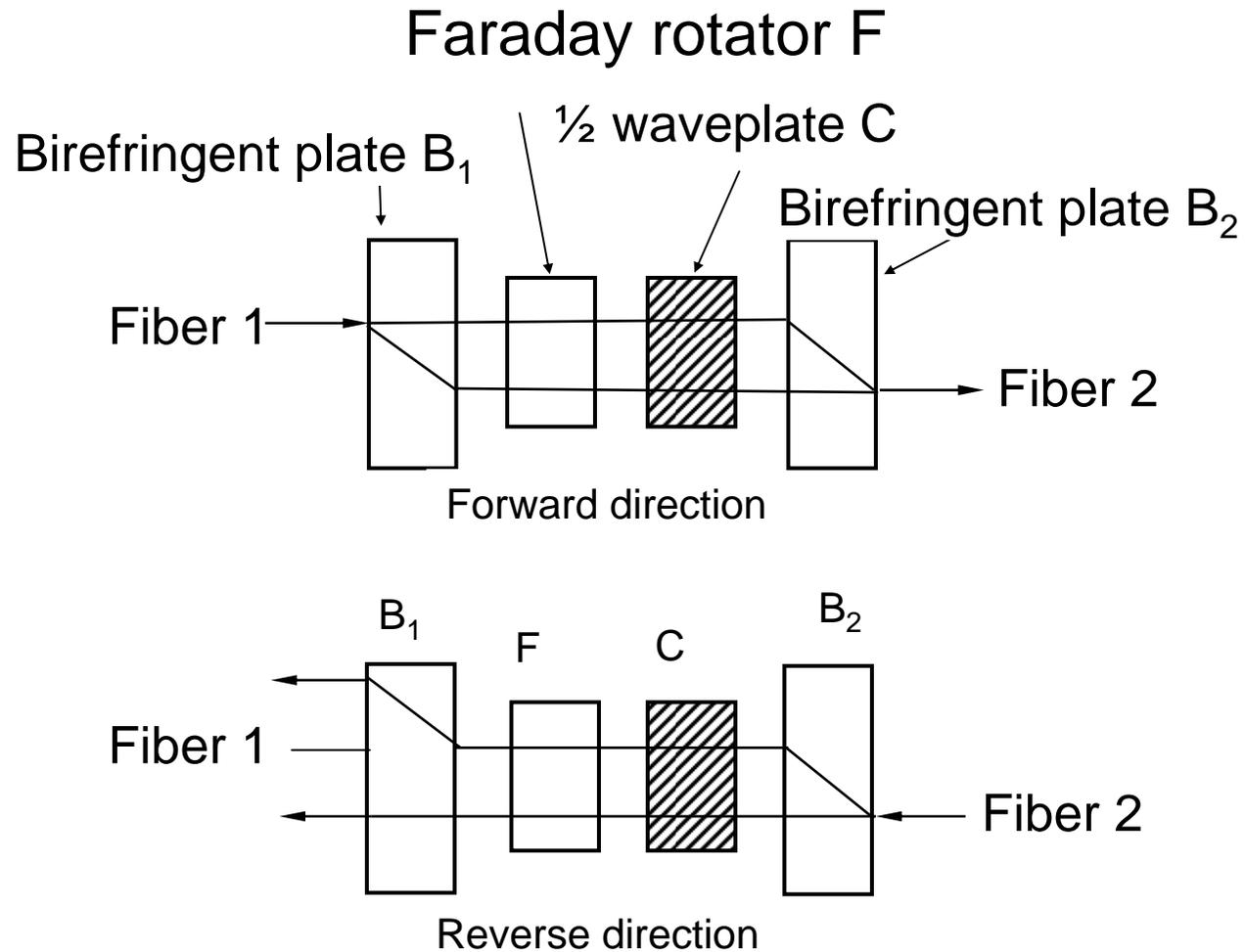
光ファイバ増幅器と アイソレータ



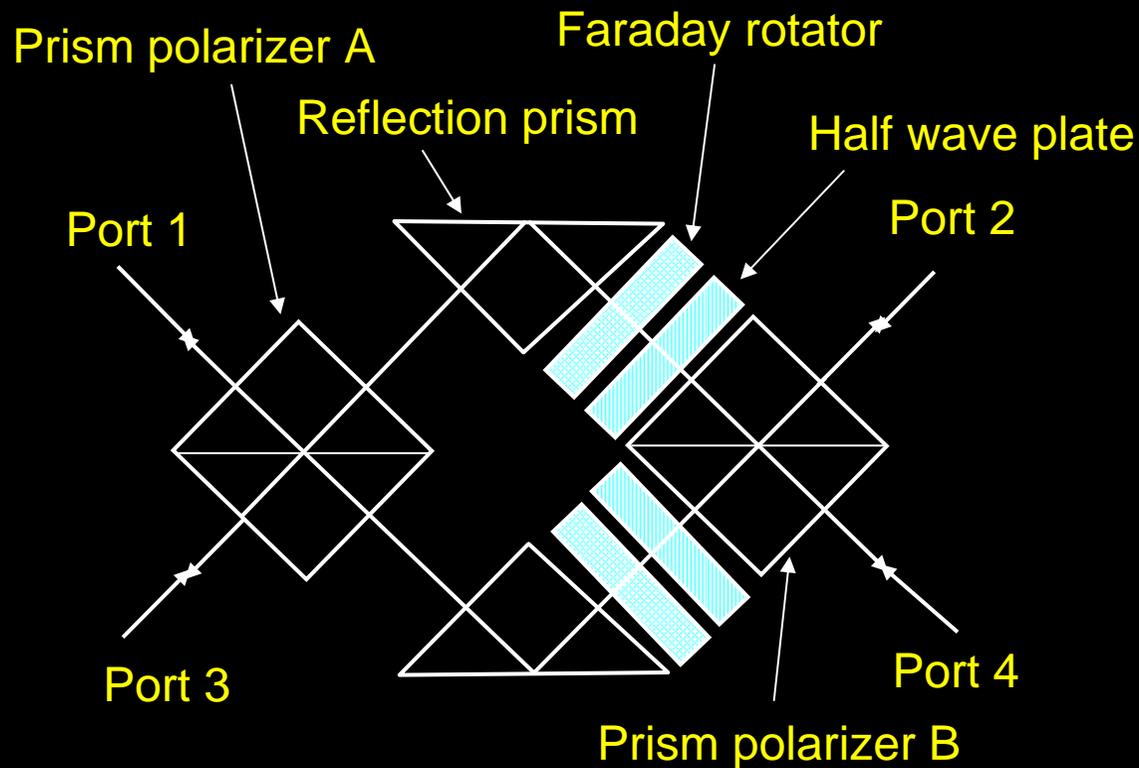
偏光依存アイソレータ



偏光無依存アイソレータ

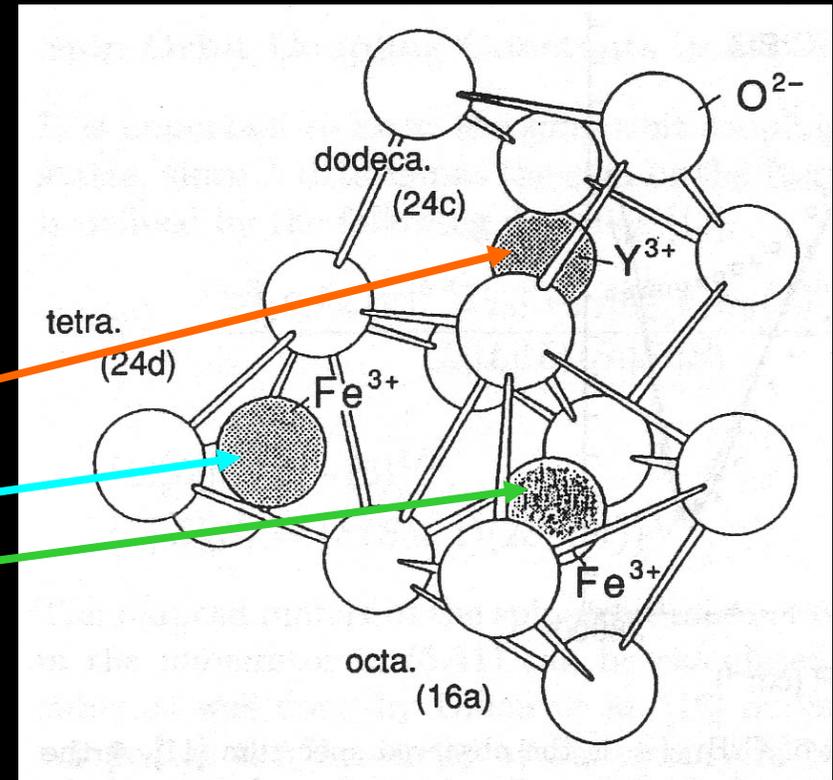


磁気光学サーキュレータ



磁性ガーネット

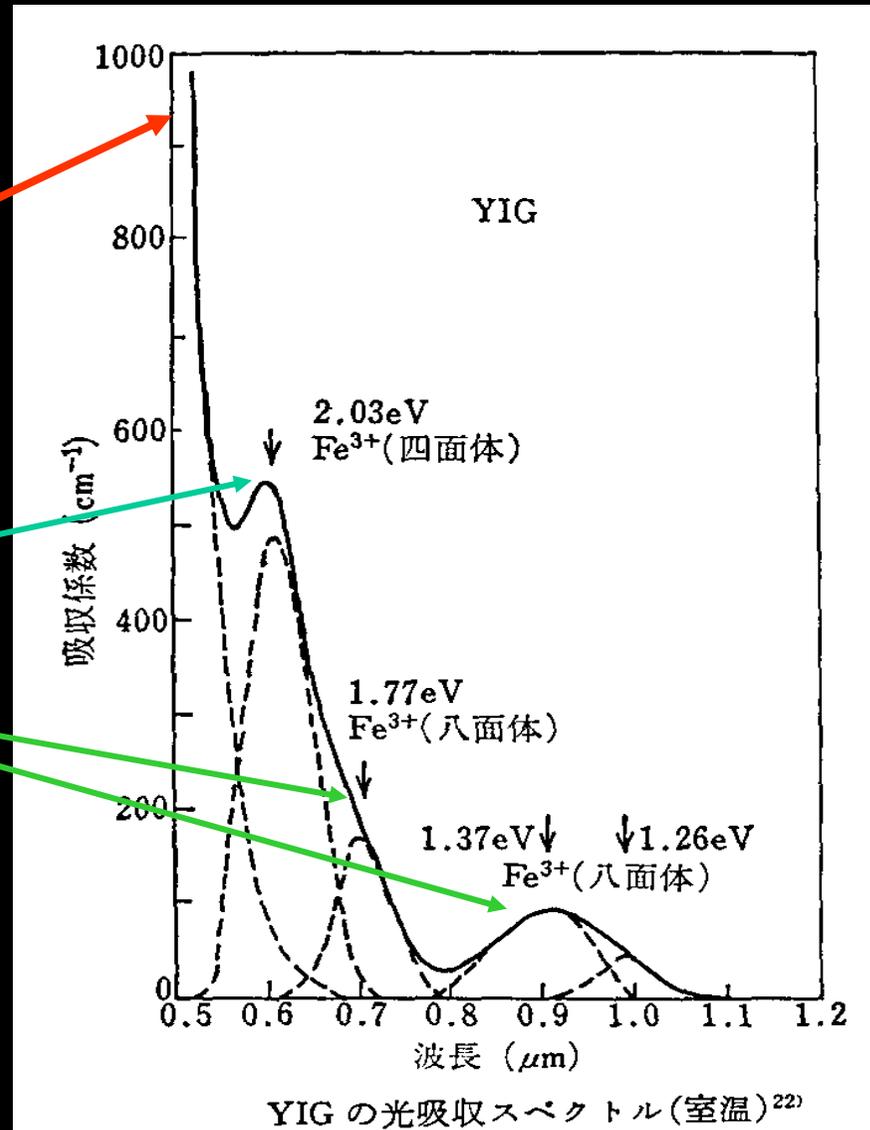
- 磁性ガーネット:
 - YIG($Y_3Fe_5O_{12}$)をベースとする鉄酸化物; Y→希土類、Biに置換して物性制御
- 3つのカチオンサイト:
 - 希土類: 12面体位置を占有
 - 鉄 Fe^{3+} : 4面体位置と8面体位置、反強磁性結合
 - フェリ磁性体



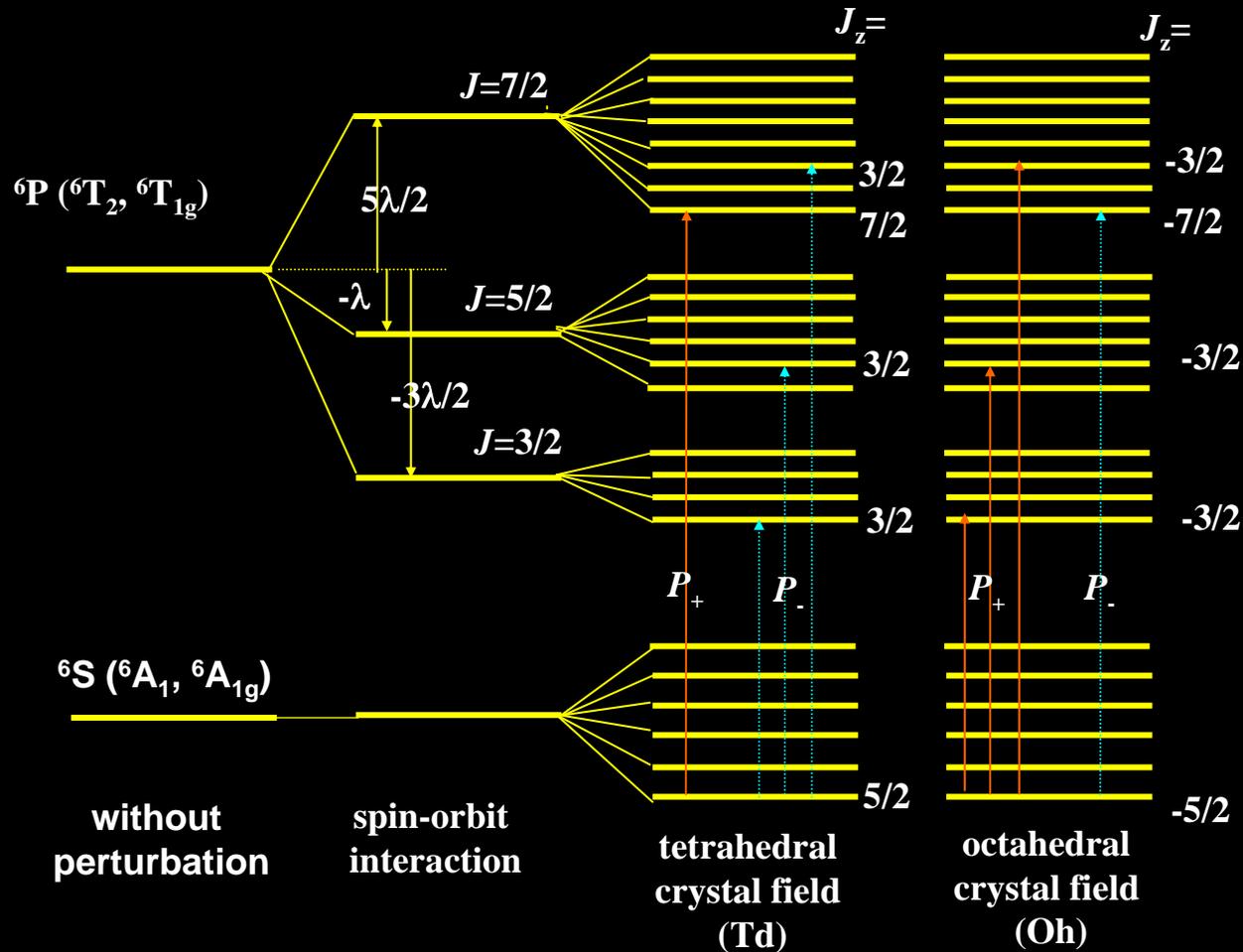
ガーネットの結晶構造

YIGの光吸収スペクトル

- 電荷移動型(CT)遷移
(強い光吸収)2.5eV
- 配位子場遷移
(弱い光吸収)
 - 4面体配位 : 2.03eV
 - 8面体配位 :
1.77eV, 1.37eV, 1.26eV



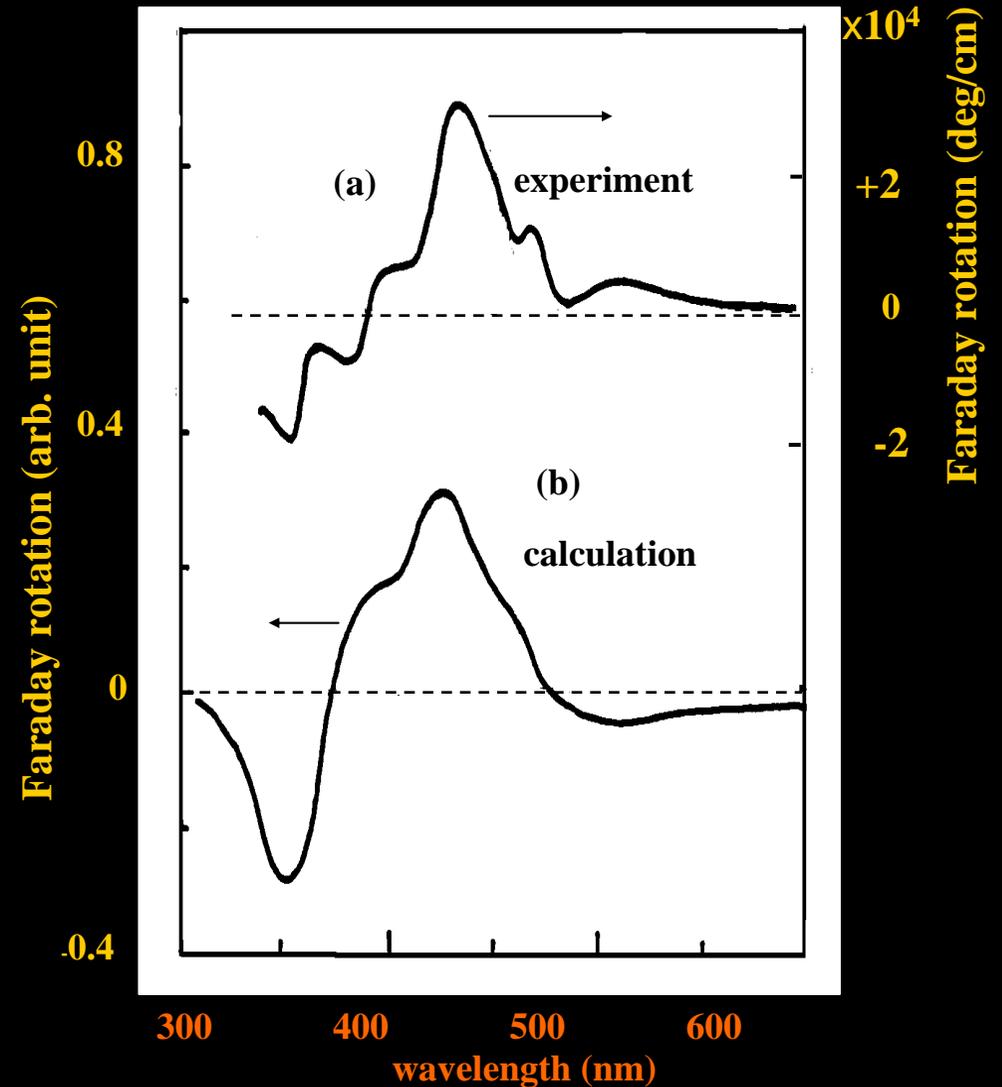
磁性ガーネットの $3d^5 2p^6$ 電子状態



品川による

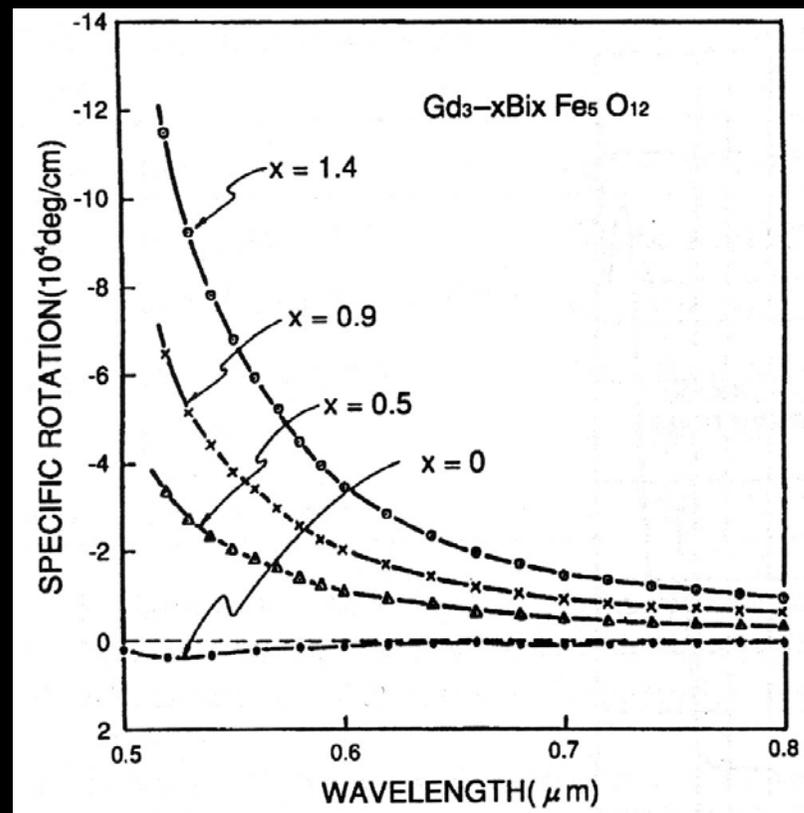
YIGの磁気光学スペクトル

- 電荷移動型遷移を多電子系として扱い計算。



Bi置換磁性ガーネット

- Bi: 12面体位置を置換
- ファラデー回転係数: Bi置換量に比例して増加。
- Biのもつ大きなスピン軌道相互作用が原因。
- Bi置換によって吸収は増加しないので結果的に性能指数が向上



Bi置換YIGの磁気光学スペクトル

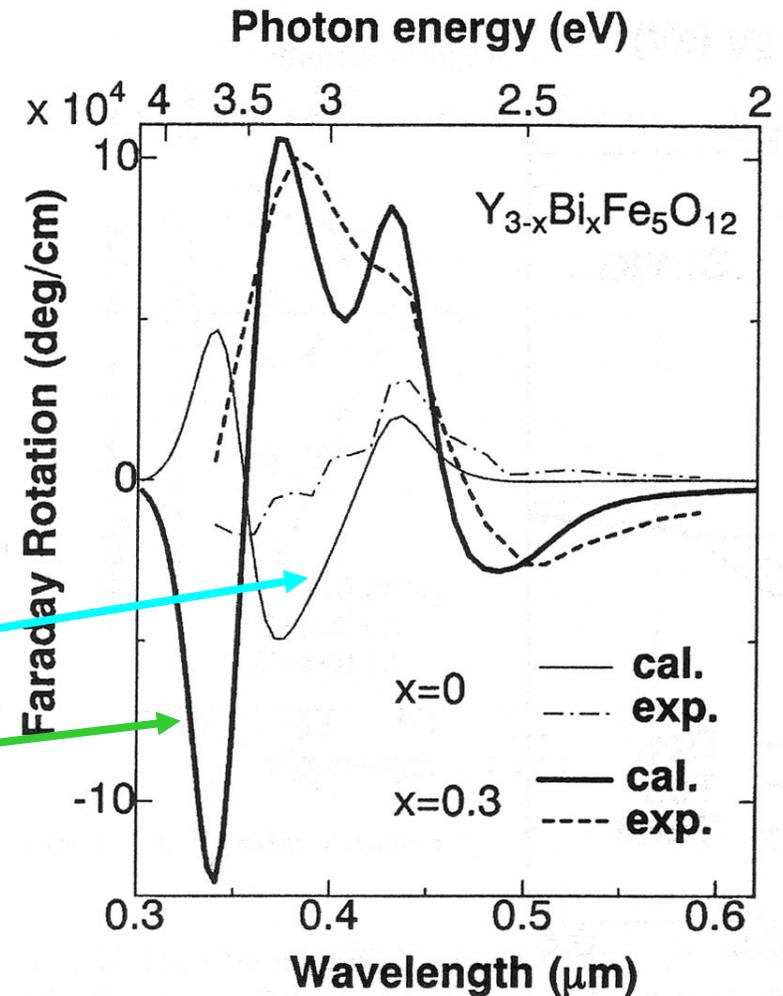
実験結果と計算結果

Table 5.6. Parameters used for calculation of Faraday rotation spectrum

transition	$\omega_0 \text{ cm}^{-1} (\text{eV})$	$\gamma \text{ cm}^{-1}$	$f \times 10^3$	site
$t_1(\pi) \rightarrow e^*$	20 170 (2.50)	1800	0.25	tet
$t_2(\pi) \rightarrow e^*$	21 620 (2.68)	1800	0.40	tet
$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	23 110 (2.86)	1800	1.8	oct
$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	25 600 (3.17)	2700	3.1	oct
$t_1(\pi) \rightarrow t_2^*$	27 400 (3.40)	2500	5.5	tet
$t_2(\pi) \rightarrow t_2^*$	29 120 (3.61)	2500	5.5	tet

• スペクトルの計算

- $\zeta_{3d}=300\text{cm}^{-1}$,
- $\zeta_{2p}=50\text{cm}^{-1}$ for YIG
- $\zeta_{2p}=2000\text{cm}^{-1}$ for $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{IG}$

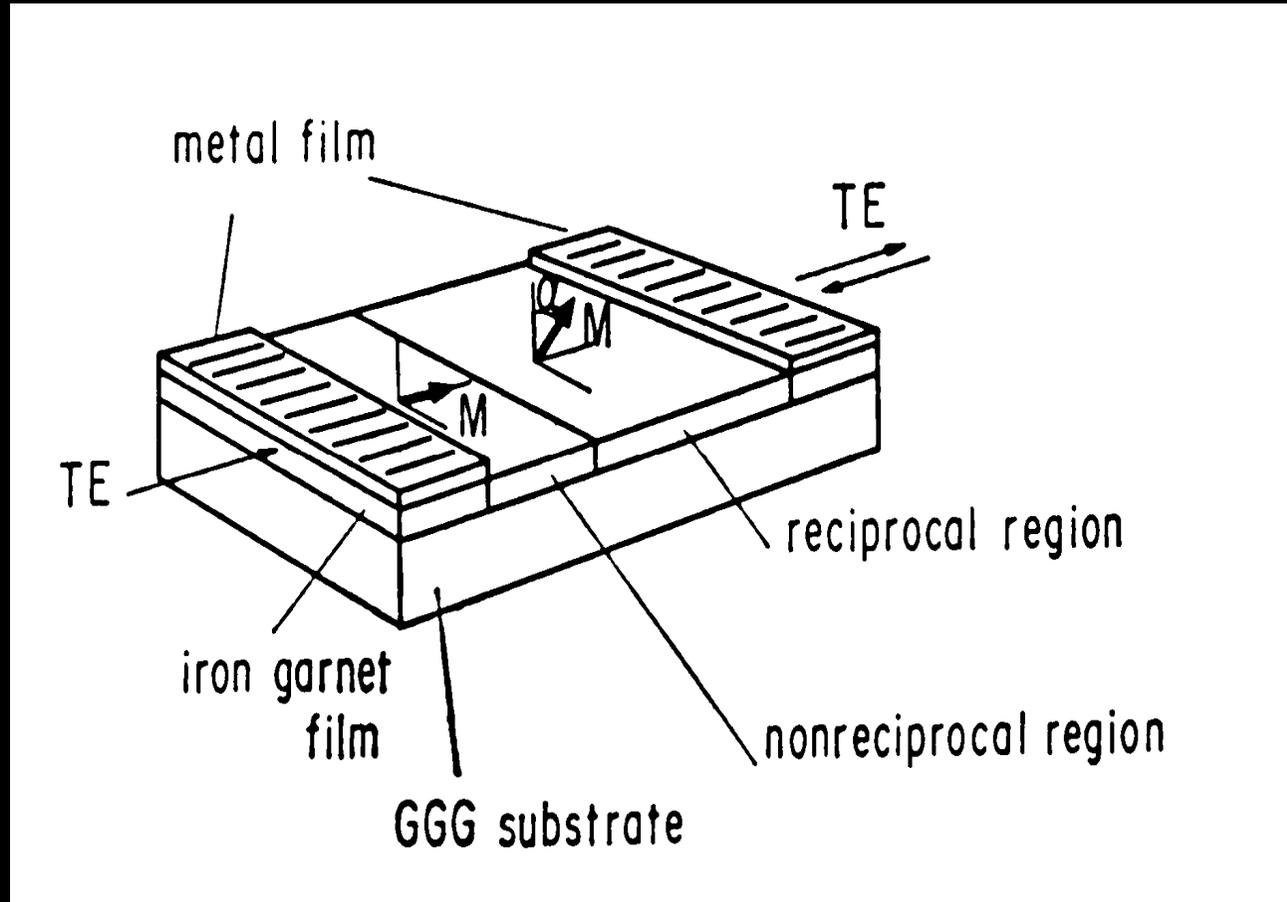


アイソレータの今後の展開

導波路形アイソレータ

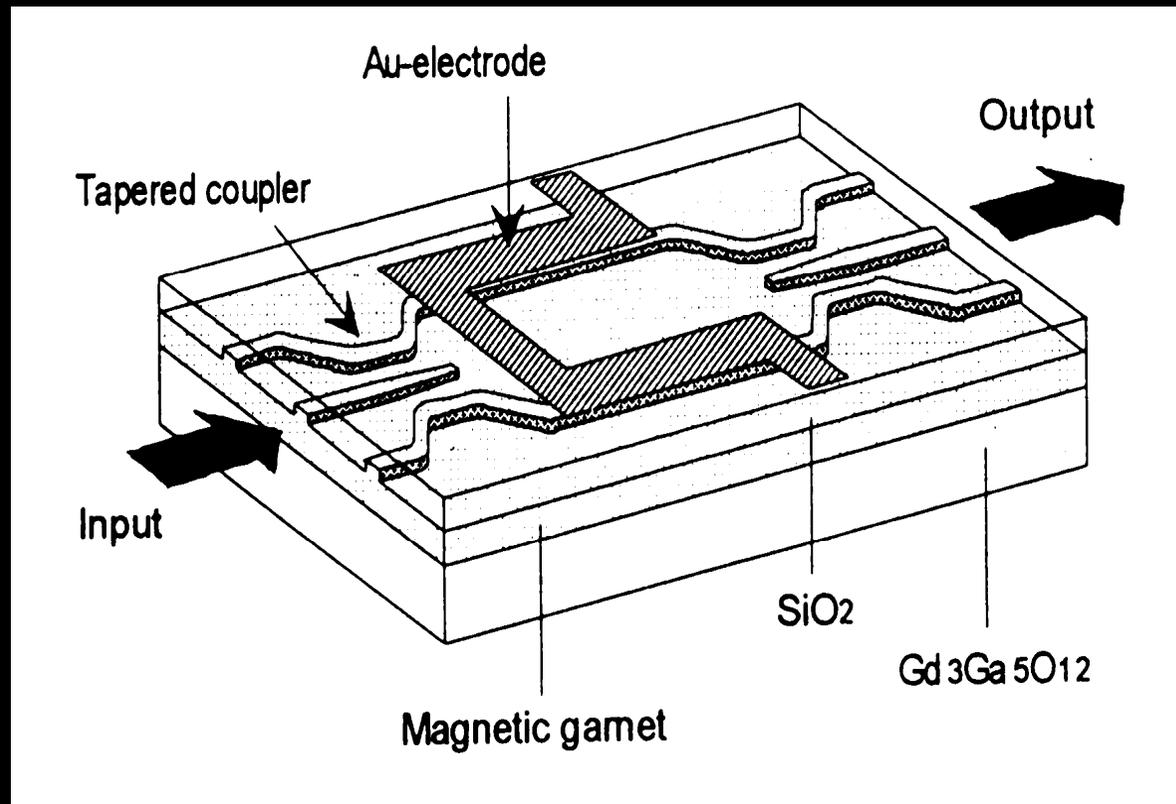
- 小型・軽量・低コスト化
- 半導体レーザとの一体化
- サイズ：波長と同程度→薄膜/空気界面、あるいは、薄膜/基板界面の境界条件重要
- タイプ：
 - 磁気光学材料導波路形：材料の高品質化重要
 - リブ形
 - 分岐導波路形

導波路形アイソレータ

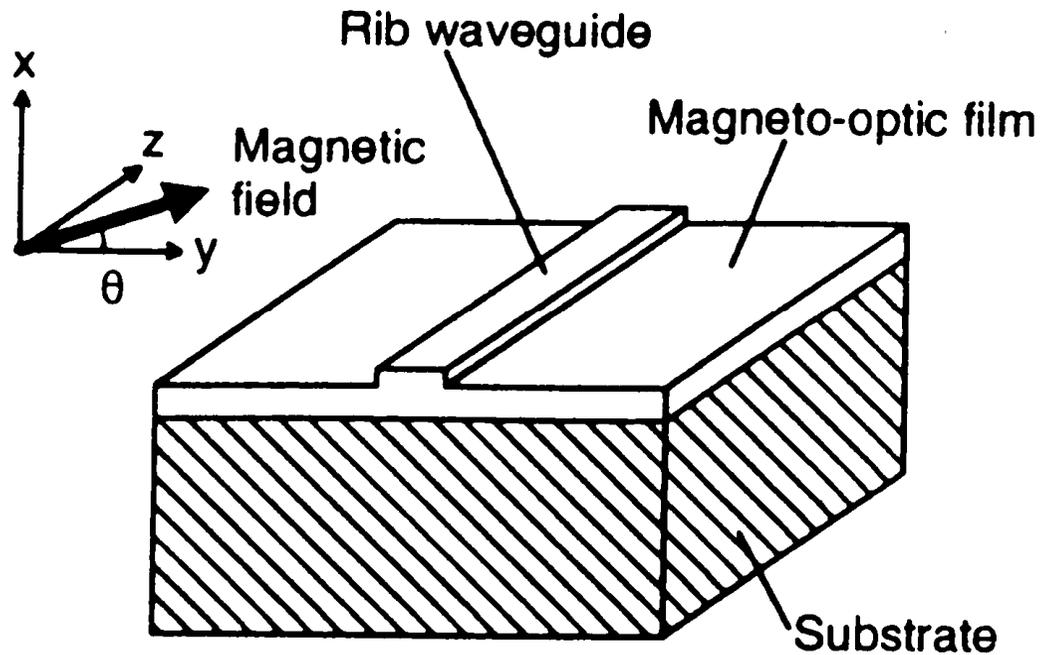


- 腰塚による

マツハツェンダー形アイソレーター



リブ形アイソレータ

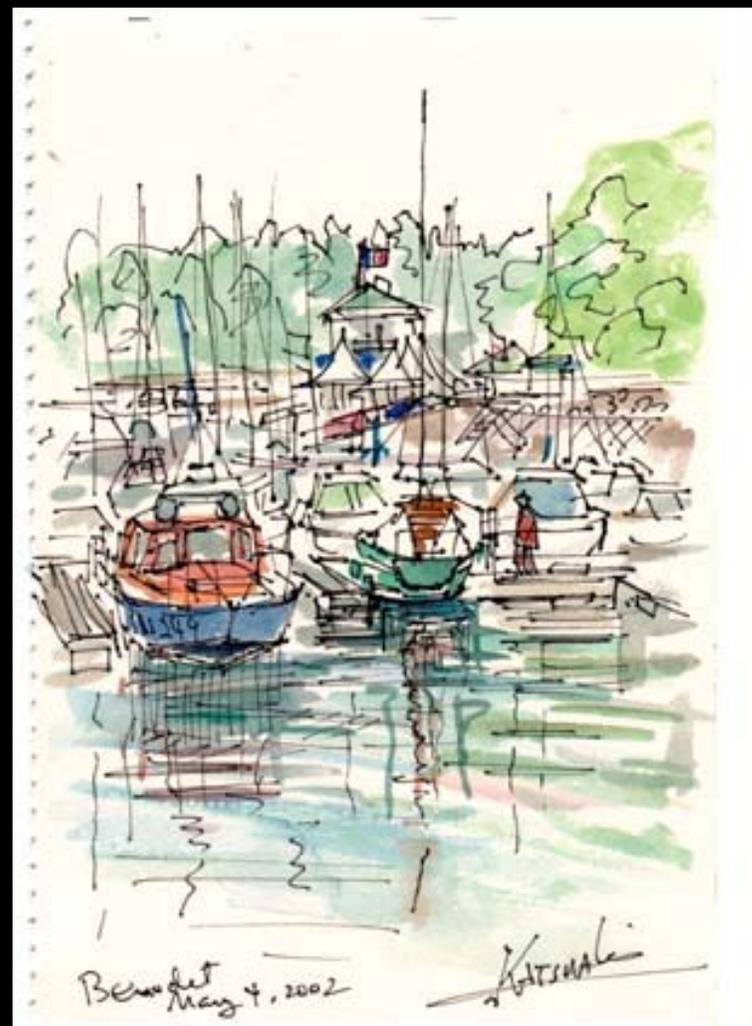


半導体とアイソレータの一体化

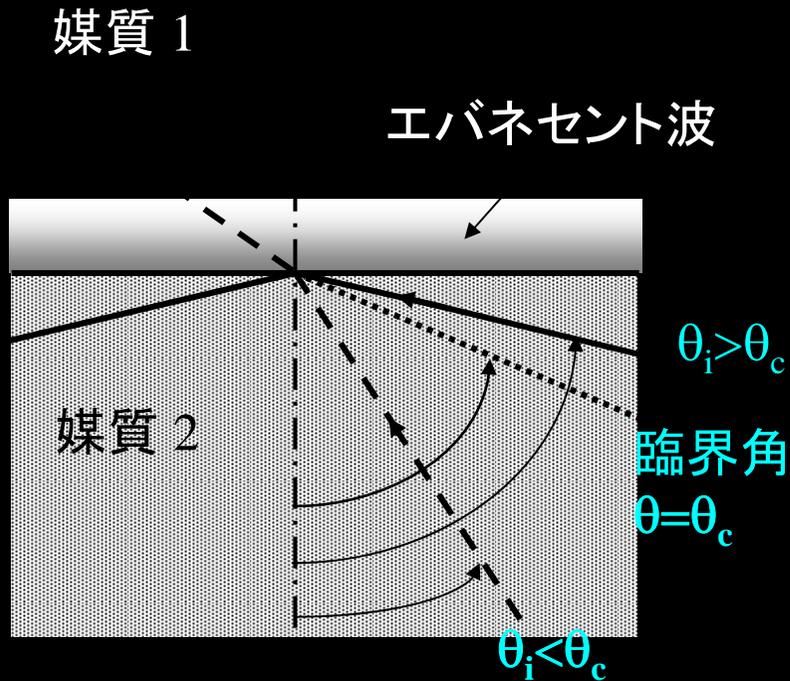
- 貼り合わせ法
 - 半導体上に直接磁性ガーネット膜作製→格子不整合のため困難
 - ガーネット膜を作っておき、半導体基板に貼り合わせる方法が提案されている
- 希薄磁性半導体の利用
 - DMSの結晶構造:GaAsと同じ閃亜鉛鉱型→
 - 半導体レーザとの一体化の可能性。
 - 導波路用途の面内光透過の良質の薄膜作製困難。
 - 安藤ら：GaAs基板上にMBE法でCdMnTeの薄膜を作製。
バッファ層：ZnTe, CdTe層

磁気光学効果の最近の展開

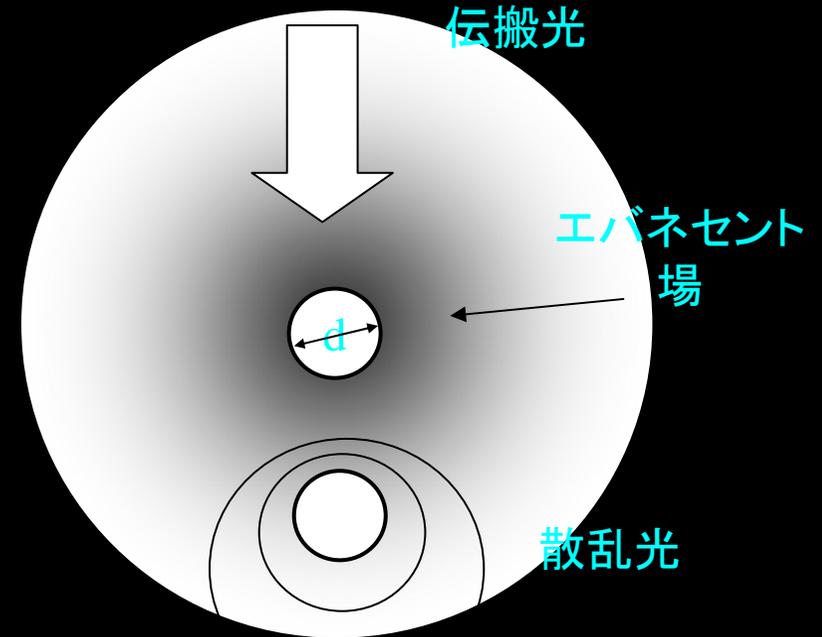
- 近接場磁気光学顕微鏡
- 非線形磁気光学効果
- X線磁気光学効果
- サニャック干渉計
- ポンププローブ測定



近接場とは

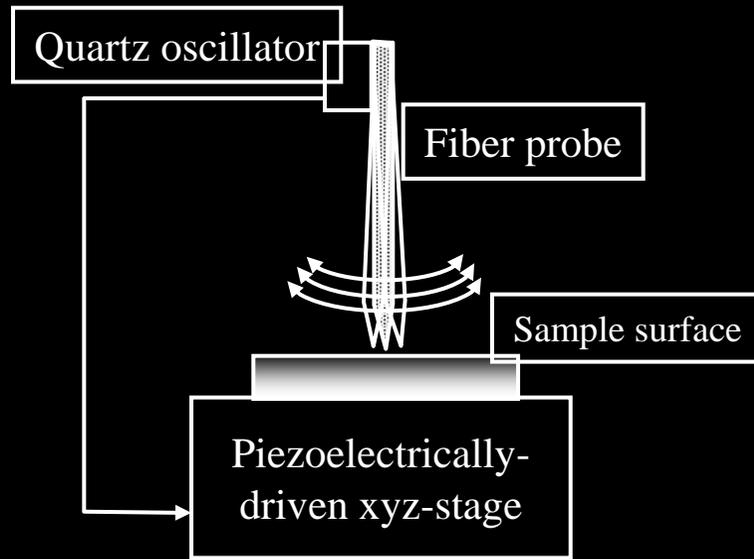


全反射とエバネセント波

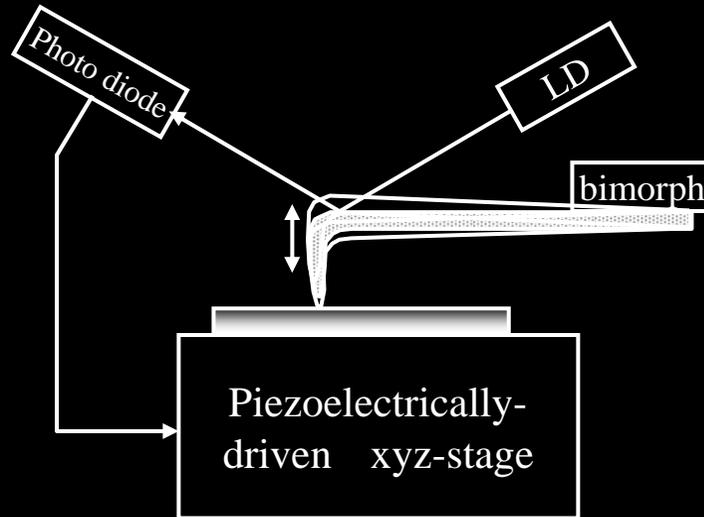


微小物体の周りのエバネセント場に置かれたもう1つの微小物体による散乱光

プローブの高さ制御

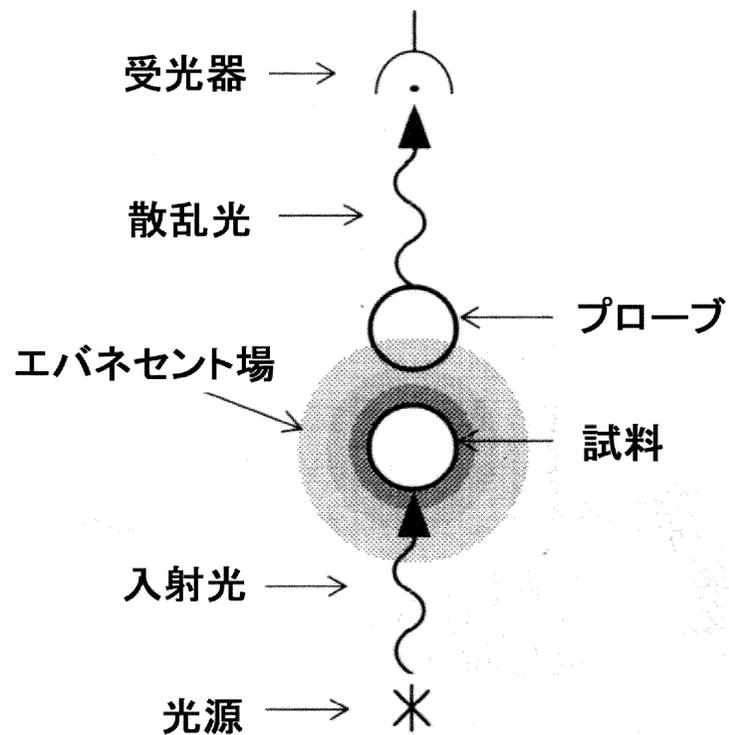


Shear force(剪断力)方式

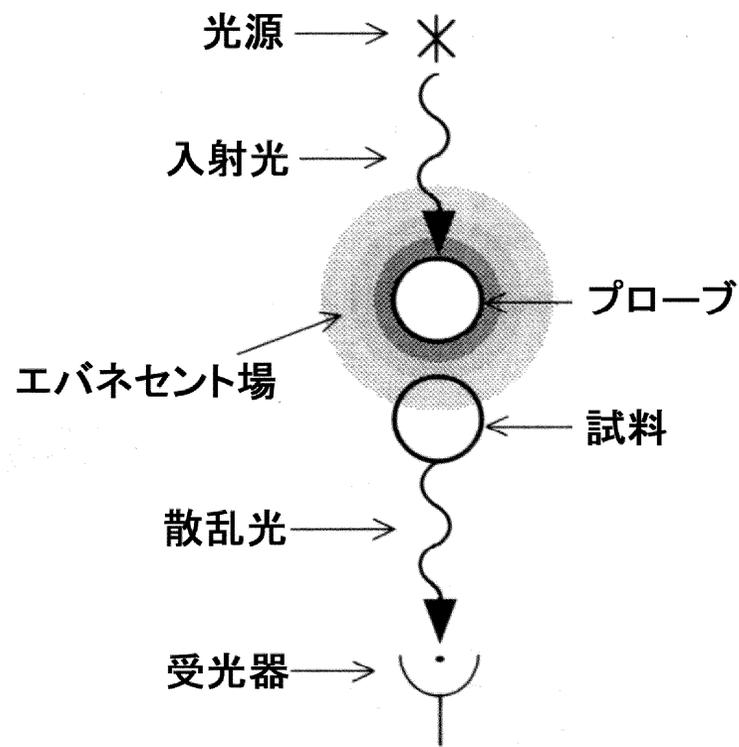


カンチレバー方式

集光モード(a)と照射モード(b)



(a)



(b)

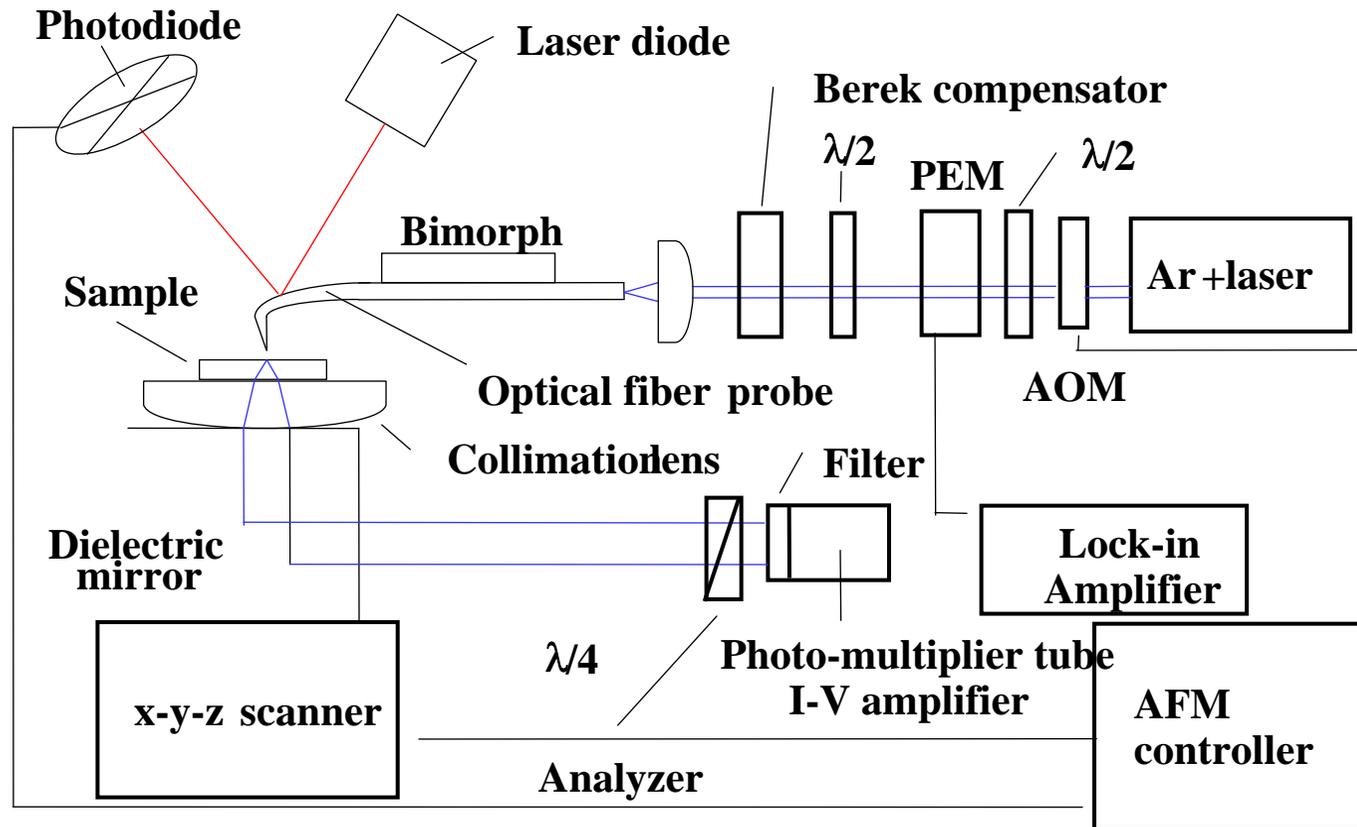
SNOMによる磁気光学測定

- 1991 Betzig : 光ファイバーをテーパー状に細めたプローブ で光磁気記録・再生に成功
- 1992 Betzig: 超微細加工した金属細線リングの偏光像
- 多くの研究あるが、高解像度のMO-SNOM像は得られていない
- 偏光をファイバを通して伝えるのが困難

筆者らの方法

- SNOM-AFMモードを利用
- はじめ:クロスニコル法→コントラスト比とれない
- 解決法:PEMによる偏光変調
- ファイバー特性の測定とよいプローブの選別
- 偏光伝達特性の補償
- 約 $0.1 \mu\text{m}$ の解像度を達成

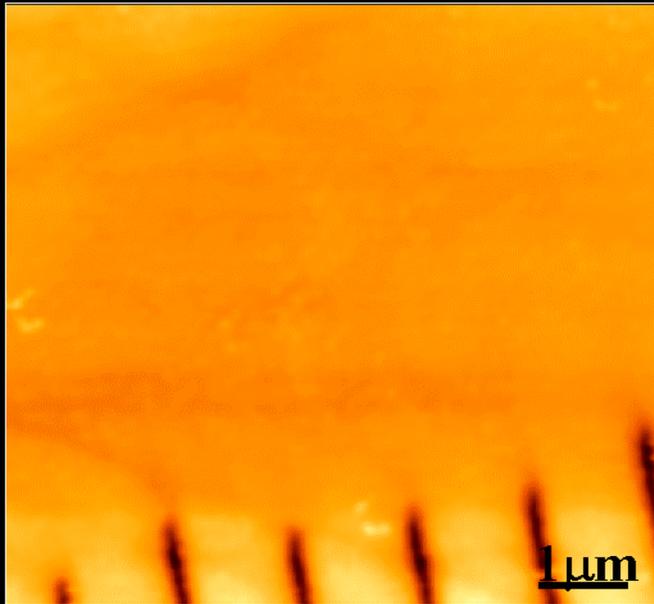
MO- SNOM (polarization modulation technique)



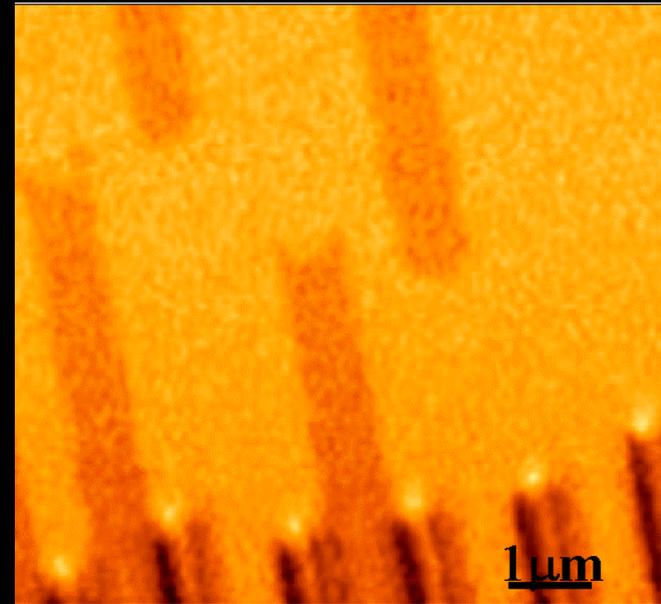
ベントファイバプローブ



**Images obtained by MO-SNOM
(polarization modulation technique)**



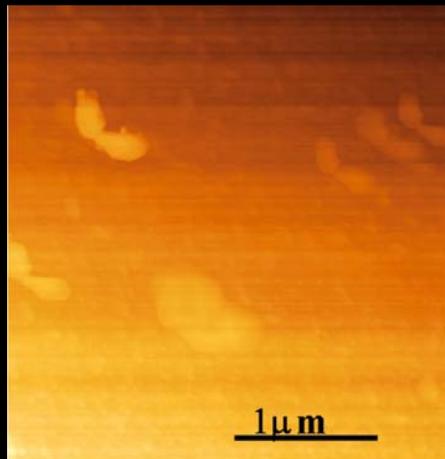
Topography



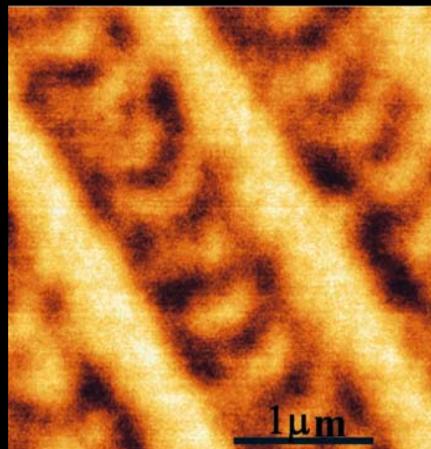
MO image

0.2 μm マークのトポ像と磁気光学像

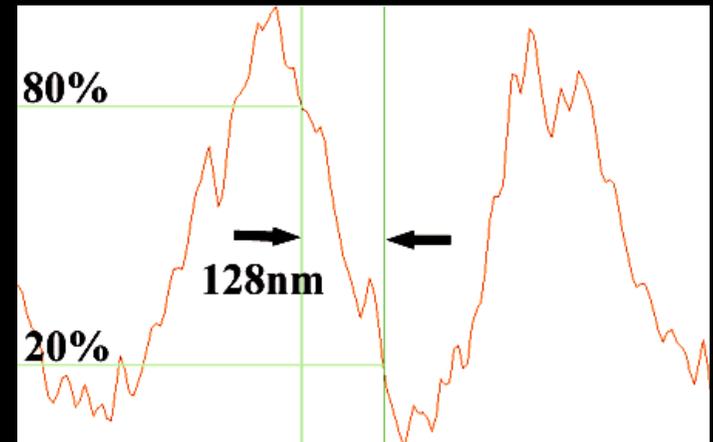
解像度の定義



トポ像



MO 像



ラインプロファイル

非線形磁気光学効果

- 非線形光学効果とは
第2高調波光に対する磁気光学効果
- 非線形カー回転とは？
P偏光が入射したとき、SH光にはP成分とS成分が生じ、入射面から回転する。
- 中心対称のある物質(Fe, Auなど)では、電気双極子によるSHGは起きない。表面界面に敏感

2次の非線形分極

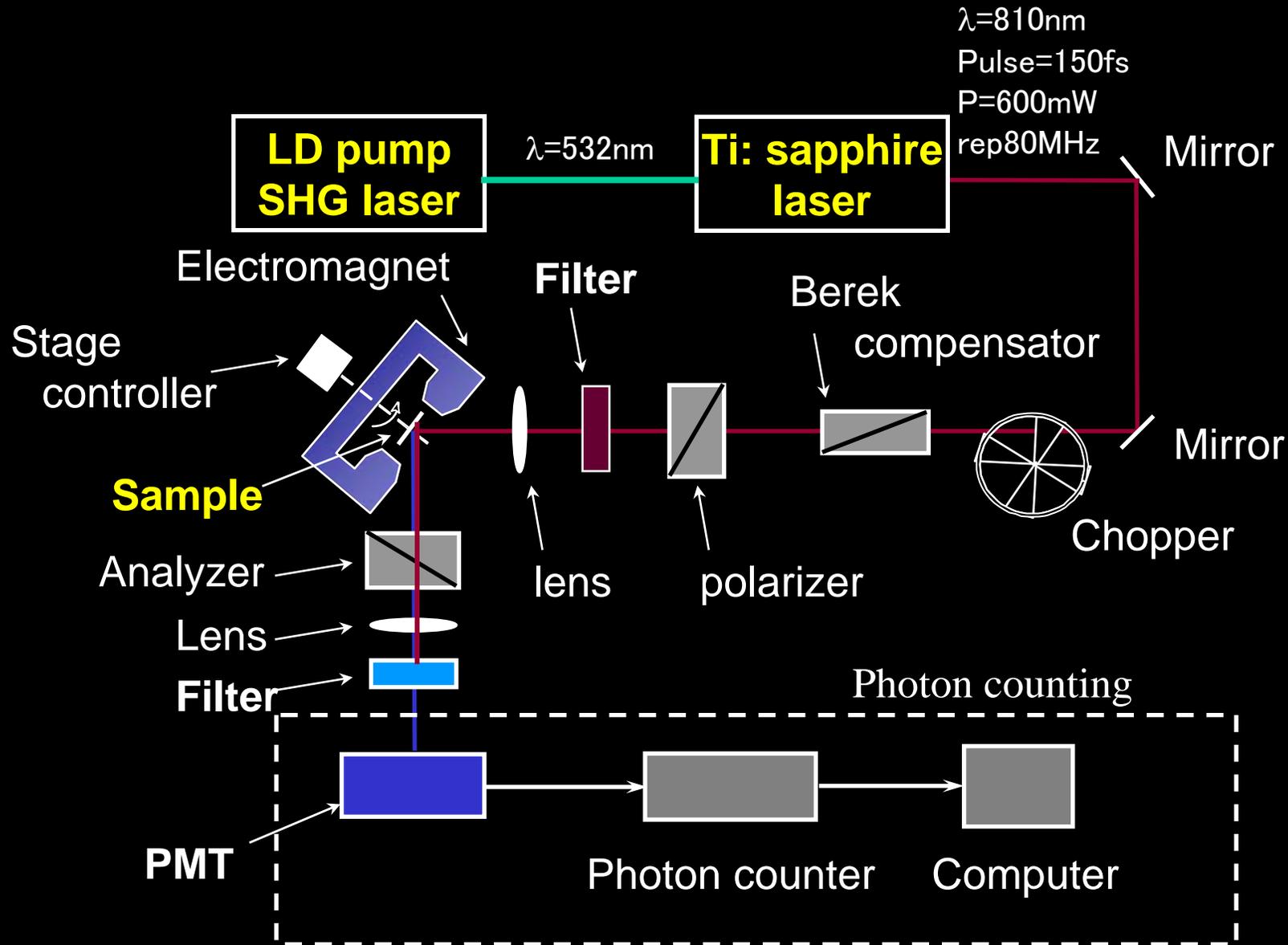
$$P_i^{(2)}(M) = \chi_{ijk}^{(D)}(M) E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(Q)}(M) E_j \nabla_l E_k$$
$$= \chi_{ijk}^{(D)}(0) E_j E_k + X_{ijkL}^{(D)} E_j E_k M_L + \chi_{ijkl}^{(Q)} E_j \nabla_l E_k$$

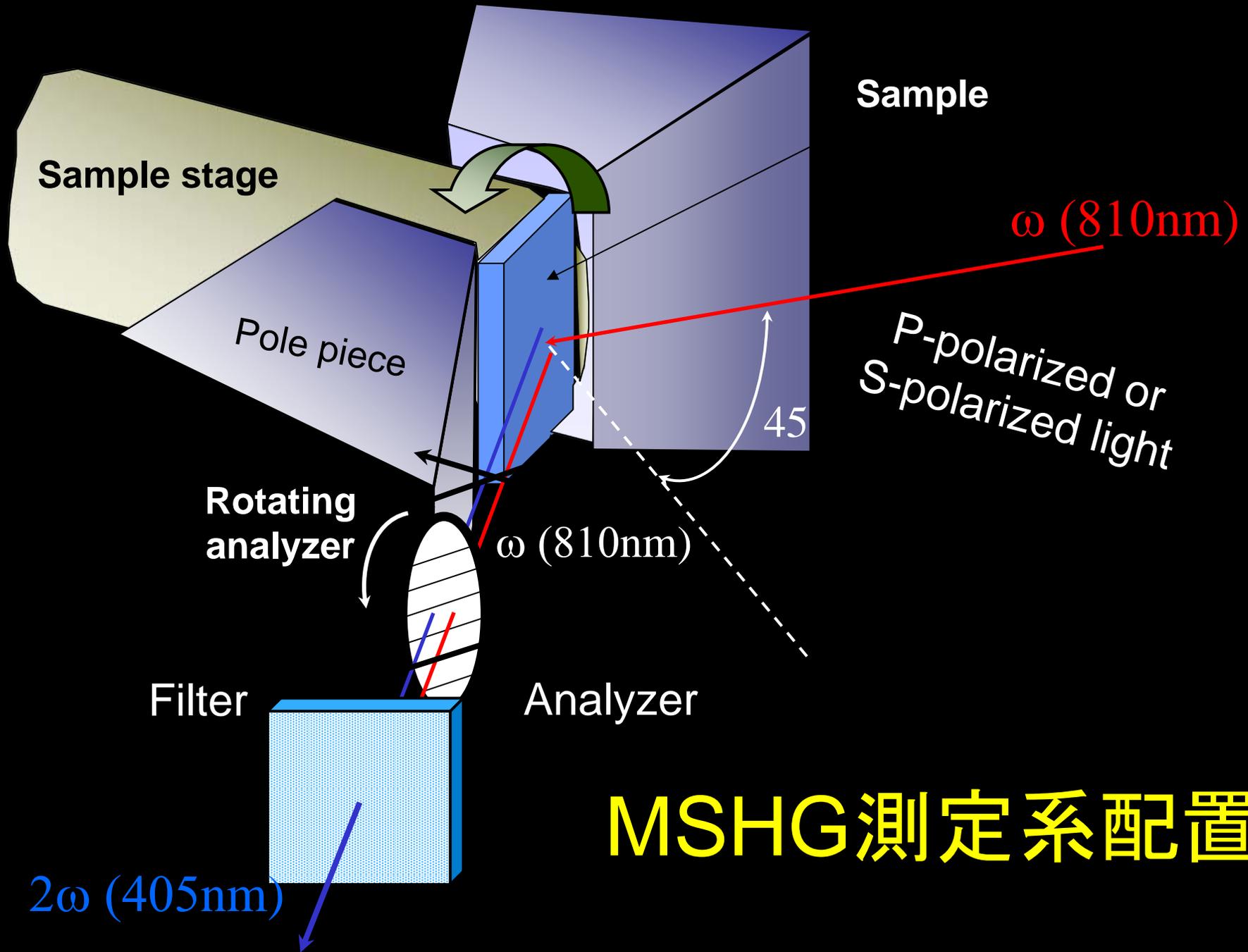
Surface
nonmagnetic
(dipole term)

Surface
Magnetic
(dipole term)

Bulk
nonmagnetic
(quadrupole)

非線形磁気光学効果測定系

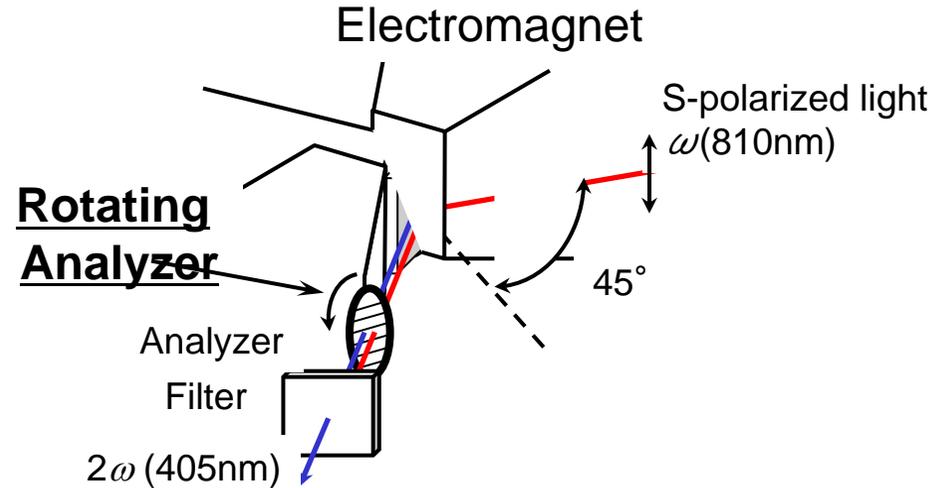
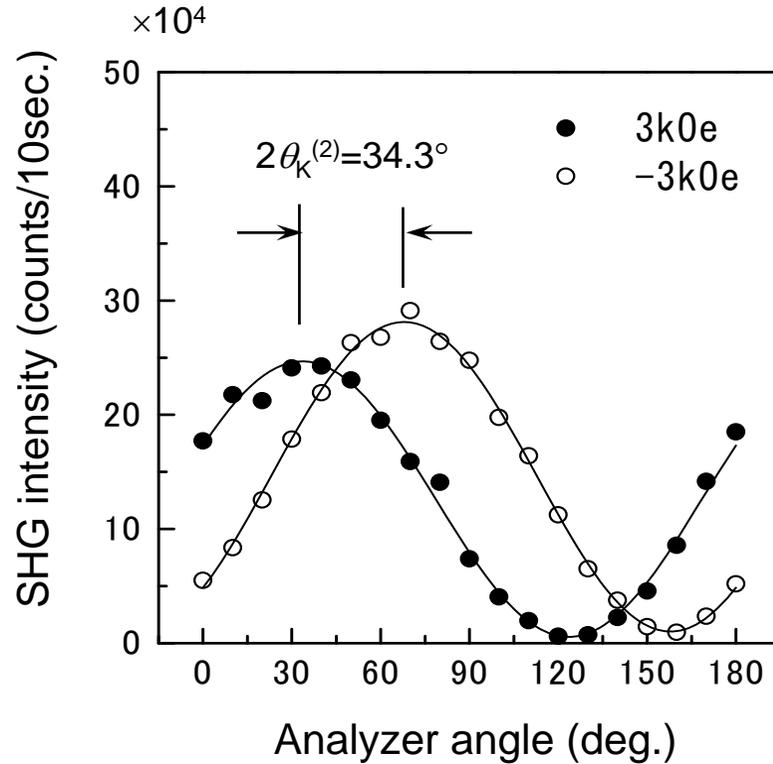




MSHG測定系配置

Result

MSHGの検光子角依存性



The curves show a shift for two opposite directions of magnetic field

$$\eta_K^{(2)} = \frac{1}{2} \left[\tan^{-1} \left(\frac{I_{MAX}(+)}{I_{MIN}(+)} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{I_{MAX}(-)}{I_{MIN}(-)} \right) \right]$$

Analyzer angle-dependence for
[Fe(3.5ML)/Au(3.5ML)] superlattice (Sin)

Nonlinear Kerr rotation & ellipticity

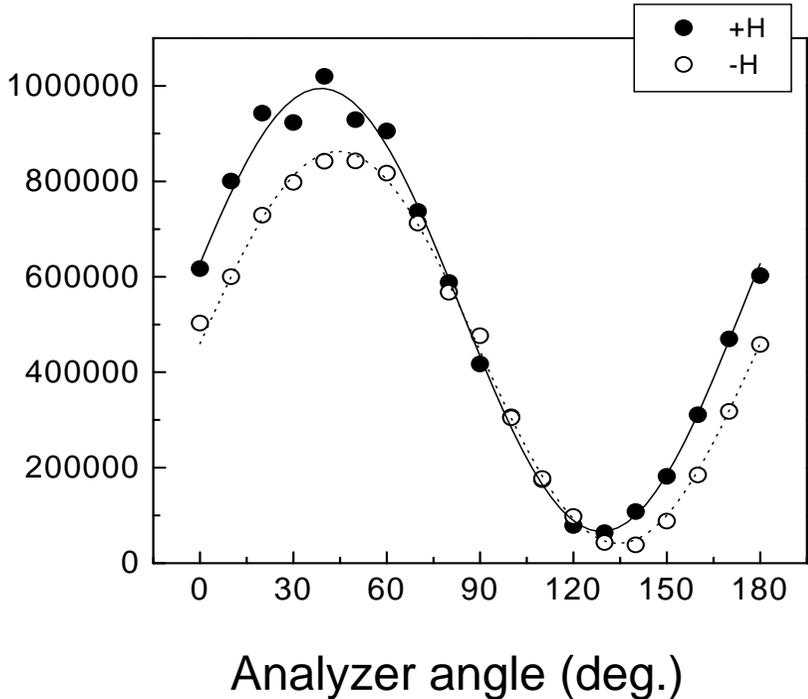
$$\theta_K^{(2)} = 17.2^\circ$$

$$\eta_K^{(2)} = 3^\circ$$

Result

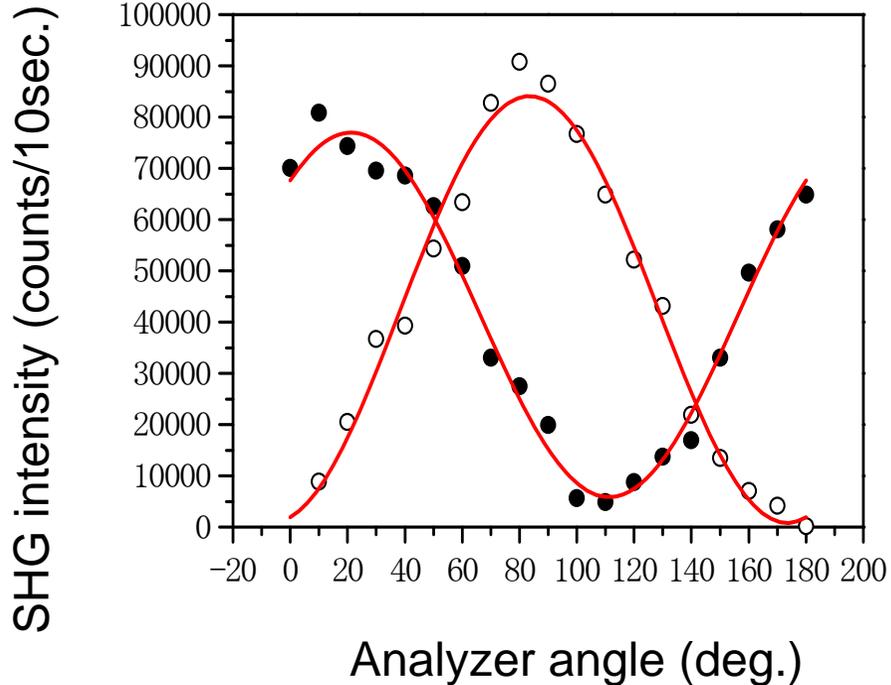
Fe/Auの非線形形力一回転角

$\Delta\phi = 2.74^\circ$



(a) Fe(1ML)/Au(1ML) Pin

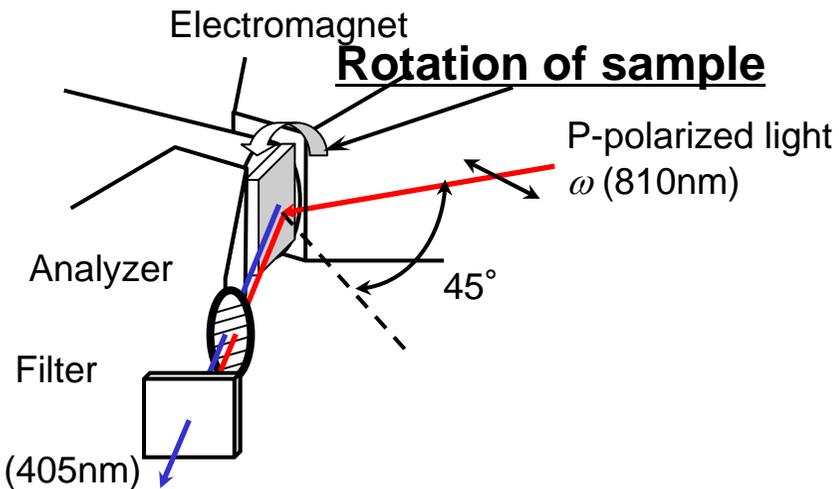
$\Delta\phi = 31.1^\circ$



(b) Fe(1.75ML)/Au(1.75ML) Sin

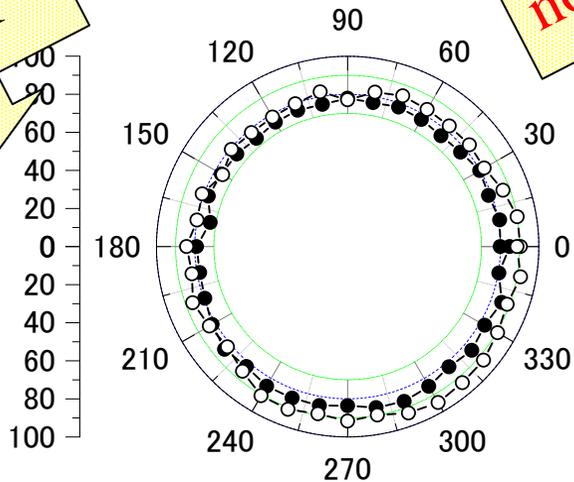
Analyzer angle dependence

MSHGの方位角 依存性



linear

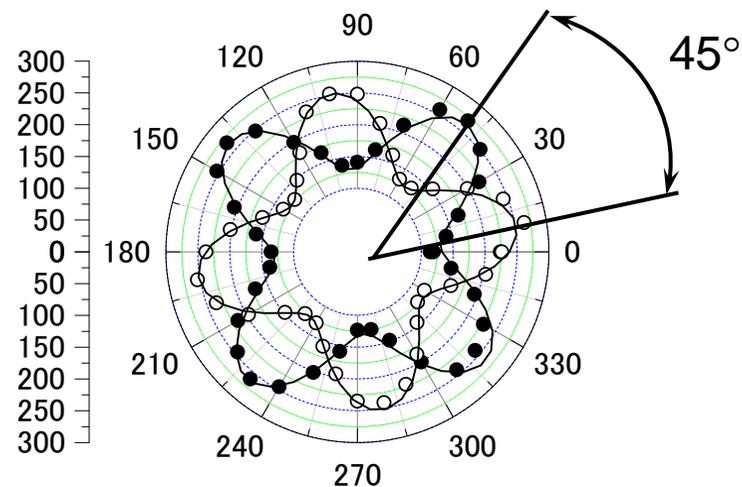
SHG intensity (counts/10sec.)



(a) Linear (810nm)

nonlinear

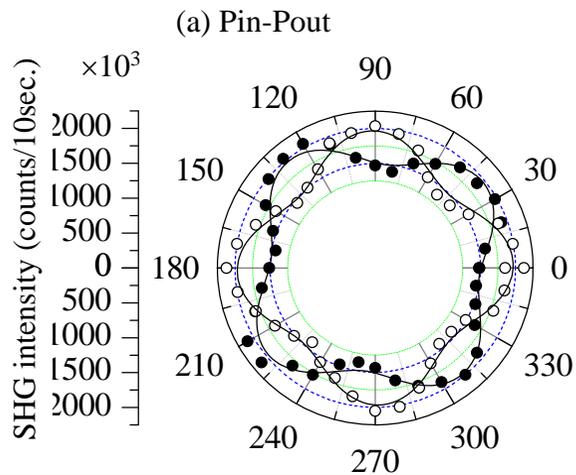
SHG intensity (counts/10sec.)



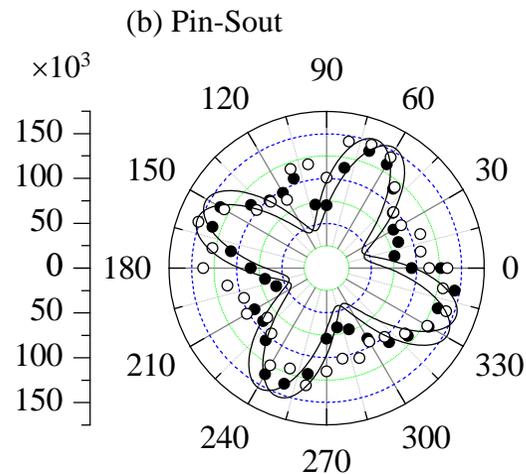
(b) SHG (405nm)

Azimuthal angle-dependence of MSHG intensity for [Fe(3.75ML)/Au(3.75ML)] superlattice.
(P_{in} P_{out})

MSHG方位角依存性のシミュレーション

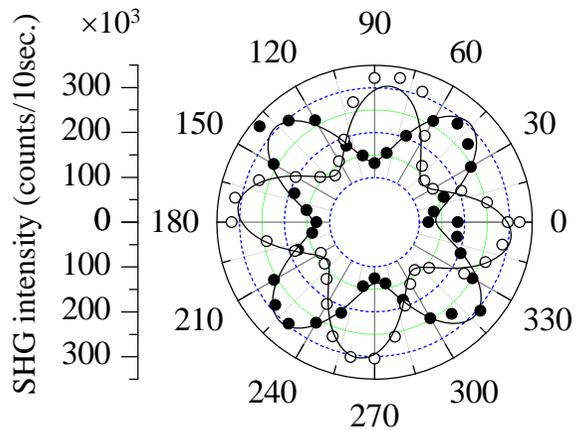


$$A^{PP}=1310, B=26, C=-88$$

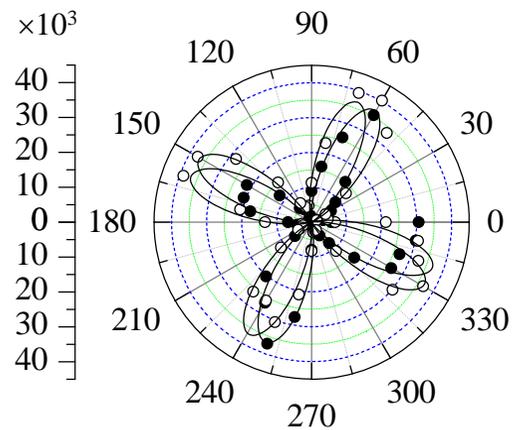


$$A^{PS}=-300, B=26, C=-88$$

点: 実験
実線: 計算

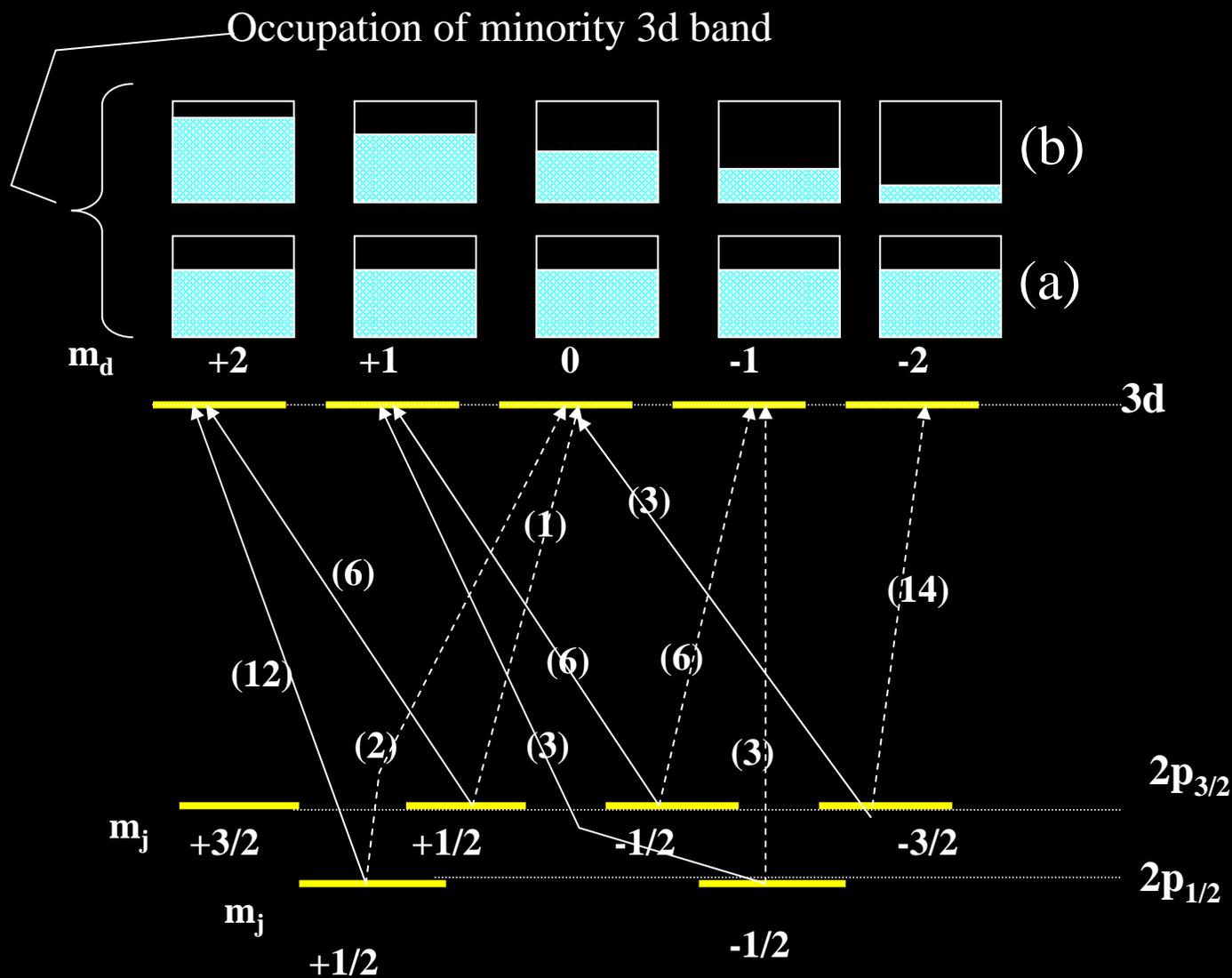


$$A^{SP}=460, B=26, C=-88$$

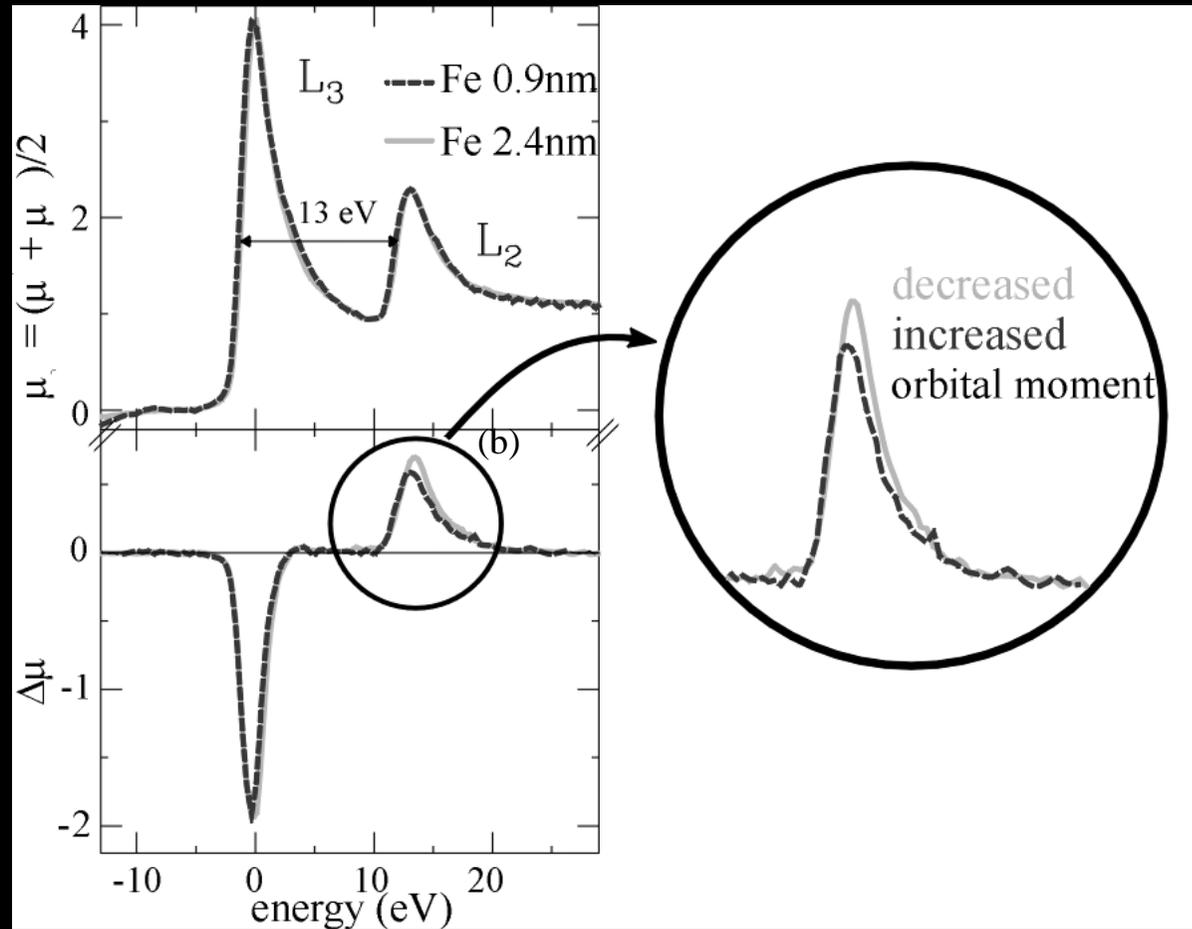


$$A^{SS}=100, B=26, C=-88$$

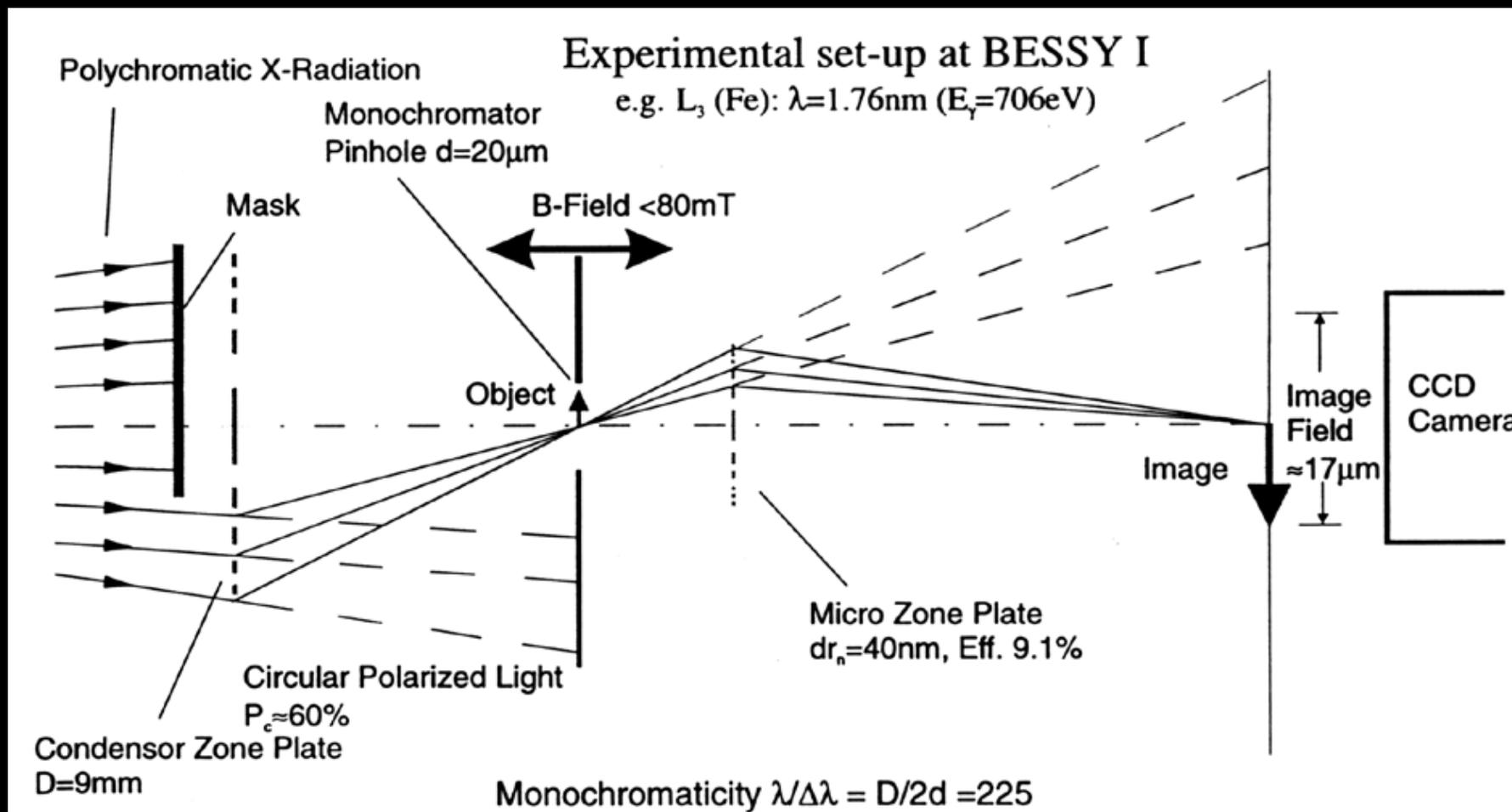
X線磁気光学効果



L吸収端の磁気円二色性

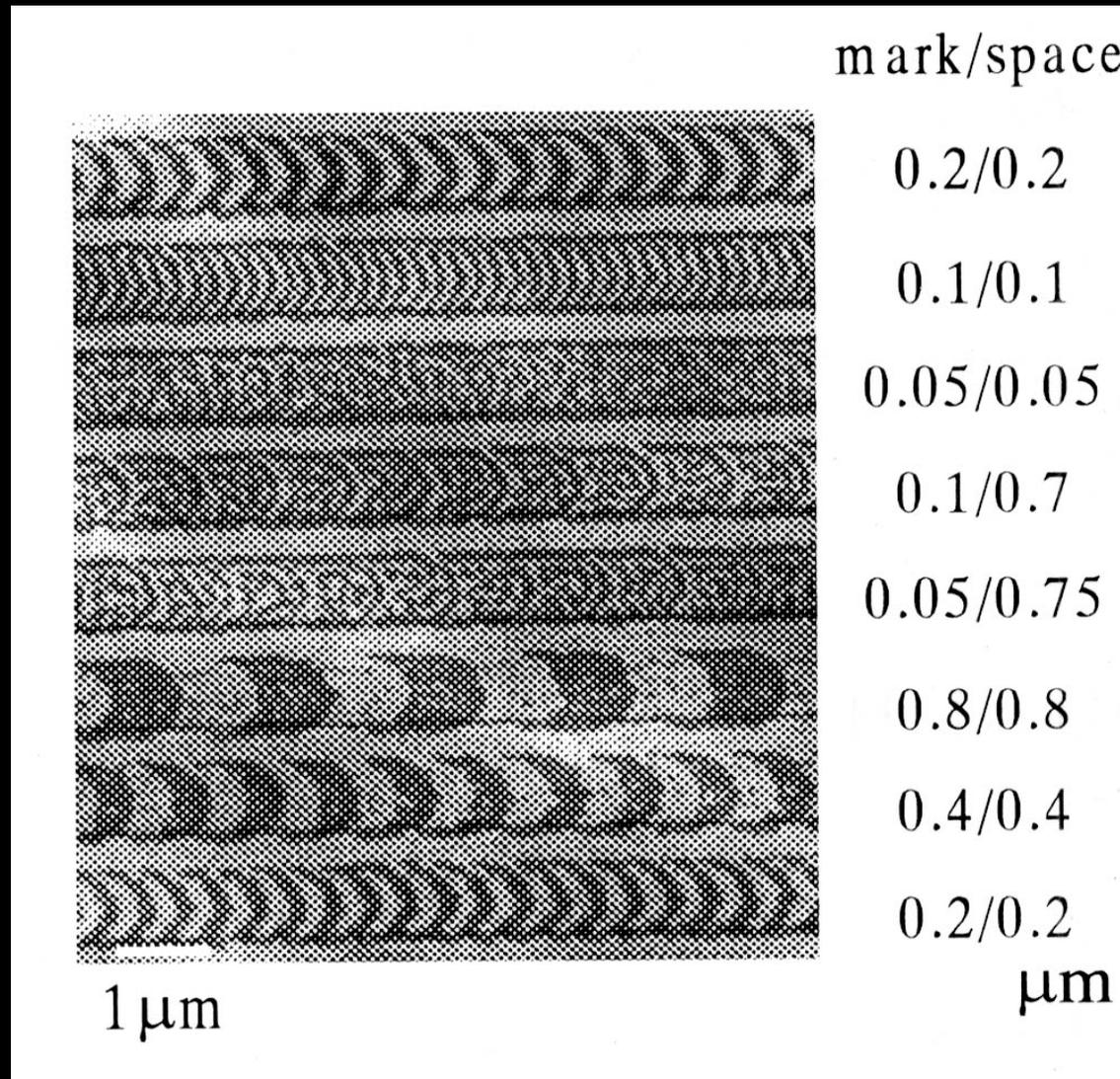


XMCD顕微鏡

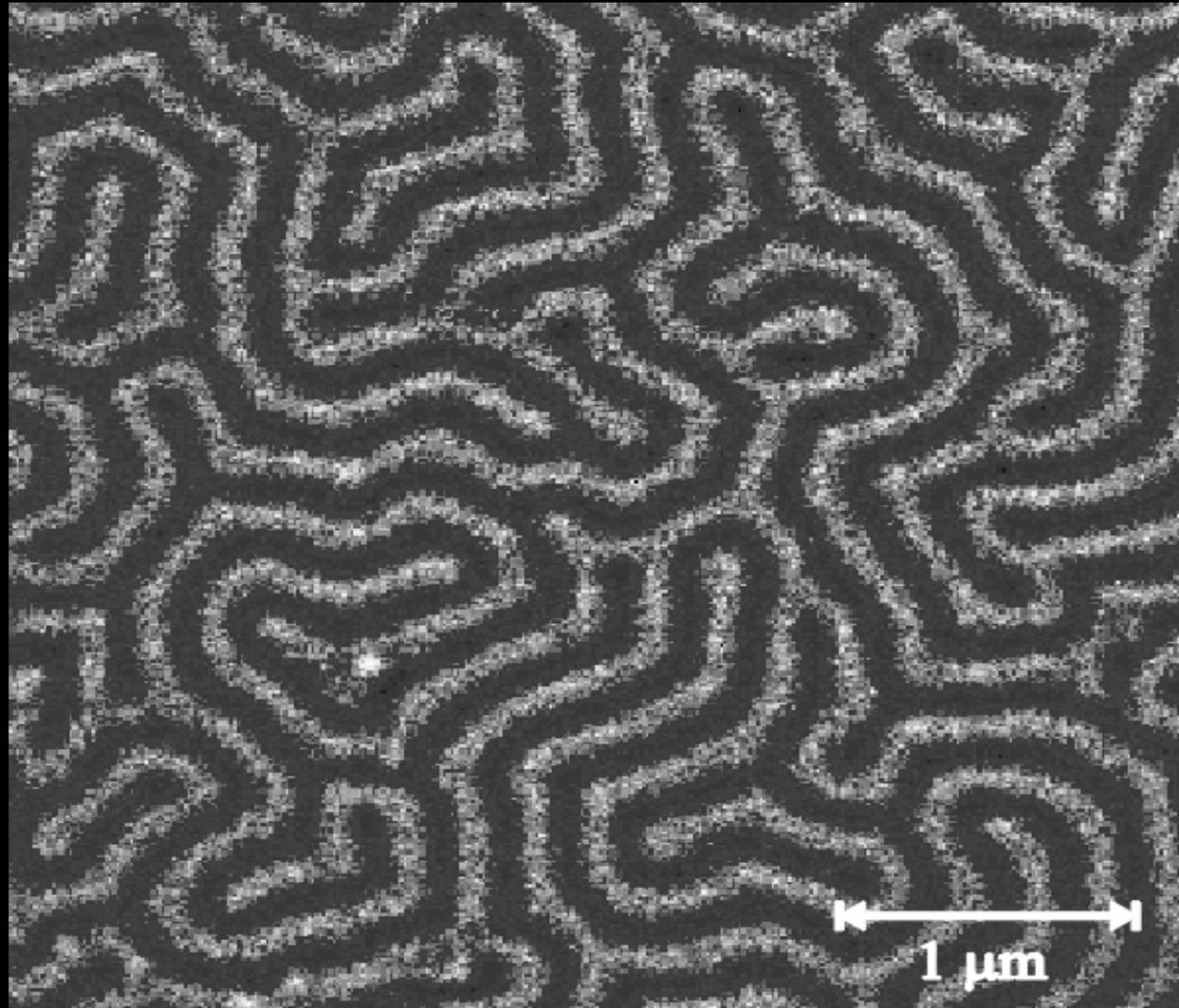


Fischerによる

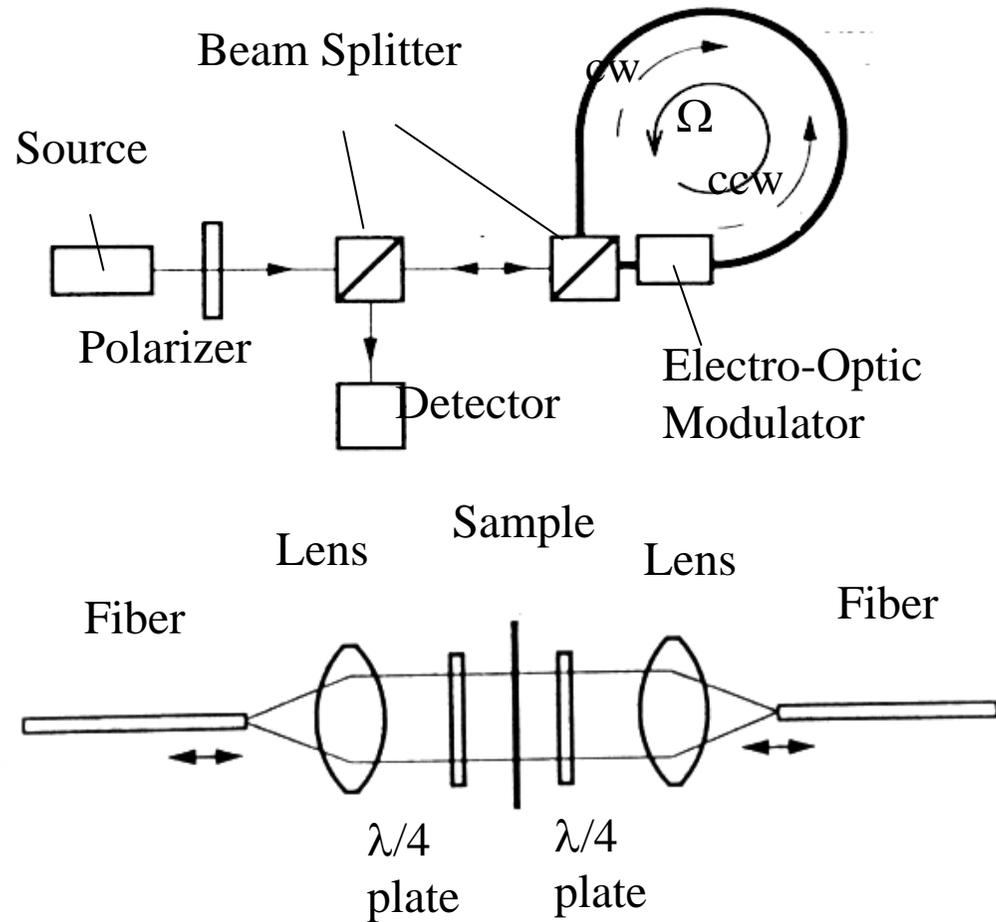
X線顕微鏡によるMO膜観測



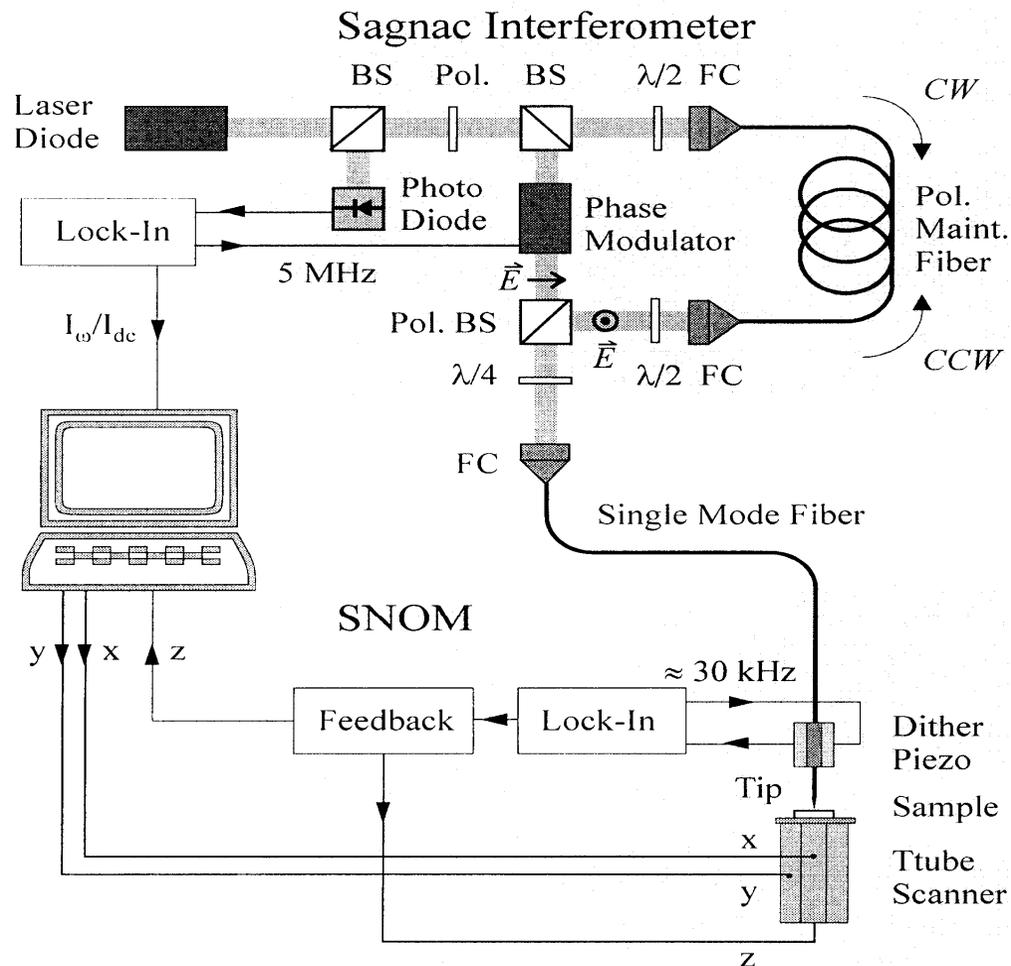
X線顕微鏡で観察したGdFeの磁区



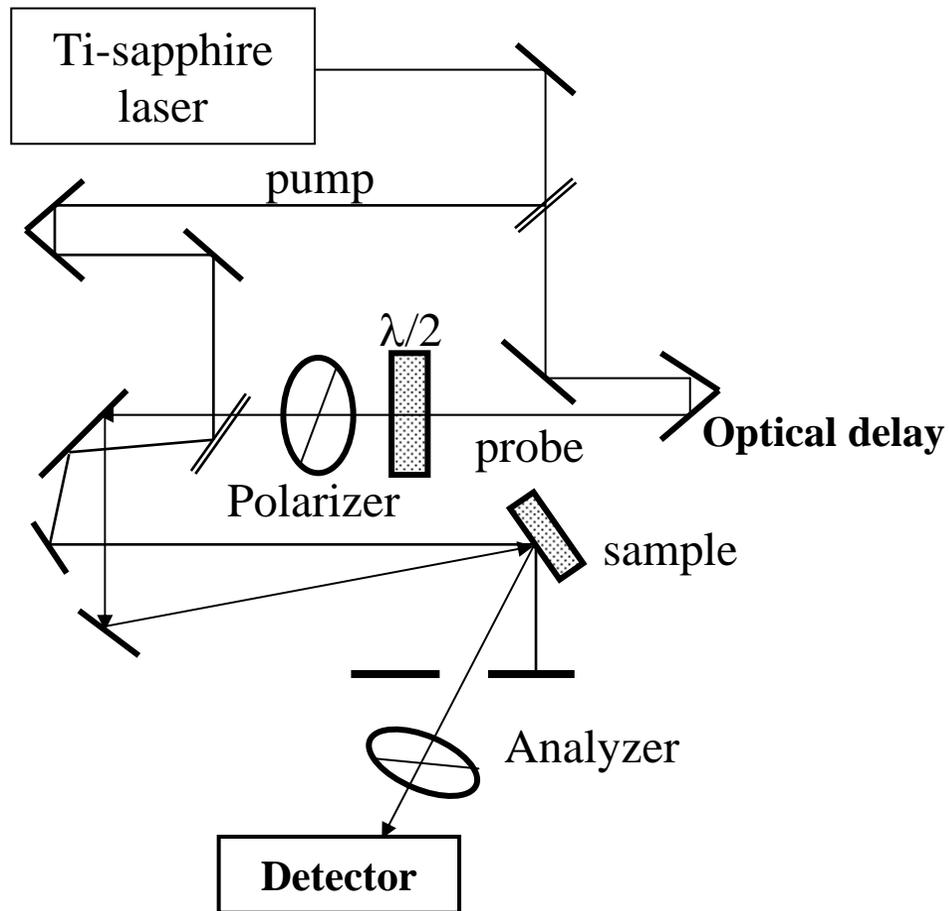
サニャック干渉計



サニャックSNOM



ポンププローブ磁気光学測定



II-IV-V₂カルコパイライト系磁性半導体

序論

- スピントロニクス: 次世代デバイスとして注目されている
- 磁性半導体: 長い研究史があるが、実用は進んでいない
- III-V 系希薄磁性半導体: 最近急速に展開
- カルコパイライト構造の磁性半導体

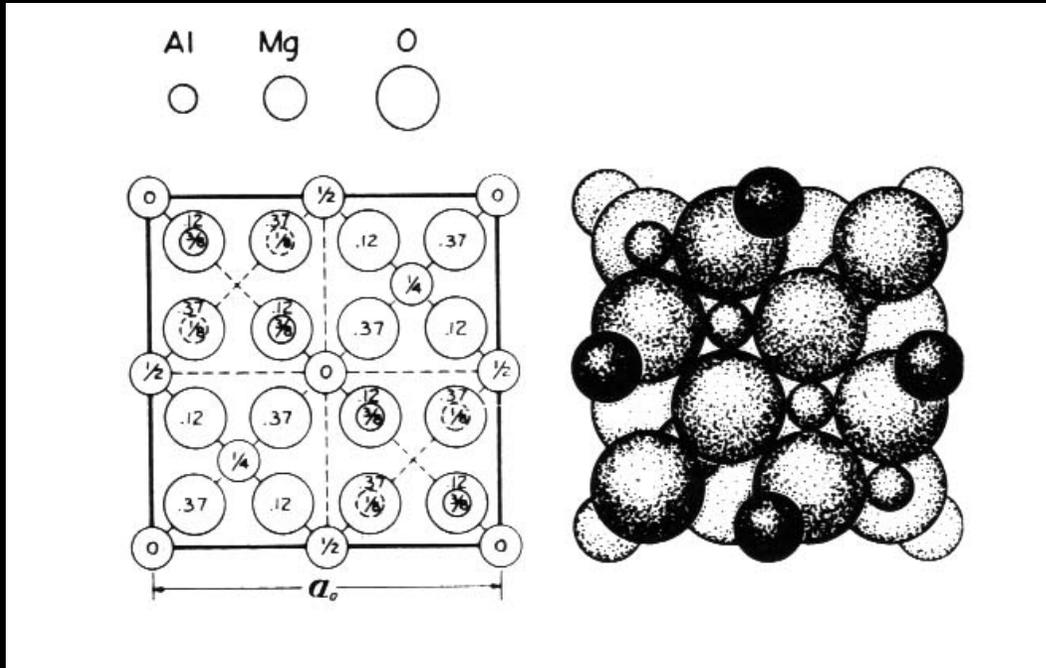
磁性半導体研究の歴史

- **第1世代**: スピネル型クロムカルコゲナイド および ユーロピウム・カルコゲナイド
- **第2世代**: II-VI 系 希薄磁性半導体 (diluted magnetic semiconductors = DMS) → 光デバイス
- **第3世代**: III-V 系 希薄磁性半導体 → 電子デバイス
- **第4世代**: 室温磁性半導体; $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$, $\text{ZnO}:\text{Co}$, $\text{Ti}_2\text{O}_3:\text{Mn}$, $\text{GaN}:\text{Mn}$...

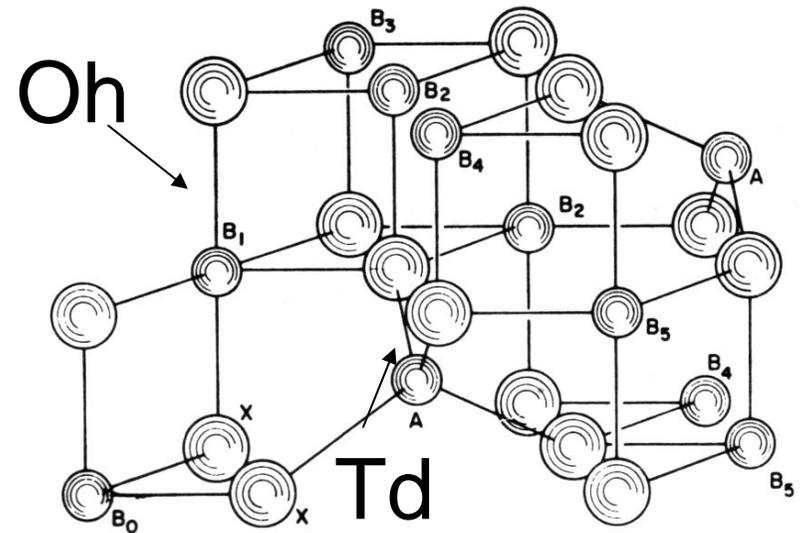
第1世代の磁性半導体

- スピネルカルコゲナイド
 - CdCr_2S_4 and CdCr_2Se_4
 - 強磁性, p- and n-型ドーピング可能
- ユーロピウムカルコゲナイド
 - EuO , EuS
 - 大きな磁気光学効果

スピネルカルコゲナイド



- 空間群: Oh^7 (Fd3m)
面心立方格子
- 単位胞 AB_2X_4 -型 化合物 8 分子



スピネルカルコゲナイドの結晶成長

1. フラックス法: Bongers et al., Berger et al., Larson et al.
2. 液相輸送法: von Philipsborn
3. 気相輸送法: von Neida, Iizuka, Wehmeier

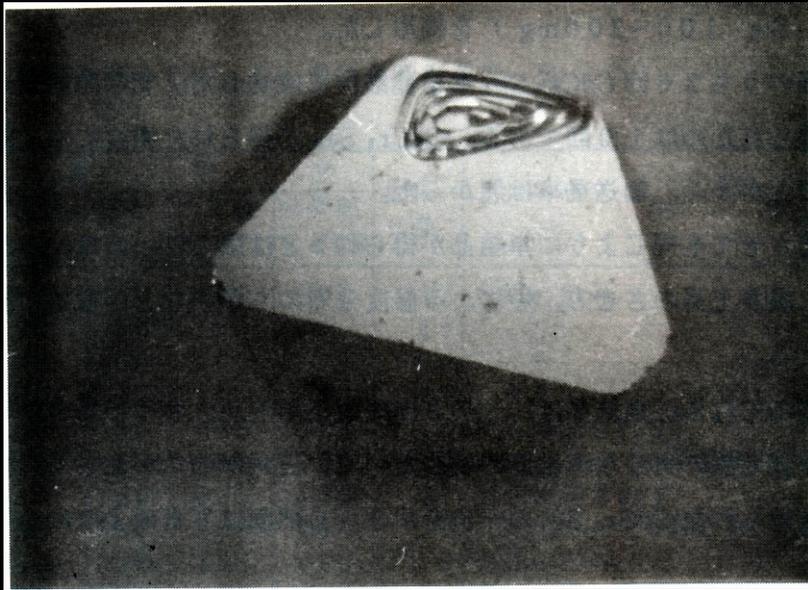
Wehmeier method: J. Cryst. Growth 5 (1969)26.

$\text{CdCr}_2\text{Se}_4(\text{s}) + 3\text{CdCl}_2(\text{v}) = 4\text{Cd}(\text{v}) + 2\text{Se}(\text{v}) + 2\text{CrCl}_3(\text{v})$ endothermic

Addition of excess Se: to prevent decomposition at 750° C

Transport $T_1 = 800^\circ \text{C} \rightarrow T_2 = 700^\circ \text{C}$ for 10-30 days

CdCr_2Se_4 の気相化学輸送



1mm

Photo by K. Sato

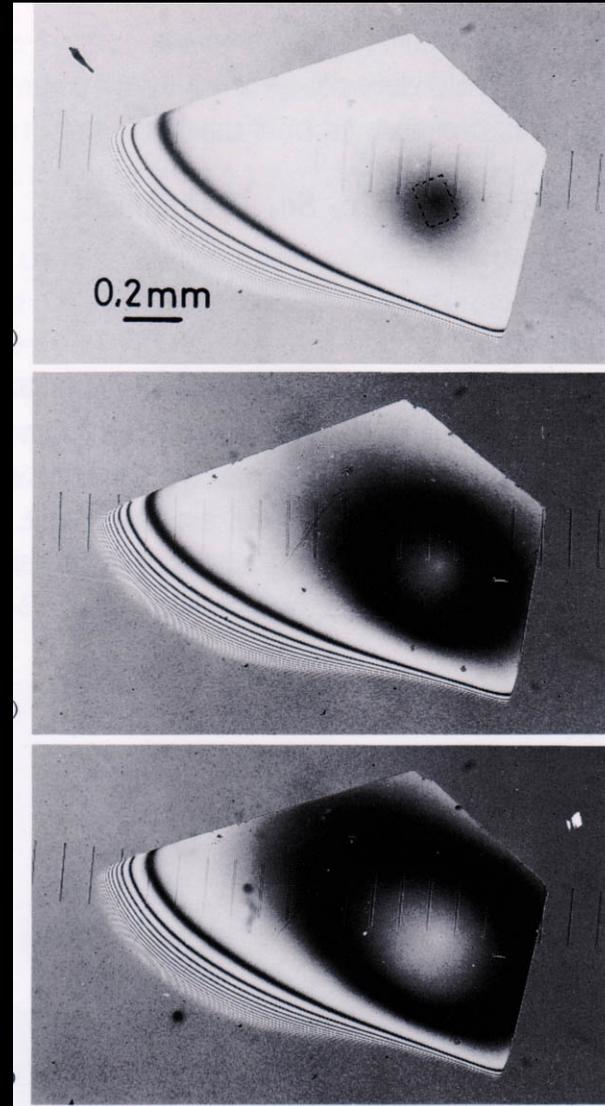


Photo by I. Nakada
From Bunshi-level no
Kessho-seicho, Agne,
1995

CdCr_2Se_4 の結晶成長機構

- らせん転位による成長
(フランクのモデル)

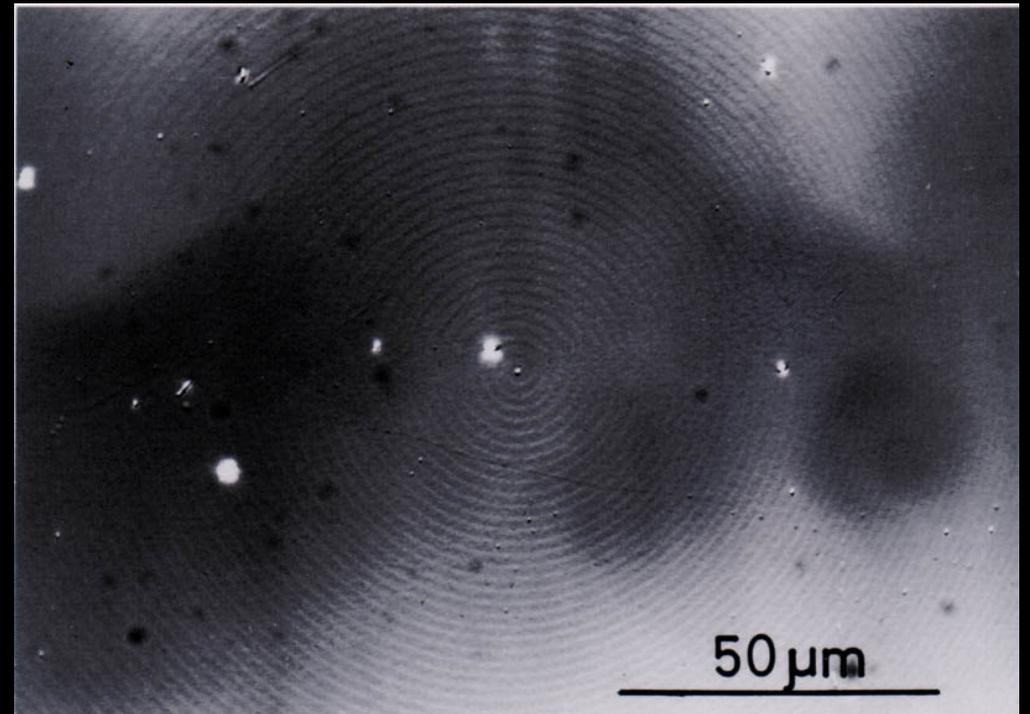
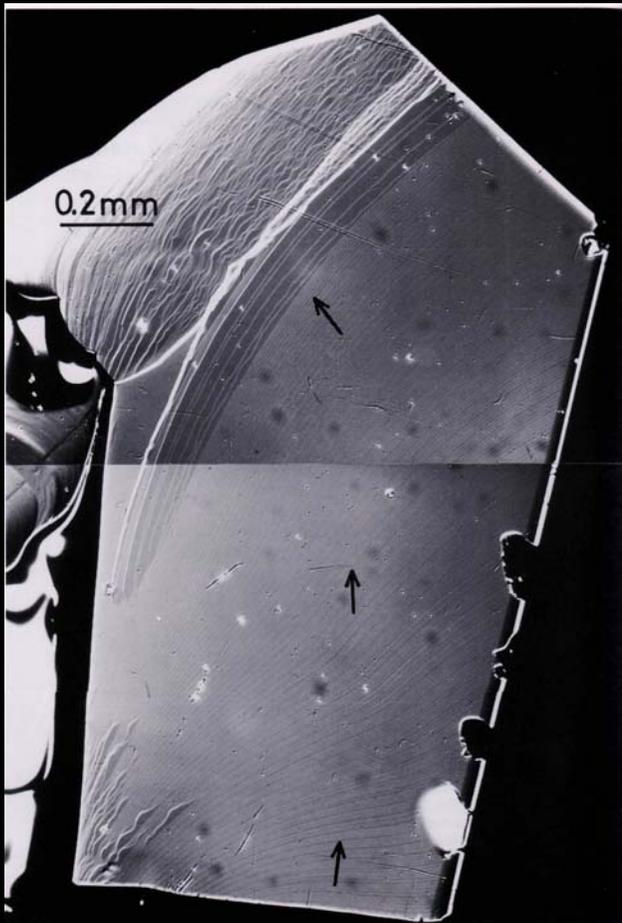


Photo by I. Nakada (Bunshi-level no
Kessho-seicho, Agne, 1995)

さまざまなスピネルカルコゲナイド

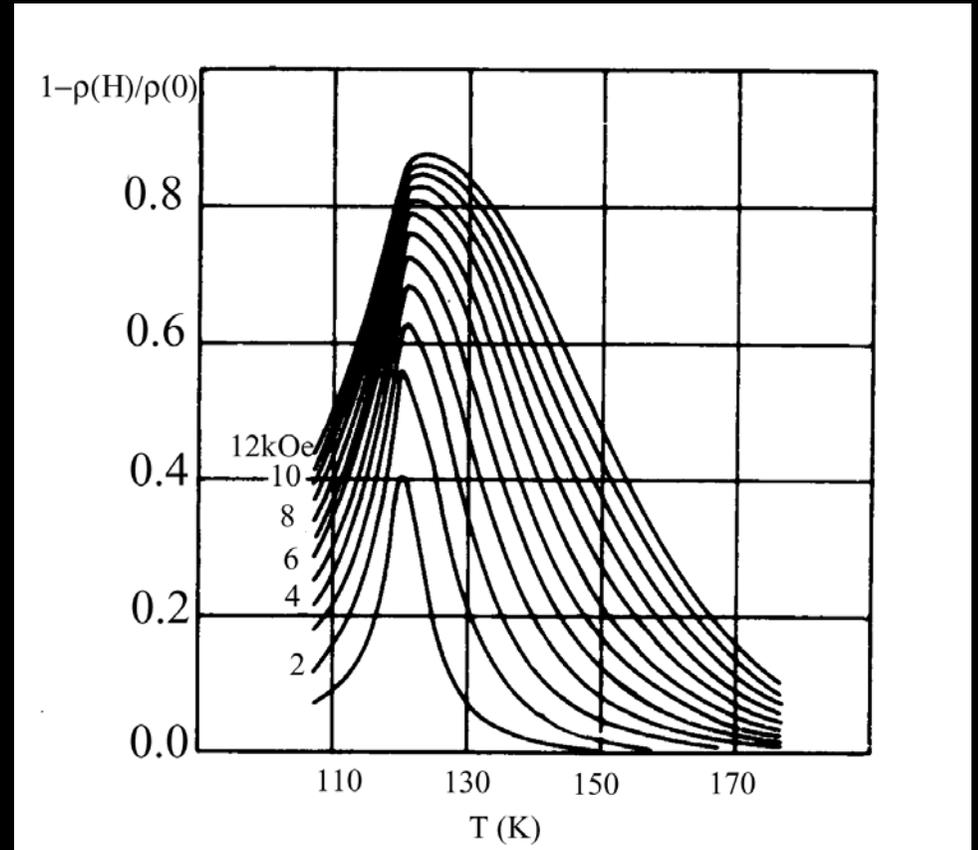
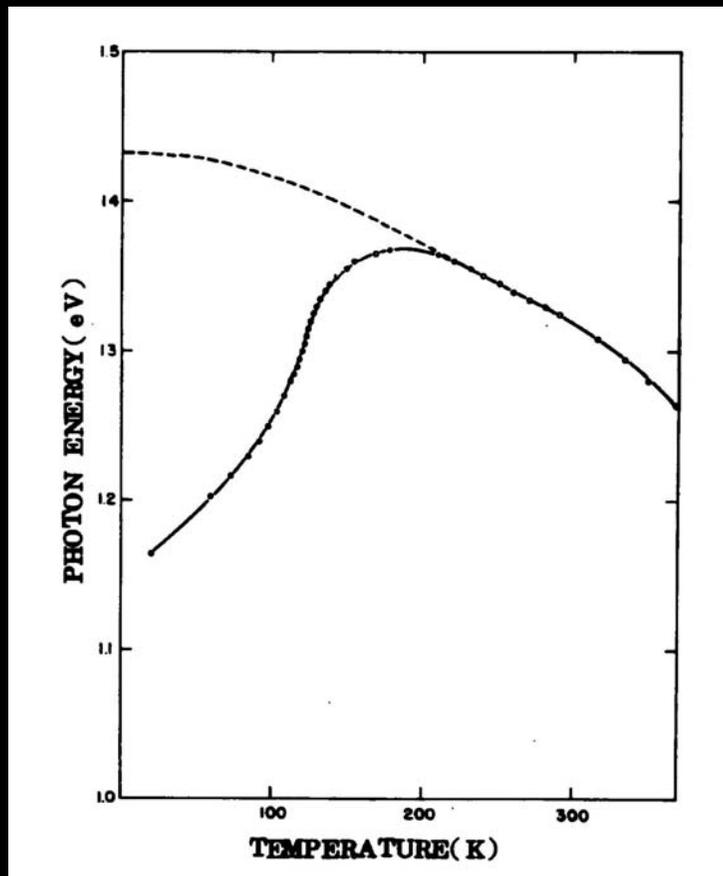
化合物	磁性 転移温度	バンド ギャップ (eV)	CVT: 輸送媒体; 成長温度 (°C)	格子定数 (nm)
ZnCr ₂ S ₄	AF, T _N =13K		Open tube Liquid transport CrCl ₃ +ZnS	0.9974
CdCr ₂ S ₄	FM, T _C =86K	1.8(0K) 1.57(RT)	Open tube Cd+CrCl ₃ +S ₂ H+Cl, 1100→1030, Cl ₂ , 825→775; 825→775; 1000→750 CrCl ₃ , 950→900, 1000→950, 1000→750	1.0244
HgCr ₂ S ₄	Heli, T _N =40K	0.98(0K) 1.42(RT)	Cl ₂ , 900→850	1.0206
FeCr ₂ S ₄	Ferri, T _C =177K		Cl ₂ , H+Cl, 950→875 Open tube CrCl ₃ on FeS HCl, 800→725	0.997

スピネル (つづき)

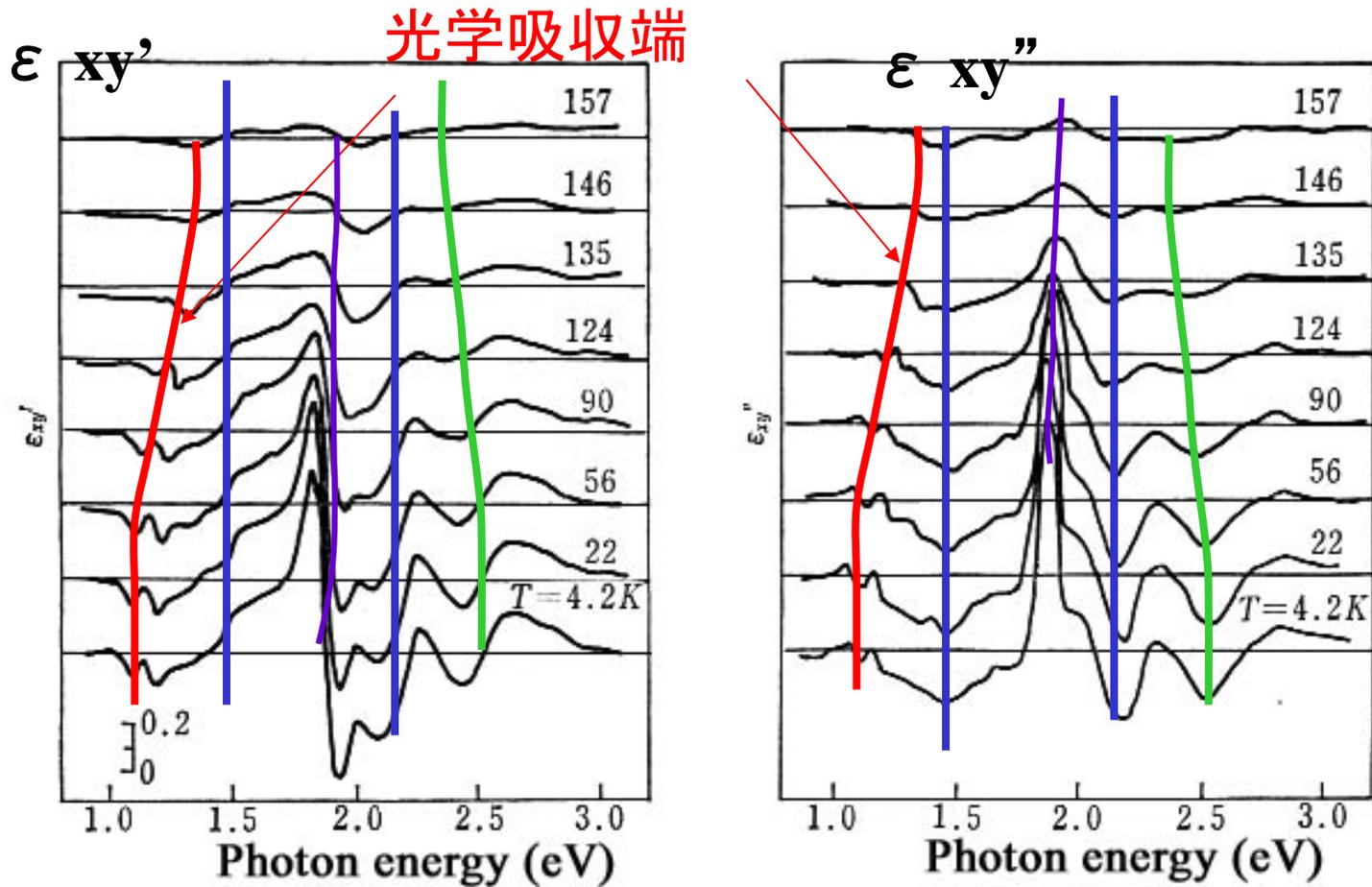
化合物	磁性	バンド ギャップ	CVT: 輸送媒体; 成長温度 (°C)	格子定数 (nm)
MnCr_2S_4	Ferri, $T_C=71\text{K}$		AlCl_3 , 1000→900	1.0045
CoCr_2S_4	Ferri, $T_C=22\text{K}$		NH_4Cl , 1150→1000 $\text{H}+\text{Cl}$, 1030→940 Liq. transport CrCl_3+CoS 1070→1020	0.990
CuCr_2S_4	FM, $T_C=400\text{K}$	0	HCl , 800→725	0.9629
ZnCr_2Se_4	Spiral AF, $T_N=23\text{K}$	1.1(0K) 1.29(RT)		1.0443
CdCr_2Se_4	FM, $T_C=130\text{K}$	1.15(0K) 1.32(RT)	Cl_2 , 825→780 CdCl_2 , CdI_2 CrCl_3 , 1000→750, 800→700, 800→750	1.0755
HgCr_2Se_4	FM, $T_C=110\text{K}$	0.32(0K) 0.84(RT)	CrCl_3 , 745→670, 700→670 AlCl_3 , $\text{Al}+\text{Cl}$, 650→625	1.0753
CuCr_2Se_4	FM, $T_C=426\text{K}$	0	AlCl_3	1.0357

スピネルカルコゲナイドの物性

- 吸収端の磁気レッドシフト
- T_c 付近での大きなMR



CdCr₂Se₄の磁気光学効果



ユーロピウムカルコゲナイド

- 結晶構造: 立方晶 NaCl 構造
- 空間群 O_h^5 -Fm $3m$
- 高融点 (2000° C以上)
- 大きな磁気光学効果
- 低い転移温度

ユーロピウムカルコゲナイド

化合物	反射の色	融点 (°C)	格子定数 (Å)	エネルギーギャップ E_g (eV)	磁性 Tc(K)	キュリーワイス温度 Θ_p (K)
EuO	紫	2015±8	5.144	1.12	強磁性, 68	76
EuS	金	>2320	5.968	1.65	強磁性, 16.2	17
EuSe	緑	>2320	6.195	1.78	メタ磁性	4.6
EuTe	黒	>2250	6.598	1.06	反響磁性	-6

EuSのバルク成長

- 高温高圧炉による融液成長

(Nakayama et al. Bulletin of Jpn. Soc. Appl. Phys. 39 (1970) 492) 2000°C, 300atm Ar

- 溶液成長

(Schafer : J. Appl. Phys. 36 (1965) 1145)

- 気相輸送法

(E. Kaldis, J. Cryst. Growth 3-4 (1968) 146)

ユーロピウムカルコゲナイド気相成長

	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔT (°C)	I_2 (mg/ cm ³)	Rate (mg/h)	Size (mm)
EuTe+I ₂	1722	1627	95	1.35	18.6	9×8×3
EuTe	2000	1857	143	-	14.7	5×4×2
EuSe+I ₂	1687	1619	68	1.0	9.3	4×4×3
EuS	2050	1950	96	-	16	2×2×2

第2世代

II-VI-系 希薄磁性半導体

- $A^{IIb}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ 固溶体
- $A=Cd, B=Te$
- 磁性: 常磁性 or スピングラス
- 希薄磁性半導体 DMS or 半磁性半導体
- 磁気ポーラロン: 大きな磁気光学効果
- 光ファイバ通信用アイソレータとして実用

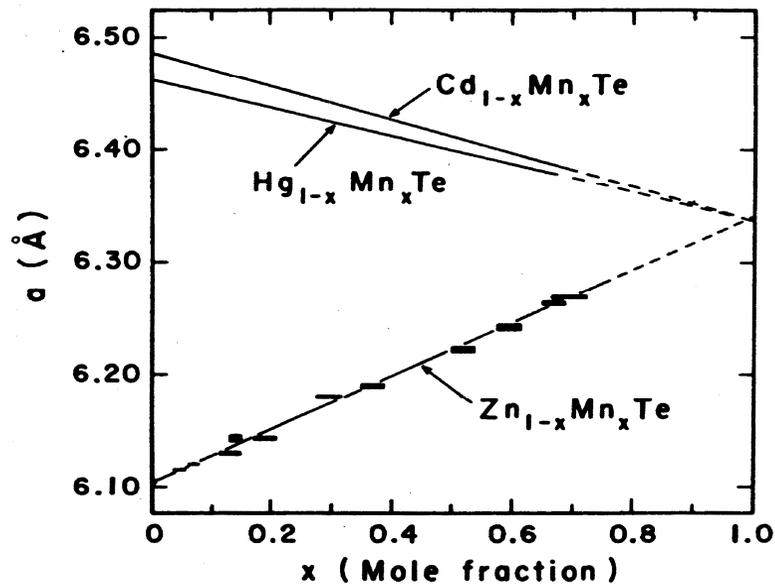
II-VI DMSの結晶成長と組成範囲

Material	Crystal structure	Range of Composition
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	ZB WZ	$0 < x < 0.10$ $0.10 < x \leq 0.45$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	ZB WZ	$0 < x \leq 0.30$ $0.30 < x \leq 0.57$
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	ZB	$0 < x \leq 0.86$
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	WZ	$0 < x \leq 0.45$

Material	Crystal structure	Range of Composition
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	WZ	$0 < x \leq 0.50$
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	ZB	$0 < x \leq 0.77$
$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	ZB	$0 < x \leq 0.37$
$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	ZB	$0 < x \leq 0.38$
$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	ZB	$0 < x \leq 0.75$

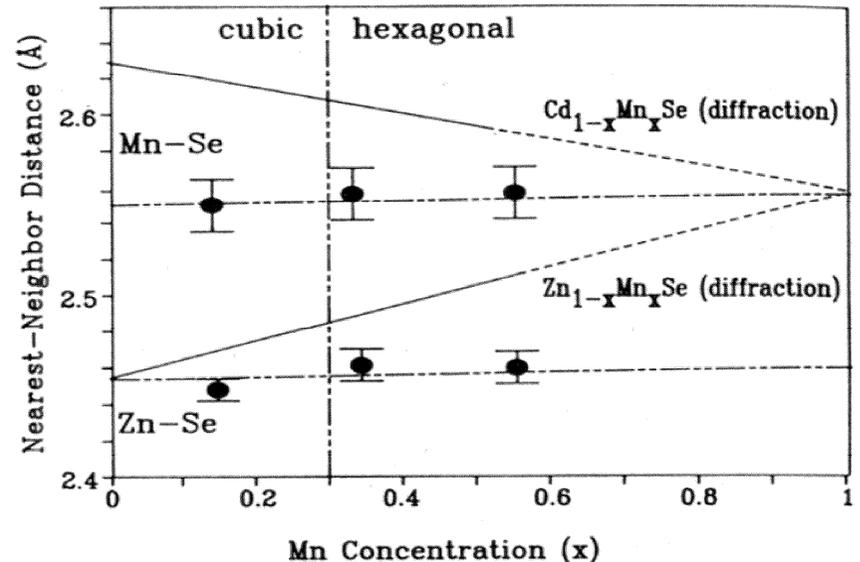
II-VI DMSの格子定数

XRD



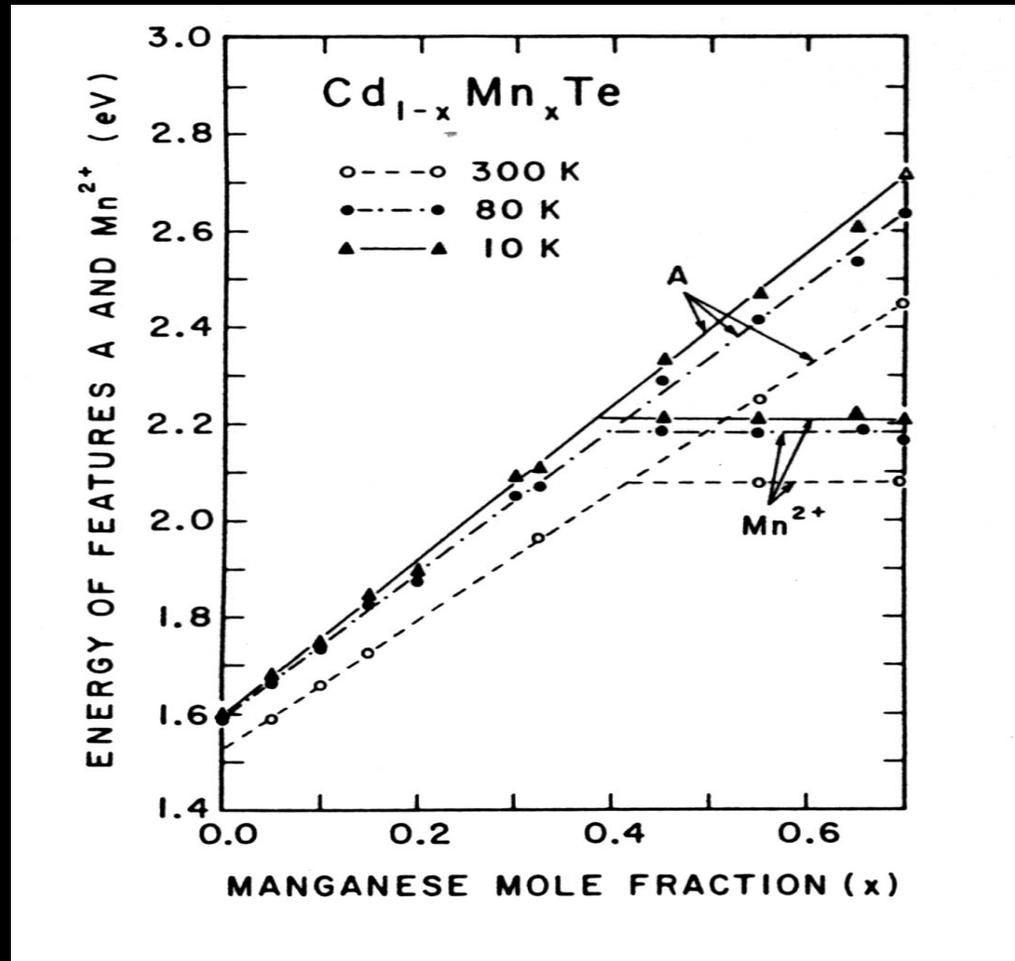
J. K. Furdyna et al., J. Solid State Chem. 46, (1983) 349

EXAFS

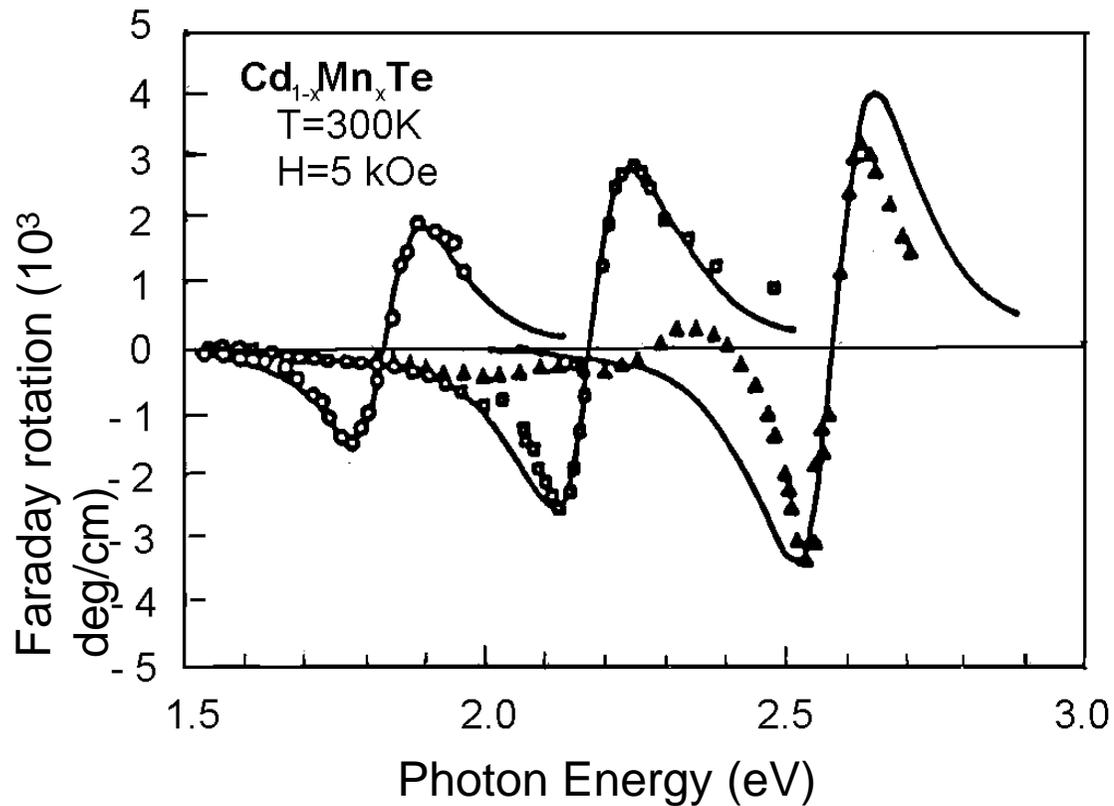


B. A. Bunker et al., Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors, (MRS., Pittsburg, 1987) vol.89, p. 231

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のエネルギーギャップの Mn濃度依存性



ファラデー回転スペクトル



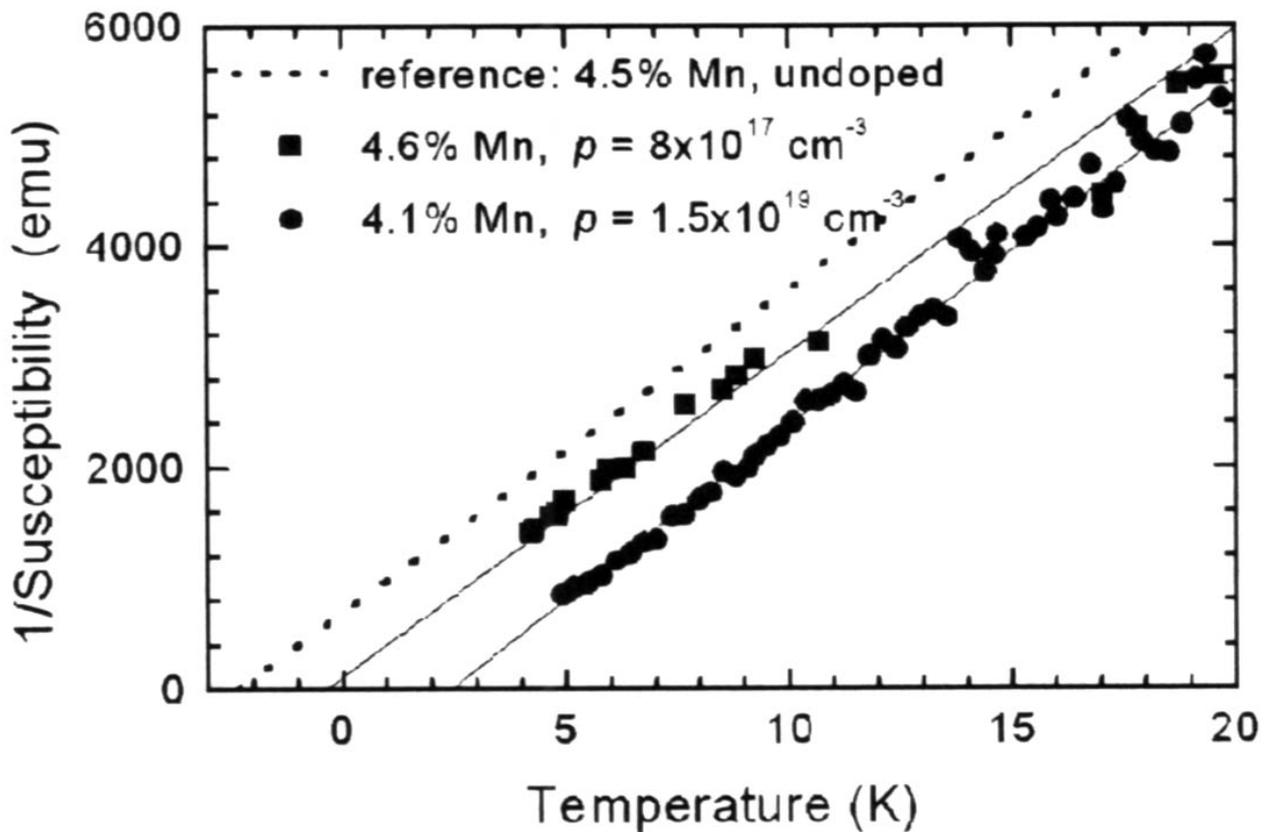
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ のバルク成長

- **ブリッジマン法**

- Starting materials: elements of Cd, Mn, Te
- Sealed in vacuum into quartz ampoule
- Crucible is descended vertically in a furnace at a rate of 4 mm/h
- Melting point: 1100° C
- Twinning defects generated by the phase change from WZ (high temp phase) to ZB (low temp phase) during cooling process

- **双晶のない結晶: Te-過剰メルト組成が望ましい**

II-VI系 DMS におけるキャリア誘起磁性

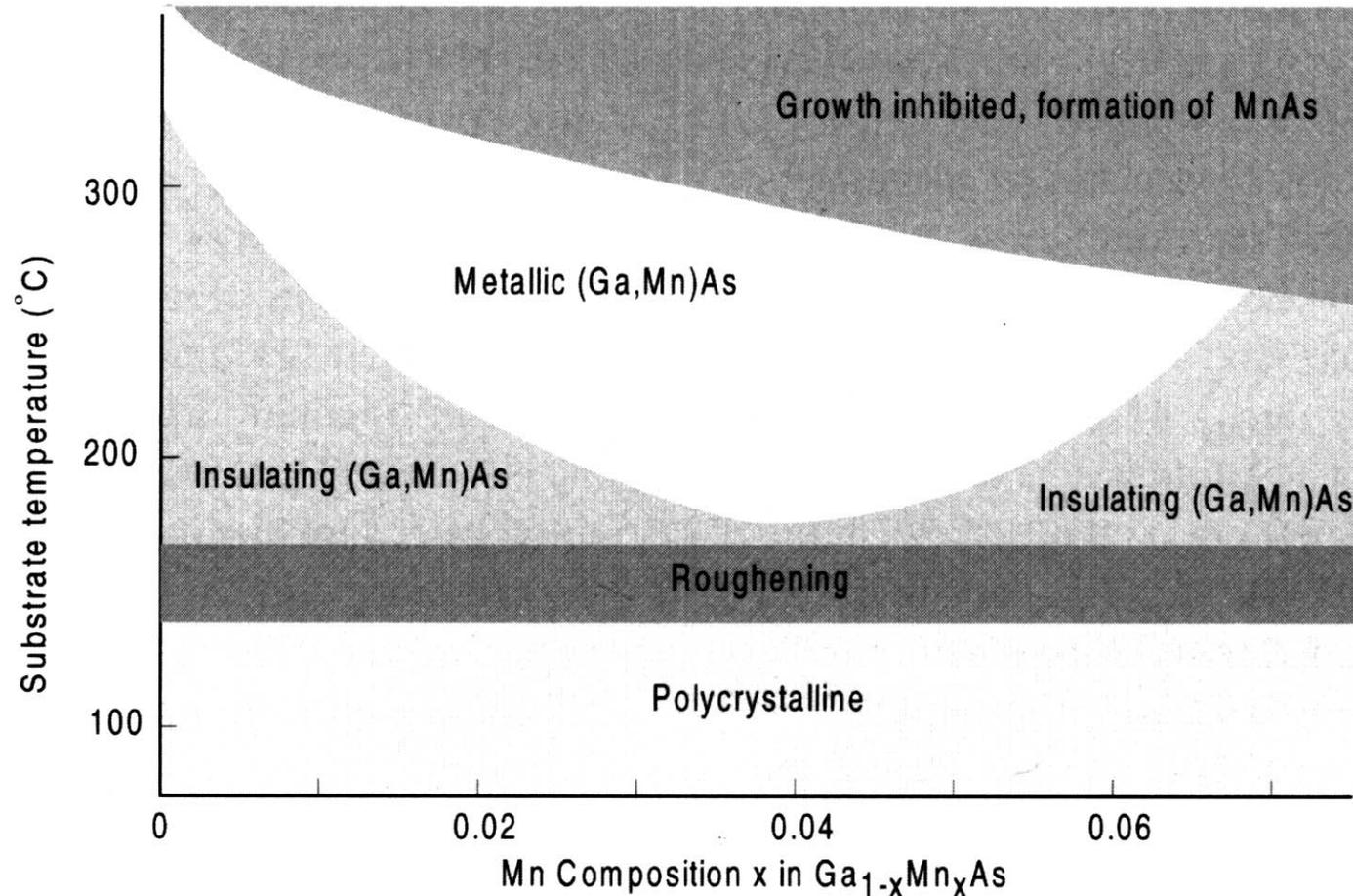


第3世代

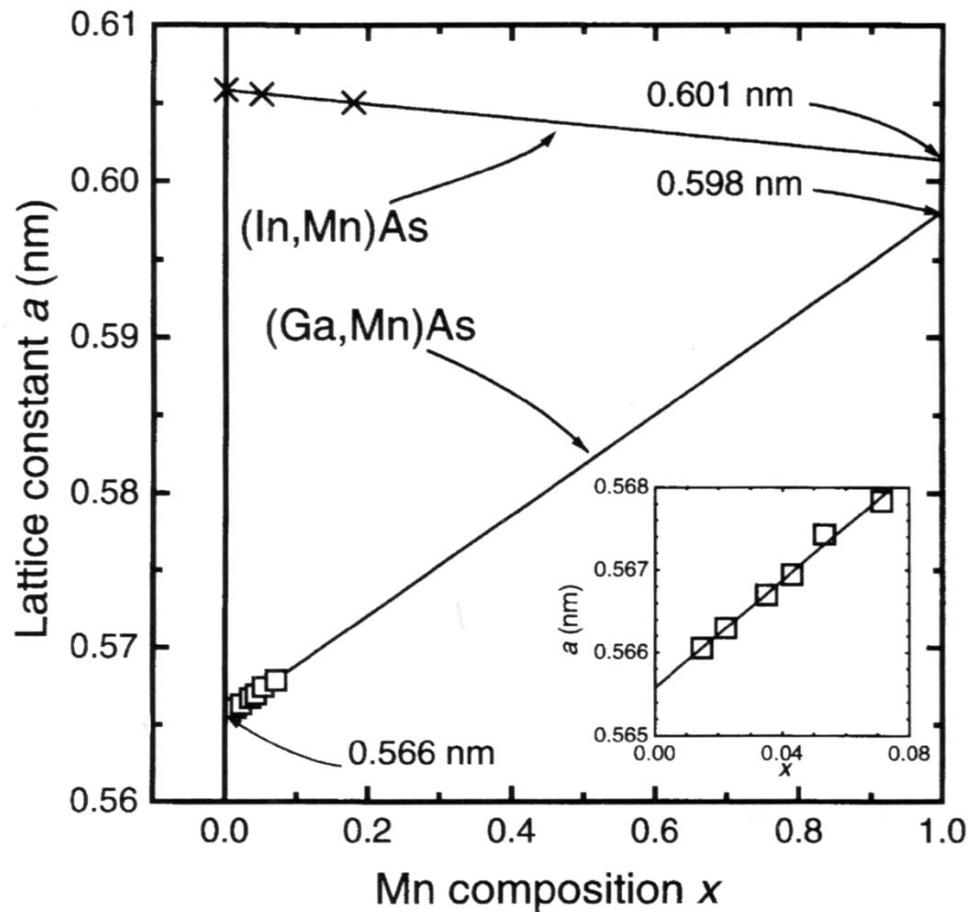
III-V 系希薄磁性半導体

- III-V 半導体: デバイス性能の単結晶、エピ膜が入手可能
- III-V族は電子デバイス・光学デバイスとして使われている
- 平衡相図ではMnは高濃度に入らず MnAs の析出がおきる
 - 低温成長が必要

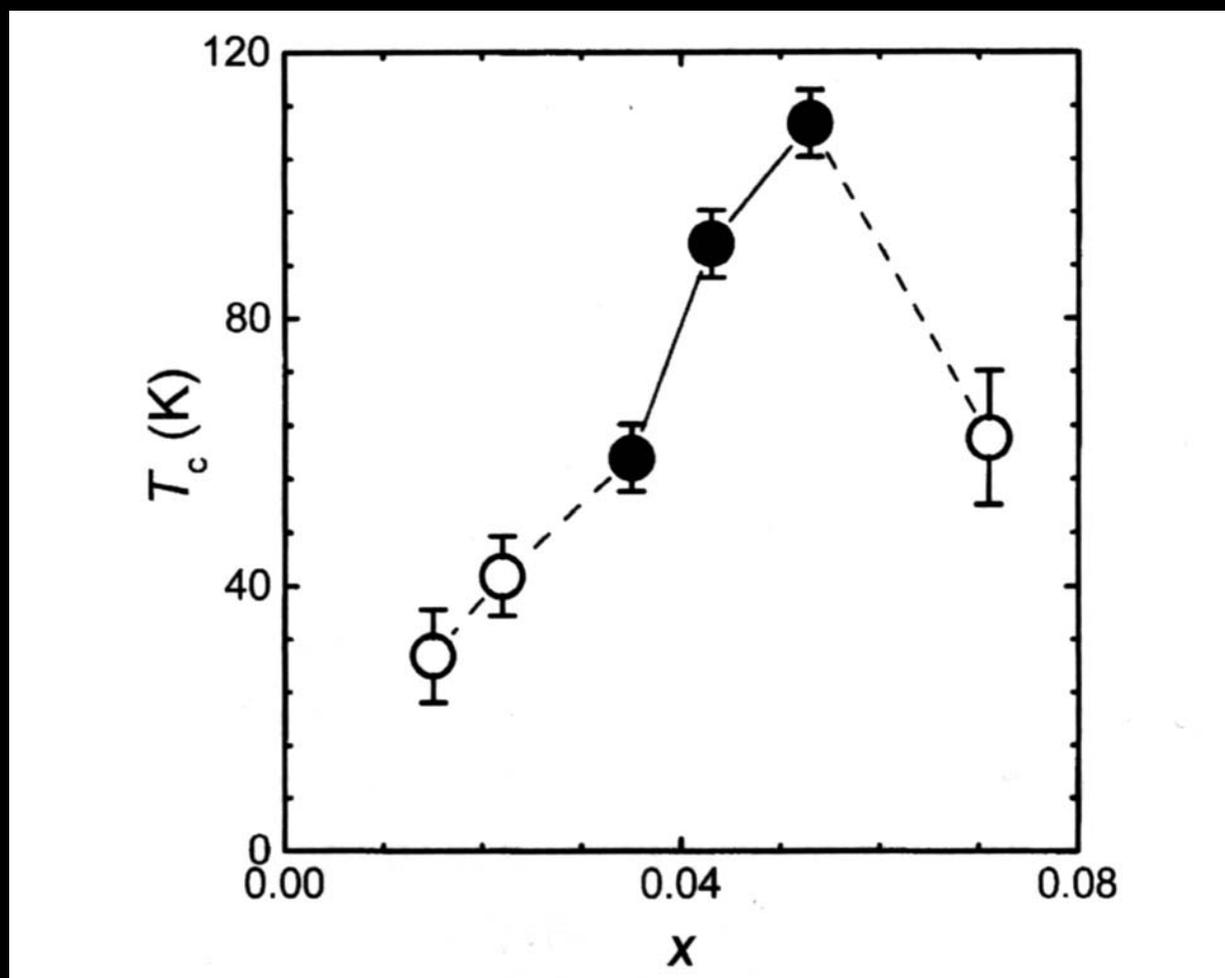
III-V DMSの存在領域



(In,Mn)Asおよび(Ga,Mn)Asの 格子定数 vs Mn 濃度

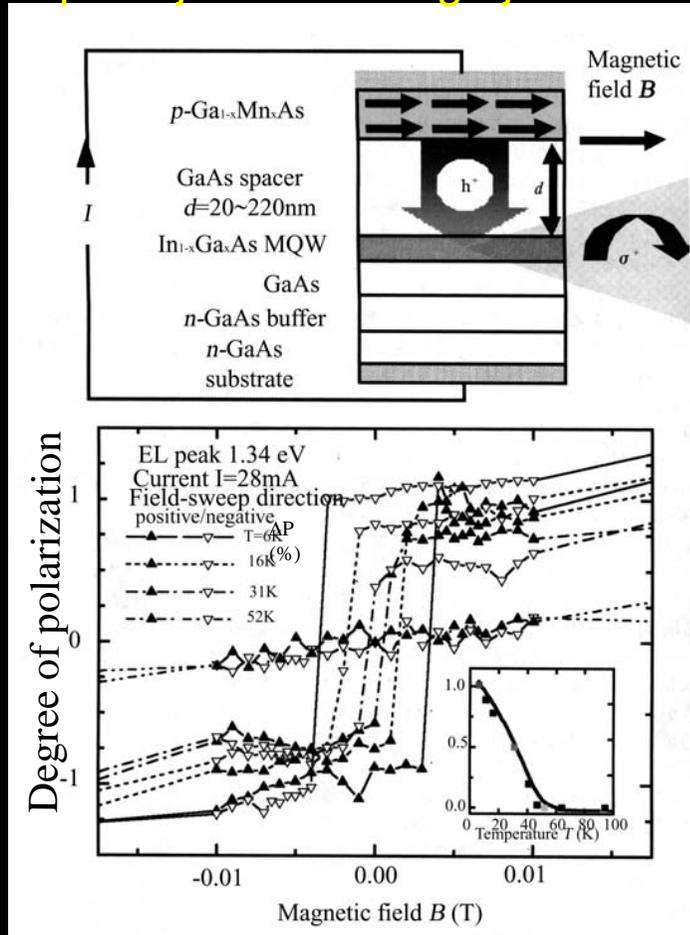


(Ga,Mn)As におけるキュリー温度 vs Mn 濃度

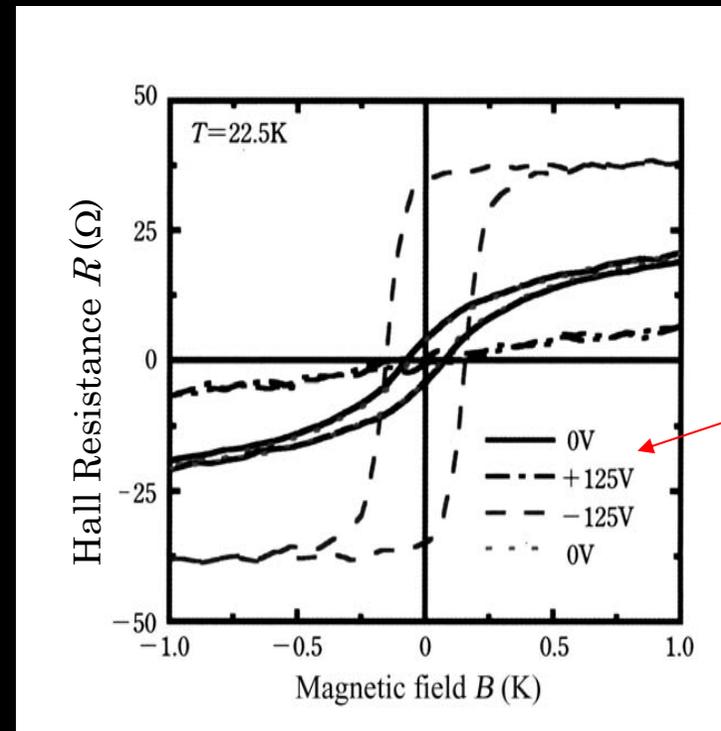


III-V DMSのヘテロデバイス

Spin-injection through junction



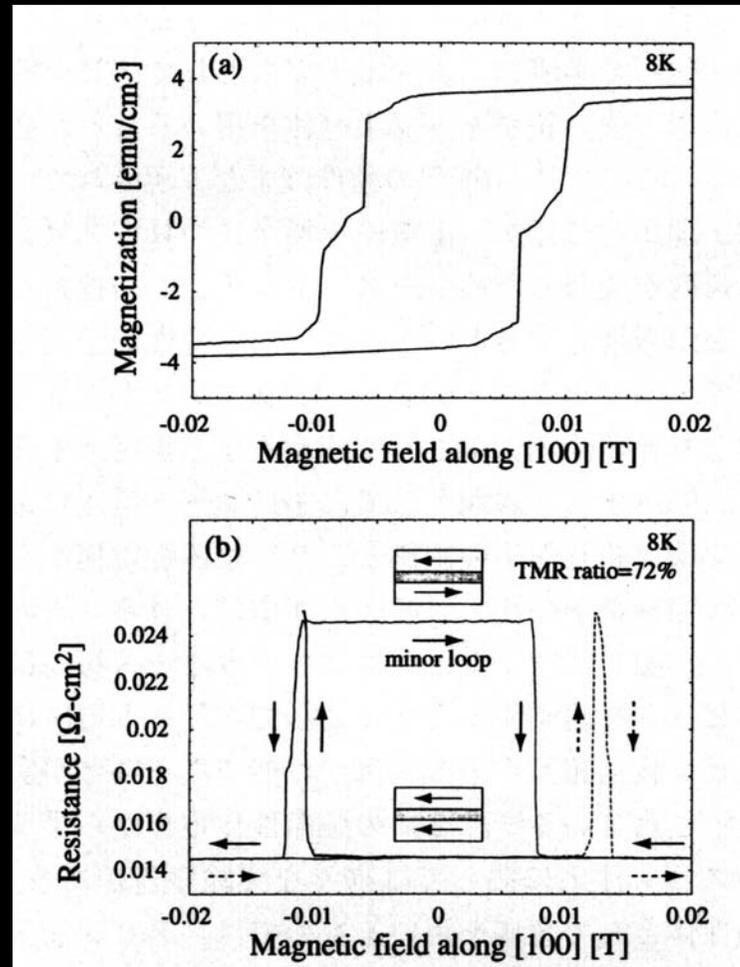
Electrical control of magnetism



H. Ohno et al., Nature **408** (2000) 944

Y. Ohno et al., Nature **402** (1999) 790

GaMnAs/AlAs/GaMnAs 構造のトンネル 磁気抵抗



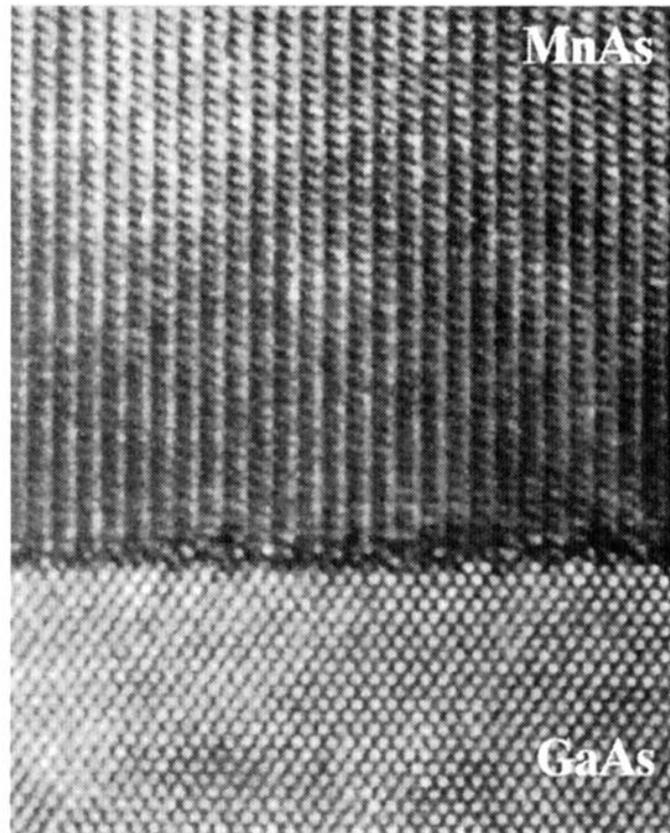
Y.Higo et al., Physica E 10
(2000) 292.

MnAs(-1100)/GaAs(001) heterostructure

TYPE A

On the surface
with disordered
c(4x4) GaAs

MnAs($\bar{1}100$) / GaAs(001) heterostructure



M. Tanaka, Mater. Sci. &
Eng. **B31**(1995) 117

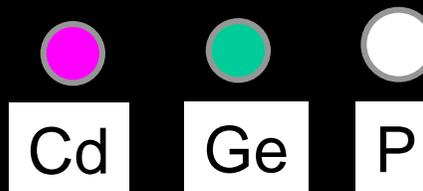
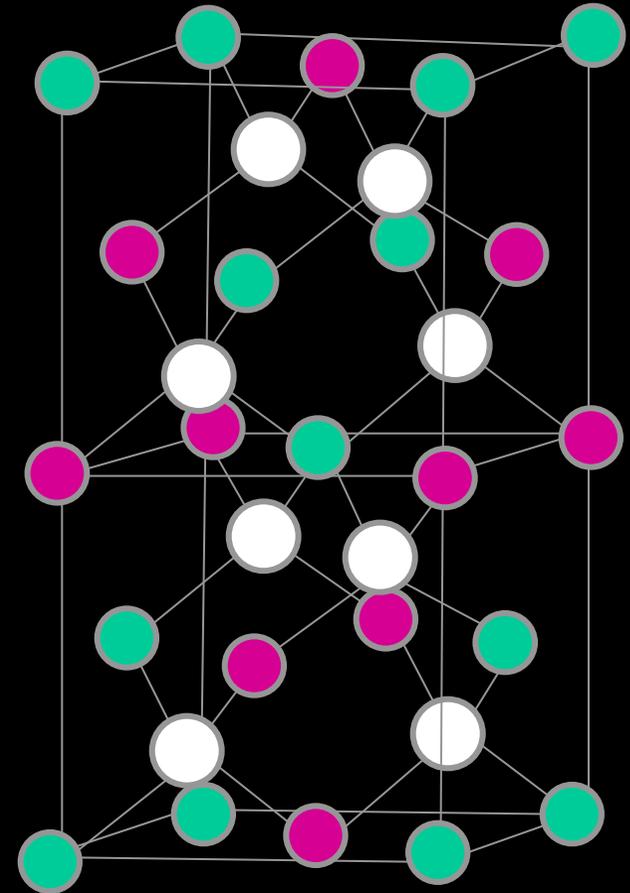
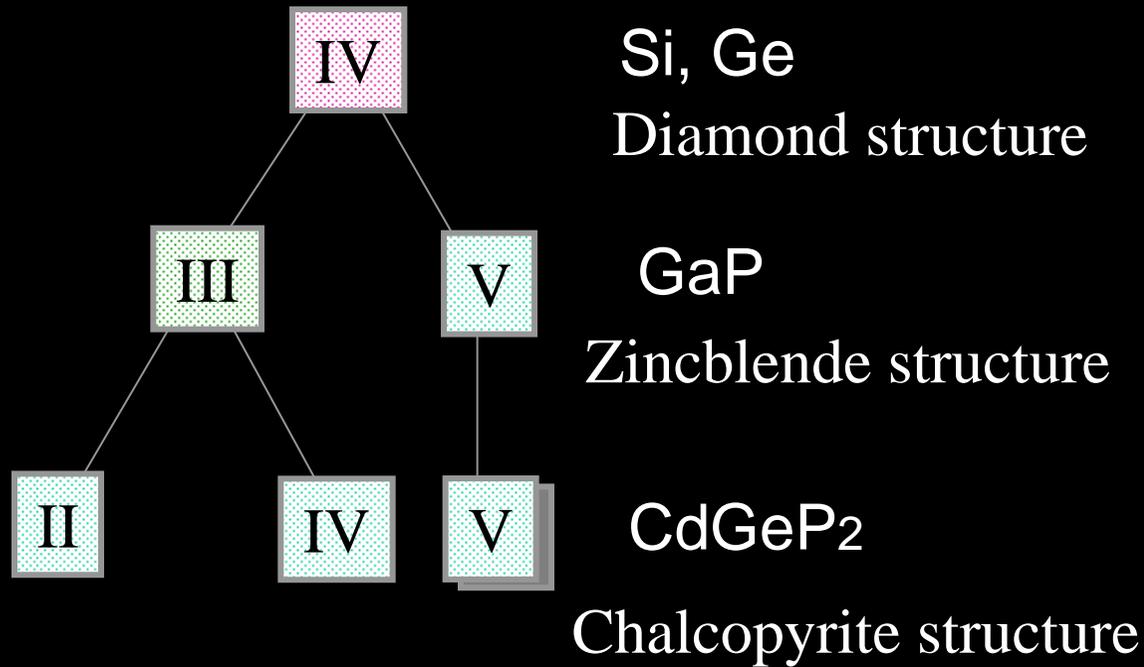
高- T_c 磁性半導体

- $\text{CdGeP}_2\text{-Mn}$ FM @RT (TUAT, 2000)
- ZnO:Mn FM: $T_c=290\text{-}380$ K (Osaka U., 2000)
- ZnO:Ni Superpara@300K(Osaka Pref. U., 2000)
- $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ FM @RT (Tokyo Inst. Tech., 2000)
- ZnGeAs_2 FM@RT (Northwestern U.,2000)
- $\text{ZnGeP}_2\text{-Mn}$ FM: $T_c>350\text{K}$ (TUAT, 2001)
- GaN:Mn FM $T_c>740\text{K}$ (ULVAC, 2001)

II-IV-V₂ カルコパイライト

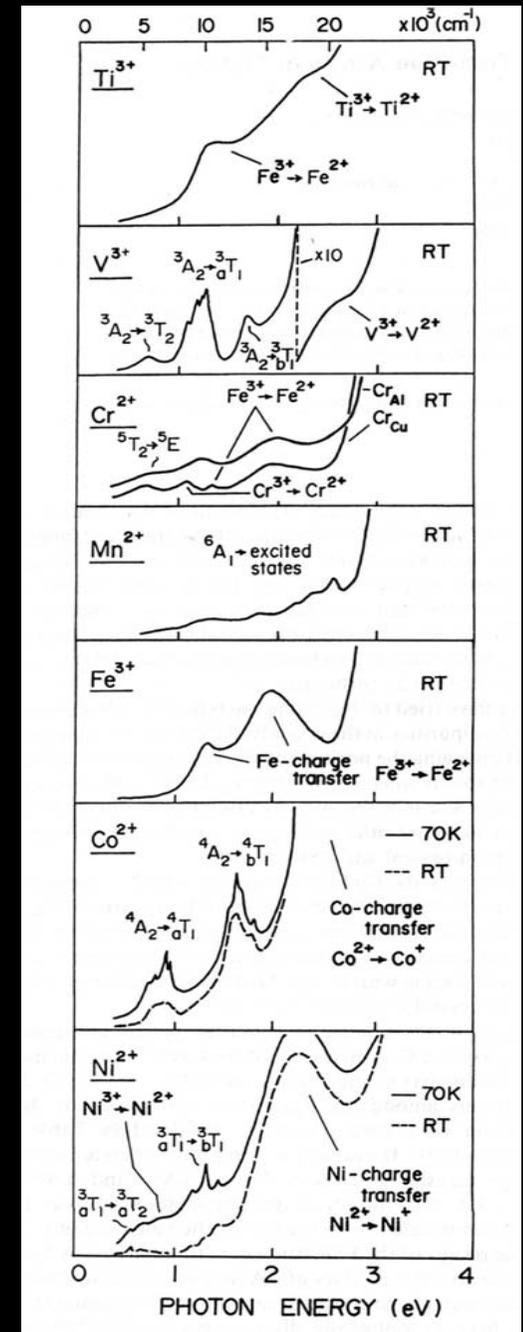
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$T_m(^{\circ} \text{C})$	$E_g(\text{eV})$	n_o, n_e	μ_n, μ_p
ZnSiP ₂	5.399	10.435	1370	2.96	~3.1	260, 11
ZnSiAs ₂	5.606	10.890	1096	2.12	3.355, 3.392	40, 170
ZnGeP ₂	5.465	10.771	1025	2.34	3.248, 3.295	- , 20
ZnGeAs ₂	5.672	11.153	850	1.15	~3.38	- , 23
ZnSnP ₂	5.651	11.302	930	1.66	~3.21	- , 55
ZnSnAs ₂	5.852	11.705	775	0.73	~3.53	- , 190
CdSiP ₂	5.678	10.431	1120	2.45	~2.95	150, 90
CdSiAs ₂	5.884	10.882	850	1.55	~3.22	- , 500
CdGeP₂	5.741	10.775	790	1.72	3.356, 3.390	1500,80
CdGeAs ₂	5.943	11.217	670	0.57	3.565, 3.678	4000,1500
CdSnP ₂	5.900	11.518	570	1.17	~3.14	2000,150
CdSnAs ₂	6.094	11.918	596	0.26	~3.46	11000,190

カルコパイライト構造



I-III-VI₂ カルコパイライト中の 遷移元素

- CuAlS₂:TA
TA is incorporated into I-III-VI₂ chalcopyrite lattice less than a few % except for Fe
- CuAl_{1-x}Fe_xS₂ (0 ≤ x ≤ 1)
x < 0.14 paramagnetic, black-color
x ≥ 0.14 antiferromagnetic, gold-color



CdGeP₂ と ZnGeP₂ の結晶構造と物性

- CdGeP₂
- D_{2d}(I42d)
- $a=0.5741$ nm
- $c=1.0775$ nm
- $T_m=790^\circ$ C
- $E_g=1.72$ eV
- $\mu_n=1500$ cm²/Vs
- $\mu_p=80$ cm²/Vs

- ZnGeP₂
- D_{2d}(I42d)
- $a=0.5465$ nm
- $c=1.0771$ nm
- $T_m=1025^\circ$ C
- $E_g=2.34$ eV
- $\mu_n=-$ cm²/Vs
- $\mu_p=20$ cm²/Vs

II-IV-V₂ 単結晶

- CdGeP₂{112}
- Directional freezing of the stoichiometric melt in a quartz ampoule or graphite crucible
- Rate: 4deg/h for 48h
- Highly compensated n-type
- Prepared at Ioffe Inst.
- ZnGeP₂(001)
- Vertical bridgeman technique
- Bulk ingot of 28mmφ and 150mm in length
- Highly compensated p-type
- Prepared at Siberian Physico-Technical Inst.

II-IV-V₂ 單結晶成長

- CdGeP₂{112}
- Directional freezing of the stoichiometric melt in a quartz ampoule or graphite crucible
- Rate: 4deg/h for 48h
- Highly compensated n-type
- Prepared at Ioffe Inst.
- ZnGeP₂(001)
- Vertical Bridgman technique
- Bulk ingot of 28mmφ and 150mm in length
- Highly compensated p-type
- Prepared at Siberian Physico-Technical Inst.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ の結晶成長

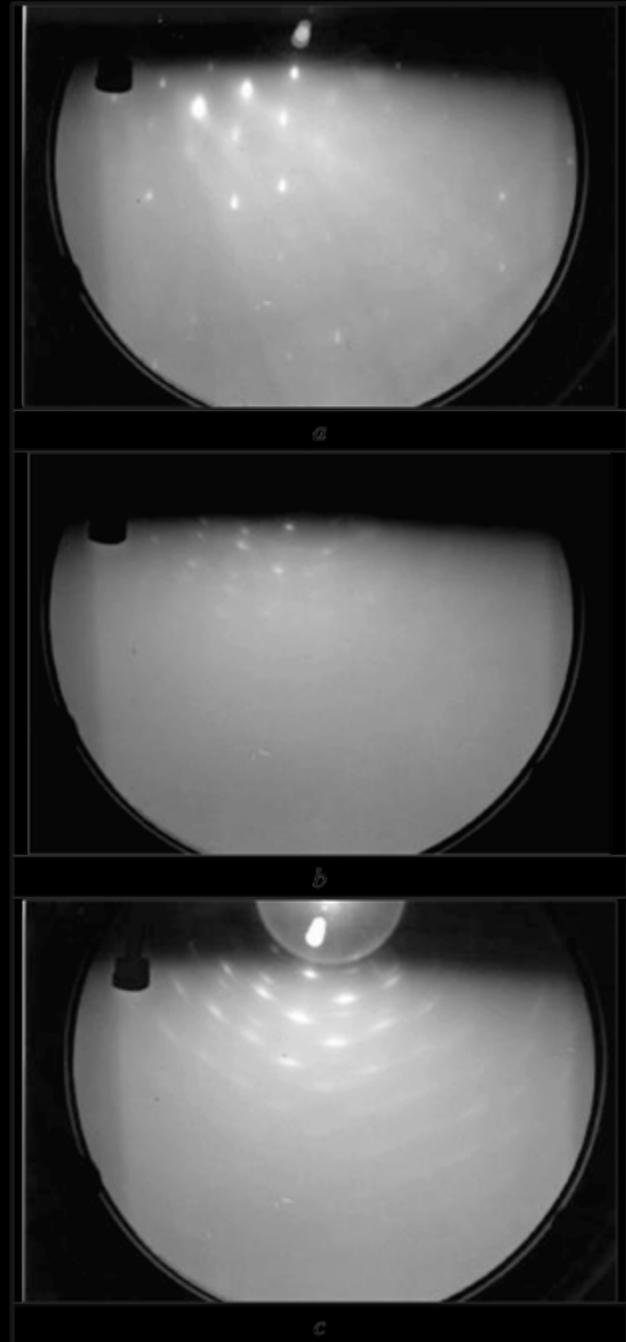
- 単結晶:
 - Ioffe Institute by directional freezing;
rectangular shape (3×5) flat plate
 - (112) surface etched using Br-methanol
- Mn堆積: MBEチェンバー@380° C
 - 背圧: 1.4×10^{-8} Torr
 - Mn 層厚 300Å
- アニール: @500° C, 30 分

結晶性の評価

- In-situ RHEED観察
- XRD パターン
 - カルコパイライト単相
 - 2元化合物の相分離なし
- EDX 分析
 - Mn 原子は一様に分布
 - Mn/Cd表面比率 53.7%
 - 指数関数的減衰 Average 20% for effective thickness of 0.5 μ m

RHEED パターン その場観察

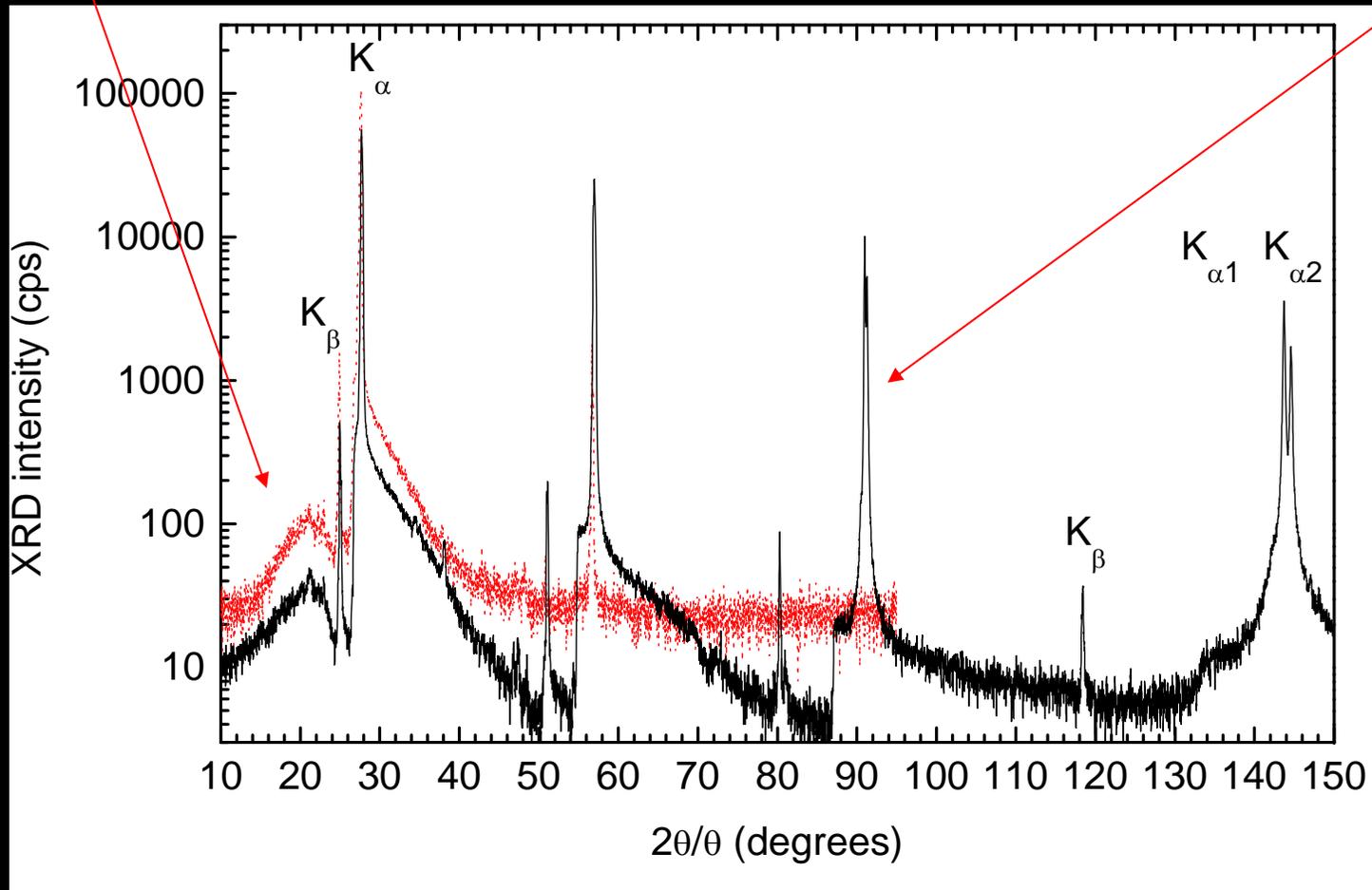
- Before Mn-deposition
- During Mn-deposition
- After annealing at 500°C for 30 min



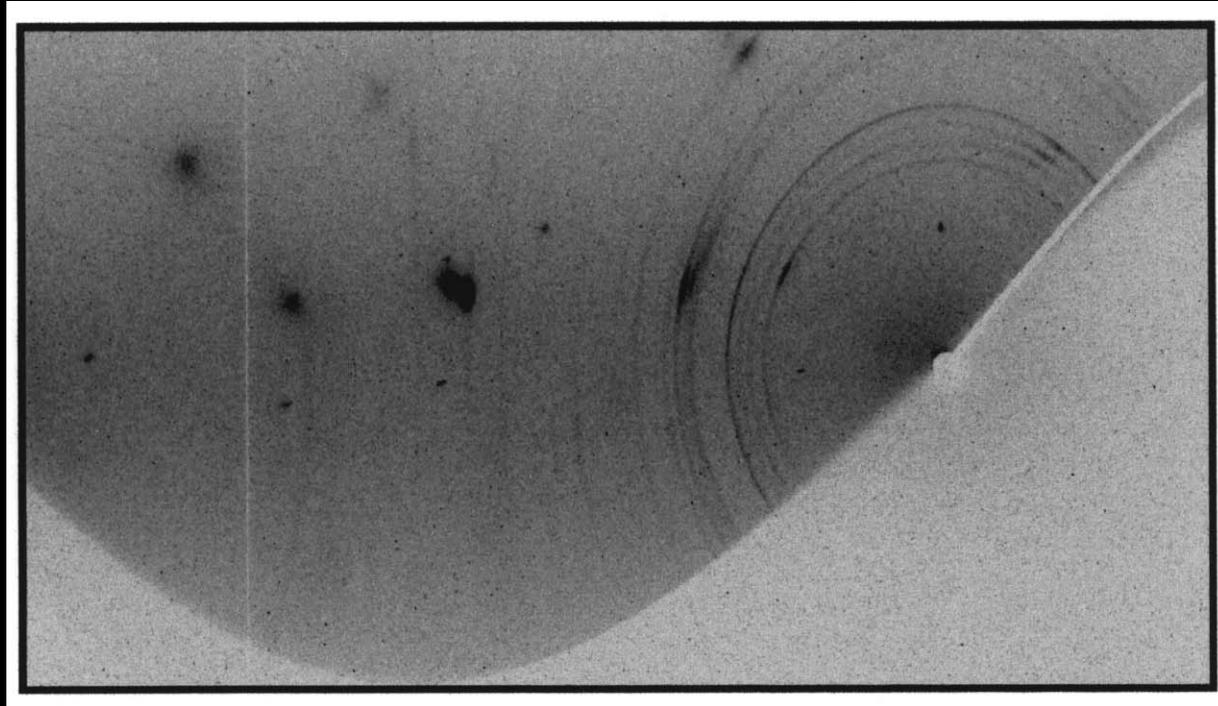
XRD パターン (log-scale)

1st diffusion

2nd diffusion

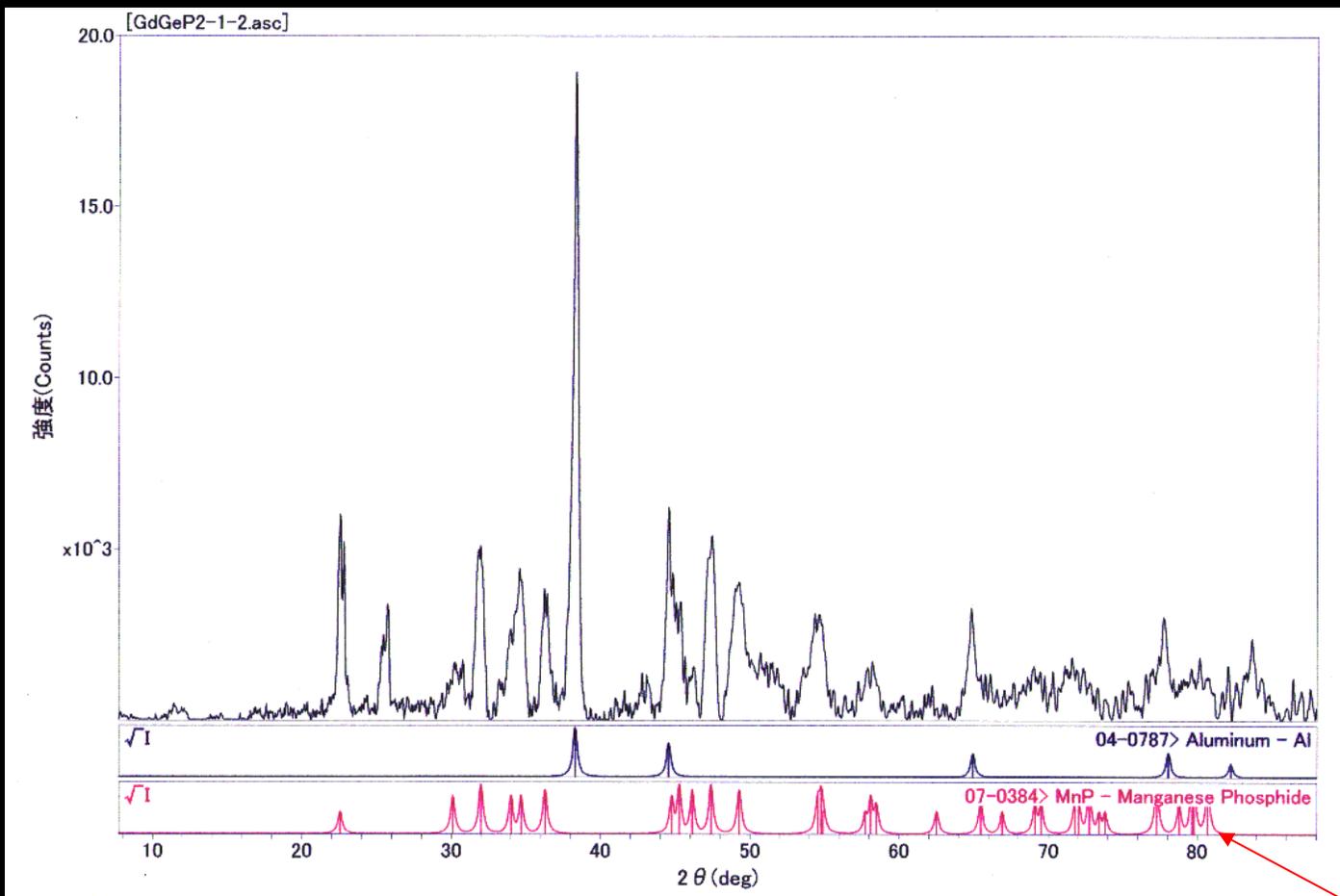


XRD of CdGeP₂:Mn (RINT RAPID)



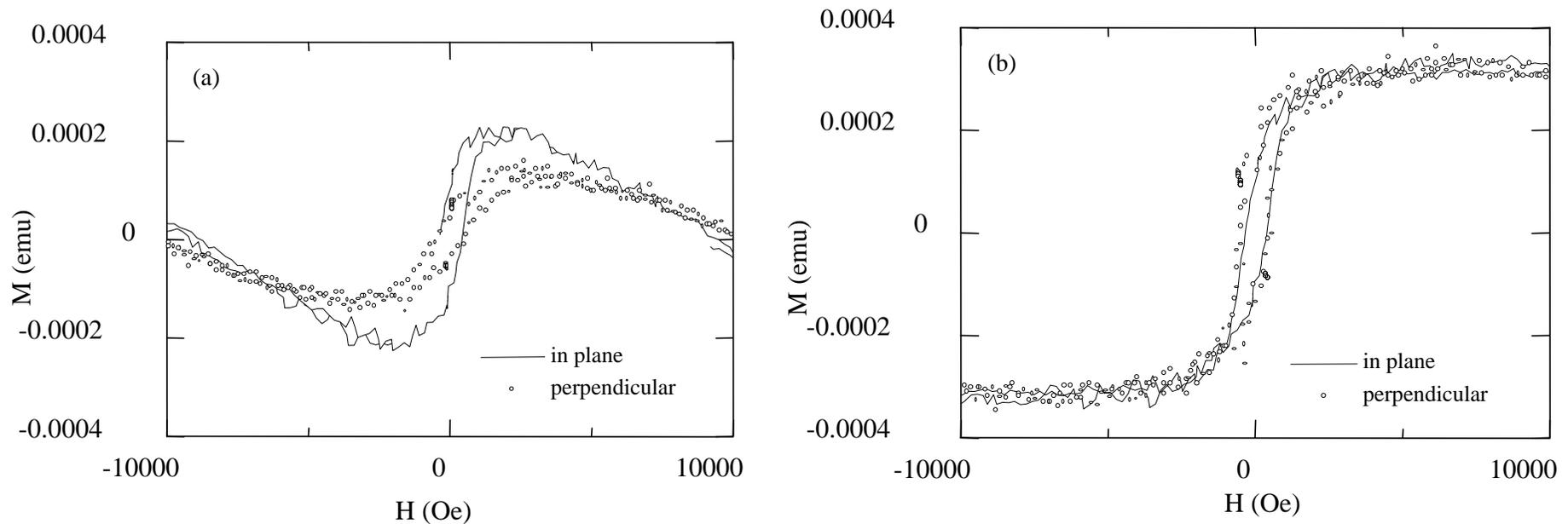
Spots: chalcopyrite
Ring: MnP

XRD from the ring pattern in CdGeP₂:Mn by RINT RAPID



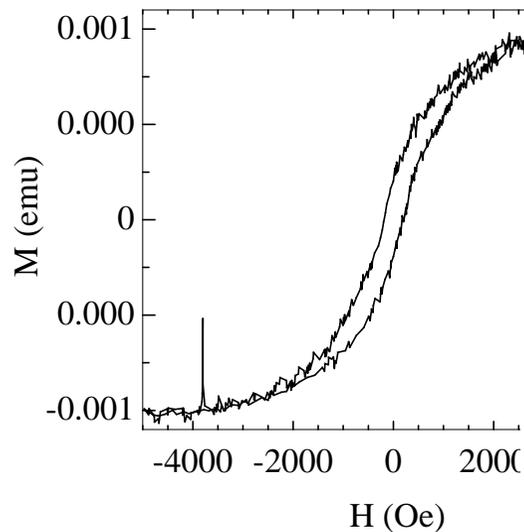
MnP

磁化曲線 (室溫)

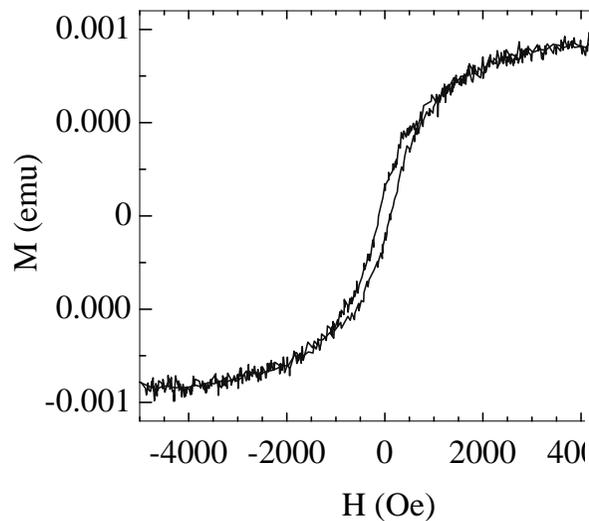


- $H_c \sim 0.4 \text{ kOe}$, $H_s \sim 2 \text{ kOe}$ for in-plane magnetization
- $M_s = 3.5 \times 10^{-4} \text{ emu}$, if all 30nm Mn atoms are incorporated
 $V = 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.03 \mu\text{m} = 4.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \rightarrow 0.956 \times 10^{-20} \text{ emu/atom}$
- $gS = 1.03 \rightarrow 1.03 \mu_B$ ($S = 1/2$) @ RT

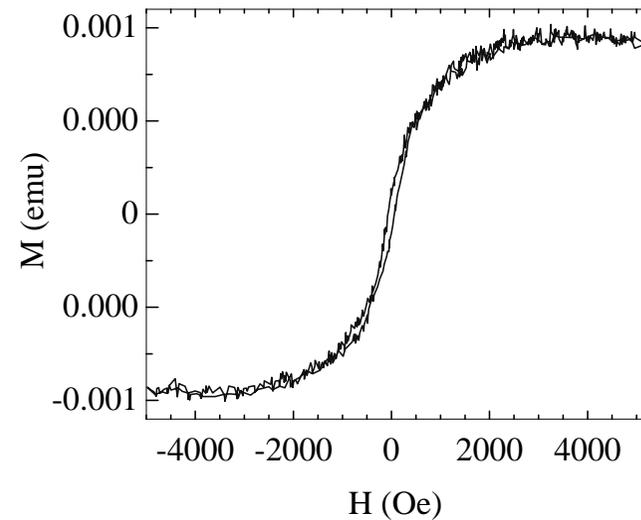
CdGeP₂-Mnの磁化曲線の温度変化



77K



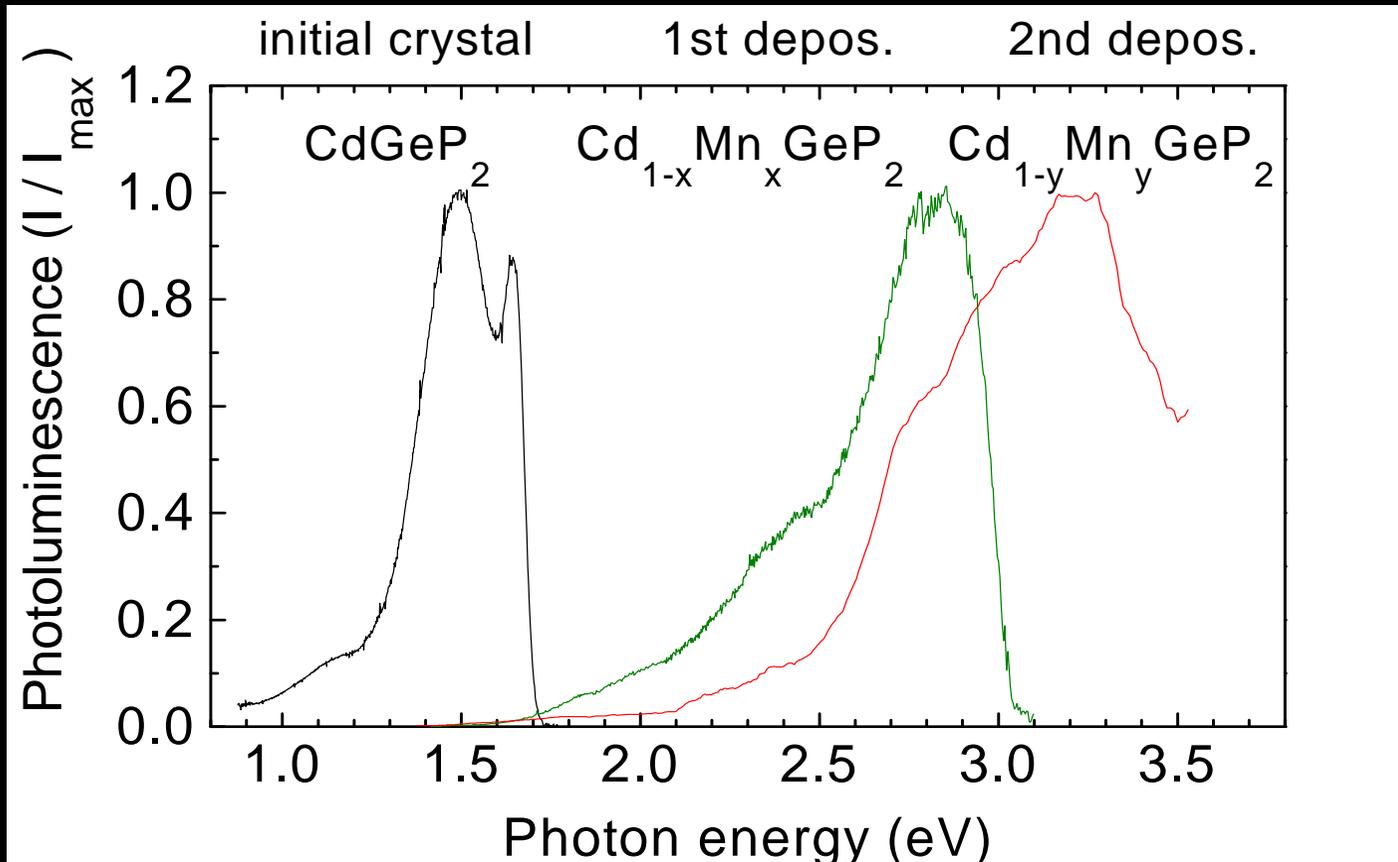
287K



423K

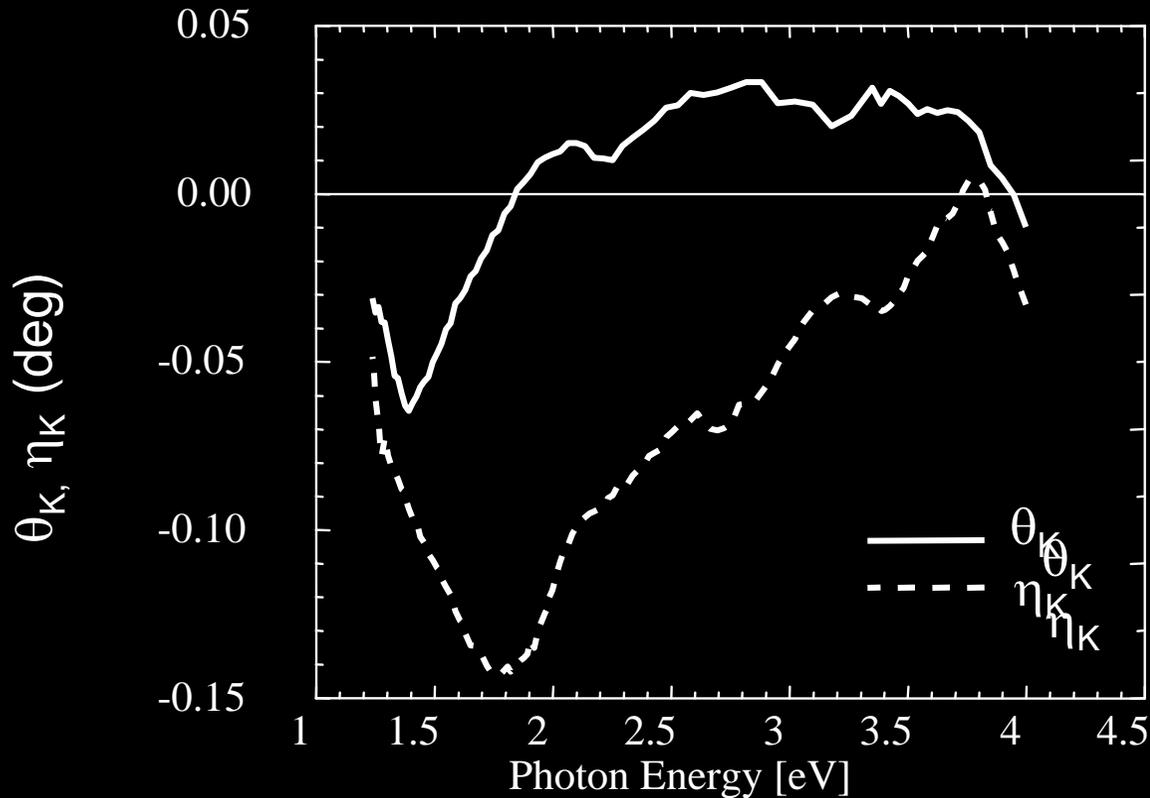
Photoluminescence at 20K

Excitation: 325nm (3.8eV)



Band gap becomes *larger* by incorporation of Mn

Kerr 効果



$$\Phi_F / \ell = -i(\pi / \lambda)(1 - \varepsilon)\Phi_K$$

- $\varepsilon = n^2 = 12.1$ using the value of $n = 3.48$ at $\lambda = 800$ nm. $\Phi_K = -i\eta_K = -i0.12$ deg at $\lambda = 800$ nm $\rightarrow \Phi_F / \ell$ is estimated as 5.2×10^4 deg/cm.

Preparation

II-IV-V₂ single crystal

Host crystal: CdGeP₂, ZnGeP₂

Mn

II-IV-V₂ single crystal

Mn deposition

$T_{\text{sub}} = \text{RT to } 400^{\circ} \text{ C}$

Mn-diffused layer

II-IV-V₂ single crystal

Mn diffusion

@ $T = 300\text{-}500^{\circ} \text{ C}$

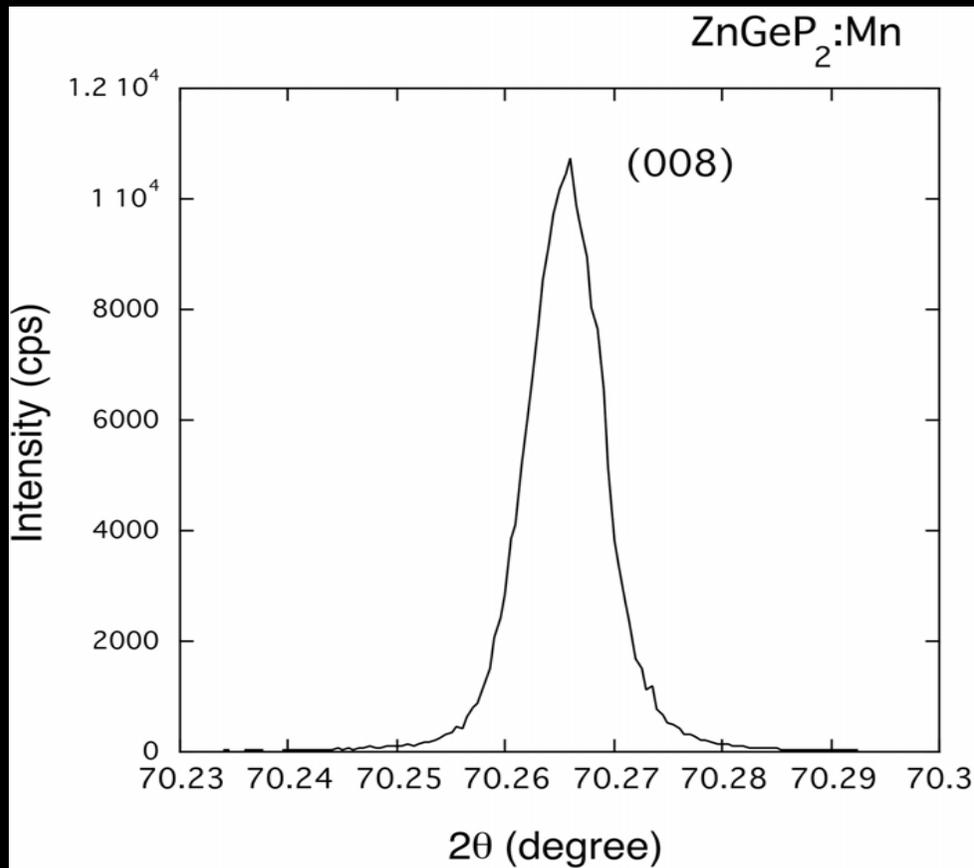
ZnGeP₂-Mnの作製

- **Single crystals** (Siberian Physico-Technical Inst)
 - The vertical Bridgman technique
 - single crystal ingots with a size of 28 mm in diameter and 150 mm in length
 - Single crystal plates with a required crystallographic orientation were cut from the ingots. Typically 5mmx5mmx1mm
 - Surface polished by CMP technique

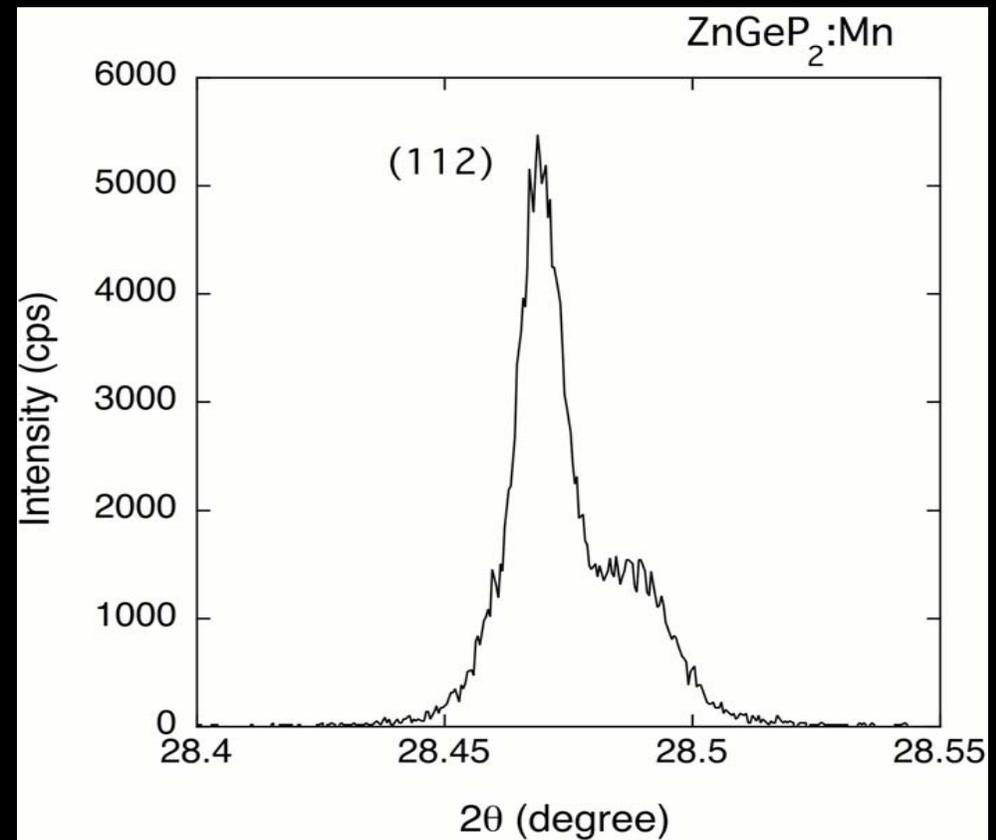
ZnGeP₂-Mn (つづき)

- Mn was deposited on the ZnGeP₂ at RT-400° C
- Surface was monitored in situ using RHEED
- In the case of $T_{\text{sub}}=400^{\circ}$ C, RHEED pattern is subjected to a change of diffraction image as the diffusion proceeds:
 - Spot (single crystal) → Streaky (flat surface) → Spotty (rough surface)
- In the case of $T_{\text{sub}}=\text{RT}$: No RHEED spots appear
 - Subsequent annealing leads to spotty pattern due to precipitation of extraneous phases (eg. MnP)

XRD using 4-axis goniometer



008

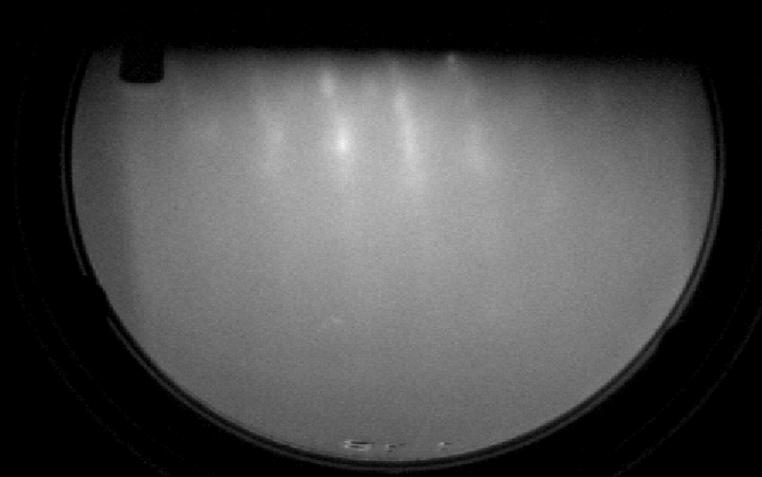


112

RHEED patterns



ZnGeP₂

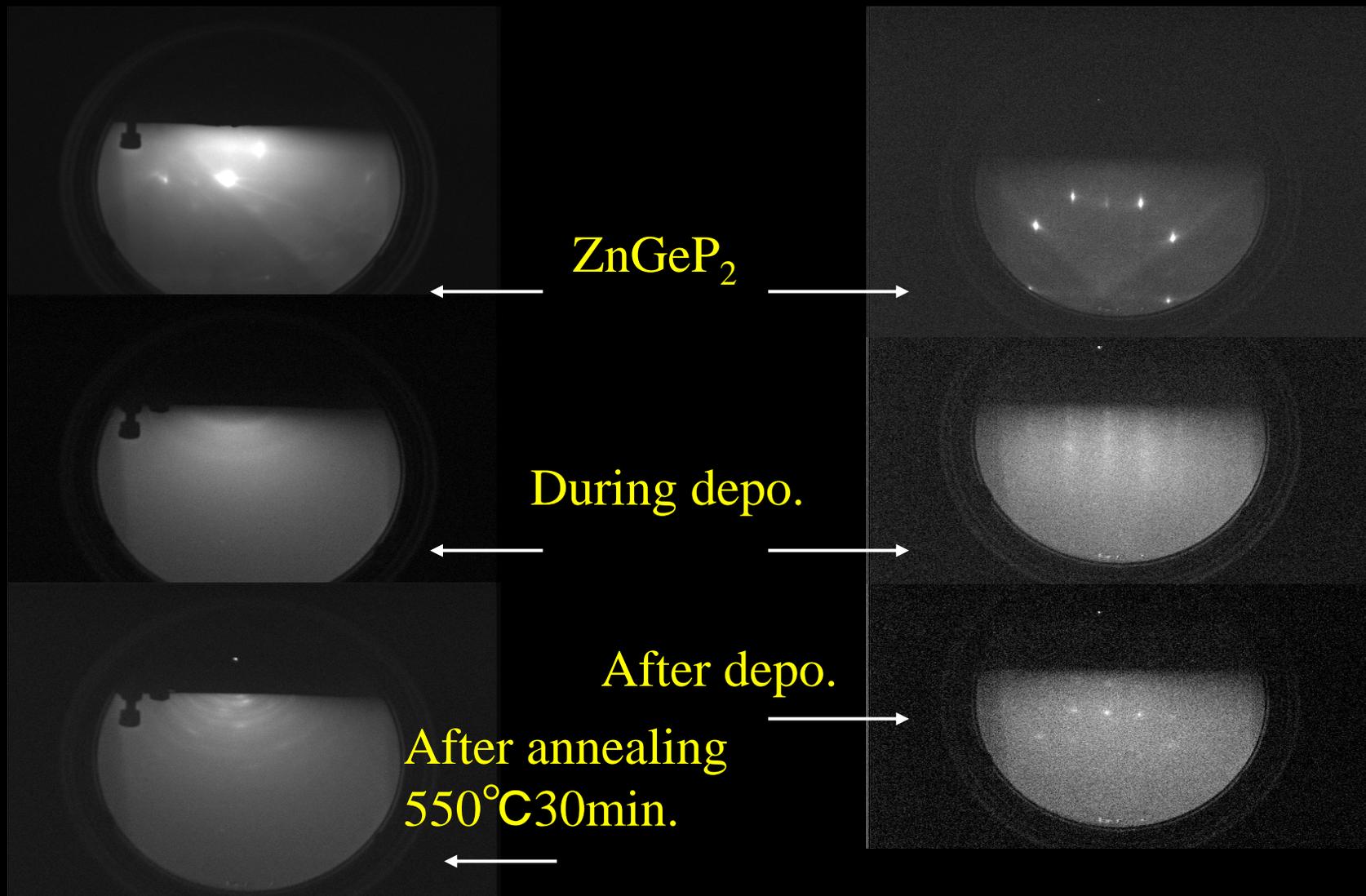


After Mn depo.

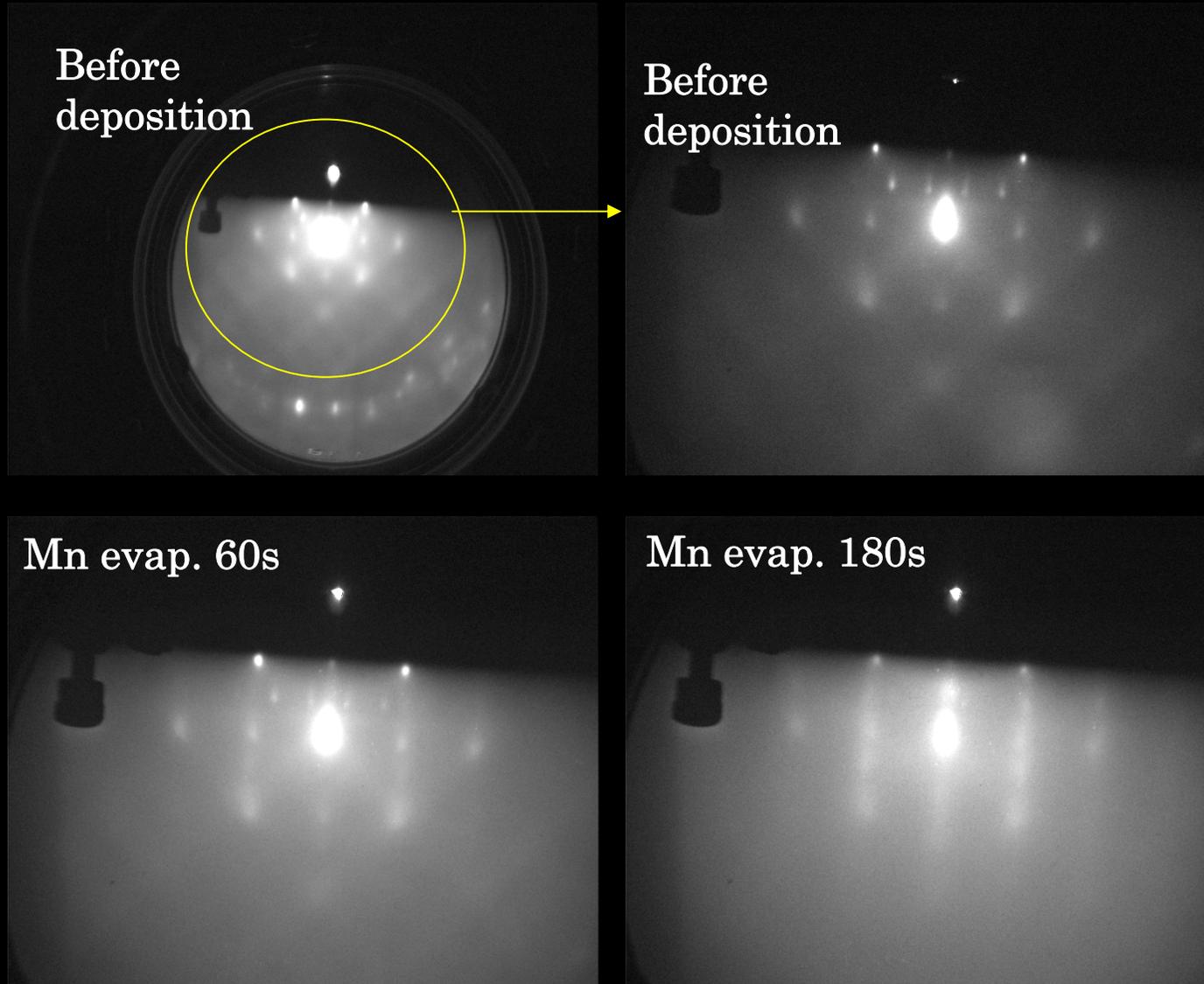
RHEED patterns during Mn deosition

$T_{\text{sub.}} = \text{R.T.}$

$T_{\text{sub.}} = 400^{\circ}\text{C}$



Deposition of Mn on ZnGeP_2 at 400°C



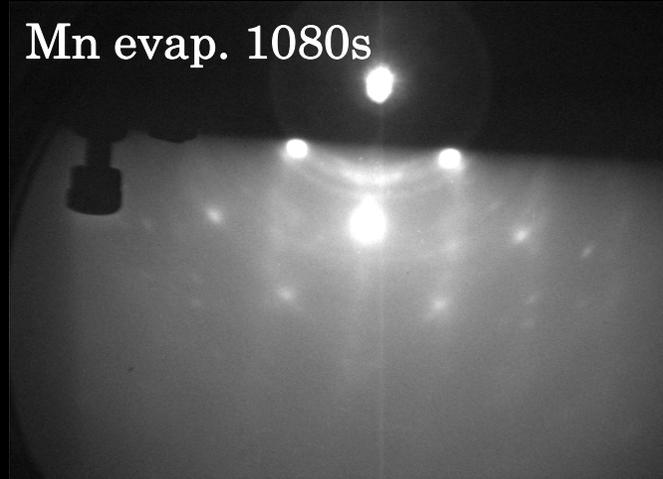
Before deposition

Mn deposition 300-1800s

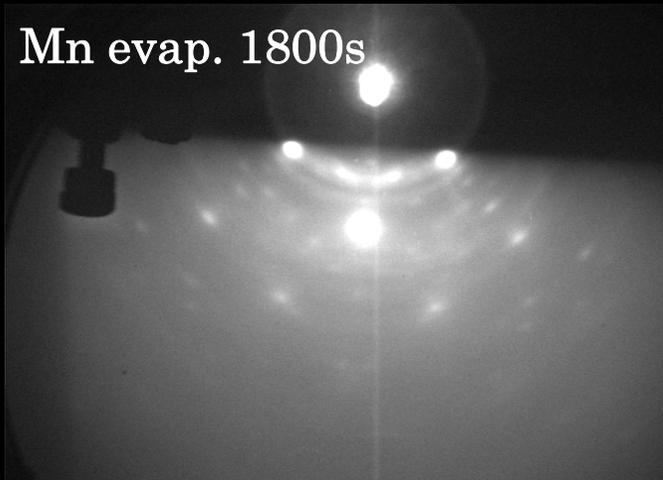
Mn evap. 300s



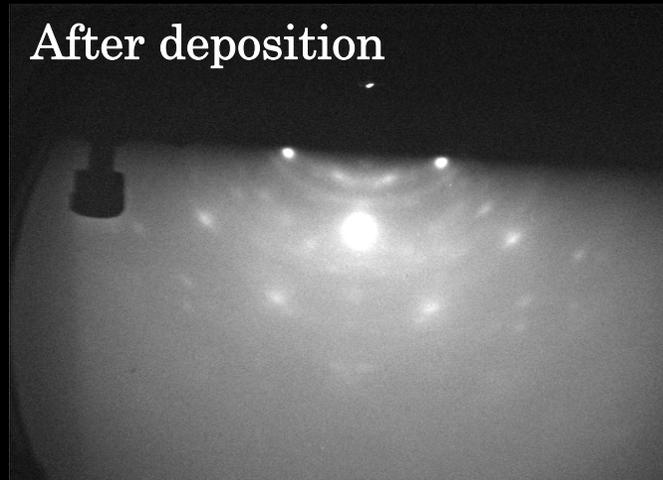
Mn evap. 1080s



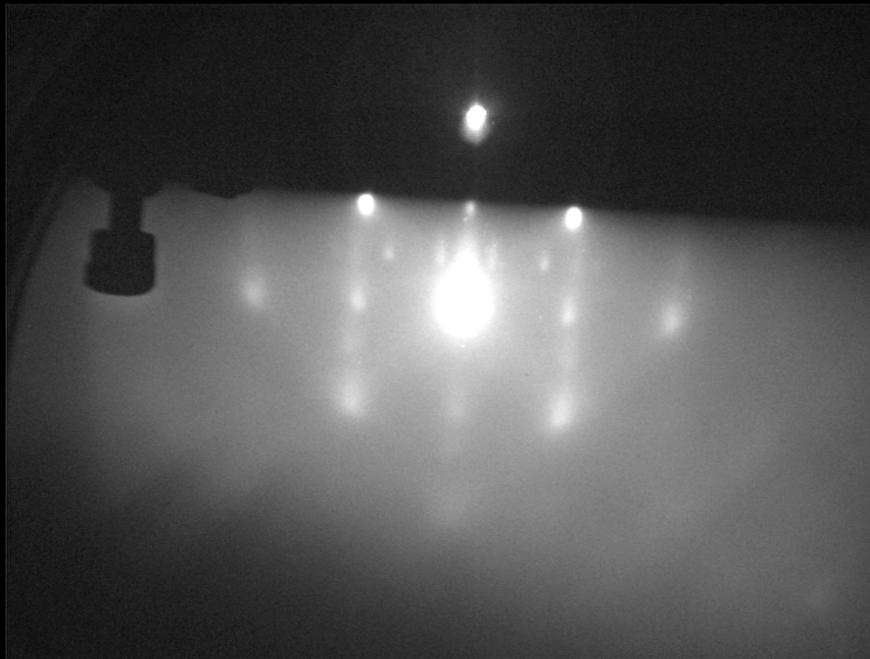
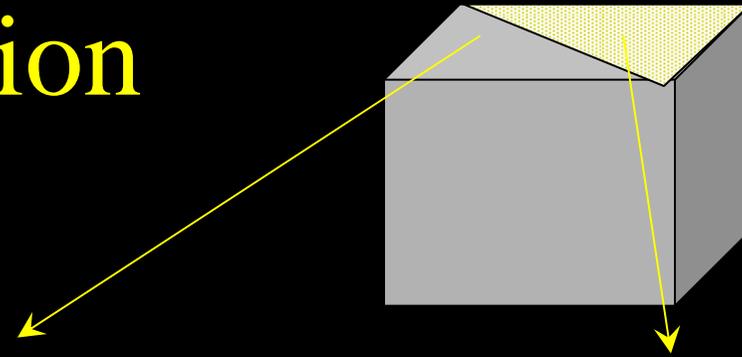
Mn evap. 1800s



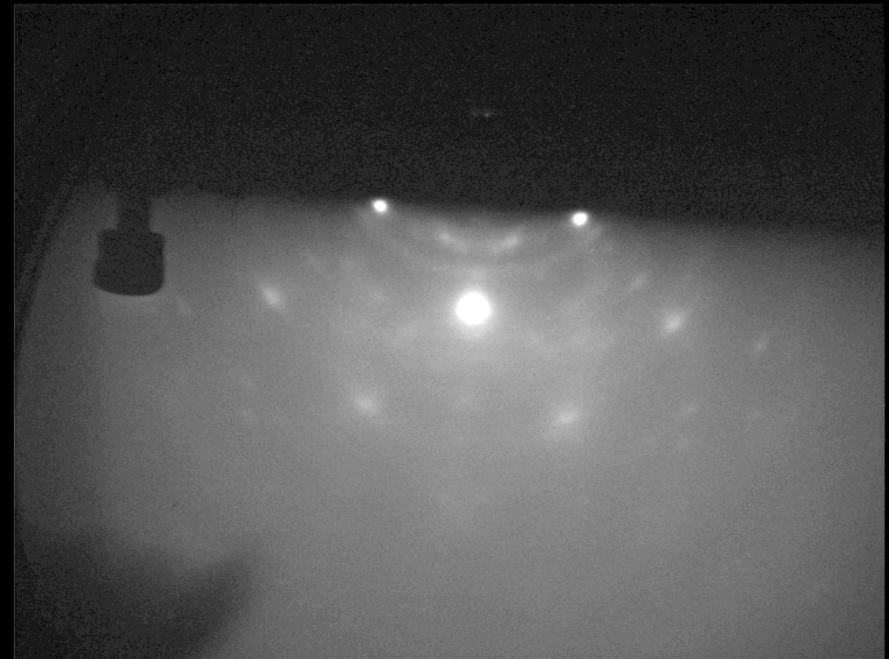
After deposition



After deposition

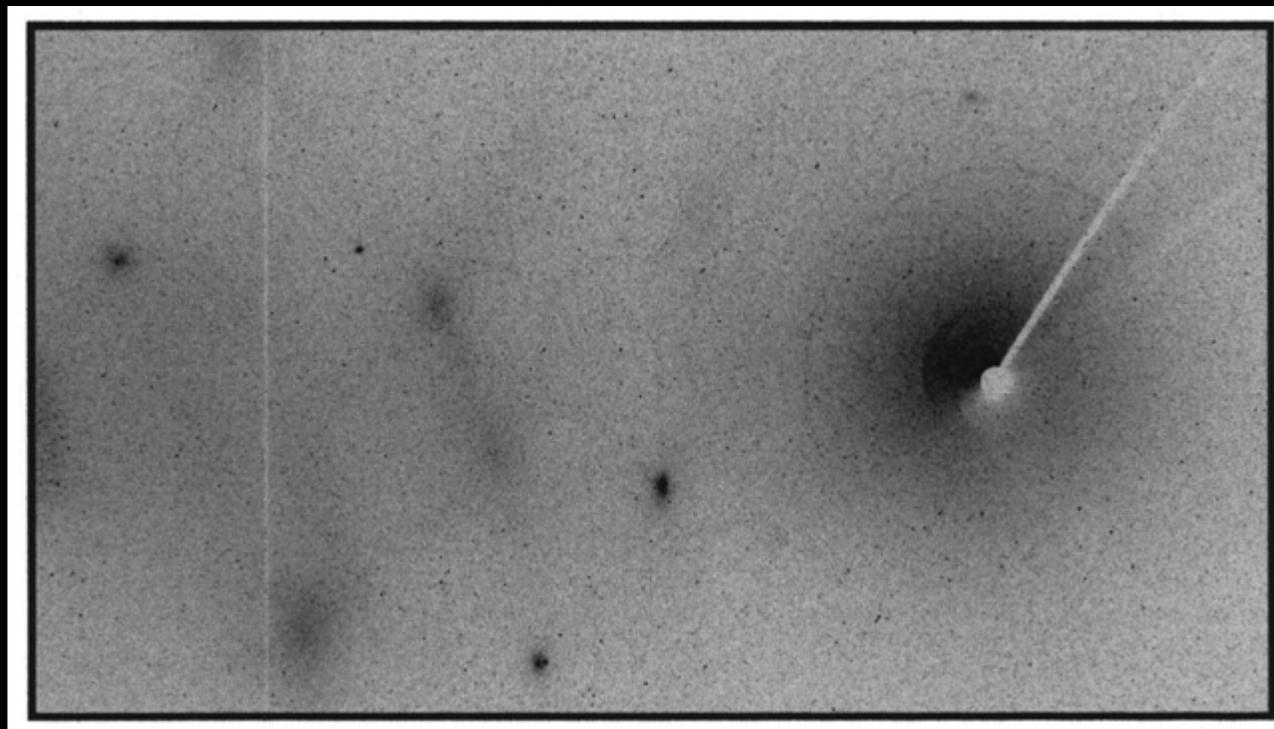


No Mn coverage

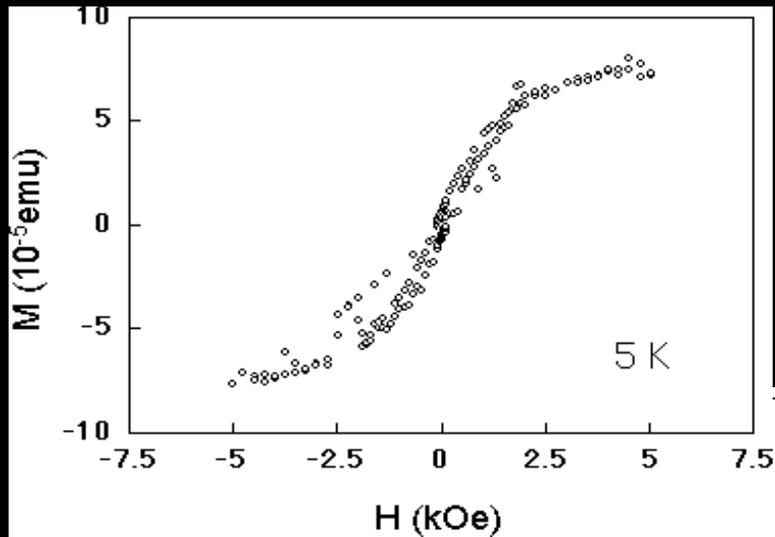


Mn-diffused area

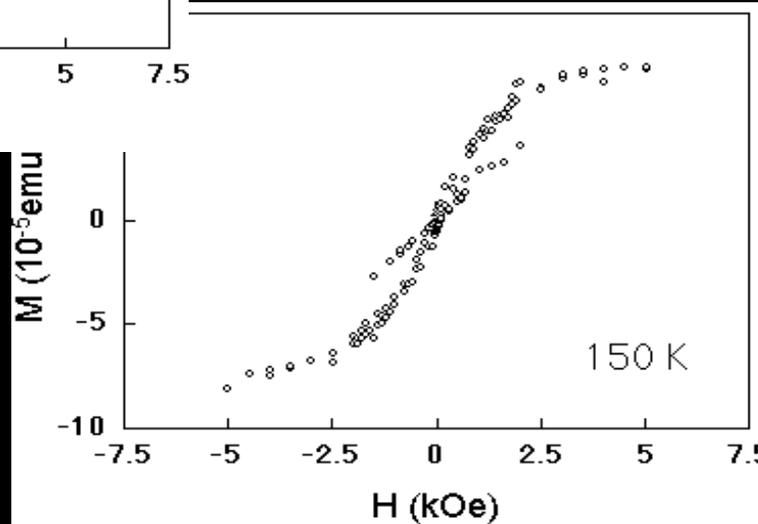
XRD of $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ by RINT RAPID



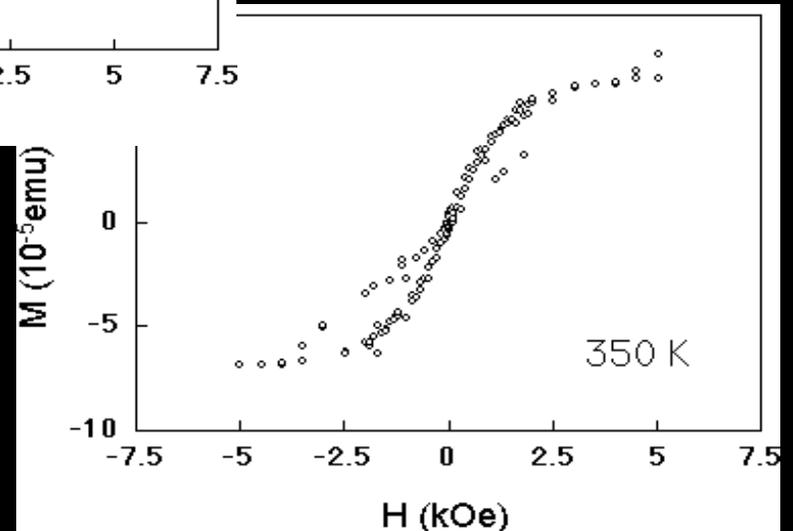
ZnGeP₂-Mn の磁化曲線 (SQUID)



5K



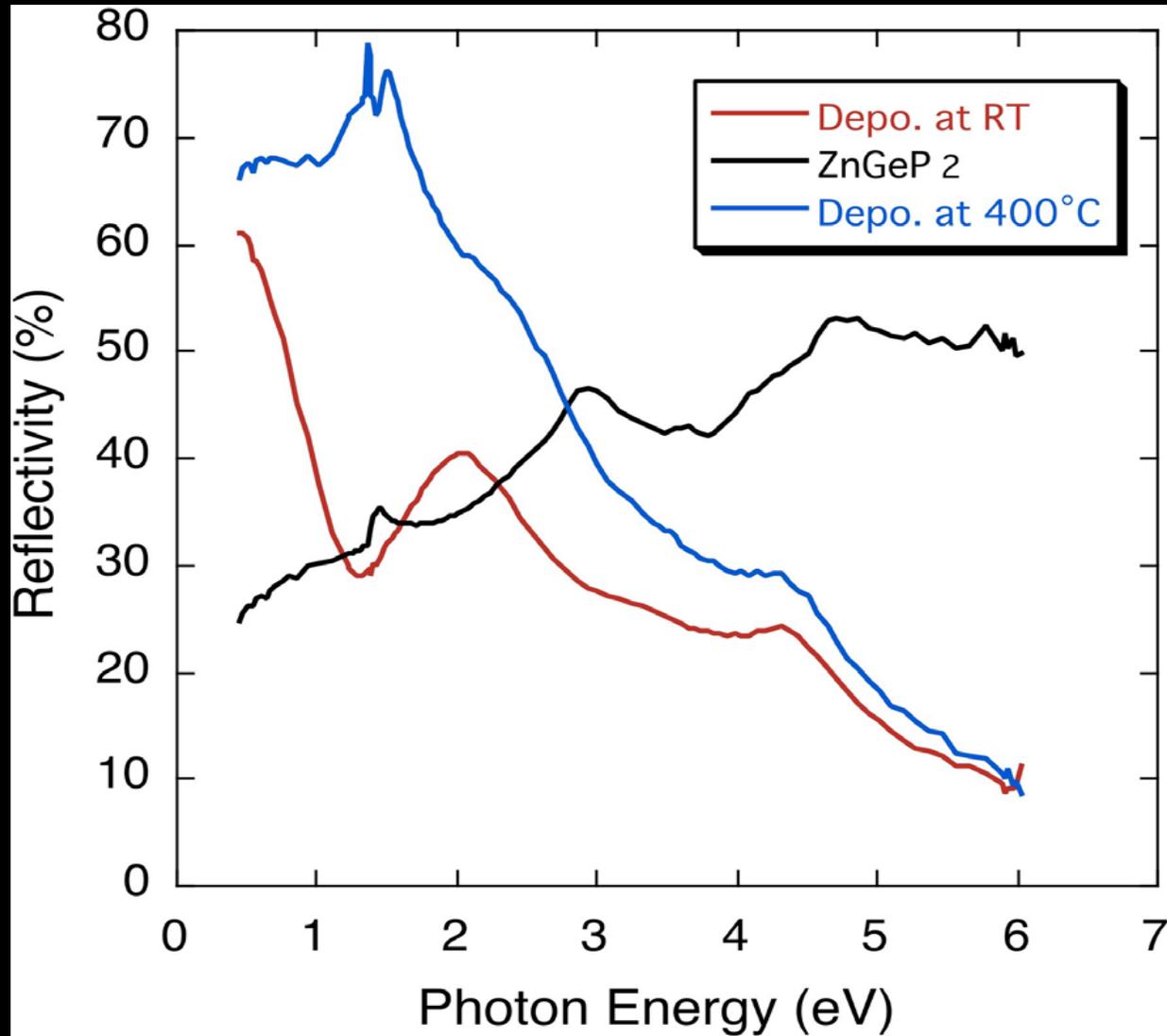
150K



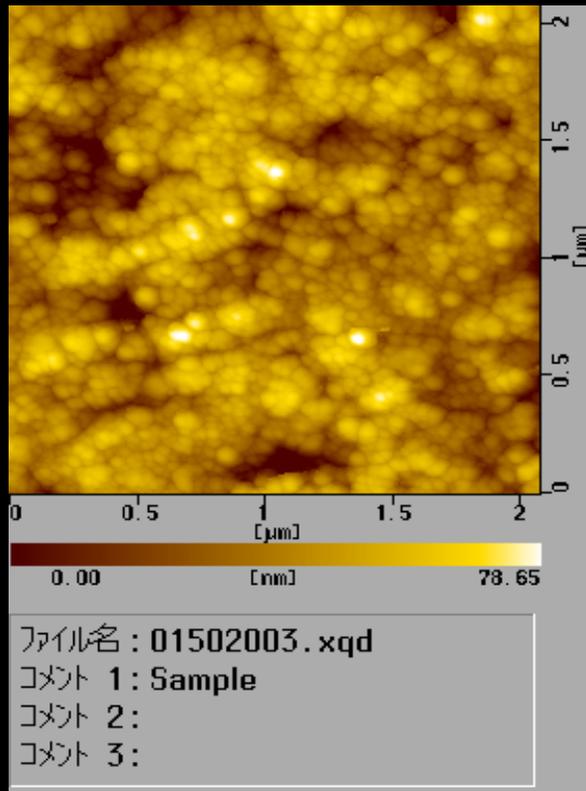
350K

K.Sato, G.Medvedkin, T. Ishibashi:

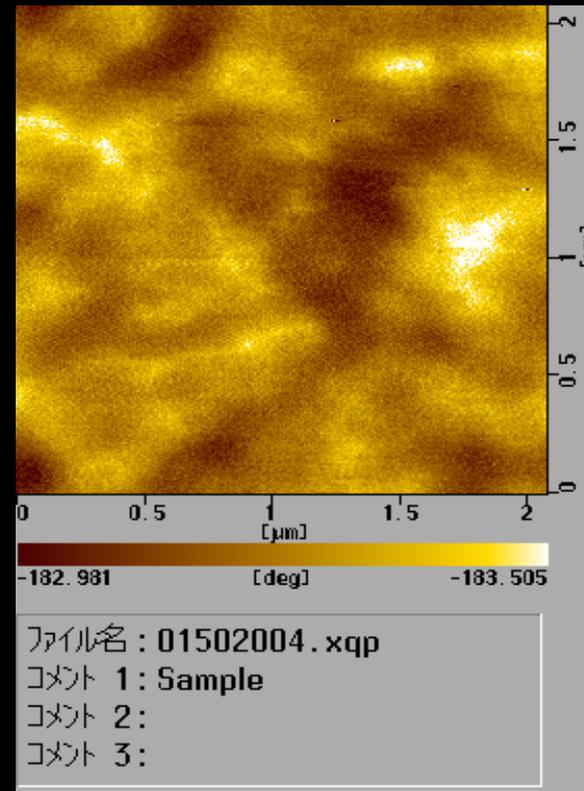
反射スペクトル



AFM/MFM (ZnMnGeP_2 deposited at RT and annealed at 500°C)



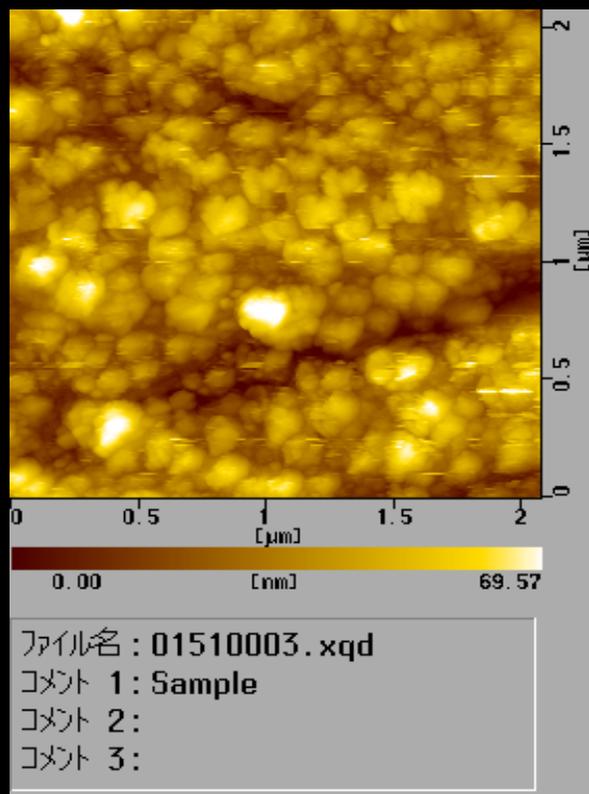
AFM



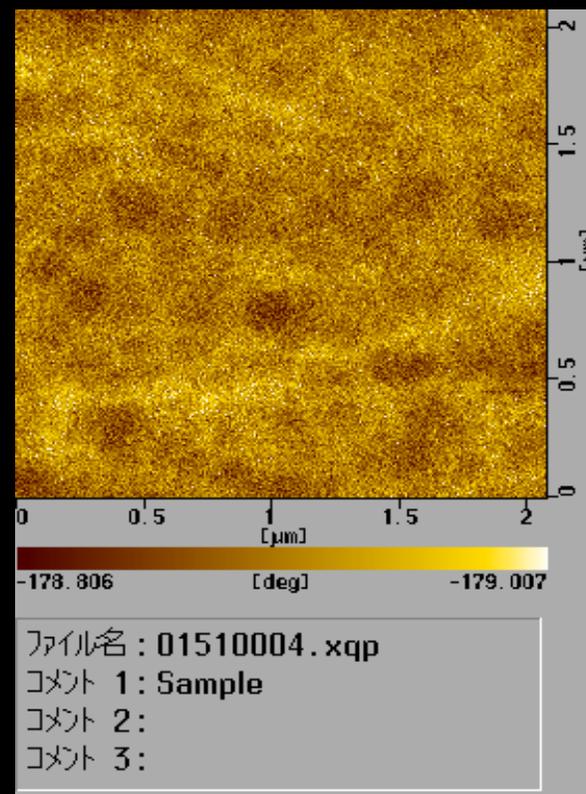
MFM

AFM/MFM

(ZnMnGeP₂ deposited at 400° C)

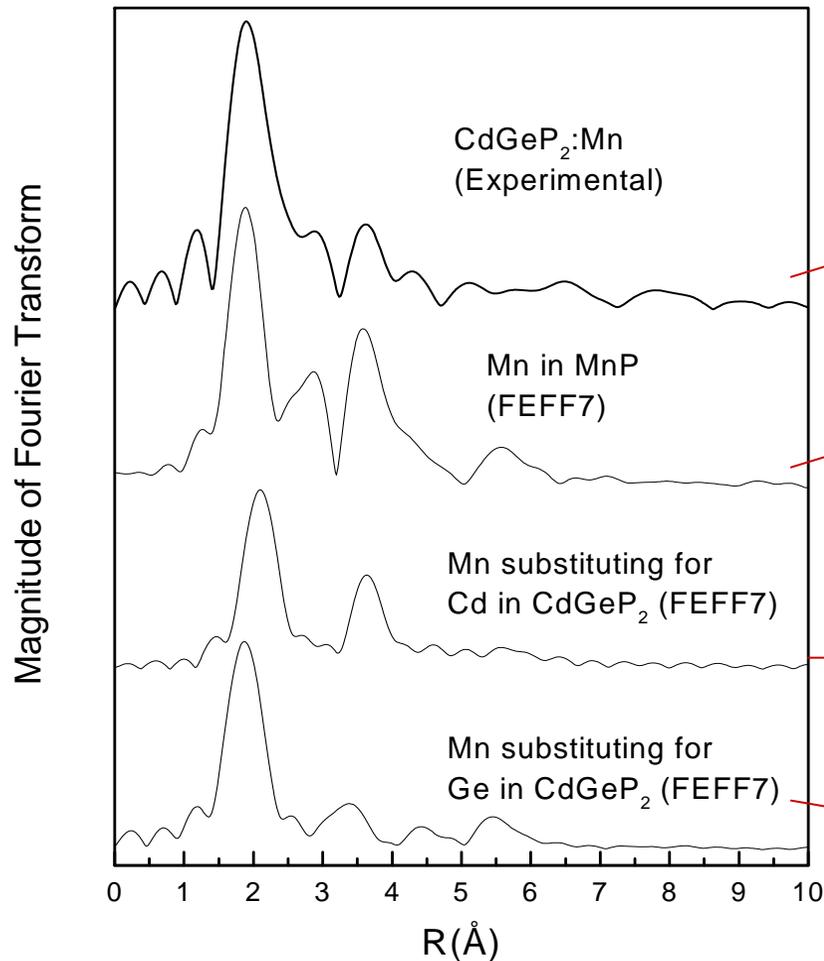


AFM



MFM

EXAFS CdGeP₂:Mn



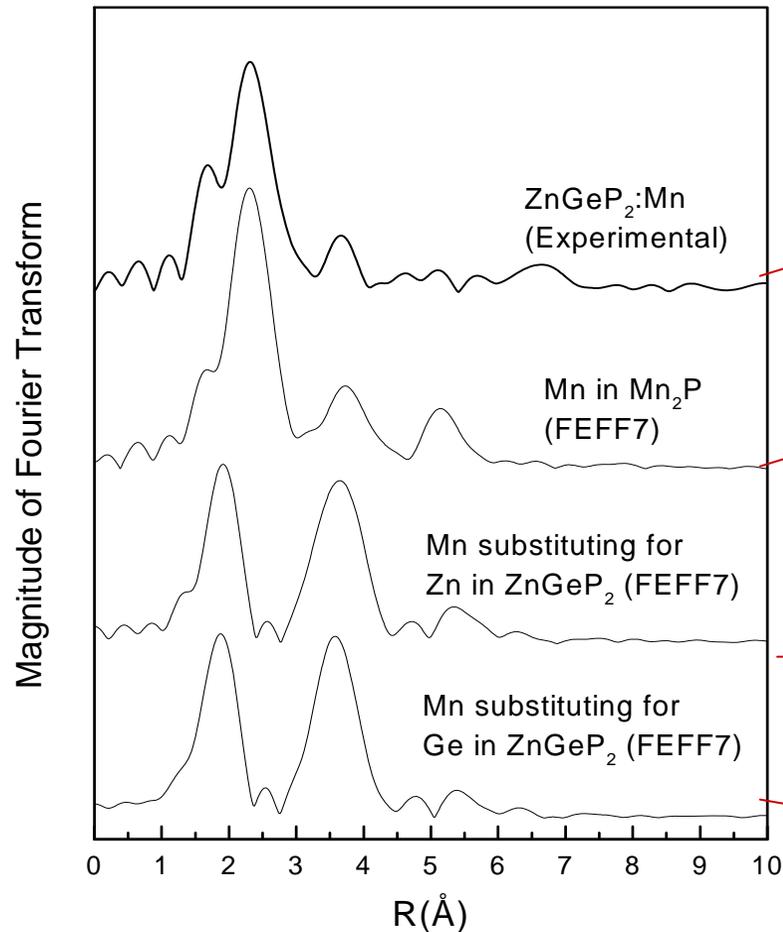
CdGeP₂:Mn(exp)

MnP(FEFF7)

Mn for Cd in
CdGeP₂

Mn for Ge in
CdGeP₂

EXAFS (ZnGeP₂:Mn)



ZnGeP₂:Mn(exp)

Mn₂P(FEFF7)

Mn for Zn in
ZnGeP₂

Mn for Ge in
ZnGeP₂

結論

- Mn can easily be introduced into CdGeP_2 single crystal, leading to ferromagnetism up to $T=423\text{K}$
- Chalcopyrite is the main phase, though small amount of polycrystalline MnP exists as a secondary phase. Presence of superstructure is suggested.
- Mn can also be introduced into ZnGeP_2 single crystal. Although the magnetization is weak, SQUID measurement show ferromagnetism even at $T=350\text{K}$.
- Deposition of Mn at elevated temperature around 400°C is important for incorporation of Mn without precipitation of secondary phases