

半導体スピントロニクス材料の複雑な磁性

- 放射光を用いた磁気円二色性測定で明らかに -

藤森 淳 (物理学専攻 教授)

現代のエレクトロニクスは、半導体回路による論理演算と強磁性体による磁気記録が根幹をなしている。論理演算は電子のもつ電荷（電荷素量： $-e$ ）を利用したもので、磁気記録は電子の微小な磁石の性質「スピン」を利用したものである。半導体回路で利用されている電子のもつ電荷に加えてスピンも利用する技術は、半導体スピン・エレクトロニクス（半導体スピントロニクス）とよばれる。半導体スピントロニクスは、半導体回路による磁気記録、磁化の向きを利用した演算などを可能にし、将来の高度通信・情報社会構築への基礎技術として期待されている。

半導体スピントロニクスの実現には、室温で強磁性を示す半導体材料が必須である。近年、酸化物半導体や窒化物半導体に磁性原子を導入した希薄磁性半導体で室温以上でも強磁性を示すものが多く報告されているが、強磁性の発現機構はまだ謎である。いっぽう、半導体スピントロニクスの発端となった物質である、ガリウム砒素中のガリウムの一部をマンガンに置き換えた希薄磁性半導体ガリウムマンガン砒素 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) は、キャリア誘起強磁性 (図1) とよばれ

る機構が確立されている典型物質である。キャリア誘起強磁性の理論によれば、マンガン濃度の増加とともに強磁性転移温度は上昇し続けるはずであるが、実際は約5%のマンガン濃度で120 K程度のピークを示した後低下する。より高い強磁性転移温度を実現するには、なぜ強磁性転移温度が上がらないのかを解明することが必要である。

われわれは、大型放射光施設 SPring-8 からの円偏光を用いた軟 X 線磁気円二色性の測定を行い、ガリウムマンガン砒素の磁気的性質を詳細に調べた。スピントロニクス材料の大部分は結晶基板上に作製した超薄膜で、磁性イオンも希薄であるために、通常の磁気測定では試料体積の大部分を占める基板や半導体母体の磁性、さらには不純物の磁性が重畳し、本質的な情報を取り出すことが難しい。軟 X 線磁気円二色性測定では、マンガン

原子の内殻からの X 線吸収を利用してマンガン原子だけの磁性を調べることができるので、本質的な情報が確実に得られる。

測定結果 (図2) の解析から、ガリウムと入れ替わったマンガンが強磁性になろうとする一方で、マンガン濃度の増加とともに結晶格子の隙間に入り込んだマンガンが増加し、強磁性を阻害する働きをしていることが明らかになった。この結果は、転移温度上昇のためには、結晶格子の隙間に入り込む磁性原子を減らすべきであることを意味しており、今後の材料開発に明確な指針を与えた。

本研究は、日本原子力研究開発機構の竹田幸治研究員、工学系研究科の田中雅明教授、広島大学の田中新助教らとの共同で、*Physical Review Letters*, **100**, 247202, 2008 に掲載されている。

(2008年6月17日プレスリリース)

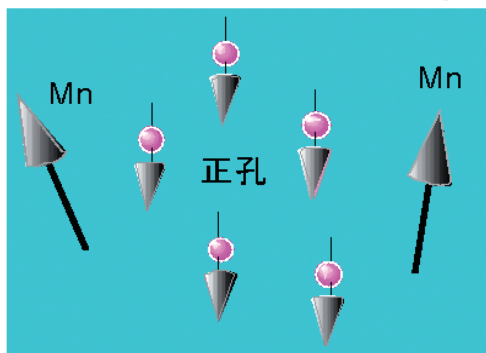


図1：希薄磁性半導体におけるキャリア誘起強磁性の概念図。半導体中を動き回る正孔のスピンと、半導体に導入された磁性原子（マンガン）のスピンは逆向きになろうとし、その結果磁性原子のスピンがそろろう。

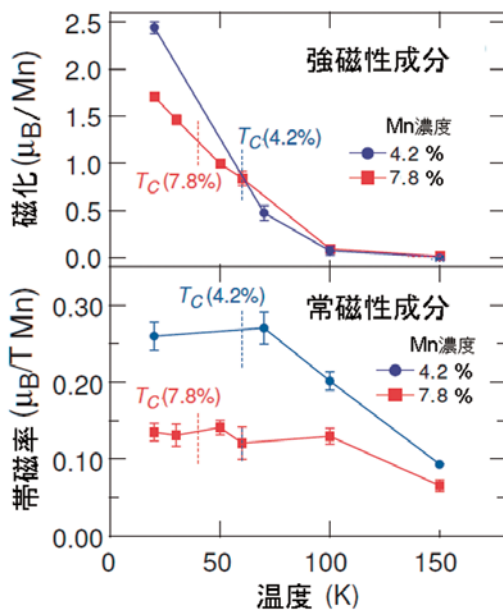


図2：ガリウムマンガン砒素におけるマンガン原子の強磁性成分と常磁性成分の温度依存性。 T_c は強磁性転移温度。強磁性成分の温度変化（上）から強磁性が不均一であること、常磁性成分の温度変化（下）が低温で弱くなることから、結晶格子の隙間にはいったマンガンがガリウムを入れ替わったマンガンのスピンと逆方向を向き強磁性を阻害していることがわかる。

気体分子の向きをそろえる新手法を開発

- 特殊なレーザーパルスを整形し、レーザー電場なしでの分子配向を実現 -

酒井 広文 (物理学専攻 教授)

通常はランダムな向きを向いている気体分子の向きを、レーザー電場の存在しない条件下で、頭と尻尾の向きを区別しつつ向きをそろえること(分子の配向制御)に世界で初めて成功した。ランダムな向きを向いた分子試料を用いた実験では、分子の向きに依存する効果については空間的に平均された結果しか得られない。したがって、気体分子の向きをそろえることは、分子構造の異方性に由来するさまざまな効果を研究するための基盤技術であり、世界の研究グループが分子の配向を制御する新しい技術の開発とその高度化にしのぎを削っている。

とくに、分子の配向制御の実現には、弱い静電場と永久双極子モーメントの相互作用を用いて分子の向きを決め、高強度レーザー電場とそれによって分子中に誘起された双極子モーメントとの相互作用を併用して配向の度合いを著しく増大させる手法が知られている。われわれの研究室ですでにこの手法を用い、分子の配向制御に世界で初めて成功していた。

従来の実験では、レーザー光のパルス

幅が分子の回転周期よりも十分に長く、分子配向はレーザー光のピーク強度付近で効果的に実現する(断熱的な分子の配向制御とよぶ)。この場合、典型的にナノ秒オーダーの比較的長い時間分子配向を維持できる大きなメリットがある。いっぽう、高強度レーザー電場の存在が、配向した分子試料を用いた応用実験における物理的あるいは化学的な現象に影響を及ぼす可能性もある。このため、高強度レーザー電場の存在しない条件下での分子配向の実現が、次なる課題として分子科学分野で強く望まれていた。

本研究室では、静電場とレーザー電場を併用する手法が断熱領域で有効なことに着目し、分子の回転周期 T_{rot} に比べて立ち上がりのゆっくりしたパルスをピーク強度付近で急峻に遮断することにより、断熱領域での配向度と同等の配向度を高強度レーザー電場が存在しない状況下で実現するまったく新しい手法を提案し、今回、その実現に世界で初めて成功した。

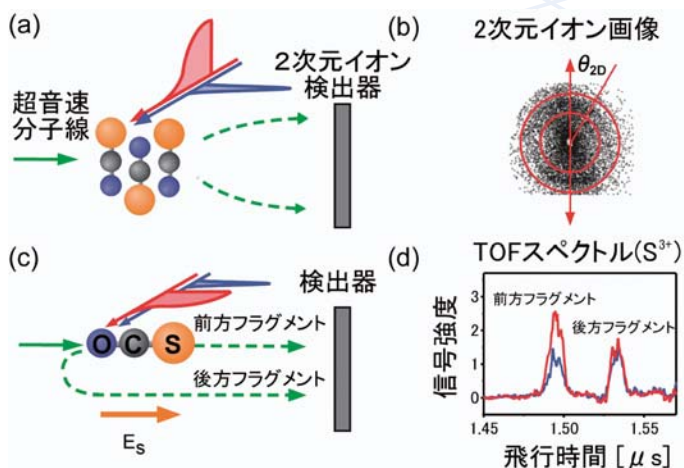
ピーク強度付近で急峻に遮断されるようなパルスは、プラズマシャッターとよ

ばれる手法を用いて整形した。試料として OCS 分子を用い、実証実験を行った。まず、2次元イオン画像化装置を用い、レーザー光が遮断される場所、 $T_{rot}/2$ および T_{rot} 付近で分子の配列度の時間発展を観測したところ、理論計算の時間発展とほぼ対応していることが確認できた。つぎに、飛行時間 (TOF) 型質量分析装置を用い、TOF 軸方向に偏光したプローブパルスを照射して観測される前方フラグメントと後方フラグメントのイオン量を調べた。フラグメントイオンの総量に対する前方フラグメントと後方フラグメントの差を配向度の指標とし、レーザー光が遮断される場所と T_{rot} 付近でその時間発展を観測したところ、理論計算の時間発展とほぼ対応していることが確認できた。これらの観測結果は、分子配向がレーザー電場の存在しない状況下で実現していることの確実な証拠と解釈できる。

この成果は、化学反応ダイナミクス、分子内電子の立体ダイナミクス、アト秒科学、表面物理学などの応用研究において、レーザー電場の存在しない条件下で頭と尻尾も区別して向きをそろった状態にある分子試料が新しい研究対象となったことを意味する。長年にわたり未だ技術であったレーザー電場の存在しない条件下での分子配向の実現は分子科学分野およびその関連分野における画期的な成果である。

本成果は、A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 013001, 2008 に掲載されるとともに、他分野の研究者にも関読が推奨される Editors' Suggestion の対象論文にも選定された。さらに、Nature 誌の RESEARCH HIGHLIGHTS 欄でもただちに取り上げられた (*Nature* (London) **454**, 257, 2008)。

(2008年6月20日プレスリリース)



(a) 分子の配列は、2次元イオン画像化法で調べる。(b) 2次元イオン画像化法を用いて観測した CO^+ イオンの2次元イメージ。このイメージを用いて配列度を評価する。(c) 分子が配向している様子は、飛行時間型 (TOF) 質量分析装置を用いて調べる。(d) S^{3+} イオンの TOF スペクトル。配向用のレーザー光を照射すると赤色で示したように、信号のピークが非対称になる。非対称性の度合いから配向度を評価する。(a) と (c) には、配列や配向用の整形されたレーザー光 (図中赤色) とプローブ用のレーザー光 (図中青色) の偏光方向が示されている。

樹齢 2000 年の屋久杉を使って太陽活動の歴史を探る

宮原ひろ子 (地球惑星科学専攻 日本学術振興会特別研究員),
横山祐典 (地球惑星科学専攻 講師)

太陽活動が約 11 年の周期で活発化と衰退をくりかえしていることはよく知られている。太陽活動はそのほかにも ~ 80 年周期, ~ 200 年周期などのさまざまな周期性をもちダイナミックに変化している。その変化は気候にも重大な影響をおよぼしている可能性がある。たとえば, 15 世紀 ~ 19 世紀頃に起こった小氷期は, ちょうど太陽活動がひじょうに低下していた時期と同期している。また, 9 ~ 13 世紀頃のいわゆる「中世の温暖期」や現代においては太陽活動が比較的活発であることも多くの研究者によって指摘されてきた。しかしながら, 太陽活動の長期的な変化を定量的に評価することはひじょうに難しく, 太陽活動の歴史における現在の太陽活動度の位置づけや温暖化への影響についてはまったく合意が得られていなかった。また, 太陽活動が気候を左右するメカニズムも, いくつかの説はあるものの, いまだ明確には理解されていない。

本研究では名古屋大学太陽地球環境研究所との共同研究により屋久杉の中に含まれる炭素同位体 (炭素 14) の分析により今から約 1100 年前の太陽活動の変動を復元した。炭素 14 は銀河系の外から飛来し太陽磁場の遮蔽効果を受ける銀河宇宙線によって生成されるため, その地球上における存在比は太陽活動度の変化に応じて変化する。太陽活動周期は標準的には約 11 年だが, 活動度がより高いとこの周期が短くなる傾向があることに着目し, 約 1100 年前の中世の温暖期における太陽周期の伸縮を調べた。小氷期においてはその周期が 14 年程度に伸びていたことが炭素 14 の分析に

より明らかになっている。分析の結果, 中世においては標準約 11 年の周期が約 9 年に短縮していたことが明らかになった。このことは, 現代よりも中世の方が太陽活動が活発であったことを意味している。

いっぽう, 樹木年輪の成長率の変化を指標とする手法によって復元されている中世の気候は, 15 世紀 ~ 19 世紀頃の小氷期にくらべるとひじょうに温暖である。中世の温暖期が活発な太陽活動によってもたらされた可能性を示唆している。しかし現代の気候は, 太陽活動がひじょうに活発であった中世と比較すると, 太陽の影響で説明できる以上に温暖化している。人間活動の影響によって, 気温が自然のサイクルでは説明できないほどに上昇していることを示している。この結果は, 昨年発表された IPCC (気候変動に関する政府間パネル) の第 4 次評価報告の内容を支持するものとなっている。

本研究ではさらに, 炭素 14 によって復元された小氷期と温暖期における太陽の状態の変化と気温変動を比較し, 太陽活動が気候を左右するメカニズムを探った。その結果, 地球の気温変動が, 日射量の変動よりも太陽の磁場の変動に大きく依存していることが明らかになった。太陽の磁場は, 上述のように銀河宇宙線を遮蔽する力をもっているが, その銀河宇宙線が雲の形成に作用する可能性が指摘されていた。気候が本来もっているサイクルを理解する上では, 太陽磁場の振る舞いを理解することがひじょうに重要であるということが示唆された。銀河宇宙線が雲の形成に作用する素過程は今後明らかにしていく必要がある。

本研究は, 科学研究費補助金の助成を得て行われ, H. Miyahara *et al.*, *Earth and Planetary Science Letters*, **272**, 290-295, 2008 に掲載された。

(2008 年 7 月 4 日プレスリリース)



■ 炭素 14 の分析に用いられた樹齢約 2000 年の屋久杉の切り株

水中での有機合成における革新的技術を開発

- ホルマリンを原料とする触媒的不斉合成の開発に成功 -

小林 修 (化学専攻 教授)

地球環境の保全は現代の重要課題であり、水のみを溶媒とする化学反応プロセスは、有害な有機溶媒を用いない点において理想的である。しかし水には、触媒や試薬が分解しやすく、かつ有機化合物が溶解しにくいという問題点があり、水中での有機合成を行うにはこれらの問題を解決する必要があった。私たちはこれまでに、スカンジウムトリフラートのような水の中で分解することなく安定に機能するルイス酸触媒を見いだし、スカンジウム触媒に長鎖アルキル基を導入することで界面活性剤の機能を持たせることにより(石けんの原理)、有機化合物が溶媒の水に溶けやすいように工夫を行ってきた。

いっぽう、水中での有機合成には、水溶性の分子では反応性が低いという問題があった。これまでの手法では、界面活性剤の作用で水中に疎水性の場所をつくり、そこを有機合成の反応場として構築していた。しかし水溶性の分子の場合、分子が疎水性反応場ではなく水そのものに溶解してしまうため、疎水性反応場に存在するもう一方の反応分子との接触が起きにくくなり、反応速度が大きく低下してしまう。そのため精密な制御を必要とする触媒的不斉合成反応もひじょうに起こりにくい(図1)。

ホルムアルデヒドは、炭素原子1個を有する重要な有機合成原料であるが、水溶液であるホルマリンとして用いられる

ことはほとんどない。ホルマリンとして使われた場合でも水と有機溶媒の混合溶媒が必要であり、今回のように水のみを溶媒とする場合の反応制御は困難であった。

本研究では、水のみを溶媒とし、スカンジウムトリドデシルスルフェート = Sc(DS)₃、ルイス酸—界面活性剤—体型触媒(LASC)の1つ=を触媒として、ホルマリンを用いるヒドロキシメチル化反応を行った。ホルムアルデヒドの反応の相手であるシリルエノラートとしてさまざまな置換基を有するものを用いたところ、いずれの場合も反応がスムーズに進行し、最高94%で目的とするヒドロキシメチル化生成物を得ることができた。さらに反応系に不斉配位子を加えたところ、さまざまなシリルエノラートを用いる条件で、高収率・高不斉選択性(最高96%)で目的とするヒドロキシメチル化生成物を得ることができた。

本研究で得られた知見は、ホルマリンによるヒドロキシメチル化反応のみにとどまらず、水中で水溶性分子を反応させる方法論の確立のための重要な足がかりとなると考えられる。この技術を用いることにより、水を溶媒とする環境にやさしい化学プロセスが今後ますます発展し、化成産品や医薬品の合成へ応用されていくことが強く期待される。

本研究は東京大学とJSTとの共同研究成果として得られ、M. Kokubo, C. Ogawa, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6909-6911, 2008に掲載された。

(2008年7月25日プレスリリース)

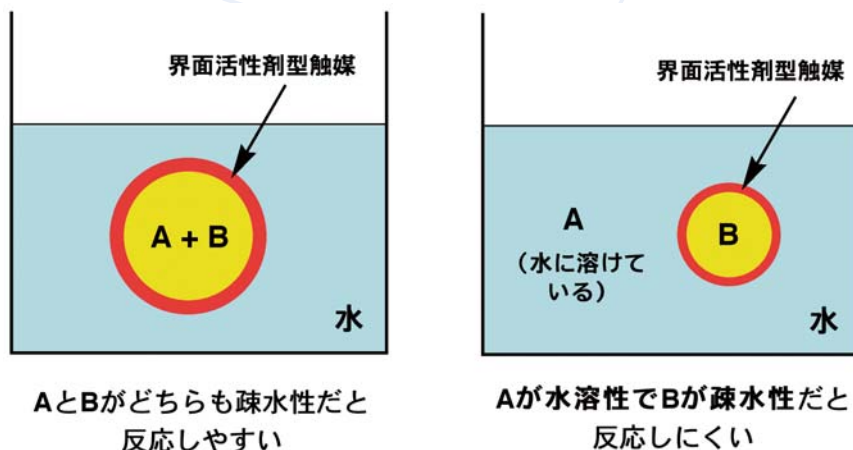


図1：疎水性の分子と水溶性の分子。AとBがどちらも疎水性なら同じ疎水性反応場に分布するので反応しやすく(左)、Aが水溶性だと水に溶解して疎水性反応場から逃げてしまうので反応しにくい(右)ことを示している。

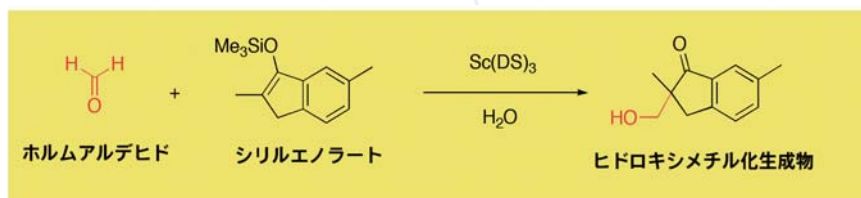


図2：ホルムアルデヒドとシリルエノラートとの反応。スカンジウム触媒存在下、水中でホルムアルデヒドとシリルエノラートが反応し、対応するヒドロキシメチル化体が生成する。

鉄系新高温超伝導体の理論を提唱

有田亮太郎 (工学系研究科物理工学専攻, 准教授),
青木 秀夫 (物理学専攻 教授)

超伝導は、電子が2個ずつペアを組みボース・アインシュタイン凝縮した巨視的量子現象であり、普通は極低温(絶対温度にして数十度)でしか起きない。だからこそ、1986年に発見された銅酸化物における絶対温度百度を超える「高温超伝導」は物性物理学の革命と言われ、普通は絶縁体である遷移金属酸化物が高温超伝導というのも大きな謎であった。その後、普通の超伝導では電子が、格子振動の量子であるフォノンをキャッチボールして引力相互作用するために起きるのは対照的に、高温超伝導では、クーロン斥力相互作用によって多数の電子が互いに避けあいながら動く「電子相関」効果による超伝導の電子機構が解明されてきた。これを契機に、遷移金属酸化物のような「強相関電子系」という新分野が切り拓かれたので、「革命」とよばれたのは妥当といえる。ところが、この15年以上、超伝導になる温度が上昇していない。そのため、「なぜ高温超伝導は銅なのか、銅以外には無いのか」という重要な疑問が宙に浮いた状態が続いてきた。

ところが今年に入りブレークスルーが起きた。主役は「銅」に変わり「鉄」である。東京工業大学の細野秀雄教授らのグループ

により、鉄化合物(鉄と砒素の化合物LaFeAsOに少量のフッ素を添加した物質、図1)が26 Kで超伝導を示すことが2月に発表され、世界的な研究が勃発した。Preprint serverに連日新結果が載り、またたく間に超伝導温度は50 Kを超えた。鉄という元素は単体で磁石にはなるが、高温超伝導とはあまり縁がないと信じられていたため、その意外性もまた研究の推進力となったといえる。実際、細野教授の発見の経緯も、超伝導を最初から目指したものではなく、透明電極という別の分野から発生した思いがけないヒットであった。

以上の背景で、ただちに知りたいのは、超伝導の機構、とくに「なぜ鉄なのか」という点である。われわれの理論グループは、この理論を世界に先駆けて構築した。すなわち、細野教授らの論文の第一報を受け、細野教授から提供されたこの物質の正確な結晶構造データに基づき、まず超伝導理論の出発点として、この物質のバンド構造を理論計算し、それに基づいて電子相関効果を取り入れるためのモデルづくりを初めて行った。銅酸化物のときにはバンドが比較的簡単であったのとは対照的に、鉄系新超伝導体のバンドは思いのほか複雑であることが分かった。

われわれのグループは、電子相関効果がどのように超伝導や磁性を発現させるかはバンド構造に敏感であることを逆用して、より高温での超伝導や磁性を発現させるという「電子相関物質設計」という概念を長年にわたり提唱してきた。これを机上の空論ではなく実現させるのがもっとも難しいところとなるが、自然の妙と言わなければならない。モデルに基づいて電子機構超伝導に関する計算を行った結果、確かにバンドの特徴を反映して、ボース凝縮する電子ペアも特徴的な対称性(拡張s波、図2)をしていることが明らかにされた。

実は、本2008年は超伝導のひとつの節目といえ、BCS理論(1957年)のほぼ半世紀後であり、超伝導と関連深い超流動は、カマリング・オネスがヘリウムの液化を1908年に実現したのが事始めであり、その百周年も記念した低温物理学国際会議(本年8月アムステルダム)でも鉄系超伝導のrump sessionが行われた。鉄系超伝導の全体像については、今後さらなる実験、理論の研究を待つ必要があり、実際わが国でも目ざましい勢いで研究が勃興しているが、より高温の超伝導を現実化するひとつのヒントになり得るかもしれない。本理論の路線に沿った物質探索にも期待がかかる。

本研究は、黒木和彦教授・白井秀知氏(電通大)、大成誠一郎助教・田仲由喜夫准教授・紺谷浩准教授(名大)との共同研究で、*Physical Review Letters*, **101**, 087004, 2008に掲載された。

(2008年8月1日プレスリリース)

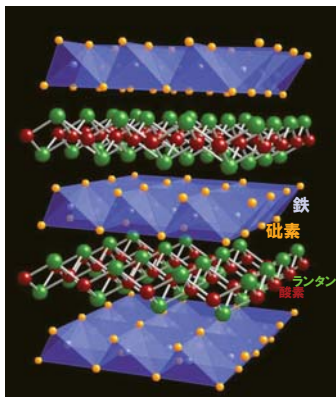


図1: 鉄化合物新超伝導体の結晶構造。砒化鉄の層が積層されている。

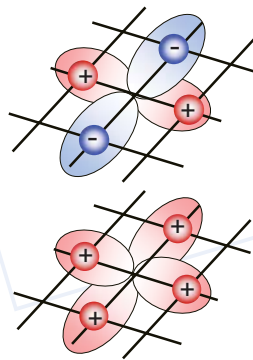


図2: 銅酸化物高温超伝導体のd波クーパー対(上)と、鉄化合物高温超伝導体の拡張s波クーパー対(下)を正方格子上で示す。