

トピックス

透明希薄磁性酸化物：コンビナトリアル技術による探索

Transparent Diluted Magnetic Oxide: Explorations Using Combinatorial Technique

福村知昭・川崎雅司・鯉沼秀臣* 東北大学金属材料研究所・* 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター

T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma*, Institute for Materials Research, Tohoku University and

*Frontier Collaborative Research Center, Tokyo Institute of Technology

Diluted magnetic semiconductors have charge and spin degrees of freedom leading to interplay that shows promise for novel devices. The II-VI and III-IV compound semiconductors have been extensively studied. Recently oxide semiconductors doped with transition metal magnetic impurities, called diluted magnetic oxides, have attracted much attention due to their potential for high Curie temperatures. We report here on our recent studies of diluted magnetic oxides based on ZnO and TiO₂ that are doped with 3d transition metal using combinatorial materials synthesis and high throughput screening. Such methods were developed toward rapid materials discovery for novel functions.

Key words: combinatorial materials science, diluted magnetic oxide, oxide semiconductor, diluted magnetic semiconductor, transparent magnet, zinc oxide, titanium dioxide

1. はじめに

最近、半導体に磁性不純物をドープした半導体と磁性体の機能を併せ持つ希薄磁性半導体の研究が盛んになってきている。これらのホスト半導体材料としてはII-VI族およびIII-V族化合物半導体が主流である。一方、酸化物半導体に対しては磁性不純物をドープして希薄磁性半導体として扱うといった試みがなかった。本稿では高速材料合成に適したコンビナトリアル技術を利用してZnOやTiO₂といった身近な透明酸化物半導体に3d遷移金属をドープした希薄磁性酸化物薄膜を作製し、電子・磁気・光物性を高速にスクリーニングした試みを紹介する。

2. 希薄磁性酸化物

2.1 希薄磁性半導体研究の現状

希薄磁性半導体は、キャリア濃度を制御できる半導体に新たな自由度としてスピンを注入した材料で、光やキャリアによるスピンの制御やスピンの二準位系を利用した量子コンピューターのキュビットの実現など、光-キャリア-スピンの相互作用による新機能を用いた次世代デバイス材料の候補として期待されている。本研究のきっかけでもある

化合物半導体をベースとした希薄磁性半導体の研究は、20年ほど前からII-VI族半導体を用いて行われていた¹⁾。ドープする磁性不純物はほとんどのケースでMnのみであったが、巨大磁気抵抗効果や巨大磁気光学効果など、ホストにスピンを注入した効果が顕著に現れており、実際に光アイソレーター用の材料としても用いられている²⁾。II-VI族半導体には数十%までMnをドープ可能であるが、キャリア濃度はたかだか10¹⁹ cm⁻³であり、キャリア誘起強磁性のメカニズムで期待されるキュリー温度は1 Kのオーダーで³⁾、実際に同程度の値である⁴⁾。一方、III-V族半導体にもMnドープが試みられていて、(Ga,Mn)Asにおいては約110 Kという高いキュリー温度を示し⁵⁾、光誘起強磁性⁶⁾、スピン偏極注入⁷⁾、電界効果による強磁性変調⁸⁾、と興味深い物性が報告されている。デバイスの室温動作を目指す場合、室温強磁性が必要であるが、ここ最近になって新物質の報告が相次いでおり^{9)~11)}、さらなる進展が望まれている。

2.2 酸化物のメリット

酸化物半導体は古くから知られていたが、主にデバイスグレードの半導体として見られていなかったためか、希薄磁性半導体のホストとして見なされたことはなかった。しかし、近年の酸化物薄膜技術の進歩から酸化物薄膜の品質が格段に向上し、ワイドギャップ酸化物半導体ZnOのエピタキシャル薄膜が室温で紫外レーザー発振を示したこと也有って¹²⁾、半導体として見直されつつある。酸化物半導体はワイドギャップを有し可視光に透明なものが多い。したがって、キャリアの極性を制御することで、窓ガラスに組み込んだり思いのままに着色したりすることができる透明な電子回路への道が開ける¹³⁾。同様に酸化物半導体を室温強磁性にすれば、透明な電子回路と組み合わせることにより、究極的には透明なコンピューターができる。

3. コンビナトリアル材料科学

3.1 これまでの展開

コンビナトリアルケミストリーは、有機合成に初めて用いられた^{14), 15)}。試験管にあたる多数のポリマービーズにメ

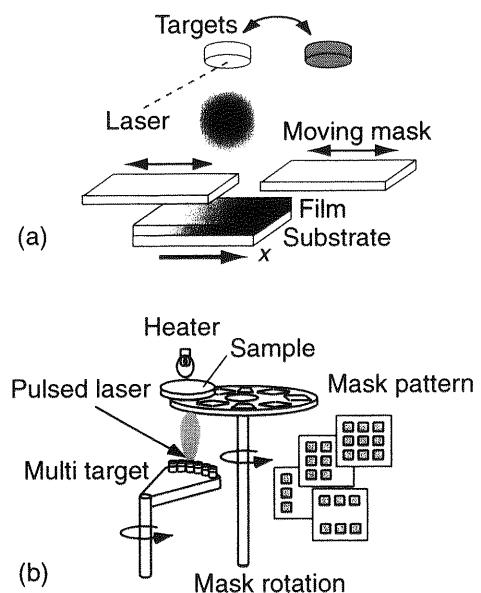


Fig. 1 Fabrication methods of combinatorial library: (a) composition-spread, (b) discrete phase-spread methods.

モリーチップをはめ込み、コンピューターの指示に従って次々に試薬を分離・精製して、大量の化合物群（ライブラリー）を合成する。医薬品開発ではすでにその方法論の強力さが認識されており、標準化された装置や物質設計・解析（バイオインフォマティクス）が米国のベンチャー企業を中心を開発されつつある。無機物質でも初等的ではあるが同様な試みは行われていたが^{16), 17)}、コンビナトリアル材料科学としての方法論が明示されたのは1995年と比較的最近である¹⁸⁾。日本でも主に酸化物を対象にしてほぼ同時期から取り組まれている¹⁹⁾。無機物質は物質が多様であり、有機物質のように普遍的なプロセスがまだ確立していないため、一度に合成される材料数は限られ、評価技術も確立していない。しかしながら、著者らの感触では現状でも2桁近く材料合成の速度が向上している。最近では、計算科学の発達が目覚しく、「マテリアルデザイン」²⁰⁾や「コンビナトリアル計算化学」²¹⁾などの現実の材料系に対して物性を予測する分野が急速に台頭してきている。これらの予測・検証と材料開発をタイアップさせるのには本方法がうってつけであろう。

3.2 薄膜作製技術

薄膜ライブラリーの作製技術はいろいろあるが、各物質の蒸着むらを利用して自然に組成傾斜をつける手法²²⁾、未反応物質（プレカーサー）を移動マスクを用いて基板上に組成傾斜をつけて蒸着した後、ポストアニールで反応・結晶化を行う手法²³⁾、移動マスクを用いて高温に加熱された基板上に組成傾斜をつけたas-grown膜を蒸着する手法²⁴⁾、が主に挙げられる。著者らは後者を利用している。より細分すると、組成を連続的に（Fig. 1(a))²⁵⁾、または離散的に（Fig. 1(b))²⁶⁾変化させる場合の2種類がある。両者と

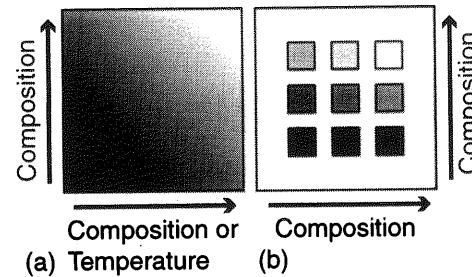


Fig. 2 Typical examples of combinatorial library: (a) composition-spread (and temperature-gradient), (b) discrete phase-spread libraries.

も原型はレーザーアブレーション法であり、マスクの移動と同期させて、組成の異なる複数のセラミックスターゲットに交互にパルスレーザーを照射し、組成を変化させていく。高温に加熱された基板上で、分子層を堆積する間にターゲットを交互にアブレーションしているため、膜の厚さ方向に対して組成は一定である。Fig. 2はライブラリーの一例であるが、組成を変化させるだけでなく、基板温度に傾斜をつけることも試みており、薄膜の作製条件の最適化が大幅にスピードアップしている²⁷⁾。

3.3 薄膜の磁性評価法

ライブラリーの評価は各物性に応じたハイスループット評価装置を用いて高速に行う必要がある。今回は磁性評価装置に話を絞る。

磁化特性を測定するには、主にSQUID磁束計（SQUID: Superconducting Quantum Interference Device、超伝導量子干渉計）が用いられる。これは装置の構造上、試料全体の磁化を検知するので、ライブラリーのような単一基板上に異なる材料が集積されている場合には、個々の材料の磁化を分離できない。したがって、高速な磁化測定は不可能であるため、局所的に磁化を測定できる手法が必要になる。探索機能を強磁性に限定する場合、強磁性体は微視的な磁区構造を無磁場下で自発的にもつため（Fig. 3）、磁区構造の有無で強磁性発現の磁場測定のための走査型プローブ顕微鏡が適している。その中にもいくつか種類があるが²⁸⁾、磁場感度が圧倒的に高いという点で走査型SQUID顕微鏡が最適である²⁹⁾。例えば薄膜試料直上を一直線に走査するだけで、強磁性や反強磁性が判別できる²⁴⁾。

通常の磁束計は、薄膜試料の場合に磁場下で薄膜と基板の両方からの磁化のシグナルを検知することになる。一般に薄膜試料では、薄膜の厚さが基板の厚さの千分の一以下であるので、基板に微量の常磁性不純物が存在する場合でもその磁化のシグナルは無視できないオーダーになりうる。走査型SQUID顕微鏡を用いる場合、磁場を印加しないので、基板の常磁性不純物からのシグナルは無視できる。磁束計に比べて定量性はやや損なわれるが、薄膜に起

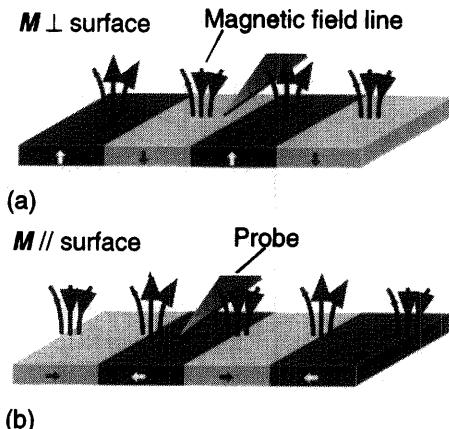


Fig. 3 Magnetic field emerging from magnetic domain without external magnetic field: (a) magnetic domain structure with perpendicular magnetization, (b) with in-plane magnetization.

因した磁化を測定していると言える。また、ミクロンオーダーの空間分解能があるので、磁区構造の一様性から薄膜内の磁性体偏析物の有無を調べることが可能である。この手法はスピンの長距離秩序に起因するマクロな磁化から生じる磁場を直接検知しているので、強磁性の判断という意味では基板の磁性も重畳されてしまう $M-H$ 測定よりも直接的であると考えられる。

4. 実験と考察

4.1 ZnO がホストの場合

ZnO は紫外レーザー材料として注目されており、不純物ドープによる 4 eV までのワイドギャップ化³⁰⁾ や強誘電体化³¹⁾ など興味深い性質を示す。有効質量は $\sim 0.3 m_e$ (m_e : 電子の質量) で、従来の II-VI 族半導体とは異なり n 型キャリアは 10^{21} cm^{-3} を超えるドーピングが可能である。そこで、3d 還移金属磁性不純物のドープを行えば、電子ドープで高いキュリー温度を持つ強磁性体ができるのではないかだろうか、と思ったのが本研究の始まりである³²⁾。レーザーアブレーション法は非平衡成長プロセスであるので、熱力学的固溶限を超えた不純物ドーピングが可能である。たとえば、Mn は ZnO 中に 30% 以上まで固溶しており、格子定数の Mn 量に比例した変化、Mn イオンの $d-d$ 還移に起因するバンドギャップ内吸収や顕著な磁気抵抗の存在、 Mn^{2+} イオン (d^5) の高スピン配置など、陰イオンに S, Se, Te をもつ従来の II-VI 族半導体ベースの希薄磁性半導体と同様の性質を示した。ZnO も、Mn ドープにより希薄磁性半導体になりうることが示されたわけである。次のステップとしては、ZnO は III-V 族半導体のような n 型化が困難なせいもあり、他の還移金属のドープが挙げられる。ただし、具体的な指針はなかった。そこでコンビナトリアル手法の登場である：3d 還移金属全種類のドープを試みた。還移金属の種類によって固溶限も変わることが期

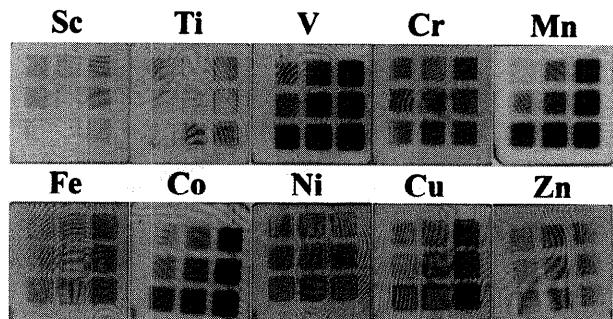


Fig. 4 Photograph (gray scale) of 3d transition-metal (TM)-doped ZnO libraries.

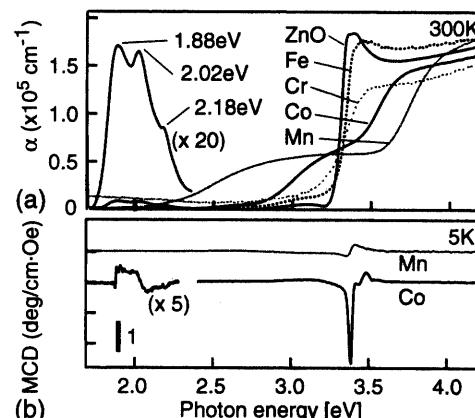


Fig. 5 TM-doped ZnO films: (a) optical absorption, (b) magnetic circular dichroism spectra.

待されるので、各遷移金属に対して組成を変化させたライブラリーを作製した³³⁾。

Fig. 4 に 3d 還移金属ドープ ZnO 薄膜ライブラリーの写真（原版はカラー、本報では印刷の都合で白黒）を示す³⁴⁾。波状のパターンは干渉光の効果である。サファイア c 面基板上に 3×3 個のドープ量の異なる c 軸配向エピタキシャル薄膜ピクセルが配列している。ZnO は透明であるが、Fig. 5(a) の吸収スペクトルに示すように各遷移金属のドープでバンドギャップ付近の吸収の振舞が異なっていて $d-d$ 還移による吸収でさまざまな色がついている。Mn ドープの場合、3 eV 付近でブロードな吸収が見られるが、Co ドープの場合、2 eV 付近で各 $d-d$ 還移の吸収ピークが分離して見られる。磁気光学測定の結果から、全ライブラリーのうち、Mn ドープと Co ドープで顕著な磁気光学効果が見いだされた (Fig. 5(b))³⁵⁾。特に Co ドープでは、低温に限られるがバンドギャップ付近で光アイソレータに用いられている (Cd, Mn)Se と同程度の大きい磁気光学効果を示すため、短波長用の磁気光学材料として期待がもてる³⁶⁾。

走査型 SQUID 顕微鏡で磁区観察を行ったが、強磁性の発現は見られていない。Mn ドープに対して、 $\text{Zn}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{O}$ 単膜の磁化測定を行ったところ、スピングラス的な挙動を示した (Fig. 6(a))³⁷⁾。磁化の逆数の温度依

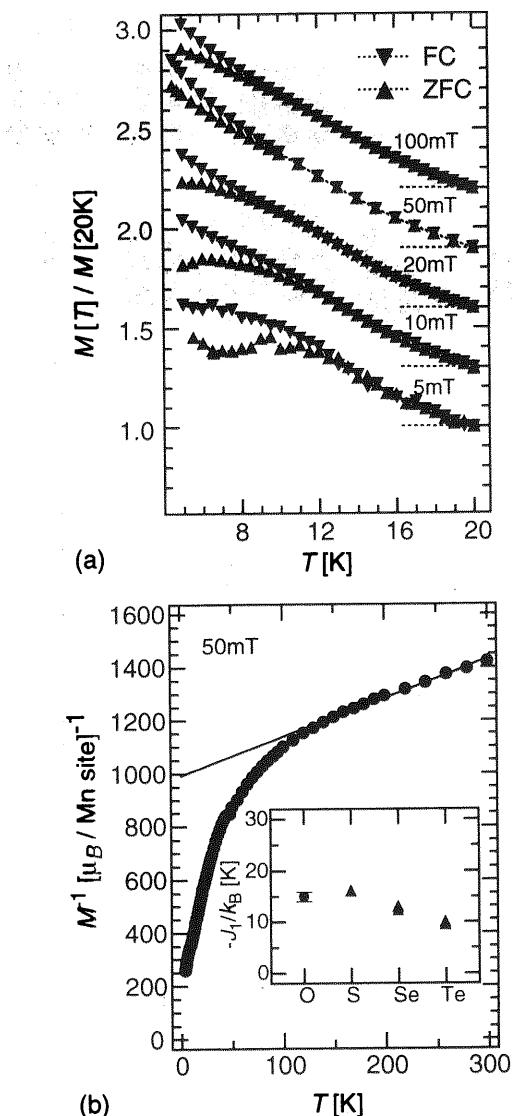


Fig. 6 (a) $M-T$ curves for $Zn_{0.64}Mn_{0.36}O$ film with zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC). The curves are shifted vertically. (b) Curie-Weiss plot of the film. Inset: exchange interaction derived from (a) (circle) and reported values (triangles).

存性から求めたキュリーワイス温度は -1900 K と大きい反強磁性的交換相互作用を示唆しており (Fig. 6(b)), 得られた交換相互作用の大きさは他の II-VI 族希薄磁性半導体より大きいことから、陰イオンの半径が小さくなるとともに交換相互作用の絶対値が大きくなるというケミカルトレンドは保たれていることがわかった。

遷移金属とともに電子ドーパントとして Al をドープすると、縮退半導体の挙動を示すまで電子のヘビードープが可能である。Fig. 7 に各遷移金属ドープに対する磁気抵抗の温度依存性の結果を示す³⁴⁾。ノンドープにおいては低温で弱局在の挙動を示すが³²⁾、遷移金属ドープにより磁場に対する挙動が大きく変化している。Cr ドープと Mn ドープに関しては、s-d 交換相互作用によるスピン分裂に起因

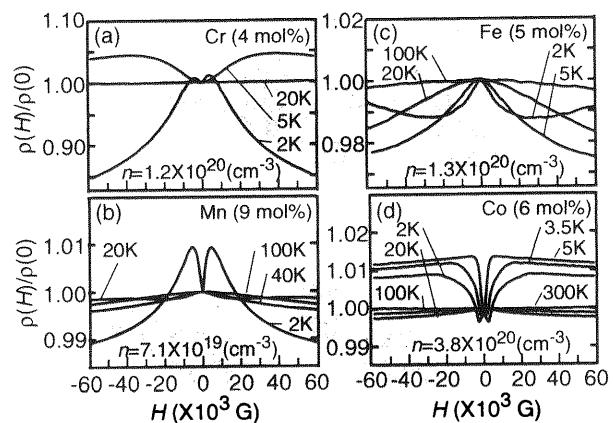


Fig. 7 Isothermal magnetoresistance for (a) Cr-, (b) Mn-, (c) Fe-, and (d) Co-doped ZnO films.

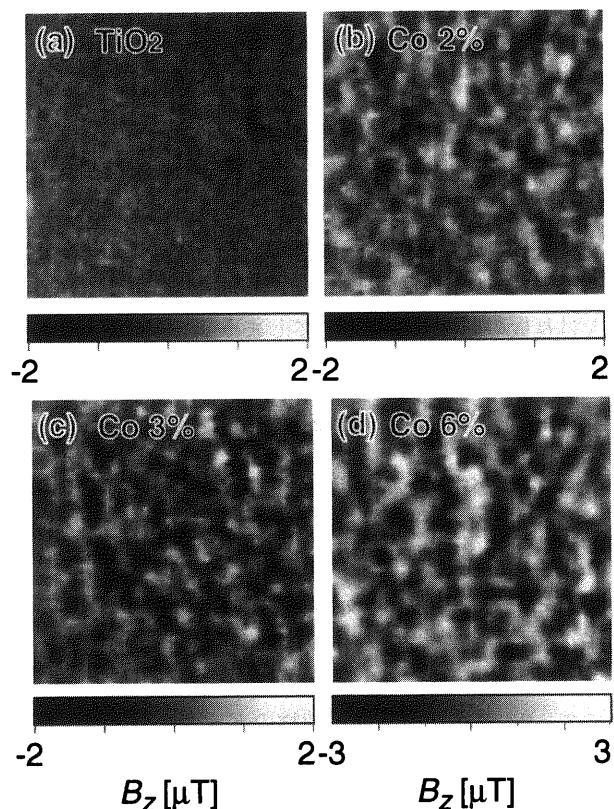


Fig. 8 Magnetic images for pure TiO_2 and Co-doped TiO_2 films at 3 K. Scanned areas are $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$.

した低磁場の正の磁気抵抗と³⁸⁾、電子のスピントラップ間の再配列によるフェルミ準位の上昇に起因した高磁場の負の磁気抵抗³⁹⁾が見られ、従来の II-VI 族希薄磁性半導体と定性的に同じ挙動である。一方、Co ドープに関しては、低磁場で大きい正の磁気抵抗を示して高磁場ではほぼ一定となる、通常のメカニズムでは説明できない異常な挙動を示している。

4.2 TiO_2 がホストの場合

光触媒として知られているワイドギャップ酸化物半導体 TiO_2 において、不純物準位に起因した光増感を期待して

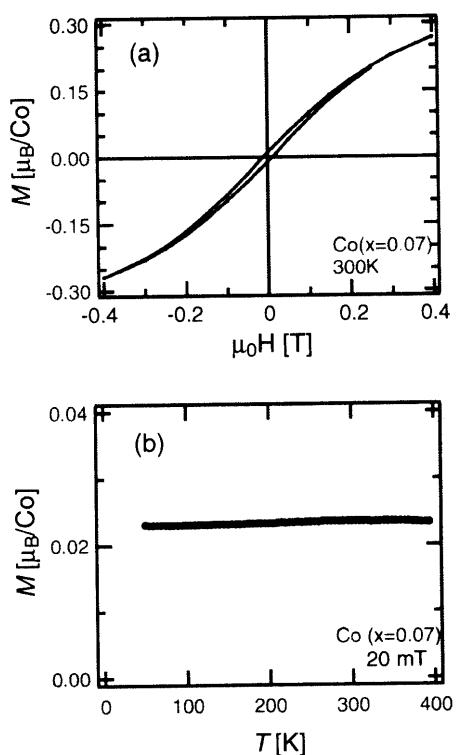


Fig. 9 Co-doped TiO_2 film: (a) M - H and (b) M - T curves.

コンビナトリアル手法により遷移金属ドープを行っていたが、これも希薄磁性酸化物の範疇に属する。そこで、走査型SQUID顕微鏡により磁性を高速に評価した。Fig. 8に走査型SQUID顕微鏡で観察した磁場像を示す¹⁰⁾。ノンドープ TiO_2 では有意な磁場のシグナルは検知されていないが、Co ドープ量が増えるに従って磁場が増加している。磁場の分布に偏りがないことから、ミクロンオーダーの偏析物は存在しないことがわかる。透過電子顕微鏡により、薄膜の断面の観察も行っているが磁性不純物のクラスターに相当するものはなかった。磁化測定では 400 K に至るまで磁化が目立って減少せず有限の値を示している (Fig. 9)。この試料は可視光で透明であるため、遷移金属をドープした酸化物半導体における達成目標のひとつであった室温透明磁石の探索がヒットしたことになる。しかしながら、 TiO_2 は他の酸化物半導体に比べて高抵抗で、制御できるキャリア濃度範囲が狭い。Fig. 10 からわかるように低磁場では磁気抵抗が小さいが、キャリア濃度の制御により低磁場の磁気抵抗がより大きくなる可能性もある。今後の応用にも向けた進展のためには幅広いキャリア濃度の制御が不可欠であろう。

4.3 考 察

ZnO と TiO_2 に遷移金属をドープした結果、Co をドープした TiO_2 のみしか強磁性は確認されていない。これらの材料の主な相違点は、(1) ZnO (ウルツァイト構造) では 4 配位構造をとり、 TiO_2 (アナターゼ構造) では 6 配位構造をとるため、3d 軌道の結晶場分裂がエネルギー軸に関

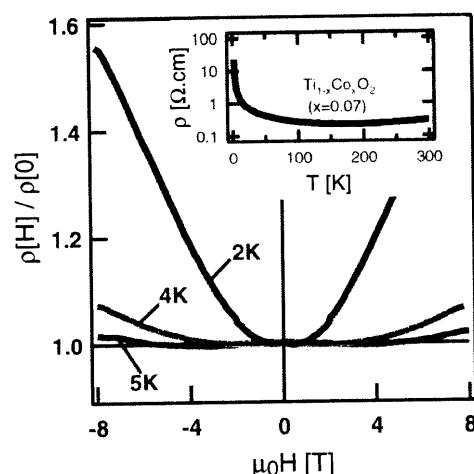


Fig. 10 Isothermal magnetoresistance for Co-doped TiO_2 film. Inset: ρ - T curve in zero magnetic field.

して互いに逆になり、6配位構造のほうが一般に2倍程度結晶場分裂が大きくなること、つまり、6配位構造のほうが低スピン配置を取りやすいことと、(2) ZnO では伝導バンドが主に Zn の 4s 軌道の寄与が大きく、 TiO_2 では主に Ti の 3d 軌道の寄与が大きいことである。希薄磁性酸化物のホスト材料として、他に 6 配位構造の SnO_2 (ルチル構造) も試しているが、強磁性は発現していない。したがって、配位数は無関係のようである。これらの材料はすべて電子キャリアであるが、 TiO_2 のみ d 軌道性をもつ。したがって、Ti-Co もしくは Ti-O-Co の d-d または d-p-d 交換相互作用が重要そうである。強磁性のメカニズムは、低いキャリア濃度から推測すると、従来の希薄磁性半導体でしばしば用いられていたメカニズムであるキャリア誘起強磁性よりは、運動・ポテンシャル交換相互作用の競合や二重交換相互作用といった遷移金属酸化物に適用されていたメカニズムのほうがふさわしいようである。本稿では実験結果を主に述べたが、遷移金属ドープ ZnO の磁性に関して理論計算も最近行われている^{40), 41)}。それによると、Mn をドープした p 型 ZnO は室温以上のキュリー温度を示し、V, Cr, Fe, Co, Ni をドープした n 型 ZnO は反強磁性やスピングラス状態より強磁性がエネルギー的に安定であることが予測されている。 n 型 ZnO の場合では、著者らの実験結果は計算による予測とは異なっている。しかしながら、Co ドープ ZnO において強磁性を示唆する実験結果もあるので⁴²⁾、今後の展開を待ちたい。

5. ま と め

コンビナトリアル手法による ZnO と TiO_2 をベースとした希薄磁性酸化物のライブラリー作製と主に磁性の評価について述べた。従来の希薄磁性半導体の研究の単なる模倣であれば、試料作製が Mn ドープに限定され、 ZnO や TiO_2 に Co をドープするという発想には至らなかったで

あろう。多数の材料を短期間で合成する手法があったからこそ、3d遷移金属すべてをドープしようという試みができたわけである。室温透明磁石探索という観点ではCoドープTiO₂しか発見できなかったわけであるが、CoドープZnOの大きな磁気光学効果という発見もあった。本稿では紹介できなかったが、希薄磁性酸化物ライブラリーに関しては、数多くの物性測定グループから測定の引き合いがあり、いろいろな結果が出ている。本研究のように、多数の材料を厳密に同一作製条件のもとで系統的に作製すれば、多くの系統的な物性測定データが得られて、それからトレンドを容易に引きだすことが可能である。また、ライブラリーの高速測定という要請から、強力な測定手法も開発されつつある。本方法はしばしば単なる材料合成技術と見られがちであるが、薄膜技術や物性評価技術の発展が促され、新物質の発見や新測定技術が生まれる、というポジティブフィードバックが生じているという意味で、科学と技術が完全に融合した領域であるといえよう。

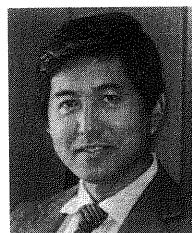
謝 辞 本研究は、長谷川哲也（東京工業大学）、松本祐司（同左）、知京豊裕（物質・材料研究機構）、金政武（同左）、安藤功兒（産業技術総合研究所）の諸氏との共同研究です。藤森淳（東京大学）、溝川貴司（同左）の諸氏からは有益なコメントをいただきました。本研究は、科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業と物質・材料研究機構コンビナトリアルプロジェクトの援助を受けています。

文 献

- 1) J. K. Furdyna: *J. Appl. Phys.*, **64**, R29 (1988).
- 2) K. Onodera, T. Masumoto, and M. Kimura: *Electron. Lett.*, **30**, 1954 (1994).
- 3) T. Dietl, A. Haury, and Y. M. d'Aubigne: *Phys. Rev. B*, **55**, R3347 (1997).
- 4) A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigne: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 511 (1997).
- 5) H. Ohno: *Science*, **281**, 951 (1998); H. Ohno: *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 110 (1999).
- 6) S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4617 (1997).
- 7) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukara, H. Ohno, and D. D. Awschalom: *Nature*, **402**, 790 (1999).
- 8) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtomo: *Nature*, **408**, 944 (2000).
- 9) G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, and K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L949 (2000).
- 10) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma: *Science*, **291**, 854 (2001).
- 11) H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L118 (2000).
- 12) Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa: *Solid State Commun.*, **103**, 459 (1997).
- 13) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono: *Nature*, **389**, 939 (1997).
- 14) M. J. Plunkett and J. A. Ellman: *Scientific American*, April, p. 54 (1997).
- 15) コンビナトリアルケミストリー研究会編: コンビナトリアルケミストリー (化学同人, 1997).
- 16) J. J. Hanak: *J. Mater. Sci.*, **5**, 964 (1970).
- 17) D. Lederman, D. C. Vier, D. Mendoza, J. Santamaria, S. Shultz, and I. K. Schuller: *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3677 (1995).
- 18) X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, and P. G. Schultz: *Science*, **268**, 1738 (1995).
- 19) 機能材料, **21**(1), (2000).
- 20) 吉田博、佐藤和則、山本哲也: 応用物理, **70**, 969 (2001).
- 21) 鈴木研、高見誠一、久保百司、宮本明: 機能材料, **21**(1), 63 (2001).
- 22) R. B. Van Dover, L. F. Schneemeyer, and R. M. Fleming: *Nature*, **392**, 162 (1998).
- 23) Y. K. Yoo, F. Duewer, H. Yang, D. Ying, J. W. Li, and X. D. Xiang: *Nature*, **406**, 704 (2000).
- 24) T. Fukumura, Y. Okimoto, M. Ohtani, T. Kageyama, T. Koida, M. Kawasaki, T. Hasegawa, Y. Tokura, and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3426 (2000).
- 25) T. Ohnishi, D. Komiyama, T. Koida, S. Ohashi, C. Stauffer, H. Koinuma, A. Ohtomo, M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, T. Kikuchi, and K. Omote: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 536 (2001).
- 26) Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L603 (1999).
- 27) T. Fukumura, M. Ohtani, J. Nishimura, T. Kageyama, T. Koida, M. Lippmaa, M. Kawasaki, T. Hasegawa, and H. Koinuma: *Proc. SPIE*, **4281**, 17 (2001).
- 28) 福村知昭、長谷川哲也: 日本物理学会誌, **55**, 519 (2000).
- 29) T. Morooka, S. Nakayama, A. Odawara, M. Ikeda, S. Tanaka, and K. Chinone: *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 3491 (1999).
- 30) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).
- 31) A. Onodera, N. Tamaki, Y. Kawamura, T. Sawada, and H. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5160 (1996).
- 32) T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3366 (1999).
- 33) Z. Jin, M. Murakami, T. Fukumura, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, M. Kawasaki, and H. Koinuma: *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 55 (2000).
- 34) Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3824 (2001).
- 35) K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7284 (2001).
- 36) K. Ando, H. Saito, Zhengwu Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2700 (2001).
- 37) T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 958 (2001).
- 38) M. Sawicki, T. Dietl, J. Kossut, J. Igalszon, T. Wojtowicz,

- and W. Plesiewicz: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 508 (1986).
39) T. Wojtowicz, T. Dietl, M. Sawicki, W. Plesiewicz, and J. Jaroszynski: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2419 (1986).
40) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand: *Science*, **287**, 1019 (2000).
41) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L555 (2000); *ibid.*, **40**, L651 (2001).
42) K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 988 (2001).

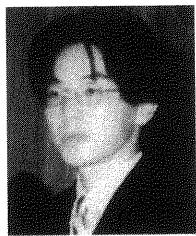
(2001年8月20日受理)



鯉沼秀臣 こいぬま ひでおみ

昭45 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了, 同年 カンサス大学博士研究員, 昭47 東京大学工学部助手, 昭54 東京大学工学部講師, 昭56 東京大学大学院工学系研究科助教授, 昭62 東京工業大学工業材料研究所(現 応用セラミックス研究所)教授, 平12 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター教授, 現在に至る。

専門 コンビナトリアルアトムテクノロジーと新機能探索
(工博)



福村知昭 ふくむら ともてる
平10 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 同年 東京工業大学大学院総合理工学研究科リサーチアソシエイト, 平13 先導プログラムコンビナトリアルプロジェクト特別研究員, 同年 東北大学金属材料研究所助手, 現在に至る。
専門 コンビナトリアル材料科学 (工博)



川崎雅司 かわさき まさし
平1 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 同年 IBM ワトソン研究所博士研究員, 平3 東京工業大学工業材料研究所(現応用セラミックス研究所)助手, 平9 東京工業大学大学院総合理工学研究科助教授, 平13 東北大学金属材料研究所教授, 現在に至る。
専門 金属酸化物薄膜の原子レベル制御とデバイス応用
(工博)