

# 長谷川「ナノ光磁気デバイス」プロジェクト

プロジェクトリーダー 長谷川 哲也

## 【基本構想】

エレクトロニクスは現代社会を支えるバックボーンの一つであり、その発展なしに我が国の将来は語れないといっても過言ではない。しかし、エレクトロニクスに対する要求は、単なる高集積化、高性能化にとどまらず、ますます複雑かつ多様化しており、現有技術の延長ではその実現は困難になってきている。このような状況下で近年、デバイスを構成する電子材料そのものの開発に大きな期待が集まっている。なぜならば、新しい原理に基づく新機能の出現は常に大きなブレークスルーをもたらすからである。

本研究プロジェクトでは、特に光および電子と磁性との相互作用に注目し、同相互作用を利用した新規で高性能の材料開発、ならびにそれを用いたプロトタイプデバイスの作製を目的とする。具体的には、可視領域で透明かつ巨大な磁気光学効果を示す材料を用いた光アイソレータ、室温強磁性・強誘電体を用いた電場制御光スイッチ、光誘起磁気相転移材料を用いた光メモリなどをターゲットとする。ここで、ナノテクノロジーの導入は不可欠であり、原子層制御エビタキシー技術を駆使し、超格子を含めた結晶構造、界面状態、相分離構造などを人為的に制御する。

## 1. 平成 15 年度の研究目的

プロジェクト 1 年目となる平成 15 年度は、以下の各項目を重点課題として研究開発を行った。

- (1) コバルト添加二酸化チタン薄膜の合成条件の最適化ならびに光アイソレータ応用にむけた磁気光学効果の把握
- (2) 化学置換によるコバルト添加二酸化チタン薄膜のキャリア制御
- (3) 二酸化チタンをベースとする新しい磁性材料の探索

コバルト添加二酸化チタンは、最近我々が発見した室温透明磁性体である。キュリー温度は 500K 以上であり、磁性半導体としては最高値を誇っている。また、同材料は紫外～可視において巨大な磁気光学効果を示すため、本プロジェクトでは、光の整流器である光アイソレータとしての早期応用を目指している。

コバルト添加二酸化チタンは、非平衡条件下でしか合成できない準安定物質であり、レーザー-MBE 法により高品位の薄膜を作製することが可能である。本年度は、同材料の光アイソレータ応用を目指し、それに適した薄膜合成条件の最適化を最重要課題とした。光アイソレータに応用する場合、大きな磁気光学効果を持つことはもちろんのこと、透明度が高いことが求められる。そこで、400nm 近傍の波長におけるカー回転角および透過率を指標として、各種合成パラメータの最適化を図った。中でも、基板温度および酸素分圧は重要なパラメータであり、系統的な研究をすすめた。

また、こうして得られた薄膜がどのような磁気光学効果を示すのかを把握することも極めて重要である。本材料では、伝導キャリアがコバルトスピン間の強磁性秩序を媒介していると考えられている。この機構によると、母体であ

る二酸化チタンのバンドギャップ（～350nm）近傍で、磁気光学効果は特徴的な振動構造を示し、ファラデー効果が最大となる。従って、磁気光学スペクトルを詳細に測定することにより、本材料が「得意」とする波長領域を掌握する。

本コバルト添加二酸化チタンの場合、薄膜合成時に生じた酸素欠損により伝導キャリアが生じていると考えられる。キャリアが多いほど強磁性発現には有利であるが、酸素欠損のみによりキャリアを導入しようとした場合、膜質の低下および膜の着色が、ある程度避けえない。そこで、化学置換によるキャリア制御を試みた。本研究で特に注目したのはニオブである。二酸化ニオブはルチル構造をとり、二酸化チタン（ルチル）と広い範囲で固溶すると予想される。

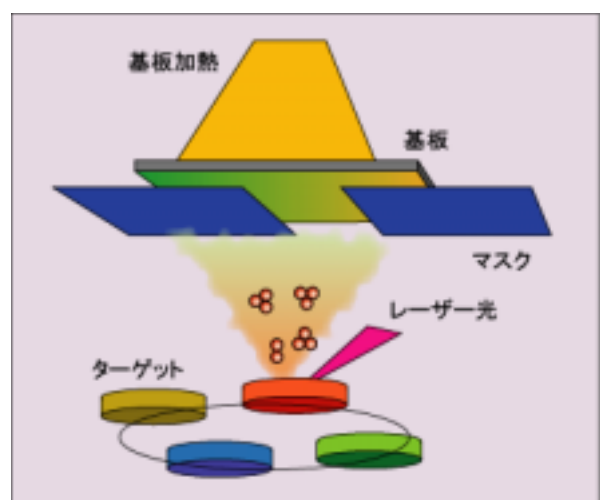


図 1 レーザー-MBE 法の概念図

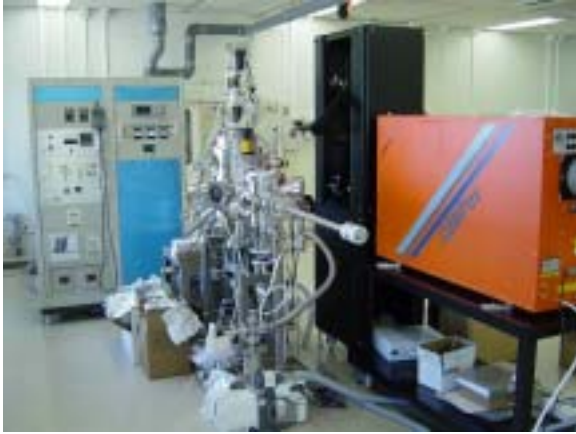


図2 レーザー-MBE 装置の外観

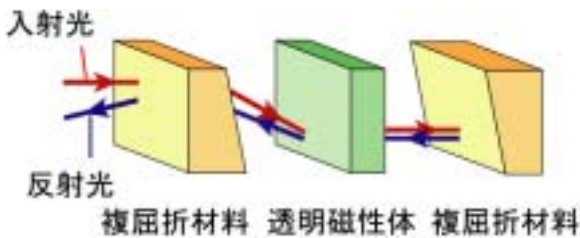


図3 光アイソレータの構成

また、二酸化チタンをベースとした新しい磁性半導体の探索も本研究の重要な任務である。これまで、様々な 3d 遷移金属元素を二酸化チタンに添加し、その磁性をスクリーニングしてきた経緯があり、その過程でコバルト添加二酸化チタンの透明磁性が発見されたわけであるが、他の系では強磁性は確認されていない。しかし、薄膜の合成条件によっては、他の系でも強磁性が発現する可能性は十分にあると考えられる。

## 2. 平成 15 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 15 年度の具体的な研究成果である。

### (1) コバルト添加二酸化チタン薄膜の合成条件最適化

レーザー-MBE 法によりコバルト添加二酸化チタンのエピタキシャル薄膜を合成した。アブレーションには、KrF エキシマーレーザー( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )を使用した。基板は、r 面サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用い、ルチル型結晶構造を選択的に成長させた。最も重要な合成パラメータである基板温度および酸素分圧は、それぞれ  $650 \sim 750$ 、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  の範囲で系統的に変化させ、磁気光学特性との相関を詳細に調べた。なお、膜厚が厚くなるほど膜質が低下する傾向が見られたため、今回の実験では  $100 \text{ nm}$  程度に制御した。

X線構造解析の結果、作製したすべての試料について、ルチル型結晶構造とエピタキシャル成長が確認されたが、

磁気光学効果の大きさは、薄膜合成条件に強く依存していることが判明した。比較的高い酸素分圧下 ( $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ) で合成した試料では、カー回転角はバックグラウンドと同レベル ( $\sim 0.01$  度) であり、また磁場依存性にも明瞭なヒステリシスは観測されなかった。一方、より還元雰囲気下 ( $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) で合成した試料では、 $400 \text{ nm}$  付近にカー回転角の極大が観測され、長波長側においても有限のカー回転が認められた。また、磁場依存測定からは、強磁性的なヒステリシスが確認された。保磁力は  $H = \sim 600 \text{ Oe}$  程度である。以上の結果は、格子欠陥の導入により生じた伝導キャリアが強磁性の発現に寄与していることを示しており、RKKY モデルと矛盾しない。ただし、より低酸素分圧下で合成した試料では、透明度が著しく低下しており、アイソレータ応用には酸素分圧  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、基板温度  $700$  が最適であると結論した。

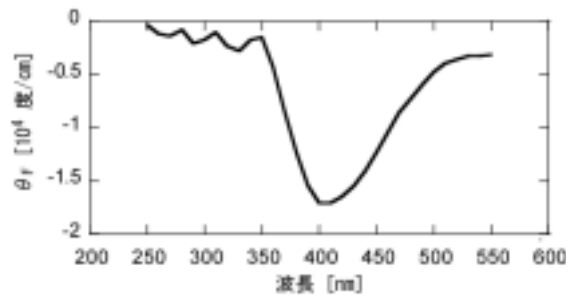


図4 コバルト添加二酸化チタンにおけるファラデー回転角の波長依存

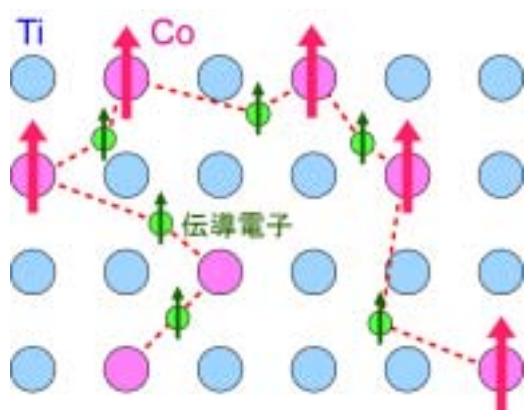


図5 コバルト添加二酸化チタンの強磁性

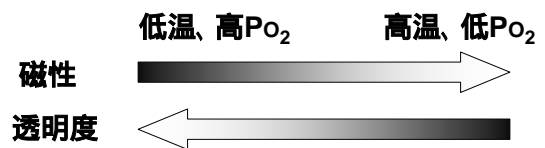


図6 コバルト添加二酸化チタンの物性

(2) 化学置換によるルチル型コバルト添加二酸化チタンのキャリア制御

ルチル型二酸化チタンのチタンサイトをニオブで化学置換することによりキャリア導入を試みた。二酸化ニオブはルチル型の結晶構造を有しており、ルチル二酸化チタンと固溶しやすいと予想される。

合成したニオブ、コバルト置換二酸化チタン(ルチル)の電導性は、ニオブ無添加物に比べ上昇しており、+4価チタン + 5価ニオブ置換により伝導キャリアが注入されているものと考えられる。しかしながら、同薄膜の磁気光学効果はニオブ無添加物よりも低下する傾向を示した。この原因は現時点では不明であり、今後さらなる研究を要する。

(3) 鉄添加二酸化チタンにおける強磁性発現

レーザー-MBE 法により鉄を添加した二酸化チタンのエピタキシャル薄膜を合成した。アブレーションには KrF エキシマーレーザー( $\lambda = 248 \text{ nm}$ )を用い、基板は、r 面サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を使用した。

まず、合成条件を把握するため、鉄の濃度を 6% に固定し、様々な基板温度、酸素分圧下で薄膜を堆積した。その結果、基板温度  $650 \sim 675$ 、酸素分圧  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  の条件においてのみ、室温で大きなカー回転角 ( $> 0.1$  度) が確認された。コバルト添加系に比べ、強磁性が発現する領域が狭いのが特徴といえる。特に鉄添加系の場合、高温側 ( $700$ ) で磁性の低下が見られる。

上記試料について SQUID 磁束系によりマクロな磁化を測定した結果、明瞭な磁気ヒステリシスが観測された。飽和磁化は  $\sim 1 \mu_B/\text{Fe}$  と見積もられ、この値は、コバルト添加試料と同程度である。ただし、ヒステリシスはスピングラス系でも現れるため、必ずしも強磁性の証拠とならない。そこで、走査型 SQUID 顕微鏡を用い、ミクロな磁気構造の評価を行った。その結果、低温、無磁場下でミクロンサイズの磁区が観測された。これにより、本系の強磁性が証明されたといえる。

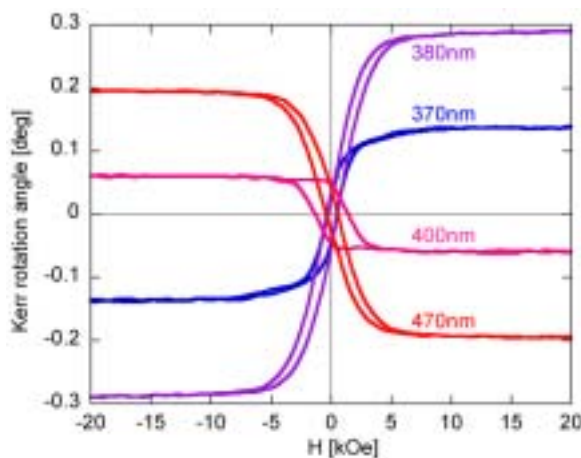


図7 鉄添加二酸化チタン薄膜のカー回転角

# Co 添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜の磁気光学効果の最適化

木野田 剛

## 1. はじめに

コバルトを添加した二酸化チタン薄膜 (Co-TiO<sub>2</sub>)は、室温で強磁性を示すばかりでなく、紫外～可視光に対して透明である透明強磁性体である[1,2]。また、母体である二酸化チタンのバンド端 (~350nm) 付近で、巨大な磁気光学効果を示すことが報告されており、光アイソレータなどの光通信関連デバイスへの応用が期待されている。例えば、本材料を用いて光アイソレータなどのデバイスを作製すると、レーザー光源周囲機器が大幅に小型化できるほか、次世代を担う1μm以下の波長帯通信が可能となるため、画期的な材料として注目を集めている。しかしながら、同材料の光デバイス応用を睨んだ場合、可視光に対する吸収の低減や磁気光学特性の最適化など、まだ改善すべき課題が残っている。

ところで、Co-TiO<sub>2</sub>は、磁性材料と半導体材料の特性を合わせ持った希薄磁性半導体であるとの指摘もなされている。従来材料のGaMnAsを初めとする希薄磁性半導体では、添加された磁性イオンのd電子局在スピンの相互作用を介してスピン偏極すると考えられている[3]。Co-TiO<sub>2</sub>薄膜においても、同様のメカニズムによって強磁性が発現していると指摘されており[4,5]、GaMnAsとの類推から、その磁気光学特性を向上させるためには伝導キャリアの注入が必要であると考えられる。その方法の一つとして、酸素欠損の導入によるキャリア注入がある。

本研究では、磁気光学効果の向上を目的として、酸素分圧を制御し酸素欠損を導入したルチル Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜を作り分け、その磁気光学特性の評価を試みた。また、成長温度と磁気光学特性の相関も調べ、合成条件の最適化も合わせて行った。

## 2. 実験

パルスレーザー堆積法 (PLD) により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-r 基板の上にルチル Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜 (x=0.05) をエピタキシャル成長させた。基板温度は  $T_s = 650 \sim 750$ 、酸素分圧は  $P(O_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  とした。レーザーブレーションは、KrF エキシマーレーザー ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) を使い、フルエンスは  $\sim 2 \text{ J/cm}^2$ 、パルス周波数は 2 Hz で成膜を行った。作製した薄膜の膜厚は、 $\sim 100 \text{ nm}$  であった。

以上のような薄膜について、X線回折装置(Bruker社製)および磁気光学評価装置((株)ネオアーク製)による評価を行った。

## 3. 結果及び考察

図1は、作製した Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折測定の一

例を示す。図1(a)は、酸化雰囲気下( $P(O_2) = 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ ,  $T_s = 700$ )で作製した薄膜の結果であるが、図を見るとわかるように、ルチル TiO<sub>2</sub> の (101) 回折ピークが明瞭に確認できる。強度の大きいピークは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板からの回折である。不純物ピークは測定した範囲では確認されず、Co-TiO<sub>2</sub> がエピタキシャル成長していることを示している。

一方、図1(b)は、還元雰囲気下( $P(O_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ,  $T_s = 700$ )で作製した薄膜の X 線回折パターンである。同様に、ルチル TiO<sub>2</sub> 薄膜の (101) 回折ピークが見られる。以上のような X 線回折パターンは、酸素雰囲気や成長温度によらず、今回作製したすべての試料において観測された。

次に、以上のような薄膜について、室温において磁気光学特性の評価を行った。図2は、薄膜表面に直線偏光を入射した時のカー回転角  $\theta_k$  の測定結果である。測定は、

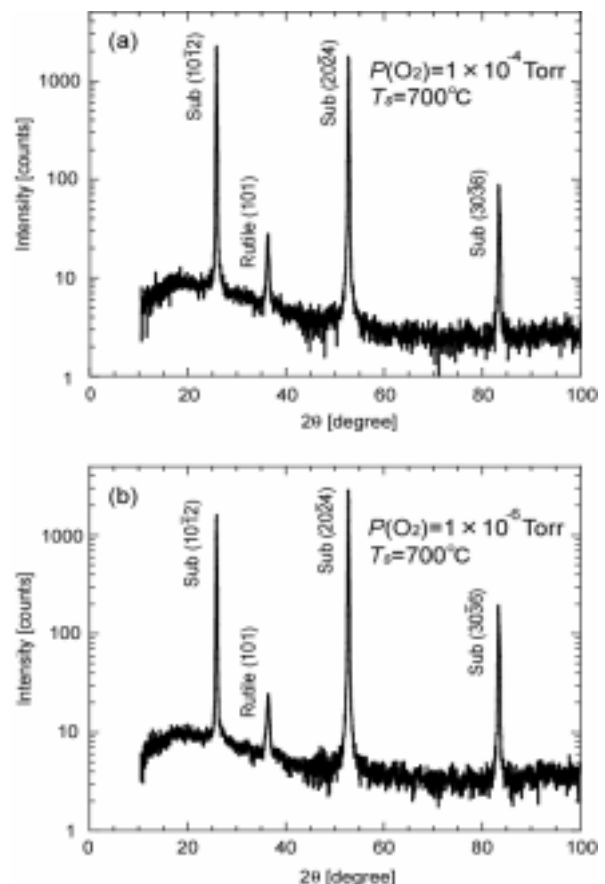


図1. Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折パターン

(a)  $P(O_2) = 1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ , (b)  $P(O_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$

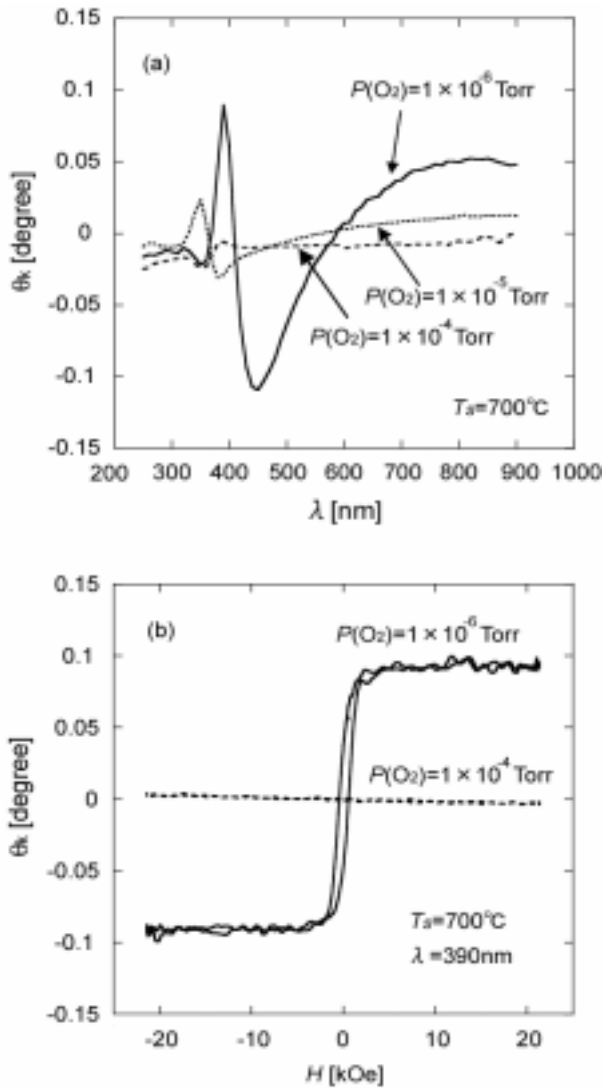


図 2. Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の室温における磁気光学特性 (a) カー回転角スペクトルの酸素分圧依存性 (b) ヒステリシスループ

$\lambda=250 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$  の波長域について行った。まず、図 2(a)は、基板温度  $T_s=700$  におけるカー回転角スペクトルの酸素分圧依存性である。 $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  で作製した薄膜では、特徴的な構造は見られず、 $\theta_k$  値はバックグラウンドのレベルである。また、波長を固定した  $\theta_k$  の印加磁場依存性を測定したところ、いずれの波長領域においても強磁性的なヒステリシスループは全く観測されなかった。これは、酸化雰囲気で作製した薄膜では（酸素欠損の少ない薄膜では）強磁性が発現していないことを示している。

一方、 $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  および  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  で作製した薄膜については、 $\lambda=400 \text{ nm}$  付近に  $\theta_k$  の増大が確認され、長波長側においても有限のカー回転が現れることがわかった。また、低酸素分圧になるに従って  $\theta_k$  が増大することから、酸素欠損の導入によりキャリア（電子）が導入され Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜に強磁性が発現したことを示

している。このようなサンプルにおいては、全波長領域において強磁性的なヒステリシスループが観測された。その一例として、図 2(b)に、最大のカー回転角  $\theta_k$  を示しているときのヒステリシスループを示す。波長は  $\lambda=390 \text{ nm}$  である。これより、飽和した時の  $\theta_k$  が  $\sim 0.1^\circ$ 、保磁力は  $H_f \sim 600 \text{ Oe}$  と見積もられた。参考までに、 $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  で作製した薄膜の測定結果も示しているが、強磁性的なヒステリシスは現れていない。また、 $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  においても同様に作製したところ、大きな磁気光学特性を示すことが見られたが、この場合、目視で確認できるほど薄膜の透明性が失われており、光アイソレータへの応用は不適當である。以上の結果より、酸素分圧  $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  の時が最適であると考えられる。

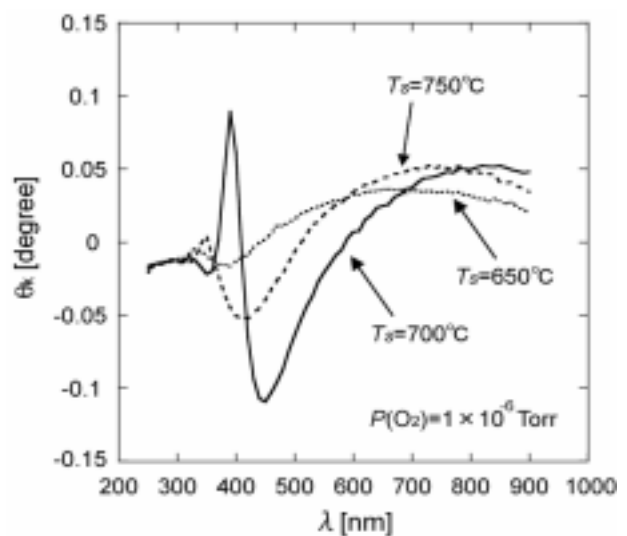


図 3. Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の室温における磁気光学特性（成長温度依存性）

図 3 は、酸素分圧を  $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  に固定し、基板温度を変化させて作製した薄膜の磁気光学特性である。最適な還元雰囲気で作製しているため、いずれの温度・波長においても強磁性的なヒステリシスループが観測されたが、特に、 $T_s=700$  で成膜した時に最大の磁気光学効果を示した。以上の結果より、ルチル Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の磁気光学効果は成長条件にも強く依存し、非常に狭い温度領域においてのみ最適な磁気光学効果が得られることがわかった。従って、今後ルチル Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の光アイソレータ応用にあたっては、望みの磁気光学性能を得よう、精密な作製条件の制御が必要となると考えられる。

#### 4. まとめ

PLD により、成長条件を変化させたルチル Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、磁気光学効果の最適化を行った。その結果、酸素分圧  $P(\text{O}_2)=1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、基板温度  $T_s=700$  の時に最適な磁気光学効果が得られることがわかった。

今後は、アナターゼ Co-TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製を行い、結晶構造の違いによる影響を検討する。また、光アイソレータへの応用を意識し、可視～近赤外領域での透過率測定も合わせて行う予定である。

**【参考文献】**

- [1]Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science*, 291, 854 (2001).
- [2]Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X.-J. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S. Koshihara, H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L1204 (2001).
- [3]H. Ohno, *Science*, 291, 840 (2001).
- [4]S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3467 (2001).
- [5]M. S. Park, S. K. Kwon, B. I. Min, *Phys. Rev. B*, 65, 161201R (2002).



# 透明強磁性体 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ の化学置換効果

古林 寛

## 1. はじめに

近年、スピン自由度を採り入れたデバイス開発に伴い、希薄磁性半導体が注目を集めている。中でも研究が進んでいるのは  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  であり、 $\text{Mn}^{2+}$  の置換により、正孔の注入と共に局在スピンを提供し、最大で  $T_c=170\text{K}$  の強磁性転移が観測されている。ところで、 $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  の強磁性発現には、キャリアの存在が不可欠であることが分かりつつある。実際、Dietl らによる平均場近似計算[1]や、赤井らによる LDA 計算[2]により、キャリア濃度増大に伴う強磁性相の安定化、 $T_c$  の上昇などが予測されている。また、実験的にも、伝導度が高い試料ほど  $T_c$  が高いことが示されている[3]。

最近になり、透明強磁性体として  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  (アナターゼ[4]/ルチル[5]) や  $\text{Co}:\text{SnO}_2$  [6] などが発見された。これらは「ワイドギャップ半導体」を母体とした希薄磁性半導体であり、が室温よりも高く、可視光領域で透明度が高いことから、光アイソレータなどへの応用が期待されている。先例の  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  などの結果から類推するに、これらの物質でもやはり、強磁性発現にはキャリアが不可欠であると予想される。

$\text{Co}:\text{TiO}_2$  系で、結晶中の酸素欠損がキャリアを誘起していると考えられる。しかし、 $\text{Co}:\text{TiO}_2$  のキャリア濃度に関する定量的な考察は殆んどなされておらず、キャリアと磁性の関係に関しても、まだ不透明な点が多い。そこで我々は、 $\text{Co}:\text{TiO}_2$  における磁性とキャリアとの関係を明確にする目的で、ルチル  $\text{Co}:\text{TiO}_2$  への  $\text{Co}$  と  $\text{Nb}$  の同時置換を試みた。 $\text{Co}^{2+}$  が局在スピンを提供する一方、 $\text{Nb}$  は  $\text{Nb}^{5+}$  となり、一原子当たり一つの電子を供給する[7]。スピン濃度とキャリア濃度をそれぞれ独立に制御出来るため、キャリア濃度と磁性との関連を定量的に調べることが可能となり、より良い磁気特性を示す試料作成のための最適条件に一つの指標を提供出来るものと思われる。

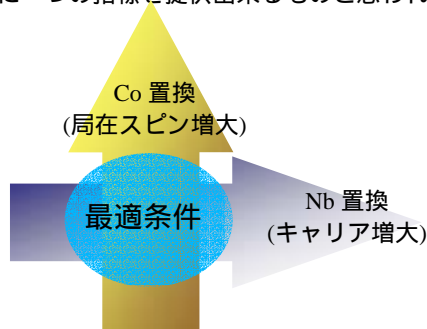


図1:  $\text{TiO}_2$  系強磁性体の物質設計

## 2. 実験方法

試料作成には、PLD(pulsed laser deposition)法による薄膜育成法を用いた。基板には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶の R 面(1 0 -1 2)を用いた。ターゲット材料には、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を秤量・混合してペレット状に加圧成形した後、1200 にて12時間焼成したものを使用した。蒸着の条件は、基板温度は  $700$  ，酸素分圧は  $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{torr}$  とした。レーザー源は KrF エキシマーレーザー(波長  $248\text{nm}$ )を使用した。1パルス当たりのエネルギー密度は  $5\text{J}/\text{cm}^2$  前後、パルス速度は  $2\text{Hz}$  とした。典型的な膜厚は  $50\text{nm}$  前後である。

薄膜の同定には、通常の X 線回折法を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -R 上のルチル  $\text{TiO}_2$  は(1 0 1)面に沿ってエピタキシャル成長する[5]ため、格子定数の算出には、非対称回折を用いて観測した(0 0 2)ピークも併用した。

磁気的な特性は、磁気光学効果(Kerr 効果)の測定により評価した。光源にはキセノンランプ( $300\text{W}$ )を用いた。約  $2\text{T}$  の磁場を印加しながら、主に可視光周辺(波長  $250 \sim 900\text{nm}$ )の領域で Kerr 回転角スペクトルを測定した。また、強い Kerr 効果が観測された  $600\text{nm}$  付近では、磁場走査によるヒステリシスループの観測も行った。

## 3. 結果

本実験ではまず、キャリア濃度による磁気特性の変化を明らかにすべく、 $\text{Co}$  量を固定し( $5\text{at}\%$ )、少量の  $\text{Nb}$ ( $1\text{at}\%$ 、 $3\text{at}\%$ )を置換した試料を作成し、評価を行った。

$\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_2$  薄膜の X 線回折パターンを図 2 に示す。基板由来のピークに加え、ルチル結晶の(1 0 1)と(2 0 2)ピークが出現しており、設計通りエピタキシャル成長していることが分かる。しかし、(2 0 2)ピークが非常に小さく幅広で、結晶性は  $\text{Nb}$  無置換試料よりも劣ると思われる。

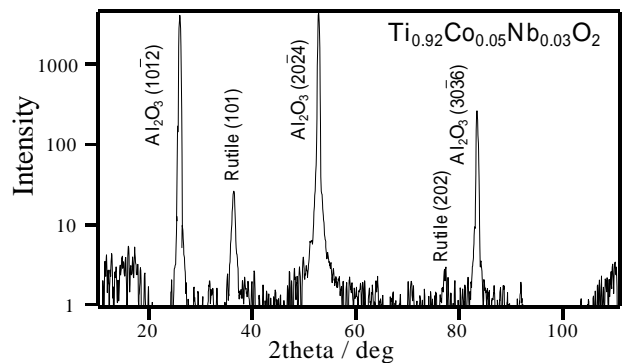


図2:  $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_2$  薄膜の X 線回折パターン

$\text{Nb}$  置換量に伴う格子定数変化を図 3 に示す。 $a$  軸、 $c$  軸

とも、Nb 置換に伴い僅かに減少しているものの、変化率は 0.1%前後と、非常に小さい。このことは、 $Ti^{4+}$ (六配位)のイオン半径は 0.068nm と、 $Nb^{5+}$ (六配位)とほぼ同じ(0.067nm)であることから頷ける。

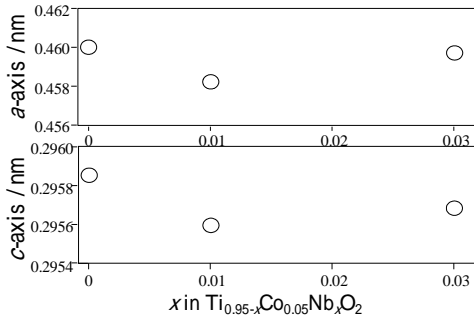


図 3: Nb 置換量に伴う格子定数変化

図 4 に、様々な条件下で作成した薄膜試料の Kerr スペクトルの波長依存性を示す。低酸素圧で作成した試料は、400nm 付近で正方向の「立上り」が観測された。また、図 5 で示した通り、強磁性を反映したヒステリシスループが観測された。実際、ルチル  $TiO_2$  のバンドギャップは 3.06eV (波長換算で 406 nm) であり、Kerr 回転角の増幅にあたってバンド間の遷移が関係していると思われる。一方、高酸素圧で作成した試料はいずれも Kerr 効果は不活性であった。また、意外なことであるが、Nb 置換に伴い、磁気光学効果は低減することが示された(図 5 も併せて御覧のこと)。

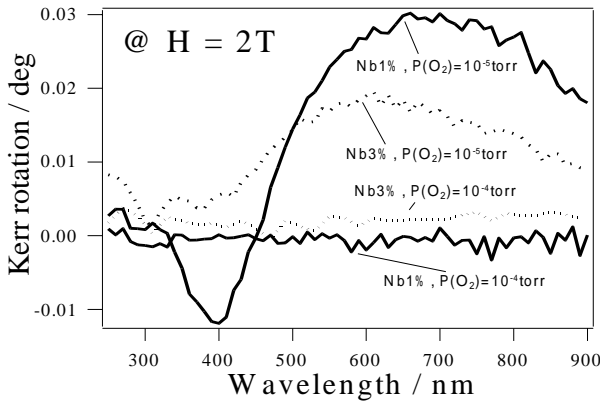


図 4: 各種試料における Kerr 回転角の波長依存性

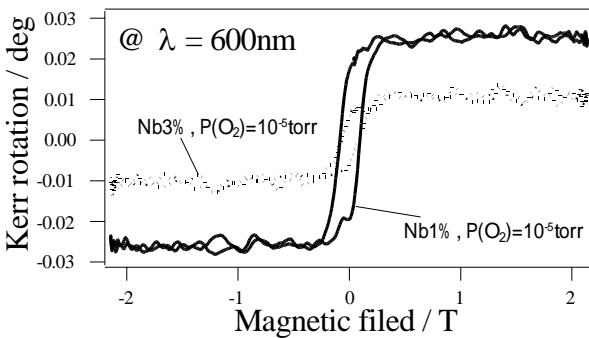


図 5: 各種試料における Kerr 回転角の磁場依存性 (波長: 600nm)

#### 4. 考察

Nb を置換することにより、遍歴性のあるキャリアは確実に誘起されたと思われる。実際、Nb 無置換の試料はほぼ絶縁体なのに対し、同じ条件下で作成し Nb3%の試料は、約 0.2Wcm の半導体である。

「キャリアを注入する」という観点から見れば、酸素欠損の導入もキャリア注入も同じ働きをする筈である。しかし、磁気光学効果の結果は、低酸素下で作成した試料のみが活性であり、Nb 注入によって逆に効果が抑制されてしまうというものであった。

今回の結果より、本系においては、以下のいずれかが起こっていると考えられる。

1. 磁気特性は単にキャリア濃度を増やすだけでは不十分であり、何らかの付加的な要因が必要。
2. 磁気特性はキャリア濃度には全く無関係であり、酸素欠損導入に伴う強磁性発現のメカニズムは、通常の希薄磁性半導体のそれとは根本的に異なる。

今後の方針としては、まずはキャリアと磁気特性の関係を明確にすべく、より高濃度の Nb を置換した試料を作成し、その磁気特性を調べることが必要であろう。実際、ルチル系  $TiO_2-Nb_2O_5(NbO_2)$  の疑似二次元系においては、ほぼ全領域固溶型の薄膜試料が得られた報告も存在する[8]。より高濃度の Nb を置換し、抵抗率を下げる試みを押し進めれば、 $TiO_2$  系において、本来の希薄磁性半導体と同様の磁性が発現するのではないかと期待している。また、本実験が、 $TiO_2$  系強磁性体における強磁性発現のメカニズムを解明するための第一段階となり得ればと考えている。

#### 【参考文献】

- [1] T. Dietl, et al., Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001)
- [2] H. Akai, Phys. Rev. Lett. **81**, 3002 (1998)
- [3] F. Matsukura, et al., Phys. Rev. B **57**, R2037 (1998); K. W. Edmonds, et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 4991 (2002)
- [4] Y. Matsumoto, et al., Science **291**, 854 (2001)
- [5] Y. Matsumoto, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1204 (2001)
- [6] S. B. Ogale, et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 077205 (2003)
- [7] J. F. Baumard, et al., J. Chem. Phys. **67**, 857 (1977)
- [8] D. Morris, et al., Phys. Rev. B **61**, 13445 (2000)



# Fe ドープ TiO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の磁気特性

稲葉 和久、一杉 太郎

## 1. はじめに

希薄磁性半導体 (DMS) は、半導体の電気的特性と磁性とを併せ持つ新材料であり、近年スピントロニクスという一大研究分野を形成するに至っている<sup>1)</sup>。GaMnAs系を中心とするDMSは100 K台の低温のみで強磁性が発現していたが、2001年に室温で強磁性体となるCoを添加した二酸化チタン(Co:TiO<sub>2</sub>)<sup>2)</sup>がDMSであると報告されて以来、様々な遷移金属を添加した物質に関する研究が進められてきた。特にCo:TiO<sub>2</sub>は、可視光領域で透明であるという大きな特徴を有しており、今後、光学機能と磁性を活用した光アイソレータなどのデバイス等への応用が期待される。

この透明性を活用し、透明なトランジスタへの応用も期待されている。Wangらは、Feを添加したルチル型TiO<sub>2</sub>(Fe:TiO<sub>2</sub>)が室温透明DMSであり、p型半導体であると報告している<sup>3)</sup>。一般にCo:TiO<sub>2</sub>はn型半導体であるので、この両者を用いればpn接合が実現し、新しいタイプのメモリや既存の半導体デバイスでは実現できない機能を持つ、透明材料を用いたエレクトロニクスの構築が可能となる。そこで本研究では、ルチル型Fe:TiO<sub>2</sub>室温透明強磁性薄膜の作製条件を見出し、電気、光学、および磁気特性についての評価を行った。

## 2. 実験と結果

パルスレーザーデポジション(PLD)法により作製したルチル型Fe:TiO<sub>2</sub>薄膜を各種の手法で評価し、その特性を以下に報告する。

### 2.1 薄膜作製

基板としてr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、PLD法によりFeを2、6、8%添加したTiO<sub>2</sub>薄膜を作製した。酸素分圧 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$  Torrおよび $1 \times 10^{-6}$  Torr、基板温度 $T_s = 600-700$  の作製条件において薄膜成長を行った。作製した薄膜の厚みはおおよそ50 nmであった。

### 2.2 X線回折装置による結晶構造評価

図1にFeを2%および6%添加した試料のX線回折の結果を示す。基板r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(1012)、(2024)、(3036)およびTiO<sub>2</sub>ルチル構造の(101)ピークのみが観測され、単相エピタキシャル薄膜が基板上に形成されていることがわかった。

### 2.3 磁気光学効果測定装置による光学特性評価

Fe濃度6%、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torrの条件において、様々な基板温度にて成膜を行った結果、650および675の狭い作製温度条件においてのみ、室温で大きなカー回転角が確認された(図2a)。

次に、成膜条件を $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr、 $T_s = 650$  とし、Fe濃度を変化させた試料について、カー回転角の波長依存性を図2bに示す。この成膜条件においては、すべての薄膜においてほぼ同程度のカー効果を示すことがわかった。一方、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$  Torrにて製膜したものは、 $T_s$ もしくはFe濃度によらず、すべての薄膜においてカー効果は装置の検出限界以下であった。

以上の結果から非常に狭い作製条件のみで強磁性が発現することが明らかとなった。

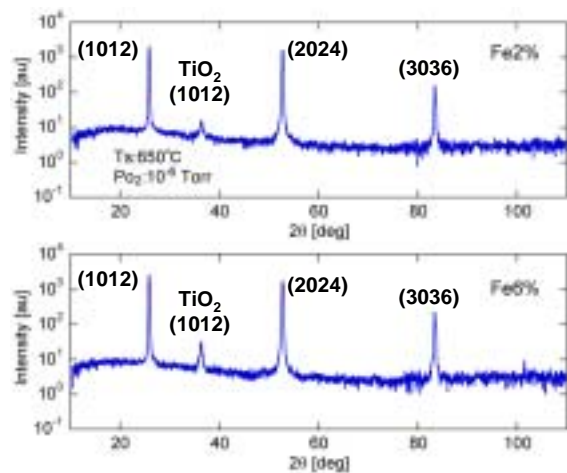


図1. Fe-TiO<sub>2</sub>のX線回折パターン(Fe濃度=2, 6%)  
(作製条件:  $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr、 $T_s = 650$ )

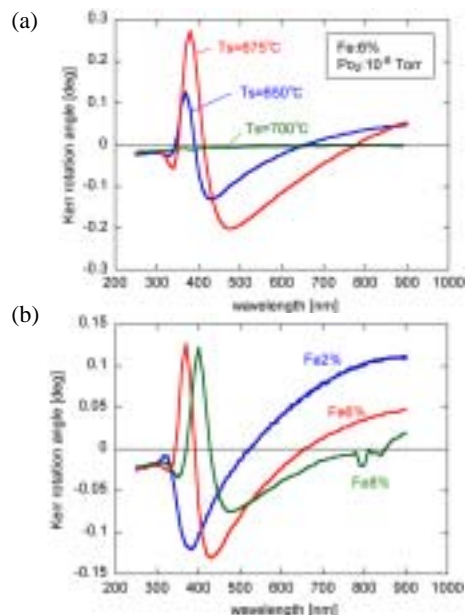


図2. カー回転角の測定結果(外部磁場を試料面直方向に20 K0e印加して測定を行った。)

a) 基板温度依存性 b) Fe濃度依存性

### 3. 磁気特性の評価

大きなカー効果が確認された、Fe を 6% 添加した Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜の  $M-H$  曲線を図 3 に示す。SQUID 磁束計により測定を行い、磁場は試料の面内方向に印加した。測定温度は 150 K および 300 K である。両温度において明瞭なヒステリシスが観察され、強磁性的な振る舞いを示していることがわかった。

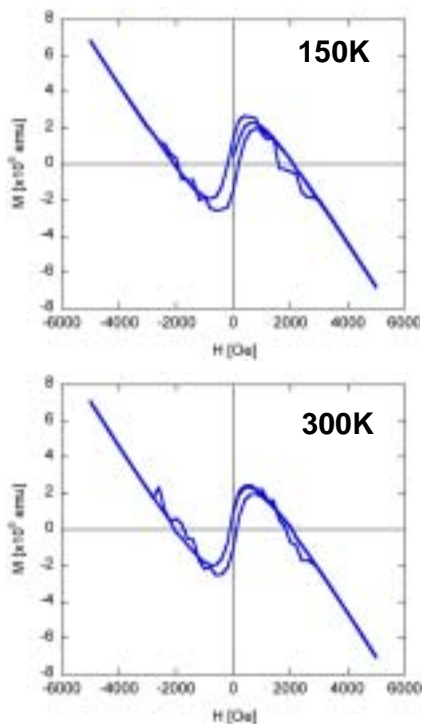


図 3. Fe を 6% 添加した Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜の  $M-H$  曲線 (r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の反磁性成分は除去していない。T<sub>s</sub>=650、P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1×10<sup>-6</sup> Torr)

うに、磁区構造は観測されなかった。しかし、P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-6</sup> Torr の薄膜に関しては、T<sub>s</sub> および濃度に依存せずすべての薄膜において明瞭な磁区構造が観測され、GaMnAs 系希薄磁性半導体よりも大きな磁区構造が観察された。

### 4. まとめおよび今後の展望

Fe を 2-8% 添加したルチル型 TiO<sub>2</sub> 薄膜において、室温透明強磁性体が発現する作製条件の検討をおこない、その条件を絞り込むことに成功した。単相の良質なエピタキシャル薄膜が得られ、磁気光学測定の結果、P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-6</sup> Torr、T<sub>s</sub> = 650 近傍で作製した薄膜に限り、強磁性であることを確認した。そして、カー効果が示した薄膜は、SQUID 磁束計および走査 SQUID 顕微鏡においても強磁性であることが確認された。この強磁性の起源については、Fe イオンが置換したキャリア誘起の DMS 説と、Fe 金属もしくは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がクラスター化したグラニューラー説<sup>4)</sup>の二つが考えられる。メカニズムを解明するために、Fe の価数および Fe クラスターの有無を調べ、強磁性の起源を特定することが課題となっている。今後、n 型半導体のルチル型 Fe:TiO<sub>2</sub> 薄膜を目指し、光学、磁気、電気特性のより優れた薄膜作りに取り組む予定である。

#### 【参考文献】

1. H. Ohno, *Science* 281, 955 (1998).
2. Y. Matsumoto *et al.*, *Science* 291, 854 (2001).
3. Z. Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.* 93, 7870 (2003).
4. Y. J. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3531 (2004).

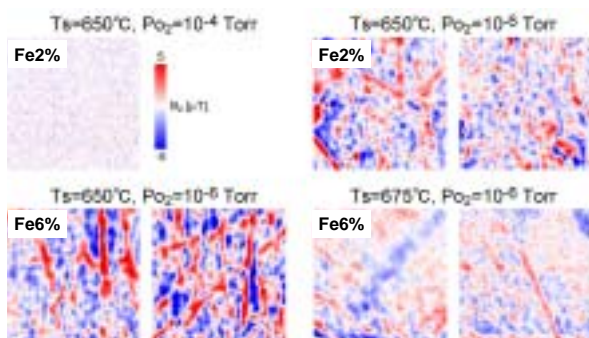


図 4 走査型 SQUID 顕微鏡による磁区構造の観察結果

さらに、走査型 SQUID 顕微鏡により磁区構造観察を行った。(温度 3K)。図 4 の赤い領域は試料表面からプローブに向かう磁束量を表し、青い領域は試料表面から内部へ向かう方向の磁束量を示しており、走査範囲は 200 μm×200 μm である。T<sub>s</sub> = 650、P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-4</sup> Torr にて作製した薄膜においては、他の測定結果から推測されるよ

# 業 績

## 【原著論文】

1. J. Kasai, N. Okazaki, T. Hasegawa, Y. Togawa, T. Sasagawa, J. Shimoyama, K. Kishio, M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma  
Strong vortex pinning by compositional fluctuation in high temperature superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   
Jpn. J. Appl. Phys, submitted.
2. G. Kinoda, K. Shimizu, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa  
Direct determinations of localized impurity levels in heavily Pb-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  single crystals using scanning tunneling microscopy  
Phys. Rev. B, in preparation.
3. C. Chen, T. Hasegawa and H. Koinuma  
Magnetic characterization of combinatorial  $\text{Mn}^+$  ion implanted GaAs  
Appl. Phys. Lett., in preparation.

## 【口頭発表】

1. 長谷川哲也  
巨大な光・磁気機能の発現  
旭硝子財団研究成果発表会，国連大学，平成 15 年 7 月 13 日

## 【新聞等報道】

1. 新デバイス開発へ 2 プロジェクトがスタート  
日刊工業新聞，平成 15 年 4 月 25 日
2. 「ナノ光磁気デバイス」プロジェクト 10 月始動、長谷川東大教授ら産学連携で光メモリーなどの新素子創製目指す  
日経先端技術，No.45，平成 15 年 9 月 8 日
3. コバルト添加の二酸化チタン 強磁性半導体室温で動作  
日刊工業新聞，平成 16 年 3 月 22 日

## 【特許】

- (1)国内特許出願 1 件
- (2)国外特許出願 0 件