

氏名・(本籍)	やま さき たか し 山 崎 高 志
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2636号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	酸化物強磁性半導体薄膜の酸素不定比性制御と電気磁気物性
論文審査委員	(主査) 教授 宇田 聡 教授 山下 正 廣 教授 寺 前 紀 夫 教授 川 崎 雅 司(東京大学)

論文目次

- 第1章 序論
- 第2章 実験手法
- 第3章 スパッタ法による $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ 薄膜の酸素不定比性制御と磁気光学多層膜の作製
- 第4章 PLD 法による EuO 薄膜の酸素不定比性制御
- 第5章 EuO 薄膜の電気磁気物性
- 第6章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

近年、磁性を外場によって変調することができる強磁性半導体の研究が盛んに行われている。このような電子機能により磁性を制御するデバイスでは、磁化を電氣的に観測することができる異常ホール効果の研究が必要である。本研究では酸化物強磁性半導体 $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ および EuO に注目した。 $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ は母体半導体 (TiO_2) に不純物として少量の磁性元素 (Co) を加えた材料で、伝導電子を介した相互作用によって強磁性を示す。600 K を超えるキュリー温度と可視光に対して透明な特性から透明スピントロニクスデバイスの実現が期待されている。これまでパルスレーザー堆積法を用いて作製した $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜を用いて電気磁気物性の研究が行われてきたが、産業応用のためにはスパッタ法による薄膜作製が望ましい。そこで本研究はスパッタ法でサファイア基板上への $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜の作成と、安価で大面積化が可能なガラス基板上への $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ 薄膜の作製を試みた。一方、 EuO は磁性イオン (Eu) が密に詰まった構造を有し、イオン間の相互作用によって強磁性 (キュリー温度 70 K) を示す。その酸素不定比性によって電気特性が大きく変化し、酸素欠損の多い EuO ではキュリー温度近傍で 10 桁を超える導電率の変化を伴う金属絶縁体転移が観測されている。また、電子濃度の増大に伴い、伝導電子を介した

d-f 交換相互作用によってキュリー温度が増大することが知られている。一方、EuO のホール効果はバルク試料を用いて測定された例があるが、その報告によると EuO の異常ホール効果は観測できないほど小さいとされている。ホール電圧は電流に比例し試料の厚さに反比例するため、EuO を薄膜化することによってより大きなホール起電圧が得られると期待できる。そこで本研究は、パルスレーザー堆積法により EuO エピタキシャル薄膜を作製し、異常ホール効果の観測を試みた。

第2章 実験手法

第2章では、本研究で用いた実験手法について述べた。酸化物薄膜作製に使用したスパッタ法およびパルスレーザー堆積法の原理と作製手法について説明した。作製した薄膜の表面・結晶構造・磁気物性・光学物性および電子物性などを評価するための手法について説明した。

第3章 スパッタ法による (Ti,Co)O₂ 薄膜の酸素不定比性制御と磁気光学多層膜の作製

これまでスパッタ法で (Ti,Co)O₂ 薄膜を作製すると、Co 金属や CoTiO₃ といった異相が析出することが多数報告されてきた。さて、パルスレーザー堆積法やスパッタ法の薄膜成長雰囲気にはアルゴン、酸素等製膜に必要とされるガス以外に水や二酸化炭素など微量の不純物ガスが含まれている。こうした不純物ガスの多い条件下で薄膜成長を行うと、CoTiO₃ が析出し、不純物ガスの少ない条件下で薄膜成長を行うと、異相のない単相の (Ti,Co)O₂ エピタキシャル薄膜をサファイア基板上に作製することができた。一方、単相になる条件でガラス基板上に (Ti,Co)O₂ を作製したところアモルファス薄膜が得られたが、より高い温度 (600 °C) での成長により多結晶薄膜が得られた。薄膜成長時の酸素分圧によって (Ti,Co)O₂ 薄膜の酸素不定比性が変化し、(Ti,Co)O₂ 薄膜の結晶性に関わらず、電子濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の試料では室温で磁化 ($3 \mu_B/\text{Co}$)、異常ホール効果および磁気光学効果 ($\text{MCD} > 10000 \text{ deg./cm}$) を観測した。誘電体多層膜で光を磁性層に局在化させる磁気光学多層膜を作製したところ、(Ti,Co)O₂ の磁気光学効果を 3.8 倍に増加させることに成功した。

第4章 PLD 法による EuO 薄膜の酸素不定比性制御

パルスレーザー堆積法は様々な価数を持つターゲットをレーザーによって蒸発させ基板上に薄膜を作製することができる。EuO は大気中で不安定でターゲットの作製が困難なため、Eu₂O₃ および Eu 金属をターゲットとして使用した。Eu₂O₃ ターゲットを用いた場合、還元雰囲気下においても EuO と Eu₃O₄ の混合薄膜となり EuO 単一層薄膜は得られなかった。Eu 金属ターゲットを用いた場合、酸素分圧によって Eu 酸化物の価数を制御することがわかった。しかし、金属ターゲットをエキシマレーザーで蒸発させたため、薄膜表面にドロップレットが多数形成された。ドロップレットの削減へ向け製膜条件を検討した結果、エキシマレーザーのスポットサイズを広げることで、ドロップレットの無い高品質な薄膜が得られることがわかった。X 線回折法により面内のエピタキシャル関係を評価したところ、EuO(1-10)//YAlO₃(001)、EuO(110)//YAlO₃(1-10) の関係にあることがわかった。また、酸素分圧を変えて EuO エピタキシャル薄膜の作製を行ったところ、酸素分圧に応じて、キュリー温度は 70~120 K、抵抗率は室温で $0.04 \Omega \text{ cm}$ から絶縁体までの変化が得られた。この結果は、酸素分圧によって EuO エピタキシャル薄膜の酸素不定比性を制御できたことを示している。また、抵抗率の低い試料はキュリー温度近傍で金属絶縁体転移を示し、負の磁気抵抗効果を観測した。

第5章 EuO 薄膜の電気磁気物性

これまで、EuO の異常ホール効果はバルク試料では観測されておらず、EuO のスピン軌道相互作用は小さいとされてきた。本研究は EuO エピタキシャル薄膜をフォトリソグラフィ法でホールバー形状に微細加工しホール測定を行った。5 K におけるホール測定の結果、薄膜成長時の酸素分圧によって電子濃度が増加することを確認した。この結果は、キュリー温度や抵抗率の変化と対応している。観測したホール効果から磁場に比例する正常ホール効果を差し引いたところ、磁化に比例する異常ホール効果を EuO において初めて観測することに成功した。異常ホール導電率の大きさは他の Eu 化合物と同程度で、3d 遷移金属酸化物に比べて大きな値を示した。これは EuO の異常ホール効果が Eu イオンと伝導電子との相互作用によるものであり、磁性元素と伝導電子のスピン軌道相互作用が磁性元素の質量の増加に伴い強くなっていることを示唆している。また、EuO の異常ホール抵抗率の符号が温度によって反転する、ある一定の磁場で異常ホール抵抗率の顕著な増大が観察されるなど興味深い物理現象を見出した。最近、異常ホール抵抗率の符号や大きさはバンド構造やフェルミ面近傍の電子状態によって決まることが実験、理論の両面から明らかになりつつある。したがって、EuO における複雑な異常ホール抵抗率の振る舞いは EuO の伝導帯のエネルギーが温度や磁場に強く依存することを反映していると考えられる。

第6章 総括

本研究では、様々な酸化物強磁性半導体で良質の薄膜を作成し、酸素不定比性の制御を行った。

(Ti,Co)O₂ では特にスパッタ法によるガラス基板上での多結晶薄膜の作製に成功した。薄膜成長時の酸素分圧によってその酸素不定比性が制御可能で、電子濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の試料では室温で異常ホール効果と磁気光学効果を観測した。その上、(Ti,Co)O₂ 薄膜を磁性層とする磁気光学多層膜を作製したところ、室温で磁気光学効果が約3.8倍に増大し、(Ti,Co)O₂ を用いた多層膜構造が作製可能であることを示した。今後、(Ti,Co)O₂ の応用へ向け、透過率の向上や成長温度の低減が必要と考えている。

また、EuO ではパルスレーザー堆積法で酸素不定比性の異なるエピタキシャル薄膜を作製し、キュリー温度、抵抗率ならびに電子濃度を系統的に制御した。また、これらの薄膜で EuO で始めて異常ホール効果を観測した。EuO の異常ホール効果は他の Eu 化合物と同じスケール側を示し、酸化物磁性体よりも大きな値が得られた。また、EuO の異常ホール効果の符号は温度や磁場に依存することを見出した。今後の展望として、EuO の磁区・磁壁構造が電気磁気物性へ与える影響を考察し、電子濃度と電気磁気物性の関係を明らかにしていく必要がある。また、磁性元素の質量が重いほどより大きな異常ホール効果が得られることは、スピントロニクスデバイスを作製する上で重要な知見になると期待される。

論文審査の結果の要旨

本学位論文は「酸化物強磁性半導体薄膜の酸素不定比性制御と電気磁気物性」と題し、全6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景および目的について述べている。強磁性半導体はスピントロニクス材料として近年注目されており、とくにその電気磁気物性はデバイス応用と基礎科学の双方の観点から興味を持たれている。一方、多くの酸化物半導体では酸素不定比性による材料の電子濃度の制御が可能である。このような背景に基づき、酸化物強磁性半導体の酸素不定比性制御が重要な課題であることを述べ、本研究の目的が強磁性半導体 EuO , $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ の電気磁気物性の制御と評価であることを述べている。

第2章では、薄膜作製法や評価手法などについて述べている。

第3章では、サファイア基板、ガラス基板を用いた薄膜において電気磁気物性の評価を行い、磁化や磁気光学効果と電気磁気物性の関係についての議論を行っている。さらに、新しい知見として $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ 薄膜を磁性層とする磁気光学多層膜における磁気光学効果の増大を報告している。

第4章では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法における薄膜成長時の酸素分圧の精密な制御により、薄膜の酸素不定比性の制御が可能であることを述べている。その結果、電子濃度や抵抗率、キュリー温度を制御できることを報告している。また、 EuO において、異常ホール効果の観測に初めて成功したことを報告している。

第5章では、 EuO の異常ホール効果について詳細な議論を行っている。 EuO の異常ホール効果は $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$ など他の酸化物強磁性半導体に比べて大きな値を示し、温度変化とともに異常ホール効果の符号が反転することを見出だしている。また、磁化が飽和する直前の磁場領域で異常ホール効果が特異的に増大することを初めて観測し、これらが EuO の特異な電子構造や磁気構造を反映した新しい現象である可能性に言及している。

第6章では、本研究における結果を総括し、今後の課題を提示している。

以上の研究は、酸化物強磁性半導体の薄膜作製技術の発展に寄与するばかりでなく、強磁性半導体の電気磁気物性に対する新しい知見をもたらすと期待される。

以上から、山崎君は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、山崎高志君提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。