

## 論文内容の要旨

### Exchange Bias Effect in Anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2/\text{LaTiO}_3$ Epitaxial Bilayers

(アナターゼ型  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2/\text{LaTiO}_3$  エピタキシャル二層膜における  
交換バイアス効果の研究)

大槻 匠

#### 【序】

強磁性/反強磁性界面を有する系を磁場中冷却 (Field Cooling:FC) することによって一方向の磁気異方性が形成される現象は、交換バイアス効果と呼ばれ、巨大磁気抵抗効果における“ピン止め”層に利用されるなど重要な現象である。本効果は、強磁性/反強磁性界面におけるスピン間の交換カップリングによるものと考えられている。過去の研究において、反強磁性表面において非補償スピンが観測された例もあり、この非補償スピンが交換バイアスにおいて重要な役割を担っていると考えられる。しかしながら、この非補償スピンの FC 時に frozen-in するとヒステリシスが磁化軸方向にシフトする可能性が考えられるが必ずしも観測されておらず、交換バイアス効果の起源そのものについて十分な理解に至っていないのが現状である。一つの原因として、強磁性体金属を用いた場合には磁化自体が強いために、割合としてごく僅かであるヒステリシスの縦方向へのシフトが観測しづらいことが考えられる。そこで本研究では、強磁性体として磁化が弱い希薄磁性半導体を用いることで、界面近傍のスピンの状態を詳細に知ることを目的とした。希薄磁性半導体を用いた例はほとんどなく、スピントロニクスへの応用が期待されている本物質に対して一つの可能性を見出せると考える。また近年提唱されているスピングラスモデル (1. 界面近傍でスピングラス様の frustrate な相が形成、2.frozen-in した非補償スピンが交換バイアス効果に寄与) の検証を行った。

#### 【実験】

希薄磁性半導体としては Co を 5% ドープした  $\text{TiO}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2, x=0.05$ 、以下  $\text{Co}:\text{TiO}_2$ ) を用いた。試料である  $\text{Co}:\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3$  二層膜は、 $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶基板上にパルスレーザー蒸着法 (PLD) 法

により作成した。製膜条件は、基板温度 650 °C、酸素分圧  $1 \times 10^{-6}$  Torr、レーザーの繰り返し周波数は 3(5) Hz、フルーエンスは 1.2(1.7) J/cm<sup>2</sup>/pulse である (括弧内は LaTiO<sub>3</sub>)。薄膜成長時は反射高速電子線回折 (RHEED) で観察した。表面観察は原子間力顕微鏡 (AFM)、結晶構造は X 線回折 (XRD)、磁性は超伝導量子磁束干渉計 (SQUID) により評価した。

### 【Co:TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub> 二層膜の結晶構造】

Co:TiO<sub>2</sub> を用いた強磁性/反強磁性二層膜を作成するに当たって格子マッチングの観点から、反強磁性体としてはペロブスカイト構造を持つモット絶縁体である LaTiO<sub>3</sub>(+3.78%) を、基板には SrTiO<sub>3</sub>(100)(-0.59%) を選択した。図 1、図 2 に二層膜の XRD パターンを示す。各ピークは図のように帰属され (A: アナターゼ型 Co:TiO<sub>2</sub>、LTO:LaTiO<sub>3</sub>、S:STO)、不純物相は見られない。また蒸着中には RHEED 振動が観測できたことから、各膜とも単相で、かつ c 軸配向のヘテロエピタキシャル成長していることが分かる。また Co の深さ方向への拡散を調べるために行った四重極型 SIMS 測定の結果を図 3 に示す。La 強度がプラトーを示すところの 80% 強度によって界面を定義すると、Co:TiO<sub>2</sub> との界面は約 5 nm のところに対応するが、この前後で Co 強度が大きく減少していることから LaTiO<sub>3</sub> への顕著な Co 拡散はないと考えられ、界面近傍での混合原子層形成の可能性は低い。

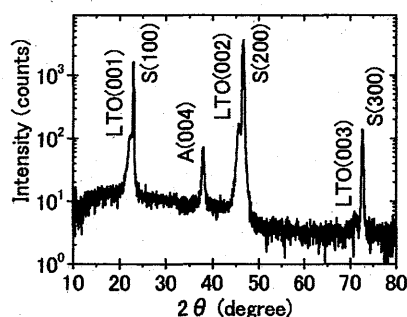


図 1 二層膜の XRD パターン ( $\chi=90^\circ$ )

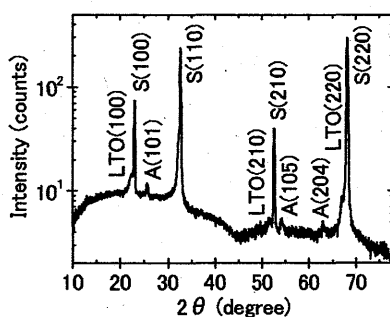


図 2 二層膜の XRD パターン ( $\chi=45^\circ$ )

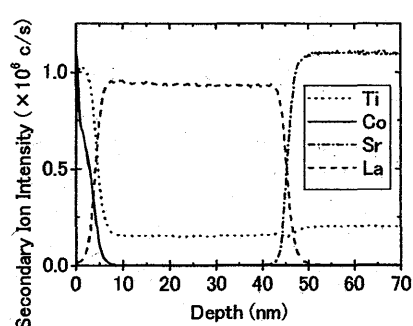


図 3 二層膜の四重極型 SIMS 測定

### 【磁場中冷却後の磁化曲線と磁場強度並びに温度依存性】

上記のように作成した二層膜を 10 K まで面内磁場で磁場中冷却 (FC) したところ、図 4 に示すように磁場軸方向へのシフト (左右保磁力の平均値  $H_{ex} = |(H_c^+ + H_c^-)|/2$ 、交換場と呼ぶ) に加えて、磁化軸方向へのシフト (+ 側と-側の飽和磁化の差分  $\Delta M = M_{sat}^+ - M_{sat}^-$ 、磁化シフトと呼ぶ) も同時に現れた。FC 時の磁場の向きに対応して飽和磁化が増大しているため、磁化シフトが現れた原因としては、“ピン止め” されてしまい磁化反転しないスピンの存在が挙げられる。また、Co:TiO<sub>2</sub> 単層膜ではこのようなヒステリシスのシフトが見られなかったため、反強磁性体内に磁化が誘起されたと考えられる。このことに関してより詳細に知るため、FC 時の磁場強度に対して磁化シフトと交換場がどのように変化していくかを調べた。その結果を図 5、図 6 に示す。FC 時の磁場強度依存性から (交換場も同傾向)、各シフト量は磁場強度に比例して大きくなるのが分かる。つまり、FC によって frozen-in するスピンの存在しており、スピングラス様の相が存在しているのではないかと考えられる。また図 6 に見られる線形の相関関係を併せて、磁化シフトと交換場をもたらす原因は FC 時に界面で形成され、この界面における相互作用が交換バイアスを支配していると考えられる。

次に同じ試料に対して、磁化シフト量  $\Delta M$  が測定温度に対してどのように変化するかを測定した結果を図 7 に示す。また、ゼロ磁場冷却 (ZFC) 後の二層膜の M-T 曲線を図 8 に示す。図 8 に見られる 15 K

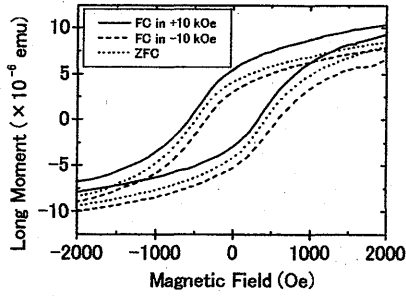


図4 ±10 kOe 中での FC 後並びに ZFC 後の Co:TiO<sub>2</sub>(40nm)/LaTiO<sub>3</sub>(5nm) の磁化曲線

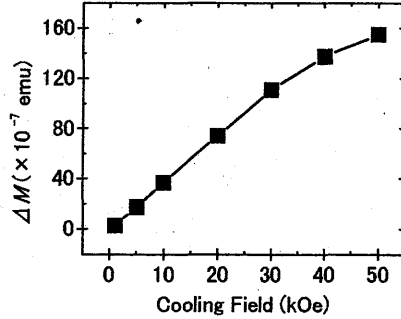


図5 磁化シフト  $\Delta M$  の FC 時の磁場強度依存性

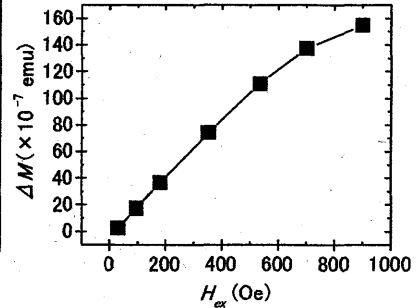


図6 磁化シフト  $\Delta M$  と交換場  $H_{ex}$  の相関関係

付近の極大値は LaTiO<sub>3</sub> のネール点  $T_N$  に対応している。一方、図7ではこの温度以下で急激に磁化シフト  $\Delta M$  が増大している。つまり、この温度以上では界面での相互作用が解けることを意味しており、先に述べた考察を支持する結果である。

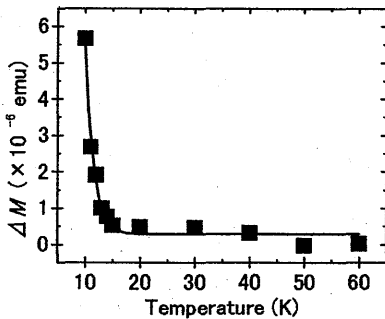


図7 磁化シフト  $\Delta M$  の温度依存性

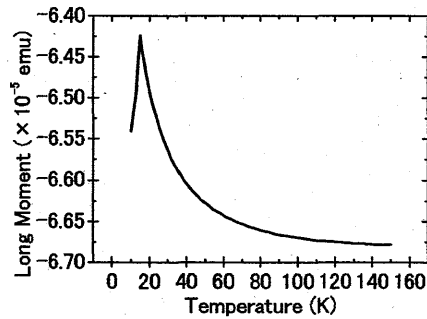


図8 二層膜の M-T 曲線 (ZFC, in +5 kOe)

### 【各磁性層の膜厚依存性】

上記の結果から、界面付近での相互作用によって交換バイアスが発現していることが分かったが、より詳細な知見を得るために、各磁性層の膜厚を変化させ磁気特性を調べた。LaTiO<sub>3</sub> の膜厚を固定、その上に様々な厚さの Co:TiO<sub>2</sub> を製膜した試料を作成し、10 K まで 10 kOe 下で FC した後の磁化シフトを求めた。その結果を図9に示す。磁化シフトは強磁性層の膜厚の逆数に対して比例していることから、界面のみが交換バイアスに寄与していることが明らかとなった。これは、他の強磁性/反強磁性接合での結果とも一致する。

次に、強磁性層の膜厚は固定し、反強磁性層の膜厚を変化させた結果を図10に示す。これより、反強磁性層が 20 nm より薄い場合において磁化シフトが減少し始めることが分かる。また、以上は平坦化処理していない基板の結果であったが、比較のために平坦化処理を施してステップ-テラス構造を確認した基板上にも同様の二層膜を積層し測定を行った。平坦化処理基板上に作成した試料の方が磁化シフト量が顕著に低下している。両基板上に LaTiO<sub>3</sub> を製膜した後に AFM 観察を行ったところ、非平坦化処理基板では自乗平均面粗さが約 4 Å であるのに対し、平坦化処理基板では約 2 Å であった。すなわち、LaTiO<sub>3</sub> 表面 (Co:TiO<sub>2</sub> との界面) の凹凸の大きさが磁化シフト量に対応している。平坦化処理基板を用いた場合、LaTiO<sub>3</sub> 表面の非補償スピン量が少なく、これが磁化シフトの減少に繋がっていると考えられる。また、平坦化処理基板上の二層膜においては、図10に見られたような反強磁性層の膜厚による磁化シフトの減少は見られなかった。以上の結果から、Co:TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub> 界面においてスピングラス様の frustrate な

磁気構造が形成され（非補償スピンの多いと考えられる非平坦化処理基板ではより顕著）、そのスピン間のフラストレーションが下方へ伝播していくため LaTiO<sub>3</sub> の反強磁性磁気秩序が乱されると推察される。図 10 より、この frustrate な層の厚さを見積もると最大で 2.2 nm に及ぶと見積もられ、ある膜厚以下（この場合 20 nm 以下）になると、フラストレーションを起こしている体積比が大きくなるために磁化シフトが減少して交換バイアス効果が失われていくと考えられる。

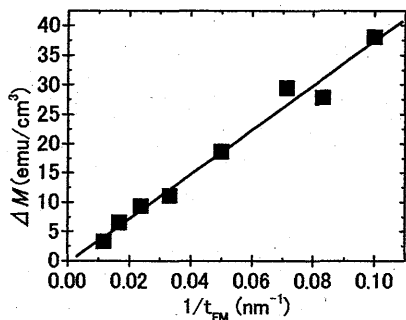


図 9  
Co:TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub> (40nm)  
における磁化シフトの  
強磁性層膜厚依存性

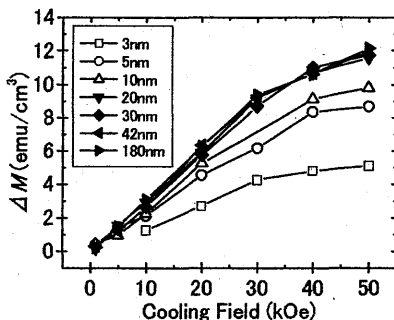


図 10  
Co:TiO<sub>2</sub> (40nm)/LaTiO<sub>3</sub>  
における磁化シフトの  
反強磁性層膜厚依存性

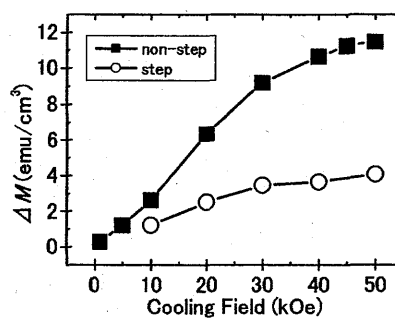


図 11 平坦化処理基板  
又は非平坦化処理基板  
に製膜した二層膜の磁  
化シフト

### 【磁場印加方向依存性】

磁場の印加方向が上記交換バイアス効果に及ぼす影響について調べるため、垂直磁場で測定を行った。結果を図 12 に示す。これより、面直に磁場を印加した場合は面内よりシフト量が大きいことが分かる。また面内磁化時に見られた、シフト量の Co:TiO<sub>2</sub> 層の膜厚依存は見られない。LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面に注目すると、LaTiO<sub>3</sub> 薄膜の面内の格子定数が SrTiO<sub>3</sub> 基板のそれよりも大きいために、LaTiO<sub>3</sub> 薄膜には面内に圧縮歪みがかかっている。面内に圧縮歪みがかかると LaTiO<sub>3</sub> の反強磁性スピンは面直方向の方が安定化され、その結果面直方向の交換バイアス効果が増大したと考えられる。

### 【まとめ】

希薄磁性半導体である Co:TiO<sub>2</sub> を用いて、Co:TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> をヘテロエピタキシャル二層膜を作成し、交換バイアス効果について調べたところ、通常モデルで理解される交換場に加えて磁化シフトも観測された。この両シフト間には線形の比例関係があり、また、LaTiO<sub>3</sub> 薄膜のネール点以上の温度で相互作用が消えることから、FC 時に界面で形成される相互作用が交換バイアスを支配しているといえる。これは界面において“ピン止め”されてしまった反強磁性内の非補償スピンに由来していると考えられる。強磁性層の膜厚依存性からも界面のみが寄与していることが明らかとなった。反強磁性層の膜厚、ならびに基板の平坦化処理に対する依存性から、強磁性/反強磁性界面にはスピングラス様の frustrate な相が最大で約 2 nm 形成されていることが分かった。

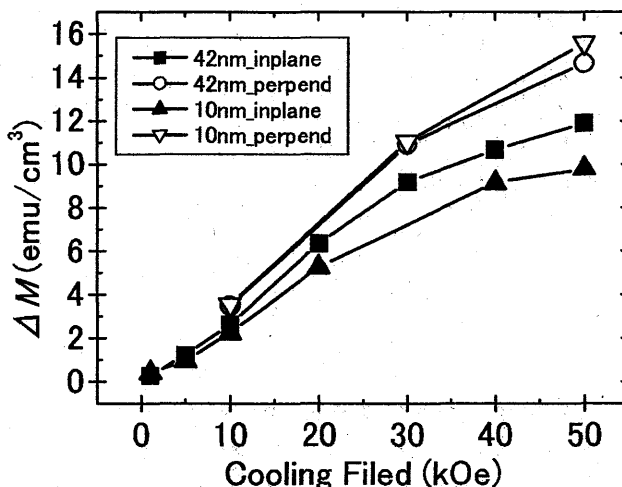


図 12 磁場印加方向依存性 (図中の数字は Co:TiO<sub>2</sub> の膜厚、LaTiO<sub>3</sub> は 40nm), inplane は面内を、perpend は面直磁化を表す