

京都大学	博士 (工学)	氏名	的場 智彦
論文題目	Fabrication of transition-metal oxide thin films with atomically smooth surface for spintronics application (スピントロニクスデバイス応用を目指した原子レベルで滑らかな表面形状をもつ遷移金属酸化物薄膜の合成)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、スピントロニクスへの応用を念頭に置いて、C面ならびにA面配向したイルメナイト-ヘマタイト固溶体薄膜をパルスレーザー堆積法(PLD法)によって作製し、薄膜の原子レベルでの形状と結晶構造、磁氣的性質、電氣的性質を調べるとともに、X線光電子分光により電子構造と電気伝導機構を考察した結果をまとめたものであって、序章と終章を含めた7章からなっている。</p> <p>序章では、現在のエレクトロニクスが直面している課題について材料やデバイスの観点から簡単にふれ、それを解決する方法としてスピントロニクス素子の開発が効果的な手法の一つとなることを説明している。Ba-La-Cu-O系酸化物超伝導体、酸化インジウムスズ、チタン酸ジルコン酸鉛などの興味深い性質や優れた実用的機能をもつ酸化物を例示しながら、本研究においても金属酸化物材料に着目し、新規機能性を有する高品質酸化物薄膜の開発を通じて情報化社会のさらなる発展に貢献することを目的として、イルメナイト-ヘマタイト($\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$)固溶体の高品質薄膜材料作製に取り組む本研究の意義を述べている。</p> <p>第1章では、スピントロニクスの概要と、本研究で対象としたイルメナイト-ヘマタイト固溶体の特徴について述べている。前者ではスピントロニクスに関わる基礎的な原理と応用、すなわち、金属多層膜に見られる巨大磁気抵抗効果と磁気ヘッドとしての実用化、トンネル磁気抵抗効果とMRAMへの応用などについて、具体的な材料を例示しながら解説している。また、イルメナイト-ヘマタイト固溶体について、基本的な結晶構造、磁性や電気伝導などの物性に関して説明している。イルメナイトとヘマタイトは単独では絶縁体かつ反強磁性体であるが、固溶体の秩序相は転移温度の高い磁性半導体であり、組成に応じて荷電担体の種類を制御でき、組成によってはスピン偏極キャリアが存在するなど、その特徴を述べている。さらに、これまでに行われたイルメナイト-ヘマタイト固溶体薄膜の研究では、機能の実現に適した高品質のエピタキシャル薄膜が得られていないことが最大の課題である点を指摘している。</p> <p>第2章では、状態図に基づいて、広い温度範囲で秩序相が安定化する$0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$組成を選択し、PLD法により原子レベルで平滑な表面構造をもつエピタキシャル薄膜を得るための合成条件を調べ、得られた薄膜の磁性と電気伝導を評価している。特に低温での結晶成長を達成するための条件を探索するため、$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$(0001)単結晶基板を用い400~800°Cの範囲で基板温度を変えて製膜を行い、基板温度が500~700°CのときにC面配向した秩序相が得られることをX線回折(XRD)から明らかにしている。表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、特に500°Cあるいは550°Cにおいて原子レベルで平滑な表面をもつ薄膜が作製できること、薄膜の磁化、キュリー温度、電気伝導率などがバルクの固溶体で報告されている値にほぼ一致することを明らかにしている。$0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$固溶体と$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$とは6.2%の格子不整合があるので、基板温度が高い場合には蒸着した原子は熱的に活性化されて容易に拡散し、同時に転位が生じるため表面形状が粗くなるが、基板温度が低いと原子の拡散や転位の生成が抑えられ、平滑な表面が得られると推測している。</p>			

第3章では、第2章で用いた手法とは逆に高温で高品質の $0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜を作製することを試み、その手段として Domain-Matching Epitaxy (DME)法を利用することを提案している。DMEは、薄膜と基板の格子定数の整数倍の距離を一つの周期として、周期内に転位を導入することによって格子不整合を解消して薄膜成長を促す機構である。ここでは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)単結晶を基板として用い、その温度を $850\sim 925^\circ\text{C}$ に設定して製膜を行っている。得られた薄膜の結晶構造、表面形状、薄膜と基板の界面をそれぞれ XRD、AFM、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察により調べ、ステップ・テラス構造をもつ原子レベルで平滑な秩序相 C 面配向薄膜が高温でも生成すること、薄膜と基板の界面には 13~16 原子層に一つの割合で転位が導入され、 $0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の格子定数の 15 倍 ($5.078 \text{ \AA} \times 15 = 76.170 \text{ \AA}$) と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子定数の 16 倍 ($4.760 \text{ \AA} \times 16 = 76.160 \text{ \AA}$) が一致する事実と符合することを見だし、原子レベルで平滑な薄膜が DME 機構で成長することを明らかにしている。さらに、得られた薄膜の磁性と電気伝導がバルク試料に類似することを確認している。

第4章では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の A 面を基板として利用し、原子レベルで平滑な A 面配向した $0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体秩序相薄膜を作製している。イルメナイト-ヘマタイト固溶体秩序相では結晶構造の異方性のために電子伝導は C 面に沿って起こる。したがって、C 面配向した薄膜では面内を電流が流れ、A 面配向薄膜では面外に向かって電流が流れるため、デバイスの構造や用途に応じて両者を使い分けることが可能になる。特に、強磁性トンネル磁気抵抗素子への応用では A 面配向が望まれる。ここでは、酸素分圧が $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、基板温度が 850°C の条件で、A 面配向を保ってエピタキシャル成長した単相の秩序相薄膜が得られることを見いだしている。また、HRTEM 観察により、DME 機構で結晶成長が起こっていることを明らかにしている。薄膜の磁性と電気伝導についても報告している。

第5章では、イルメナイト-ヘマタイト固溶体薄膜を硬 X 線光電子分光によって調べ、電子構造を明らかにすると同時に、電気伝導の機構について考察している。上記で作製条件を検討した $0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜に加え、 $0.6\text{FeTiO}_3\text{-}0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成ならびにイルメナイトそのものも研究対象としている。薄膜はいずれの組成も $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)単結晶基板に蒸着した C 面配向薄膜であり、イルメナイトは固相反応で得たバルクを試料として用いている。イルメナイトと固溶体薄膜の硬 X 線光電子スペクトルの比較、ならびに第一原理計算によって導いた理論スペクトルと実測データとの比較に基づいて、固溶体中でも Ti の価数は 4 価であること、固溶体とイルメナイトの価電子帯はいずれも Fe3d 軌道と O2p 軌道から成ること、価電子帯の位置は固溶体とイルメナイトで異なり、これは Fe の 3d 電子の相関の違いで説明できることを明らかにしている。また、このような電子構造の解析に基づき、固溶体における C 面内の電子伝導は Fe^{3+} と Fe^{2+} の間の電荷移動に基づくことを見いだしている。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、パルスレーザー堆積法を用いて原子レベルで平滑な表面形状をもつイルメナイト-ヘマタイト系固溶体薄膜を合成し、薄膜のスピン트로ニクスデバイスへの応用を考慮して磁氣的性質と電氣的性質を調べるとともに、固溶体薄膜の電子構造を明らかにしたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 薄膜の合成条件を詳細に検討し、500℃あるいは550℃といった低温、または850℃の高温での蒸着で、C面配向した原子レベルで平滑な薄膜を得ることに成功した。低温合成では蒸着した原子の熱拡散と転位の生成の抑制により高品質薄膜が得られることを指摘している。また、高温で得られる良質の薄膜は、周期的な転位の導入をとまなうDomain-Matching Epitaxy機構による結晶成長に基づくことを、薄膜と基板との界面の高分解能透過型電子顕微鏡観察によって明らかにした。

2. イルメナイト-ヘマタイト固溶体では電気伝導がC面に沿って起こるため、固溶体を強磁性トンネル磁気抵抗素子に応用する場合にはA面配向した薄膜を作製することが望まれる。本研究ではA面配向した固溶体薄膜をA面サファイア基板上にエピタキシャル成長させることに初めて成功し、この薄膜もステップ・テラス構造をもち、原子レベルで平滑な表面形状を有することを明らかにした。また、薄膜が室温で高い磁化と電気伝導率をもつことを示した。

3. 硬X線光電子分光測定によって得られたスペクトルを第一原理計算から得られる理論スペクトルと比較することにより、イルメナイトおよびイルメナイト-ヘマタイト固溶体の電子構造を解析し、電気伝導の機構を解明した。硬X線光電子分光で観察された価電子帯の位置の組成依存性がFeの3d軌道の電子状態に由来するものであり、固溶体の形成によりFeの価数が+2と+3の混合状態となることで、その電子相関が緩和すること、また、固溶体の電気伝導はFe²⁺からFe³⁺への電荷移動によるものであることを見いだした。

以上のように、本論文は、C面配向およびA面配向した高品質のイルメナイト-ヘマタイト固溶体エピタキシャル薄膜が得られる合成条件を見だし、結晶成長機構を明らかにするとともに、硬X線光電子分光と第一原理計算に基づいて固溶体の電子構造を明らかにし、電気伝導機構を解明したもので、酸化物磁性体の物性と機能ならびにスピン트로ニクスに関連する材料の研究において、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。