

氏 名	北 條 元
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2933 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 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	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	DEVELOPMENT OF FERROMAGNETIC OXIDE SEMICONDUCTOR THIN FILMS FOR SPIN ELECTRONICS APPLICATIONS (スピニエレクトロニクス応用に向けた強磁性酸化半導体の開発)
論文調査委員	(主 査) 教 授 平 尾 一 之 教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 勝 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規なスピニエレクトロニクス材料を開発することを目指して、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法と呼ばれる真空蒸着法を用い、高品質なイルメナイト (FeTiO_3) とヘマタイト (Fe_2O_3) の固溶体薄膜を Al_2O_3 の *c* 面基板上に作製し、その電気的および磁氣的性質、電子構造について調べたものであり、序論、本論 4 章および総括から構成されている。

序論では、まず金属酸化物の有する多種多様な物性について、近年の金属酸化物に関する研究の進展状況を含めて説明している。続いて、将来の情報産業を支える高機能デバイスを可能にすると考えられる、酸化物ベースのエレクトロニクス (酸化物エレクトロニクス) を実現することを目的として、具体的な展開としてスピニエレクトロニクスという分野に注目し、その分野における本研究の位置付けについて述べている。

第 1 章では、スピニエレクトロニクスの概念と、現在のスピニエレクトロニクス応用およびその将来展望について説明すると共に、将来のスピニエレクトロニクスを実現するために材料に求められる条件と、材料開発状況の現状について述べている。特に、有望なスピニエレクトロニクス材料として注目を集めている希薄磁性半導体 (通常の半導体に微量の磁性元素を添加) のホスト半導体として、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の可能性について検討している。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と硝酸鉄を原料として低温で焼結した試料が室温で強磁性を示すことを確認しているが、磁性の起源としては、不均一に Ga サイトに置換した Fe に因るものと推測している。

第 2 章では、希薄磁性半導体とは別のアプローチから、第 1 章で述べた条件を満たす候補材料として、電気伝導を示す磁性体である FeTiO_3 と Fe_2O_3 の固溶体に注目している。まず、その端成分である FeTiO_3 と Fe_2O_3 について、結晶構造、電気的および磁氣的性質についての情報を得ている。続いて、固溶体について同様の情報を得ると共に、薄膜形態の固溶体について過去の研究での問題点を提起している。

第 3 章では、PLD 法を用いて $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の作製を試み、その電気的および磁氣的性質を結晶構造に結び付けて詳細に評価している。本章は 2 つの節から構成されている。

第 1 節では、 $0.7\text{FeTiO}_3\text{-}0.3\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体エピタキシャル薄膜の作製を試みている。酸素分圧 10^{-3}Pa 、基板温度 700°C で成膜後、真空中で熱処理することにより、室温以上でフェリ磁性を示す固溶体秩序相 (*c* 軸方向に Fe 層と Fe+Ti 層が交互に積層) の作製に初めて成功している。その薄膜は、断面透過型電子顕微鏡観察および X 線回折 (XRD) pole figure 測定の結果から、 Al_2O_3 基板に対してエピタキシャル成長していることも示している。また、ゼーベック係数はほぼゼロであり、真性半導体的な電気伝導を示すことも確認している。一方、比較的高酸素分圧である 10^{-2}Pa で作製した薄膜は、無秩序相 (カチオンがランダムに分布) であり、反強磁性を示す絶縁体であることを確認している。

第 2 節では、固溶体薄膜の更なる高機能化のために、 $0.6\text{FeTiO}_3\text{-}0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $0.8\text{FeTiO}_3\text{-}0.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の作製を試みている。成膜条件の最適化の結果、それぞれの組成において熱処理することなく、原子層レベルで平坦な固溶体秩序相薄膜を得ることに成功している。秩序相薄膜は $x=0.6$ の組成について、室温においてフェリ磁性秩序を有すること、ま

た $x=0.6$ および 0.8 の組成において、ゼーベック効果測定の結果からキャリアタイプがそれぞれ n 型および p 型の半導体であることを確認している。秩序構造の存在は、XRD測定の結果だけでなく、高角度環状暗視野-走査透過電子顕微鏡像からも確認している。更に $x=0.6$ 組成の固溶体秩序相薄膜については、室温で異常ホール効果が観測されていることより、固溶体薄膜中のキャリアはスピン偏極していることを確認している。この結果は、本系がキャリアタイプの制御が可能である性質と併せて、非常に有望なスピニエレクトロニクス材料であることを示している。

第4章では、第3章で得られた $0.6\text{FeTiO}_3\text{-}0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体秩序相薄膜において、FeおよびTiのL端のX線吸収端近傍構造(XANES)およびX線磁気円二色性(XMCD)スペクトルを解析することで、固溶体秩序相薄膜の電子構造の評価を行っている。XANESの結果から、秩序相薄膜中のFeの価数は2価と3価の混合状態であり、Tiの価数は主に4価であることを確認している。この結果は、固溶体の諸物性を説明するために過去に提案されたモデルと定性的に一致するものである。これに対しXMCDの結果から、秩序相薄膜中のTiは3d軌道に電子が存在することで一部3価の性質を有し、その電子が磁氣的に分極していることを明らかにしている。

総括では、本論文で得られた成果について要約している。

以上、本研究は、薄膜形態の $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体の作製に成功し、その電気的および磁氣的性質、電子構造に関して新たな知見を提供したという学術的な意義ばかりでなく、本系の新規なスピニエレクトロニクス材料としての可能性も明らかにしたという点で工学的な意義も大きいと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規なスピニエレクトロニクス材料を開発することを目指して、パルスレーザー蒸着法と呼ばれる真空蒸着法を用い、高品質なイルメナイト(FeTiO_3)とヘマタイト(Fe_2O_3)の固溶体薄膜を Al_2O_3 の c 面基板上に作製し、その電気的および磁氣的性質、電子構造について調べたものである。本研究で得られた成果は次のとおりである。

(1) $x\text{FeTiO}_3\text{-(}1-x\text{)Fe}_2\text{O}_3$ (モル比: $x=0.6, 0.7, 0.8$) の組成において、原子レベルで平坦な固溶体秩序相(結晶 c 軸方向にFe層とTi+Fe層が交互に積層)薄膜と無秩序相(FeとTiがランダムに分布)薄膜の作製に成功している。秩序相薄膜は $x=0.6$ および 0.7 の組成について、室温においてフェリ磁性秩序を有すること、また $x=0.6$ および 0.8 の組成において、ゼーベック効果測定の結果からキャリアタイプがそれぞれ n 型および p 型の半導体であることを確認している。これに対し、無秩序相薄膜は室温において反強磁性を示す絶縁体であることも明らかにしている。

(2) $x=0.6$ 組成の固溶体秩序相薄膜については、室温で異常ホール効果が観測されていることより、固溶体薄膜中のキャリアのスピンは偏極していることを確認している。この結果は、本系がキャリアタイプの制御が可能である性質と併せて、非常に有望なスピニエレクトロニクス材料であることを示している。

(3) FeおよびTiのL端のX線吸収端近傍構造(XANES)およびX線磁気円二色性(XMCD)スペクトルを解析することで、固溶体秩序相薄膜の電子構造の評価を行っている。XANESの結果から、秩序相薄膜中のFeの価数は2価と3価の混合状態であり、Tiの価数は主に4価であることを確認している。これに対しXMCDの結果から、秩序相薄膜中のTiは3d軌道に電子が存在することで一部3価の性質を有し、その電子が磁氣的に分極していることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、薄膜形態の $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体の電気的および磁氣的性質、電子構造に関して新たな知見を提供すると共に、新規なスピニエレクトロニクス材料としての可能性について検討を行ったもので、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20年2月26日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。