

IV. $0.6 \text{FeTiO}_3\text{-}0.4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の磁氣的性質

Magnetic properties of 0.6 ilmenite- 0.4 hematite solid solution thin films

京都大学工学研究科 北條元, 三浦清貴, 平尾一之

室温で動作するスピニエレクトロニクスデバイスの実現を目指して、磁性半導体の研究が近年活発に行われている。室温磁性半導体の候補として、本研究ではイルメナイト (FeTiO_3) とヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の固溶体に注目し、PLD 法により作製した固溶体の磁氣的性質とその結晶構造と結びつけ調査した。

端成分の FeTiO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、ネール温度がそれぞれ 55 K, 950 K の反強磁性を示す絶縁体であるが、これらの中間組成はフェリ磁性を示す半導体であることが知られている。理論計算によると、この固溶体はキャリアのスピニが 100% 偏極したハーフメタルであることも予測されている。さらに、組成を注意深く選択することで半導体特性も n 型または p 型と制御可能である。 FeTiO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の構造は、共に酸素の六方最密充填から成り、 $2/3$ の八面体サイトがカチオンによって占められている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のように全てのカチオンサイトが等価であるならば、この構造は $R\bar{3}c$ の対称性 (無秩序相) を有する。これに対し、 FeTiO_3 構造は c 軸方向に Fe 層が交互に Ti 層によって置換されており、 $R\bar{3}$ の対称性 (秩序相) を有する。同様に固溶体も $R\bar{3}c$ または $R\bar{3}$ の対称性を取り得るが、固溶体秩序相のみが大きなフェリ磁性を示すことが知られている。

FeTiO_3 と Fe_2O_3 のモル比が 6:4 となるように TiO^{2+} と Fe_2O^{3+} を混合し、空气中で焼結して PLD 用ターゲットを作製した。KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) をターゲットに照射し、基板温度を 700°C として、種々の酸素分圧で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上へ成膜を行った。作製した薄膜について、高分解能 X 線回折装

置を用いて結晶構造解析を行い、超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて磁化測定を行った。

基板温度 (TS) を 700°C として、種々の酸素分圧 (P_{O_2}) で固溶体薄膜を試みたときの XRD パターンを図 1 に示す。 $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ のとき (0001) 配向の秩序相単相の薄膜が得られた。一方で、 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ のときは単相の無秩序相薄膜が得られた。このとき XRD のピーク位置は高角側に移動した。これは Fe^{2+} が Fe^{3+} へ酸化されて c 軸方向の格子定数が減少したため

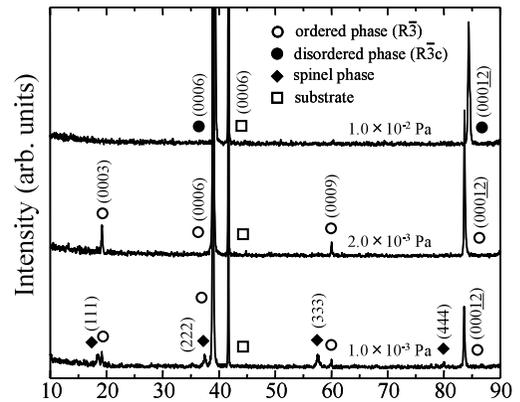


Fig.1 Variation of XRD pattern with oxygen partial pressure.

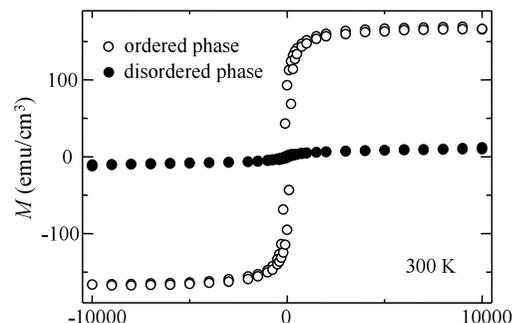


Fig.2 The field dependence of magnetization at 300 K.

であると考えられる。この結果から酸素分圧を正確に制御することで、秩序相および無秩序相の固溶体薄膜を作り分けることが可能であることがわかった。また、300 Kにおける秩序相および無秩序相の薄膜の磁化の外部磁場依存性

(図2) から、固溶体秩序相薄膜のみが室温において強いフェリ磁性を示すことが明らかとなった。このようにカチオンの分布を制御することで磁気特性の制御が可能であることが実証された。

V. 超微粒子／ガラス複合材料の構造制御技術の開発と発光特性等の研究

Studies on the development of structural control process of glass composites with nanoparticles and their fluorescence and other properties

北陸先端科学技術大学院大学 牧島亮男, 三宅幹夫, 川上雄介

本研究では、金 (Au) ナノ粒子が可視光領域に吸収を有し、大きな三次非線形感受率および速い非線形応答速度を示すことに着目し、粒子径を厳密に制御した金ナノ粒子組織体をガラス材料に複合させることで高速光スイッチなどの光デバイスへの応用を目的とし他。

これまでの研究により、粒子径の異なる金ナノ粒子の単粒子膜では、周りの粒子へのエネルギー拡散を反映していると考えられる緩和定数の粒子径依存性が観察された。粒子径の大きい金ナノ粒子の電子温度の緩和時間は粒子径の小さいものよりも速いことが明らかとなった。そこで、隣接した粒子間のエネルギー拡散に関してさらに情報を得るため、金ナノ粒子間の距離を保護剤のサイズを変えることで変化させた場合の光応答を観察した。さらに、分極を介したエネルギー移動と熱を介したエネルギー移動とを区別するため、金ナノ粒子の単粒子膜中に発光中心として作用する半導体ナノ粒子を分散させ、周りの金ナノ粒子との相互作用効果による発光特性変化について検討した。金ナノ粒子／半導体ナノ粒子複合薄膜の発光特性において、金ナノ粒子と半導体ナノ粒子の割合を変えたLB薄膜を作成し、いずれの割合でも両者がほぼ均一に混合した膜が得られた。図1に発光緩和時定数の薄膜中の半導体ナノ粒子濃度依存性

を示す。半導体ナノ粒子濃度が増加すると速い成分と遅い成分の両者共、緩和定数が増加する傾向を示した。こうした混合割合の異なる金ナノ粒子と半導体ナノ粒子の複合化薄膜の発光スペクトル測定結果より、金ナノ粒子の割合が増加すると分極を介したエネルギー移動による無輻射緩和プロセスの寄与が大きくなると推察できる。

また、BaO-B₂O₃系において透明な液-液分相性ガラスの探索を行い、フェムト秒レーザー照射 (波長: 800 nm, 繰返し周波数: 1 kHz) を行い、照射箇所をSEM観察を行った。1 BaO-99 B₂O₃-2.0 Al₂O₃ (mol%) ガラスの内部に照射した結果、照射箇所がエタノールにより溶けやすくなっていた。このことから、照射箇所がB₂O₃リッチになったと考えられる。また、照

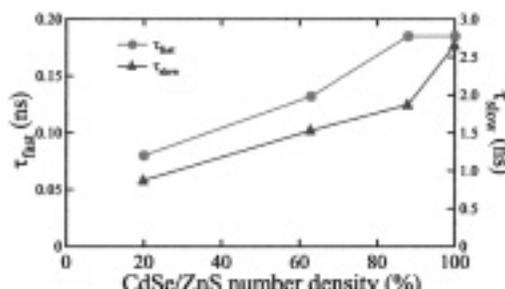


図1 半導体ナノ粒子溶液と半導体ナノ粒子／金ナノ粒子複合薄膜の緩和時定数の半導体ナノ粒子濃度依存性