

学 位 論 文

マグネタイトナノ粒子／インジウム酸化物系
コンポジットの合成とその電磁気物性に関する研究

岡 田 浩 一

目 次

	頁
第1章 緒 論	1
1.1 緒 言	1
1.2 本研究の概要	2
第2章 Fe ₃ O ₄ ナノ粒子／インジウム酸化物系コンポジットに関する考察	7
2.1 緒 言	7
2.2 Fe ₃ O ₄ 及び In ₂ O ₃ の電子構造	8
2.3 Fe ₃ O ₄ ナノ粒子／ITO コンポジットの電子構造と電磁気物性	9
2.4 結 言	12
第3章 Fe ₃ O ₄ ナノ粒子／ITO コンポジット多結晶体の合成と電磁気物性	14
3.1 緒 言	14
3.2 実 験	14
3.3 結果と考察	15
3.4 結 言	37
第4章 Fe ₃ O ₄ ナノ粒子／ITO コンポジット単結晶薄膜の作製と微細構造 及び電磁気物性	39
4.1 緒 言	39
4.2 実 験	39
4.3 結果と考察	40
4.4 結 言	55

第5章 Fe_3O_4 ナノ粒子／ITO コンポジットの磁気抵抗効果	57
5.1 緒言	57
5.2 実験	57
5.3 結果と考察	57
5.4 結言	64
第6章 結論	66
付録 Fe_3O_4 ナノ粒子／ $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ コンポジット多結晶体の合成と電磁気物性	68
1 緒言	68
2 実験	69
3 結果と考察	69
4 結言	83

第1章 緒論

1.1 緒言

近年、電子が持つ電荷とスピンの二つの自由度を同時、並行に活用できるスピントロニクス材料の研究が活発に行われている。化合物半導体をベースとするスピントロニクス材料の強磁性転移温度は依然として室温以下であり実用デバイス応用に適してはいないが、磁気特性と電子輸送に関する基礎的研究として今なお盛んである¹⁻⁷⁾。一方、透明導電酸化物をベースとしたスピントロニクス材料の研究も依然として活発である。これは Co ドープ TiO₂⁸⁾などの遷移元素ドープ酸化物透明導電体が室温以上の強磁性転移温度を持つことが見出されて以降、他の酸化物透明導電体 ZnO、SnO₂、Sn ドープ In₂O₃ (以降、ITO と略記)でも続々と室温強磁性が報告されたためである。具体的には Co、Mn をドープした ZnO^{9,10)}や、Co、Mn、Fe をドープした SnO₂ で室温強磁性¹¹⁻¹³⁾が報告されている。In₂O₃ では Fe と Cu の共ドープによる室温強磁性¹⁴⁾が、ITO でも Mn、Cr、Fe、Cu、Ni の単ドープまたは共ドープによる室温強磁性¹⁵⁻¹⁹⁾が報告されている。

本論文の著者はこれらのスピントロニクス材料が示す室温強磁性の起源を次の二つに分類した。一つは格子置換型スピントロニクス材料と名付けた材料で見られるもので、母体酸化物の格子位置を置換した遷移元素の局在スピンとキャリアの交換相互作用により強磁性が発現する。もう一つはナノ粒子配置型スピントロニクス材料と名付けた材料で見られるもので、母体酸化物中に析出した強磁性ナノ粒子とキャリアの交換相互作用により強磁性が発現する。格子置換型スピントロニクス材料では強磁性と電子輸送特性のトレードオフが問題となるが、ナノ粒子配置型スピントロニクス材料ではそのような問題が生じることはなく、将来の実用デバイス応用に有利である。

本研究は新規なナノ粒子配置型スピントロニクス材料を実現したものであり、強磁性ナノ粒子を透明導電体に配置したナノコンポジットを構築し、その電磁気物性と発現機構を明らかにするものである。本研究の透明導電体としては電子産業分野で既に実用化されている ITO を用いた。これは ITO と他の電子材料との接合界面に関する知見が既に十分蓄積されており、新規のコンポジット構築に好適なマトリックスであると判断したためである。ナノ粒子として用いる強磁性材料にはマグネタイト (Fe₃O₄)を選択した。Fe₃O₄²⁰⁻²²⁾はハーフ

メタル電子構造を有する。そのため 100 % スピン偏極キャリアの発生源として最適であり、ITO 中に配置した Fe_3O_4 ナノ粒子はマトリックスのキャリアに対してスピントロニクス材料として機能する。

本研究により、新規なナノ粒子配置型スピントロニクス材料、ハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子を ITO 透明導電体中に配置したナノコンポジット、を実現した。本論文は、そのナノコンポジットの合成及び電磁気物性と発現機構についてまとめたものである。

1.2 本研究の概要

先に述べたように、数多くの報告例がある透明導電酸化物ベース・スピントロニクス材料を、その強磁性発現機構の視点から格子置換型スピントロニクス材料とナノ粒子配置型スピントロニクス材料の二種類に分類した。格子置換型材料では強磁性と電子輸送特性のトレードオフが問題になるが、ナノ粒子配置型材料ではそのような問題は生じない。そのため将来の実用デバイス応用には有利である。

ナノ粒子配置型スピントロニクス材料の典型例として、Ti 酸化物マトリックス中に強磁性金属 Co ナノ粒子が配置された構造を有する Co ドープ TiO_2 ²³⁾ が挙げられるが、この材料で観測された室温強磁性は Co ナノ粒子と TiO_2 のキャリアとの交換相互作用によるものであり、ナノ粒子から注入されたスピン偏極キャリアによるものではないと考えられる。その理由は二つあり、一つは金属 Co が持つキャリアのスピン偏極率は 35 % 程度に止まること、もう一つは金属の抵抗率は透明導電酸化物のそれに比べて二桁程度も低いことである。抵抗不整合の問題として既に周知であるが、強磁性体／半導体接合における両者の抵抗率の大きな差は強磁性体から半導体へのスピン流入効率を著しく低下させる²⁴⁾。

この抵抗不整合に関する考察をさらに進めると、導電体中にナノ粒子を配置して、このナノ粒子をスピン偏極キャリア源として利用すればより大きな電磁気応答を示すスピントロニクス材料を実現できることに思い至る。これがナノ粒子配置型スピントロニクス材料の発想の原初である。本研究では新規なナノ粒子配置型スピントロニクス材料として、ハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子を透明導電体 ITO 中に配置したナノコンポジット(以下、 Fe_3O_4 ナノ粒子／ITO コンポジットと略記)を構築することとした。 Fe_3O_4 はハーフメタル電子構

造を有するので、キャリアのスピンの偏極率は 100 % である。また、ITO と同程度の抵抗率を有する良導体であることから $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 接合におけるスピン注入効率の低下は抑制される。つまり、 Fe_3O_4 ナノ粒子はコンポジットを流れるスピン偏極キャリアの発生源となる。この Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットでは Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO のキャリアとの交換相互作用の効果の他に、 Fe_3O_4 ナノ粒子から高効率で注入されたスピン偏極キャリアの効果が加わって大きな磁気抵抗効果が生じると期待される。つまり、本研究はハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子を透明導電体 ITO 中に分散配置したナノコンポジットを構築し、その電磁気物性と発現機構を明らかにするものである。

本論文は、第 1 章 緒論 に続き、以下の 5 章からなる。

第 2 章 Fe_3O_4 ナノ粒子/インジウム酸化物系コンポジットに関する考察

第 3 章 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の合成と電磁気物性

第 4 章 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット単結晶薄膜の作製と微細構造及び電磁気物性

第 5 章 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気抵抗効果

第 6 章 結論

第 2 章では室温強磁性を示す透明導電酸化物ベース・スピントロニクス材料の具体例を幾つか述べ、それらを強磁性発現機構の視点より格子置換型スピントロニクス材料とナノ粒子配置型スピントロニクス材料の二種類に分類した。また、新規なナノ粒子配置型スピントロニクス材料を構築するために用いた Fe_3O_4 と ITO の電子構造について述べ、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO 導電体コンポジットの電子構造と電磁気物性を考察した。

第 3 章では Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の合成と微細構造解析、磁気特性と電子輸送特性について述べた。多結晶 ITO マトリックス中に Fe_3O_4 ナノ粒子を配置したナノコンポジットを作製し、その室温強磁性が Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離や ITO のキャリア密度に依存することを示した。これより、このコンポジットの電磁気物性の発現は Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアとの間の交換相互作用にもとづく結論した。

第 4 章では Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット単結晶薄膜の作製とその微細構造及び磁気特性、電子輸送特性、そして第一原理計算による $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の電子構造について述べた。焼結したコンポジット多結晶体をターゲットとし、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて作製したコンポジット薄膜は、単結晶 ITO 膜中に単結晶 Fe_3O_4 ナノ粒子が配置さ

れた構造を有する。透過電子線回折を用いて、この ITO 膜と Fe_3O_4 ナノ粒子のヘテロ接合界面の構造を明らかにした。このコンポジット膜はトンネル電気伝導を示したが、その起源を理解するためスーパーセル法を用いた第一原理電子構造計算を行った。電子線回折により明らかとなった $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の構造に基づいて電子構造計算を行うことにより、単結晶 Fe_3O_4 /単結晶 In_2O_3 界面で厚さ 0.3 nm の真空層が形成され、これが電子のトンネル障壁として機能することを示した。

第 5 章では Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気抵抗効果と Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸の配向との相関について述べた。多結晶コンポジットでは Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸のランダム配向による正の磁気抵抗効果が現れたが、単結晶膜コンポジットでは Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸が一軸配向していることによる負の磁気抵抗効果が現れた。強磁性ナノ粒子の磁気モーメントの配向に依存して磁気抵抗効果の符号が逆転することより、ITO 中のスピン偏極キャリアはそのスピン情報を保存したまま Fe_3O_4 ナノ粒子間を伝導することが明らかとなった。単結晶膜コンポジットの磁気抵抗効果は 7 % と従来報告されている Fe_3O_4 の最大値(3.3 %)の 2 倍以上で、せいぜい 1 % 以下の値しか報告されていない他の透明導電酸化物スピントロニクス材料よりも一桁大きく、当初の考察通り高いスピントロニクス機能が得られた。

第 6 章において本研究の結論を述べた。 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットでは、 Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアとの交換相互作用によって ITO マトリックス中においてもスピン偏極キャリアが生成すること、そのスピン偏極キャリアがスピン情報を保存して Fe_3O_4 ナノ粒子間を伝導することなどを結論した。本研究により、新規なナノ粒子配置型スピントロニクス材料、ハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子を ITO 透明導電体中に配置したナノコンポジット、が実現した。また、その電磁気物性と発現機構が明らかとなった。

最後に、付録として磁化増強コンポジット材料の合成と物性について述べた。 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの実用化に際して求められるキャリアスピン偏極率の更なる向上のため、希土類元素と ITO の固溶体を合成し、これをマトリックスとする磁化増強コンポジット材料を開発した。

文 献

1. J. Wang, L. Cotoros, K. M. Dani, X. Liu, J. K. Furdyna, and D. S. Chemla, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 217401 (2007).
2. Y. Hashimoto, S. Kobayashi, and H. Munekata, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067202 (2008).
3. A. W. Rushforth, E. De Ranieri, J. Zemen, J. Wunderlich, K. W. Edmonds, C. S. King, E. Ahmad, R. P. Champion, P. T. Foxon, B. L. Gallagher, K. Vyborny, J. Kucera, and T. Jungwirth, *Phys. Rev. B* **78**, 085314 (2008).
4. S. Lee, J. -H. Chung, X. Liu, J. K. Furdyna, and B. J. Kirby, *Mater. Today* **12**, 14 (2009).
5. C. Bihler, W. Schoch, W. Limmer, S. T. B. Goennenwein, and M. S. Brandt, *Phys. Rev. B* **79**, 045205 (2009).
6. Kh. Khazen, H. J. von Bardeleben, and J. L. Cantin, *Phys. Rev. B* **81**, 235201 (2010).
7. S. Ohya, I. Muneta, P. N. Hai, and M. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 167204 (2010).
8. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshigara, and H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
9. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
10. P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, and G. A. Gehring, *Nature Mater.* **2**, 673 (2003).
11. S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanpe, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. D. Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003).
12. H. Kimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Inaba, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 94 (2002).
13. J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1332 (2004).
14. Y. K. Yoo, Q. Xue, H. Lee, S. Cheng, X. -D. Xiang, G. F. Dionne, S. Xu, J. He, Y. S. Chu, S. D. Preite, S. E. Lofland, and I. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042506 (2005).
15. J. Philip, N. Theodoropoulou, G. Berera, J. S. Moodera, and B. Satpati, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 777 (2004).

16. H. S. Kim, S. H. Ji, H. Kim, S. K. Hong, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo,
Solid State Commun. **137**, 41 (2006).
17. H. W. Ho, B. C. Zhao, B. Xia, S. L. Huang, Y. Wu, J. G. Tao, A. C. H. Huan, and L. Wang,
J. Phys : Condens. Mater. **20**, 475204 (2008).
18. G. Peleckis, X. Wang, and S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 022501 (2006).
19. T. Ohno, T. Kawahara, H. Tanaka, T. Kawai, M. Oku, K. Okada, and S. Kohiki,
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L957 (2006).
20. D. M. Phase, S. Tiwari, R. Prakash, A. Dubey, V. G. Sathe, and R. J. Choudhary,
J. Appl. Phys. **100**, 123703 (2006).
21. Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
22. Y. S. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **65**, 064417 (2002).
23. S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. I. Millis, V. N. Kalkarni, R. Ramesh,
R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166601 (2004).
24. G. Schmidt, D. Ferrand, and L. W. Molenkamp, *Phys. Rev. B* **62**, R4790 (2000).

第2章 Fe₃O₄ ナノ粒子／インジウム酸化物系コンポジットに関する考察

2.1 緒言

室温強磁性を示す透明導電酸化物ベース・スピントロニクスが数多く報告されている。電子輸送特性や微細構造、磁気的な性質を考慮して、これらを格子置換型スピントロニクス材料とナノ粒子配置型スピントロニクス材料の二種類に分類した。電子輸送特性について言えば、ドーパント濃度が数%程度までで、良質な結晶が得られている格子置換型スピントロニクス材料は透明酸化物導電体で見られるような低い抵抗率を示すことになる。数多くのナノ粒子とマトリックスの界面を含むナノ粒子配置型スピントロニクス材料の抵抗率は必然的に格子置換型材料より大きくなるはずである。微細構造について言えば、ナノ粒子配置型スピントロニクス材料のマトリックス中に配置されてる強磁性ナノ粒子は微細構造観察によって容易にその存在や構造を確認できる。磁気特性について言えば、ナノ粒子配置型スピントロニクス材料では超常磁性的挙動が観測されることになる。

Ueda らは Co ドープ ZnO の室温強磁性を報告¹⁾した。Co ドープ ZnO の抵抗率は $2 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ であり、キャリア密度と移動度はそれぞれ $2.9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と $17.9 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。これは Al ドープ ZnO について報告²⁾されている値 (抵抗率: $0.9 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 、キャリア密度: $5.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、移動度: $12 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) に近く、Co ドープ ZnO における室温強磁性は Zn 位置を置換した Co によるものと考えられる。Philip らは Cr ドープ $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ の室温強磁性を報告³⁾した。この室温強磁性体が示す抵抗率は $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ であり、 $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ で見られるような抵抗率⁴⁾と同程度の値となっている。従って、この Cr ドープ $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ が示す強磁性は In 位置を置換した Cr と酸素欠損によるものと考えられる。このように、低い抵抗率を示す遷移元素ドープ透明導電体では格子置換型室温強磁性が発現していると考えられる。

次に、強磁性ナノ粒子とキャリアとの相互作用によって室温強磁性が発現していると考えられる遷移元素ドープ透明導電体の例を述べる。Ogale らは Co ドープ $\text{SnO}_{2-\delta}$ の室温強磁性を報告⁵⁾した。Co 濃度が 5% のものは $10 \sim 5 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ の抵抗率と $8 \mu\text{B}/\text{Co}$ の飽和磁化を示しており、Sn 位置を置換した Co と酸素欠損による強磁性が現れていると考えられる。しかし、Co 濃度が 27% のものは抵抗率が $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ と大きく、その磁化過程は超常磁性的な S 字カーブを示している。この場合は金属 Co のナノ粒子が $\text{SnO}_{2-\delta}$ マトリッ

ツクス中に析出していると考えられる。Shinde らは Co ドープ $\text{TiO}_{2-\delta}$ の室温強磁性を報告⁷⁾した。この Co ドープ $\text{TiO}_{2-\delta}$ では金属 Co ナノ粒子の析出と超常磁性的挙動が観測されている。更に、この Co ナノ粒子に起源して異常ホール効果が発現することも明らかにされている。つまり、強磁性 Co ナノ粒子とキャリアとの間に交換相互作用が生じ、強磁性が発現したと考えられる。

これらの報告のように、導電体中に強磁性ナノ粒子が配置された場合であっても強磁性ナノ粒子とキャリアとの交換相互作用によってスピン偏極キャリアが生じ、強磁性が発現する。格子置換型材料、又はナノ粒子配置型材料の何れにおいてもスピン偏極キャリアが生成する。格子置換型材料では強磁性と電子輸送特性のトレードオフの問題が生じるが、ナノ粒子配置型材料ではそのような問題は生じない。従って、導電性マトリックスの電子輸送特性を損なわずにスピン偏極キャリアを生成できるナノ粒子配置型スピントロニクス材料が実用デバイス材料として好適である。

2.2 Fe_3O_4 及び In_2O_3 の電子構造

電子はスピン角運動量 $S = 1/2$ を持ち、無摂動のもとでアップスピン (\uparrow) 状態とダウンスピン (\downarrow) 状態は縮退している。結晶中の電子は複雑な結晶場の影響を受け \uparrow 状態と \downarrow 状態の縮退は解け、それぞれスピンバンドを構成する。片方のスピン状態が金属的で、もう片方のスピン状態が絶縁体的である電子構造を有する物質をハーフメタルと呼ぶ。ハーフメタルでは片方のスピン状態のみがフェルミ準位にかかるためスピン偏極電流を流すことができる。そのためハーフメタルは電荷とスピンを相乗的に活用しようとするスピントロニクス分野に於いて盛んに研究されている⁷⁻⁹⁾。本論文の著者はハーフメタル物質として Fe_3O_4 に着目した。既に Fe_3O_4 のハーフメタル電子構造は理論的に示されており¹⁰⁾、実験的にもスピン偏極キャリアに関係した磁気抵抗効果や異常ホール効果が報告^{11,12)}されているためである。更に、室温より遥かに高い 858 K の強磁性転移温度を持つことから、 Fe_3O_4 は室温動作スピントロニクス材料の有力な候補となる。

一方、C-希土型構造の In_2O_3 はプラズマディスプレイパネル等の透明電極として電子産業分野で幅広く活用されている透明導電体 ITO の母体である。 In_2O_3 のバンド構造は簡単

な分子軌道法的な考えによってほぼ理解できる。In 5s 軌道と O 2p 軌道の σ 結合により、結合性軌道は価電子帯を、反結合性軌道は伝導帯を形成する。軌道間の重なり積分は観測されるバンドギャップ ($E_g \sim 3.7$ eV) に反映されている。In₂O₃ への Sn ドーピングや酸素欠損導入により浅いドナー準位が形成され、 n 型伝導性が発現する。伝導帯中の電子はアップスピンとダウンスピンを持つものが同数となり、キャリアの正味のスピンはゼロである。ドーピングなどの手法によって In₂O₃ の伝導帯にスピン偏極電子を導入できればスピン自由度も活用できる In₂O₃ 系透明導電体を実現することになる。

2.3 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットの電子構造と電磁気物性

ハーフメタル Fe₃O₄ ナノ粒子を導電体 ITO 中へ配置した場合の電子構造について考察した。Fig. 2-1 にその模式的バンド図を示した。外部電場によってフェルミ準位近傍の電子が加速された場合、ITO の全キャリアの 50 %、つまり Fe₃O₄ のマイノリティスピンと平行なスピンを持つキャリアのみが Fe₃O₄ ナノ粒子のフェルミ準位を通過できる。さらに、Fe₃O₄ ナノ粒子からは、ITO 中へ 100 % スピン偏極キャリアが注入される。ITO の残り 50 % のキャリアと注入された 100 % スピン偏極キャリアとの交換相互作用によって、ITO の全てのキャリアが完全にスピン偏極し、コンポジットが強磁性を発現することになる。ITO の金属原子位置の置換は無く、ドーパント濃度と室温強磁性のトレードオフの問題は生じない。Fe₃O₄ ナノ粒子と ITO のコンポジットでは、ITO の電子輸送特性を損なうことなく、キャリアの 100 % スピン偏極が実現する。

コンポジットに電場が印加されて、ある Fe₃O₄ ナノ粒子から ITO へ注入されたスピン偏極キャリアがそのスピン情報を保持して次の Fe₃O₄ ナノ粒子に到達すれば、そこで磁氣的相互作用が生じる。到達したスピン偏極キャリアと次の Fe₃O₄ ナノ粒子の磁気モーメントが互いに反平行であればキャリアは散乱され、平行であればキャリアは散乱されずに次の Fe₃O₄ ナノ粒子のフェルミ準位を通過する。つまり、ITO 中に Fe₃O₄ ナノ粒子を配置したコンポジットでは磁気抵抗効果が発現する。コンポジットの磁気抵抗効果を調べることにより、Fe₃O₄ ナノ粒子から ITO へ注入されたスピン偏極キャリアがスピンの情報を保存したまま ITO の伝導帯を移動することを実験的に示すことができる。

勿論、このコンポジットでは外部電場が無くても Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアの交換相互作用によってスピン偏極キャリアが生成する。 Fe_3O_4 ナノ粒子の周囲に特定の向きを持ったスピンの高密度状態が形成され、このスピンの伝導帯を拡散する¹³⁾。勿論、 Fe_3O_4 ナノ粒子を希薄に配置した場合にはこのスピン拡散は殆ど効果が無い。しかし、次の Fe_3O_4 ナノ粒子までスピンが拡散できるような間隔で Fe_3O_4 ナノ粒子を配置した場合には、ITO の伝導帯のキャリアの一部がスピン偏極してコンポジットの磁化が増大することになる。一方、ITO のキャリア密度を増加させていくとその伝導帯を拡散するスピンの密度も増加する。そのためコンポジットの磁化が増加することになる。ITO 中に Fe_3O_4 ナノ粒子を配置したコンポジットの磁気特性が、 Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離や、ITO マトリックスのキャリア密度に依存して変化すれば、それはキャリアと Fe_3O_4 ナノ粒子との間に交換相互作用が働いていることを示すものである。

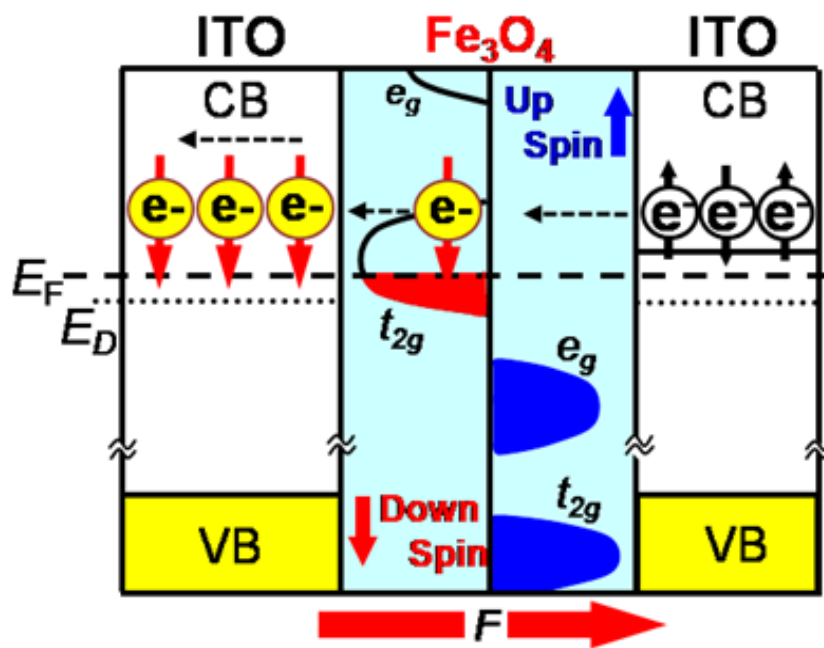


図 2-1 Fe₃O₄ ナノ粒子を配置した ITO の模式的バンド図.

2.4 結 言

透明導電酸化物ベース・スピントロニクス材料を室温強磁性の発現機構の視点より格子置換型スピントロニクス材料とナノ粒子配置型スピントロニクス材料の二種類に分類した。何れの場合においてもスピン偏極キャリアが生成するが、強磁性と電子輸送特性のトレードオフの問題が生じないナノ粒子配置型スピントロニクス材料の方がデバイス応用に好適である。

ナノ粒子配置型スピントロニクス材料の構成を念頭に、強磁性 Fe_3O_4 及び透明導電体 ITO に着目した。 Fe_3O_4 ナノ粒子を ITO マトリックス中に配置したナノコンポジットは新規スピントロニクス材料である。室温より遥かに高い強磁性転移温度を持つ Fe_3O_4 は、フェルミ準位近傍に在る一方のスピンを持つ電子だけが電気伝導に寄与できるハーフメタルであり、100 %スピン偏極キャリアを有している。そのため、ITO マトリックスに配置された Fe_3O_4 ナノ粒子はコンポジットのスピン偏極キャリア源及びスピントロニクスフィルタとして機能する。ITO は既に実用されている透明導電体であり、コンポジットを構成するマトリックス材料として好適である。

ITO 中にハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子を配置したナノコンポジットに電場を印加した場合、 Fe_3O_4 ナノ粒子から ITO 中へ注入されたスピンと ITO のキャリアとの交換相互作用により ITO 中にスピン偏極キャリアが生じる。このスピン偏極キャリアがスピン情報を保存したまま Fe_3O_4 ナノ粒子間を伝導すれば、このコンポジットは磁気抵抗効果を示す。

電場を印加しない場合でも Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO のキャリアとの交換相互作用によってスピン偏極キャリアが生成する。そのスピンは ITO の伝導帯を拡散してコンポジットの磁化に寄与するので、コンポジットの磁化は Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離や ITO のキャリア密度に依存する。

文 献

1. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
2. Z. Y. Ning, S. H. Cheng, S. B. Ge, Y. Chao, Z. Q. Gang, Y. X. Zhang, and Z. G. Liu, *Thin Solid Films* **307**, 50 (1997).
3. J. Philip, A. Punnoose, B. I. Kim, K. M. Reddy, S. Layne, J. O. Holmes, B. Satpati, P. R. Leclair, T. S. Santos, and J. S. Moodera, *Nature Mater.* **5**, 298 (2006).
4. A. Dixit, C. Sudakar, R. Naik, V. M. Naik, and G. Lawes, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 192105 (2009).
5. S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003).
6. S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. I. Millis, V. N. Kalkarni, R. Ramesh, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166601 (2004).
7. G. M. Muller, J. Walowski, M. Djordjevic, G. X. Miao, A. Gupta, A. V. Ramos, K. Gehrke, V. Moshnyaga, K. Samwer, J. Schmalhorst, A. Thomas, A. Hutten, G. Reiss, J. S. Moodera, and M. Munzenberg, *Nat. Mater.* **8**, 56 (2008).
8. J. Cibert, J-F. Bobo, and U. Luders, *C. R. Physique* **6**, 977 (2005).
9. K. Ramesha, R. Seshadri, C. Ederer, T. He, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. B* **70**, 214409 (2004).
10. Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
11. W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena, and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247204 (2002).
12. J. Takaobushi, H. Tanaka, T. Kawai, S. Ueda, J-J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, M. Yabashi, K. Kobayashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, and T. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242507 (2006).
13. M. E. Flatté and J. M. Byers, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4220 (2000).

第3章 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の合成と電磁気物性

3.1 緒言

ITO に Fe₃O₄ ナノ粒子を配置したコンポジットを作製した。後述のコンポジット薄膜作製を念頭に、まずはコンポジット多結晶体制作した。コンポジットの磁気物性や電気物性が単に Fe₃O₄ ナノ粒子と ITO のそれぞれの性質の和に過ぎないのか、それともコンポジット化による特性、即ち ITO 中に生じたスピン偏極キャリアに起因する性質が出現したかが本研究の成功、不成功の鍵となる。スピン偏極キャリアの効果を明白にするため、Fe₃O₄ ナノ粒子間の距離や ITO マトリックスのキャリア密度がコンポジットの磁気特性に及ぼす影響を調べた。外部電場が無い場合でも、Fe₃O₄ ナノ粒子との交換相互作用によって生じたキャリアの偏極スピンは ITO 中を拡散する。ある Fe₃O₄ ナノ粒子から拡散したスピンの次の Fe₃O₄ ナノ粒子に到達できる場合は、ナノ粒子間の距離がそれより大きい場合に比べてコンポジットの磁化が大きくなると考えられる。また、ITO のキャリア密度が増大してスピン偏極キャリアの密度が増加すれば、その分だけコンポジットの磁化が大きくなると考えられる。つまり、コンポジットの磁化と Fe₃O₄ ナノ粒子の密度や ITO のキャリア密度との関係を調べれば、キャリアと Fe₃O₄ ナノ粒子との交換相互作用によるスピン偏極キャリアの生成、即ちコンポジット化の成功が明らかとなる。

3.2 実験

Fe₃O₄ ナノ粒子を ITO マトリックス中に分散配置した Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットを作製する際、Fe₃O₄ ナノ粒子の凝集を防止する必要がある。そこで、ITO 粉末の粒子表面における Fe₃O₄ の結晶核生成と結晶成長を狙った Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体制作を試みた。

In₂O₃ 粉末と SnO₂ 粉末を、原子濃度比で In : Sn = 0.95 : 0.05 となるように秤量、混合し、その混合粉末を 1200 °C で 4 時間、Ar 雰囲気中で熱処理することにより ITO 粉末を得た。得られた ITO 粉末と FeCl₃ を In : Fe = 0.99 : 0.01 となるように秤量し、有機溶媒中で混合、攪拌し、約 70 °C の湯浴中で蒸発乾固を行った。乾固後得られた粉末を 900 °C で 1 時間、Ar

雰囲気中で熱処理し、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶を得た。

ITO 及び Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶について、(株)リガク製 X 線回折装置 (ガイガーフレックス 2013)を用いた生成相の同定と格子定数の決定を行った。また、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶について、(株)日本電子製透過電子顕微鏡 (TEM) JEM-3100FEF を用い、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)による試料の観察と TEM に併置した X 線エネルギー分散型分光器 (EDS)による組成分析を行った。

カンタムデザイン社製超伝導量子干渉帯磁率計 (MPMS-5S)を用いて直流磁化率温度依存性及び直流磁化率磁場依存性を測定した。

ADVANTEST 社製直流電圧電流源 (TR6142)と HEWLETT PACKARD 社製マルチメータ (3478A)を用い、四端子法によって温度依存抵抗率を測定した。

3.3 結果と考察

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶の XRD パターンを図 3-1 に示す。 In_2O_3 に起因したピークのみが見られ、Fe 化合物に関係したピークは見られなかった。これより、Fe 化合物がナノ粒子となって ITO マトリックス中に分散されていると考えられる。

次に Fe_3O_4 ナノ粒子の生成を確認するため、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶の TEM 観察を行った。図 3-2 (a)に示すように、直径 ≈ 200 nm の粒子が見られた。図 3-2 (a)中で#1~#3 と示した粒子についてそれぞれ EDS による元素分析を行ったところ、図 3-2 (b)に示すように、#1 の粒子は In が主成分であり、#2 と#3 の粒子は Fe が主成分であった。結晶相の同定を行うため、#1 と#2 について電子線回折パターンを測定した。図 3-3 上に示した#1 の回折パターンは、空間群 $Ia3$ を持つ立方晶 In_2O_3 ¹⁾で指数付けでき、下に示した#2 の回折パターンは、空間群 $Fd-3m$ を持つ立方晶 Fe_3O_4 ²⁾で指数付けできた。つまり、TEM 観察により直径 ≈ 200 nm の Fe_3O_4 ナノ粒子が ITO マトリックス中に分散配置されていることが明らかとなった。

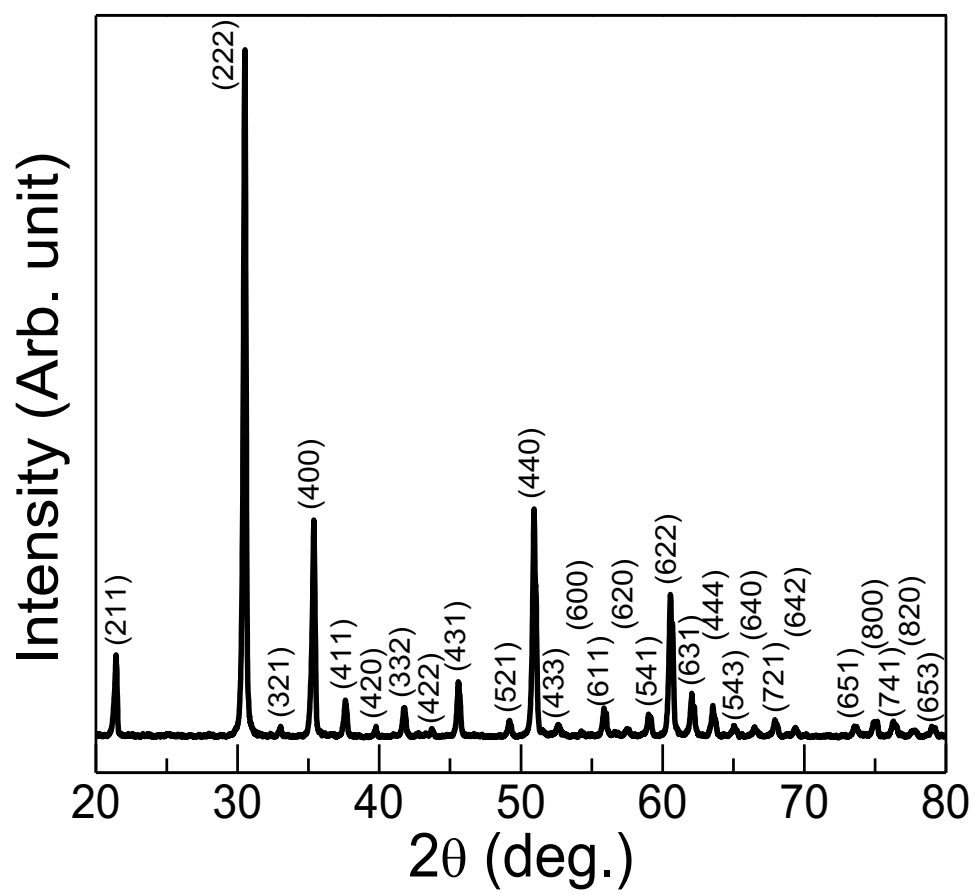


図 3-1 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の XRD パターン.

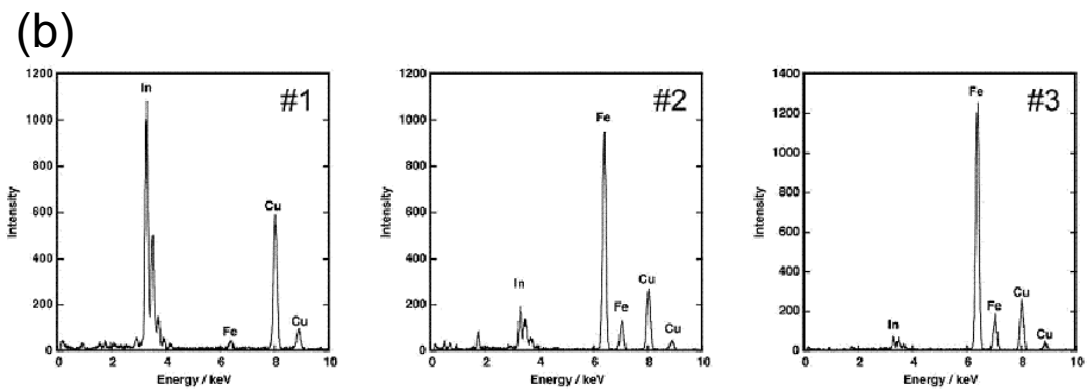
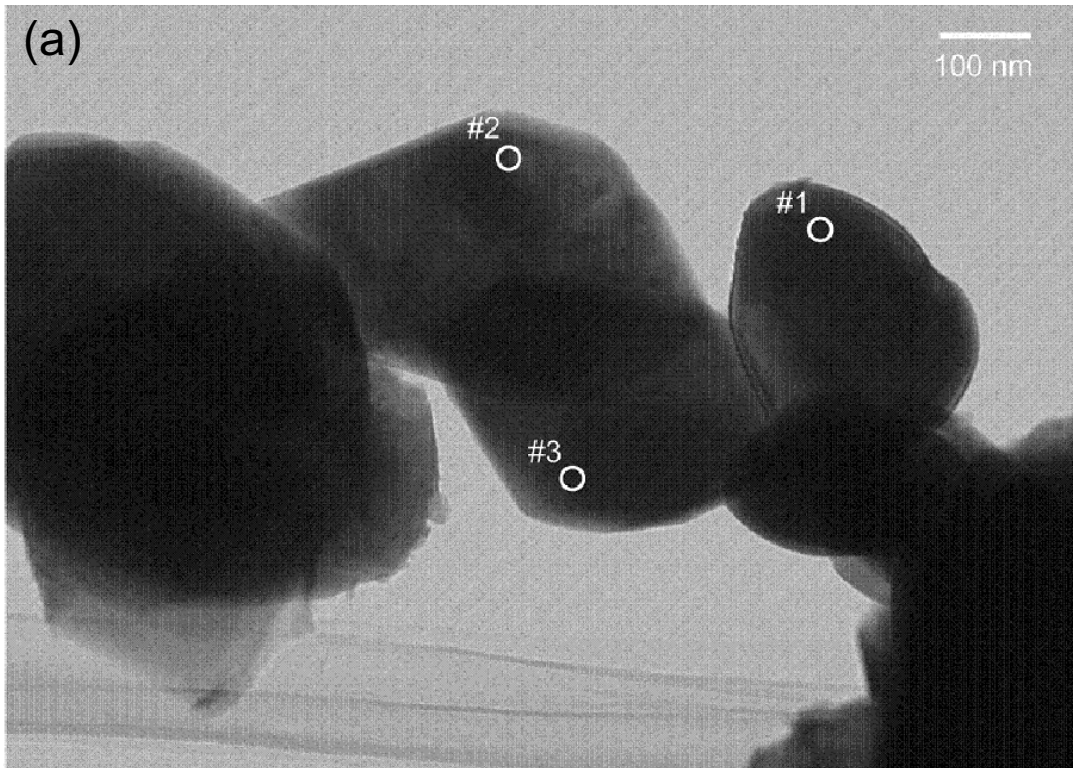


図 3-2 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の TEM 像(a) と各粒子 (#1~#3)における EDS スペクトル(b).

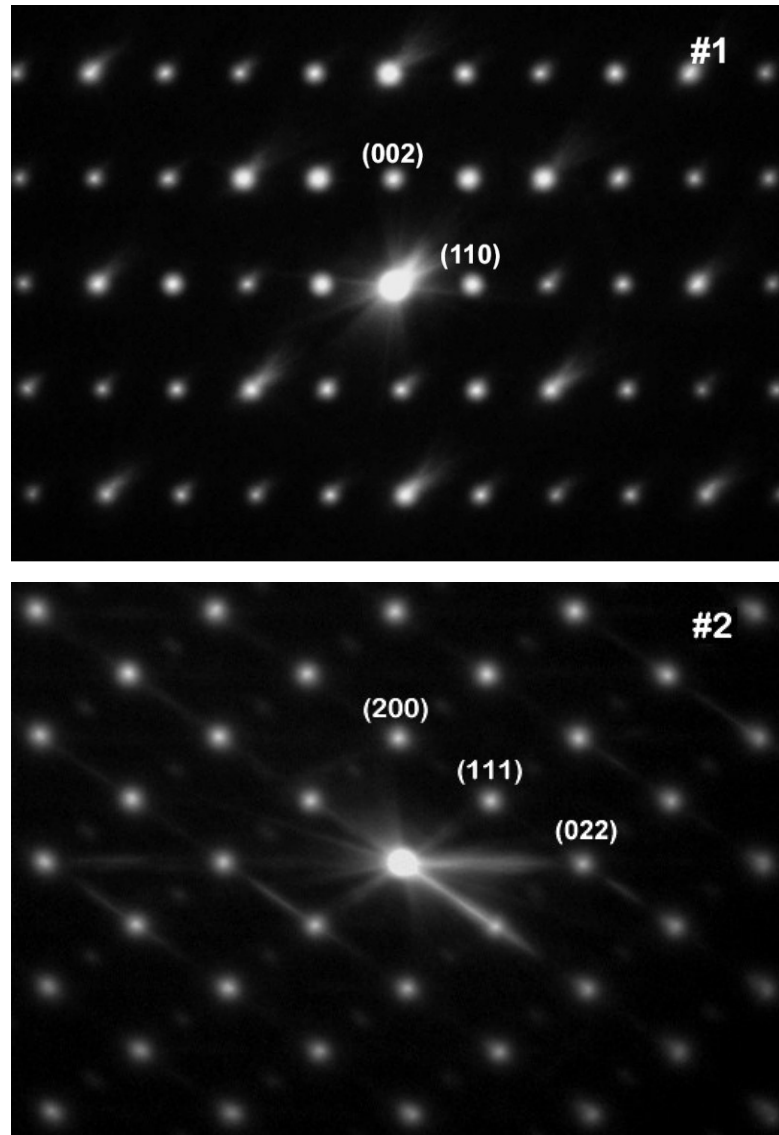


図 3-3 各粒子 (#1, #2)における透過電子線回折パターン.

Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットの温度依存磁化を図 3-4 に示す。ゼロ磁場冷却(ZFC)過程における磁化と磁場中冷却(FC)過程におけるそれは 300 K で既に分岐を示した。FC 磁化は温度の降下に伴い、~100 K までほぼ線形的に増加し、それ以降の温度領域において、磁化は温度に依存しない。また、ZFC 磁化の値は、300 K 以下において、FC 磁化の値よりも小さく、温度の降下に伴って~110 K まで単調に増加した。さらに、~110 K において Fe₃O₄ の Verwey 転移と考えられるブロードなカuspを示し、40 K から 5 K にかけて急激に減少した。この急激な ZFC 磁化の変化は強磁性 Fe₃O₄ ナノ粒子のブロッキング現象によるものと考えられる。このことから Fe₃O₄ ナノ粒子が分散配置されていることがわかり、TEM の結果と矛盾しない。

図 3-4 の挿入図に示すように、300 K における Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の磁場依存磁化は、磁場履歴を伴う S 字曲線を示した。これより、Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体が室温強磁性を有することがわかる。飽和磁化 (M_s)及び保磁力 (H_c)はそれぞれ 1.3 μ_B/Fe 及び 130 Oe であった。 M_s はバルク Fe₃O₄ のそれ($M_s = 1.4 \mu_B/Fe$)とほぼ一致し、 H_c は膜厚 100 nm の Fe₃O₄膜に対して報告されている値(167 Oe)³⁾と同等であった。以上より、Fe₃O₄ ナノ粒子と ITO のコンポジットが室温強磁性を示すことを明らかにした。

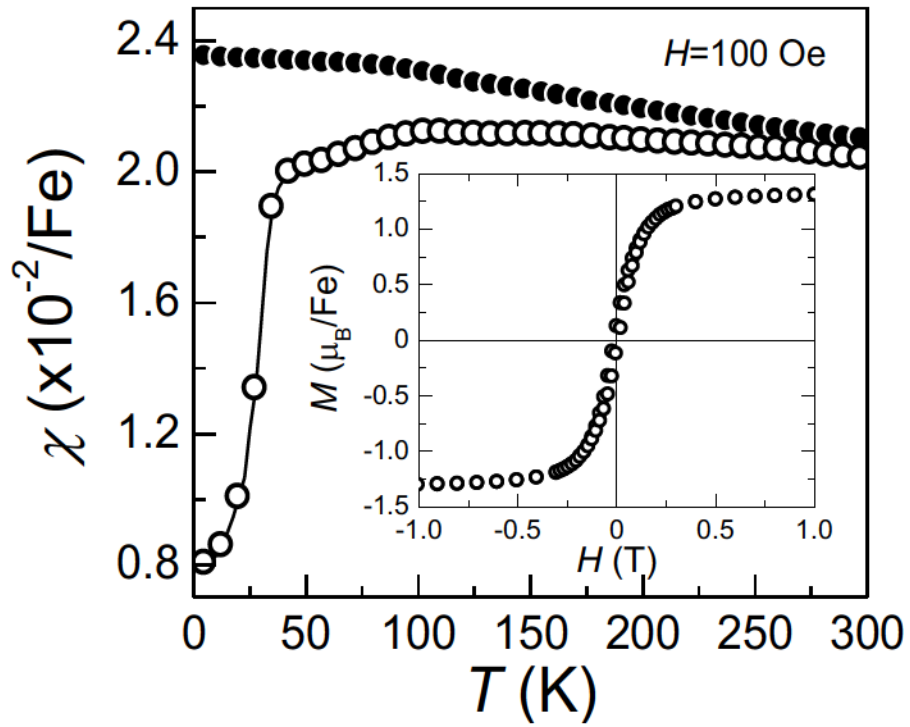


図 3-4 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の温度依存磁化率及び室温における磁場依存磁化 (挿入図).

Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の電子輸送特性を明らかにするため、先ず ITO 粉末及び Fe₃O₄ 粉末の電子輸送特性をそれぞれ調査した。図 3-5(a)に ITO 粉末及び Fe₃O₄ 粉末の温度依存抵抗率を示す。ITO 粉末の抵抗率は温度の上昇に伴い増加した。このような金属的な挙動は Sn のドナー準位と伝導帯の下端が縮退していることを示している。Fe₃O₄ 粉末の抵抗率は温度の上昇に伴い約 120 K までは緩やかに減少するが、それ以上の温度では Verwey 転移による急激な減少を示した。Fe₃O₄ 粉末は室温付近では 10⁴ Ωcm の桁の抵抗率を示しており、ITO 粉末よりも低抵抗であった。Fe₃O₄ の Verwey 転移温度以上、及び転移温度以下の電子輸送特性はそれぞれ熱活性型電気伝導、及び variable range hopping 機構が支配的である⁴⁾。熱活性型電気伝導は $R \propto \exp[E_a/(k_B T)]$ によって表される。ここで、 R は抵抗、 E_a は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。図 3-5(b)に Verwey 転移温度以上における Fe₃O₄ 粉末の対数抵抗率を $1/T$ に対してプロットしたものを示す。直線によくフィッティングできており、Fe₃O₄ 粉末は Verwey 転移温度以上で熱活性型の電気伝導を示すことがわかる。直線の傾きから求めた活性化エネルギーは 107 meV であった。

図 3-6 (a)に Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の温度依存抵抗率を示す。抵抗率は 70 K から 110 K では温度依存性を示さないが、110 K 以上の温度では温度の上昇に伴い減少した。この挙動は Fe₃O₄ 粉末のそれと似ている。110 K に見られるキックは Verwey 転移温度と考えられる。これは磁化の温度依存性で見られた 110K のカスプに対応している。温度依存抵抗率を $\ln \rho - 1/T$ としてプロットしたものを図 3-6 (b)に示す。Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体は、Fe₃O₄ 粉末と同様に熱活性型の電気伝導を示すことがわかる。また、250 K 以上において活性化エネルギーが異なる熱活性型電気伝導が現れていることがわかる。110 K から 250 K までの温度領域における活性化エネルギーは 0.4 meV、250 K 以上のそれは 1 meV であり、二種類の熱活性化機構が寄与している。110 K から 250 K まで活性化エネルギーはキャリアと Sn との磁気的な相互作用によるものと考えられる。ITO マトリックスには原子濃度比で 5% の Sn が含まれているが、全ての Sn がドナーレベルに在る訳ではない。ドーピングした Sn の一部は格子間位置に侵入したり、In サイトを置換したもののイオン化せずに居ると考えられる。これらの Sn は不対電子を持つためスピンによる相互作用が可能で、キャリアとの磁気的相互作用により熱活性型電気伝導が生じたと考えられる。また、250 K 以上の温度領域での活性化エネルギーの起源は次のように考えられ

る。 Fe_3O_4 ナノ粒子の局在磁気モーメントとキャリアスピンとの交換相互作用は熱活性型の電気伝導を生じることが知られている⁵⁾。温度の上昇に伴って、 Fe_3O_4 ナノ粒子から ITO に注入されるスピン偏極キャリアの数が増加すると、マトリックスを經由して或る Fe_3O_4 ナノ粒子から次の Fe_3O_4 ナノ粒子に到達できるスピン偏極キャリアの数が増大する。その結果、 Fe_3O_4 ナノ粒子とスピン偏極キャリアの間の交換相互作用の寄与が増大し、ある温度以上においてエネルギーの異なる熱活性型電気伝導が生じたものと考えられる。250 K 以上でも依然としてキャリアと Sn との相互作用の寄与もあり、 Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO マトリックスの間の交換相互作用の大きさは $1 - 0.4 = 0.6 \text{ meV}$ と見積もられる。

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の電子輸送特性は ITO のキャリアと強磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気モーメントとの相互作用の存在を示した。これより、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体では磁気抵抗効果が発現することになる。

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気抵抗効果については第 5 章で考察する。

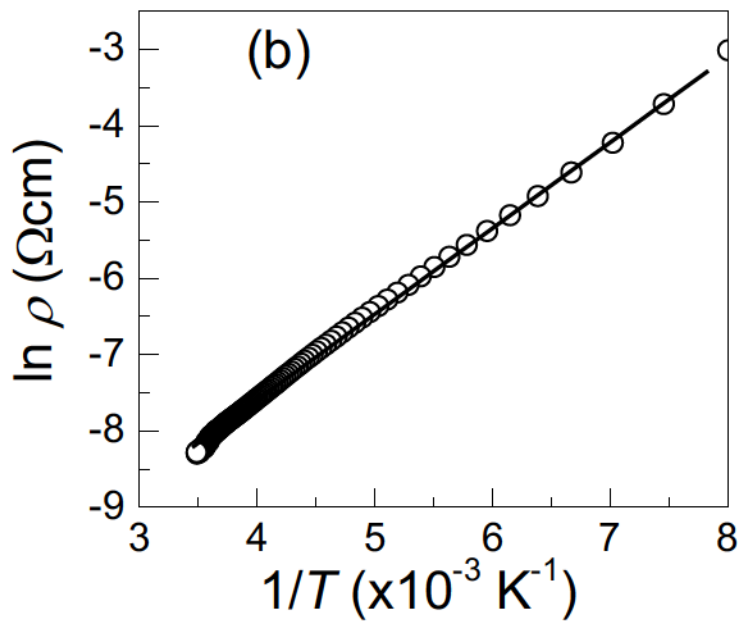
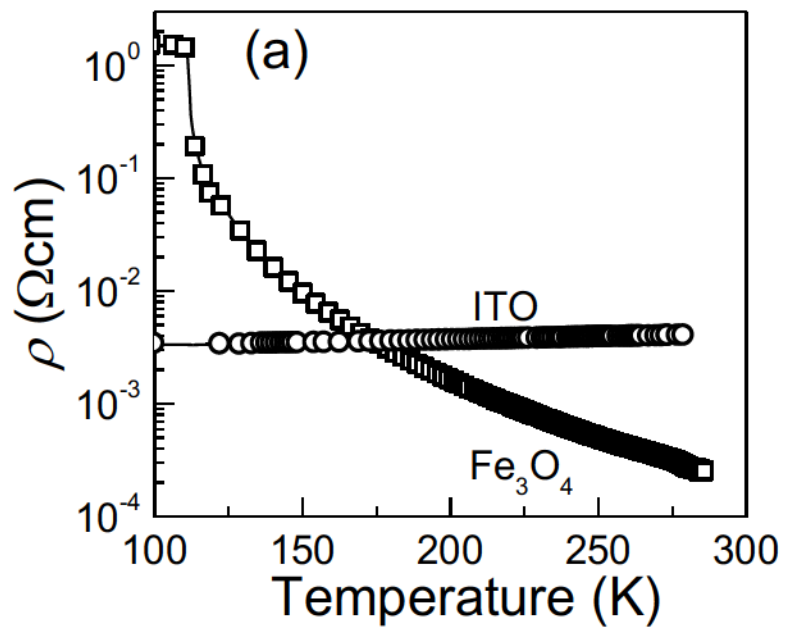


図 3-5 バルクの ITO 及び Fe_3O_4 の温度依存抵抗率 (a) とバルク Fe_3O_4 の $\ln \rho - 1/T$ プロット(b).

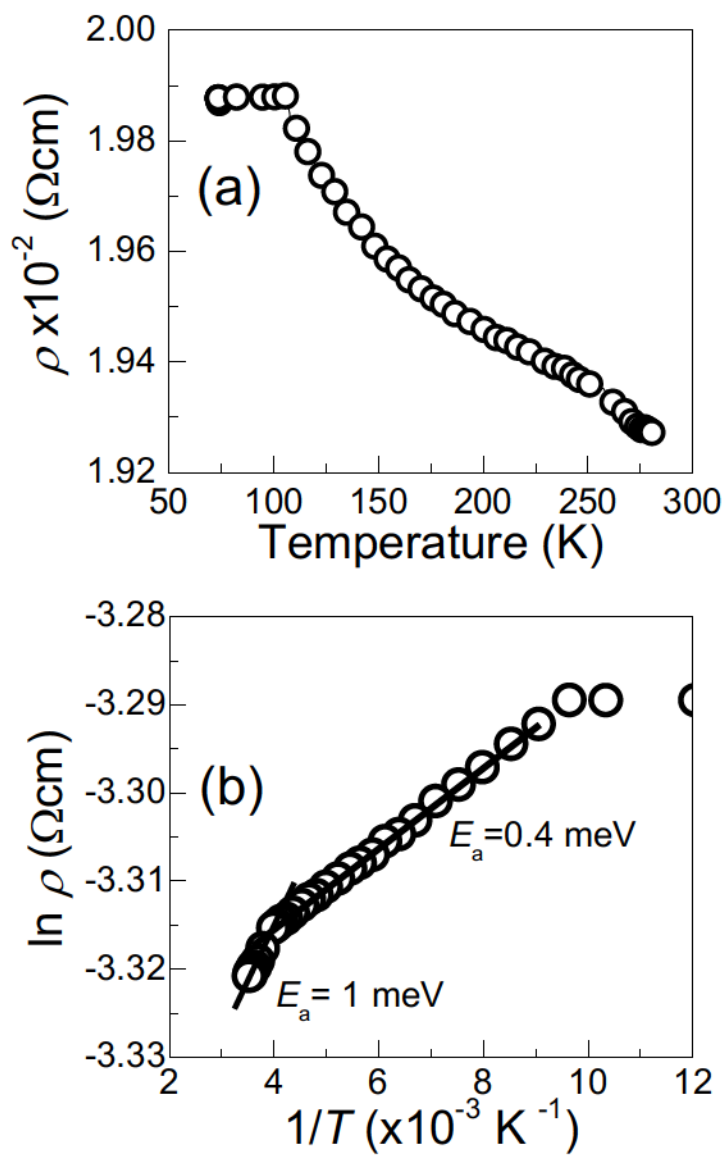


図 3-6 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の温度依存抵抗率 (a) と $\ln \rho - 1/T$ プロット (b).

Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットの磁化は Fe₃O₄ ナノ粒子の磁化と ITO のスピン偏極キャリアの磁化の和と考えられる。外部電場を印加しない場合、Fe₃O₄ ナノ粒子近傍の ITO 中のキャリアは Fe₃O₄ ナノ粒子との交換相互作用によってスピン偏極を受ける。Flatté らによると縮退半導体中に生じたスピン束は伝導帯を拡散する⁶⁾。Fe₃O₄ ナノ粒子近傍で生じたスピン偏極キャリアは指数関数的なスピン緩和を伴いながら ITO 中を拡散する。つまり、ナノ粒子近傍で生じたスピン偏極キャリアの密度を n_1 とすると、 $n_1 \propto \exp(-x/L_s)$ のように減衰する。ここで、 x はスピンの移動距離、 L_s はスピン拡散長である。Fe₃O₄ ナノ粒子間距離がスピン拡散長程度であれば、隣り合う Fe₃O₄ ナノ粒子から拡散するスピン偏極キャリア同士に交換相互作用が働き、ITO マトリックスからの磁化の寄与は顕著になる。一方、Fe₃O₄ ナノ粒子がスピン拡散長以上に離れて配置された場合、ITO マトリックスからの磁化の寄与はスピンが緩和する分だけ減少することになる。言い換えると、ナノ粒子間の距離を変えることによってコンポジットの磁化を制御できる。このことを検証する為 Fe₃O₄ ナノ粒子間の距離を変化させたコンポジットを作製し、その磁気特性を調べた。

ナノ粒子間の距離を変化させるため、加える Fe の濃度が 1 桁異なるコンポジット多結晶を作製した。EPMA 分析により、コンポジットの組成は [In] : [Fe] = 1-x : x としたときそれぞれ標準誤差 ±4%、±5% で $x = 0.19$ 、 0.02 であることを確認した。既に図 3-2 で明らかにしたが、 $x = 0.19$ コンポジットは直径 ≈ 200 nm の Fe₃O₄ ナノ粒子を含んでいる。図 3-7 に示した TEM 像及び EELS 元素マッピング像からわかるように、 $x = 0.02$ コンポジットにおいても直径 ≈ 200 nm の Fe₃O₄ ナノ粒子が生成している。 x の値が 1/10 の場合でも、生成した Fe₃O₄ ナノ粒子の粒径が約 200 nm と同じであることから、 $x = 0.02$ コンポジットにおけるナノ粒子間の距離は $x = 0.19$ コンポジットのそれに比べ約 2 倍となっている。図 3-8 に $x = 0.02$ 及び $x = 0.19$ のコンポジットの温度依存磁化を示す。 $x = 0.02$ コンポジットの挙動は $x = 0.19$ コンポジットのそれとほぼ一致している。110 K に Fe₃O₄ の Verwey 転移が見られるが、この転移温度は x の値に依存していない。一方、Verwey 転移は粒径が小さくなるにつれて低温側へシフトすることが知られている⁷⁾。以上より、 x の値を変化させた何れのコンポジットにおいても同じ粒径の Fe₃O₄ ナノ粒子が生成していることがわかる。

これらのコンポジットの磁場依存磁化を図 3-9 に示す。 $x = 0.19$ コンポジットに比べナノ粒子の距離が 2 倍となっている $x = 0.02$ コンポジットでも室温強磁性が観測された。 $x =$

0.02 コンポジットについて、外部磁場 1 T における磁化は $1.1 \mu_B/\text{Fe}$ であった。この値は直径が 150 nm の Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化の値⁷⁾ ($1.04 \mu_B/\text{Fe}$) に近いことから、 $x = 0.02$ コンポジットの磁化は殆ど Fe_3O_4 ナノ粒子からの寄与であることがわかる。一方、 $x = 0.19$ コンポジットでは外部磁場 1 T における磁化は $1.3 \mu_B/\text{Fe}$ である。 $x = 0.02$ との比較より、 $0.2 \mu_B/\text{Fe}$ 分が ITO のスピン偏極キャリアの寄与であると考えられる。この値と In と Fe の元素濃度比より、ITO マトリックス単位体積あたりの磁化の増加分に換算すると $3.6 \times 10^{20} \mu_B/\text{cm}^3$ となった。このとき、 $S = 1/2$ のキャリアの一つが $p_{\text{eff}}^2 = g^2 S(S+1)$ で表される有効磁気モーメント p_{eff} を持つとした。ここで g 因子の値を 2 とした。この単位体積あたりの磁化の増加分は既に報告されている Sn 添加量 5% の ITO のキャリア密度^{8,9)} の 60% に相当する。従って、 $x = 0.19$ コンポジットでは ITO の全キャリアの内 60% のキャリアがスピン偏極していることがわかる。以上より、 $x = 0.02$ コンポジットに対して $x = 0.19$ コンポジットでは磁化が増大することがわかった。

更に、この磁化の増加分から ITO のスピン拡散長を見積もった。Flatté らは伝導帯にスピン波束を生じさせた場合、外部電場を印加せずともスピンが伝導帯を拡散していくことを理論的に示している⁶⁾。 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットにおいて、外部電場が無い場合に伝導帯に生じるスピン波束は、 Fe_3O_4 ナノ粒子との交換相互作用によって生成したスピン偏極キャリアと解釈できる。また、このスピン波束は距離に対して指数関数的に減衰する¹⁰⁾。つまり、スピン偏極したキャリアの密度 n_1 は $n_1 = C \exp(-x/L)$ と表すことができる。ここで、 x は座標、 L はスピン拡散長、 C は定数である。今の場合、 Fe_3O_4 ナノ粒子の中心位置を原点にとり、そこから等方的にスピンが拡散すると考える。コンポジットの磁化を Fe 原子一つあたりに換算しているので、 Fe_3O_4 ナノ粒子の大きさを考える必要はない。原点では、 n_1 は Fe_3O_4 そのものの磁化になるという境界条件より $C = 1.4 \mu_B$ と定めることができる。コンポジットの磁化は、 Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化と伝導帯を拡散するスピンの磁化の重ね合わせであるので、次のように表すことができる。

$$M_{(x=0.19)} = M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 1.4 \mu_B \frac{1}{V_{(l)}} \int_0^l \int \exp\left(-\frac{r}{L}\right) r^2 dr d\Omega \quad \dots(1)$$

$$M_{(x=0.02)} = M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 1.4 \mu_B \frac{1}{V_{(2l)}} \int_0^{2l} \int \exp\left(-\frac{r}{L}\right) r^2 dr d\Omega \quad \dots(2)$$

$M_{(x=0.19)}$ 及び $M_{(x=0.02)}$ はそれぞれの組成のコンポジットの磁化を表している。(1)式と(2)式の右辺第一項と第二項は、それぞれ Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化と拡散するスピンからの磁化を示す。第二項の積分は半径 l の球全体について n_f を足し挙げたことを表している。ここで、 l は Fe_3O_4 ナノ粒子間距離である。 $x = 0.02$ コンポジットにおける Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離は、 $x = 0.19$ コンポジットにおけるその 2 倍なので、 $2l$ までの範囲で積分している。(1)式と(2)式の差が、実験的に求められた磁化の差 $0.2 \mu_B$ に等しいと置いて、 l/L について解くと、 $l/L = 0.26, 2.4$ の二つの解を得る。これらの解に対しては、解の近傍の挙動をそれぞれ調べることによって物理的な解釈を与えることができる。 $l/L = 0.26$ の周りでは l を増加させると磁化が増加する傾向にある。このことは、 Fe_3O_4 ナノ粒子がスピン拡散長よりも短い間隔で配置されて Fe_3O_4 ナノ粒子間が狭くなっており、 Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離を増加させると、拡散したスピンの単位体積あたりの磁化が増大することを意味する。一方、 $l/L = 2.4$ の周りでは、 l を増加させると磁化が減少する傾向にある。これは、 Fe_3O_4 ナノ粒子がスピン拡散長よりも十分に離れて配置されており、さらに Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離を増加させると、拡散したスピンの単位体積あたりの磁化が小さくなることに対応する。実験では Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離を増加させると磁化が減少しているので、 $l/L = 2.4$ が意味のある解となる。この解は $x = 0.19$ のコンポジットにおける Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離は、ITO のスピン拡散長の 2.4 倍であることを示している。また、このコンポジットの組成と Fe_3O_4 ナノ粒子の大きさから平均的なナノ粒子間の距離を求めると、約 380 nm である。従って、外部電場がない場合の ITO のスピン拡散長は 160 nm となる。一方、直流電流を用いた実験からは、ITO のスピン拡散長は 6 nm と見積もられている¹¹⁾。外部電場がない場合とある場合のスピン拡散長の大きな差は、電流を伴わないスピン輸送の方がスピンの情報を保存できる時間が長いことを示唆している。

0.1 T 以下の印加磁場における磁化ヒステリシスを図 3-9 挿入図に示す。 $x = 0.02$ コンポジットでは保磁力(H_c)は 260 Oe、残留磁化 (M_r)は $0.21 \mu_B/\text{Fe}$ であった。 $x = 0.19$ コンポジットでは、 H_c と M_r はそれぞれ 160 Oe と $0.11 \mu_B/\text{Fe}$ であった。ナノ粒子間の距離が減少するとコンポジットの H_c と M_r が減少することがわかった。これはナノ粒子の間隔がスピン拡散長以下になるとマトリックスを拡散するスピンを介してナノ粒子間に相互作用が生じ、協同的なナノ粒子の磁気モーメントの反転が生じる為と考えられる。

次に、コンポジットの磁気特性に及ぼす ITO マトリックスの Sn 濃度の効果について述べる。In₂O₃ に添加された Sn は In 位置を置換してシングルドナーとなり、キャリア密度を増加させる。Fe₃O₄ ナノ粒子と交換相互作用を行うキャリアが増加することにより、コンポジットの磁気特性は変調を受けることになる。図 3-10 (a) に Sn 濃度がそれぞれ 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10 % の ITO マトリックスの紫外可視(UV-vis)吸収スペクトルを示す。2.5 eV 以下に見られる吸収はキャリアのプラズマ吸収によるものである。その吸収は Sn 濃度の増加に伴い増加した。図 3-10 (b) にバンドギャップの Sn 濃度依存性を示す。挿入図はエネルギーギャップを求めるために用いた α^2-E 曲線を示している。ここで α は吸光度、 E は光子エネルギーである。Sn 濃度 5 % までは Sn が増加するに従いバンドギャップが増大した。このプラズマ吸収とバンドギャップの Sn 濃度依存性より、Sn 濃度が増加するに伴い伝導帯に生成するキャリア数が増加していることがわかる。

Sn 濃度 10 % の ITO マトリックスのプラズマ吸収に起因した吸光度とバンドギャップは Sn 濃度 5 % のそれと比べて殆ど差が見られず、キャリア密度は既に飽和状態にあることがわかる。つまり、Sn 濃度を 5 % より大きくするとイオン化していない Sn の割合が増加している。

Sn 濃度を変化させた ITO マトリックスの温度依存抵抗率を図 3-11 (a) に示す。何れの Sn 濃度においても縮退半導体的な挙動を示していることから、伝導帯にキャリアが生成していることがわかる。これは、UV-vis 吸収スペクトルのところで述べた Sn 濃度増加に伴う吸収端のブルーシフトと矛盾しない。抵抗率の Sn 濃度依存性を図 3-11 (b) に示す。5 % までは Sn 濃度が増加するにつれて抵抗率が減少したが、10 % になると増大した。Sn 濃度増加に伴う抵抗率の減少は、吸収スペクトルの結果を踏まえると、キャリア密度の増大であることがわかる。また、Sn 濃度 10 % で見られた抵抗率の増大は、イオン化せず、キャリアの生成に寄与しない Sn が散乱中心となってキャリア移動度を低下させているためと考えられる。

以上のようにキャリア密度を系統的に変化させた ITO マトリックスを作製できたので、次にそれらの ITO マトリックスに Fe₃O₄ ナノ粒子を配置して Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気特性を調査した。このときの Fe₃O₄ ナノ粒子の密度は、ITO の伝導帯を拡散するスピンの影響が顕著であったコンポジットの組成 ($x=0.19$) と同じにした。

そのコンポジットの 300 K における磁場依存磁化を図 3-12 に示す。何れの Sn 濃度のコンポジットもヒステリシス曲線を示しており、室温強磁性を有することがわかる。図 3-13 に M_s 、 H_c 、 M_r に対する M_r の割合の Sn 濃度依存性を示す。 M_r は Sn 濃度が 5 % までは増加傾向を示し、10 % になると減少した。この挙動は抵抗率の Sn 濃度依存性と対応している。これより、Sn 濃度 5 % までは Fe_3O_4 ナノ粒子との交換相互作用に基づくスピン偏極キャリアの密度が増大していることがわかる。また、Sn 濃度 10 % では散乱中心として働く Sn がキャリアスピンを乱す効果があることが明らかとなった。コンポジットの H_c と M_r/M_s は Sn 濃度に伴い増加する傾向を示した。つまり、キャリア密度が増大するとコンポジットの磁化が反転しにくくなることがわかる。これは、イオン化せずに In サイトを置換した Sn とキャリアとの交換相互作用によってキャリアの偏極スピンのピン止めされ、 Fe_3O_4 ナノ粒子における磁化反転が困難になった為と考えられる。

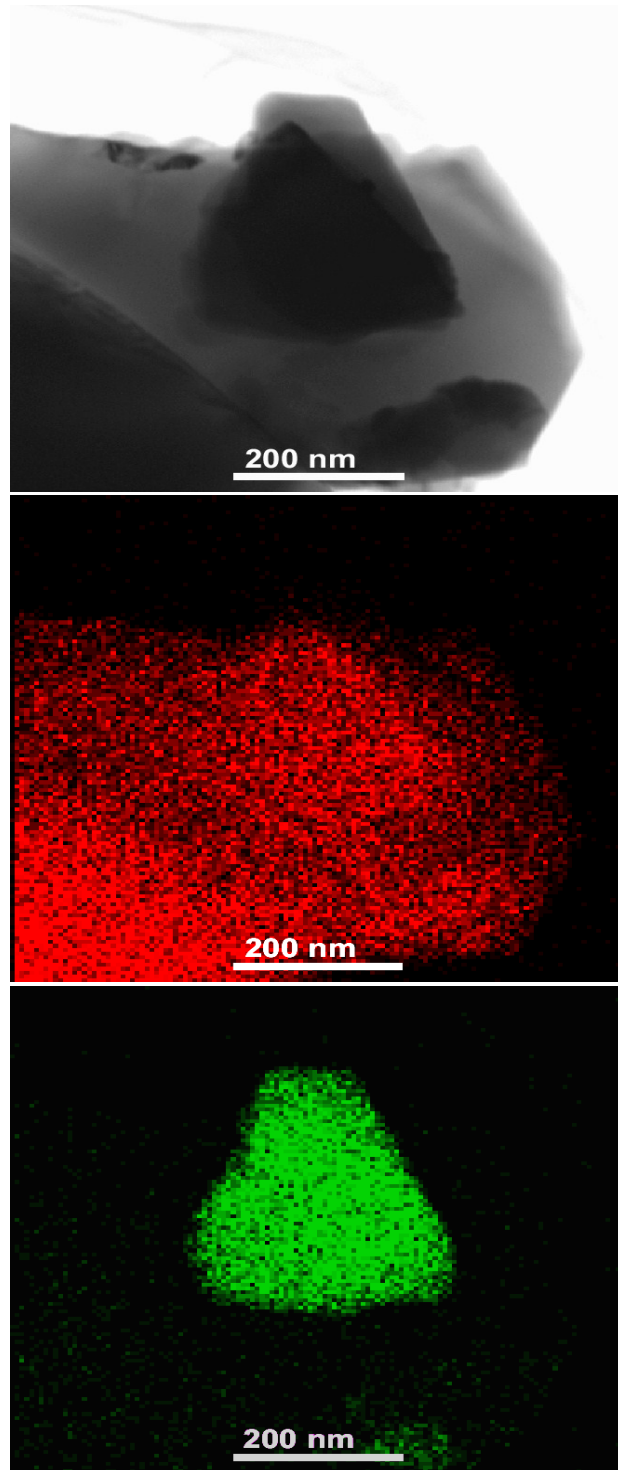


図 3-7 $x=0.02$ コンポジット多結晶の TEM 像 (a) 及び EELS 元素マッピング像、In (b) と Fe (c).

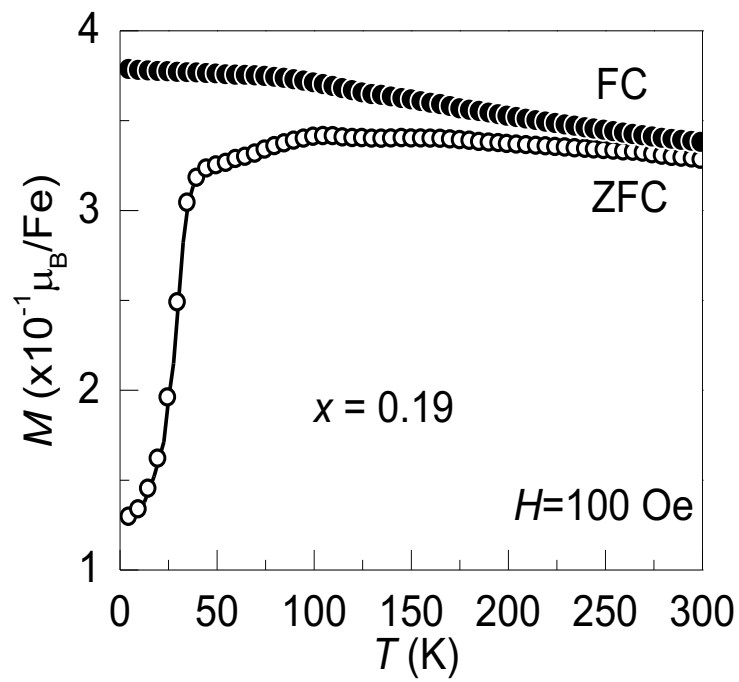
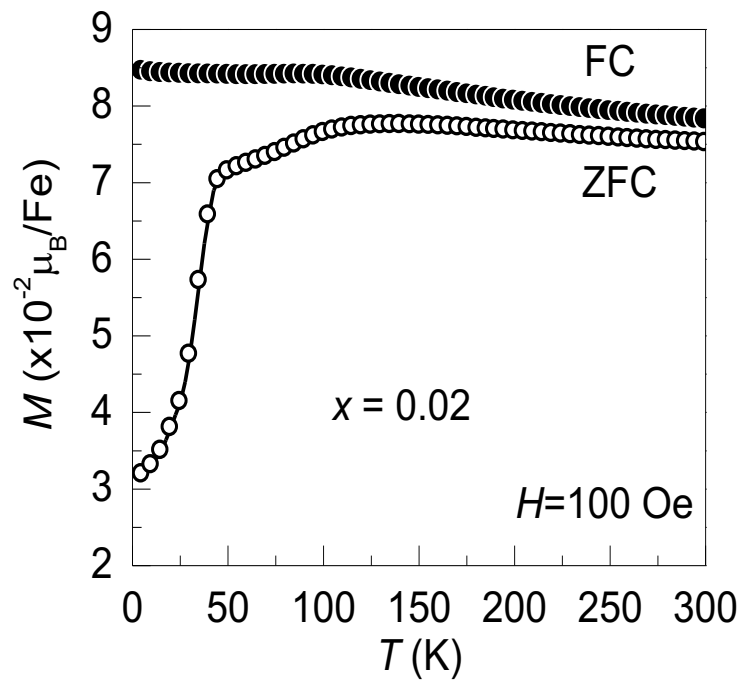


図 3-8 $x = 0.02$ 及び 0.19 の Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の温度依存磁化.

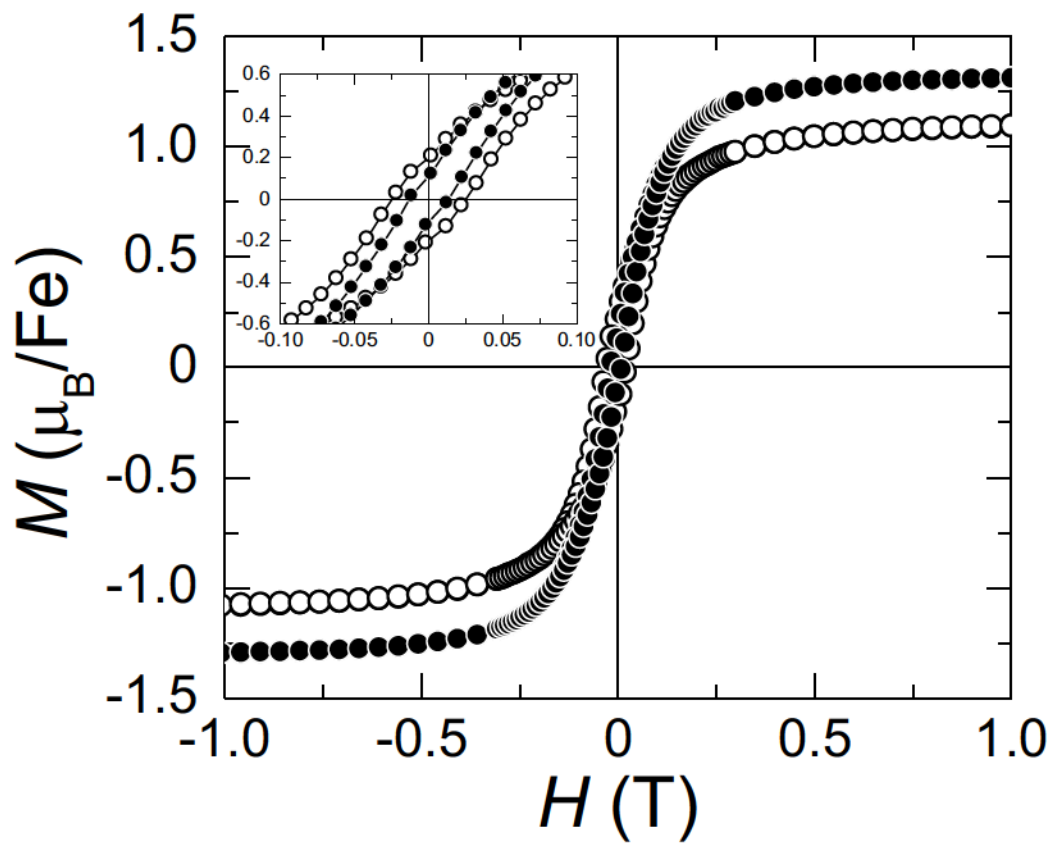


図 3-9 $x = 0.19$ 及び 0.02 の Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の磁場依存磁化. $-0.1 \sim 0.1$ T における磁場依存磁化(挿入図)

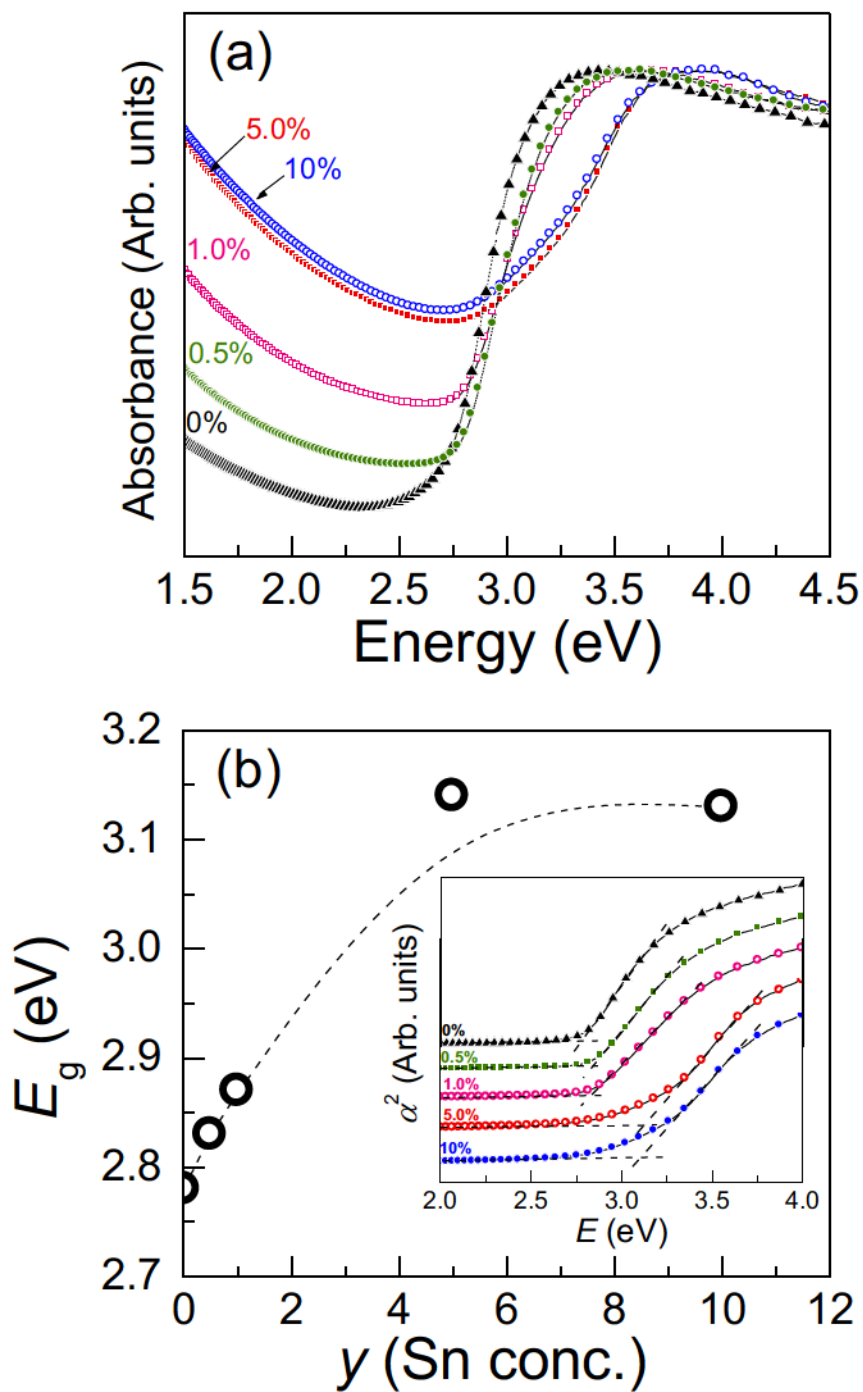


図 3-10 各 Sn 濃度における ITO の UV-vis 吸収スペクトル (a) 及びバンドギャップの Sn 濃度依存性 (b).
挿入図: α^2 - E 曲線 (吸収係数 α).

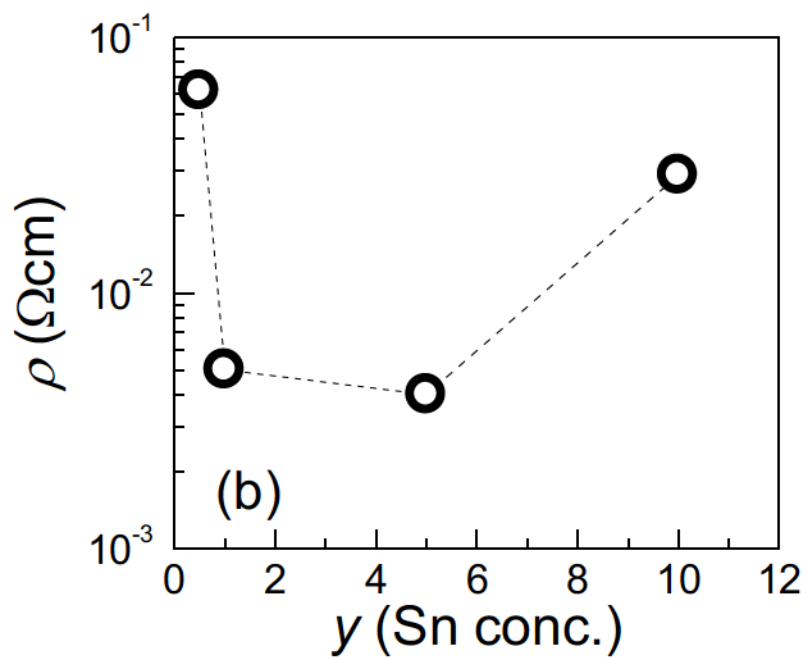
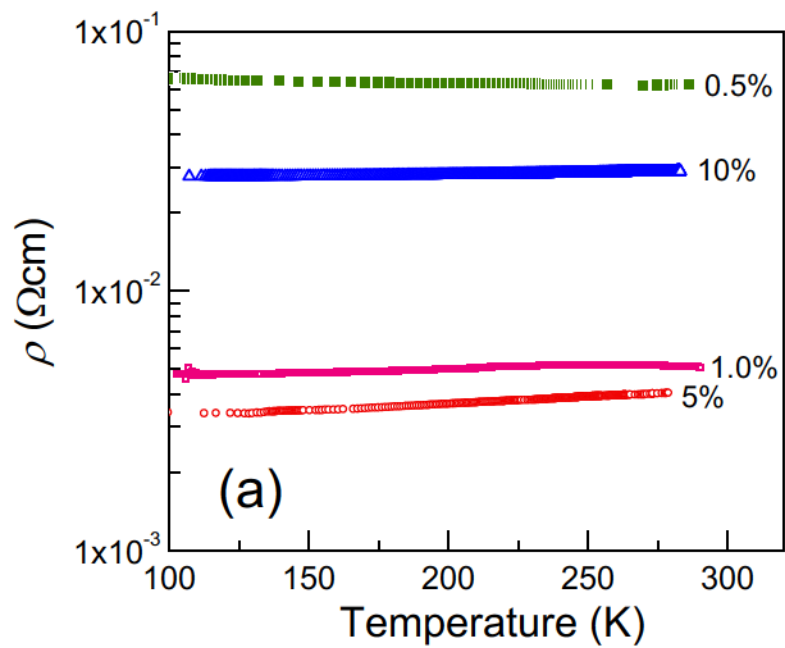


図 3-11 各 Sn 濃度における ITO ペレットの抵抗率温度依存性(a) 及び 275 K における抵抗率の Sn 濃度依存性 (b).
ペレットの嵩密度は何れも約 60%.

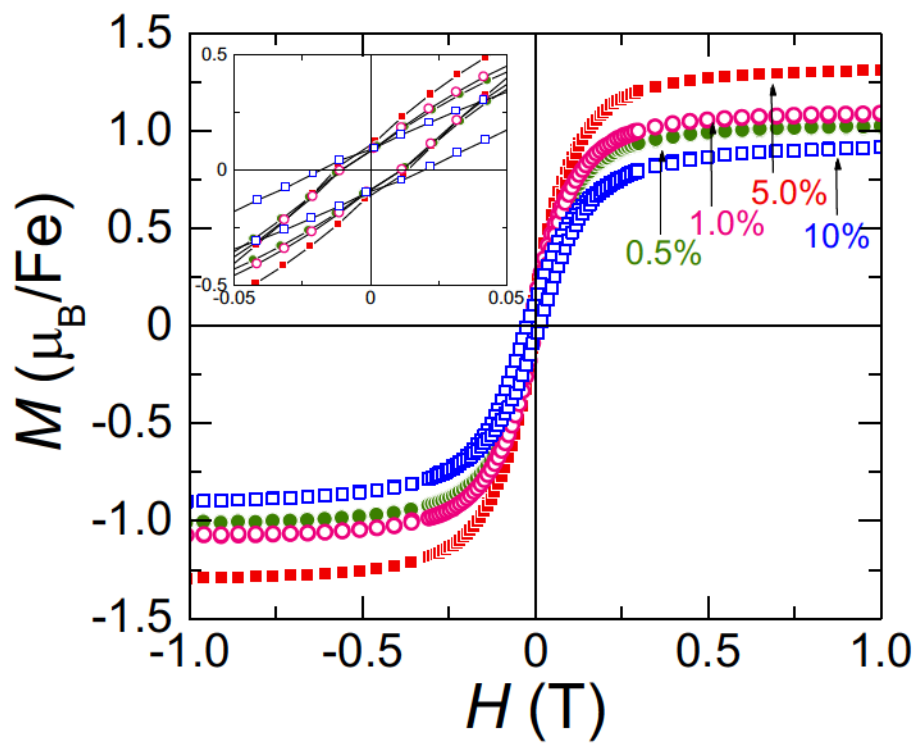


図 3-12 各 Sn 濃度の ITO マトリックスを用いて作製した Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の磁場依存磁化.

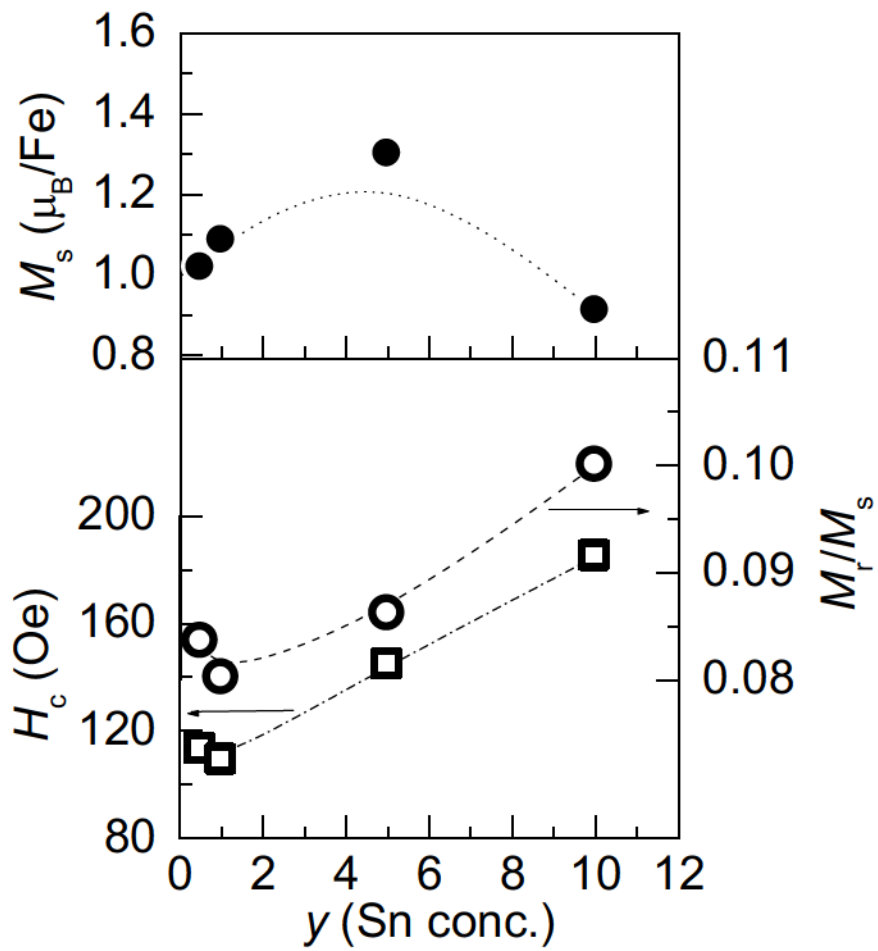


図 3-13 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の飽和磁化 (M_s) と保持力 (H_c) 及び M_s に対する残留磁化 (M_r) の割合の Sn 濃度依存性.

3.4 結 言

ITO 粉末の粒子表面における Fe_3O_4 ナノ粒子の核生成と結晶成長を合成の指針とし、約 200 nm の粒径を有する Fe_3O_4 ナノ粒子が ITO マトリックス中に配置された室温強磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットを実現した。電子輸送特性はバルクの Fe_3O_4 や ITO だけの場合と大きく異なり、ITO 中を伝導するキャリアのスピンの局在磁気モーメントとの相互作用に起因した熱活性型電気伝導である。これより Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶は磁気抵抗効果を示すことになる。

Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離を変化させたコンポジットを作製し、その磁気特性を調べた。 Fe_3O_4 ナノ粒子を希薄に配置したコンポジットの磁化は殆ど Fe_3O_4 ナノ粒子の寄与によるものであった。それと比較し、 Fe_3O_4 ナノ粒子の密度を一桁増加させ、ナノ粒子間の距離を半分に減少させたコンポジットの磁化は増大した。このようにコンポジットの磁化が Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離に依存することは、キャリアと Fe_3O_4 ナノ粒子との間に交換相互作用が生じて ITO マトリックス中にスピン偏極キャリアが生成したことを示している。

また、コンポジットの磁気特性に与える ITO マトリックスのキャリア密度の影響を調べた。Sn の濃度、つまりキャリアの密度が増加するにつれてコンポジットの磁化は反転しにくくなり、飽和磁化が増大することを明らかにした。これよりキャリアと Fe_3O_4 ナノ粒子との間に交換相互作用が働き ITO マトリックス中にスピン偏極キャリアが生成すること、ITO のキャリア密度増加に伴ってスピン偏極キャリア密度も増大することを明らかにした。

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの磁化が Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離と ITO マトリックスのキャリア密度に依存していることから、キャリアと Fe_3O_4 ナノ粒子との交換相互作用によって ITO 中にスピン偏極キャリアが生成していると結論した。つまり、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの作製に成功した。

文 献

1. JCPDS 06-0416
2. JCPDS 19-0629
3. S.B.Ogale R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003).
4. S. B. Ogale K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **57**, 7823 (1998).
5. S. I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi, and M. Awano, *Phys. Rev. B* **72**, 054424 (2005).
6. M. E. Flatté and J. M. Byers, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4220 (2000).
7. G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **94**, 3520 (2003).
8. H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **86**, 6451 (1999).
9. G. Frank and H. Köstlin, *Appl. Phys. A* **27**, 197 (1982).
10. Z. G. Yu and M. E. Flatté, *Phys. Rev. B* **66**, 201202 (2002).
11. A. M. H. R. Hakimi, N. Banerjee, A. Aziz, J. W. A. Robinson, and M. G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 102514 (2010).

第4章 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット単結晶薄膜の作製と微細構造 及び電磁気物性

4.1 緒言

透明導電体 ITO 中に強磁性 Fe₃O₄ ナノ粒子を配置した Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体の電磁気物性について第3章で説明した。次に、デバイス応用を念頭に置いてコンポジット多結晶体の薄膜化を行った。本章では、作製したコンポジット薄膜の微細構造と電子輸送特性について述べる。また、電子輸送特性を支配する Fe₃O₄/In₂O₃ 界面の電子構造についての考察も述べる。

コンポジット薄膜は、単結晶 Fe₃O₄ ナノ粒子が単結晶 ITO 膜中に配置された構造を有していた。単結晶 Fe₃O₄ ナノ粒子はその磁化容易軸を面直方向に揃えて成長していた。第5章で述べるように、このナノ粒子の磁化容易軸が一軸優先配向したコンポジット単結晶薄膜と、ナノ粒子の磁化容易軸がランダム配向したコンポジット多結晶体の磁気抵抗効果を比較することにより、コンポジットのスピンの依存電気伝導の機構を明らかにすることができる。

コンポジット薄膜において、単結晶 Fe₃O₄ ナノ粒子と単結晶 ITO 膜はヘテロ界面を形成していることがわかった。コンポジットの電子輸送特性はこの界面に支配されることになる。良導体である Fe₃O₄ と良導体である ITO のヘテロ界面であるにもかかわらず、トンネル電気伝導が観測された。そこで、スーパーセル法を用いた第一原理計算により Fe₃O₄/In₂O₃ 界面の電子構造を調べた。電気伝導を担う In 5s 軌道と Fe 3d 軌道の重なりが弱いことによって界面に真空層が形成されること、その真空層がトンネル障壁として機能することを明らかにした。

4.2 実験

ITO マトリックスに Fe₃O₄ ナノ粒子が分散された構造を基板に転写できるよう、パルスレーザー堆積 (PLD) 法によって薄膜作製を行うこととした。ペレット状に成形した Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体を 1500 °C で 1 時間、酸素ガス気流中で熱処理して

PLD ターゲットを作製した。このターゲットを使い、YSZ (001)基板上に膜を堆積した。試料室の酸素分圧と基板温度はそれぞれ $\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa と 600 °C である。また、ArF エキシマーレーザ ($\lambda = 193$ nm)を用い、パワー密度と周波数をそれぞれ 1 J/cm^2 と 3 Hz とし薄膜を作製した。

(株)リガク製 X 線回折装置 (ガイガーフレックス 2013)を用い、生成相を同定した。薄膜の微細構造を明らかにするため、(株)日本電子製透過電子顕微鏡 (TEM)を用いて断面観察を行った。

作製した薄膜において、強磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子が分散配置されていることを確かめるため、カンタムデザイン社製超伝導量子干渉帯磁率計 (MPMS-5S)を用いて温度依存磁化率の冷却履歴依存性を評価した。

コンポジット薄膜の電子輸送特性を明らかにするため、抵抗率の温度依存性を評価した。KEITHLEY 社製 PICOAMMETER 6487 を用い、2 端子法によって電気抵抗を測定した。温度の制御には MPMS-5S を用いた。

4.3 結果と考察

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜の XRD パターンを図 4-1 (a)に示す。ITO (004)面に帰属されるピークが見られ、そのピークは YSZ 基板の(002)面からのピークに沿うように現れている。これより、ITO (00*h*)配向膜が YSZ 基板上に成長していることがわかる。また、Fe 化合物に起因した回折ピークは見られなかった。図 4-1 (b)に薄膜/YSZ と YSZ 基板のみの透過率スペクトルを示す。可視光領域における薄膜/YSZ の透過率は約 80 %であり、薄膜は透明である。約 3.1 eV 以上では透過率は急に減少したが、これは ITO のバンド間遷移によるものである。図 4-1 (c)に示す温度依存磁化より Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜は Fe_3O_4 と同等の磁化を示すことがわかった。PLD ターゲットに用いた Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの温度依存磁化では約 120 K に Verwey 転移が現れているが、コンポジット膜では消失している。 Fe_3O_4 の Verwey 転移は結晶サイズが減少するにつれてブロードになり、且つ低温側にシフトして、50 nm 程度以下になると消失することが知られている¹⁾。コンポジット膜の温度依存磁化では、ZFC 磁化と FC 磁化の分裂が見られ、

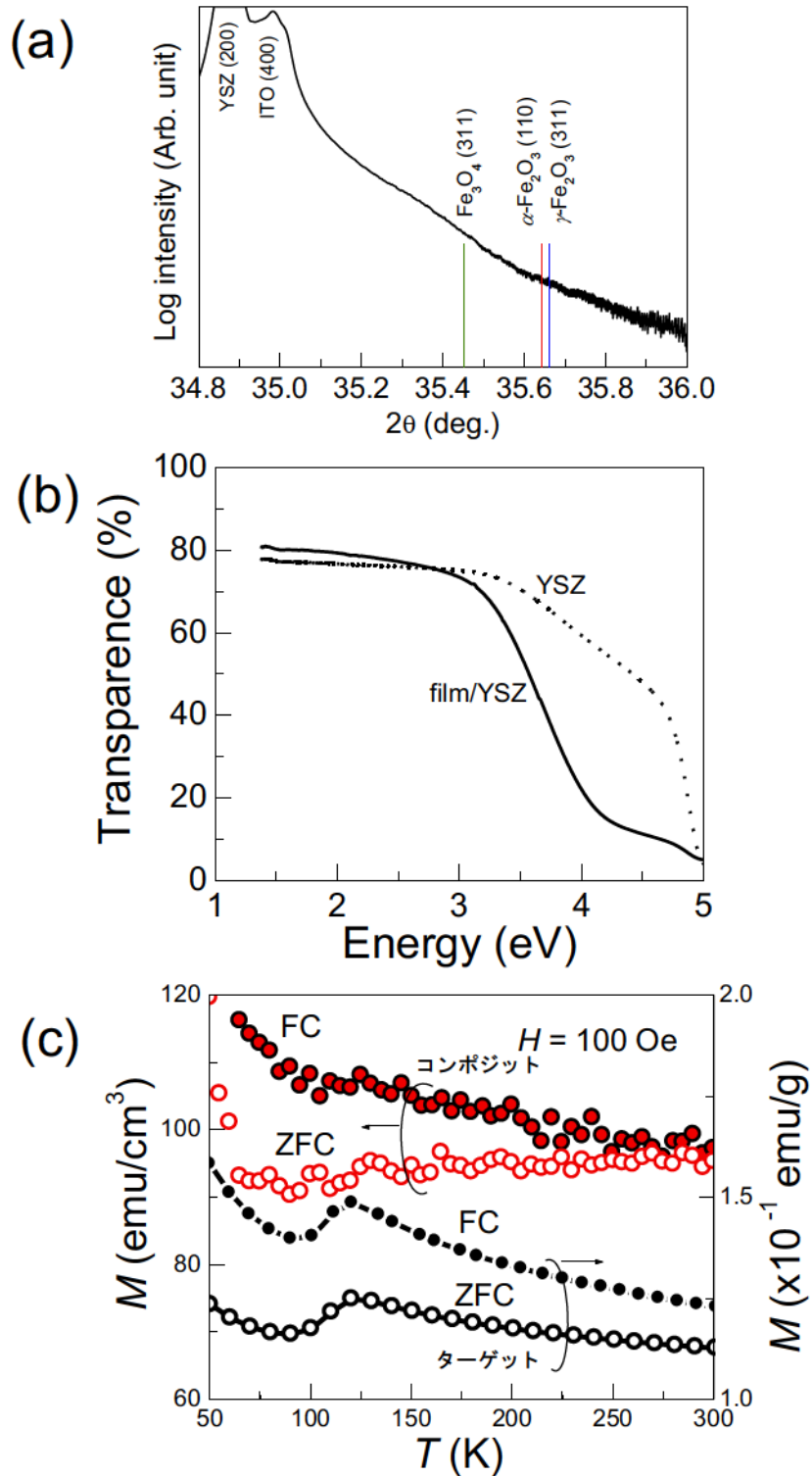


図4-1 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜の XRD パターン(a) と透過スペクトル (b)、そしてコンポジット膜と PLD ターゲットの温度依存磁化 (c)。

ZFC 磁化の方が小さいことから、磁気モーメントを持ったナノ粒子が分散配置されていることがわかる。以上より、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜は 50 nm 程度の Fe_3O_4 ナノ粒子を含んでいると考えられる。

コンポジット膜の、 Fe_3O_4 と同程度の磁化の起源を明らかにするため、TEM を用いた Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜の微細構造観察を行った。任意の場所を幾つか選び、それぞれについて断面観察を行った。図 4-2 (a)に ITO 膜が YSZ 基板上に成長していた部分の断面 TEM 像を示す。単結晶の ITO 膜が YSZ 基板上にエピタキシャル成長していることがわかる。これは、 In_2O_3 と YSZ の格子ミスマッチが 1.6 %と小さいためである。ITO 側の格子縞の間隔は 0.5 nm であり、これは In_2O_3 の (002)面間隔に対応している。この結果は図 4-1 (a)の XRD パターンと矛盾しない。図 4-2 (b)と(c)に断面 TEM 像を示す。膜厚は 75 nm であった。YSZ 基板上に幅及び厚さがそれぞれ 40 ~ 150 nm 及び 10 ~ 25 nm のナノ粒子が生成している。後述するように、このナノ粒子の結晶相は Fe_3O_4 であり、磁化容易軸である[111]方向が面直に優先配向した状態となっている。これらの TEM 像の領域において、Fe について EELS を用いた元素マッピングを行った。図 4-2 (d)と(e)に示すように、基板上に生成したナノ粒子には Fe が含まれており、ITO 膜側には Fe は含まれていない。これより、ITO と Fe 化合物は完全に相分離しており、ITO 中に Fe_3O_4 ナノ粒子を配置したコンポジット薄膜を作製できていることがわかる。

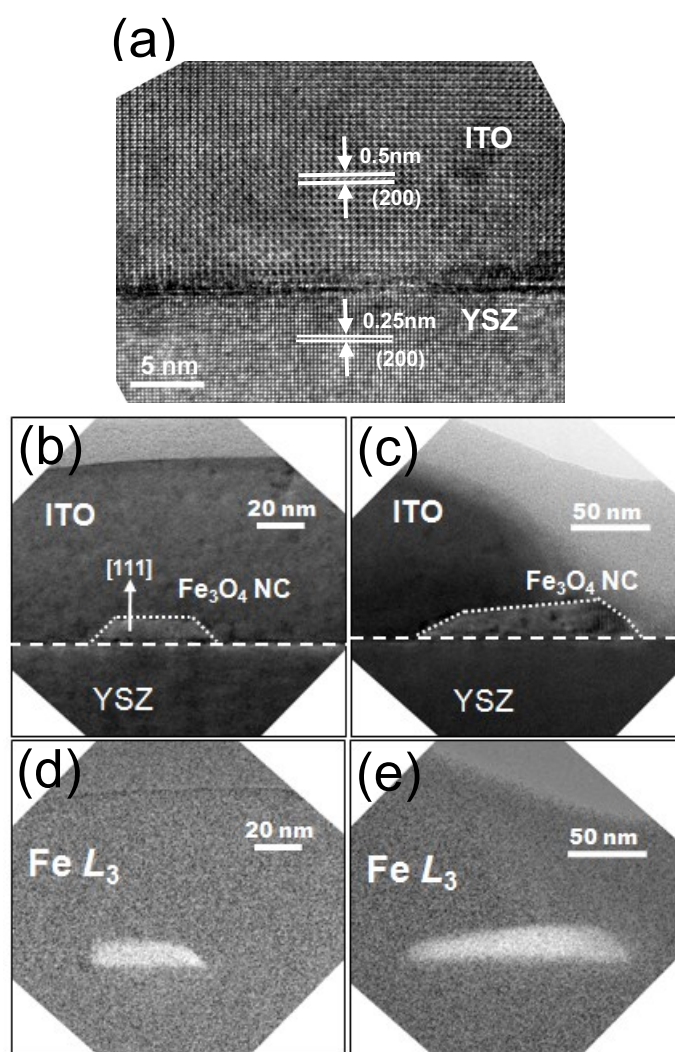


図 4-2 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜の高分解断面 TEM 像(a) 及び断面 STEM 像 (b)と(c)、そして Fe の EELS 元素マップ(d)と(e).

Fe を含むナノ粒子の結晶構造と基板との結晶方位関係を明らかにするため、ナノ粒子と基板を含む領域において高分解能断面 TEM 像と制限視野電子線回折 (SAED) パターンを測定した。図 4-3 (a) に示すようにナノ粒子は単結晶であり、高々一原子層分の乱れた層を挟んで、YSZ 基板の上にエピタキシャル成長していることがわかった。図 4-3 (b) と (c) にそれぞれ電子線回折パターンと指数付けされた回折パターンを示す。これより、ナノ粒子は空間群 $Fd-3m$ を持つ立方晶 Fe_3O_4 の結晶構造を有し、(111) 面配向で成長していることが明らかとなった。従って、 Fe_3O_4 の磁化容易軸である [111] 方向を面直方向に向けた状態で Fe_3O_4 ナノ粒子が基板に分散配置されていることがわかる。

ITO 膜と Fe_3O_4 ナノ粒子との界面や結晶方位の関係を調べるために、ITO 膜と Fe_3O_4 ナノ粒子のヘテロ構造となっている領域において TEM 観察を行った。Fig. 4-4 (a) に示した高分解能 TEM 像のように、ITO 膜は Fe_3O_4 ナノ粒子上でもエピタキシャル成長していた。 Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO 膜の基板に垂直な面は小傾角粒界を形成しており、キャリアの界面による散乱効果は小さいと考えられる。ITO 膜と Fe_3O_4 ナノ粒子、YSZ 基板が互いに接触する領域において観測した SAED パターンを Fig. 4-4 (b) に、指数付けされた SAED パターンを Fig. 4-4 (c) に示す。これより、 Fe_3O_4 (111) // ITO (002) // YSZ (002)、及び Fe_3O_4 (220) // ITO (020) // YSZ (020) の結晶方位関係が成立していることを明らかにした。

断面 TEM 像より、 Fe_3O_4 ナノ粒子は平らな形をしており、ITO に対して優先的に (111) 面で接触していることがわかる。 Fe_3O_4 は ITO に対して (111) 面で接触する方がエネルギー的に安定と考えられる。このことと、断面の形状から Fe_3O_4 ナノ粒子の形状を推測すると、図 4-5 に示すように、(111) 面によって裁頭されてできた三角錐台形のようなディスク状の Fe_3O_4 ナノ粒子が成長していると考えられる。

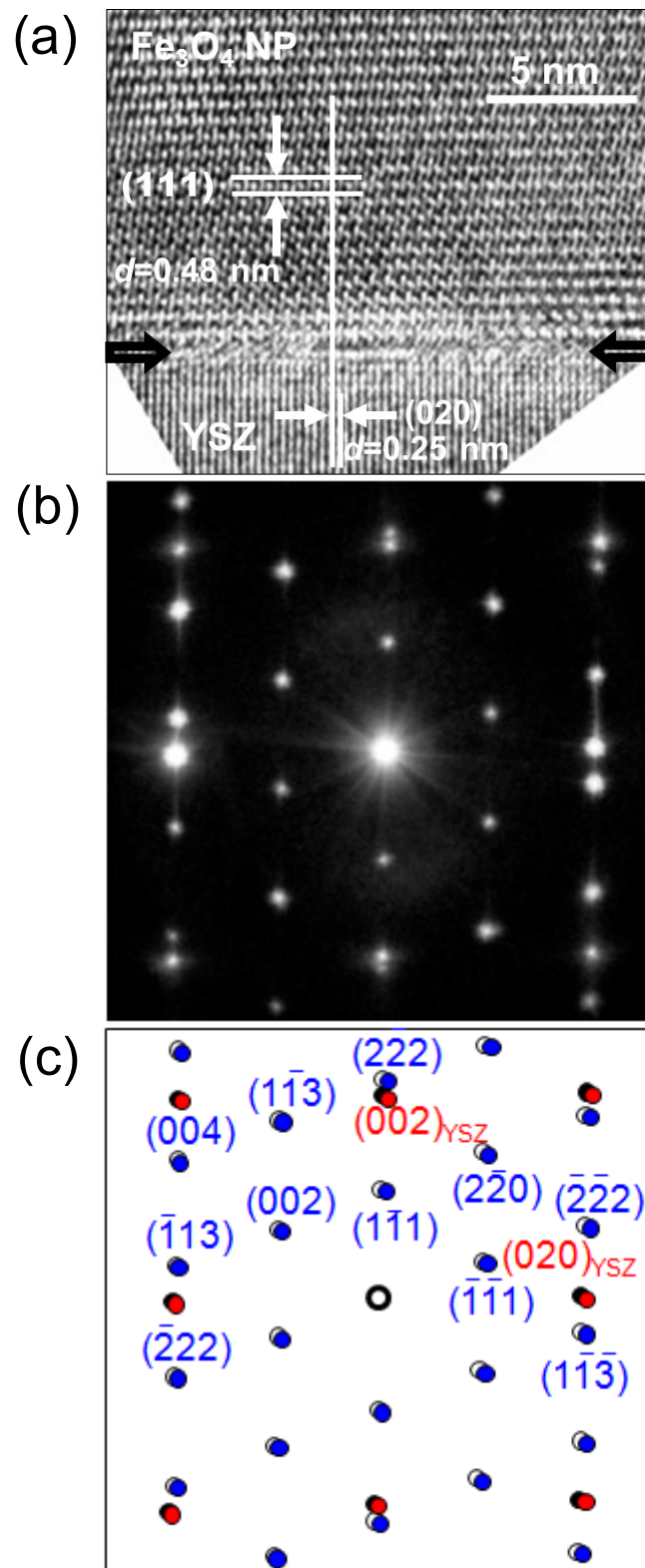


図 4-3 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜の高分解能 TEM 像(a) 及び Fe_3O_4 ナノ結晶と ITO 膜、YSZ 基板を含んだ領域の SAED パターン (b)、そして指数付けされた SAED パターン(c).

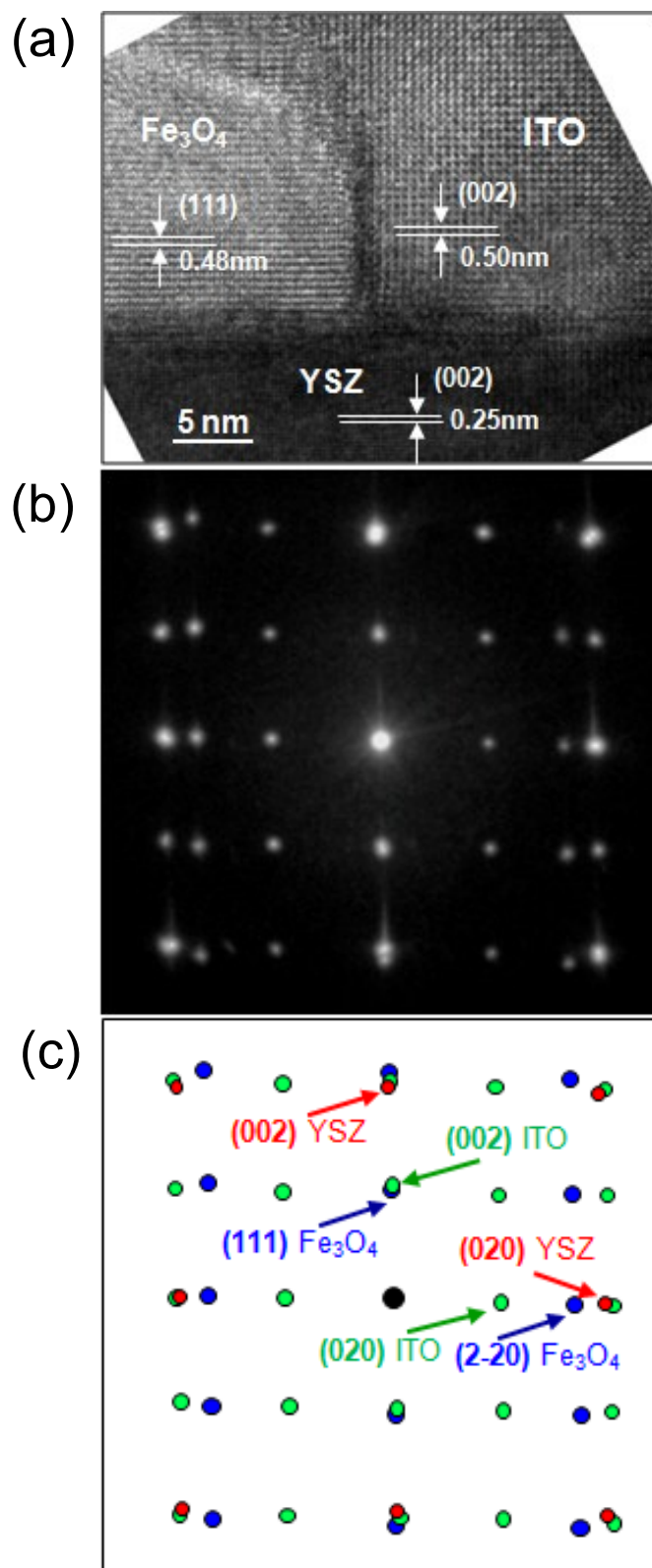


図 4-4 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット膜の高分解能断面 TEM 像(a) と SAED パターン(b)、そして指数付けされた SAED パターン(c).

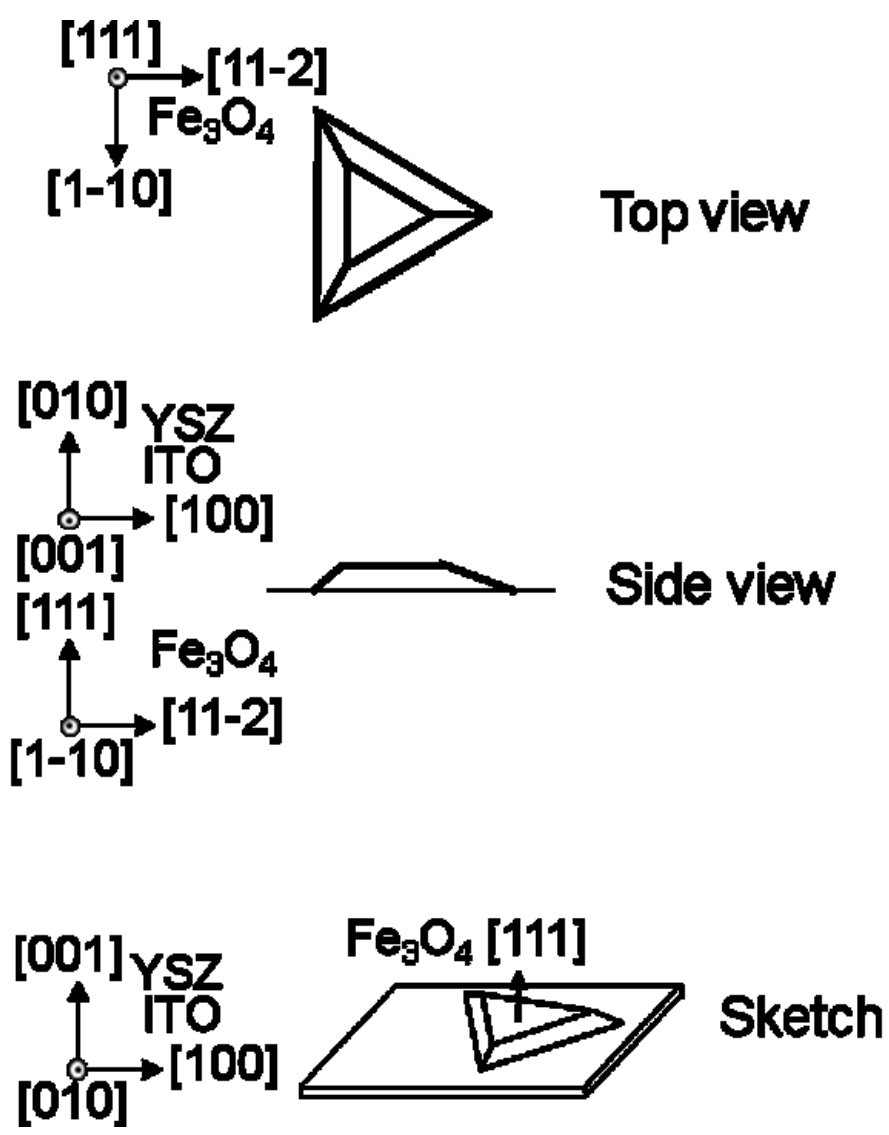


図 4-5 基板上に成長した Fe_3O_4 ナノ粒子の模式図.

次に、Fe₃O₄ ナノ粒子／ITO コンポジット膜の電子輸送特性の評価を行った。電子輸送特性より、ITO と Fe₃O₄ の界面についての知見が得られると考えたためである。図 4-6 (a)に Fe₃O₄ ナノ粒子／ITO コンポジット膜の温度依存抵抗率を示す。温度が上昇するにつれて3桁に及ぶ抵抗率の減少を示した。また、図 4-6 (b)に抵抗の対数を温度の逆数に対してプロットしたものを示すが、一次関数で表せないことから熱活性型の電気伝導ではないと判断できる。

そこで、ホッピング伝導モデルを用い、温度依存抵抗率の解析を行った。このモデルでは、電気抵抗は $R \propto \exp[(B/T)^{1/n}]$ と表される。ここで、 R は電気抵抗、 B 及び n は定数、 T は温度である。 n の値を 4、3、2 とした式はそれぞれ、3次元ホッピング伝導、2次元ホッピング伝導、トンネル電気伝導に対応する^{3,4)}。それぞれの n の値を用い、 $\ln R$ を $(1/T)^n$ に対してプロットしたものを図 4-7 (a)~(c)に示す。 $n=2$ の場合に最も良く一次関数によって表せることがわかり、Fe₃O₄ ナノ粒子／ITO コンポジット膜はトンネル電気伝導を示すことが明らかとなった。これは、Fe₃O₄ ナノ粒子／ITO コンポジット多結晶体の電子輸送特性が熱活性型であったことと大きく異なる。Fe₃O₄ ナノ粒子／ITO コンポジット膜のトンネル電気伝導は Fe₃O₄ ナノ粒子と ITO マトリックスのヘテロ界面に起因するものと考えられる。このトンネル電気伝導の起因を Fe₃O₄/In₂O₃ 界面の電子状態計算を用いて考察した。

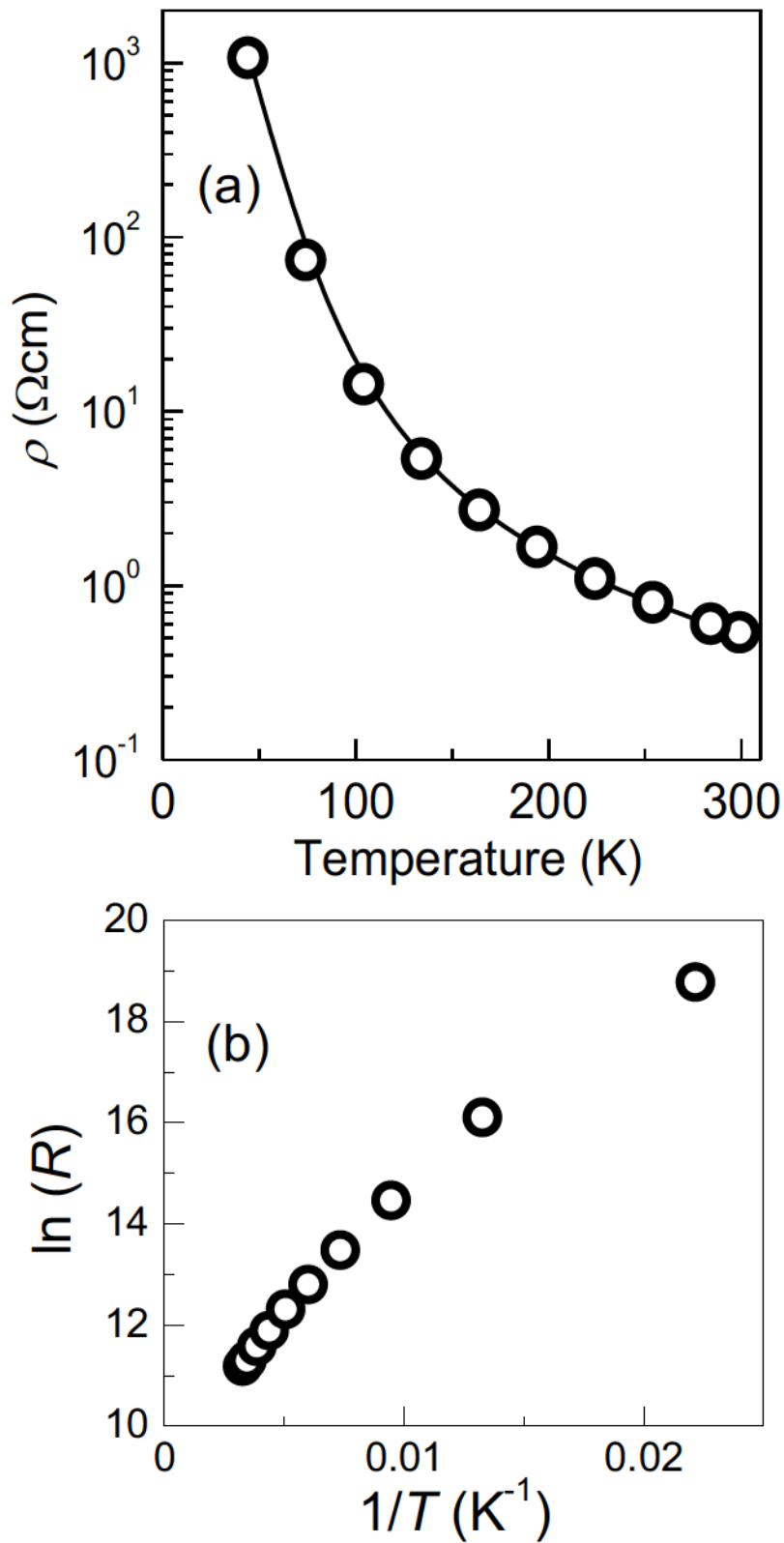


図 4-6 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット膜の温度依存抵抗(a) と $\ln R - 1/T$ プロット(b).

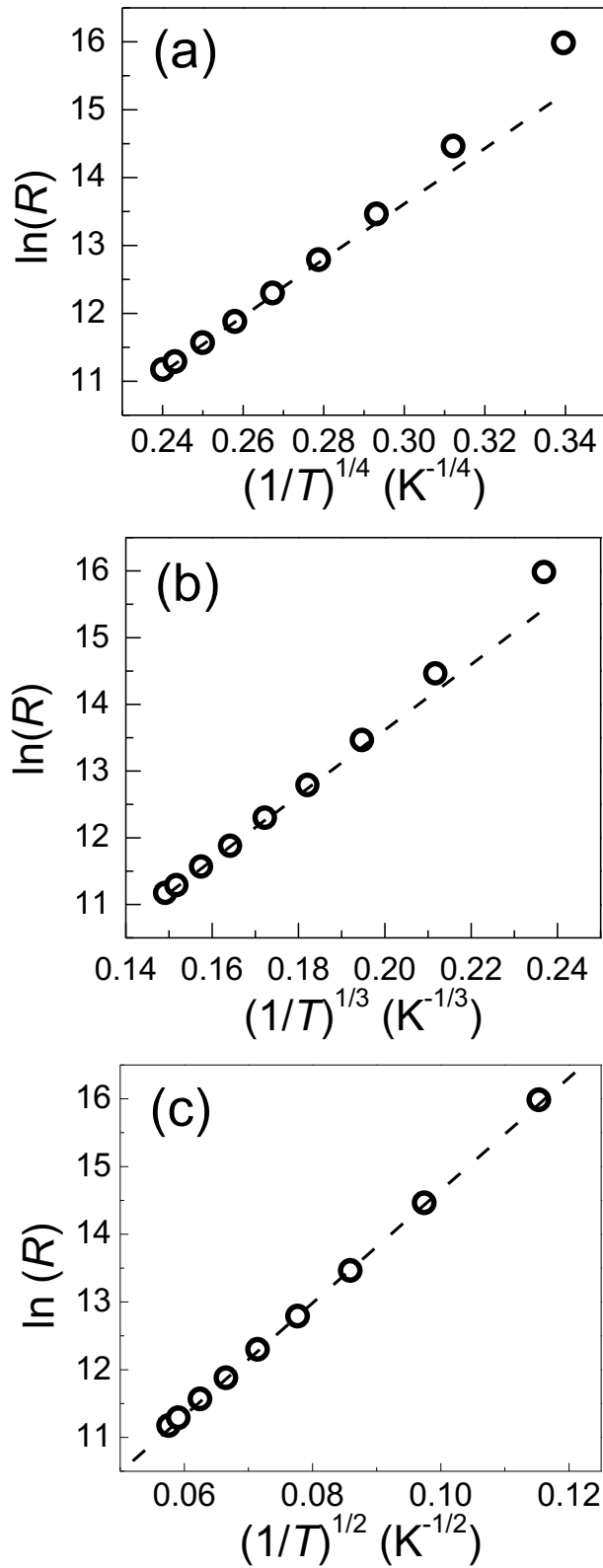


図 4-7 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜の対数抵抗値を $(1/T)^{1/4}$ (a), $(1/T)^{1/3}$ (b), $(1/T)^{1/2}$ (c)に対してそれぞれプロットしたもの。

TEM 観察によって明らかにした Fe_3O_4 と ITO の結晶方位関係に基づき、図 4-8 (a)に示すような Fe_3O_4 (110)/ In_2O_3 (010)界面モデルを構築した。マードルングポテンシャルを考慮し、 In_2O_3 (010)面の In 原子が Fe_3O_4 (110)面の酸素原子の近くに配置されるようにした。界面における In - O 距離は、 In_2O_3 及び Fe_3O_4 のそれぞれでのカチオン-酸素距離の平均とした。電子状態計算には WIEN2k コードを用いた⁵⁾。この計算コードは密度汎関数理論及び APW + lo (Augmented plane wave + local orbital)法に基づいている。ここでは、一般化された密度勾配補正を用いた⁶⁾。マフィンティン半径は In、Fe、O 原子に対してそれぞれ 1.93 a.u.、1.83 a.u.、1.62 a.u.とした。基底関数の切断波数 K を、 $RK = 6.0$ となるように選択した。ここで、 R は最小のマフィンティン半径の 1.62 a.u.である。また、第一ブリルアンゾーンにおける k 点の数を 100 とした。これらのパラメーターを用いることにより、全エネルギーの値は数値的に十分に収束した。

バルクの Fe_3O_4 、 In_2O_3 及び $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の状態密度 (DOS)を図 4-8(b)に示す。何れの DOS においてもエネルギーの基準をフェルミ準位にとってある。 Fe_3O_4 では、主に酸素の p 軌道から成る価電子帯が -3.4 eV 以下に見られる。また、主に Fe の d 軌道から成る状態が -1.5 eV ~ 2 eV に見られる。 -1.5 ~ 0 eV の状態は主に A サイトの e_g 軌道から構成され、 0 ~ 2 eV の状態密度は主に B サイトの t_{2g} 軌道から構成される。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の Fe_3O_4 側に見られる -6 ~ -2 eV の状態は、バルクの価電子帯が 1.5 eV 程度高エネルギー側にまで分布を持ったものと見なせる。つまり、バルクに比べエネルギーの高い酸素 p 状態がある。このようなエネルギーの高い酸素 p 状態は B サイト Fe の d 状態と混成軌道を形成しやすく、 d 状態を低エネルギー側に引き下げると考えられる。従って、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の Fe_3O_4 側における 0 ~ 2 eV の状態は、バルクの場合の t_{2g} 状態が低エネルギー側に引き下げられたものと理解できる。界面においても、Fe の d バンドのみがフェルミ準位に掛っており、その点では界面の Fe_3O_4 側のバンド構造はバルクのそれに比べ殆ど差異は無いと言える。

一方、 In_2O_3 では、 -5.5 eV ~ 0 eV に価電子帯の状態密度が見られる。これは主に酸素の p 軌道から構成されている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の In_2O_3 側の酸素層 (Layer 4)において 0 eV 以下に注目すると、 5.5 eV 以下においても酸素 p 状態があり、バルク In_2O_3 の価電子帯を低エネルギー側までに広げたと見なせる状態が形成されている。これは、 In_2O_3 側では、バルクの場合に比べ酸素 p 状態の電子はより強い束縛ポテンシャルを受けていることを示して

いる。

In_2O_3 バルクの In の部分状態密度に注目すると、価電子帯と伝導帯の両方に寄与し、2 eV のエネルギーギャップを形成している。一方、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の In_2O_3 側における In 層の状態密度に注目すると、エネルギーギャップは見られず、フェルミ順位を跨いで広いエネルギー領域において僅かに状態密度が形成されているだけであるが、その中でも -5 ~ -3.2 eV、1 ~ 2 eV、3.5 ~ 6 eV における状態密度が目立つ。-5 ~ -3.2 eV の状態密度は Fe_3O_4 側の O の状態密度とエネルギー的に対応していることから、 Fe_3O_4 側の O *p* 軌道と In *s* 軌道が混成していることがわかる。これにより、上述したように、 In_2O_3 側の O 層において *p* 軌道がより強い束縛ポテンシャルを受けていると考えられる。バルクの Fe_3O_4 及び In_2O_3 では、電気伝導に寄与するバンドはそれぞれ Fe 3*d*、及び In 5*s* が担っている。界面では Fe 3*d* 軌道と In 5*s* 軌道の重なりは小さいことから、界面は界面に到達したキャリアにとって真空層と見なせる。これが界面におけるトンネル障壁の原因であり、コンポジット膜のトンネル電気伝導を生じさせていると考えられる。

ここで、トンネル確率の見積りとその妥当性を議論する。簡単のため、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面のトンネル障壁は矩形型であるとする。その幅として、スーパーセルにおける Fe_3O_4 と In_2O_3 の結合長 3 Å を仮定した。また、障壁高さは Fe_3O_4 (112) の仕事関数と In_2O_3 (100) の電子親和力の差に一致すると仮定した。本論文の著者が調査した限りでは、 Fe_3O_4 (112) 面の仕事関数に関する報告例はなかったが、 Fe_3O_4 (100) 面に関しては 5.2 eV と報告⁷⁾されている。今回はこの値を Fe_3O_4 の仕事関数として用いた。一方、 In_2O_3 (100) の電子親和力は 4.8 eV と報告⁸⁾されている。 Fe_3O_4 の仕事関数と In_2O_3 の電子親和力の差を取り、エネルギー障壁の高さを 0.4 eV とした。以上の仮定の下で求めた透過確率は 2.6×10^{-4} であった。この値の妥当性を見るため、更にコンポジットの抵抗率を見積もった。直流の抵抗率 ρ は、 $\rho = en\mu$ と表わされる。ここで、*e* は電荷素量、*n* はキャリア密度、 μ は移動度である。コンポジット薄膜と同じ条件で作製した ITO 薄膜の抵抗率は 300 K で $2.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ である。この抵抗率を $\rho_{\text{ITO}} = en\mu$ と表しておく。一方、コンポジット薄膜の場合、ITO 膜中の全キャリアの内、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面のトンネル障壁によって透過確率分のキャリアのみが電気伝導に寄与すると考えると、コンポジットの抵抗率 ρ_{comp} は、 $\rho_{\text{comp}} = e (2.6 \times 10^{-4} n) \mu = 2.6 \times 10^{-4} \rho_{\text{ITO}}$ となる。これよりコンポジット薄膜の抵抗率を求めると、1.1 Ωcm となる。実験で求めたコンポジ

ットの抵抗率は 300 K で $0.53 \Omega\text{cm}$ である。少々粗い仮定の下には、トンネル電気伝導モデルはコンポジットの抵抗率をよく説明している。従って、見積もったトンネル確率は妥当であり、コンポジットのトンネル電気伝導は Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO 膜の接合界面におけるトンネル障壁に起因すると結論付けた。

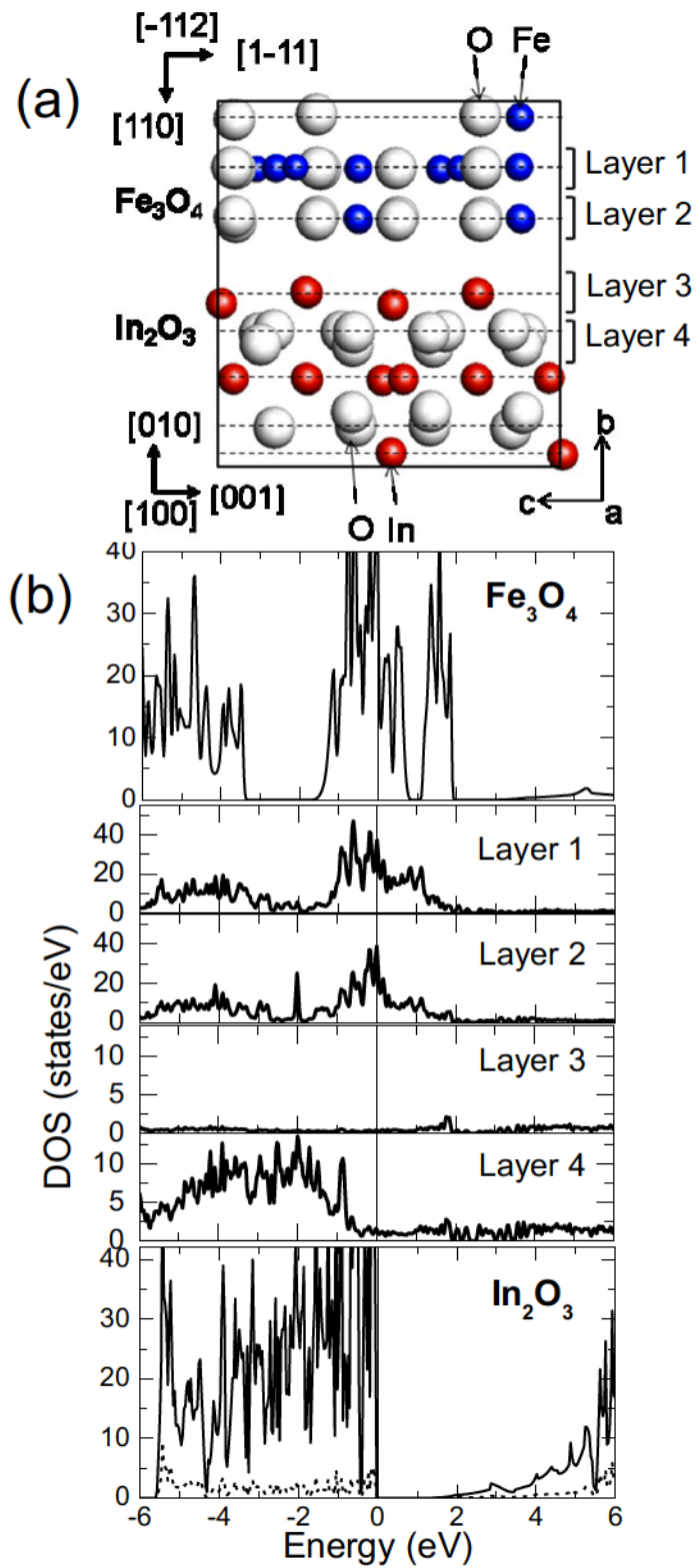


図 4-8 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面電子状態の第一原理計算に用いたスーパーセル(a)と界面の各層における状態密度(b). バルクの Fe_3O_4 と In_2O_3 の DOS を(b)の上下に示した

4.4 結 言

本章では Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット焼結体を PLD ターゲットに用いて作製した Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット単結晶薄膜の微細構造と電子輸送特性、そして $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面の電子状態について説明した。TEM を用いた微細構造観察によって、単結晶 ITO 膜中に幅 40 ~ 150 nm、厚さ 10 ~ 25 nm のディスク状の単結晶 Fe_3O_4 ナノ粒子が成長していることを明らかにした。その Fe_3O_4 ナノ粒子は基板と ITO エピタキシャル膜に対しヘテロ界面を形成し、磁化容易軸を面直方向に向けて基板上に成長していることを明らかにした。

コンポジット薄膜が示すトンネル電気伝導の機構を明らかにするため、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面についてスーパーセル法を用いた第一原理計算を行った。その結果、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 界面において界面近傍の $\text{Fe } d$ 軌道と $\text{In } s$ 軌道の重なりが小さいために形成された真空層がトンネル障壁として機能することが示唆された。

Fe_3O_4 磁化容易軸の [111] 方向を面直方向に向けた Fe_3O_4 ナノ粒子が配置された Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜では、キャリアスピンと Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気モーメントの相対的角度に依存した磁気抵抗効果が発現することが期待される。

文 献

1. G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **94**, 3520 (2003).
2. S. R. Shinde, S. B. Ogale, J. S. Higgins, H. Zheng, A. J. Millis, V. N. Kulkarni, R. Ramesh, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166601 (2004).
3. V. K. S. Shante, *Phys. Rev. B* **16**, 2597 (1977).
4. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
5. P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculation Crystal Properties* (Tech. Universitat Wien, Vienna, 2001).
6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
7. M. Fonin, R. Pentcheva, Yu. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **72**, 104436 (2005).
8. L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, J. Staudigel, M. Stößel, and J. Simmerer, *Synthetic Metals* **111-112**, 315 (2000).

第5章 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気抵抗効果

5.1 緒言

Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットでは、Fe₃O₄ ナノ粒子から ITO 中へのスピン注入と、Fe₃O₄ のスピントラップ効果によって、ITO 中においてもスピン偏極キャリアが生成すると考えられる。スピン偏極キャリアが Fe₃O₄ ナノ粒子間を移動する際にスピンの情報を保っていれば、Fe₃O₄ ナノ粒子の磁気モーメントの配向に依存した磁気抵抗効果が現れることになる¹⁻⁴⁾。そこで、Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気抵抗効果を評価することとした。Fe₃O₄ の磁化容易軸は、多結晶試料ではランダム配向、薄膜試料では面直配向となっている。Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットを用いることで、強磁性ナノ粒子分散系の磁気抵抗効果に与えるナノ粒子の磁化容易軸配向の影響を明らかにすることができる。

5.2 実験

コンポジット多結晶では、ADVANTEST 社製直流電圧電流源 (TR6142) と HEWLETT PACKARD 社製マルチメータ 3478A を用い、四端子法によってゼロ磁場中及び磁場中において抵抗率の温度依存性を評価した。また、コンポジット薄膜では、KEITHLEY 社製 PICOAMMETER 6487 を用い電気抵抗を評価した。試料サイズが 5 mm 角程度と小さいため 2 端子法によって測定した。何れの試料においても MPMS-5S により温度及び磁場の制御を行い、ゼロ磁場中と磁場中において電気抵抗の温度依存性を測定した。

5.3 結果と考察

Fe₃O₄ ナノ粒子の磁化容易軸がランダム配向した Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶と磁化容易軸が面直配向した Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット膜において現れる磁気抵抗効果について考察した。Fig. 5-1 に Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジットにおける電子輸送の模式図を示す。Fig. 5-1 左図のように Fe₃O₄ ナノ粒子の磁化容易軸がランダムに配向している場合、ゼロ磁場中では Fe₃O₄ ナノ粒子の磁化はランダム配向なのでキャリアは或

る Fe_3O_4 ナノ粒子で散乱されても別の Fe_3O_4 ナノ粒子のフェルミ準位を通過することができる。従って、ITO の全キャリアは必ずどれかの Fe_3O_4 ナノ粒子のフェルミ準位を通過することができ、電気伝導に寄与することになる。磁場印加によってナノ粒子の磁気モーメントを揃えると、 Fe_3O_4 ナノ粒子のフェルミ準位を通過できるキャリアは ITO の全キャリアの半数だけとなる。この場合、ゼロ磁場中よりも磁場中において電気抵抗が増大し、正の磁気抵抗を示すことになる。一方、Fig. 5-1 右図のように全ての Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸が揃っている場合、ゼロ磁場中では Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気モーメントは磁化容易軸に沿って 1/2 の確率でどちらかの方向に配向する。つまり、最近接のナノ粒子の磁気モーメントがお互いに反平行となる場合が必ず存在する。この場合、 Fe_3O_4 ナノ粒子のフェルミ準位を通過できたキャリアが、反平行の磁気モーメントを持つ Fe_3O_4 ナノ粒子に到達すれば、散乱を受けることになる。磁場印加により Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気モーメントを揃えた場合は、磁氣的に散乱されることなく Fe_3O_4 ナノ粒子を通過できる。つまり、ゼロ磁場中よりも磁場中において電気抵抗が減少し、負の磁気抵抗を示すことになる。

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体のゼロ磁場及び磁場中における温度依存抵抗率を Fig. 5-2 (a)に示す。何れの測定温度においても磁場中で測定した抵抗率の方が、ゼロ磁場中のそれよりも大きな値を示している。つまり、予想通りではあるが Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体は正の磁気抵抗効果を示すことがわかる。Fig. 5-2 (b)に磁場中の温度依存抵抗率をゼロ磁場中のそれで規格化したものを示す。80~110 K までは磁気抵抗比は温度依存性を示さなかった。110 K で磁気抵抗の急な増加が見られたが、これは、Verwey 転移温度になり Fe_3O_4 にスピン偏極電流が流れ始めたためと考えられる。磁気抵抗比は 110 K 以上では温度の上昇に伴い増加するが、180 K 辺りで極大値を示し、更に温度が上がると減少傾向に転じた。180 K 以上における磁気抵抗の減少は、 Fe_3O_4 ナノ粒子が受ける熱擾乱によるものと考えられる。 Fe_3O_4 自体は負の磁気抵抗効果を示すことが知られている^{5,6)}。 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体で観測された正の磁気抵抗効果は、ITO 中にスピン偏極キャリアを生成できたことを示している。

次に、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット膜のゼロ磁場及び磁場中における温度依存抵抗率を Fig. 5-3 (a)に示す。磁場中の電気抵抗はゼロ磁場のそれよりも小さいことがわかる。薄膜試料において、予想通り負の磁気抵抗効果が観測された。磁場中抵抗 (R_H)をゼロ磁場

抵抗 (R_0)で除したものを Fig. 5-3 (b)に示す。 R_H/R_0 値は 45 K から 225 K にかけて温度が上昇するにつれて、0.72 から 0.97 へ増加し、225 K 以上ではほぼ一定の値となった。75 K 及び 165 K における R_H/R_0 値はそれぞれ 0.74 及び 0.95 である。225 K 以上における値は、 Fe_3O_4 薄膜で報告されている 300 K での値 0.98⁶⁾ とほぼ一致している。 $\text{MR} = 100 \times (R_0 - R_H)/R_H$ として定義した磁気抵抗の値は 45、75、105、165、225 K 以上でそれぞれ 39、35、18、5、3 % であった。温度が 165 K 以下に降下するにつれて MR の大きな増加が見られたが、これは Fe_3O_4 薄膜で報告されている 180 K 以下の挙動⁶⁾ と類似している。コンポジット薄膜の 75 K 及び 165 K における MR 値 (7%) は Fe_3O_4 薄膜で報告されている値 (3.3%) より大きい。このような MR の変化は、分散された Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸が全て面直方向に揃えられた構造に起因していると考えられる。

コンポジット薄膜の磁気抵抗比を用い、Julliere モデル²⁾、及びスピン拡散モデル⁷⁾からそれぞれ Fe_3O_4 ナノ粒子に到達するキャリアのスピン偏極率を見積もり、それらを比較検討した。まず、Julliere モデルを用いた場合について述べる。このモデルによると、それぞれスピン偏極率 P_1 、 P_2 を持つ二つの強磁性体 FM_1 、 FM_2 を用いたトンネル接合において、磁気抵抗比 MR は、 $\text{MR} = P_1 P_2 / (P_1^2 + P_2^2)$ と表される。コンポジット薄膜では、 Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO マトリックスの界面に絶縁層が形成されており、 FM_1 を Fe_3O_4 ナノ粒子、 FM_2 をスピン偏極キャリアを有する ITO マトリックスとするトンネル接合構造を考えることができる。 Fe_3O_4 はハーフメタルであるので、 $P_1 = 1$ である。また、コンポジット薄膜の MR の実験値は 300 K で 3.0% である。これらの値を MR の式に代入することにより、ある Fe_3O_4 ナノ粒子から放出されたスピン偏極キャリアの内、次の Fe_3O_4 ナノ粒子に到達するスピン偏極キャリアの割合 P_2 は、1.5% となる。次に、スピン拡散モデルを用いた場合について述べる。第 3 章で述べたように、伝導体を拡散するスピンの密度 Δn_1 は距離に対し指数関数的に減少し、それは $\Delta n_1 \propto \exp(x/L)$ と表される。ここで、 x は座標であり、本コンポジットではナノ粒子間距離に対応する。また、 L は ITO マトリックスにおけるスピン拡散長に対応する。 $x=0$ 、つまり Fe_3O_4 ナノ粒子から ITO マトリックスへ完全スピン偏極キャリアが注入された直後の位置において、キャリアのスピン偏極率を 1 とおく。すると、次の Fe_3O_4 ナノ粒子に到達するキャリアのスピン偏極率 P_2 は、 $P_2 = \exp(x/L)$ と表すことができる。TEM 観察より、コンポジット薄膜における Fe_3O_4 ナノ粒子間の平均距離は、少なくとも 100 nm

以上であることを明らかにしている。また、第3章におけるITOのスピンド拡散長 L の見積りより、 $L=160$ nmである。これらの値を $P_2=\exp(x/L)$ に代入すると、 $P_2=54\%$ となる。Julliereモデルから求めた P_2 の値と比較すると、スピンド拡散モデルから求めた P_2 の値の方が一桁大きいことがわかる。このことは、電荷の移動を伴うスピンド拡散よりも、電荷の移動を伴わないスピンド拡散の方がスピンド情報をより長距離に輸送できることを示しており、第3章で述べたことと矛盾しない。

次に、コンポジットの磁気抵抗効果と、これまで報告されている、透明導電酸化物をベースとする室温強磁性材料の磁気抵抗効果との比較検討を行った。最初に透明導電酸化物ベース室温強磁性材料について述べるが、その磁気抵抗効果はそれほど大きくは無い。例えば、Kimら⁸⁾が報告したCrドープITOでは、150 Kで1 Tの磁場中において磁気抵抗効果は0.1%よりも小さい。Matsumotoら⁹⁾が報告したCoドープTiO₂では、5 Kにおいて8 Tの磁場を印加しても高々1%の磁気抵抗効果が現れるだけである。Toyosakiら¹⁰⁾が報告したCoドープTiO₂では、300 Kで1 Tの磁場中において磁気抵抗効果は0.1%以下である。Ogaleら¹¹⁾が報告したCoドープSnO₂では、20 Kで1 Tの磁場中において、その磁気抵抗効果は0.3%である。一方、コンポジット多結晶体の磁気抵抗効果は280 Kで1 Tの磁場中において0.7%である。また、コンポジット単結晶膜の磁気抵抗効果は300 Kで1 Tの磁場中において3%である。Fe₃O₄ナノ粒子/ITOコンポジットは、室温付近においても既に報告されている透明導電酸化物ベース室温強磁性材料より大きな磁気抵抗効果を示していることがわかる。これより、Fe₃O₄ナノ粒子/ITOコンポジットにおいては、他の透明導電酸化物スピントロニクス材料に於けるよりも、キャリアがそのスピンドの情報を保存している時間が長いと考えられる。

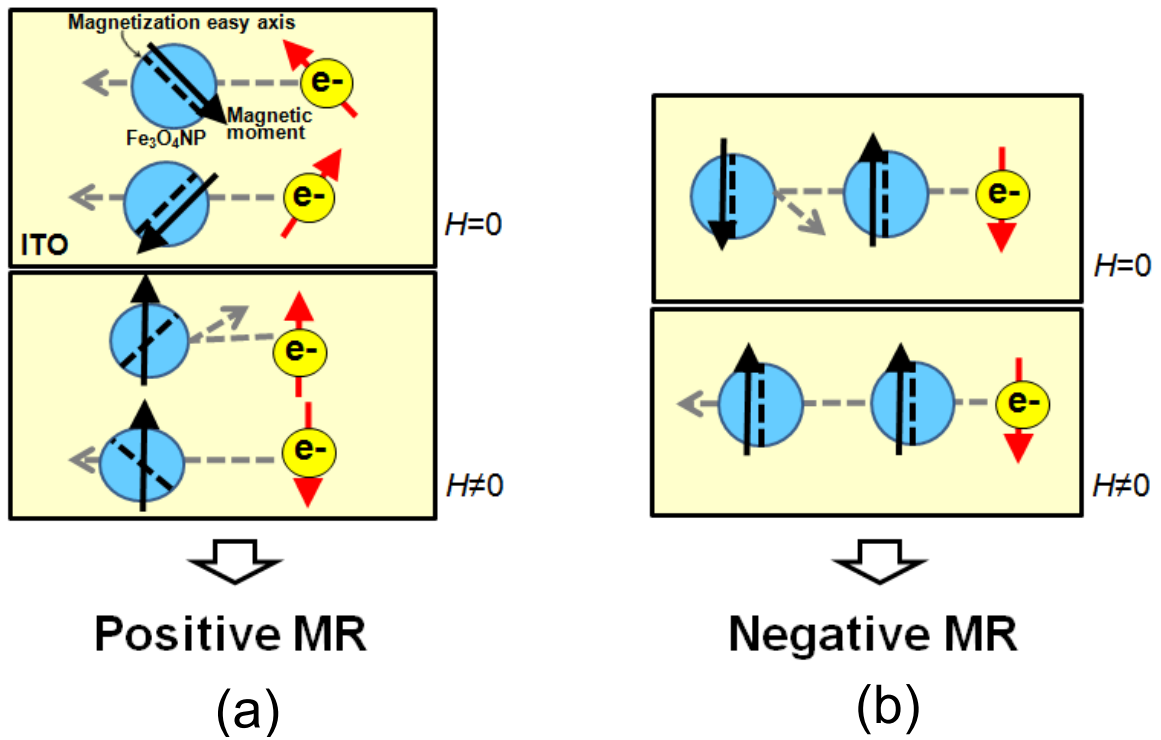


図 5-1 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの多結晶体(a)と単結晶薄膜(b)における Fe_3O_4 ナノ粒子を通過するキャリアの模式図.

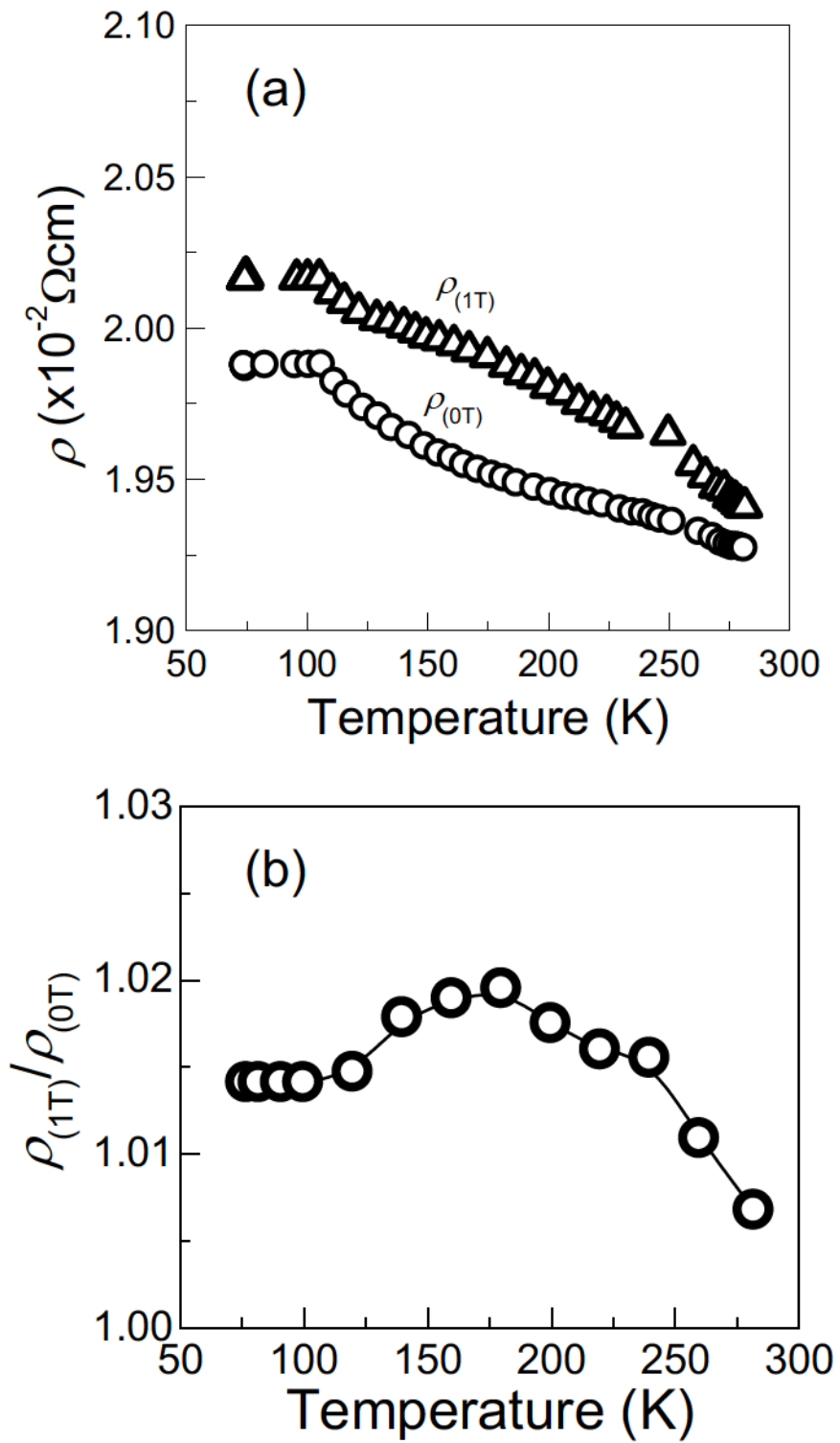


図 5-2 Fe₃O₄ ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体のゼロ磁場及び磁場中における温度依存抵抗率(a)と温度依存磁気抵抗(b).

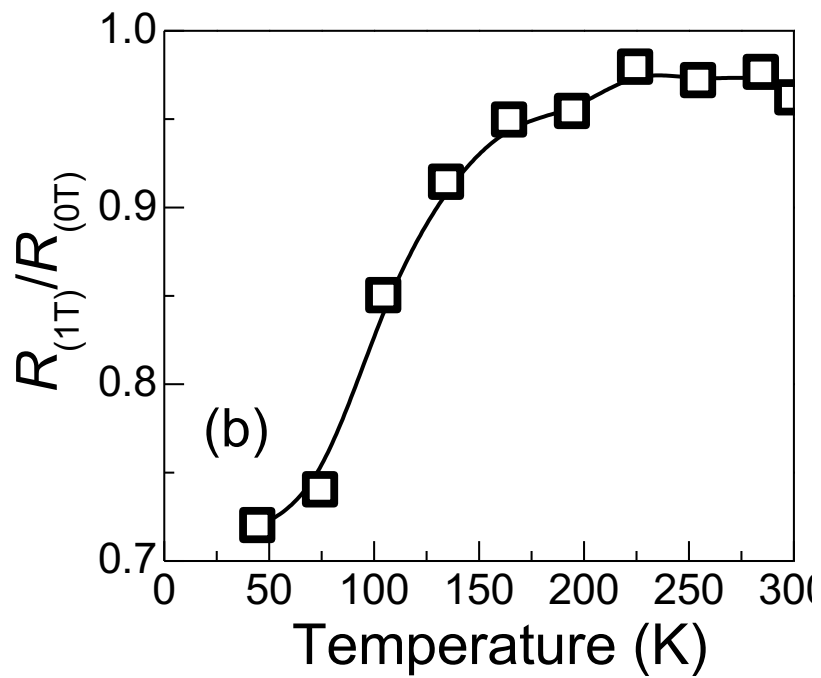
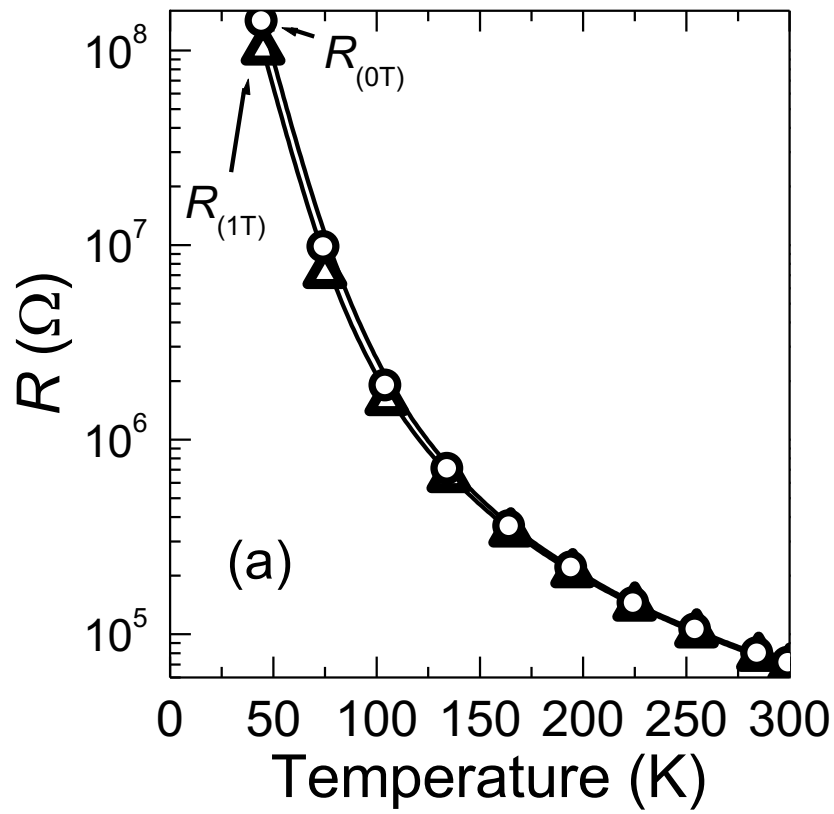


図 5-3 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット単結晶薄膜のゼロ磁場及び磁場中における温度依存抵抗率(a)と温度依存磁気抵抗(b).

5.4 結 言

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットにおいて、 Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸の配向性が磁気抵抗効果に与える効果について説明した。コンポジット多結晶試料、単結晶膜の両方において、キャリアスピンと Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気モーメントの相対的な角度に依存した磁気抵抗効果が観測された。磁化容易軸がランダム配向の場合及び一軸配向の場合、それぞれ正及び負の磁気抵抗効果を示すことを明らかにした。このような Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸の配向による磁気抵抗効果の変調は、ITO マトリックス中にスピン偏極キャリアが生成しており、そのキャリアはスピンの情報を失わずに Fe_3O_4 ナノ粒子間を輸送されていることを示している。

また、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットでは、これまで報告された透明導電酸化物ベース室温強磁性体の場合に比べ、一桁大きな磁気抵抗効果が観測された。これより、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットにおいては、他の透明導電酸化物スピントロニクス材料に於けるよりも、スピン偏極キャリアがそのスピンの情報を保存している時間が長いと言える。

文 献

1. R. P. Tan, J. Carrey, and M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **104**, 023908 (2008).
2. M. Julliere, *Phys. Lett.* **54A**, 225 (1975).
3. A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, and A. Gladkikh, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
4. C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Science* **290**, 1131 (2000).
5. C. Park, Y. Peng, J. -G. Zhu, D. E. Laughlin, and R. M. White, *J. Appl. Phys.* **97**, 10C303 (2005).
6. S. B. Ogale, K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **57**, 7823 (1998).
7. M. E. Flatté, and J. M. Byers, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4220 (2000).
8. H. S. Kim, S. H. Ji, H. Kim, S.-K. Hong, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, *Solid State Commun.* **137**, 41 (2006).
9. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
10. H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Mater.* **3**, 221 (2004).
11. S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanpe, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. D. Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003).

第6章 結 論

本研究によりハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子を ITO 透明導電体中に配置した室温強磁性ナノコンポジットを新しく開発した。この Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットは従来の酸化物スピントロニクス材料より一桁大きな磁気抵抗効果を示すナノ粒子配置型スピントロニクス材料である。本論文は Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの合成とその高性能スピントロニクス材料としての電磁気物性と発現機構についてまとめたものである。

先ず、既に数多くの報告がある透明導電酸化物ベース・スピントロニクス材料を、その室温強磁性発現機構の視点から格子置換型スピントロニクス材料とナノ粒子配置型スピントロニクス材料の二種類に分類した。格子置換型材料では強磁性と電子輸送特性のトレードオフが問題になるが、ナノ粒子配置型材料ではそのような問題が生じることはなく、実用デバイス応用には有利である。

ナノ粒子配置型スピントロニクス材料の構築にあたっては、従来からの強磁性金属ナノ粒子よりもマトリックスと同程度の抵抗率を有するハーフメタルナノ粒子が抵抗不整合の観点から好適である。ハーフメタルナノ粒子を用いた新規なナノ粒子配置型スピントロニクス材料を実現するため、 Fe_3O_4 をナノ粒子に、ITO をマトリックスに用いることとした。ITO 中に Fe_3O_4 ナノ粒子を配置したコンポジットの電子構造の考察より、ハーフメタル Fe_3O_4 ナノ粒子から ITO へ高効率スピン注入が行われること、注入されたスピンとキャリアとの交換相互作用が更に加わり高い効率で ITO 中にスピン偏極キャリアが生成することを明らかにした。

この考察に基づき Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット多結晶体を合成し、その微細構造や電磁気物性を明らかにした。ITO 粉末の粒子表面における Fe_3O_4 ナノ粒子の結晶核生成と成長を合成の指針とし、多結晶 ITO マトリックス中に Fe_3O_4 ナノ粒子を配置したナノコンポジットを作製した。 Fe_3O_4 ナノ粒子の局在磁気モーメントとキャリアのスピンとの交換相互作用に起因した熱活性型電気伝導が電子輸送を支配している。 Fe_3O_4 ナノ粒子間距離の変化に伴いコンポジットの磁化が変化し、ITO マトリックスのキャリア密度の変化に伴ってコンポジットの磁化が変化した。この Fe_3O_4 ナノ粒子間の距離や ITO のキャリア密

度に依存した磁化は Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアとの間の交換相互作用に基づいてコンポジットの電磁気物性が発現していることの証左となる。

Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアとの交換相互作用に基づく電磁気物性が発現したコンポジットの焼結体を PLD ターゲットに用いて、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジット単結晶薄膜を作製した。透過電子顕微鏡を用いて微細構造を解析し、このコンポジット膜が単結晶 ITO 中に幅 50~100 nm、厚さ 10~25 nm のディスク状単結晶 Fe_3O_4 ナノ粒子が配置された構造を有することを明らかにした。電子線回折により、この Fe_3O_4 ナノ粒子は基板及び ITO に対してエピタキシャル関係を持って成長していることを明らかにした。 Fe_3O_4 ナノ粒子が結晶格子の磁化容易軸を面直方向に向けて基板上に成長していることや、 Fe_3O_4 ナノ粒子と ITO のヘテロ接合界面の構造を明らかにした。このコンポジット膜は Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアとの間の交換相互作用に基づいて発現する磁気特性や電子輸送特性を示したが、なかでも Fe_3O_4 /ITO ヘテロエピタキシャル界面に特有のトンネル電気伝導は殊に興味深い。トンネル電気伝導の起源を理解するため Fe_3O_4 /ITO エピタキシャル界面の構造に基づいてスーパーセル法を用いた第一原理電子構造計算を行ったところ、ヘテロ接合界面に厚さ 0.3 nm の真空層が形成され、これが電子のトンネル障壁として働くことが分かった。

Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO コンポジットの磁気抵抗効果は Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸の配向と相関する。多結晶コンポジットでは Fe_3O_4 ナノ粒子の磁化容易軸のランダム配向による正の磁気抵抗効果が現れ、単結晶膜コンポジットでは一軸優先配向による負の磁気抵抗効果が現れた。キャリアのスピンの Fe_3O_4 ナノ粒子の磁気モーメントの相対的な角度に依存した磁気抵抗効果が観測されたことより、ITO 中のスピン偏極キャリアはそのスピン情報を保存したまま Fe_3O_4 ナノ粒子間を伝導することが明らかとなった。

単結晶膜コンポジットの磁気抵抗効果は 7 %で、従来報告されている Fe_3O_4 の最大値 (3.3 %)の 2 倍以上、せいぜい 1 %以下の値しか報告されていない他の透明導電酸化物スピントロニクス材料よりも一桁大きい。つまり、本研究の当初の考察に基づいて、高いスピントロニクス機能を示す Fe_3O_4 ナノ粒子/ITO 室温強磁性ナノコンポジットの実現に成功した。

1 緒言

本章では、マトリックスに導入された常磁性モーメントによる Fe_3O_4 ナノ粒子/ $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_{3-\delta}$ コンポジット(以下、 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットと略記)の室温強磁性増強効果について述べる。 Fe_3O_4 ナノ粒子間を移動するキャリアのスピンの緩和を抑制する方法として、 Fe_3O_4 ナノ粒子をスピン拡散長以下の距離で配置にすること以外に、マトリックスに局在常磁性モーメントを導入することを発想した。 Fe_3O_4 ナノ粒子間を満たす導電性マトリックスに常磁性モーメントを配置した場合、 Fe_3O_4 ナノ粒子から導電性マトリックスに拡散したスピン偏極キャリアは常磁性モーメントをキャリアのスピンの同じ方向に揃える。更に、揃えられた局在磁気モーメントは周りのキャリアのスピンを偏極させる。従って、マトリックスの局在常磁性モーメントとキャリアの交換相互作用によってキャリアのスピンの緩和を抑制でき、コンポジットの室温強磁性が増強されることになる。この方法により、 Fe_3O_4 ナノ粒子を希薄に分散させた場合にもナノ粒子間でキャリアスピンの情報を保つことができるようになると思われる。

常磁性モーメントを有する元素として Ho に着目した。これは、Ho が希土類元素の中で最も大きな磁気モーメントを有しており ($10.6 \mu_B/\text{Ho}$)、キャリアとの *s-f* 交換相互作用による磁化増大の効果が顕著に現れると期待したためである。

また、導電性マトリックスへの常磁性モーメントの導入によって、 Fe_3O_4 ナノ粒子から導電体への高効率スピン注入も期待できる。Effros らは強磁性体と半導体の間に常磁性イオンを含む層を設けた構造ではスピン注入効率が向上することを理論的に示した¹⁾。このメカニズムは強磁性体から注入されたスピン偏極キャリアが常磁性イオンのスピンを偏極させ、更にそのスピン偏極したイオンがスピフィルターとして機能するというものである。 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットではスピン偏極キャリアは常磁性イオンを含む半導体へ注入されることになるので、Effros らの報告における構造とは異なっている。しかし、スピン偏極キャリアと常磁性モーメントとの相互作用を利用する点は同じであり、本コンポジットにおいても Effros らと同様のスピン注入効率向上のメカニズムが働くと考えられ、キャリアのスピンの緩和抑制に寄与するものと期待される。

2 実験

まず $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスを合成した。 In_2O_3 粉末及び Ho_2O_3 粉末を原子濃度比で $[\text{In}] : [\text{Ho}] = 1-x : x$ となるように秤量し、粉碎混合した後、酸素ガス気流中で 1500°C 、6時間の熱処理を行って $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ 粉末を得た。

次に Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットを合成した。 $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ 粉末 ($x = 0, 0.027, 0.051$) を $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液に浸漬し乾燥した後、Arガス気流中で1時間、 900°C で熱処理して Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジット多結晶体を得た。EPMAによる組成分析を行ったところ $[\text{In} + \text{Ho}] : [\text{Fe}] = 1 : 0.075$ であった。

$(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスについて(株)リガク製 X線回折装置 (ガイガーフレックス 2013)を用いた生成相の同定と格子定数の決定を行った。(株)日本分光製 V-550を用いて紫外可視(UV-Vis)吸収スペクトルを測定し、電子状態を調べた。また、 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジット多結晶体について(株)日本電子製透過電子顕微鏡 (TEM) JEM-3100FEFを用いた走査型透過電子顕微鏡 (STEM)解析を行った。更に、TEMに併置したエネルギー分散型 X線分光器 (EDS)を用いた元素分析と EELS 元素マッピングを行った。

室温強磁性の増強効果を明らかにするため Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの磁気測定を行った。(株)カンタムデザイン社製超伝導量子干渉帯磁率計 (MPMS-5S)を用いて直流磁化率温度依存性と直流磁化率磁場依存性を評価した。

Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの電子輸送特性を明らかにするため、温度依存抵抗率を評価した。(株)ADVANTEST社製直流電圧電流源 TR6142 と(株)HEWLETT PACKARD社製マルチメータ 3478Aを用い、四端子法によって実験を行った。

3 結果と考察

In_2O_3 と Ho_2O_3 はC-希土型構造を有しており両者は全率固溶可能である。図1(a)に $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ のXRDパターンを示す。何れのHo濃度においても回折ピークはC-希土型構造に帰属でき、それ以外の結晶相は見られなかった。 $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ のXRDパターンは、 x の値が増加するにつれて低角度側へシフトした。これは、 Ho^{3+} のイオン半径が In^{3+} のそれより 0.1 \AA 大きいことを考慮すると、 Ho^{3+} イオンによるIn位置の置換が生じ、置換量 x の

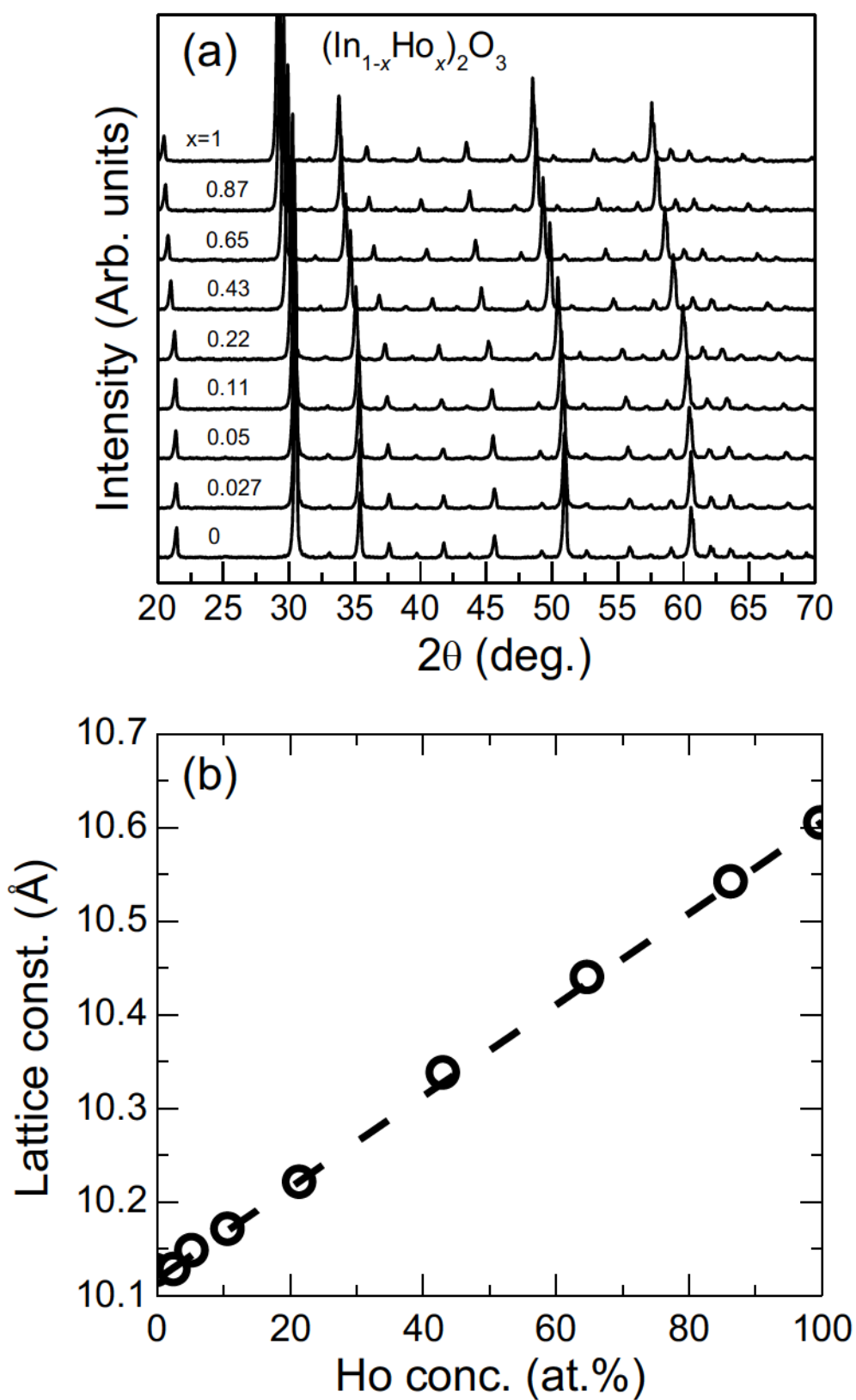


図1 $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ の XRD パターン(a)及び格子定数の Ho 濃度依存性(b).

増加に伴って格子定数が増加したためと考えられる。図 1 (b)に(622)面からの回折ピークを用いて算出した $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ の格子定数の Ho 濃度依存性を示す。 $x = 0$ 及び 1 の格子定数はそれぞれ報告されている値^{2,3)}と一致していた。図中の破線は、 $x = 0$ 及び 1 のときの値を結ぶ直線を表している。Vegard 則に従って格子定数が Ho 濃度の増加に伴い直線的に増加していることがわかる。 In_2O_3 と Ho_2O_3 の混晶を実現し、常磁性モーメントを有する Ho を In_2O_3 マトリックスに導入することができた。

図 2 (a)に $x = 0$ から $x = 0.22$ までにおける $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスの UV-vis 吸収スペクトルを示す。 $x = 0$ では約 2.2 eV 以下にプラズマ吸収に起因したピークの裾がかかっており、 In_2O_3 がキャリアを有していることがわかる。 $x = 0.027$ では、Ho 原子の 4f 電子系の遷移 ($f-f$ 遷移)に関係したピークが約 1.9 eV、2.3 eV、2.7 eV 付近に現れている。 $x = 0$ のものと比較すると、バンドギャップ内に連続的な状態密度が形成されていることがわかる。キャリアはこの準位にトラップされ、この準位から熱によって伝導帯下端へ励起されると考えられる。Xiao らは、 In_2O_3 の In 位置を置換した Eu イオンの f 電子エネルギー準位はスピン軌道相互作用と結晶場によって In_2O_3 の価電子帯上端近傍から伝導帯下端近傍まで幅広く分布すると報告している⁴⁾。これと同様に、Ho ドープ In_2O_3 においても Ho イオンの f 電子のエネルギー準位が伝導帯下端近傍に形成されると考えられ、これをトラップ準位の起源と見なすことができる。 x が 0.05 以上になると、 $f-f$ 遷移による吸収が顕著になり、 $x = 0$ に比べてバンドギャップ内における吸収は減少した。更に、 $x = 0.11, x = 0.22$ と x を増加させるとバンドギャップ内の吸収はさらに減少した。これは、 $x = 0.05$ 以上ではキャリア密度が減少する傾向にあることを示している。図 2 (b)に $x = 0.43 \sim 1.0$ における $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスの UV-vis 吸収スペクトルを示す。何れの $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ についても Ho イオンの $f-f$ 遷移による明瞭な吸収ピークが見られる。 x が増加するに従って、バンドギャップに起因した吸収端はブルーシフトしており、 In_2O_3 - Ho_2O_3 混晶の電子状態は Ho_2O_3 のそれへ近づいている。バンドギャップ内の吸収は $x = 0$ と比較して低いままであり、連続的な状態の形成は見られない。従って、 $x = 0.43 \sim 1.0$ の $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ においても、 $x = 0$ や 0.027 と比べるとキャリア密度が減少したと考えられる。

$x = 0$ から 1 まで系統的に Ho 濃度を変化させた $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスを実現したが、 Fe_3O_4 ナノ粒子を分散させるマトリックスとしては抵抗不整合の観点より、なるべく低抵

抗率な方が都合がよい。 In_2O_3 は還元的熱処理により酸素欠損起源のキャリアを生成し、低抵抗率を示すことが知られている⁵⁾。一方、 Ho_2O_3 では還元的熱処理を施しても低抵抗率を実現することは容易でないことがわかった。Xiongらは酸素欠損を有する La_2O_3 、 Lu_2O_3 についてCASTEPコードを用いた第一原理計算を行い、酸素欠損準位が伝導帯下端から約0.3~2.5 eVと深い位置に形成されることを報告している⁶⁾。これより、 Ho_2O_3 でもドナーとなるには困難なエネルギーに酸素欠損準位が形成されると考えられる。従って、比較的Ho濃度が低い $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ において、酸素欠損によるキャリア生成が可能と考えられる。以上より、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ の抵抗率が比較的小さいと考えられる $x = 0, 0.027, 0.05$ について Fe_3O_4 ナノ粒子を分散させることとした。

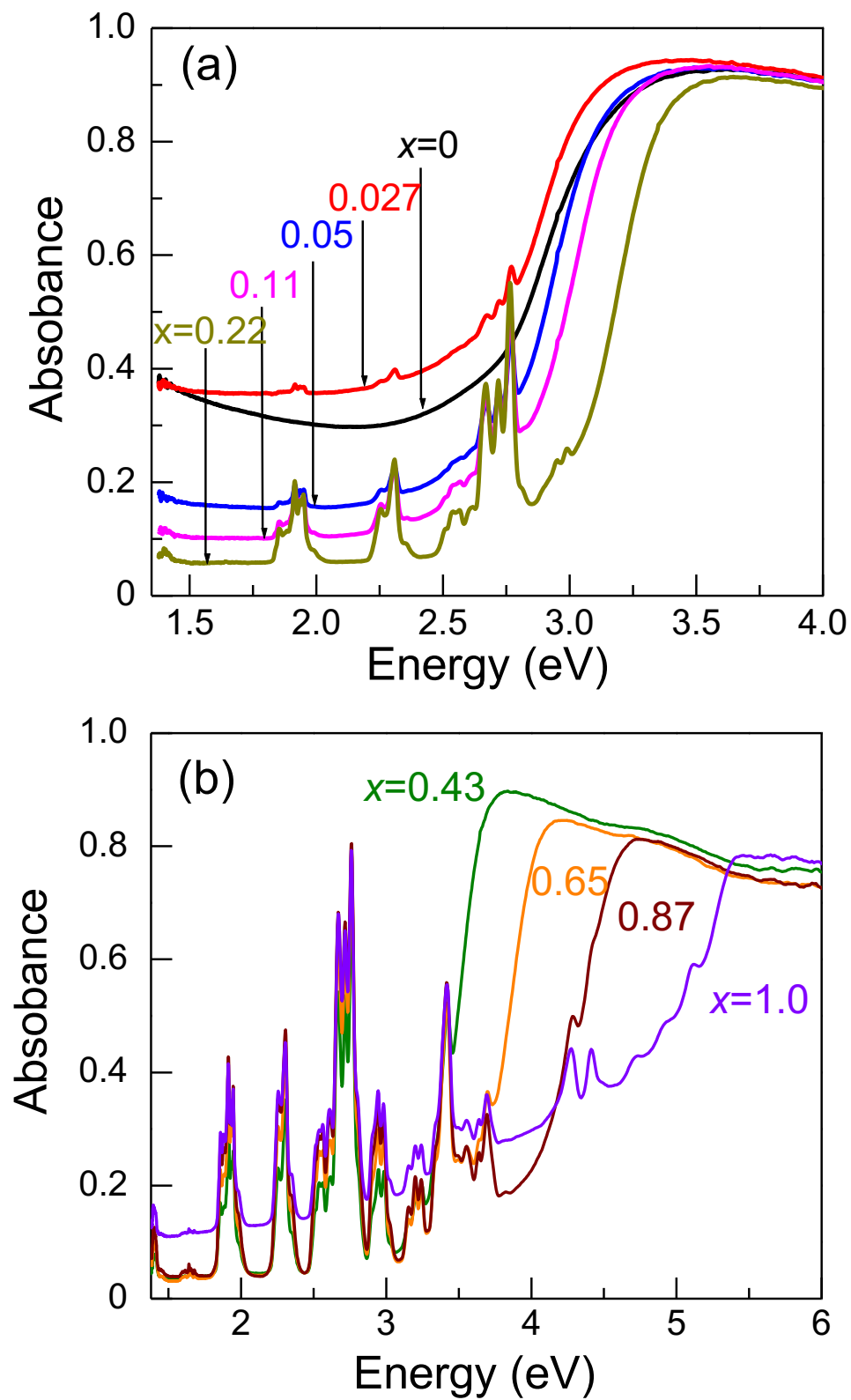


図 2 $x = 0-0.22$ (a)及び $x = 0.43-1$ (b)における $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ の UV-vis 吸収スペクトル.

Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの XRD パターンを図 3 に示す。 $x = 0.027$ と 0.05 は、 $x = 0$ と同様に C-希土型構造に帰属されるピークのみを示した。Fe の化合物に起因するピークは見られなかった。(622)面の回折ピークから求めた $x = 0.027$ と 0.05 の格子定数はそれぞれ 10.13 \AA と 10.15 \AA であった。これらは Fe_3O_4 ナノ粒子を分散させていない $x = 0.027$ と 0.05 における $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスの格子定数と同じである。従って、添加した Fe はマトリックスの格子位置を置換することなく、また格子間位置へ侵入したりもしていない。つまり、Fe 化合物のナノ粒子が形成されている訳である。

次に、TEM を用いて Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジット多結晶体の微細構造観察を行った。図 4 (a)の Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジット($x = 0.027$)の TEM 像の中に示した各スポットについて、EDS 分析を行った。そのスペクトルを図 4 (b)に示す。#1 ~ #4 及び #5 に示した粒子からは、In 及び Ho のピークのみが見られた。従って、これらの粒子は $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスであることがわかる。#6 では Fe に起因した明瞭なピークが見られた。そこで、#4、#6 とラベルされた粒子について EELS による元素マッピングを行うこととした。図 5 にその粒子の STEM 像及び元素マッピング像を示す。In と Ho 元素の分布は一致しており、Fe 元素の分布とは相補的な関係にあることがわかる。In と Ho のみを含む領域と Fe のみを含む領域の結晶構造を同定するため、それぞれの領域 (#4 及び #6)において TED パターンを測定した。図 6 に示すように、#4 における TED パターン (上図)は空間群 $Ia3$ を有する立方晶 In_2O_3 で指数付けでき、#6 における TED パターン (下図)は空間群 $Fd-3m$ を有する立方晶 Fe_3O_4 で指数付けできた。以上の微細構造観察より、直径 $\approx 200\text{nm}$ の Fe_3O_4 ナノ粒子が $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックス中に配置されており、目的とするコンポジットを実現できたことがわかる。

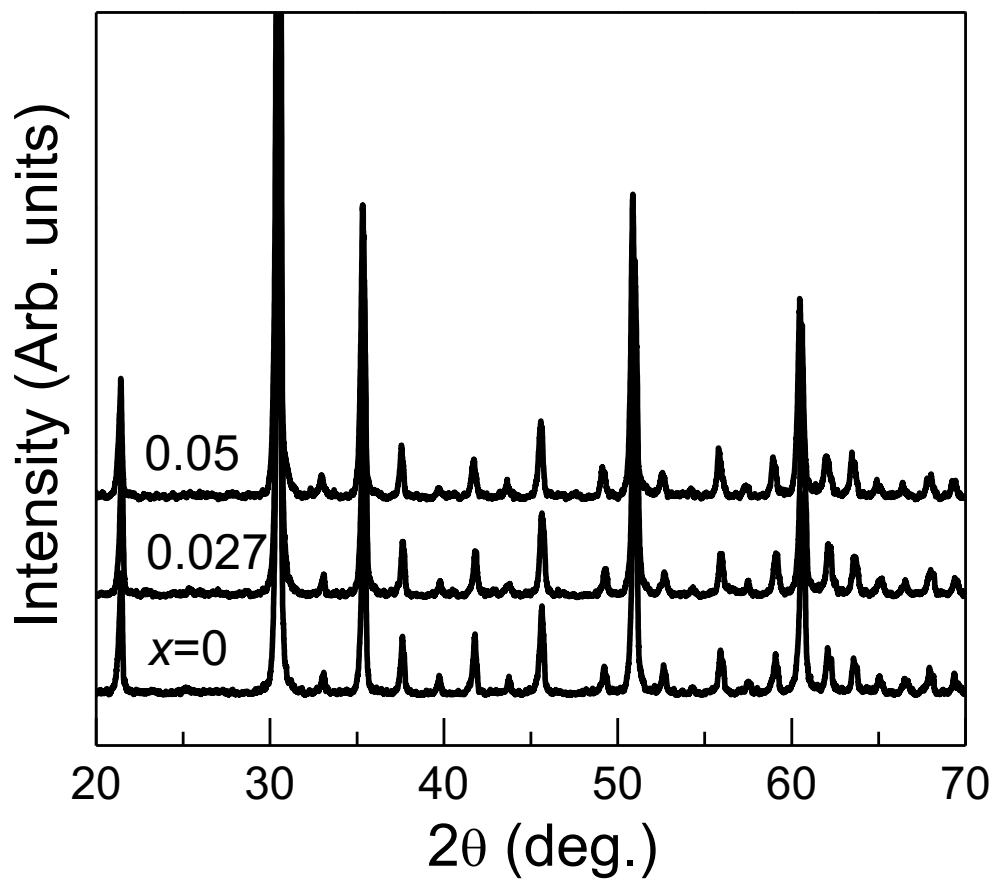


図3 Fe₃O₄ ナノ粒子/HIO コンポジットの XRD パターン.

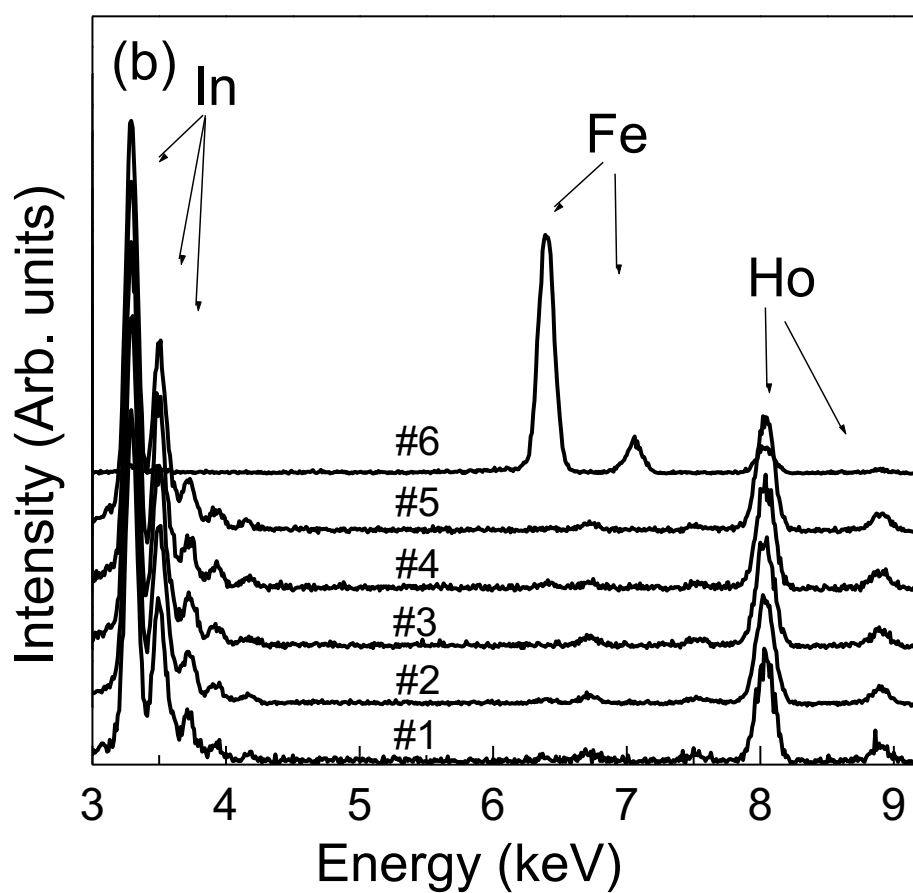
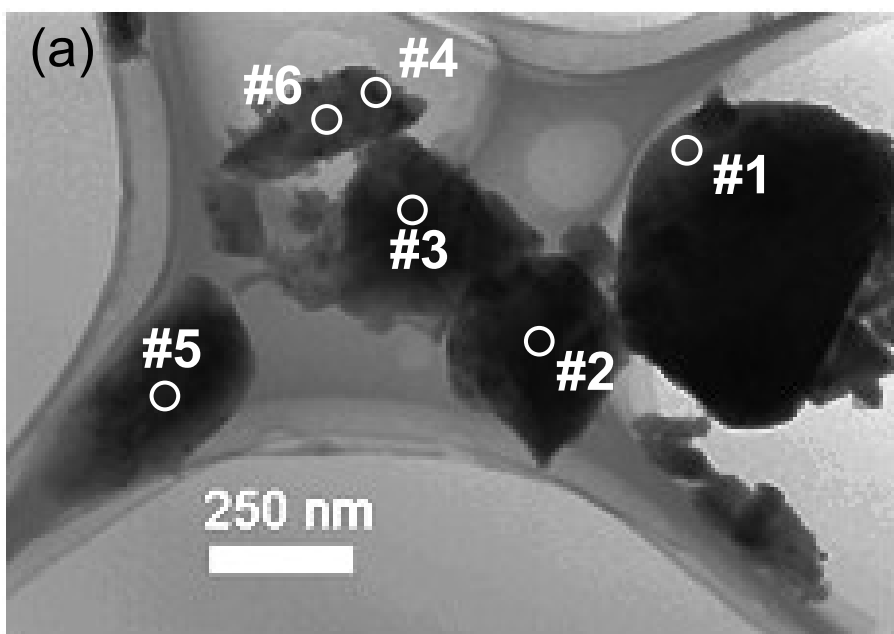


図4 Fe₃O₄ ナノ粒子/HIO コンポジットの STEM 像 (a) 及び各スポットにおける EDS スペクトル (b).

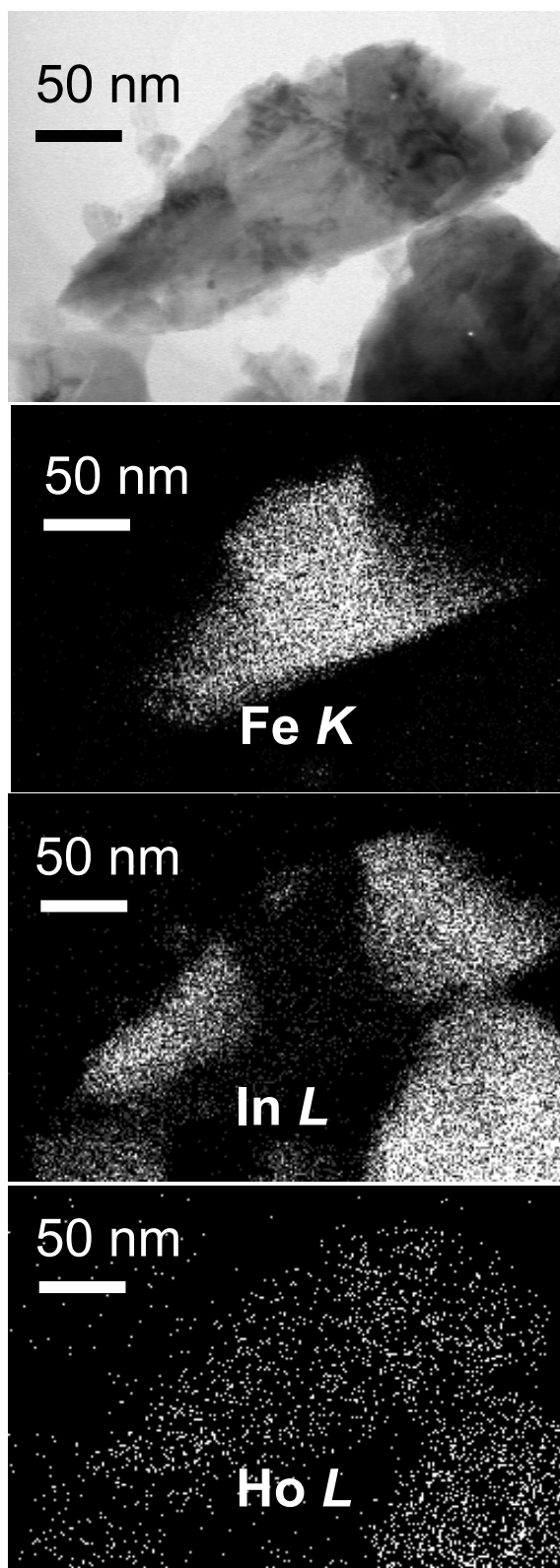


図5 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットのスポット#4
と#6 を含む粒子における TEM 像及び元素マッピング像.

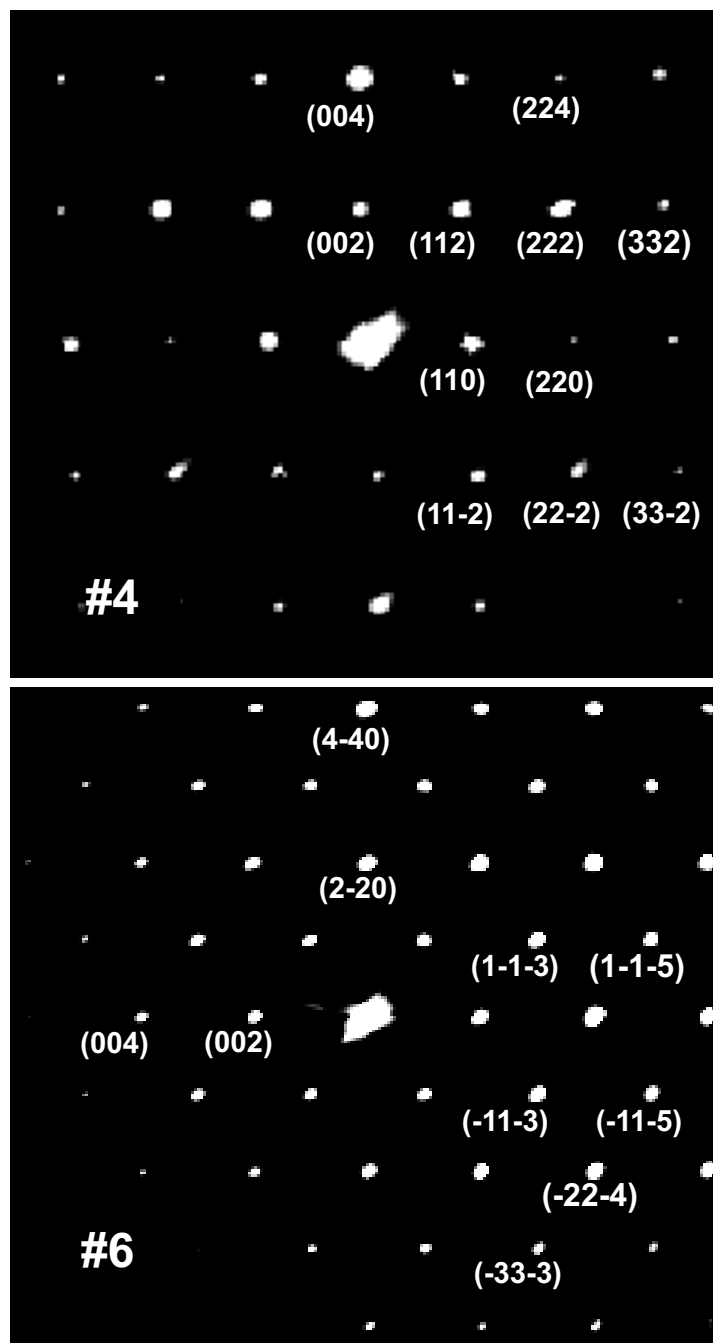


図 6 スポット#4 と#6 における透過電子線回折パターン.
 スポット#4: In_2O_3 [111]入射. スポット#6: Fe_3O_4 [110]入射.

Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの温度依存磁化を図 7 (a)に示す。 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットは何れも 300K で既に ZFC 磁化と FC 磁化の分岐を示した。 $x = 0$ の FC 磁化は温度の減少に伴い、僅かに増加した。 $x = 0.027$ と 0.05 における FC 磁化は温度が下がるにつれ徐々に増加し、それぞれ 100 K と 110 K にカスプを示した。また、ZFC 磁化の値は FC 磁化のそれよりも小さくなっている。 $x = 0$ の ZFC 磁化は 300 K から 100 K にかけて温度の減少に伴い僅かに減少し、100 K 以下では顕著な減少を示した。 $x = 0.027$ の ZFC 磁化は 100 K まで温度が下がるにつれ線形的に増加し、100 K 以下では急に減少した。 $x = 0.05$ の ZFC 磁化は 300 K から 110 K まで温度依存性を示さないが、110 K 以下では減少した。何れの Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの ZFC 磁化においても 100 ~ 110 K に Fe_3O_4 の Verwey 転移が現れた。以上のような磁化の冷却履歴依存性より、 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットは、 Fe_3O_4 ナノ粒子が $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックス中に希薄に分散した系であることを示している⁷⁾。

Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットのマトリックス中に導入された局在磁気モーメントがコンポジットの磁気特性に与える影響について調査した。図 7 (b)に示すように、 $x = 0, 0.027, 0.05$ の Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットは何れも 300 K で S 字カーブを示した。また、図 7 (b)右下挿入図から明らかなように、その S 字カーブはヒステリシスループを伴っていた。これより、 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットは室温強磁性を有することがわかる。 $x = 0$ での磁化は外部磁場が 0.5 T になるとほぼ飽和している。磁場を 1 T 印加したときの磁化の値は $x = 0$ では 2.1 emu/g で、Fe 原子あたりの磁気モーメントで表すと $1.3 \mu_B/\text{Fe}$ となる。これは、バルク Fe_3O_4 が示す飽和磁化の値である $1.4 \mu_B/\text{Fe}$ に近い値となっている。 $x = 0.027$ と 0.05 の 1 T における磁化の値はそれぞれ 3.1 emu/g ($2.1 \mu_B/\text{Fe}$)と 2.7 emu/g ($1.8 \mu_B/\text{Fe}$)であった。 $x = 0$ に対する $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスによる磁化の増加は、 $x = 0.027$ 及び 0.05 でそれぞれ 150 %及び 130 %である。図 7 (b)左上挿入図に 300 K における $(\text{In}_{0.95}\text{Ho}_{0.05})_2\text{O}_3$ マトリックスの磁場依存磁化を示す。マトリックスは常磁性を示し、1 T で 0.15 emu/g の磁化を示している。この値を $x = 0$ のコンポジットの磁化に加えた値よりも、 $x = 0.027$ や 0.05 のコンポジットの磁化は大きな値となっている。この磁化の増大は、 Fe_3O_4 ナノ粒子から拡散したキャリアのスピンの向きとマトリックス中の局在磁気モーメントが交換相互作用によって互いにスピンの向きを平行に揃えたことを示唆している。これより、マ

トリックスに局在常磁性モーメントを導入することにより Fe_3O_4 ナノ粒子間を移動するキャリアのスピンの緩和を抑制できたことがわかる。

図 8 に $x = 0, 0.027, 0.05$ における Fe_3O_4 ナノ粒子/ HfO_2 コンポジットの温度依存抵抗率を示す。 $x = 0$ の温度依存抵抗率は Fe_3O_4 ナノ粒子が In_2O_3 マトリックス中に分散された系の挙動に相当する。 $x = 0.027$ では温度依存性は見られず、 $x = 0.05$ では半導体的挙動が見られた。 $x = 0.027$ のコンポジットの抵抗率より $x = 0.05$ のそれの方が大きくなっているが、これはキャリア密度が減少しているためと考えられる。また、このキャリア密度の減少が、 $x = 0.05$ の磁化が $x = 0.027$ のそれよりも小さくなった理由と考えられる。図 2 (a) に示したように、 $x = 0.027$ ではバンドギャップ内におけるトラップ準位の形成を示す吸収スペクトルが見られた。このトラップ準位はスピン軌道相互作用と結晶場の影響で分裂して伝導帯の近傍にできた f 電子のエネルギー準位であると考察したが、 $x = 0.027$ の温度依存抵抗率の挙動はトラップ準位から連続的に励起された電子が伝導帯下端近傍を遍歴していることを示しており、伝導帯と f 電子のエネルギー準位が重畳していることを示している。これより、キャリアと f 電子のエネルギー準位が近いことによりキャリアと常磁性モーメントの間に大きな交換相互作用が働き、コンポジットの磁化が増大したと考えられる。

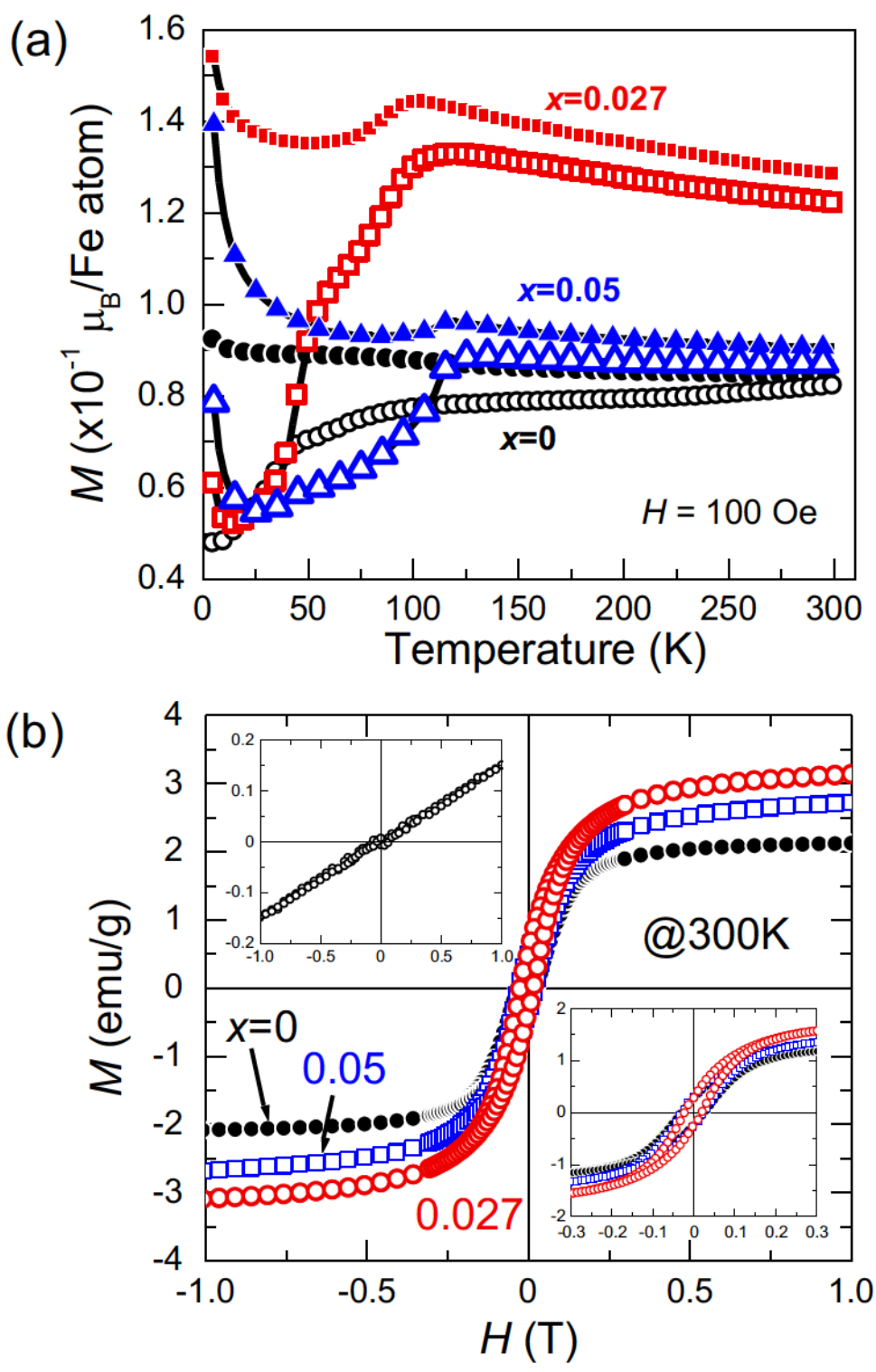


図7 Fe₃O₄ ナノ粒子/HIO コンポジットの温度依存磁化(a)及び磁場依存磁化(b). 300 K における(In_{0.95}Ho_{0.05})₂O₃ マトリックスの磁場依存磁化(左上挿入図)、コンポジットの-0.3~0.3 T における磁場依存磁化(右下挿入図).

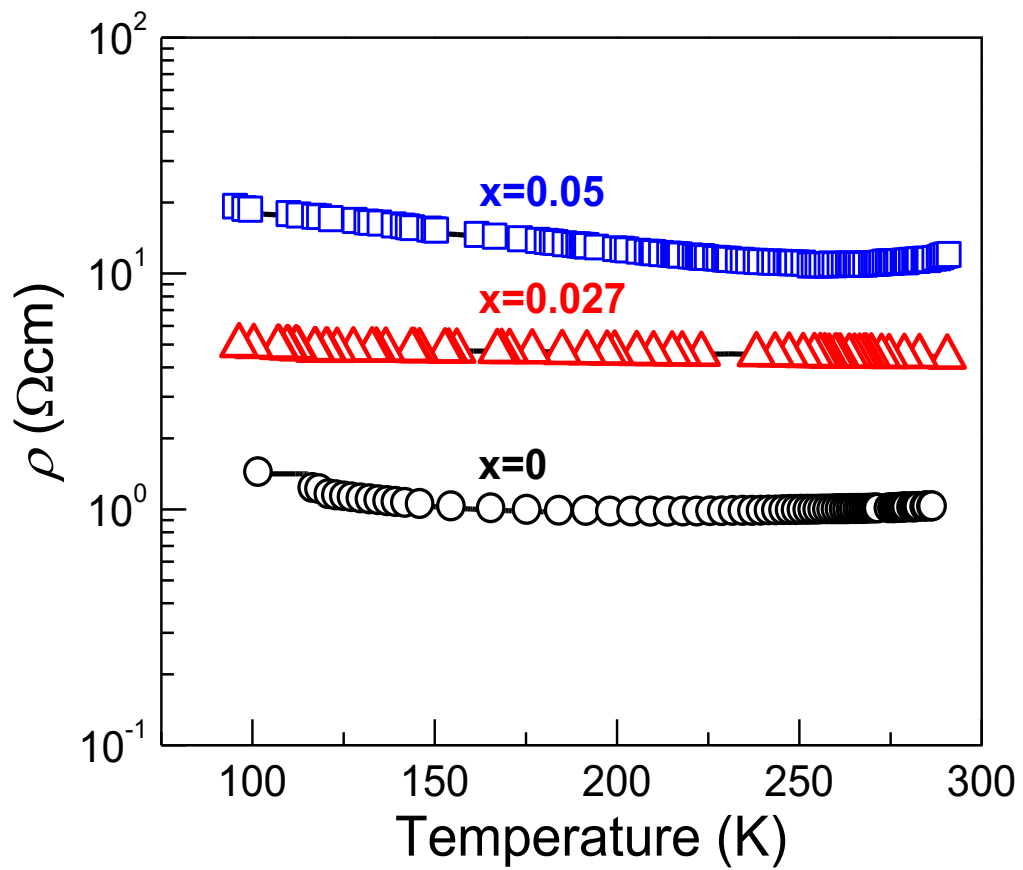


図 8 Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの温度依存抵抗率.

4 結 言

付録では Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの室温強磁性の増強効果について検証した。これは、マトリックスに導入した常磁性モーメントとキャリアとの交換相互作用を利用し、 Fe_3O_4 ナノ粒子とキャリアの交換相互作用の増強によってスピン緩和を抑制しようとするものである。

In_2O_3 と Ho_2O_3 の混晶を作製し、系統的に Ho 濃度を変化させた $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスを実現した。 $x = 0.027$ ではバンドギャップ内に連続的なトラップ準位が形成され、 $x = 0.05$ 以上では酸素欠損由来のキャリアの密度が減少する傾向にあることを明らかにした。

$x = 0, 0.027, 0.05$ の $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックス中に直径 ≈ 200 nm の Fe_3O_4 ナノ粒子を分散配置させた Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットを実現した。 $x = 0$ の場合に対し、 $x = 0.027$ と 0.05 では磁化がそれぞれ 150% と 130% に増加した。この増加した Fe_3O_4 ナノ粒子/HIO コンポジットの磁化は、 Fe_3O_4 ナノ粒子/ In_2O_3 コンポジットの磁化と Ho の常磁性モーメントの単純な和だけではないことがわかった。これは、 Fe_3O_4 からマトリックスに注入されたスピン偏極キャリアが Ho イオンの常磁性モーメントを平行に揃え、この揃えられたモーメントとキャリアとの交換相互作用によって更に磁化が増大したことを示している。 $(\text{In}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_3$ マトリックスによって、 Fe_3O_4 ナノ粒子とスピン偏極キャリアの実効的な交換相互作用の増強を達成し、キャリアのスピン緩和を抑制できることを明らかにした。

文 献

1. A. L. Effros, E. I. Rashba, and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 206601 (2001).
2. M. Marezio, *Acta Cryst.* **20**, 723 (1966).
3. G. Adachi and N. Imanaka, *Chem. Rev.* **98**, 1479 (1998).
4. Q. Xiao, Y. Liu, L. Liu, R. Li, W. Luo, and X. Chen, *J. Phys. Chem. C* **114**, 9314 (2010).
5. A. Dixit, C. Sudakar, R. Naik, V. M. Naik, and G. Lawes, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 192105 (2009).
6. K. Xiong, and J. Robertson, *Microelectron. Eng.* **86**, 1672 (2009).
7. K. Okada, S. Kohiki, S. Nishi, H. Shimooka, H. Deguchi, M. Mitome, Y. Bando, and T. Shishido, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L823 (2007).

謝 辞

本研究の遂行に際し終始貴重なご指導と御鞭撻を賜りました九州工業大学大学院工学研究院 古曳重美教授に謹んで御礼申し上げます。また同大学院 清水陽一教授、植田和茂准教授、出口博之教授、美藤正樹准教授、及び大阪大学産業科学研究所 田中秀和教授よりより有益な御指導とご助言を賜りましたことに深く謝意を表します。

本研究の遂行に際し、田中秀和教授より薄膜試料に関する研究の便宜を与えて頂きましたことに、深く感謝申し上げます。

本博士論文の研究を遂行するにあたり九州工業大学大学院工学研究院 下岡弘和助教より有益な御指導と御助言を賜りました。ここに深く謝意を表します。

透過電子顕微鏡を用いた結晶構造解析をご伝授頂き、微細構造観察の実施とデータ解析に御協力を賜りました独立行政法人物質・材料研究機構の三留正則先生に深く感謝の意を表します。また、WIEN2k コードを用いた第一原理電子構造計算をご伝授頂き、計算実施とデータ解釈について多大の御指導を賜りました同機構の新井正男先生に深く感謝の意を表します。

最後に、全ての名前を挙げることはできませんが九州工業大学大学院工学府博士後期課程在籍中にお世話になった同研究室の修士課程学生及び4年生に厚く御礼申し上げます。