

学位論文題名

Magnetic and Structural Studies on CuO
Multilayered Films

(酸化銅人工格子の磁性と構造に関する研究)

学位論文内容の要旨

超高真空技術の進歩により、原子あるいは化合物を原子層単位で交互に積み上げることが可能となり、非常に短い周期構造を持った人工的な積層膜が合成できるようになった。この積層膜が人工格子 (Multilayered Films) であり、人間が自由な発想で設計して合成できるものである。これは単なる積層膜ではなく、物質にナノメートルレベルの周期性を持たせた非平衡物質であるので、従来にはない性質や機能の発現が期待できる。一方、銅を含む複合酸化物の性質は超導電体を始めとして最近関心を集めてきている。この酸化物系では、 CuO_2^{2-} が形成するシートが2次的に広がっており、このような構造が超電導の出現と密接に関係しているとされている。さらに、CuO 以外の3d遷移金属の一酸化物が典型的な反強磁性を示すのに対し、CuO はネール点 (T_N) において磁化率が極大にならない等、特異な反強磁性的挙動を示す。このようにCuO は他の遷移金属一酸化物に比較するとさまざまな性質を有する材料である。したがって、CuO を人工格子化し、自然界には存在しない環境を作り出すことは、新しい物性や構造探索の観点から大変興味深い。

本研究では、CuO 人工格子化に着目し、 Al_2O_3 あるいは MgO をその相手としてその作製を試みた。この人工格子の構造的特徴と磁気的特性との相関を磁化率およびメスバウアー測定により明らかにした。さらに、CuO/ MgO 人工格子はエピタキシャル性を示したので、その詳細な構造をX線回折法により明らかにした。

CuO 人工格子は、非磁性酸化物である Al_2O_3 あるいは MgO とともに酸素雰囲気下、交互反応蒸着法により作製した。なお、銅は難酸化性であるため真空蒸着機中で雰囲気酸素をRFプラズマによって活性化してCuO 膜とした。

人工格子の磁化率測定から本来反強磁性体 ($T_N=230\text{K}$) であるCuO 層中には、キュリー常磁性的な成分がわずかに含まれることがわかった。この成分は、CuO 層厚には依存しなく、界面数とともに増大しているのが界面付近に局在すると思われる。反強磁性成分の磁化率を一定と仮定して温度と磁化率の関係にキュリーワイス則を適用したところ界面銅のうちおよそ30%が常磁性的に振舞うことがわかった。したがって、この人工格子において、常磁性成分は界面で銅と酸素間に働く超交換相互作用を切断するために生じたものと考察される。

CuO 人工格子のスピンの構造は、 ^{57}Fe を微量にドーピングしてメスバウアー分光法により測定した。CuO 薄膜では、このドーピングによる磁化率の変化は認められなかったので ^{57}Fe は CuO のマトリックス中に取り込まれて均一に分散していることが推察できる。メスバウアー

ースペクトルの温度変化よりCuO/Al₂O₃人工格子はCuO層が薄くなるほどT_Nは顕著に低下し、CuO層厚が2nmのときT_Nは10K以下を示した。このT_Nの低下は、2次元効果に起因するスピンの揺らぎによるものと考えられる。メスバウアースペクトルには磁気分裂を示さない成分、すなわち、非磁性成分がわずかに現れた。この成分量は、磁化率測定においてすでに観測されている常磁性成分と定量的にほぼ一致した。CuOは単斜晶系およびMgOは立方晶系とそれぞれ異なる結晶系に属している。しかし、MgO単結晶基板上に作製したCuO/MgO人工格子はエピタキシャル成長していることがX線回折パターンに現れた衛星ピークから示唆された。まず、この人工格子の面内プリセッション写真の解析をしたところ、CuOとMgOの成長様式は積層方向に対してCuO(111)/MgO(001)配向しており、面内ではほぼCuO[-101] // MgO[100]の関係があることが判明した。また、このプリセッション写真中にあるCuO層からの回折スポットは、その形状がややアークライクであることからCuO[-101]方向はMgO[100]方向に対して分布を持つことがわかった。また、成長方向に関する詳細な積層様式を解析するため、この化合物人工格子系に適する構造因子を導入した拡張ステップモデル(Extended Step Model)を応用し、成長方向のX線回折パターンのシミュレーションをおこなった。このモデルでは、周期にのみ揺らぎを取り入れ、さらにその揺らぎはガウス分布に従うと仮定した。その結果、低角および高角領域ともにX線回折パターンのプロファイルおよびその強度比を良好に再現することが可能であった。さらに、このモデルによるとCuO(5nm)/MgO(4nm)人工格子における周期の乱れは、1%程度と非常に小さいことが確認された。

最後に本研究のまとめをおこない、反応蒸着法で作製したCuO人工格子はバルクに比べてT_NがCuO層厚の減少とともに顕著に低下すること、その界面において常磁性的なスピンの現れること、さらにCuO/MgO人工格子では両者の結晶構造が異なるにもかかわらずエピタキシャル成長が可能であることを結論づけた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平
副 査 教 授 稲 垣 道 夫
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

Magnetic and Structural Studies on CuO Multilayered Films

(酸化銅人工格子の磁性と構造に関する研究)

超高真空技術の進歩により、原子あるいは化合物を原子層単位で交互に積み上げることが可能となり、非常に短い周期構造を持った人工的な積層膜が合成できるようになった。この積層膜が人工格子であり、人間が自由な発想で設計して合成できるものである。これは単なる積層膜ではなく、物質にナノメートルレベルの周期性を持たせた非平衡物質であるので、従来にない性質や機能の発現が期待できる。一方、銅を含む複合酸化物の性質は超導電体を始めとして最近関心を集めてきている。CuO 以外の3d遷移金属の一酸化物が典型的な反強磁性を示すのに対して、CuO はネール点 (T_N) において磁化率が極大にならない等、特異な反強磁性的挙動を示す。このようにCuO は他の遷移金属一酸化物に比較すると興味深い性質を有する材料である。したがって、CuO を人工格子化し、自然界には存在しない環境を作り出すことは、新しい物性や構造探索の観点から大変興味深い。

本論文はCuO 人工格子化を目的として、 Al_2O_3 、あるいはMgO をその相手としてその作製を試みた。CuO 人工格子は、非磁性酸化物である Al_2O_3 、あるいはMgO とともに酸素雰囲気下、交互反応蒸着法により作製した。なお、銅は難酸化性であるため真空蒸着機中で雰囲気酸素をRFプラズマによって活性化してCuO 膜としている。

人工格子の磁化率測定から本来反強磁性体 ($T_N=230\text{K}$) であるCuO 層中には、キュリー常磁性的な成分がわずかに含まれることがわかった。この成分は、CuO 層厚には依存がなく、界面数とともに増大しているので界面付近に局在すると結論している。反強磁性成分の磁化率を一定と仮定して温度と磁化率の関係にキュリーワイス則を適用し、界面銅のうちおよそ30%が常磁性的に振舞うことを明らかにしている。この常磁性成分は界面で銅と酸素間に働く超交換相互作用を切断するために生じたものと考察した。

CuO 人工格子のスピンの構造は、 ^{57}Fe を微量にドーブしてメスバウアー分光法により測定している。メスバウアースペクトルの温度変化よりCuO/ Al_2O_3 人工格子はCuO 層が薄くなるほど T_N は顕著に低下し、CuO 層厚が2nm のとき T_N は 10K以下であることを明らかにしている。

CuO は単斜晶系およびMgO は立方晶系とそれぞれ異なる結晶系に属している。しかし、MgO 単結晶基板上に作製したCuO/MgO 人工格子はエピタキシャル成長していることがX線回折パターンに現れた衛星ピークから示唆された。まず、この人工格子の面内プリセッ

オン写真の解析を行い、CuO と MgO の成長様式は積層方向に対して CuO (111) / MgO (001) 配向しており、面内ではほぼ CuO [-101] // MgO [100] の関係があることを明らかにした。また、成長方向に関する詳細な積層様式を解析するため、この化合物人工格子系に適する構造因子を導入した拡張ステップモデル (Extended Step Model) を応用し、成長方向の X 線回折パターンのシミュレーションをおこなっている。このモデルでは、周期にのみ揺らぎを取り入れ、さらにその揺らぎはガウス分布に従うと仮定し、その結果、低角および高角領域ともに X 線回折パターンのプロファイルおよびその強度比を良好に再現することを可能にした。さらに、このモデルによると CuO (5nm) / MgO (4nm) 人工格子における周期の乱れは、1 % 程度と非常に小さいことを確認している。

最後に本論文のまとめをおこない、反応蒸着法で作製した CuO 人工格子はバルクに比べて T_N が CuO 層厚の減少とともに顕著に低下すること、その界面において常磁性的なスピンの現れること、さらに CuO / MgO 人工格子では両者の結晶構造が異なるにもかかわらずエピタキシャル成長が可能であることを結論している。

これを要するに、著者は、反応蒸着法により CuO を人工格子化して積層膜を作り、その磁性と構造に有益な知見を得ており材料工学の発展に貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。