

京都大学	博士 (工学)	氏名	中 塚 祐 子
論文題目	Magnetic and Magneto-optical Properties of Transition Element-containing Amorphous Oxides (遷移元素含有アモルファス酸化物の磁気的および磁気光学的性質)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、<math>\text{Fe}^{2+}</math>あるいは<math>\text{Eu}^{2+}</math>を高濃度で含有するバルクならびに薄膜のアモルファス酸化物を作製し、その磁气的、磁気光学的性質を調べたものであって、ランダム磁性体に特徴的なスピングラス転移あるいはスーパースピングラス転移の機構を理論的なモデルに基づいて解明するとともに、応用上重要なファラデー効果の測定を行い、その起源を明らかにしたもので、序章、終章および4章で構成されている。</p> <p>序章では、まずアモルファス酸化物の応用面に着目し、酸化物ガラスやアモルファス酸化物薄膜が多くの光学材料や電子材料として実用化されていることとは対照的に、磁性材料としての応用が非常に少ないことを踏まえて、基礎的な磁性の解明や磁性材料としての応用を念頭に置いた研究の重要性と新規性を強調している。始めにアモルファス酸化物の磁性がランダム磁性体の観点から基礎的に興味深い対象であることを説明し、これまでのアモルファス酸化物の磁性に関する研究を概観して、多くのアモルファス酸化物がスピングラス転移を示すことが明らかになっているものの、その機構の解明が十分ではないことを述べている。また、4章で扱う<math>\text{Eu}^{2+}</math>含有酸化物ガラスが、アモルファス酸化物としてはきわめて珍しい強磁性体となることを紹介している。つづいて応用面に目を向け、近年開発が進んだ青色半導体レーザーなど短波長光源に対応できる光アイソレーターや光変調素子への需要が高まっていること、遷移元素高含有ガラスがこのような光学素子への応用において利点を持つものの、その性能はまだ不十分であることから、新たなアモルファス酸化物を作製してその磁気光学的性質を調べることの重要性を明確に述べ、本研究の意義を説明している。</p> <p>第1章では、典型的なイジング系とみなせる2価の鉄イオンを高濃度で含有するリン酸塩ガラスを対象に、スピングラス転移の機構を解明するために特に磁場中での転移の挙動とスピングラス状態を詳細に調べ、提案されているスピングラス理論の妥当性を検討している。スピングラス状態を記述する理論モデルとして、エネルギーの多谷構造を特徴とするSherrington-Kirkpatrick (SK)モデルと、エネルギーが二谷構造をもつ液滴モデルの2種類が提案されており、それぞれを支持する実験結果も報告されていることを述べ、<math>\text{Fe}^{2+}</math>含有酸化物ガラスにいずれのモデルが適用可能かについて実験データに基づく定量的考察を行っている。スピングラス状態の定量的な記述はスピングラス転移の本質に関わる重要な問題であるものの、これらのモデルを適用した定量的な解析が少ないこと、特に、酸化物ガラスに対しては皆無であることから、本研究の新規性を強調している。具体的には50FeO・50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%)組成のガラスについて、様々な直流磁場 (<math>H_{dc}</math>) 下での交流磁化率の温度および周波数依存性を調べ、それぞれの直流磁場についての測定結果をスケーリング理論に基づいて解析し、<math>H_{dc}=1000</math> Oe以上の場合、平均場近似に基づくスケーリング解析の結果から得られたパラメーターが物理的に意味のない値となることからSKモデルは適用できないことを明らかにしている。一方で、液滴モデルで導かれている液滴励起の式を用いたスケーリング解析で得られるパラメーターが理論的に予想されるものと整合することから、2価の鉄を含むリン酸塩ガラスのスピングラス転移は液滴モデルで記述できると結論している。</p>			

第2章では、パルスレーザー堆積法を用いて  $x\text{FeO} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 33, 50, 67 \text{ mol}\%$ )の組成を持つ薄膜を作製し、磁気構造と磁気転移について考察している。まず、直流磁化の温度依存性において、零磁場冷却 (ZFC) と磁場冷却 (FC) の磁化が低温で互いに異なる値をとり、この現象が見られ始める温度で ZFC の磁化が極大を示すこと、高温側での磁化率の温度依存性はキュリー-ワイス則と一致せず、少なくとも 300 K 以下ではアモルファス薄膜の磁性は単純な常磁性では説明できないことを明らかにしている。また、交流磁化の温度依存性においてスピン凍結温度が交流磁場の周波数の増加にともない高温側にシフトすることを示し、この挙動をスケーリング解析することにより、臨界温度、スピン反転時間、臨界指数を見積もり、それらの値に基づいて磁気転移に寄与する  $\text{Fe}^{2+}$  イオンクラスターの存在を示唆している。さらに、転移温度以下においてエイジング・メモリー効果を見いだしている。以上の結果から、アモルファス  $\text{FeO-SiO}_2$  薄膜中には  $\text{Fe}^{2+}$  を含む磁気クラスターが存在し、低温ではクラスター間の相互作用が十分強くなりスーパースピングラス転移を起こすという磁気転移の機構を提案している。

第3章では、第2章において作製した  $\text{FeO-SiO}_2$  アモルファス薄膜が特に短波長領域において、従来から知られている遷移元素含有酸化物ガラスと比べて 1 桁ほど大きいファラデー効果を示すことを見だし、その発現機構を明らかにしている。X 線光電子分光、X 線吸収端微細構造、高分解能透過型電子顕微鏡観察、制限視野電子回折に基づき、 $\text{FeO}$  含有量の多い組成の薄膜において、 $\text{Fe}$  原子が集合したクラスターあるいは金属  $\text{Fe}$  ナノ結晶が存在することを明らかにし、強磁性  $\text{Fe}$  クラスターあるいはナノ結晶が大きなファラデー効果に寄与すると結論している。

第4章では、アモルファス酸化物としては珍しい強磁性を示す新規な組成の  $\text{Eu}^{2+}$  高含有酸化物ガラスが、従来の希土類含有アモルファス酸化物を超える大きなファラデー効果を示すことを明らかにしている。具体的には 46.7 mol% および 58.0 mol% の  $\text{EuO}$  を含有する  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系ガラスを熔融急冷法により作製し、メスバウアースペクトルの異性体シフトからガラス中の  $\text{Eu}^{2+}$  の配位数は 8 から 12 であることを明らかにするとともに、光吸収スペクトルにおいて 600 nm よりも低波長側に  $\text{Eu}^{2+}$  の  $4f^7$  から  $4f^65d^1$  への遷移を反映した強い吸収が見られること、2 種類のガラスはともに短波長領域で大きなファラデー効果を示すことを見いだしている。特に 58.0 mol% の  $\text{EuO}$  を含む組成の 633 nm における単位磁場、単位厚さあたりのファラデー回転角は  $-300 \text{ rad T}^{-1} \text{ m}^{-1}$  であり、これまでに報告されている希土類高含有ガラスの値を凌ぐものであることを明らかにしている。さらに、ファラデー回転角の波長依存性を Van Vleck-Hebb 理論を用いて解析し、導かれる有効遷移波長が上記の  $4f^7\text{-}4f^65d^1$  遷移に対応するものであること、異性体シフトと有効遷移波長の相関から  $\text{Eu}^{2+}$  の結晶場が回転角に影響する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、遷移元素、特に  $\text{Fe}^{2+}$ あるいは  $\text{Eu}^{2+}$ を高濃度で含有するアモルファス酸化物を合成し、それらの磁氣的、磁気光学的性質を調べ、低温で観察されるスピングラスならびにスーパースピングラス的挙動を理論的モデルに基づいて解析するとともに、大きなファラデー効果を示す新しいアモルファス酸化物を開拓することを目的として研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1.  $\text{Fe}^{2+}$ を高濃度で含有するリン酸塩ガラスを対象に、直流磁場下でのスピングラス転移を実験的に調べ、Sherrington-Kirkpatrick モデルと液滴モデルを用いて解析することを試み、後者の理論が適用できることを明らかにして、このガラスのスピングラス相は磁場に対して不安定であることを実証した。

2. パルスレーザー堆積法を用いて  $\text{Fe}^{2+}$ を高濃度で含むケイ酸塩系アモルファス薄膜を合成し、直流ならびに交流磁化率の温度ならびに周波数依存性をスケーリング則に基づいて解析して、 $\text{FeO-SiO}_2$ 系アモルファス薄膜がアモルファス酸化物としては珍しいスーパースピングラス転移を示すことを明らかにした。また、この系の磁気光学効果を調べ、アモルファス  $\text{FeO-SiO}_2$  薄膜が可視域の短波長領域において他の遷移元素含有酸化物ガラスと比べると1桁ほど大きいファラデー回転角を示すことを見いだした。X線光電子分光、X線吸収端微細構造、高分解能透過型電子顕微鏡観察、制限視野電子回折の結果から、アモルファス薄膜中に存在する金属 Fe ナノ結晶あるいはクラスターが大きなファラデー効果を担うことを明らかにした。

3. 酸化物ガラスでは珍しい強磁性を示す  $\text{Eu}^{2+}$ 含有  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの磁気光学効果を調べ、従来の希土類含有アモルファス酸化物を超える大きなファラデー効果を示す新しいガラス組成を見いだした。メスバウアー分光法により  $\text{Eu}^{2+}$ の局所構造を明らかにするとともにファラデー回転角の波長依存性を理論的に解析し、導かれる電子遷移の波長と  $\text{Eu}^{2+}$ の局所構造を関連づけ、大きなファラデー効果の起源を明らかにした。

以上、本論文では、 $\text{Fe}^{2+}$ あるいは  $\text{Eu}^{2+}$ を高濃度で含有するアモルファス酸化物を対象に、典型的なイジング系とみなせる  $\text{Fe}^{2+}$ 含有アモルファス酸化物に観察されるスピングラス転移およびスーパースピングラス転移の本質を明らかにするとともに、 $\text{Fe}^{2+}$ 系および  $\text{Eu}^{2+}$ 系において、従来の類似の酸化物を凌ぐ大きなファラデー効果を示す新しいアモルファス酸化物を見いだしており、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29年2月21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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。