

氏名	赤松 寛文
----	-------

(論文内容の要旨)

本論文は、酸化物ガラス、非晶質酸化物薄膜、カチオン分布がランダムなフェライト結晶薄膜といった広範な不規則系酸化物の磁氣的性質をスピンの静的挙動やダイナミクスの観点から調べ、酸化物ガラスの磁気構造と磁気転移の機構を明らかにすると同時に、強磁性酸化物ガラスや可視域で透過率の高い磁気光学材料を新たに見いだした結果をまとめたものであって、序章と終章を含めた7章からなっている。

序章では、酸化物ガラス磁性体を不規則系磁性体の典型例と位置づけ、酸化物ガラスの磁性に関する研究の背景を述べ、未解決の課題を明確にし、本研究で遂行する実験の内容と意義について説明している。酸化物ガラスのスピングラス的挙動の解釈や強磁性的挙動の実証など、研究の基礎的な意義に加えて、新たな磁気光学材料の開発のような応用面での意義と波及効果についてもふれている。

第1章では、酸化鉄系のガラスを対象に、近年スピングラスの本質の解明に利用されているスピンドイナミクスの実験技術と理論を駆使して、その磁気秩序と磁気転移に関して考察している。対象としているガラス系は、テルライト系 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ )、リン酸塩系 ( $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ )、ビスマスホウ酸塩系 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ) の3種類である。鉄イオンとして  $\text{Fe}^{3+}$  のみが存在するテルライト系では、磁気転移に対してスケーリング解析を行うとともに転移温度以下においてエージング・メモリー効果を観察して、低温でのスピングラス相の存在を実証している。 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  が混在するリン酸塩系では、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度が増加するほど磁氣的フラストレーションが大きくなると同時にスピンドイナミクスにおける緩和時間が長くなることを見だし、 $\text{Fe}^{2+}$  の単一イオン磁気異方性に基づいてこの現象を説明している。さらに、ビスマスホウ酸塩系では、磁気構造がスピングラス相とクラスターガラス相から成ることを見だし、交換バイアス効果を調べることによりスピングラス相と磁気クラスターとの界面における交換相互作用の機構を明らかにしている。

第2章では、スパッタ法により  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$  系 (ただし、 $R$  は希土類で、 $\text{La}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ ) の非晶質薄膜を作製し、磁場冷却ならびに零磁場冷却下での磁化率の温度依存性とエージング・メモリー効果の観察により、これらの非晶質酸化物薄膜の低温での磁気秩序相がスピングラスであることを実証している。さらに、スピングラス転移温度が希土類イオンの種類と濃度には依存せず鉄イオンの濃度のみによって決定されることを見だし、第1章で考察した  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$  系を含め、スピングラス転移温度が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量に対して直線的に増加することを明らかにしている。すなわち、磁気モーメントを持つ  $\text{Gd}^{3+}$  や  $\text{Tb}^{3+}$  はスピングラス転移に寄与しないことを見だしている。また、81 mol% の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を主成分として含む  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  系非晶質薄膜のスピングラス転移温度が 76 K まで上昇することを報告している。

第3章では、高濃度の  $\text{Eu}^{2+}$  を含むバルクのケイ酸塩ならびにホウ酸塩ガラスを作製し、それらの磁氣的性質を静的ならびに動的な磁気測定と比熱測定に基づいて考察している。作製したガラスのワイス温度がいずれも正の値となることから、 $\text{Eu}^{2+}$  イオン間には強磁性的相互作用が働くことを明らかにしている。特に、60 mol% の  $\text{EuO}$  を主成分として含有するガラスではスピンの長距離的な相関をともなう強磁性転移が 2.3 K において観察されることを示している。すなわち、常磁性から強磁性への相転移を明確に示す酸化物ガラスを初めて報告している。また、この酸化物ガラスがさらに低温でリエントラントスピングラス相に転移することも明らかにしている。このような  $\text{Eu}^{2+}$  含有酸化物ガラスの強磁性的挙動の機構として、 $\text{Eu}^{2+}$  の 5d 軌道と酸化物イオンの 2p 軌道から形成される分子軌道を介して  $\text{Eu}^{2+}$  の 4f 電子に超交換相互作用が働くというモデルを提案している。さらに、 $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  が混在するガラスでは、 $\text{Eu}^{2+}$  のキュリー-ワイス常磁性と  $\text{Eu}^{3+}$  のバン・ブレック常磁性ならびに励起状態も考慮したキュリー常磁性によって磁化率の温度依存性の常磁性領域が正確に再現されることを示している。

第4章では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  系ガラスを制御された還元条件下で溶融することにより  $\text{Fe}^{2+}$  のみを高濃度で含有するリン酸塩ガラスの作製に成功し、このガラスが可視域で高い透過率を有するとともに、青色から近紫外の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。前者は遷移金属イオンを多量に含有するガラスとしては珍しい現象である。ファラデー回転角の波長依存性をバン・ブレックの理論を用いて解析することにより、ファラデー効果が赤外域での d-d 遷移と紫外域での電荷移動遷移に起因して生じることを明らかにしている。さらに、このガラスが近紫外領域で有効な光アイソレーターとなりうることを示唆している。

第5章では、スパッタ法を用いて  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  ナノ結晶薄膜を作製することに成功している。安定相の  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  は反強磁性でネール温度が 13 K と低いにもかかわらず、作製した薄膜は室温で高い磁化を示すと同時に、200~300 K 程度の比較的高い転移温度を持つスーパースピングラス的な挙動を示すことを明らかにしている。特に、蒸着後の薄膜を 200°C で熱処理することにより室温での磁化が大幅に増加することを見いだしている。さらに、X線吸収スペクトルを用いた構造解析に基づき、高い磁化と転移温度が  $\text{Cd}^{2+}$  イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンのサイト交換による超交換相互作用の変化に起因することを示している。

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。

氏名	赤松 寛文
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、酸化物ガラスを中心に広範な不規則系酸化物の磁氣的性質をスピンの静的挙動やダイナミクスの観点から詳細に調べ、これまで未知であった酸化物ガラスの磁気構造と磁気転移の機構を明らかにすると同時に、新規な不規則系酸化物磁性体を見いだした結果を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. 鉄イオンを含む酸化物ガラスの磁気転移に対してスケーリング解析を行うとともに転移温度以下においてエージング・メモリー効果を観察して、酸化物ガラスにおけるスピングラス相の存在を実証した。また、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ が混在する系において磁氣的フラストレーションの大きさが鉄イオンの価数と明確に相関することを見いだした。さらに、磁気構造がスピングラス相とクラスターガラス相から成る系を見だし、交換バイアス効果を調べることによりスピングラス相と磁気クラスターとの界面における交換相互作用の機構を明らかにした。

2.  $\text{Eu}^{2+}$ を含むケイ酸塩ならびにホウ酸塩ガラスの磁気転移を静的ならびに動的な磁気測定と比熱測定によって調べ、特に高濃度の $\text{Eu}^{2+}$ を含むガラスの磁気転移がスピンの長距離的な相関をとともう強磁性転移であることを実証した。これは、強磁性体となる酸化物ガラスの初めての報告である。さらに、この酸化物ガラスが低温でリエントラントスピングラス相に転移することも明らかにした。

3.  $\text{Fe}^{2+}$ のみを高濃度で含有するリン酸塩ガラスの作製に成功し、これが可視域で高い透過率を有するとともに青色から近紫外の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た。ファラデー効果が赤外域でのd-d遷移と紫外域での電荷移動遷移に起因することを明らかにし、このガラスが近紫外領域で有効な光アイソレーターとなりうることを示した。

4. スパッタ法を用いて作製した $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ナノ結晶薄膜が室温で高い磁化を示すと同時に、比較的高い転移温度を持つスーパースピングラス的な挙動を示すことを見だし、 $\text{Cd}^{2+}$ イオンと $\text{Fe}^{3+}$ イオンのサイト交換による超交換相互作用の変化がこの現象の起源となることを明らかにした。

以上のように、本論文は、磁性体と磁性材料、特に不規則系磁性体、酸化物磁性体、ならびに磁気光学材料の研究において、学術上、實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21年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。