

氏 名	なか しま せい すけ 中 嶋 聖 介
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2808 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	MAGNETIC PROPERTIES AND LOCAL STRUCTURES IN DISORDERED SPINEL OXIDE THIN FILMS (無秩序スピネル酸化物薄膜における磁氣的性質と局所構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 平 尾 一 之 教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 勝 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文ではスピネル型構造をもつ酸化物薄膜を対象として、ランダムカチオン配列の生み出す興味深い磁気特性を明らかにするとともに、局所構造との関わりについての知見をまとめたものであり、緒言及び総括と本論五章から構成されている。緒言及び総括では、スピネル型酸化物の優れた磁氣的性質及び電氣的性質に関する研究背景とその可能性について述べるとともに、本研究の意義と目的、及び本論文の結果の概要を述べている。

第一章では、高周波スパッタ法により作製した亜鉛フェライト薄膜の磁氣的性質を詳細に評価している。通常作製できる亜鉛フェライトはネール温度の低い反強磁性体であるのに対して、本論文で作製された薄膜試料は室温において約3 T程度の磁場で飽和磁化をもつ強磁性体としてふるまうことを明らかにしている。また、磁化の温度依存性では室温付近でスピネル凍結現象を観測しており、クラスタースピングラス転移の存在を示唆する結果を得ている。さらに、詳細なスピンドイナミクスを調べる目的で線形及び非線形交流磁化測定を行い、両者の温度依存性において相転移を示すピークを観測している。これらの観測事実に基づき、得られた薄膜試料における磁気特性は、スパッタプロセスのもつ高い冷却速度により、ランダムなカチオン配列が凍結された結果観測される現象であると推測している。

第二章では、Zn-K 端の X 線吸収微細構造 (XAFS) を理論的に解析することで、第一章で作製された亜鉛フェライト薄膜の局所構造を明らかにしているほか、局所構造と磁気特性との相関を詳細に論じている。拡張領域の X 線吸収微細構造 (EXAFS) から得られる動径構造分布において、Zn イオンの B サイト占有を特徴づけるピークが非常に強く観測されたことから、薄膜試料中のカチオン配列がランダム化していることが明らかとなった。なお、多重散乱を考慮した理論計算 (FEFF) から導かれる理論スペクトルを実験スペクトルと比較することにより、60%を超える Zn イオンが B サイトに存在することを見出している。また、吸収端近傍の微細構造 (XANES) の解析に関しては、第一原理に基づくバンド計算 (WIEN2k) プログラムを用いて、Zn が A または B サイトを占有した場合のスピネル型構造モデルについて理論スペクトルを導出することに成功している。この2つの理論スペクトルを重ね合わせることにより、薄膜試料の実験スペクトルが良く再現されており、局所構造を調べる目的における XAFS 理論解析の有効性を実証している。

第三章は、前章までに得られた亜鉛フェライト薄膜の磁気特性、及び局所構造に関して、熱処理によって引き起こされる変化について論じている。熱処理温度が高くなると Zn-K 端及び Fe-K 端の XANES スペクトルは正スピネル型構造から計算される理論スペクトルと同じ形状へと徐々に変化しており、熱処理温度とカチオン分布の間に強い相関関係があることを明らかにしている。600°C 以上の熱処理では、強磁性的な高磁化やクラスタースピングラス特性は急激に失われ、ランダムなカチオン分布が規則的な正スピネル型構造へと変化していることを示している。

第四章では、無秩序亜鉛フェライト薄膜において観測される高い Faraday 効果について述べている。As-depo 薄膜試料において、回転角の絶対値は380, 470, 530 nm 付近でそれぞれ最大値をもつが、300°C の熱処理を施した薄膜試料では、全てのピークにおいて回転角の増加を観測している。この原因として、低温の熱処理によりフェリ磁性を示す準安定相が新た

に析出する可能性があることを提案している。

第五章では、正スピネル型亜鉛フェライトの安定相薄膜に超短パルスレーザーを照射することでカチオン分布のランダム化を引き起こし、強磁性的にふるまう準安定相を析出させることを試みている。レーザー光を照射することで結晶構造とカチオン比率に対する大きな変化は誘起されなかった一方で、照射後の薄膜試料ではフェリ磁性的挙動、及び室温付近でのスピン凍結を観測している。このように、超短パルスレーザーを用いることでランダムなカチオン分布をもつ準安定亜鉛フェライト相を安定相薄膜中に選択的に析出させることに成功している。

以上、本研究は、スピネル型酸化物における磁気的特性と局所構造との相関の解明及び解析手法の提案において学術的意義をもつばかりでなく、こうした材料の磁気光学素子や超短パルスレーザーを用いた相転移誘起型の記録素子への適用可能性を示した点で工学的意義も大きいと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、スパッタ法等の気相法を用いて作製したスピネル型酸化物薄膜における磁気的性質、及び局所構造について詳細に調べ、両者の相関について研究した成果をまとめたものである。特に亜鉛フェライト薄膜に関して、強磁性的な挙動とクラスタースピングラス転移の観測に加え、可視光短波長領域で優れた磁気光学特性を示すことなども明らかにしている。本研究で得られた成果は次のとおりである。

1. 本来、反強磁性を示す亜鉛フェライトを非平衡プロセスであるスパッタ法を用いて薄膜化することで室温においても他のスピネル型フェライトに匹敵する高い磁化が得られ、同時に室温付近でもスピン（磁気モーメントを有するクラスター）が乱雑に、或いは部分配向して固まるスピン凍結現象を観測している。これらの挙動はスピネル型構造におけるカチオン分布がランダム化することや、ナノサイズの結晶粒子が無秩序に析出していることにより説明される。線形及び非線形交流磁化測定などにより、こうした磁気クラスター間における相互作用の存在を確認するとともに、クラスタースピングラス転移が存在していることを明らかにしている。

2. スパッタ法により作製した亜鉛フェライト薄膜について X 線吸収微細構造スペクトルを測定し解析することで、スピネル型構造におけるカチオン分布の定量的な見積りを試みている。これまでの標準的な局所構造解析手法である拡張領域の吸収スペクトル解析だけでなく、吸収端近傍の特徴的な微細構造に関しても第一原理計算を用いたシミュレーション解析法を適用している。60%程度の亜鉛イオンが鉄イオンとサイト交換していると仮定することで、準安定スピネル相をもつ薄膜試料のスペクトルを再現した理論スペクトルを得ることに成功している。

3. スピネル型構造を持つ磁性薄膜に熱処理を施した試料を用いて、磁気的な特性とカチオン分布との相関を調べている。熱処理によるカチオン分布の段階的な変化はファラデー回転角の変化にも影響を与えることを見出している。また、超短パルスレーザー光を照射することでランダムなカチオン分布をもつ準安定相の誘起現象を見出している。

以上要するに、本論文は、スピネル型構造を持つ酸化物薄膜における磁気的性質と局所構造の相関、及びそれらの磁気光学材料や光磁気材料への応用に関する知見をまとめたものであり、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19年1月19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。