

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	林 博 之
論文題目	Structure and Magnetism of Mn-doped γ -Ga ₂ O ₃ (Mn 添加 γ -Ga ₂ O ₃ の構造と磁性)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、希薄磁性体である Mn 添加γ-Ga₂O₃ の構造と磁性との相関を、試料合成から結晶構造、局所構造および Mn の電子状態の系統的な解析を行うことで評価することを目的としたものであり、5 章で構成されている。 第 1 章は序論である。ワイドギャップ半導体に磁性元素を固溶させたいいわゆる希薄磁性半導体について概観したあと、Mn 添加 GaN における Mn の酸化数制御による磁気特性の変化に着目し、Mn 添加 Ga₂O₃ で Mn の酸化数および配位環境と磁気特性との相関を系統的に整理するという本論文の目的を掲げている。 第 2 章では、パルスレーザー堆積(PLD)法により様々な酸素分圧や基板温度で Mn 添加 Ga₂O₃ 薄膜をサファイア基板上に作製し、X 線回折法(XRD)、透過型電子顕微鏡法(TEM)による構造評価と、超伝導量子干渉計を利用した磁気特性評価を行っている。一般に常温常圧下で Ga₂O₃ は単斜晶のβ相をとることが知られているが、作製した Mn 添加 Ga₂O₃ はスピネル型立方晶のγ相であることを示している。XRD や TEM からは析出物などは確認されていない。作製した試料は室温においても明瞭なヒステリシスを示す強磁性体であると報告している。また、X 線吸収分光法を用いて Mn-L_{2,3} X 線吸収端微細構造(XANES)を測定し、Mn の電子状態を解析した結果、Mn 添加 Ga₂O₃ 中の Mn は主に+2 価で存在するとしている。理論計算によるスペクトルとの形状比較により、Mn はスピネル型構造の 4 配位サイトに置換固溶していることが示唆され、強磁性を示す Mn 添加 GaN 中の Mn が主に+2 価で存在していることと一致すると結論している。 第 3 章では、上述のサファイア基板上の薄膜において、面内方向が 180° 違う二種類のドメインが双晶面を伴って存在していることを指摘し、ドメイン界面の少ない薄膜作製を目的に成膜条件の検討を行っている。基板に MgAl₂O₄ 単結晶を使用し、成膜時のレーザー出力を精緻に調整することで、配向面および基板面に平行でない結晶面における XRD プロファイルの半値幅が単結晶基板のものと近くなり、Mn 添加 Ga₂O₃ 薄膜が高い結晶性を有して成長することを見出している。また、MgAl₂O₄ 基板上に成膜した Mn 添加 Ga₂O₃ の XRD プロファイルでは、結晶の良周期性を反映して明瞭なラウエフリングが観測されている。			

薄膜の面内方向の格子軸長は基板の格子軸長とよく一致しており、薄膜と基板の面内方向の面法線が一致していることと併せて、薄膜は MgAl_2O_4 基板上にエピタキシャル成長していることが明らかにされている。また、X 線反射率プロファイルの解析より、薄膜表面の二乗平均粗さが 0.6 nm と基板と同程度の平坦さであることを示している。これは原子間力顕微鏡による評価とも一致している。系統的な試料作製と XRD 解析から、これまで重要視されていなかったレーザー出力と薄膜の結晶性との関係を検証し、PLD 法による成膜全般に関係する重要な知見を示している。

第 4 章では、欠陥スピネル型 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中における Mn 原子の占有サイトを、理論計算に基づいて議論している。本研究での実験結果より、試料の磁気特性を担う Mn は、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の 4 配位サイトに +2 価で固溶していることが示されている。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は欠陥スピネル構造を持ち、正規のスピネル構造をもとにすると、Ga サイトに空孔が生成していると考えることができる。この欠陥スピネル型 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ においては、Mn 原子の占有サイトの局所構造や安定性が、周囲に存在する Ga 空孔の配置の影響を受けることが予想される。本章では、Ga 空孔および Mn 原子の配列を様々に変えた多数の欠陥スピネル構造の原子配列モデルを対象に、強磁性および反強磁性状態におけるエネルギーを第一原理法によって系統的に計算している。これらの結果、Mn 原子は 4 配位サイトを占有しやすいこと、および Mn 原子の配置に対する Ga 空孔の影響は小さいことを示している。また、Mn 原子ペアの磁気配列が異なる構造間のエネルギー差は小さく、この系における Mn 原子同士の磁氣的相互作用が小さいことを示唆している。Mn 原子の占有サイトに関する結果を検証するため、Mn 添加 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の Mn-K XANES スペクトル測定を行い、内殻電子空孔の寄与を考慮した第一原理計算により求めた理論スペクトルとの比較を行っている。Mn 原子ペアが 4 配位サイトを占有する場合のみ理論スペクトルにプレッジピークが現れ、実験スペクトルにも同様のプレッジピークがみられることから、Mn 添加 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜中の Mn 原子は主に 4 配位サイトを占有していることが示唆されている。

第 5 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、希薄磁性体である Mn 添加 γ -Ga₂O₃ の構造と磁性との相関を、試料合成から結晶構造、局所構造および Mn の電子状態の系統的な解析を行うことにより評価した成果をまとめたものであり、主たる成果は次の通りである。

1. Mn 添加 γ -Ga₂O₃ をパルスレーザー堆積(PLD)法によってサファイア基板上に成膜し、X 線回折(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)による結晶構造解析や、X 線吸収スペクトルの $L_{2,3}$ 吸収端近傍微細構造(XANES)を用いた Mn の局所配位環境や電子状態解析および磁化測定を行っている。その結果、XRD や TEM からは析出物などは確認されず、サファイア基板上の配向膜は一般に Ga₂O₃ で見られる単斜晶の β 相ではなく、スピネル型立方晶の γ 相であることが示されている。Mn- $L_{2,3}$ XANES を実験・理論計算両面から解析を行い、Mn が 4 配位サイトに 2 価で存在していること示している。また、室温において強磁性を示す希薄磁性体の作製に成功している。
2. 成膜基板にスピネル単結晶を使用し、PLD 法の条件を最適化することによって、単結晶基板と同程度の高い結晶性を有する Mn 添加 γ -Ga₂O₃ 薄膜が作製できることを報告している。系統的な試料作製と XRD 解析から、PLD 法におけるレーザー出力と薄膜の結晶性の関係を検証し、PLD 法による成膜全般に関係する重要な知見を示している。
3. 欠陥スピネル構造における Ga 空孔と Mn 原子の配置との相関について議論するために、多数の欠陥スピネル構造の原子配列モデルを対象に、強磁性および反強磁性状態におけるエネルギーを第一原理計算によって系統的に計算している。その結果、Mn 原子は 4 配位サイトを占有しやすいこと、および Mn 原子の配置に対する Ga 空孔の影響は小さいことを示している。また、Mn 原子ペアの磁気配列が異なる構造間のエネルギー差や原子変位差は小さく、この系における Mn 同士の磁氣的相互作用が小さいことを示唆している。

以上、本論文は希薄磁性体である Mn 添加 γ -Ga₂O₃ を対象として、その磁気特性と磁性元素の局所的な配位環境・構造との関連を精査するものであり、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 22 年 1 月 22 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。