

論文審査の結果の要旨

氏名 片岡 隆史

半導体に磁性イオンを少量添加して得られる希薄磁性半導体は、将来のスピン트로ニクス材料として期待されているが、実用化のためには室温以上で強磁性を示すことが必須である。ZnO をベースとした希薄磁性半導体は、室温で強磁性を示すことが理論的に予言されているために注目され、多くの研究がなされてきた。また、金属フタロシアニンも有機スピン트로ニクス材料として検討されている。本論文では、局所的な電子状態・磁性のプロブである X 線磁気円二色性測定と関連する放射光分光法を用いてこれらの物質を調べ、新たな知見を得ている。

本論文は7章よりなる。第1章ではまず本論文への導入として、ZnO をベースとした希薄磁性半導体および金属フタロシアニンの合成・物性についての先行研究を紹介し、問題となっている点を挙げている。続く第2章では、本論文で用いる測定手段である軟 X 線吸収分光、軟 X 線磁気円二色性、共鳴光電子分光の原理、スペクトルの解析方法およびスペクトルから得られる情報、測定装置について述べている。

第3章では、マンガンをドーブした ZnO 薄膜について測定を行い、窒素の同時ドーブにより酸素バンドにホールがドーブされること、強磁性が強められることを見出し、この系の強磁性がホールに誘起された強磁性であることを示している。マンガンの価数は、2 価の亜鉛を置換したときに期待される通り、2 価であることを確認している。

続く第4章で、鉄をドーブした ZnO ナノ粒子について同様な測定を行い、鉄の価数が単純な期待と異なり大部分 3 価であること、反強磁性的に結合した鉄の磁気モーメントがフェリ磁性の機構により小さな磁化をもつ強磁性を与えていることを見出している。ここで提案される強磁性発現機構は、先行研究で提唱された 2 価と 3 価の二重交換相互作用に代わるものである。

第5章では、2 種の遷移金属原子を同時にドーブした ZnO ナノ粒子の軟 X 線吸収分光、軟 X 線磁気円二色性測定を行い、ドーブした遷移金属原子の価数と磁性を調べている。コバルトとマンガンを同時ドーブした試料では常磁性しか観測されないが、コバルトと鉄を同時ドーブした試料では強磁性が発現する。本論文では、この強磁性を担うのが鉄原子であり、コバルト原子は強磁性に関与しないことを見出している。また、表面敏感な全電子収量測定とバルク敏感な蛍光測定を組み合わせることによって、ナノ粒子表面で遷移金属原子の価数が高くなる傾向を見出している。

第6章では、有機強磁性体として注目されているマンガン・フタロシアニンの電子状態・磁気状態を調べている。これまで2つの電子配置モデルが提案され、議論があったが、軟 X 線吸収分光、軟 X 線磁気円二色性の測定と解析から、どちらのモデルが正しいか明確な答えを与えている。

最後の第7章では、本論文で得られた知見をまとめ、それらが希薄磁性半導体の研究に対してどのような寄与をするかを述べ、今後の展望を述べている。

以上のように本論文は、希薄磁性半導体として重要な ZnO をベースとした物質のナノ粒子化による変化を系統的に調べ、薄膜に比べナノ粒子の表面で価数が増加すること、強磁性を担う元素と常磁性のみ示す元素が共存することなど、いくつかの重要な知見を得たことで高く評価された。従って、論文審査委員会は全員一致で博士（科学）の学位を授与できると認めた。

なお、本論文の一部は、坂本勇太、藤森 淳、小出常晴、朝倉大輔、岡根哲夫、竹田幸治、田中 新、山崎 陽、藤森伸一、大河内拓雄、斎藤祐児、宋 敬錫、小林正起、山上浩志、Vijay Raj Singh, Fan-Hsiu Chang, Chen-Te Chen, Di-Jing Huang, Hong-Ji Lin, Debjani Karmakar, L. Belova, Mukesh Kapilashrami, Indra Dasgupta, K.V. Rao, Sanjay Kumar Mandal の各氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行なったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。