

# 論文審査の結果の要旨

氏名 坂井 延寿

遷移金属ドーパド二酸化チタンは室温で強磁性を示す希薄磁性半導体として知られている。本研究では、遷移金属ドーパド二酸化チタンの磁気特性、輸送特性、磁性原子の電子状態を調べることで、室温強磁性の起源に関する問題を扱っている。

本論文は7章からなっている。

第1章は序論であり、二酸化チタンを含めて、酸化物をベースとした希薄磁性半導体に関するこれまでの研究の経緯について述べている。また、室温強磁性の起源を説明するモデルとして、キャリア誘起モデルと磁気ポーラロンモデルについて記述している。

第2章は実験手法に関する説明である。薄膜作成法であるパルスレーザー蒸着法(PLD)、薄膜評価方法であるX線回折(XRD)、4端子測定法、ホール効果測定、超伝導磁束量子干渉計(SQUID)、X線光電子分光法(XPS)、X線吸収分光法(XAS)、X線磁気円二色性について、それらの原理と、どのような情報が得られるかについて概説している。

第3章では、 $\text{LaAlO}_3(100)$  単結晶基板上に作製したFeドーパド二酸化チタン( $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ )について磁性、輸送特性の評価を行っている。成膜時酸素分圧( $\text{P}_{\text{O}_2}$ )に応じて常磁性—強磁性転移と金属絶縁体転移が観測されたが、両者の転移境界が一致したこと、ならびに境界のキャリア濃度が磁気ポーラロンモデルによる予想と定量的に一致したことから、 $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ の室温強磁性は磁気ポーラロンのパーコレーションにより生じると結論している。

第4章では、Nbを共ドーパドした薄膜の物性について述べている。Nbを共ドーパドし、キャリア濃度を大幅に高めた試料についても、同じ $\text{P}_{\text{O}_2}$ 領域で常磁性—強磁性転移を示したことから、 $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ の強磁性には酸素欠損の存在が不可欠であると結論している。

第5章では、 $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ を分光手法により評価した結果をまとめている。XPSとFeのL端吸収スペクトル測定から、 $\text{P}_{\text{O}_2}$ が低いほど $\text{Fe}^{2+}$ の割合が増大することを見出し、さらに、X線磁気円二色性測定より、 $\text{Fe}^{2+}$ のみが $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ の強磁性を担っていると結論している。一方、 $\text{Fe}^{3+}$ がTiサイトを置換した場合、電荷中性条件から酸素欠損が $1/2$ 個必要であり、 $\text{Fe}^{3+}$ —酸素欠損— $\text{Fe}^{3+}$ 構造をとるこ

とで、 $\text{Fe}^{3+}$ イオン間に反強磁性的な超交換相互作用が働くと推論している。

第6章では、Co、Ni、Crをドーブした二酸化チタンの磁性、輸送特性、X線吸収スペクトル測定を行っている。Co、Niドーブ系でも、Feドーブと同様、 $\text{P}_{\text{O}_2}$ による常磁性絶縁体-強磁性金属転移を見出している。一方、Crドーブの二酸化チタンは、 $\text{P}_{\text{O}_2}$ によらず常磁性絶縁体的であるという結果を得ている。

また、Coドーブの二酸化チタンについて、X線吸収スペクトルをクラスター計算の結果と比較することにより、強磁性試料ではCo原子の価数が2価であるのに対し、常磁性試料では2価と3価の混合状態にあると決定している。一方、Crドーブ系では、Crイオンの価数は常に3価であると結論付けている。

以上の結果から、強磁性試料は金属的伝導を示し、磁性原子の価数は2価であるのに対し、常磁性試料は絶縁体的な輸送特性を示し2価の割合が減少するという一般的な傾向を見出している。磁気ポーラロンモデルでは磁性イオンの価数は考慮されていないことから、2価の磁性原子と酸素欠損のペアが部分的に電子を放出し、磁気ポーラロンを形成するという新しいモデルを提唱している。

第7章は結論と要約である。

以上のように、本論文は、遷移金属ドーブ二酸化チタンにおける室温強磁性が、磁気ポーラロンのパーコレーションにより生じることを実験的に明らかにしている。さらに、磁性原子の価数に関する結果を説明するために、2価の磁性原子と酸素欠損のペアが磁気ポーラロンの中心になるとする新たなモデルを提唱している。これらの研究は理学の発展に大きく寄与する成果であり、博士(理学)に値する。なお、本論文は複数の研究者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、及び考察を行ったものであり、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(理学)の学位を授与できると認める。