

論文内容の要旨

論文題目 X-ray Magnetic Circular Dichroism Study of Dilute Magnetism in Zinc Oxide and Metal Phthalocyanine

(酸化亜鉛および金属フタロシアニンにおける希薄磁性の X 線磁気円二色性による研究)

氏名 片岡 隆史

希薄磁性半導体(DMS)は、半導体に少量の磁性イオンを添加して得られる磁性体であり、スピントロニクス材料として期待されている[1]。DMS は半導体と磁性体との双方の機能を備えた特異な磁氣的・電氣的性質を示すため、不揮発性メモリなどへの応用が期待されているが、実用化のためには DMS が室温以上の高温で強磁性を示すことが必須である。この観点から、ZnO を母体とした DMS (ZnO-DMS)の研究が盛んに行われるようになった。なぜなら第一原理計算や Zener の $p-d$ 交換相互作用モデルを用いた理論計算によれば[2]、ZnO-DMS は室温以上のキュリー温度(T_c)を示すと予測されているからである。実際に室温強磁性を示す ZnO-DMS が報告されているが[3]、それらの磁性現象に関連した電子状態、電子的相互作用は明らかになっていない。ZnO-DMS 中の磁性イオンの電子状態と磁性状態を元素選択的に調べることのできる X 線磁気円二色性(XMCD)は、希薄に磁性イオンが存在する物質である ZnO-DMS の電子状態研究に有用な手段である。

我々は、ZnO-DMS における磁性現象の発現機構の解明を目指し、ZnO:Mn, ZnO:Fe, ZnO:(Mn, Co), ZnO:Cu の電子構造を主に XMCD をはじめ、X 線吸収分光(XAS), 共鳴光電子分光(RPES)により詳細に調べた。また、XMCD のもつ元素選択性を活かし、有機スピントロニクス材料として注目されているマンガンフタロシアニン(MnPc)の電子状態についても調べた。MnPc は π 共役系金属錯体で、希薄に磁性イオンを内包する磁性体であり、磁性現象の解明が望まれている。

1. ZnO:Mn の強磁性に与える N ドーピングの効果

Mn をドーピングした ZnO の室温強磁性が報告されて以来、ZnO:Mn は室温強磁性を示す DMS として注目を集めている。Wang ら[3]は、O 原子を N 原子に置き換えることでホールキャリアが生成され、ホールを介した Mn^{2+} 同士(Zn サイトに置換された Mn)の交換相互作用($p-d$ 交換相互作用)が生じ、ZnO:Mn の強磁性状態が実現されるという理論予測をしている。しかしながら、最近では、ZnO:Mn における強磁性が Mn_3O_4 , MnO_2 によるものだという報告[4]もあり、ZnO:Mn の強磁性の原因は実験的に明らかにされていない。そこで我々は N によりホールをドーピングした ZnO:Mn 薄膜に対し XMCD 測定を行い、強磁性状態と Mn の電子

状態との関連を調べた。

図 1(a) は N のドーピングによりホールをドープした ZnO:Mn 薄膜 (Mn = 2 %) の SQUID 測定の結果である。試料 A, B はそれぞれ薄膜作製時の窒素分圧を変化させたもので、 $A: P_N^2 = 4.0 \times 10^{-5}$, $B: 1.5 \times 10^{-5}$ mbar で、両者とも室温強磁性を示すことが確認された。図 1(b) は XMCD の磁場依存の結果で、 $H = 0$ において XMCD が有限である [強磁性 (FM) 成分をもつ] ことが確認された。N をドーピングしない ZnO:Mn において FM 成分は観測されなかったことから、Mn と N の同時ドーピングが ZnO:Mn の強磁性を発現させることが示唆される。しかしながら、過剰 N ドープは FM 状態を抑制する可能性がある。

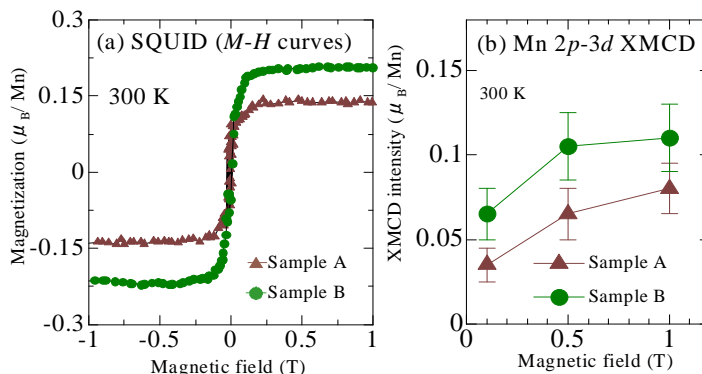


図 1: ZnO:Mn の SQUID(a) と Mn 2p→3d XMCD 強度の磁場依存性.

2. ZnO:Fe ナノ粒子の電子状態と磁性状態の関連

ZnO:Fe ナノ粒子は室温強磁性を示す DMS ナノ粒子であり、新規物質 DMS として報告されている[5]。この物質の強磁性の起源は明らかではないが、粒子内部に Fe^{2+} が存在し、粒子表面に Fe^{3+} が存在するというコア-シェルモデルに基づいた Fe^{3+} - Fe^{2+} の二重交換相互作用の存在が提唱されている[5]。 Fe^{3+} がナノ粒子表面の Zn 欠損により、生成されるという理論予測から[6]、この物質の強磁性は、欠損から誘起されたものであると考えられている。しかし、ZnO:Fe の電子状態は調べられていない。そこで我々は ZnO:Fe の強磁性と Fe の電子状態との関連を理解するために、XMCD および RPES 測定を行った。

図 2(a) は ZnO:Fe ナノ粒子の XAS と XMCD の結果である。比較のために、図中には金属 Fe の XMCD も示している。図 2(b) は ZnO:Fe と Fe 酸化物 [Fe_2O_3 (Fe^{3+}), Fe_3O_4 (Fe^{2+} , Fe^{3+})] の XMCD 形状を比較したもので[7, 8]、ZnO:Fe と Fe_2O_3 の XMCD 形状は似ていることが分かる。このことから、ZnO:Fe の強磁性、常磁性成分は Fe^{3+} による寄与が大きいことが分かった。

3. 遷移金属を同時ドーピングした ZnO ナノ粒子の電子状態

ZnO ナノ粒子はバルクや薄膜と異なる磁気物性を示すことから注目を集めてきた。特にナノ粒子表面に生成される欠損と磁性の関わりが重要とされており、Ganguli ら[6]は、ZnO ナノ粒子 DMS の表面欠損が強磁性発現には不可欠であるという報告をしている。しかしながら、ZnO ナノ粒子 DMS における磁性と電子状態の関連は明らかにされておらず、ZnO ナノ粒子 DMS の表面、内部の電子状態が、それぞれ磁性に与える影響について実験的に調べる必要がある。我々は ZnO:(Mn, Co) ナノ粒子、ZnO(Fe, Co) ナノ粒子の表面/コアにおける遷移金属イオンの電子状態について XAS を用いて調べた。

図 3(a), (b) はそれぞれ Mn, Co 2p→3d XAS の結果で、表面敏感な TEY モードとバルク敏感な TFY モードで得られたものである (スペクトルを○印で示す)。また、様々な価数の理論スペクトル (計算はクラスターモデル) を図の下方に破線で示してある。実験的に得られたスペクトルは理論スペクトルの足し合わせ (実線) によって再現できることがわかる。

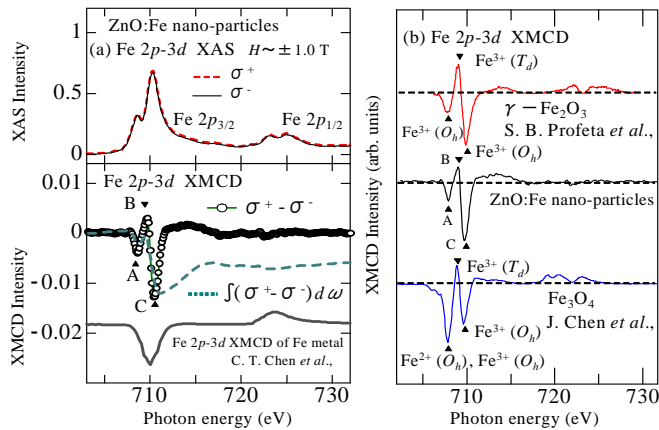


図 2: (a) ZnO:Fe の Fe 2p→3d XAS と XMCD. Fe 金属の XMCD を図下方に示す. (b) ZnO:Fe と Fe₂O₃ [7], Fe₃O₄ [8] との XMCD 形状の比較.

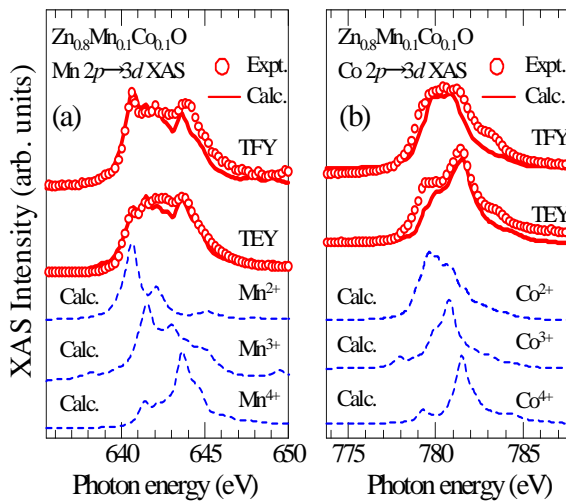


図 3: ZnO:(Mn,Co)の Mn (a),Co (b) 2p→3d XAS. XAS は TEY と TFY モードの両方を示す(丸印). クラスタモデルによる理論スペクトル(2+, 3+, 4+)を破線でそれぞれの図の下方に示す. 実験結果を再現するように理論スペクトルを足し合わせたものを実線で示す.

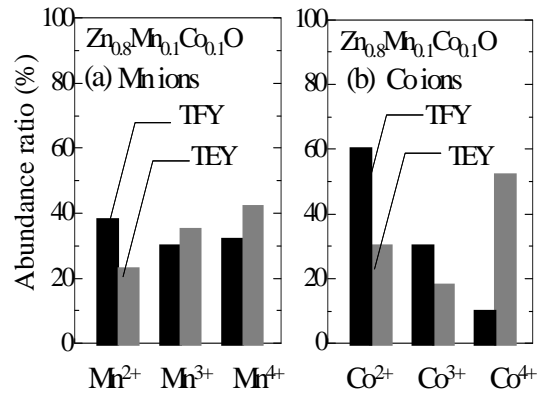


図 4: ZnO:(Mn,Co)における 2+, 3+, 4+ の Mn (a), Co(b)イオンの存在比. 存在比はクラスタモデル計算と実験 XAS スペクトル形状から見積もられた.

図 4 は実験スペクトルを理論スペクトルの足し合せで再現する際に得られた、各価数の存在比を示したものである。3+, 4+の Mn, Co イオンの存在比は TEY モードによってより多く検出され、2+の Mn, Co イオンは、TFY モードによってより多く検出される。このことは 3+, 4+の Mn, Co イオンがナノ粒子表面により多く存在していることを示す。XAS の結果から、ZnO: (Mn, Co)ナノ粒子において、Mn, Co イオンは混合原子価(2+, 3+, 4+)状態であることが明らかになった。さらに表面敏感な XAS とバルク敏感な XAS の結果を比較、検討した結果、3+, 4+の Mn, Co イオンはナノ粒子表面で粒子内部より多く観測されることが分かった。

4. マンガンフタロシアニンにおける Mn3d の電子配置

分子磁性体 MnPc は、分子間相互作用に由来する強磁性を示すという報告がされており [9]、Mn の電子状態に関する多くの理論研究や磁化測定が行われてきた [9, 10]。MnPc の Mn 3d 電子配置として、 $4A_{2g} [(dxy, yz)^2 (dxy)^2 (dz^2)^1]$ と $4E_g [(dxy, yz)^3 (dxy)^1 (dz^2)^1]$ が先行研究から提

案されているが[9, 10]、どちらの電子状態が強磁性に寄与しているかは明らかにされておらず、強磁性に関与する Mn の $3d$ 電子状態を実験的に調べる研究が望まれていた。我々は、強磁性を示す MnPc 多結晶に対し XMCD 測定を行い、Mn の電子状態と磁性の関連を探った。

図 5(a) は MnPc の XMCD の磁場依存の結果である。XMCD 強度は $H = 0.1$ T の低磁場においても微弱ながら観測されることから、この物質における強磁性は Mn イオンに起因すると考えられる [図 5(c) 参照]。磁場依存の結果から強磁性成分を抜き出してクラスターモデルを使った計算結果との比較を図 6 に示す。計算結果と実験結果の比較から、MnPc の強磁性成分は主に $Mn^{2+} (^4E_g)$ に由来することが明らかになった。

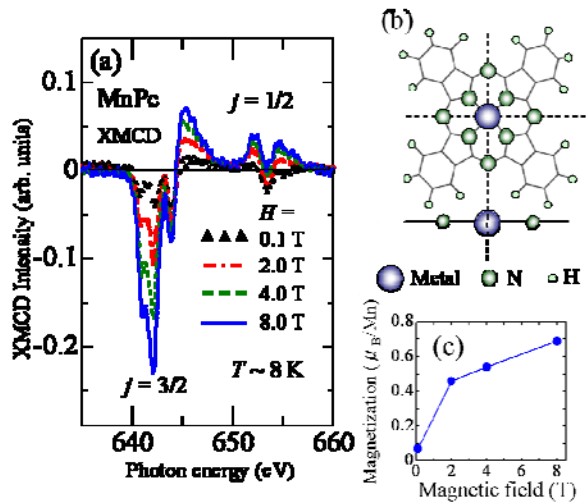


図 5: MnPc の Mn $2p \rightarrow 3d$ XMCD の磁場依存(a). (b) MnPc の分子構造. (c) Mn $2p \rightarrow 3d$ XMCD 強度の磁場依存性.

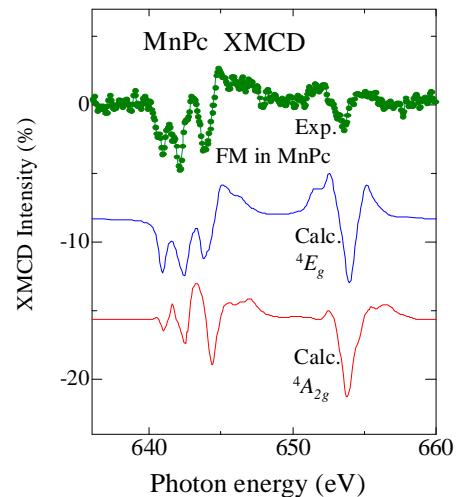


図 6: 実験的に得られた MnPc の強磁性成分とクラスターモデル計算結果との比較.

参考文献

- [1] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
- [3] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **70**, 052408 (2004).
- [4] M. A. García, M. L. Ruiz-González, A. Quesada, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, S. J. Khatib, A. Wennberg, A. C. Caballero, M. S. Martín-González, M. Villegas, F. Briones, J. M. González-Calbet and A. Hernando, Phys. Rev. Lett. **94**, 217206 (2005).
- [5] D. Karmakar, S. K. Mandal, R. M. Kadam, P. L. Paulose, A. K. Rajarajan, T. K. Nath, A. K. Das, I. Dasgupta, and G. P. Das, Phys. Rev. B. **75**, 144404 (2007).
- [6] N. Ganguli, I. Dasgupta, and B. Sanyal, Appl. Phys. Lett. **94**, 192503 (2009).
- [7] S. B. Profeta, M. A. Arrio, E. Tronc, I. Letard, C. C. D. Moulin, and P. Sainctavit, Phys. Scripta. **115**, 626 (2005).
- [8] J. Chen, D. J. Huang, A. Tanaka, C. F. Chang, S. C. Chung, W. B. Wu, and C. T. Chen, Phys. Rev. B **69**, 085107 (2004).
- [9] M.-S. Liao, J. D. Watts, and M.-J. Huang, Inorg. Chem. **44**, 1941 (2005).
- [10] P. A. Reynolds, B. N. Figgis, Inorg. Chem. **30**, 2294 (1991).