

論文内容の要旨

論文題目

Mechanism of Ferromagnetism in Transition-metal-doped Titanium Dioxide
遷移金属ドーブ二酸化チタンの強磁性発現機構の解明

氏名 坂井 延寿

[序論]

希薄磁性半導体(diluted magnetic semiconductors: DMS)とは半導体に少量の磁性原子をドーブし、半導体に磁性を付加した物質をさす。DMS では、半導体的性質に加えてスピンの自由度を利用できることから、スピントロニクスデバイスへの応用が期待され、研究が行われている。デバイス応用を考えた場合、室温での強磁性発現が必要となるが、 $Ga_{1-x}M_xAs$ に代表される化合物半導体系 DMS では、キュリー温度は最高でも 100K 程度であり、よりキュリー温度の高い物質の開発が求められてきた。このような背景の中、酸化物半導体を母物質とする DMS で室温強磁性が発見され、実用化に向けて大きな期待がもたれている。本研究の対象とした遷移金属ドーブ酸化チタンもそのひとつである。また、酸化物系 DMS で、なぜ室温強磁性が発現するかを探る研究も活発に繰り広げられている。これまで、キャリア電子を媒介して磁性原子同士が強磁性的に相互作用するキャリア誘起メカニズムと、酸素欠損をポーラロン中心とした磁気ポーラロンモデルが提案されてきたが、高抵抗な試料でも強磁性を示すことから、後者が有力視されている。しかし、現在のところ実験的な裏付けは皆無といってよく、またドーブした磁性イオンは酸化物格子を置換せず、磁性不純物として存在し、これが強磁性の起源だとする主張も根強い。そこで本研究では、酸素欠損量とキャリア濃度を制御した Fe ドーブ二酸化チタン ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$; 以下 $Fe:TiO_2$) を作製し、各種物性測定を行うことにより、キャリア誘起と磁気ポーラロンモデルのど

ちらが強磁性発現機構として妥当であるかを検証することを目的とした。

【実験】

試料の作製はパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition; PLD) 法で行った。原料としては組成 $\text{Fe}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}_{0.06}\text{Nb}_{0.03}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ の焼結酸化物ターゲットを用い、試料中の酸素欠損量を制御する目的で成膜中の酸素分圧, $P(\text{O}_2)$, を 3×10^{-7} — 6×10^{-6} Torr に制御した。基板には LaAlO_3 (001) 単結晶を用い、成膜中の基板温度は 600°C で固定した。X 線回折の結果、全ての薄膜がアナターゼ型酸化チタン (004) 配向を示していることを確認した。得られた $\text{Fe}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_2$ 試料およびターゲットの X 線吸収分光 (XAS) 測定から、試料内の鉄濃度は 2.2% であると見積もった。また、 $P(\text{O}_2)$ による膜中鉄濃度の違いは見られなかった。

【結果と考察】

磁気ポーラロンモデル

酸化物中の酸素欠損は磁気ポーラロンを形成し、そのポーラロン半径内の磁気モーメントを強磁性的に揃える。欠損濃度が薄い場合には各磁気ポーラロンがそれぞれ常磁性的にふるまうが、磁気ポーロンの濃度が高まり、お互いに重なり合うようになると、すべての磁気ポーラロンが強磁性的に揃いパーコレーションを起こすことにより試料全体が強磁性を示すようになる。この臨界酸素欠損濃度 $n_{\square}^{\text{crit}}$ は有効ボーア半径 a_{H} によって

$$n_{\square}^{\text{crit}} \approx 1.8 \times 10^{22} a_{\text{H}}^{-3}$$

で与えられる。一方酸素欠損をドナーとする半導体が金属転移を示す臨界キャリア濃度 n_c は、モット条件から

$$n_c \approx 3.6 \times 10^{22} a_{\text{H}}^{-3}$$

となる。両臨界濃度が 1 程度の係数を除きとよく一致していることから、磁気ポーラロンモデルによると、強磁性への転移と金属への転移がほぼ同時に起こると予測される。キャリア誘起モデルではこのような現象を説明できない。

常磁性—強磁性転移と金属絶縁体転移

図 1 に SQUID による磁化—磁場曲線を示す。 $P(\text{O}_2)$ が 1×10^{-6} Torr 以下の試料で強磁性特有のヒステリシスを示している。一方、 3×10^{-6} Torr 以上では無視できる程度の磁化しか示さないことから、 $P(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$ Torr と 3×10^{-6} Torr の間で、常磁性—強磁性転移を起こしていることが分かる。

図 2 に試料の抵抗率の温度依存性を示す。 $P(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$ Torr 以下の強磁性試料では、室温付近の抵抗率 ρ (RT) は $0.1 \Omega\text{cm}$ 以下であり、温度に対して抵抗率がわずかに上昇する金属的な挙動を示しているのに対して、常磁性試料である 3×10^{-6} Torr 試料では、 $d\rho/dT < 0$ の絶縁体的である。以上の結果から、 $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ 薄膜は成膜時の酸素分圧に対して常磁性—強磁性転移と金属絶縁体転移を示し、その転移境界はほぼ一致している。

この結果は磁気ポーラロンモデルを支持する。さらに、同モデルとの定量的な比較を行うため、 n_c 、 $n_{\square}^{\text{crit}}$ 値を見積もった。アナターゼ型二酸化チタンにおける有効ボーア半径 a_{H} として文献値 $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ を用いると、 $n_c \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $n_{\square}^{\text{crit}} \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

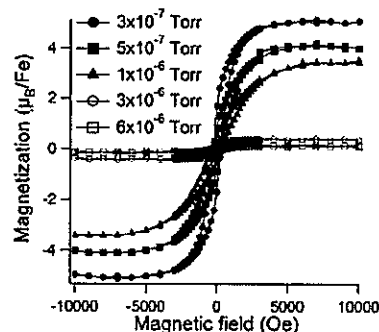


図 1: FeTiO_2 薄膜の磁化—磁場曲線

を得る。この臨界酸素欠損濃度 $n_{\square}^{\text{crit}}$ はキャリア濃度に換算すれば $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ となり、図 3 a) に示した Fe:TiO₂ 薄膜の強磁性転移境界 ($P(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) でのキャリア濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と非常によく一致している。以上の結果から、遷移金属ドーピング酸化チタンの強磁性が酸素欠損の作る磁気ポーラロンのパーコレーションによって生じていることを強く支持する初めての実験結果を得た。

Nbドーピングによるキャリア制御

上述の実験結果は磁気ポーラロンによる強磁性の発現を強く支持する結果ではあるが、キャリア誘起説を完全に否定するものではない。酸素欠損はキャリア電子を放出するため、必然的にキャリア電子の増加につながる。実際、図 3 a) に示すように、常磁性から強磁性の転移に際して $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と大きくキャリア濃度が変化している。そこで、Nb3%をさらに共ドーピングすることによりキャリア電子のみを制御した試料 ($\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.03}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_2$) を作製し、その輸送特性、磁気特性を評価した。図 3 a) に示すように、作製した $\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.03}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_2$ 試料のキャリア濃度は $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と、強磁性 Fe:TiO₂ のキャリア濃度 ($\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) を大きく上まっている。また、酸素分圧によるキャリア濃度の変化はほとんど見られない。

$\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.03}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_2$ の室温における磁化—磁場曲線を図 3 b) に示す。磁化の酸素分圧依存性は、Fe:TiO₂ 試料の場合と同様であり、常磁性—強磁性境界は 1×10^{-6} と $3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の間にあることが分かる。すなわち、

$\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.03}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_2$ 試料はすべて、キャリア濃度だけから見れば強磁性 Fe:TiO₂ 試料のそれを大きく上まっているにも関わらず、Fe:TiO₂ 同様の常磁性—強磁性転移を示している。このことから、強磁性はキャリア電子の増加だけでは発現せず、酸素欠損が必須であることが分かり、キャリア誘起説は完全に否定された。

局所電子状態と磁性

Fe:TiO₂ 試料の鉄の局所電子状態と磁性の関係を調べるため、X線吸収分光 (XAS)、X線磁気円二色性 (XMCD) の実験を行った。実験はすべて KEK-PF、BL-7A で行った。図 4 に Fe:TiO₂ 試料と参照試料の Fe₂O₃ (III) の鉄 L₃ 端吸収スペクトルを示す。試料の鉄 L₃ 端吸収スペクトルはさらにピーク a とピーク b に分裂している。このような鉄の L₃ 吸収端の分裂は通常鉄 3 価と 2 価の混合状態として理解されている。参照試料の Fe₂O₃ (III) のスペクトルではピーク b がメインピーク、ピーク a が弱いサブピークとなっている。一方で鉄 2 価の酸化鉄 (II)、FeO ではこの比が逆転するため、ピーク a、b の強度比がそれぞれ鉄の 2 価、3 価の相対量を示すことになる。

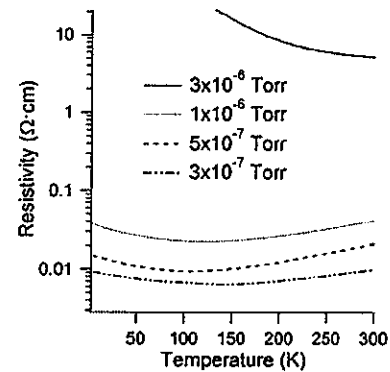


図 2: Fe:TiO₂ 薄膜における抵抗率の温度依存性

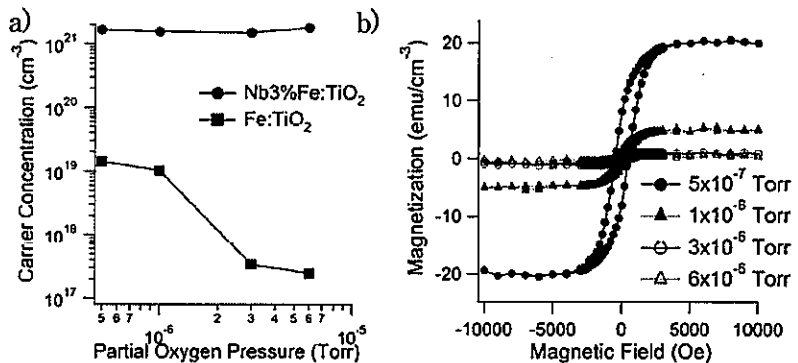


図 3: a) キャリア濃度 (室温) の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性 b) 室温における $\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.03}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_2$ の磁化—磁場曲線

図4から分かるようにピークaとピークbの相対強度、 I_a/I_b 、は $P(O_2)$ と共に単調に減少していることから、試料内での鉄2価の量は $P(O_2)$ と共に減少していることが分かる。このことは常磁性-強磁性境界で鉄2価の量が大きく増大していることを意味しており、鉄2価だけが強磁性を担っていることを示唆している。

このことをさらに検証するため、XMCD測定を行った。結果を図5に示す。強磁性試料 (5×10^{-7} Torr) と常磁性試料 (3×10^{-6} Torr) についてそれぞれ測定している。常磁性試料では ρ^+ (赤線)、 ρ^- (青破線) それぞれの吸収スペクトルがほぼ一致しており、円二色性を示していない。一方で、強磁性試料では明確な差が見られている。このことから観測されたXMCDシグナルは強磁性由来のものであることが分かる。また、強磁性試料で見られたXMCDはピークaでのみ観測されており、ピークbではほとんど差がない。以上の結果から $Fe:TiO_2$ 試料の強磁性は鉄のほぼ2価だけが担っていることが明らかになった。

以上の結果は、試料内での鉄原子と酸素欠損の配置を考えることで理解することが出来る。二酸化チタン中のチタン原子を鉄原子が置換している場合、鉄の価数を4価から3価、または2価にするために鉄原子近傍に酸素欠損 (\square) が必要になる。鉄2価の場合には酸素欠損1つで補償されるため $Fe^{2+}-\square$ という構造をとることが予想される。一方で、鉄3価の場合には酸素欠損が1/2個必要であるため、鉄3価がペアを作り $Fe^{3+}-\square-Fe^{3+}$ という鉄原子が並んだ構造をとると考えられる。酸化物中でこのように磁性原子が隣り合う場合には超交換相互作用によって反強磁性的な相互作用が生じることが多いことがよく知られている。この結果、鉄3価の磁気モーメントは全体としては0になり、実験結果のように鉄の2価だけが全体の磁性に効いてくることになる。

【まとめ】

本研究では、成膜時の酸素分圧を調整することによりFeドープ酸化チタンの強磁性を制御し、強磁性転移境界における金属絶縁体転移を観測した。この境界におけるキャリア濃度の閾値は磁気ポーラロンモデルと良い定量的な一致を示し、強磁性の発現が磁気ポーラロンのパーコレーションであることを証明した。また、FeとNbの共ドープを行い、酸素欠損由来とは独立にキャリアをドープしても、強磁性転移を示す酸素分圧境界が変化しないことから、キャリア誘起説を明確に否定することが出来た。また、XMCD測定から、鉄の2価だけが強磁性を担っていることが分かった。この結果は、磁性原子の局所電子状態と磁性との間に相関があることを示しており、磁気ポーラロンモデルに対して新たな議論を加える必要がある。

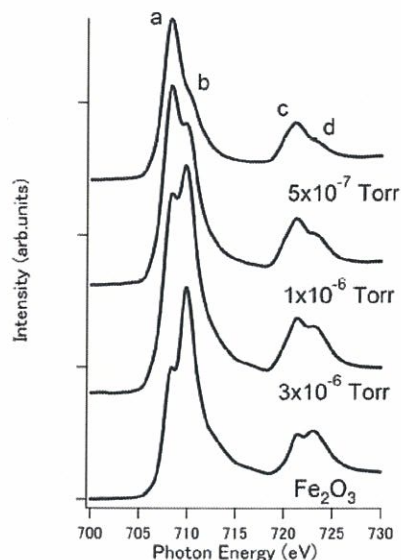


図4: $Fe:TiO_2$ 試料と Fe_2O_3 粉末の鉄 L 端 X線吸収スペクトル

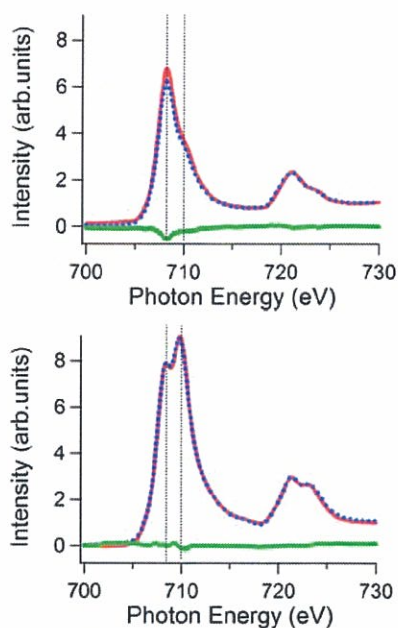


図5: 強磁性試料 (左: $P(O_2)=5 \times 10^{-7}$ Torr) と常磁性試料 (右: $P(O_2)=3 \times 10^{-6}$ Torr) の円偏光 X線吸収スペクトル (ρ^+ : 赤線、 ρ^- : 青破線) と XMCD スペクトル (緑線)