

磁性元素を含まない半導体ナノ粒子で観測される室温強磁性の特性

日本大学 理工学研究科 物理学専攻

高瀬 浩一

1. はじめに

2000年頃より、半導体と強磁性の両方の特性をもつ強磁性半導体は、電子のもう一つの自由度である「スピン」を活かした半導体デバイスには不可欠であることから、盛んに研究が実施された。基本的に、非占有状態をもたない半導体が、非占有状態が磁性の起源である強磁性を示すことは、原理上、不可能であるので、半導体中に薄く磁性元素を導入した希薄磁性半導体が研究対象となり、(Ga, Mn)As[1]で初めて磁性半導体が実現された。しかしながら、この物質の強磁性転移温度は、120 K であるため、実用研究には至らなかった。

時期を同じくして、磁性元素を含んでいない酸化物半導体ナノ粒子が室温で強磁性を示すことが報告され注目を集めた。具体的な酸化物は、様々であり、MgO[2-7]、ZnO[8-13]、TiO₂[14-17]、SnO₂[18-21]、Al₂O₃[22, 23]などが挙げられる。この現象で注目すべきことは、バルクサイズの粉末では強磁性は観測されず、ナノメートルサイズとなることで強磁性が観測されることである。このような背景から磁気モーメントの起源は、ナノ粒子表面の欠陥であると推察された。実際、代表的な酸化物半導体である ZnO に対して、放射光 X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定が実施され、酸素が磁気モーメントを担っていることが明らかになっている[24]。以上のような実験的研究の他、強磁性発現機構を明らかにするために、様々な電子状態が提案され、これに基づく計算がなされたが、全ての計算結果において、フェルミエネルギーで有限な状態をもつ金属状態となっている。

2. 研究課題

上述のように、室温強磁性を示す具体的な物質や磁気モーメントに関しては、多くの情報が得られているが、強磁性発現機構に関しては、以前、不明である。以下は、考えられる研究課題である。

(1) 欠陥に伴う不対電子が磁気モーメントをもつことは理解できるが、なぜ、ナノ粒子でないと強磁性は発現しないのであろうか。

(2) 計算に関する多くの報告例は、物質が金属であることを示している。もし、金属であるなら、ナノ粒子でなくとも、強磁性は RKKY 相互作用を通して発現すると考えられる。ナノ粒子の電気的特性は本当に金属的であるのであろうか？

(3) 試料が半導体である場合、どのようにして強磁性秩序は達成されるのか？

(4) ZnO では、酸素 2p 電子が磁気モーメントをもつが、p 軌道の広がり、強磁性にどのような影響を与えるのか？

3. 目的

上記の課題を明らかにするために、以下のような仮説を提案する。

通常の結晶には、必ず欠陥が存在し、これに伴う磁気モーメントも存在するが、欠陥による不対電子間の距離は、格子定数よりはるかに大きく、従って直接的な磁気相互作用は働かない。結晶がナノメートルサイズに小さくなると、不対電子間距離が狭まるが、以前として、その距離は、格子定数より大きく、直接相互作用は働かないと考えられる。このような状況で、強磁性が発現するには、磁気モーメント間を媒介する、いわゆる、間接相互作用が必要であり、*s-d* 相互作用である RKKY 相互作用と磁気ポーラロン相互作用が挙げられる。RKKY 相互作用は、伝導電子である *s* 電子を介した相互作用であり、これは、金属状態を基にしたものである。一方、磁気ポーラロン相互作用は、半導体に適応でき、半導体のドナーやアクセプター、あるいは、励起子も磁気ポーラロンになり得る。ナノ粒子を舞台にした室温強磁性が間接相互作用を介した現象であるなら、ナノ粒子が半導体であるか金属であるかを見極めることが重要である。もし、ナノ粒子が金属的性質をもつのであれば、磁気モーメントを担う電子軌道の広がり、強磁性に影響しないことが予想され、また、逆に、半導体的性質をもつのであれば、電子軌道の重なり効果は、磁化の大きさに大きく影響すると考えられる。

先述のように、ZnO では、磁気モーメントの起源が明らかになっているので、本研究では、この系列物質群に注目し、アニオンを酸素からテルルまでかえることで、磁気モーメントを担う電子を *2p* 電子から *5p* 電子へと変化させ、その磁化の大きさや光学特性を明らかにし、この現象の物理機構について深慮する。

4. 実験

この研究において最も注意を払わなければならないのは、強磁性不純物の混入である。不純物評価には、通常、粉末 X 線回折 (XRD) 測定が用いられるが、市販の装置の分解能は、せいぜい 1 % 程度であり、強磁性不純物の確認には、感度不足である。超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) を用いた磁化測定による不純物確認を実施した場合、その確度は 1 ppm 程度と非常に高く、強磁性不純物の確認には、適している。そこで、我々は、ナノ粒子の出発原材料の磁化測定を室温にて行い、強磁性の確認されなかった原材料のみを用いてナノ粒子の準備を行なった。

ZnO、ZnS、ZnSe ナノ粒子は、市販の粉末試料をボールミルにより、400 rpm の回転数で 1 時間粉碎して準備した。ZnTe だけは、化学量論比通りの Zn 粉末と Te 粉末を石英管に真空封入し、これを加熱することで、原材料となる微結晶を準備した。購入原材料と粉碎試料の結晶構造の確認は、XRD 測定で行った。試料の表面形状観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて実施し、光学特性評価として、拡散反射測定を行なった。磁気特性の評価には、SQUID 磁束計を用いた室温での磁化測定を用いた。

磁気ポーラロン効果を確認するには、ポーラロンとなり得るキャリアを試料に導入し、磁化の増大を確認すればよい。キャリア導入に関しては、様々な方法があり、また、導入ドーパントの種類も数多い。本研究では、最も簡単な方法として、試料への水素導入を選択した。水素は、最も小さな元素であり、水素ガス中での加熱処理で導入可能である。そこで、ZnO ナノ粒子を水素雰囲気 400°C で熱処理し、試料の磁化を評価した。更に、水素処理した試料を大気

下 200°C で加熱し、水素の放出も試みた。もし、水素が放出されるのであれば、磁化の大きさは、元の大きさに戻るはずである。

5. 実験結果

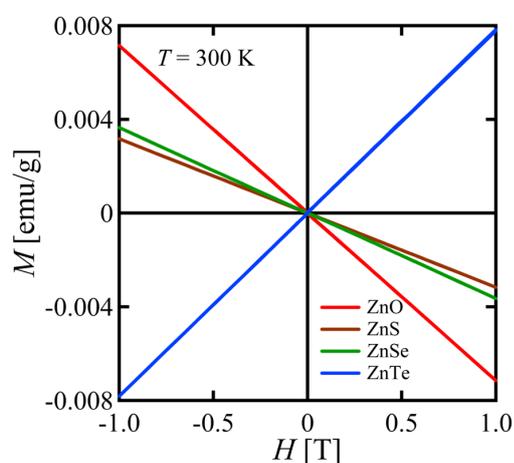


図 1 原材料の磁化の磁場依存性

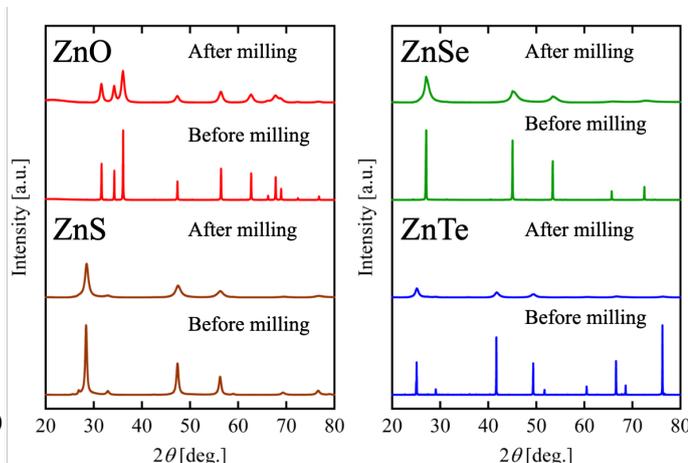


図 2 原材料と粉碎試料の XRD プロファイル

図 1 に購入粉末および化学気相法で作製した ZnTe 微結晶の磁化の磁場依存性を示す。ZnO、ZnS、ZnSe は、磁場に対して負の傾きの直線を示し、反磁性であることがわかる。一方、ZnTe は、正の傾きの直線を示した。いずれの試料にも、ヒステリシスは観測されず、これらの試料に強磁性不純物は含まれていないことが確認された。図 2 は、原材料および粉碎試料の XRD プロファイルである。ZnO は、ウルツ鉱型構造、ZnS、ZnSe、ZnTe は閃亜鉛型構造で、粉碎後も結晶構造は変化しないことがわかる。また、粉碎することで、強度が著しく減少し、半値幅は広がっている。これは、結晶子サイズが小さくなっているためである。図 3 は、粉碎前後の試料の表面形態を観測した結果である。いずれの試料も粉碎により粉末サイズが小さくなっていることが確認された。

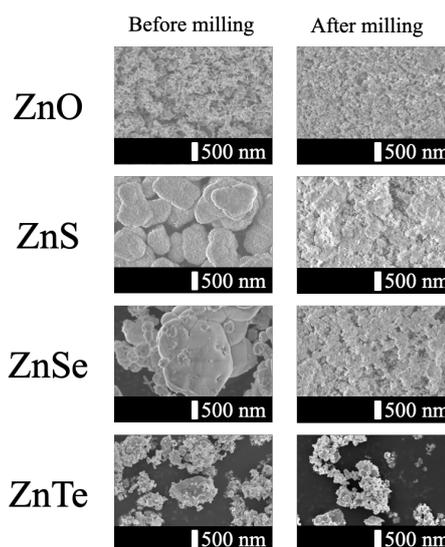


図 3 試料の SEM 像

図 4 は、粉碎前後の室温における拡散反射スペクトルである。粉碎前の試料では、光の波長が近赤外から小さくなると、いずれの試料も急峻な減少を示し、バンドギャップが存在していることがわ

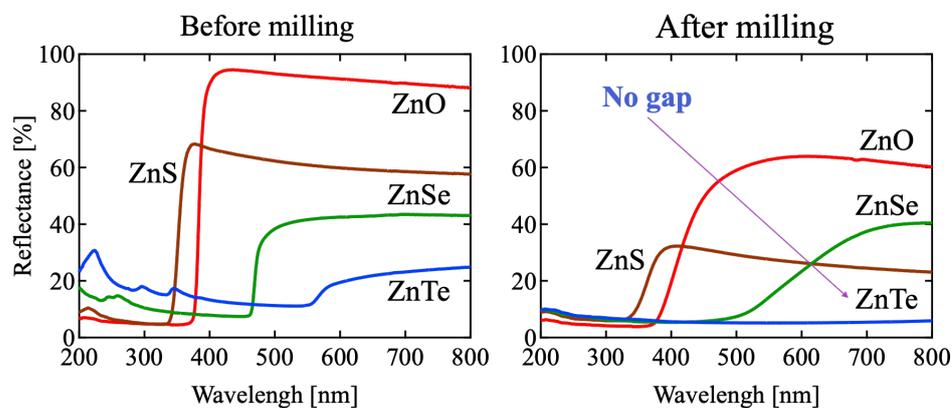


図 4 試料の拡散反射スペクトル

かる。粉碎後では、反射スペクトルの変化は緩やかになるが、ZnO、ZnS、ZnSeには、バンドギャップが確認できる。一方、ZnTeでは、反射率の急激な変化は観測されず、ZnTeでは、バンドギャップが消失した可能性がある。図5は、粉碎試料の室温における磁化の磁場依存性である。ZnSでは、磁化の大きさがかなり小さいが、全ての試料でヒステリシスが確認でき、強磁性になっていることがわかる。磁化の大きさは、ZnSeで最大で、ZnTeで急激に小さくなっており、軌道の広がり依存性が影響しているかもしれない。図6は、強磁性を示したZnOナノ粒子を水素中でアニールした試料の磁化を示したものである。アニール前と比較して、磁化が増大している。これは、当初の予想の通り、導入された水素1s電子が磁気ポーラロンとなり、強磁性成分が増強したものと考えられる。さらに、水素アニール試料を大気中で熱処理すると、今度は、減少に転じ、磁化の大きさは元の値に戻る。このように、追加したキャリアが磁化の大きさに大きく影響することは、試料中に存在するキャリアが少ない半導体状態にあることを示唆している。このことは、拡散反射の実験結果ともよく一致している。

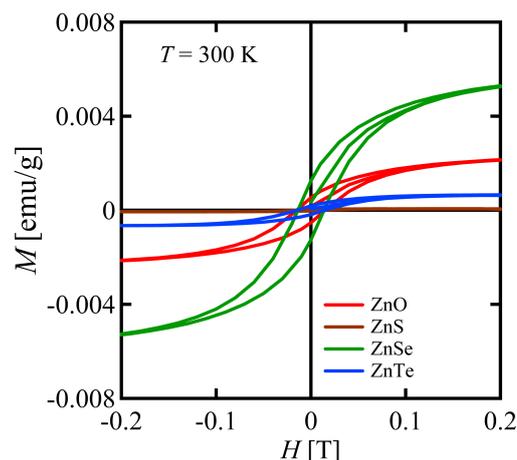


図5 粉碎試料の磁化の磁場依存性

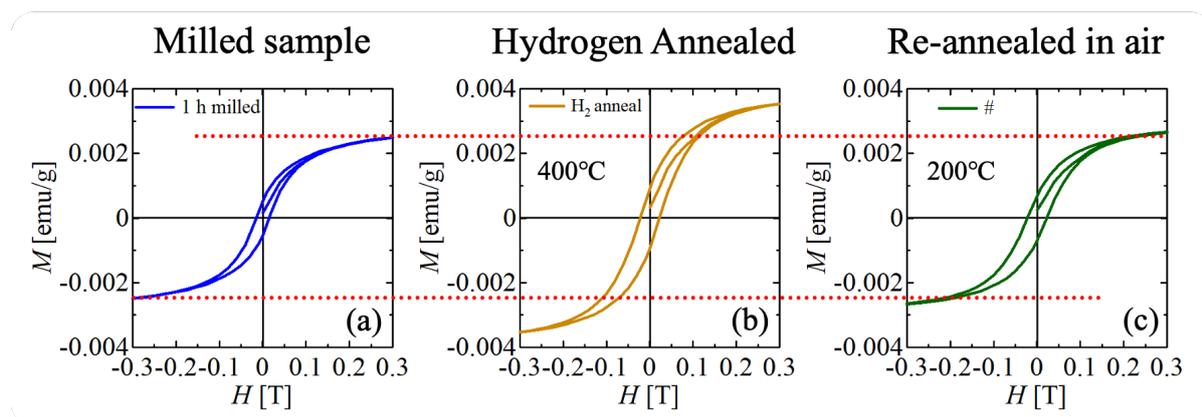


図6 ZnOの粉碎試料(a)、水素アニール試料(b)と水素アニール試料を大気アニールした試料(c)の磁化の磁場依存性

6. まとめ

本研究では、アニオンが磁性を担うと考えられる ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe に注目し、これらのナノ粒子が半導体であるかどうかを光学測定から評価し、また、アニオンの p 軌道の広がり強磁性に与える効果も調査した。その結果、ZnO、ZnS、ZnSe ナノ粒子には、バンドギャップが観測されたことから、これらのナノ粒子は半導体であり、一方、ZnTe ではギャップが消失し、試料が金属的になっていると推察される。ナノ粒子の磁化は、ZnS < ZnO < ZnTe < ZnSe の順で大きくなった。特に、ZnSe に比べて、ZnTe の磁化が小さくなったのは、磁性を担う $5p$ 電子が遍歴的になり、局在磁気モーメントの大きさが小さくなったためであると考えられる。

ZnO に対して行った水素アニール実験の磁化増強から、強磁性秩序の形成には磁気ポーラロン相互作用が働いていると推察される。この磁化の変化は、追加キャリアが有効的に働くことを示しており、このような状況を与えるのは、試料が半導体の場合である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- [1] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno & D. D. Awschalom, Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure, *Nature* **402**, 790 (1999).
- [2] J. I. Beltrán, C. Monty, L. Balcells, and C. Martínez-Boubeta, Possible d^0 ferromagnetism in MgO, *Solid State Commun.* **149**, 1654 (2009).
- [3] J. Hu, Z. Zhang, M. Zhao, H. Qin, and M. Jiang, Room-temperature ferromagnetism in MgO nanocrystalline powders, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192503 (2008).
- [4] T. Uchino and T. Yokoi, Spin-polarized ground states and ferromagnetic order induced by low-coordinated surface atoms and defects in nanoscale magnesium oxide, *Phys. Rev. B* **87**, 144414 (2013).
- [5] C. N. Rao, U. T. Nakate, R. J. Choudhary, and S. N. Kale, Defect-induced magneto-optic properties of MgO nanoparticles realized as optical-fiber-based low-field magnetic sensor, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 151107 (2013).
- [7] B. Gu, N. Bulut, T. Ziman, and S. Maekawa, Possible d^0 ferromagnetism in MgO doped with nitrogen, *Phys. Rev. B* **79**, 024407 (2009).
- [8] A. Pimachev, V. Proshchenko, and Y. Dahnovsky, Dramatic Drop of d^0 Ferromagnetism with ZnO Nanocrystal Size in Vacuum and Air, *J. Phys. Chem. C* **121**, 19401 (2017).
- [9] W. Liu, W. Li, Z. Hu, Z. Tang, and X. Tang, Effect of oxygen defects on ferromagnetic of undoped ZnO, *J. Appl. Phys.* **110**, 013901 (2011).
- [10] X. Xu, C. Xu, J. Dai, J. Hu, F. Li, and S. Zhang, Size Dependence of Defect-Induced Room Temperature Ferromagnetism in Undoped ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **116**, 8813 (2012).
- [11] C. Guglieri, E. Céspedes, A. Espinosa, M. A. Laguna-Marco, N. Carmona, Y. Takeda, T. Okane, T. Nakamura, M. García-Hernández, M. Á. García, J. Chaboy, Evidence of Oxygen Ferromagnetism in ZnO Based Materials, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2094 (2014).
- [12] G. Xing, D. Wang, J. Yi, L. Yang, M. Gao, M. He, J. Yang, J. Ding, T. C. Sum, and T. Wu, Correlated d^0 ferromagnetism and photoluminescence in undoped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 112511 (2010).
- [13] G. Z. Xing, Y. H. Lu, Y. F. Tian, J. B. Yi, C. C. Lim, Y. F. Li, G. P. Li, D. D. Wang, B. Yao, J. Ding, Y. P. Feng, and T. Wu, Defect-induced magnetism in undoped wide band gap oxides: Zinc vacancies in ZnO as an example, *AIP Adv.* **1**, 022152 (2011).
- [14] H. Peng, J. Li, S. S. Li, and J. B. Xia, Possible origin of ferromagnetism in undoped anatase TiO₂, *Phys. Rev. B* **79**, 092411 (2009).
- [15] Y. Tian and T. Tatsuma, Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
- [16] X. Wang, Y. Song, L. L. Tao, J. F. Feng, Y. Sui, J. Tang, B. Song, Y. Wang, Y. Wang, Y. Zhang, and X. F. Han, Origin of ferromagnetism in aluminum-doped TiO₂ thin films: Theory and experiments, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 262402 (2014).
- [17] B. Choudhury and A. Choudhury, Room temperature ferromagnetism in defective TiO₂ nanoparticles: Role of surface and grain boundary oxygen vacancies, *J. Appl. Phys.* **114**, 203906 (2013).
- [18] X. Liu, J. Iqbal, Z. Wu, B. He, and R. Yu, Structure and Room-Temperature Ferromagnetism of Zn-Doped SnO₂ Nanorods Prepared by Solvothermal Method, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4790 (2010).

- [19] L. Zhang, S. Ge, Y. Zuo, B. Zhang, and L. Xi, Influence of Oxygen Flow Rate on the Morphology and Magnetism of SnO₂ Nanostructures, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7541 (2010).
- [20] W. Zhou, X. Tang, P. Xing, W. Liu, and P. Wu, Possible room-temperature ferromagnetism in SnO₂ nanocrystalline powders with nonmagnetic K doping, *Phys. Lett. A* **376**, 203 (2012).
- [21] V. B. Kamble, S. V. Bhat, and A. M. Umarji, Investigating thermal stability of structural defects and its effect on d⁰ ferromagnetism in undoped SnO₂, *J. Appl. Phys.* **113**, 244307 (2013).
- [22] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides, *Phys. Rev. B* **74**, 161306 (2006).
- [23] G. Yang, D. Gao, J. Zhang, J. Zhang, Z. Shi, and D. Xue, Evidence of Vacancy-Induced Room Temperature Ferromagnetism in Amorphous and Crystalline Al₂O₃ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **115**, 16814 (2011).
- [24] Observation of the origin of d⁰ magnetism in ZnO nanostructures using X-ray-based microscopic and spectroscopic techniques, Shashi B. Singh, Yu-Fu Wang, Yu-Cheng Shao, Hsuan-Yu Lai, Shang-Hsien Hsieh, Mukta V. Limaye, Chen-Hao Chuang, Hung-Chung Hsueh, Hsaiotsu Wang, Jau-Wern Chiou, Hung-Ming Tsai, Chih-Wen Pao, Chia-Hao Chen, Hong-Ji Lin, Jyh-Fu Lee, Chun-Te Wu, Jih-Jen Wu, Way-Faung Pong, Takuji Ohgashi, Nobuhiro Kosugi, Jian Wang, Jigang Zhou, Tom Regierg and Tsun-Kong Shamh, *Nanoscale* **6**, 9166 (2014).