

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22055

研究課題名(和文)非磁性酸化物の欠陥誘起磁気相転移と欠陥強磁性を利用したデバイスの提案

研究課題名(英文) Defect-induced magnetic phase transition of nonmagnetic oxides and device application of defect-induced ferromagnetism

研究代表者

田中 勝久(Tanaka, Katsuhisa)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：80188292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化亜鉛や二酸化チタンのような結晶は通常は磁場に対する応答がほとんどないが、結晶構造を保持したまま一部の酸素原子を取り除くと(これを酸素空孔という)、磁場に対する応答が強くなり、磁石のような性質を示すようになることが知られている。しかし、その理由については十分には明らかにされていない。本研究はその理由を探るとともに、ナノメートルの大きさを持つ微細な結晶を規則正しく並べ、その集合状態の磁場に対する応答や光との相互作用を調べることを目的とした。本研究ではそのような構造が光とユニークな相互作用を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化チタンを対象に、まずナノメートルサイズの微細な結晶が周期的に規則正しく配列した構造体を作製することから研究を始めた。これは、研究者らの過去の研究で二酸化チタンに酸素空孔を導入すれば、磁場に対する応答が強くなることが分かっているからである。ここでは金属チタンのナノメートルサイズの結晶が規則配列した構造を作り、これを二酸化チタンに変えるという方法を取った。これは新規な手法で、この研究を通じて初めて実現された。この種の構造体は、たとえば光信号を一方向のみに伝達するデバイスなどへの応用が可能である。

研究成果の概要(英文)：Crystals such as zinc oxide and titanium dioxide hardly respond to external magnetic fields. However, when some of the oxygen atoms are lacking (this situation is called oxygen vacancy) while keeping the crystal structure, the crystals become to respond to the magnetic fields rather strongly. The present study partly aims to clarification of mechanism to lead to such a phenomenon, which has not been completely revealed. Also, an attempt was made to fabricate periodic structure of nanosized titanium dioxide because such a structure can interact strongly and uniquely with light. When each of the titanium dioxide nanoparticles has the magnetic properties, such a periodic structure can work as a device which transmits a light signal only in one direction. In the present study, we have successfully fabricated such a periodic structure composed of nanocylinders of titanium dioxide and demonstrated that it uniquely interacts with light.

研究分野：無機固体化学

キーワード：酸化物 欠陥強磁性 ナノ結晶 ナノ周期構造 磁性材料

1. 研究開始当初の背景

ZnO、TiO₂、HfO₂などの酸化物は元来、反磁性体の範疇に入る物質であるが、これらに点欠陥を導入した酸化物は強磁性的挙動を示すことが2000年代初頭に見いだされ、現象の起源に興味もたれてきた。この欠陥強磁性酸化物の概念は酸化物磁性半導体の研究から生じたもので、スピントランジスタなどスピントロニクス素子として有望な磁性半導体の研究は、Co添加TiO₂など酸化物半導体に磁性元素を添加した系も対象とされてきた。研究代表者らもメカニカルアロイングで合成したMn添加ZnO結晶が室温で強磁性的挙動を示すことを見いだしている¹⁾。遷移元素を添加した酸化物半導体の強磁性の機構として束縛磁気ポーラロンモデルが提案されている。これは、酸化物イオンの空格子点に捕獲された不対電子が隣接する遷移金属イオンと相互作用して磁気モーメントの強磁性的配列を導くという機構である。その後、HfO₂など磁性イオンを含まない酸化物において、作製条件によっては室温で強磁性的挙動が観察されることが報告され、それを説明するモデルとして上記の概念の適用が試みられた。

この種の酸化物では磁気転移温度が高温にあるにもかかわらず磁化がきわめて低いことが実験的に明らかにされており、そのため、観察される強磁性的挙動は欠陥の電子状態に本質的なものではなく、酸化物の合成の過程で混入した強磁性金属やフェリ磁性酸化物といった不純物によるものであるとする主張がなされてきた。一方で、電子構造の理論計算に基づき、点欠陥を導入した酸化物の強磁性は欠陥に存在する不対電子や正孔が起源となる本質的な現象であるとする考えもあり、“欠陥強磁性”の機構については未だに議論が続いている。たとえば密度汎関数法による第一原理計算(スピン分極GGA法)で見積もられたZnOのZn²⁺欠陥近傍の状態密度からは、酸素原子に帰属する電子がスピン分極を受けることが示唆され、これが巨視的な強磁性の起源であると推測されている²⁾。もし、欠陥に存在するスピンの長距離的な相関が巨視的な強磁性をもたらすものであれば、欠陥の濃度を増やし、局在したスピンの乗る原子軌道の重なりを大きくすると、最終的には一重項状態となって安定化し、巨視的には反強磁性をもたらされるはずである。しかし、このような欠陥誘起磁気相転移は、これまでに実験・理論ともに検討された例がない。

2. 研究の目的

本研究では、比表面積が大きいことから点欠陥の導入が容易であると考えられる酸化物ナノ結晶を対象に、欠陥濃度を系統的に変えて、巨視的かつ微視的な磁性の変化を観察して、酸化物の欠陥強磁性が欠陥の持つスピンの長距離相関という本質的な電子状態に基づくものか否かを明らかにすることを目的の一つとする。さらに、上記のとおり、欠陥強磁性酸化物で観察される磁化はきわめて低いため、これを磁気機能材料やデバイスとして応用する試みはまったく成功していない。実用的な応用を可能にする一つのアイデアは、先に述べたナノ結晶の制御された配列を利用することである。たとえば欠陥強磁性酸化物でナノシリンダーを作り、シリンダーの高さ方向に磁化容易軸を形成できれば、その集合体は巨視的に大きな磁化を持った一つの磁性材料となりうる。特にシリンダーが光の波長程度の周期で規則的に配列した構造が構築できれば、入射する光は回折により構造内に閉じ込められ、欠陥強磁性体に内在する磁化との相互作用が増強されるため、磁気光学効果の増幅が期待できる。このような新規な磁性材料・磁気デバイスへ欠陥強磁性を展開することがもう一つの目的である。

3. 研究の方法

欠陥強磁性を示す酸化物としてTiO₂を対象に実験を行った。研究代表者らは先に、TiO₂薄膜を気相合成法によって作製し、磁性を評価して、室温において磁化が比較的弱い磁場に対して飽和するような強磁性的挙動を観察している(Fig.1)。本研究ではTiO₂のナノ周期アレイを作製することから実験を開始した。これまで、電子線描画による多結晶あるいはアモルファスのTiO₂から成るナノ周期アレイの作製が報告されているものの、ルチル型構造を持つ単結晶TiO₂のナノ周期アレイが作製できれば、結晶構造の異方性に応じた特性の違いなど本質的な物性についての情報を得ることができる。ここでは、電子線描画よりも安価で短時間でナノ加工が可能なナノインプリント法を利用した。TiO₂単結晶を準備し、表面にレジストを塗布した後、鋳型を用いてナノ周期パターンを転写した。その後、電子サイクロトロン共鳴(ECR)イオンビーム加工装置にてAr⁺イオンスパッタを用いてエッチングを行った。得られた試料の微視的な構造は走査型電子顕微鏡観察(SEM)によって調べた。

一方、異なる方法でもTiO₂ナノ周期アレイの作製を試みた。ここではTi金属の酸化によるTiO₂の生成を利用した。はじめに基板上にレジストを塗布し、電子線リソグラフィーを用いてナ

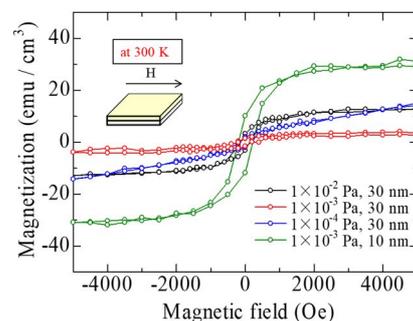


Fig.1 Magnetic field dependence of magnetization at 300 K for TiO₂ thin films prepared at varied oxygen pressures.

ノ周期構造を書き込んだ。その後、電子線蒸着によって Ti 金属薄膜をナノパターン化されたレジスト上に成長させ、リフトオフによってレジストと過剰な Ti を除去し、Ti 金属のナノシリンダーから成るアレイを得た。さらに Ti ナノ周期アレイを空气中で熱処理することによって TiO₂ ナノ周期アレイを得た。その際、予め Ti 薄膜を基板に蒸着し、熱処理による結晶相の変化を X 線回折測定によって調べた。その結果、800°Cでの熱処理によりルチル型 TiO₂ に帰属できる X 線回折ピークが現れ、900°C以上の温度で熱処理しても TiO₂ による回折線は強度、線幅ともほとんど変化しなかったことから、Ti ナノ周期アレイの熱処理も 800°Cで行った。

4. 研究成果

単結晶のナノインプリントとエッチングによって作製したナノ周期アレイの SEM 像を Fig.2 に示す。TiO₂ ナノシリンダーが正方形形状 (Fig.2(a)) および三角形形状 (Fig.2(b)) に並んだ周期構造が観察される。今回、ルチル型 TiO₂ 単結晶の異なる結晶面に対して、ナノシリンダーの直径、高さ、周期、配列の異なるアレイを作製することができた。

ただ、得られたアレイの光透過率の波長ならびに入射角依存性を測定したところ、個々のナノシリンダーに起因するミー共鳴や周期構造に応じた透過率の変化は観察されなかった。これは、周期的なナノシリンダーの配列は得られているものの、個々のシリンダーの形状と大きさにばらつきがあり、予想される回折条件

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_{in}(\theta) \pm \mathbf{G}(m_1, m_2) \quad (1)$$

が実験的に再現できていないことを意味する。ここで、 \mathbf{k}_0 は回折光の面内方向の波数、 $\mathbf{k}_{in}(\theta)$ は角度 θ で入射した光の波数、 $\mathbf{G}(m_1, m_2)$ はアレイの周期構造で決まる逆格子ベクトルであり、 m_1 と m_2 は回折の次数を表す。Fig.2(b)のような三角格子であれば

$$\mathbf{G}(m_1, m_2) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 \quad (2)$$

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(\mathbf{x} + \mathbf{y}/\sqrt{3}) \quad (3)$$

$$\mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\mathbf{x} - \mathbf{y}/\sqrt{3}) \quad (4)$$

となる。式(3)と(4)において a は格子定数である。

一方、Ti 金属の熱処理で得られた TiO₂ ナノ周期アレイの SEM 像を Fig.3 に示す。ナノシリンダーの形状や大きさの均一性ならびにアレイの周期は酸化によって影響を受けず、三角格子を組んだ TiO₂ ナノ周期アレイを作製することができた。酸化前の Ti 金属ナノ周期アレイと比べると、個々のナノシリンダーの体積の増加は見られるが、剥離やクラックといった欠陥は生じていない。また、Ti と TiO₂ のモル質量(それぞれ、47.867 g/mol および 79.87 g/mol)と密度(それぞれ、4.506 g/cm³ と 4.17 g/cm³)とから、Ti が TiO₂ に変換されることによる体積の増加は 1.80 倍となる。この値は、SEM 像から見積もられる各ナノシリンダーの酸化に伴う体積の変化と良く一致した。さらに、TiO₂ ナノ周期アレイの消光スペクトルの入射角依存性を測定したところ、周期構造に起因する光の回折条件(式(1)~(4))と整合した消光の増大が観察された。これは、TiO₂ ナノ周期アレイの各ナノシリンダーの形状と大きさが揃っており、ナノシリンダーの配列の周期も設計通りに精度良く作製できていることを示唆している。

本研究では、TiO₂ 単結晶のナノ加工プロセスで作製した試料では集団的なミー散乱の励起が観察されなかったため、磁気光学効果への応用を考えたとき特性を得る上では不十分であると考え、Ti 金属ナノ周期アレイを酸化する方法に切り替えて TiO₂ ナノ周期アレイを得た。このため、TiO₂ ナノシリンダーを還元処理することにより欠陥強磁性を発現するところまでは至っていない。一方で Ti の酸化を利用する方法では良好な TiO₂ ナノ周期アレイの作製に成功したため、今後、還元処理を行って、あるいは、Ti の酸化過程を制御する方法で TiO₂ に酸素欠陥を導入し、磁性ならびに磁気光学効果を評価する予定である。

文献

- 1) K. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 052501; *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2095.
- 2) J. Wu et al., *Phys. Stat. Sol. B* **254** (2017) 1600838.

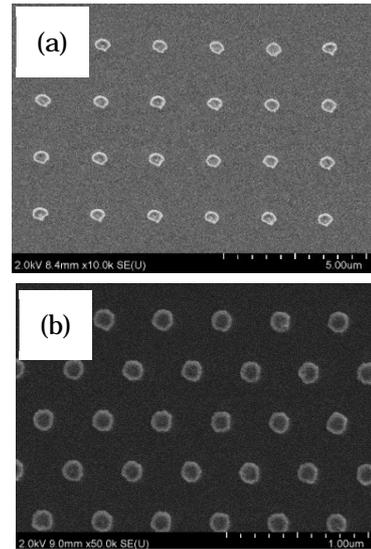


Fig.2 SEM image of nanocylinder array fabricated on TiO₂ single crystal. (a) Square array with pitch = 2000 nm, diameter = 460 nm on (001) surface. (b) Triangular array with pitch = 410 nm, diameter = 200 nm on (100) surface

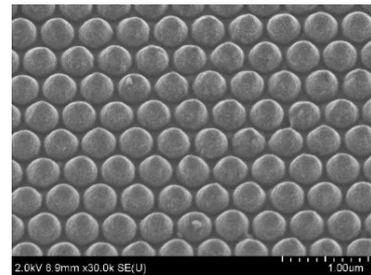


Fig.3 SEM image of TiO₂ nanocylinder array prepared by oxidation of Ti metallic nanocylinder array

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shunsuke Murai, Feifei Zhang, Koki Aichi, and Katsuhisa Tanaka	4. 巻 129
2. 論文標題 Oxidation pathway to the titanium dioxide metasurface for harnessing photoluminescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 163101-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0046637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	村井 俊介 (Murai Shunsuke) (20378805)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関