

平成30年6月20日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14135

研究課題名(和文) スピン偏極陽電子消滅法による酸化物空孔誘起磁性の検出

研究課題名(英文) Vacancy-induced ferromagnetism in metal oxides probed by spin-polarized positron annihilation spectroscopy

研究代表者

前川 雅樹 (Maekawa, Masaki)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員(定常)

研究者番号：10354945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸化物半導体の中には、原子空孔に局在した電子スピンにより強磁性化すると理論的に予測されているものがある。本研究ではスピン偏極陽電子消滅(SP-PAS)法を用いてこれを検証した。酸化亜鉛単結晶に酸素イオンビームを照射して原子空孔を導入すると、磁化測定では照射後に実際に磁化が検出された。SP-PAS測定では、消滅ガンマ線強度の磁場反転非対称性(磁気ドップラー(MDB)スペクトル強度)が、イオンビーム照射量の増大に伴って増大した。これはイオンビーム照射により導入された亜鉛空孔に局在電子スピンの存在を示している。本研究により、原子空孔が磁性の源であることが初めて実験的に裏付けられた。

研究成果の概要(英文)：We investigated the ferromagnetism of Zinc Oxide (ZnO) induced by oxygen implantation by using spin-polarized positron annihilation spectroscopy together with magnetization measurements. The magnetization measurements showed the appearance of ferromagnetism after oxygen implantation. The Magnetic Doppler broadening of annihilation radiation (MDB) spectrum showed asymmetry upon field reversal after oxygen implantation. The obtained MDB spectrum was well-explained with a theoretical calculation considering zinc vacancies. These results suggest the radiation-induced zinc vacancies to be the source of the observed ferromagnetism of ZnO.

研究分野：陽電子消滅

キーワード：陽電子消滅 子空孔 スピン偏極陽電子 空孔誘起磁性 酸化亜鉛 イオンビーム照射 d0強磁性 カチオン原

1. 研究開始当初の背景

希薄磁性半導体は、半導体に強磁性元素を少量添加した物質である。半導体としての特性を利用して電子スピンを操作できるデバイスを作成できると考えられ、スピントロニクス材料研究分野で注目されている。酸化亜鉛(ZnO)は希薄磁性半導体のベース材料として期待されている材料の一つである。ZnOにニッケルを少量添加すると磁性が発現することが理論計算で予測され、実験的にも確認されている。しかし肝心の磁性発現の原因については、添加原子が置換位置に入ることによって磁性を発現するという説の他、付随する原子空孔が磁性を誘起するという報告[1]があり、決着がつかない。

また以前より、ZnOのような金属酸化物・窒化物半導体においては、原子空孔にある不対電子の余剰スピンの局所的なスピン偏極をもたらす、これが強磁性を発現するということが理論計算の面から提案されていた。第一原理計算では亜鉛空孔(V_{Zn})が磁性の起源の有力候補である。ZnO中の V_{Zn} (つまりカチオン原子空孔)では、不対電子の波動関数の相互作用によりエネルギー準位が分裂する。ここを電子が占める際、中性原子空孔では2つの空席が生じ、 $2\mu_B$ (μ_B : ボーア磁子)の局所的な磁化を引き起こす。原子空孔が高濃度に形成されている場合、交換相互作用により材料全体が強磁性化する。これが理論的に提案されている空孔誘起磁性のメカニズム(カチオン原子空孔由来説)である[2]。しかし直接的な実験的証拠は存在しなかった。これは、これまで磁性検出に用いられる測定手法が、カチオン原子空孔にだけ存在する電子スピンを検出できないためである。

陽電子消滅法は、原子空孔を高感度に検出できる手法として知られている。さらに私は、陽電子のスピン偏極性を積極的に活用した「スピン偏極陽電子消滅(SP-PAS)法」[3]を開発している。これは、陽電子の消滅率が相手電子のスピン向きにより変化することを利用して、磁性材料の電子スピン状態を得る手法である。陽電子は、ZnO中の V_{Zn} (カチオン空孔)に良く捕獲されることが知られているため、SP-PAS法を用いればカチオン原子空孔に存在する電子スピンのみを高感度に検出できる。この特性は、空孔誘起磁性の研究に最適である。

近年、ZnOに発現する磁性を原子空孔の観点から明らかにするべく、Ni添加ZnO試料の(通常の)陽電子消滅測定が行われた[4]。その結果、陽電子消滅Sパラメータと磁化が同じ温度変化を示し、原子空孔と磁性に密接な関係があることが示された。しかし磁性がどの空孔種に由来しているのかは判別されていない。私は、自らが開発したSP-PAS測定装置を用い、Ni添加ZnO粉末凝集試料の測定を行った。この予備実験の結果、陽電子が原子空孔に捕獲され、消滅相手となる電子がス

ピン偏極している傾向が見られたが、原子空孔の種類や磁化の程度を決定する精度で測定を行うには至らず、カチオン原子空孔説を裏付けることはできなかった。そこでカチオン原子空孔説を検証し、原子空孔が磁性に与える影響を明らかにするため、更に詳細な実験を行うことを計画した。

- [1]K. Sato, Physica E10(2001)251.
- [2]O. Volnianska, Phys. Rev. B83(2011)205205.
- [3]A. Kawasuso, Phys. Rev. B83(2011)100406(R).
- [4] Z. Y. Chen, J. Appl. Phys. 112(2012)083905.

2. 研究の目的

本研究では、原子空孔を導入したZnO試料に対し、SP-PAS測定を行うことで、原子空孔と磁性の関係を明らかにすることを目的とする。特に理論計算で示されている「カチオン原子空孔由来説」に注目し、その検証を試みる。

3. 研究の方法

本研究着手後、Ni添加ZnO粉末凝集試料に対し、SP-PAS法を用いて原子空孔の同定を試みた。 ^{68}Ge 陽電子線源から放出される陽電子を試料に打ち込み、陽電子消滅Sパラメータの印加磁場強度依存性を詳細に測定した。結果を図1に示す。磁場に対する応答があれば正/負磁場に対するSパラメータ差が見られるが、測定精度を向上させたところ、予備実験の結果と異なり、統計的に有意な差を見出すには至らなかった。これは、線源法ではZnO粉末内部にまで陽電子が侵入し、粉末混合焼結体表面にある原子空孔導入領域を精度よく調べることができないためと考えられた。当初計画では、この後陽電子消滅寿命測定を行い、原子空孔に関する詳細な情報を得る予定であったが、このような粉末試料に対しては効果的ではないことが明らかとなった。そこで、表面領域を深さ分解して調べることが出来る、スピン偏極低速陽電子ビームを用いた方法を採用することにした。図2に使用し

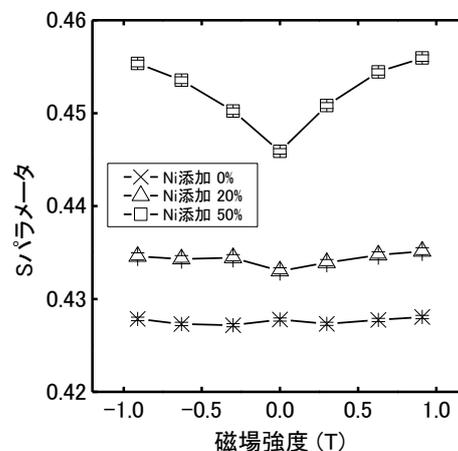


図1 線源法によって得られた、Ni添加粉末ZnO試料の、Ni添加量に対する陽電子消滅Sパラメータの磁場依存性。

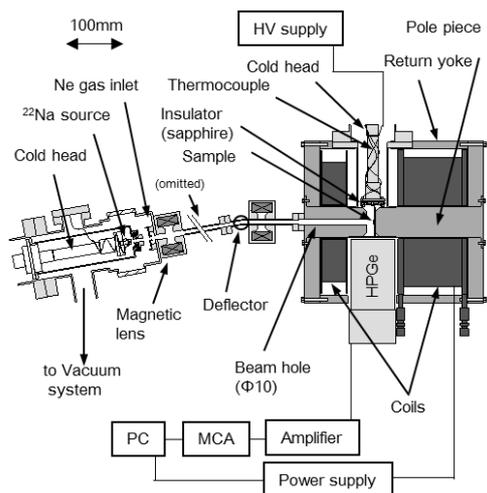


図 2 強磁場印加下スピン偏極陽電子測定装置の概略図。 ^{22}Na 線源と固体ネオン減速材で発生したスピン偏極低速陽電子ビームは、電磁石(最大 $\pm 1\text{T}$)内の試料へと照射される。高純度 Ge 検出器により、消滅ガンマ線のドップラー広がり測定を行う。

た装置の概略図を示す。

また、Ni 添加法による粉末試料への原子空孔導入では、大量の空孔を効率よく導入できるという利点があるが、もともと様々なタイプの空孔を多量に含む粉末 ZnO 試料では、どのような原子空孔がどれだけ導入されたのかを同定することが難しいことも分かった。そこで粉末試料に代わり、空孔含有量の少ない単結晶試料を用い、さらに空孔導入量を精度よく制御できるイオン注入法を用いて原子空孔導入を行うこととした。

試料には単結晶 ZnO を用い、酸素イオンビームを照射して原子空孔を導入した。作成した試料に対し磁化測定を行い、空孔導入により磁化が発現することを確認した。この後スピン偏極陽電子消滅測定を行い、ドップラー広がり (DBAR) 測定から空孔種同定を、磁気ドップラー (MDB: 正/負磁場印加下の DBAR スペクトルの差分) 測定から原子空孔にスピン偏極電子が存在しているかを調べた。あわせて理論計算を行い実験値との比較を行った。これによりカチオン原子空孔説の検証を試みた。

4. 研究成果

イオン照射によって原子空孔を導入した試料に対し、スピン偏極陽電子ビームを用いて、磁性を誘起する電子スピンの局在するかを調べた。試料は市販の水熱合成単結晶 ZnO で、大気中 1473 K での焼鈍により残留欠陥を除去した。この結晶に自己イオンである酸素イオンを 100 keV で打ち込み、原子空孔を導入した。TRIM コードを用いて原子空孔分布を推定すると、表面より 200 nm の深さまでに分布することが分かった。これに合わせ、陽電子の打ち込みエネルギーは 6

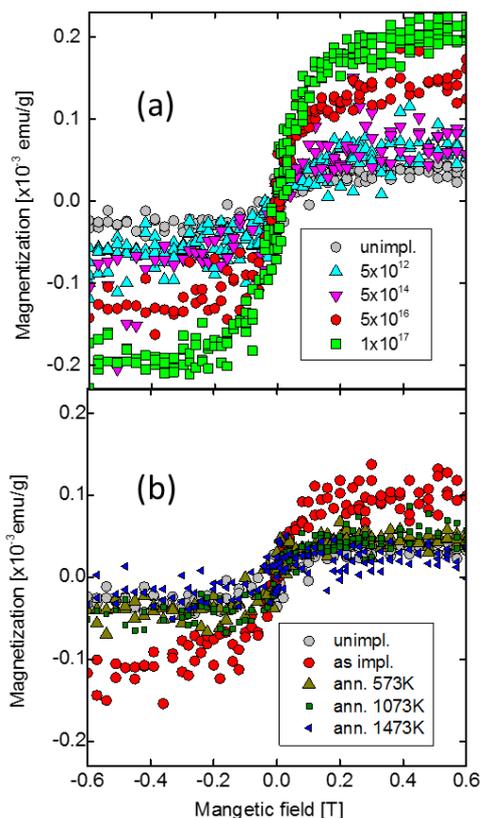


図 3 SQUID 測定により得られた (a) 酸素イオン照射前後の ZnO 試料の磁化 (M-H) 測定、および (b) 熱焼鈍特性測定の結果 (発表論文①より抜粋)。

keV に設定した。酸素イオン照射量は $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ から $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ で変化させた。照射後、大気中で 1473 K までの温度で熱焼鈍特性を測定した。

図 3(a) には超伝導量子干渉計 (SQUID) により得たイオン照射前後の磁化測定の結果を示す。照射前にはわずかなバックグラウンド磁化がみられるものの、酸素イオンビーム照射を行うとこれを大きく超える磁化が見られた。磁化はイオン照射線量が増加するにつれて増加し、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 付近で飽和する。バックグラウンド磁化は、結晶成長時の磁性不純物に起因するものと思われるが、これは厚さ 0.5 mm の試料全領域から生じるものである。一方、酸素注入によって誘起される磁化は、狭いイオン照射量域 ($\sim 200 \text{ nm}$) でのみ生じたものであり、したがって、酸素注入によって誘起された磁化は、非注入状態の残留磁化よりもはるかに大きい。図 3(b) には、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ で照射した試料に対する磁化曲線の熱焼鈍特性を示す。磁化は 573 K での焼鈍により未照射状態とほぼ同レベルまで減少する。以上より、酸素注入と熱焼鈍による磁化の発生と消失は、照射により ZnO 中に誘起された強磁性中心の熱焼鈍による回復と関連していることが分かった。

次に、導入空孔の同定のため、陽電子消滅ドップラー広がり (DBAR) 測定を行った。S-W

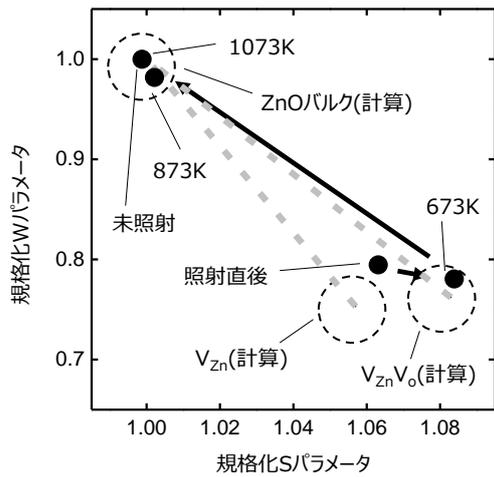


図4 照射前後及び熱焼鈍に対する S-W 相関(発表論文③より抜粋)。理論計算により得られた亜鉛空孔 (V_{Zn}) 及び複空孔 ($V_{Zn}V_o$) の領域も併せて示す。

相関をプロットしたものが図4である。未照射状態では $(S, W) = (1, 1)$ であるが、照射直後には V_{Zn} 領域近傍に移動し、熱焼鈍により複空孔 ($V_{Zn}V_o$) に近づいた後、未照射状態の値へと回復する。これは、陽電子は照射直後に亜鉛空孔を検出し、熱焼鈍で消失することを示している。この挙動は、従来報告されているものと同一であり、陽電子は酸素照射 ZnO 中に生成した V_{Zn} にほぼ完全に捕獲されることを示している。

以上の磁化測定と DBAR 測定の比較からは、 V_{Zn} と磁化の生成・熱焼鈍特性が酷似していることが分かる。この結果は V_{Zn} が磁化に密接に関連していることを示唆するものではあるが、磁化の由来であることを直接的に示すものではなく、従来の間接的な比較実験の域を出ない。一方、スピン偏極陽電子を用いれば、陽電子が捕獲される V_{Zn} に存在する偏極電子スピンを直接検出できる。図5(a)は SP-PAS 法を用いて得られた磁気ドップラー (MDB) スペクトルの照射量依存性を示す。未照射試料の MDB スペクトルはほぼ平坦であり、何の磁気反応も示さないが、酸素イオン照射により MDB スペクトルの振幅は増加し、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以上で飽和する。MDB スペクトル振幅は陽電子が捕獲されている位置での電子のスピン偏極を示すものであるため、この結果は V_{Zn} に局在電子スピが存在することを直接的に示している。図5(b)には $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の照射試料の MDB スペクトル熱焼鈍挙動を示す。MDB スペクトルが磁化同様 673 K 以上での熱焼鈍により消失することからも、上記のことは裏付けられる。MDB スペクトルは陽電子が捕獲されている V_{Zn} (カチオン原子空孔) での電子のスピン偏極を示すものであるため、上記のような V_{Zn} および磁化と同一の生成消失挙動は亜鉛空孔に局在電子スピが存在することを示しており、カチオン原子空孔説を裏付ける初めての直接的な実験結果である。

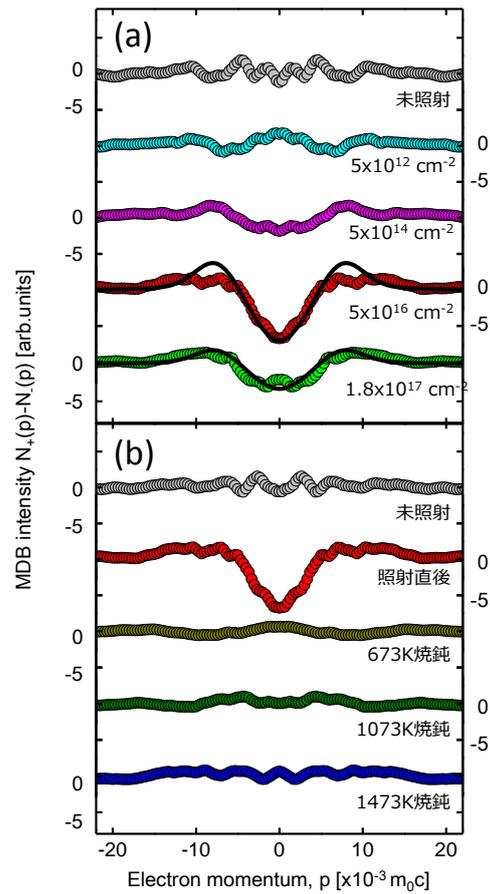


図5 スピン偏極陽電子消滅法を用いて得られた MDB スペクトルの (a) 照射量依存性、および (b) 焼鈍温度依存性(発表論文③より抜粋)。

さらに原子空孔を導入した ZnO 結晶モデルを用いた第一原理計算を行い、実験結果との比較を行った。64 原子の ZnO スーパーセルから Zn を取り去り V_{Zn} を導入し、ABINIT コードを用いて電子波動関数を計算した。原子空孔周辺の格子緩和は ABINIT コードの分子動力学シミュレーション機能を使用した。得られた電子波動関数に対し、陽電子の波動関数を二成分密度汎関数理論に基づいて自己無撞着に計算した。DBAR スペクトルは、3次元の運動量分布を空間で二重積分して1次元に投影して計算した。

図5(a)の $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ および $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 中の実線は、電的に中性な V_{Zn} を仮定して計算した MDB スペクトルの理論計算曲線である。両者ともに実験結果をよく再現し、 V_{Zn} に磁気モーメントが存在していることを示している。酸素空孔あるいは複空孔について MDB スペクトルを計算すると磁性反応は示さなかった。

理論的には、中性 V_{Zn} には余剰電子スピが二つ残存し、 $2.0 \mu_B$ の磁気モーメントを有すると考えられている。 V_{Zn} では、陽電子は近接する酸素の 2p 電子と優先的に消滅する。酸素原子の 2p 電子の運動量は、亜鉛原子の外殻電子の運動量よりも大きい。そのため、

MDB スペクトルの強度は図5に示すように $p = 0$ m_0c 付近の低運動量領域で負となると考えられる。

MDB 測定の結果を用いて、亜鉛空孔あたりの磁化の推定を行った。 V_{Zn} は、上述したように理論的には $2 \mu_B$ の磁化を持つと考えられるが、実験的に決定された MDB スペクトルの振幅は、理論計算の 40% であった。これより、 V_{Zn} 一つあたりの有効磁化は $0.8 \mu_B$ と推定される。 V_{Zn} はアクセプタ準位を有するが、イオン照射によりフェルミ準位はミッドギャップに位置し、 V_{Zn} の電荷状態は負に帯電する傾向にあると推測される。アクセプタ準位に電子が占有された結果、電子のスピン偏極が打ち消され、 V_{Zn} 一つあたりの磁化が減少した可能性がある。これは、強磁性の強さという点からは不利な特性ではあるが、一方で光照射などの外的要因でフェルミ準位を制御し、空孔の荷電状態を変化させることができれば磁化状態を制御できることを示している。これはスピントロニクスデバイス作製に有利な特性であると言えるため、今後、このような手法を用いた磁性制御の研究を展開していきたいと考えている。また、イオン注入法では多彩な元素を打ち込み可能であるため、酸素イオン以外のイオン種（特に遷移金属元素）を打ち込むことにより、希薄磁性半導体における原子空孔と磁性元素との関連を明らかにしていきたいと考えている。

本研究課題では、スピン偏極陽電子ビームを用いて空孔誘起磁性の検出と評価を行った。酸素イオン照射 ZnO で誘起される磁性の起源が、 V_{Zn} に局在する電子スピンであることを初めて実験的に見出した。

空孔導入により非磁性体が強磁性体になるというカチオン原子空孔説は、全く新しい磁性体材料の創製につながる可能性がある。本研究を通じ、SP-PAS 法が次世代デバイスの開発に向けた分析技術として有用であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

①前川雅樹、「スピン偏極陽電子ビームによる空孔誘起磁性の研究」、陽電子科学、査読有、第 10 号(2018) 29-37.

<http://positron-science.org/kaiho/index.html>

② M. Maekawa, S. Sakai, K. Wada, A. Miyashita and A. Kawasuso, "Vacancy-induced magnetism in GaN film probed by spin-polarized positron beam", QST Takasaki Annual Report, 査読有、QST-M-8 (2018) 133.

http://repo.qst.go.jp/?action=repository_uri&item_id=34490&file_id=8&file_no=1

③ M. Maekawa, H. Abe, A. Miyashita, S. Sakai, S. Yamamoto and A. Kawasuso, "Vacancy-induced ferromagnetism in ZnO probed by spin-polarized positron annihilation spectroscopy", Applied Physical Letters, 査読有、110 (2017) 172402-1-5. doi: 10.1063/1.4979696

④ M. Maekawa, H. Abe, S. Sakai and A. Kawasuso, "Vacancy-Induced magnetism in ZnO probed by Spin-Polarized Positron Beam", QST-Takasaki annual report 2015, 査読有、QST-M-2 (2016) 60.

http://repo.qst.go.jp/?action=repository_uri&item_id=30337&file_id=8&file_no=1

⑤ M. Maekawa, K. Zhou and A. Kawasuso, "Observation of Vacancy-induced Magnetism by the Spin-polarized Positron Annihilation Spectroscopy", JAEA-Review, 査読有、2015-022(2015)134.

doi:10.11484

〔学会発表〕(計 18 件)

①前川雅樹、境誠司、和田健、宮下敦己、河堀厚男、「スピン偏極陽電子ビームによる窒化ガリウム薄膜の空孔誘起磁性評価」日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年 3 月

②前川雅樹、境誠司、和田健、宮下敦己、河堀厚男、「スピン偏極陽電子ビームを用いた希薄磁性半導体中の空孔誘起磁性評価」QST 高崎サイエンスフェスタ 2017、2017 年 12 月

③前川雅樹、境誠司、和田健、宮下敦己、河堀厚男、「Vacancy-induced magnetism in metal oxides or nitrides probed by spin-polarized positron beam」、The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8)、2017 年 10 月

④前川雅樹、境誠司、和田健、宮下敦己、河堀厚男、「スピン偏極陽電子ビームによるイオン照射窒化ガリウム薄膜の空孔局在電子スピンの検出」日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年 9 月

⑤ A. Kawasuso, M. Maekawa 他 18 名, "Application of spin-polarized positron spectroscopy to some ferromagnetic systems", International Workshop on Physics with Positrons at Jefferson Lab 2017, 2017 年 9 月

⑥前川雅樹、宮下敦己、圓谷史郎、境誠司、山本春也、河堀厚男、「スピン偏極陽電子ビームを用いた窒化ガリウム薄膜の空孔誘起磁性の検出」、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年 3 月

⑦A. Kawasuso, M. Maekawa, H. J. Zhang 他 18 名, International workshop on computational science 2017, 2017 年 2 月

⑧前川雅樹、阿部浩之、宮下敦己、圓谷史郎、境誠司、河裾厚男、「スピン偏極陽電子ビームを用いた希薄磁性半導体中の空孔誘起磁性評価」、第 1 回 QST 高崎研シンポジウム、2017 年 1 月

⑨前川雅樹、圓谷史郎、境誠司、河裾厚男、「窒素イオン照射 GaN 膜の空孔誘起磁性評価」、平成 28 年度京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」、2016 年 12 月

⑩阿部浩之、前川雅樹、宮下敦己、境誠司、圓谷志郎、山本春也、河裾厚男、「スピン偏極陽電子ビームを用いたイオン照射酸化亜鉛による空孔誘起磁性効果」、第 53 回アイントープ・放射線研究発表、2016 年 7 月

⑪河裾厚男、張宏俊、周凱、前川雅樹、宮下敦己、阿部浩之、境誠司、他 12 名、“Spin-polarized positron annihilation spectroscopy on ferromagnets, surfaces and vacancies”、14th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications、2016 年 5 月

⑫阿部浩之、「スピン偏極陽電子ビームによって明らかにされた酸化亜鉛空孔誘起 d^0 強磁性」、第 25 回日本 MRS 年次大会、2015 年 12 月

⑬前川雅樹、阿部浩之、宮下敦己、李揮、河裾厚男、「陽電子で観る表面、界面、原子空孔、スピン」、第 31 回 PIXE シンポジウム、2015 年 10 月

⑭前川雅樹、周凱、河裾厚男、「スピン偏極陽電子消滅法による Ni 添加 ZnO 空孔誘起磁性の評価」、第 10 回高崎量子応用研究シンポジウム、2015 年 10 月

⑮阿部浩之、「イオンビーム照射で導入された原子空孔に由来する強磁性効果」、第 10 回高崎量子応用研究シンポジウム、2015 年 10 月

⑯阿部浩之、前川雅樹、周凱、河裾厚男、「スピン偏極陽電子ビームを用いた酸化亜鉛空孔誘起磁性の検出」、日本物理学会 2015 秋季大会、2015 年 9 月

⑰A. Kawasuso、“Spin-Polarized Positron Annihilation Spectroscopy: Present and Future”、17th International Conference on Positron Annihilation、2015 年 9 月

⑱河裾厚男、前川雅樹、宮下敦己、境誠司、「金属酸化物の原子空孔誘起強磁性効果の研究」、第 52 回アイントープ・放射線研究発表会、2015 年 7 月

〔図書〕(計 0 件)
なし

〔産業財産権〕
なし

〔その他〕(プレス発表 1 件)
世界に先駆けた技術を用いて、酸化亜鉛に放射線を照射すると強磁性が現れるしくみを解明—次世代デバイスの開発に向けた分析技術の有用性を実証—
<http://www.qst.go.jp/information/itemid/034-002172.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前川 雅樹 (MAEKAWA MASAKI)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員
研究者番号: 10354945

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

河裾 厚男 (KAWASUSO ATSUO)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員
研究者番号: 20354946

張 宏俊 (ZHANG HONJYUN)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究員
研究者番号: 50644374

(4) 研究協力者

阿部 浩之 (ABE HIROSHI)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主任研究員
研究者番号: 30354947