

真空焼鈍した Co ドープ In_2O_3 の
Co 価数状態および磁性に関する軟 X 線磁気円二色性解析
Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism Analysis of Valence and Magnetic State
in Vacuum-Annealed Co-Doped In_2O_3

片岡 隆史^{1,*}, 萩谷 明日菜¹, 朝倉 友彩¹, 佐藤 桂輔¹, 雨宮 健太²

¹ 茨城工業高等専門学校, 〒312-8508 茨城県ひたちなか市中根 866

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
Takashi KATAOKA^{1,*}, Asuna HAGIYA¹, Toa ASAKURA¹, Keisuke SATO¹, and Kenta AMEMIYA²

¹ National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College, 866 Nakane,

Hitachinaka, Ibaraki 312-8508, Japan

² Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho,
Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

希薄磁性酸化物半導体 (DMO) は、スピントロニクス材料として広く注目を集めている[1]。中でも酸化インジウム (In_2O_3) をベースにした DMO は、広いバンドギャップと高い透明性を有し、かつドーピングによって伝導性および磁性の制御が可能な点で多くの注目を集めている[2]。本研究では、Co を希薄添加した In_2O_3 に対して、軟 X 線吸収分光 (XAS) および軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) を実施し、Co の価数状態と磁気状態について評価した。

2 実験

試料としては、文献[3]に基づいて作製した、Co を 10% ドープした In_2O_3 ($\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$) 多結晶粉末を用いた。作製後の多結晶粉末に対して、800K×2h の真空焼鈍 ($\sim 10^{-5}$ Torr) を施した。XAS および XMCD 測定は、高エネルギー加速器研究機構の PF-BL16A にて実施した。測定は全電子収量 (TEY) モードを用い、いずれも室温で行った。

3 結果および考察

今回の実験において、明瞭な Co 2p-3d XAS スペクトルが得られた。XAS スペクトルでは、775~785eV 付近にわたって、複数の構造が観察されており、これらは Co^{2+} の XAS スペクトルの特徴に類似している[4]。また磁場 5T において、微弱ながらも明瞭な Co 2p-3d XMCD スペクトルが得られた。XMCD スペクトルは、前記の複数構造と同じエネルギー領域において観察されたことから、 $\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ の磁気特性は Co^{2+} に由来する可能性が高い。

化学量論的な観点からは、 In_2O_3 中のコバルトは Co^{3+} で存在することが予想される。しかし XAS の結果では、Co の電子状態は、主には Co^{2+} だった。この不一致は、真空焼鈍によって酸素欠損が導入され、それが元で電子ドーピングを引き起こしたことに起因すると考えられる。

今回得られた磁性の起源を説明する理論としては、二重交換相互作用モデル (Co^{2+} - Co^{3+} 交換相互作用[5]) や、BMP (Bound Magnetic Polaron) モデル (Co^{2+} -V_o- Co^{2+} 交換相互作用[6]) が考えられる。二重交換相互作用では、Co の 3d 電子が Co^{2+} と Co^{3+} の間を行き来することによって、Co 3d 電子のスピンを整列させるモデルである[5]。一方、BMP モデルでは、酸素欠損に束縛された局在電子が、交換相互作用を介して周囲の Co^{2+} イオンのスピンを整列させると考えられている[6]。

4 まとめ

本研究では、Co を 10% 添加した In_2O_3 に対して、Co 2p-3d XAS および Co 2p-3d XMCD 測定を実施し、Co の原子価状態および磁気状態の変化を評価した。XAS の結果、Co は主として Co^{2+} として存在しており、これは真空焼鈍により導入された酸素欠損に起因する電子ドーピングの影響と考えられる。さらに、XMCD 測定により、 Co^{2+} 由来の磁気信号が観測され、本系における磁性の担い手が Co^{2+} である可能性が示唆された。

参考文献

- [1] P. Bhardwaj *et al.*, *Physica B: Condensed Matter* **696**, 416596 (2025).
- [2] A. M. H. R. Hakimi *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 144429 (2010).
- [3] H. Kumagai *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **564**, 170150 (2022).
- [4] C. F. Chang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 116401 (2009).
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [6] J. M. D. Coey *et al.*, *Nature Materials* **4**, 173 (2005).

成果

1. T. Kataoka *et al.*, The 72nd Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics, Chiba, Japan, March 17, 2025.

* tkataoka@ibaraki-ct.ac.jp