

## 建設・改造ビームラインを使って — 新BL-16A特集 —

## 新 BL-16A を利用した ZnO ベース希薄磁性半導体の XMCD 測定

東京大学大学院新領域創成科学研究科 片岡 隆史  
 東京大学大学院理学系研究科 藤森 淳

## 1. はじめに

磁性体に X 線を照射したとき、その吸収強度が円偏光の回転方向により異なる性質を X 線磁気円二色性 (XMCD) という [1]。近年、放射光光源の発展に伴い、より高感度の XMCD 実験が可能になっている。特に軟 X 線を用いた XMCD 実験は、磁性体において磁性を担う電子状態についての情報を元素選択的に得ることのできる有効な方法であり、スピントロニクス材料をはじめとする新規機能性磁性材料の開発・物性解明などにおいて利用されている。近年は、ナノ磁性体、有機金属錯体、希薄磁性半導体 (diluted magnetic semiconductor: DMS) などの希薄磁性材料の XMCD 研究も盛んに行われているが、磁性イオンの希薄さ故に、それらの明瞭な XMCD スペクトルの観測は困難なことが多かった。

PF では、2007 年夏より始まった新 BL-16A 軟 X 線分光ビームラインの建設が完了し、2008 年 10 月からはユーザー利用実験も開始された。新 BL-16A のアンジュレータとビームライン光学系の高性能性 (高輝度・高偏極度) を生かせば、従来検出が困難、あるいは不可能だった微小な二色性の検出が可能になると期待される。このことは、新 BL-16A における XMCD 実験により、従来、明瞭な XMCD スペクトルの観測が容易でなかった DMS などの希薄磁性材料の物性研究が飛躍的に進歩することを意味する。我々は、新 BL-16A ビームラインを使って、ZnO に Mn 原子を希薄にドーピングした DMS (ZnO:Mn) において明瞭な Mn 2*p*-3*d* XMCD シグナルを観測した。本稿では、この結果と得られた Mn の局所電子状態に関する知見について報告をする。

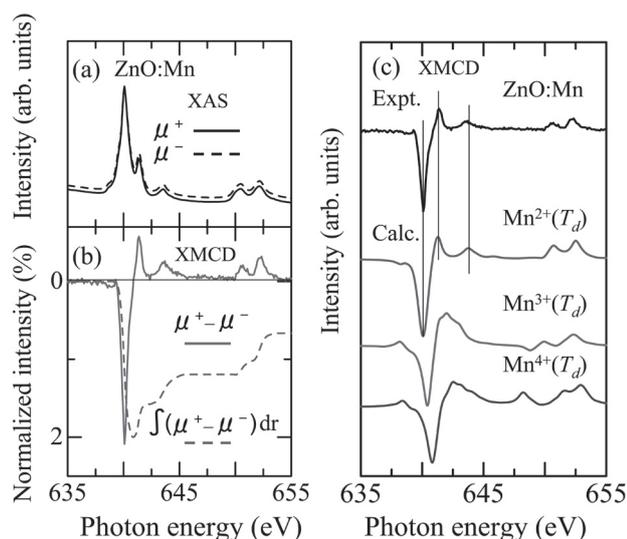
## 2. ZnO ベース希薄磁性半導体の XMCD 研究

DMS は半導体に少量の磁性イオンを添加して得られる磁性体であり、スピントロニクス材料として期待されている [2,3]。DMS は半導体と磁性体との双方の機能を備えた特異な磁氣的・電氣的性質を示すため、不揮発性メモリや光アイソレータなどへの応用が期待されているが、実用化のためには DMS が室温以上の高温で強磁性を示すことが必須である。第一原理計算 [4] や Zener の *p*-*d* 交換相互作用モデルを用いた理論計算 [5] によれば「*p* 型 ZnO:Mn は室温強磁性を示す」という予測が得られており、実際に ZnO:Mn 薄膜において、室温を越えた強磁性現象が観測されている [6]。強磁性の起源としては、Zn サイトを置換した Mn 3*d* と O 2*p* 軌道が *p*-*d* 混成を起こし、その結果、ホ

ールを介して Mn 3*d* スピンが揃うという *p*-*d* 交換相互作用モデル [5,7] と、Zn サイトを置換した Mn 3*d* 同士が二重交換相互作用を引き起こすという *d*-*d* 交換相互作用モデル [4] が提唱されている。これらのモデルは物質中の伝導キャリアが強磁性を担うことから、ZnO:Mn がスピントロニクス材料として有用であることを示唆している。しかしこのモデル以外に、室温強磁性は Zn サイトを置換した Mn<sup>2+</sup> 由来ではなく、MnO<sub>2</sub>(Mn<sup>4+</sup>) や Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Mn<sup>3+</sup>) などの強磁性を示す析出不純物によるものであるという報告もある [8]。このように、ZnO:Mn の室温強磁性の起源は解明されておらず、強磁性に関連した電子状態、電子的相互作用の解明が望まれる。そこで我々は XMCD により、元素選択的に Mn イオンの電子状態を調べ、ZnO:Mn において磁氣的に活性な Mn イオンの価数、3*d* 電子配置などについての知見を得た。さらに、得られた XMCD に対して磁気総和側 [9] を適用することで、スピン磁気モーメント ( $M_{\text{spin}}$ ) と軌道磁気モーメント ( $M_{\text{orb}}$ ) をそれぞれ評価し、*p*-*d* 混成による Mn 3*d*-O 2*p* 間の電荷移動が大きいことを見出した。

実験に用いた ZnO:Mn 薄膜 (Zn 原子数に対し 2 % 程度の Mn が存在) は、ZnO:Mn で初めて室温強磁性を報告した Royal Institute of Technology の K. V. Rao グループより提供された [6]。同試料 (膜厚 ~400 nm) は Si 基板上に RF/DC スパッタリング法により作製した。また、薄膜作製時に窒素ガス ( $P_{\text{N}_2} = 1.5 \times 10^{-5}$  mbar) を導入した。これは N 不純物を薄膜中に導入し、ホールキャリアを生成するのが狙いである。XMCD シグナルは、APPLE-II 型アンジュレータから得られる左/右円偏光を用いて測定した軟 X 線吸収分光 (XAS) スペクトルの差分をとることで得られた。XAS/XMCD 測定は、 $H = 5$  T の外部磁場を薄膜表面に対し垂直に印加しながら行った。

Fig. 1 はこのように測定した ZnO:Mn の Mn *L*-edge XAS (a) と XMCD (b) の結果である。 $h\nu = 640$  eV, 653 eV 付近の構造は、それぞれ、Mn 2*p* 軌道のスピン・軌道分裂による全角運動量  $j = 3/2, 1/2$  の内部準位から Mn 3*d* 軌道への電子遷移に対応する。XAS, XMCD スペクトルは多重項構造を示すが、これは配位子場中における Mn 3*d* 電子が局在していることを示す [10]。つまり ZnO:Mn において、Mn はイオンの状態にあることを示す。Fig. 1(c) は得られた XMCD スペクトルとクラスターモデル [10] による理論計算結果の比較である。これより、ZnO:Mn における多くの Mn イオンは 2 価 ( $d^5$ ) で、酸素により四面体 ( $T_d$ ) 配位されていることがわかる。この結果は、Mn イオンが Zn サ



**Figure 1**

Mn *L*-edge XAS spectra of ZnO:Mn at room temperature recorded using circularly polarized x-rays (a) and their difference spectrum, i.e., XMCD spectrum, and its integration (b). Here,  $\mu^+$  and  $\mu^-$  refer to XAS spectra for photon helicity parallel and antiparallel to the Mn *3d* spin, respectively. (c) Comparison of the experimental XMCD spectrum at  $H = 5$  T with theoretical one calculated using the cluster model of  $T_d$  symmetry.

イトを置換することを意味し、ZnO:Mnの強磁性は、強磁性を示す $\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+})$ や $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{3+})$ などの析出不純物によるものではないことを支持する。また、今回得られたXMCDスペクトルに対し、磁気総和則[9]を適用することにより、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの比( $M_{\text{orb}}/M_{\text{spin}}$ )が $\sim 0.15$ - $0.20$ であることが明らかになった。この結果はMnの多くが $d^5$ の電子配置を有することを考慮にいと非常に大きな値であり[11]、 $p$ - $d$ 混成を通じたMn *3d*-O *2p*間の電荷移動が大きいことを示唆している[12]。このようにアンジュレータとビームライン光学系の高性能性(高輝度・高偏極度)を生かすことにより得られる明瞭なXMCDスペクトルから、電子構造に関する多くの有益な情報が得られることがわかった。

### 3. おわりに

新BL-16A軟X線分光ビームラインを用いた、DMSのXMCD研究について紹介させていただいた。アンジュレータ、光学系の高性能化により、希薄磁性体であるDMSにおいても明瞭なXMCDシグナルが可能となっている。このことにより、DMS中の磁性原子の局所電子構造(価数、配位状態)、軌道間の相互作用( $p$ - $d$ 混成)が明らかになる。これらの情報は、新規機能性磁性材料の基礎的理解や、それらの開発の上で有益な設計指針を提供するものと期待される。今後、新BL-16A軟X線分光ビームラインにおいては、XMCD測定によるナノ磁性体、強相関電子系物質および磁気的無秩序物質の研究、時間分解XMCDによる表面磁性ダイナミクスの研究などが行われると聞いている。材料科学分野において、新BL-16Aにおける電子状態研究の重要性は今後ますます高まっていくと考えられる。

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり新BL-16A軟X線分光ビームラインの建設にご尽力いただいたKEK-PFの雨宮健太先生、山本樹先生をはじめ、PFスタッフの皆様感謝いたします。XMCD実験にご協力いただいたKEK-PFの小出常晴先生、朝倉大輔氏、純良試料の提供をしていただいたRoyal Institute of TechnologyのK. V. Rao先生に感謝いたします。なお、XMCD実験は課題番号2008G010の下で行いました。

本研究は科研費特定領域「スピン流の創出と制御」(19048012)、量子ビーム基盤技術開発プログラム「軟X線の高速偏光制御による機能性材料の探究と創製」、文部科学省グローバルCOEプログラム「未来を拓く物理科学結集教育研究拠点」の支援の下に行われました。

### 参考文献

- [1] B. T. Thole, G. van der Laan, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985).
- [2] H. Ohno, *Science* **14**, 951 (1998).
- [3] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [4] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L334 (2001).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [6] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio, G. B. Johansson and G. A. Gehring, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).
- [7] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **70**, 052408 (2004).
- [8] M. A. García, M. L. Ruiz-González, A. Quesada, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, S. J. Khatib, A. Wennberg, A. C. Caballero, M. S. Martín-González, M. Villegas, F. Briones, J. M. González-Calbet and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217206 (2005).
- [9] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [10] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- [11] J.-Y. Kim, T. Y. Koo and J.-H. Park *Phys. Rev. Lett.* **96** 047205 (2006).
- [12] T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, T. Saitoh, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano, and Y. Takeda, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246404 (2001).