

3d 遷移金属を共ドーピングした NiO ナノ微粒子の作製と局所構造解析 Synthesis of 3d transition metal co-doped NiO nanoparticles and XAFS spectra

藤原康暉, 石川智也, 井手太星, 捧峻太郎, 宮野俊太, 依田浩平, 一柳優子*
横浜国立大学, 〒240-8501, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

K. Fujiwara, T. Ishikawa, T. Ide, S. Sasage, S. Miyano, K. Yoda, Y. Ichiyanagi
Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

1 はじめに

酸化物半導体である SnO_2 ^[1], ZnO ^[2] や GaAs などに数%磁性原子をドーピングした希薄磁性半導体は、半導体としての電気的性質と磁性材料の持つ磁気的性質を併せ持つ新しい材料として研究が進められている^[3]。本研究では、P 型酸化物半導体として知られている NiO に、電気伝導性を向上させる性質が期待される Ti と、磁性元素である Fe, Mn, Co を同時にドーピングすることで、電気的特性と磁気的特性の両方を向上させた物質を作製することを目指すとともに、XAFS (X 線吸収微細構造: X-ray Absorption Fine Structure) 測定により、局所構造の解析から不純物の評価を試みた。

2 実験

アモルファス SiO_2 で包含された $\text{Ni}_{0.965}\text{Ti}_{0.01}\text{M}_{0.025}\text{O}$ ($M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$, 以下 NiTiO , NiTiMO とする) ナノ微粒子は、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , $\text{MCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の各物質をモル比 $\text{Ni}:\text{Ti}:\text{M}:\text{Si} = 0.965:0.01:0.025:1$ で秤量し混合することにより、湿式混合法を用いて前駆体を作製した。得られた沈殿を洗浄、乾燥後、粒径を 4 nm 程度に統一するため焼成温度を 1103 K~1173 K の範囲で調整し、焼成した。得られた試料について、粉末 X 線回折 (XRD) パターンから結晶構造を同定し、化学分析により各イオンの含有量を定量化した。さらに KEK-PF の BL-12C にて XAFS 測定を行った。また、SQUID 磁束計を用いてブロッキング温度 T_B や最大磁化 M_S を測定した。マテリアルアナライザーを用いて電気伝導度を算出し、電気特性を評価した。

3 結果および考察

NiO, NiTiO, NiTiMO ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の各 XRD パターンより各サンプルとも NaCl 型構造を持ち、不純物のピークがないことを確認した。ピーク形状から粒径を見積もった結果、全て 4 nm に調整できていることを確認した。

次に XAFS 測定で得られた XANES スペクトルの解析からは Ni は 2 価、Ti は 4 価、Mn, Fe は 2 価と 3 価の両方が存在することが分かった。EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換したスペクトルの形状を比較したところ鉄酸化物の標準試料とは異なる形状をとり、Fe 酸化物が存在しないことを明らかにした (Fig.1)。NiO の磁化の温度依存性を測定したところ、Ti ドーピングにより T_B が 10 K ほど上昇することが分かった。また、共ドーピングした原子により、 M_S や保磁力 H_C が大きく変化した (Fig.2)。一方、電気伝導率は半導体的であり、Ti のみドーピングでは NiO と同程度、共ドーピングを行ったものは伝導率が下がるという傾向が見られた。これは、Fe な

どの安定な価数状態が多数存在する原子のドーピングにより、キャリアであるホールの移動が阻害されたためだと考えられる。

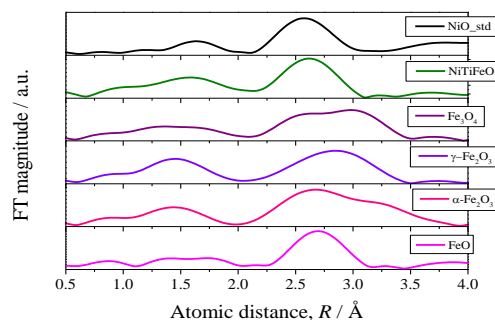


Fig.1 Fe K-edge における $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換したスペクトル

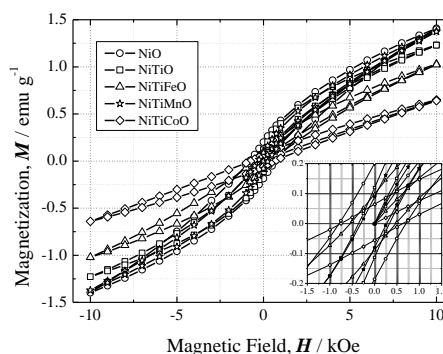


Fig.2 NiTiMO における磁化曲線

4 まとめ

湿式混合法を用いて NiTiO, NiTiMO ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) 希薄磁性半導体ナノ微粒子を作製することに成功した。XRD 測定と XAFS 測定の結果から、Ni, Ti, Fe の不純物が存在しないことを確認した。また、わずかに数%のドーピングを行うことで、NiO ナノ微粒子の磁気特性を変化させることが可能であることが分かった。電気伝導性がほぼ NiO と変化せず、ブロッキング温度が上昇した NiTiO について、電気的特性を変化させずに磁気的特性を改善することが出来たといえる。

参考文献

- [1] C. B. Fitzgerald et al., *Phys. Rev.* **B 74**, (2006) 115307
- [2] J. B. Cui and U. J. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **87**, (2005) 133108
- [3] H. Ohno, *Science* **281**, (1998) 951

* yuko@ynu.ac.jp