

NiO 磁気ナノ微粒子の遷移金属ドーブ効果

と XAFS による局所構造解析

Transition Metal ion doping effect on NiO magnetic nanoparticles and local structure analysis by XAFS measurements

黒川瑛宜, 矢野真也, 蜂巢将也, 竹内宏賢, 矢納拓弥, 小沼一紀, 近藤貴哉,
三池和成, 宮坂俊樹, 森一将, 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

1. はじめに

酸化物半導体である ZnO、In₂O₃、TiO₂ や GaAs などに数% 磁性原子を置換したものを希薄磁性半導体という。これらの物質から室温強磁性を出現した報告がされている¹。しかしながら、数% という微量の磁性原子をドーブしているため、不純物の評価が困難であり、不純物の有無を明らかにする手法の確立が必要である。これまで当研究室では、XAFS 測定を用いることで、ヤーンテラー効果の解消² やスピネル構造のサイト分布変化³ などの電子状態や結晶構造変化を観測してきた。

本研究では、NiO ナノ微粒子に Fe, Co, Mn をドーブしたことによる磁気特性の変化を観測した。また、XAFS 測定結果を解析することによって、不純物の評価を行った。さらに、得られた局所構造と磁気特性との相関について検証することを目的とした。

2. 実験

NiCl₂·6H₂O, MCl₂·H₂O (M = Fe, Co, Mn), Na₂SiO₃·9H₂O をモル比 Ni : M : Si = 0.95 : 0.05 : 1 で秤量し、湿式混合法を用いて作製した。また、粒径を約 4 nm 程度になるよう焼成温度を調整した。XRD から結晶構造を同定し、XRF 測定から各イ

オンの含有量を定量化した。また、磁化測定および KEK-PF の BL-9C にて XAFS 測定を行った。

3. 結果と考察

XRD 測定から、各サンプルとも NaCl 構造であり、粒径約 4 nm であると算出した。また、XRF 測定から各サンプルの含有量が Table 1 のように求まった。

Table 1 各イオンのモル比

	Ni / mol %	M / mol %
NiFeO	95.4	4.6
NiCoO	95.5	4.5
NiMnO	96.1	3.9

Fig.1 に示した磁化の温度依存性から、Fe と Co をドーブしたサンプルでブロッキング温度がそれぞれ 40K から 49 K, 52 K へ上昇した。これは、ドーブ原子の NaCl 構造内での磁化容易軸が異なることによって磁気異方性が増加したためであると考えられる。5 K において全てのサンプルが強磁性的挙動を示し、300 K では常磁性的挙動を示した。また、Fe をドーブした NiFeO でドーブによる磁化の増加率が最大であることが分かった。

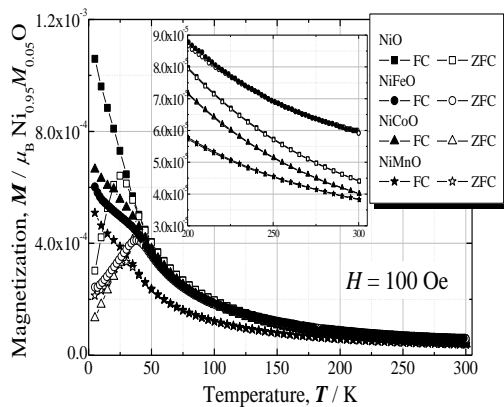


Fig.1 各サンプルの磁化の温度依存性

XANES スペクトルから、Ni イオンが 2 価であること、Co イオンが 2 価、Fe イオンが 3 価、Mn イオンが 2 価と 3 価の混合状態であることが判明した。この結果と XRF から得られたモル比を用いて電荷中性定理からサンプル中の Ni 空孔量を算出した。その結果、3 価の Fe をドーピングした NiFeO で Ni 空孔の生成が促進されていることが明らかになった。

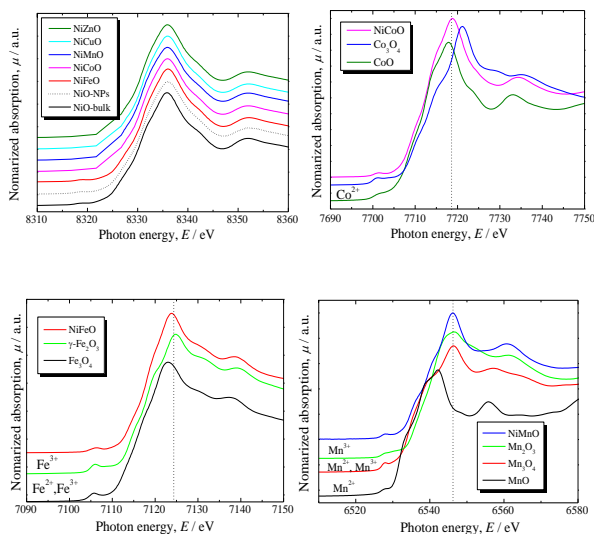


Fig.2 各サンプルの XANES スペクトル

また EXAFS スペクトルから、スペクトル形状を比較することにより、酸化物不純物の有無を確認することに成功した。さらに作製した NiO ナノ微粒子を標準試料としてカーブフィッティングを行い、ドーピングしたことによる局所構造変化を解析した。その結果を Table 2 に示した。Fe 吸収端の結果か

ら、Fe 原子は Ni サイトに 3 価でドーピングされていることが明らかになった。また Co 吸収端の結果から、Co 原子は Ni サイトだけでなく、一部格子間にドーピングされていることが示唆された。得られた局所構造と磁気特性から、ドーピング原子周囲の酸素配位数の減少により超交換相互作用が減少し、5 K において最大磁化を減少させたことが明らかになった。また 300 K において、有効磁気モーメントの増加により NiFeO の磁化が増加したと考えられる。これは、Ni 空孔量と相関性があることから Ni 空孔の寄与による磁気相互作用が誘起されたと考えられる。

Table 2 各吸収端における第一配位ピークのカーブフィッティング結果

Sample	吸収端	配位数 / 個	原子間距離 / Å
理論値		6	2.084
NiFeO	Ni	6	2.08
	Fe	4	2.02
NiMnO	Ni	6	2.09
	Mn	3	1.88
NiCoO	Ni	6	2.09
	Co	4	2.01

4. 結論

Fe と Co ドーピングによりブロッキング温度の上昇に成功した。5 K で強磁性、300 K で常磁性的挙動を示した。XAFS 測定により、わずか数% 存在する不純物の評価が可能であることを示した。また、NiFeO の磁化と局所構造の相関性から、空孔を生成することによって磁気特性が向上する傾向がみられた。

参考文献

1. H. Ohno, *Science* **281** (1998)
2. S. Kimura, Y. Ichiyanagi, et al., *Thermochimica Acta*, **532** (2012) 119-122.
3. Y. Moro, Y. Ichiyanagi, et al., *Surface and Interface Analysis*, **42** (2010) 1655-1658.