

ノンドープ、Co ドープおよび V ドープ TiO₂ ナノ粒子の軟 X 線発光分光 Soft x-ray emission spectroscopy of non-, Co-, and V-doped TiO₂ nanoparticles

石渡洋一^{1,*}, 高橋栄光¹, 赤司健太¹, 手塚泰久²

¹佐賀大学大学院工学系研究科, 〒840-8502 佐賀市本庄町 1

²弘前大学大学院理工学研究科, 〒036-8224 弘前市文京町 1

Yoichi Ishiwata^{1,*}, Eiko Takahashi¹, Kenta Akashi¹, and Yasuhisa Tezuka²

¹Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1 Honjo, Saga, 840-8502, Japan

² Faculty of Science and Technology, 1 Bunkyo-cho, Hirosaki, 036-8224, Japan

1 はじめに

非磁性の半導体や絶縁体に磁性イオンを希薄ドーピングしたときに現れる強磁性では、系の中で磁性イオンが互いに離れているために、キャリアの存在が一般に必要とされる [1-3]。希薄磁性半導体 (Ga,Mn)As では、磁性イオン間をホールが媒介することによって強磁性が発生するが、そのキュリー温度は 200 K に満たない [4]。磁性イオンと自由なキャリアとの相関を仮定するとき、キュリー温度は、GaAs とは別の母体を選択することを考慮しても 300 K 程度が上限であると予想されている [5]。一方、束縛磁気ポーラロン形成を仮定するモデルでは、室温をはるかに超えるキュリー温度も可能であると説明される [6]。

非磁性の酸化物は、一般に酸素欠損や格子間原子の導入によって *n* 型のキャリアが生じるため、さらに磁性イオンをドーピングすることで、(Ga,Mn)As と似た状況を作り出すことができる。実際、酸素欠損を含む Co ドープ TiO₂ の薄膜やナノ粒子では室温で強磁性が発生し [2,3,6,7]、キャリア数と自発磁化の大きさが相関すること [7]、キャリア数の制御を意図した操作で強磁性のスイッチングが起きることが観測されている [8]。Ti 2*p*-3*d* 共鳴光電子分光からは Ti 3*d* 電子がフェルミ準位直下に位置することが示されており [9]、Co²⁺イオンと Ti 3*d* キャリアの相関に基づくキャリア誘起強磁性モデルが提案されている [10]。室温強磁性は磁性イオンと酸化物の組み合わせを変えたときにも多くの場合で見られるため、それらの中で共通のメカニズムが存在する可能性が示唆される。ZnO ベース希薄磁性酸化物では、磁性イオンの種類と自発磁化の大きさが原子番号に従って規則的に増減する様子が示された [11]。

希薄磁性酸化物の強磁性機構と関係が予想される重要な事実として、酸素欠損が存在するのみのノンドープ酸化物の薄膜やナノ粒子でも室温強磁性が発現することがある [12-14]。ノンドープ TiO₂ では室温強磁性の発現と Ti 3*d* 電子の存在が確かめられており、Ti 3*d* 電子が単独で強磁性を生み出している可能性が考えられる [15,16]。一方、希薄磁性酸化物の中で磁性イオンが強磁性に寄与しないことが示された

例もある。Fe ドープ TiO₂ では、メスバウアー分光から Fe イオンが強磁性に参加していないことが明らかになった [17]。

以上の結果から、希薄磁性酸化物とノンドープ酸化物の強磁性機構は本質的に同じものである可能性が考えられる。この見地に立って、磁性イオンは母体と電荷をやり取りする役割のみを持ち、母体から金属強磁性が発生するというモデルが与えられている [17]。

母体として TiO₂ を考えるとき、強磁性機構解明の鍵を握るのは、Ti 3*d* 電子の役割を理解することにあると考えられる。本研究では、ノンドープ、Co ドープ、V ドープ TiO₂ ナノ粒子 (NPs) を溶液合成し、磁性と電子構造との関わりを調べた。室温強磁性は全てのサンプルで発現し、自発磁化の大きさは、Ti L₃ 共鳴軟 X 線発光分光を利用して求めた遍歴的な Ti 3*d* 電子の量に相関することが示された。従って、Ti 3*d* 電子が金属強磁性を生み出しているというモデルが、磁性イオンの有無によらず共通に適用されることが示唆される。

2 実験

ノンドープ、Co ドープ、V ドープ TiO₂ NPs は有機金属錯体であるチタン(IV)オキシドアセチルアセトナート、コバルト(II)アセチルアセトナート、バナジウム(III)アセチルアセトナートを適当な割合で混合し、1,2-ドデカンジオールを加えて、オレイン酸とオレイルアミンの混合溶液中で 330°C に保って熱分解させて合成した。ヘキサンとエタノールによる数回の洗浄の後、粉末を取り出した。ノンドープサンプルはクリーム色、Co ドープサンプルは緑色、V ドープサンプルは茶色をそれぞれ示した。

磁化測定は SQUID 磁束計を用いて、全て室温で行った。X 線回折 (XRD) 測定は SPring-8 BL12B2 で $\lambda = 0.6530 \text{ \AA}$ の条件で行った。Co または V と Ti の比は蛍光 X 線によって導出した。

Co ドープ TiO₂ において強磁性が表面で減衰しているとする報告があるため [18]、本研究では軟 X 線発光分光を利用した [19]。軟 X 線は数 10 nm 程度の侵入長があるため [20]、ナノ粒子全体の電子状態を

把握できることになる。また、Ti $2p$ - $3d$ 共鳴を利用して、Ti $3d$ 電子の状態を選択的に捉えることができる。実験は KEK-PF BL16A で直線偏光を用いて、入射光の偏光に直交する成分のみが観測される depolarized 配置で行った。

3 結果および考察

図 1 (a) に Co ドープサンプルの TEM 写真を示す。大きさは 10 nm 程度でロッド状と粒状の粒子が混在している。図 1 (b) に Co (3%) ドープ、V (7%) と (20%) ドープサンプルの XRD パターンを示す。何れのサンプルもアナターゼ型を示しているが、 $\sim 13^\circ$ に小さなピークが現れており、僅かにブルッカイトが含まれていることが示唆される。さらに、V (20%) ドープサンプルでは V メタルを示唆するピークも現れている。V 酸化物に関するピークは確認されない。 $\sim 9^\circ$ を中心に位置する幅広いピークはキャピラリに由来する。図 1 (c) は Ti $L_{3,2}$ X 線吸収分光 (XAS) スペクトルであり、XRD の結果と同様に、Co (3%) ドープと V (20%) ドープサンプルがアナターゼ型であることを示している。

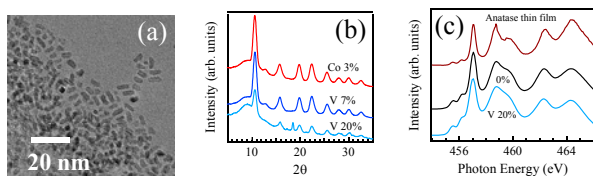


図 1 : (a) Co (3%) ドープ TiO₂ NPs の TEM 像。(b) Co (3%) ドープ、V (7%)、V (20%) ドープ TiO₂ NPs の XRD パターン。(c) アナターゼ薄膜、ノンドープ、Co (3%) ドープ TiO₂ NPs の Ti $L_{3,2}$ XAS スペクトル。

図 2 (a) はノンドープ、Co ドープ、V ドープ TiO₂ NPs の室温における磁化の磁場依存性である。ノンドープサンプルを含む全てのサンプルでヒステリシスを伴って強磁性が発現している。V ドーピングは常磁性成分のみに寄与しており、強磁性には影響していないことが分かる。Co ドーピングでは常磁性成分の寄与がさらに大きくなるが、強磁性成分も増えているように見える。

図 2 (a) のデータから常磁性成分を差し引いて強磁性成分のみを抽出した結果を図 2 (b) に示す。Co ドーピングはノンドープサンプルから 2 倍程度磁化を増大させているが、V ドーピングはノンドープサンプルから僅かながら磁化を減少させてしまっていることが示される。

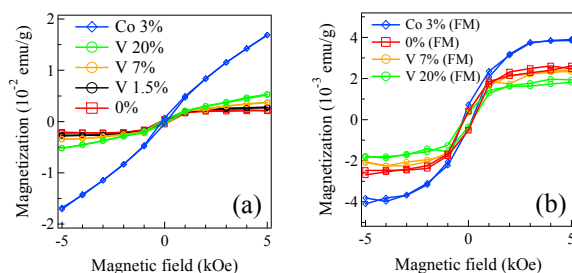


図 2 : (a) Co (3%) ドープ、V (1.5, 7, 20%) ドープ、ノンドープ TiO₂ NPs の磁化の磁場依存性の比較。(b) Co (3%) ドープ、V (7, 20%)、ノンドープ TiO₂ NPs の自発磁化の比較。

我々のサンプルの磁化の大きさは、過去のノンドープ TiO₂ 薄膜 [13,15] や粉末 [16] と同程度であるが、Co ドープ、V ドープ TiO₂ 薄膜 [7,21] やナノ粒子 [22,23] の大きさに比べると 1000 分の 1 程度に過ぎない。このことは我々のサンプルに存在する酸素欠損の量が相対的に少ないことに由来する可能性がある。ナノサイズの結晶では欠陥が表面に移動し易いために、拡張欠陥の数が抑制される傾向があることが知られている [24]。

TiO₂ ベース希薄磁性酸化物の強磁性に重要な役割を果たしていることが予想される Ti $3d$ 電子の状態を調べるために、Ti L_3 共鳴軟 X 線発光分光 (RXES) を行った。図 3 (a)(b) は V (20%) ドープサンプルの RXES スペクトルである。入射光のエネルギー ($h\nu_{in}$) は 456.8 eV と 457.8 eV を用いた。図 3 (a) は横軸に発光エネルギー ($h\nu_{out}$) を選んであり、 ~ 450 eV を中心に位置する構造は価電子帯の状態密度に関する蛍光成分である [19]。図 3 (b) はエネルギー損失 ($h\nu_{in} - h\nu_{out}$) 表示で示してあり、弾性散乱に加えて、 ~ 2 eV を中心に位置するラマン散乱成分が見つられる [19]。いま Ti の $2p$ 内殻を励起しているので、ラマン散乱には Ti $3d$ に関するもののみが現れる。一つは Ti $3d$ 電子の結晶場遷移 (dd 遷移) であり、もう一つは価電子帯を占める O $2p$ から伝導帯を占める Ti $3d$ への電荷移動遷移である。TiO₂ のバンドギャップは 3.2 eV であるため [25]、それよりも小さいラマン散乱は自動的に dd 遷移と判別される。従って、 ~ 2 eV に位置するラマン散乱は dd 遷移であり、V (20%) ドープサンプルに Ti $3d$ 電子が存在していることを示している。

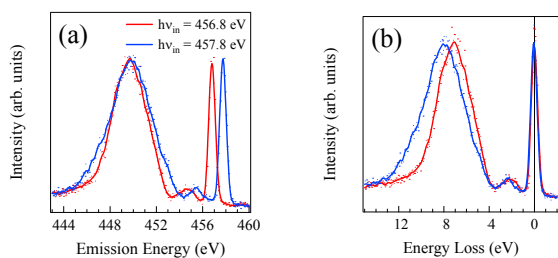


図 3 : V (20%)ドープ TiO₂ NPs の Ti L₃ RXES スペクトルの(a)発光エネルギー表示と(b) エネルギー損失表示。

図 4 (a)はノンドープ、Co ドープ、V ドープ TiO₂ NPs とアナターゼ薄膜の $h\nu_{in} = 456.8$ eV で励起したときの Ti L₃ RXES スペクトルである。各スペクトルの強度は、弾性散乱の大きさを合わせるようにスケールした。蛍光成分はアナターゼ薄膜で強度が大きくなっているが、その他の NP サンプルについてはほぼ等しい。2 種類の V ドープサンプルでもに見られる ~ 2 eV に位置する *dd* 遷移は、ノンドープと Co ドープサンプルおよびアナターゼ薄膜には現れていない。従って、この *dd* 遷移に関係する Ti 3*d* 電子は、酸素欠損由来ではなく、V 3*d* 軌道と Ti 3*d* 軌道がエネルギー的に近いため、V から Ti に一定量の電子の移動が起こって生じたものと考えられる。また、Co 3*d* 軌道は Ti 3*d* 軌道に比べてエネルギー的に深い位置に存在するため、Co から Ti への電荷移動は生じなかったと考えられる。さらに、V ドーピングは強磁性と関係が認められなかったことから、この Ti 3*d* 電子は強磁性と無関係であることが分かる。

図 4 (b)は弾性散乱近くの拡大図である。図 4 (a)と同様に弾性散乱の大きさをスケールしてあり、各スペクトルは重ねて表示してある。弾性散乱が対称的な形状をもつことを考慮すると、Co ドープサンプルとノンドープサンプルでは弾性散乱のすぐ横から高エネルギー側に裾状に伸びる構造が存在することが見つけられる。V ドープサンプルでは、 ~ 2 eV に位置する *dd* 遷移が重なってしまっているが、同様の裾状の構造が存在することが示唆される。この裾状の構造は V ドープサンプルで見られたものとは別の *dd* 遷移に対応し、従って、特性の異なる 2 種類の Ti 3*d* 電子が系に存在することが分かる。裾状の *dd* 遷移はノンドープサンプルでも見られたことから、酸素欠損に由来するはずである。その強度は Co ドープサンプルで大きく、ノンドープと V ドープサンプルでは同じ程度に小さいように見える。

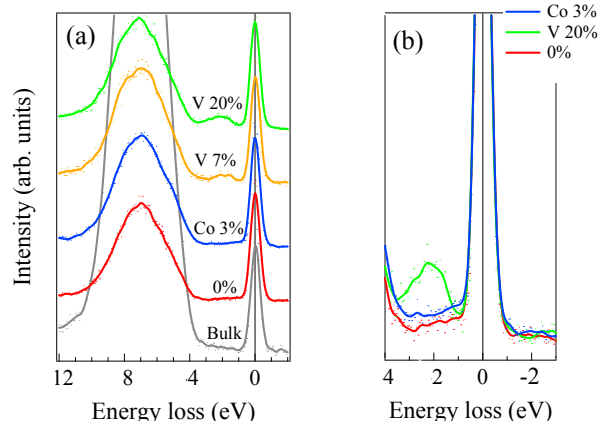


図 4 : (a) V (20, 7%)ドープ、Co (3%)ドープ、ノンドープ TiO₂ NPs、アナターゼ薄膜の Ti L₃ RXES スペクトルの比較。(b) 弾性散乱近傍の拡大図。

RXES スペクトルで見つかった 2 種類の *dd* 遷移の特徴は過去の文献の中に見つけることができる。Ni と Cu メタルの RXES スペクトルでは、フェルミ準位から連続的に非占有 3*d* 状態が広がることを反映して、弾性散乱の頂点から高エネルギー側に裾を引くように現れるラマン散乱が観測された [26]。一方、絶縁体である MnO の RXES スペクトルでは、3*d* 電子の多重項のエネルギーが離散的であることに対応して、対称的なピークが観測された [27]。従って、ノンドープ、Co ドープ、V ドープ TiO₂ NPs の RXES スペクトルで見られた裾状の構造は遍歴的な Ti 3*d* 電子、V ドープサンプルのみで見られたピーク状の構造は局所的な Ti 3*d* 電子の存在を示していると考えられる。

図 4 (b)の裾状に現れた *dd* 遷移の強度と図 2 (b)の自発磁化の大きさを比較すると、両者とも Co ドープサンプルで大きく、ノンドープと V ドープサンプルで同程度に小さくなっている。このことは、遍歴的な Ti 3*d* 電子がノンドープを含む全てのサンプルにおいて共通に強磁性の起源になっていることを示唆している。Co ドープ TiO₂ 薄膜の光電子スペクトルで見られたように [9]、遍歴的な Ti 3*d* 電子はフェルミ準位直下に狭いバンドを形成すると考えられるので、ストーナー条件を満たして金属強磁性を起していることが予想される。

Co ドープサンプルで自発磁化が大きくなった別の原因として Co メタルが析出した可能性を検討する必要がある [28]。図 5 (a)は Co ドープサンプルの Co L₃ XAS スペクトルである。スペクトルの形状はハイ-spin とロー-spin の状態が重なり合った Co²⁺ の計算と良く一致しており [18]、Co メタルの存在は確認されない。

Co が 2 価イオンとして Ti を置換していれば、電荷中性条件を満たすために、酸素欠損を生じさせるはずである。酸素欠損は Ti 3*d* 電子を生み出すので [29]、結果的に Co のドーピングが自発磁化の増大に

つながることが予想される。一方、図 5 (b)に示す V (20%)ドープサンプルの V $L_{3,2}$ XAS スペクトルは V_2O_3 バルクのスペクトルと似た形状を示しており、V が主に 3 価イオンであることを示している。Co の場合に比べて価数が大きく、酸素欠損が生じにくくなっていることが予想されるが、RXES スペクトルで示されたように、V から Ti への電荷移動が起きているため、より詳細な検討が必要であると思われる。

最後にノンドープサンプルに比べて自発磁化の増大が確認された Co ドープサンプルでキャリア誘起強磁性が起きている可能性を検討する。Co イオンと Ti 3d キャリアが関連するためには、Co イオンのアクセプター状態がフェルミ準位の近傍に位置する必要がある [10]。実際に、ホール誘起強磁性が確認された(Ga,Mn)As では Mn がフェルミ準位直下に新しい状態を作ることが示されている [30]。O K XAS は酸化物の非占有状態の状態密度を反映するため [31]、Co ドーピングがフェルミ準位直上に新しい状態を生成させるか否かを調べることができる。図 5 (c)にノンドープ、Co ドープ、V ドープ TiO_2 NPs とアナターゼ薄膜の O K XAS スペクトルを示す。NPs サンプルでは、薄膜サンプルに比べて吸収端がやや低エネルギー側にシフトしているが、NPs サンプルの中では吸収端の位置に変化がない。従って、Co ドープサンプルでキャリア誘起強磁性は起きていないと考えられる。しかし、我々の Co ドープサンプルの磁化の大きさは過去の報告に比べて小さいために、酸素欠損が十分に導入されたサンプルで、自発磁化と Ti 3d キャリアの関連について検証を進める必要があると思われる。

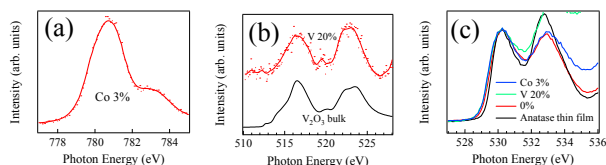


図 5 : (a) Co (3%)ドープサンプルの Co L_3 XAS スペクトル。(b) V (20%)ドープサンプルと V_2O_3 バルクの V $L_{3,2}$ XAS スペクトル。(c) Co (3%)ドープ、V (20%)ドープ、ノンドープ TiO_2 NPs とアナターゼ薄膜の O K XAS スペクトル。

4 まとめ

本研究では、ノンドープ、Co (3%)ドープ、V (1.5, 7, 20%)ドープ TiO_2 NPs を溶液合成し、その磁性と電子状態を調べた。室温強磁性はノンドープサンプルを含む全てのサンプルで発生した。自発磁化の大きさはCoドーピングで2倍程度に大きくなるが、Vドーピングでは若干の減少が見られる。Ti L_3 RXES からは全てのサンプルで遍歴的な Ti 3d 電子が存在することが示された。その量は自発磁化の大きさと関連するため、磁性イオンの有無にかかわらず普遍的に、Ti 3d キャリアが金属強磁性を生み出している可能性

が示唆される。Co L_3 XAS から Co は 2 価イオンであることが示されたので、電荷中性条件のために酸素欠損を生じさせて、強磁性となる Ti 3d キャリアを増やしている可能性が示唆される。O K XAS では吸収端近傍において、Co に由来する構造が見つけられなかったことから、キャリア誘起強磁性が起きている可能性は示唆されない。

謝辞

本研究は、田島照規、山下翔伍、森長千尋 (佐賀大)、南任真史、石橋幸治 (理研)、石井啓文 (NSRRC)、木田徹也 (熊本大)、稲垣祐次、河江達也 (九州大) の各氏との共同研究であり、PF-BL16A での実験では雨宮健太氏、足立純一氏 (KEK) の支援を受けています。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
- [2] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* **223**, 62 (2004).
- [3] J. M. D. Coey, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10**, 83 (2006).
- [4] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallgher, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 132103 (2008).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [6] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4**, 173 (2005).
- [7] T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, and M. Kawasaki, *New Jour. Phys.* **10**, 055018 (2008).
- [8] Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, and M. Kawasaki, *Science* **332**, 1065 (2011).
- [9] T. Ohtsuki, A. Chainani, R. Eguchi, M. Matsunami, Y. Tanaka, M. Taguchi, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 047602 (2011).
- [10] J. W. Quilty, A. Shibata, J.-Y. Son, K. Takubo, T. Mizokawa, H. Toyosaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027202 (2006).
- [11] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206 (2004).
- [12] J. M. D. Coey, *Solid State Sci.* **7**, 660 (2005).
- [13] N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, *Phys. Rev. B* **73**, 132404 (2006).
- [14] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. Rao, *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006).
- [15] A. K. Rumaiz, B. Ali, A. Ceylan, M. Boggs, T. Beebe, and S. I. Shah, *Solid State Commun.* **144**, 334 (2007).
- [16] Q. Zhao, P. Wu, B. L. Li, Z. M. Lu, and E. Y. Jiang, *J. Appl. Phys.* **104**, 073911 (2008).
- [17] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, and K. Paul, *New Jour. Phys.* **12**, 053025 (2010).

- [18] V. R. Singh, K. Ishigami, V. K. Verma, G. Shibata, Y. Yamazaki, T. Kataoka, A. Fujimori, F.-H. Chang, D.-J. Huang, H.-J. Lin, C. T. Chen, Y. Yamada, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242404 (2012).
- [19] A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- [20] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [21] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter, and F. Gervais, *Phys. Rev. B* **70**, 195204 (2004).
- [22] J. D. Bryan, S. M. Heald, S. A. Chambers, and D R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11640 (2004).
- [23] N. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2602 (2004).
- [24] C. C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, and A. P. Alivisatos, *Science* **276**, 398 (1997).
- [25] S. P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, V.T. Gritsyna, and D.A. Shirley, *Solid State Commun.* **23**, 161 (1977).
- [26] M. Magnuson, J.-E. Rubensson, A. Föhlisch, N. Wassdahl, A. Nilsson, and N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **68**, 045119 (2003).
- [27] S. M. Butorin, J.-H. Guo, M. Magnuson, P. Kuiper, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **54**, 4405 (1996).
- [28] J.-Y. Kim, J.-H. Park, B.-G. Park, H.-J. Noh, S.-J. Oh, J. S. Yang, D.-H. Kim, S. D. Bu, T.-W. Noh, H.-J. Lin, H.-H. Hsieh, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017401 (2003).
- [29] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. lévy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2945 (1994).
- [30] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **64**, 125304 (2001).
- [31] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Petersen, *Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).

* ishiwata@cc.saga-u.ac.jp