

遷移金属添加された TiO₂ 強磁性体の結晶構造Crystal structure of transition-metal-doped TiO₂ ferromagnets茂筑 高士¹⁾星川 晃範²⁾

Takashi MOCHIKU

Akinori HOSHIKAWA

¹⁾NIMS ²⁾原子力機構

従来薄膜での合成例しかなかった、遷移金属を若干量添加した TiO₂ 希薄磁性半導体のバルク化に成功し、この系の結晶構造解析を行った。強磁性を示す TiO₂ は、添加量は微量ながらも、いずれも TiO₆ 八面体の歪みが添加前より緩和されていることが明らかになった。

キーワード：酸化物磁性半導体、不純物添加、ルチル、結晶構造

1. 目的

遷移金属を若干量添加した TiO₂ 半導体薄膜が、室温以上のキュリー温度を持つ強磁性体であることが報告されている[1, 2]。これまで、このような希薄磁性半導体の報告は薄膜試料のみであったが、最近になって、我々のグループでは、急峻な温度勾配を利用した合成法によりルチル型 TiO₂ 希薄磁性半導体のバルク化に成功した[3, 4]。従来薄膜ゆえにこの系の精密な結晶構造ができなかったが、バルク化された試料を用い、酸素を含めた詳細な結晶構造を明らかにし、磁性発現のメカニズムを構造的な側面から検討することを目的とする。

2. 方法

高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD) を用いて、室温での粉末回折データを収集し、Rietveld 法などにより結晶構造を精密化した。測定した試料は以下の 4 つである。ただし、添加量は仕込組成によるものである。

- (1) Co を 1% 添加した強磁性を示す TiO₂
- (2) Ni を 0.5% 添加した強磁性を示す TiO₂
- (3) Co を 0.5% および Nb を 0.5% 共添加した強磁性を示す TiO₂
- (4) 標準試料として、添加元素なしの純粋な TiO₂

TiO₂ バルク試料において、磁性を発現させる添加元素としては Co および Ni が最適であり、それぞれの添加元素における最も多い添加量の試料を選択している(試料(1, 2))。また、磁性の発現のメカニズムとして、キャリア誘起による可能性が指摘されている。Ti、Co、Ni の原子価はそれぞれ 4 価、2 価、2 価と考えられるが、キャリア濃度の制御を目的に Co に加え、5 価の Nb を共添加した試料も準備した(試料(3))。

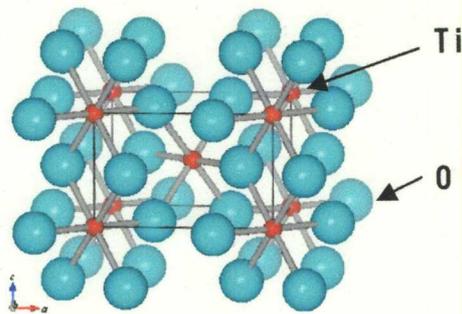
3. 研究成果

結晶構造解析に使用した構造モデルは、図 1 に示すような既存の報告(正方晶、 $P4_2/mnm$)に基づいた。Rietveld 法による解析結果を表 1 に示す。標準試料(4)以外の試料(1-3)では、プロファイルの若干のブロードニングが観測され、現状の解析では R 因子が多少大きくなっている。この件の詳細に関しては今後の解析を待ちたい。

表 1 試料(1-4)の Rietveld 解析の結果。信頼度因子 R_{wp} と統計的に予想される R_p の値 R_e で割った値 S 、格子定数 a および c 、Ti-O 間距離を示す。

試料	R_{wp}	S	a / nm	c / nm	Ti-O* / nm	Ti-O** / nm
(1)	12.23%	2.33	0.45924 (1)	0.29578 (1)	0.19487 (6)	0.19784 (9)
(2)	14.96%	2.93	0.45927 (2)	0.29581 (1)	0.19502 (7)	0.19764 (11)
(3)	14.09%	2.83	0.45959 (1)	0.29601 (1)	0.19506 (7)	0.19792 (10)
(4)	7.85%	1.50	0.45918 (1)	0.29576 (1)	0.19472 (3)	0.19802 (2)

*TiO₆ 八面体の短軸、**TiO₆ 八面体の長軸 (c 軸に垂直)

図1 TiO₂の結晶構造

遷移金属の添加により格子定数 a および TiO₆ 八面体の短軸が伸び、TiO₆ 八面体の長軸が短くなっていることがわかる。TiO₆ 八面体の歪みの度合いを定量的に評価してみると、表2に示すように、添加により歪みが解消される方向へ変化していることがわかった。

表2 試料(1-4)の TiO₆ 八面体の二次伸長 $\langle \lambda \rangle$ および結合角分散 σ^2 。算出方法は文献[5]を参照。

試料	二次伸長 $\langle \lambda \rangle$	結合角分散 σ^2
(1)	0.00670	1.0079
(2)	0.00596	1.0079
(3)	0.00645	1.0078
(4)	0.00741	1.0081

4. 結論・考察

遷移金属元素を添加した TiO₂ は、その添加量が微量であるにもかかわらず、格子定数 a および c がともに大きくなり、TiO₆ 八面体の歪みが緩和された。結晶中の実際の添加量は、仕込量よりも少なく、ICP 発光分析によると、Co および Ni に関しては仕込量の半分程度、Nb は仕込量と同等であった。したがって、特に、格子定数および TiO₆ 八面体の歪みと添加量の間には相関は見られないが、添加によって構造の変化が生じていることは明らかとなった。

一般に TiO₂ (ルチル)には酸素欠損が多数存在することが知られているが、本課題における解析では、試料(1-4)に酸素欠損の存在は見いだせなかった。これは酸素欠損が全くないということではなく、中性子回折では観測できない程度の微量の酸素欠損が存在していると考えた方がよいと思われる。

また、添加した試料において、プロファイルが若干ブロードになる現象が観測された。これは結晶自体が歪みを持っていることを示しており、その要因として、上述の酸素欠損のもたらした欠陥や添加した元素の格子間位置への侵入等が考えられる。これらは、X 線回折を利用した解析では得られなかった情報であり、他の実験と連携させて、詳細を解析中である。

したがって、さらに構造的な側面からも解析を進めるためには、磁性を示さない添加した試料(本課題の試料(1-3)に対応する非磁性試料)との比較が不可欠となった。下期において、これらの試料の測定を行い、比較した結果を報告する。

5. 引用(参照)文献等

遷移金属元素を添加した TiO₂ 薄膜における強磁性発現に関する報告は、以下の文献を参照された。[1]がアナターゼ相、[2]がルチル相の報告である。

[1] Y. Matsumoto *et al.*, Science 291 (2001) 854.

[2] Y. Matsumoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L1204.

我々のグループによるバルク合成およびその磁気特性に関する報告は、以下の通りである。[3]は Co を添加した TiO₂ と Co、Nb を共添加した TiO₂ について、[4]は Ni を中心に様々な遷移金属元素

を添加した TiO_2 について報告している。

[3] K. Yamaki *et al.*, *Physica Status Solidi c*, to be published.

[4] N. Shimizu *et al.*, *Physica Status Solidi c*, to be published.

八面体の歪みの度合い(二次伸長 $\langle\lambda\rangle$ および結合角分散 σ^2)の算出については、以下の文献を参照されたい。

[5] K. Robinson *et al.*, *Science* 172 (1971) 567.