

## 遷移金属添加された TiO<sub>2</sub> 強磁性体の結晶構造

Crystal structure of transition-metal-doped TiO<sub>2</sub> ferromagnets

茂筑 高士<sup>1)</sup> 星川 晃範<sup>2)</sup> 八巻 和宏<sup>3)</sup> 清水 夏美<sup>3)</sup>  
Takashi MOCHIKU Akinori HOSHIKAWA Kazuhiro YAMAKI Natsumi SHIMIZU

<sup>1)</sup>NIMS <sup>2)</sup>原子力機構 <sup>3)</sup>筑波大学

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 TiO<sub>2</sub> 希薄磁性半導体のバルク化に成功し、この系の結晶構造(平均構造)の解析を行った。特に、アニールにより磁性の発現を制御できることから、アニール前後の結晶構造を調べ、結晶構造の変化と磁性の発現との関連を調べた。

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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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て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が可能になった。特に、大気中でのアニールによりこの系の強磁性が喪失し、還元雰囲気中でのアニールにより強磁性が復帰することは興味深く、アニール効果の結晶学的解析からこの系の磁性の発現を解明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法により結晶構造を精密化した。測定した試料は以下の3つである。ただし、添加量は仕込組成によるものである。

(1) 標準試料として、添加元素なしの純粋な TiO<sub>2</sub>

(2b) Co を 1% 添加した強磁性を示す TiO<sub>2</sub>(試料(2a))を、大気中でアニールして強磁性を喪失させた試料

(3b) Ni を 0.5% 添加した強磁性を示す TiO<sub>2</sub>(試料(3a))を、大気中でアニールして強磁性を喪失させた試料

TiO<sub>2</sub> 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(2, 3))。上期の課題(2006A-A30)において、大気中でアニールする前の強磁性を示す試料(2a, 3a)の解析を行っているので、これらのデータと比較することで、アニールと磁性の関連を検討した。

### 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。今期に測定した試料(1, 2b, 3b)と上期に測定した試料(2a, 3a)の Rietveld法による解析結果と構造パラメーターをもとに計算した原子間距離を表 1 に示す。

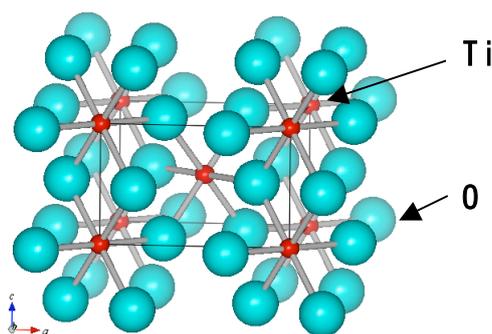


図 1 TiO<sub>2</sub> の結晶構造

表 1 試料(1-3)の Rietveld 解析の結果。信頼度因子  $R_{wp}$  と統計的に予想される  $R_{wp}$  の値  $R_e$  で割った値  $S(= R_{wp}/R_e)$ 、格子定数  $a$  および  $c$ 、Ti-O 間距離を示す。

試料	$R_{wp}$	$S$	$a / \text{nm}$	$c / \text{nm}$	Ti-O* / nm	Ti-O** / nm
(1)	6.29%	1.23	0.45936 (1)	0.29587 (1)	0.19478 (2)	0.19811 (3)
(2a)	7.36%	1.44	0.45946 (1)	0.29590 (1)	0.19487 (2)	0.19806 (4)
(2b)	7.96%	1.19	0.45941 (1)	0.29590 (1)	0.19473 (3)	0.19824 (4)
(3a)	10.40%	2.10	0.45958 (1)	0.29599 (1)	0.19513 (4)	0.19779 (6)
(3b)	7.08%	1.48	0.45948 (1)	0.29600 (1)	0.19468 (4)	0.19842 (4)

\*TiO<sub>6</sub> 八面体の短軸、\*\*TiO<sub>6</sub> 八面体の長軸 ( $c$  軸に垂直方向)

遷移金属の添加により、格子定数  $a$  および  $c$ 、TiO<sub>6</sub> 八面体の短軸が伸び、TiO<sub>6</sub> 八面体の長軸が短くなっている。これらをアニールすると、格子定数  $a$  と TiO<sub>6</sub> 八面体の短軸が伸びる。TiO<sub>6</sub> 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し、アニールにより戻っていることがわかった。

表 2 試料(1-3)の TiO<sub>6</sub> 八面体の二次伸長  $\langle \lambda \rangle$  および結合角分散  $\sigma^2$ 。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 $\sigma^2$
(1)	1.0081	28.4083
(2a)	1.0080	28.1052
(2b)	1.0082	28.7385
(3a)	1.0077	27.2139
(3b)	1.0084	29.2238

#### 4. 結論・考察

遷移金属元素を添加した TiO<sub>2</sub> 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、TiO<sub>6</sub> 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である。また、アニール前後の比較から、アニールによっても構造が変化している。

一般に TiO<sub>2</sub> (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(1-3)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。特に、大気中のアニールにより強磁性が喪失し、還元雰囲気中でのアニールにより強磁性が復帰するという事実から、酸素の関連が強く示唆される。したがって、マグネリ相のような酸素欠損による構造的な乱れが発生している可能性があり、遷移金属を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っていることとも関連づけられる。

また、遷移金属元素の添加により、結晶学的シア構造ができている可能性もあるが、置換量が非常に微量なため、その周期は非常に長いものであると予想される。磁性の発現する系においてはシア面に添加元素と酸素欠損が集中し、大気中でのアニールにより、酸素欠損が減少するとともに、これらの歪みが結晶中に均等に分布するようになり、結晶構造(平均構造)の歪みが大きくなっているのではないかと予想している。したがって、シア面の添加元素と酸素欠損が磁性発現の要因になっている可能性が高い。

## 5. 引用(参照)文献等

遷移金属元素を添加した  $\text{TiO}_2$  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い。[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  $\text{TiO}_2$  と Co、Nb を共添加した  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  について報告している。

[3] K. Yamaki *et al.*, Physica Status Solidi (c) 3 (2006) 4127.

[4] N. Shimizu *et al.*, Physica Status Solidi (c) 3 (2006) 4151.

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  $\sigma^2$ )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.