

強磁性発現へ向けた 3d 遷移金属共ドーブ NiO ナノ微粒子の作製

Synthesis of 3d transition metal co-doped NiO nanoparticles and their ferro magnetic properties

横国大理工¹, 横国大院工²,

大嶋 晃人¹, 藤原 康暉², 井手 太星², 橋本 達哉¹, 相原 大輝¹, 神田 康平¹, 一柳 優子^{1,2,*}

Dept. of Phys., Fac. of Sci. and Eng., Yokohama Nat. Univ.¹,

Dept. of Phys., Grad. Sch. of Eng., Yokohama Nat. Univ.²,

Akito Oshima¹, Koki Fujiwara², Taisei Ide², Tatsuya Hashimoto¹, Daiki Aihara¹, Kouhei Kanda¹,

Yuko Ichiyanagi^{1,2,*}

*E-mail: yuko@ynu.ac.jp

酸化物半導体に数%磁性原子をドーブした物を希薄磁性半導体といい、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現在研究が進められている。また NiO は、酸化物半導体には珍しい p 型半導体としての性質を示すことから、学術的、応用的な興味を集めてきた。本研究では、NiO ナノ微粒子に対し、当研究室での先行研究により電気伝導性を向上させる性質を示した Ti と、磁性元素である Fe、Mn、Co を同時にドーブすることで、希薄磁性半導体の作製を目指すとともに、XAFS (X 線吸収微細構造:X-ray Absorption Fine Structure)測定を行うことにより、局所構造の解析から不純物の評価を試みた。試料は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , $\text{MCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の各物質をモル比が $\text{Ni}_{0.965}\text{Ti}_{0.01}\text{M}_{0.025}\text{O}$ ($M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$, 以下 NiTiO , NiTiMO とする)となるよう秤量し、当研究室独自の湿式混合法を用いて作製した。粉末 X 線回折(XRD)パターンから、全ての試料について単相の NaCl 型構造を持つことを同定した。

次に KEK-PF において行った XAFS 測定で得られた XANES スペクトルの解析により、各イオンの価数を求めた。その結果、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。さらに 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することにより、金属酸化物の不純物が存在しないことを明らかにした(Fig.1)。

磁化の温度依存性を測定から、Ti ドープによりブロッキング温度 T_B が 10 K ほど上昇することが分かった。また、共ドーブした原子により、磁気特性が大きく変化した(Fig.2)。一方、電気伝導率は半導体的であり、全てのサンプルについて NiO とほぼ同等の電気伝導度を示した。この結果は、電気伝導性をほぼ変化させず、強磁性が発現可能であることを示唆している。

以上の結果から、電気伝導性がほぼ NiO と変化せず、 T_B が上昇した $\text{Ni}_{0.965}\text{Ti}_{0.035}\text{O}$ ナノ微粒子について、より高温での強磁性的挙動を得ることができるだろう。今回は 3.5 nm 程度の非常に小さい粒子についての結果であり、より大きな粒子径の物を作製することで、より高い温度での強磁性発現が期待できる。

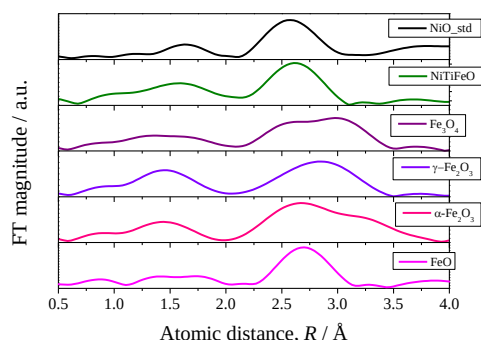


Fig.1 $\text{Ni}_{0.965}\text{Ti}_{0.01}\text{Fe}_{0.025}\text{O}$ の Fe K-edge における $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換したスペクトル

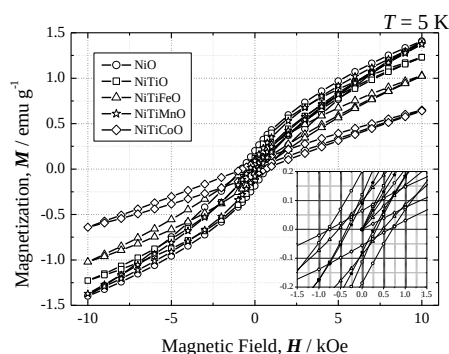


Fig.2 $T = 5 \text{ K}$ における $\text{Ni}_{0.965}\text{Ti}_{0.01}\text{M}_{0.025}\text{O}$ ($M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の磁化曲線