

磁性半導体(Ti_{1-x}Co_x)O₂の局所構造と電子状態

鳥取大工

李英杰 (D2), 服部晃大, 大西直幸, 中井生央

1. 序言

磁性半導体は磁気特性と半導体的電気伝導性をあわせ持つ。このため、電気伝導性を利用して磁性を制御あるいは反対にスピンを利用して電子特性を制御できる可能性があり、新しいデバイスへの応用が期待されている。このうち強磁性を示す磁性半導体はメモリ材料として有望視され、Ⅲ－Ⅴ族(Ga,Mn)As (キュリー温度 $T_C \sim 70\text{K}$) [1], Ⅱ－Ⅵ族(Zn,Cr)Te ($T_C \sim 300\text{K}$) [2], ルチル型(Ti,Co)O₂ ($T_C > 400\text{K}$) [3]などが報告されている。これらの磁性半導体は、これまで分子線エピタキシー法あるいはスパッタ法によって作成されてきた。しかし応用上の観点から、異なる合成法を探ることは重要と考える。われわれの研究室では反応がゆっくりと進むMechanical Alloying(MA)法を用いて、室温以上の T_C と大きな磁気抵抗[4]を示す磁性半導体 (Ti_{1-x}Co_x)O₂ (x=0.04, 0.08)を作製した。

2. 実験

図1に示すように、ミリングによる化合物 (Ti_{1-x}Co_x)O₂ の合成法は次のとおりである。出発材料であるコバルト酸化物 (Co₃O₄) とルチル型酸化チタン (TiO₂) の混合粉末とボールを容器 (ボールと容器はステンレス製) に入れ、内部をアルゴンガス雰囲気置換した後、容器をローリングする。このボールの運動によって、混合粉末試料に機械的に衝撃力を加える。この衝撃力を利用して、粉末界面からの異種原子 (TiとCo) の侵入と拡散 (室温における固相反応) を促進し、混合物

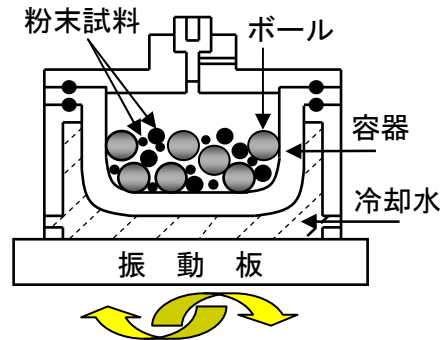


図1. ミリング装置の概略

から化合物 (Ti_{1-x}Co_x)O₂ を合成する。この固相反応の程度は試料全体に一様には進行しないと考えられる。しかしミリングの大きな特徴は、固相反応の程度をミリング時間により制御できること(反応制御性)と強制的に固溶濃度限界を越えた化合物が合成できること(強制固溶性)である。本実験では(Ti_{1-x}Co_x)O₂ (x=0.04, 0.08, 0.4)について、1000時間までのミリングを行い、ミリング時間の異なる (10h, 20h, 30h, 50h, 70h, 100h, 150h, 200h, 300h, 400h, 500h, 600h, 700h, 800h, 900h, 1000h) 48個の試料合成を試みた。

作製された試料の局所構造と電子状態を調べるために、課題「固相反応により合成した磁性半導体(Ti_{1-x}Co_x)O₂の局所構造と電子状態」についてビームラインBL01B1でXAFS測定を行った。まずミリングによる(Ti_{1-x}Co_x)O₂の合成が可能かどうかを確かめるため、高濃度Coを含む (Ti_{0.6}Co_{0.4})O₂のミリング時間の異なる (10h, 20h, 30h, 50h, 70h, 100h, 150h, 200h, 300h, 400h,

500h, 600h, 700h, 800h, 900h, 1000h) 16個の試料のXAFS測定を行った。室温で Ti K端 (4.97 keV)とCo K端 (7.71 keV)のXANESとEXAFSを, Si(111)モノクロメータを用い, 透過法で測定した。なお高次光を除去するためミラー (Ti K端のときは7.5mrad, Co K端のときは5.0 mrad) を挿入した。

3. 結果と考察

図2に $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ のX線回折結果を示す。この試料のX線回折からミリング時間が長くなればなるほど, 出発材料である Co_3O_4 と TiO_2 の回折peakが小さくなる傾向がある。粉末XRD測定において, ピーク強度は結晶構造に加えて結晶子サイズにも依存し, 結晶子サイズが小さくなるとピーク強度が減少する。それ故図2におけるピーク強度の減少は, 結晶子が小さくなるとともに何らかの構造変化が起きたか, もしくは構造に変化はなく結晶子サイズのみが小さくなったかの2つの理由が考えられる。

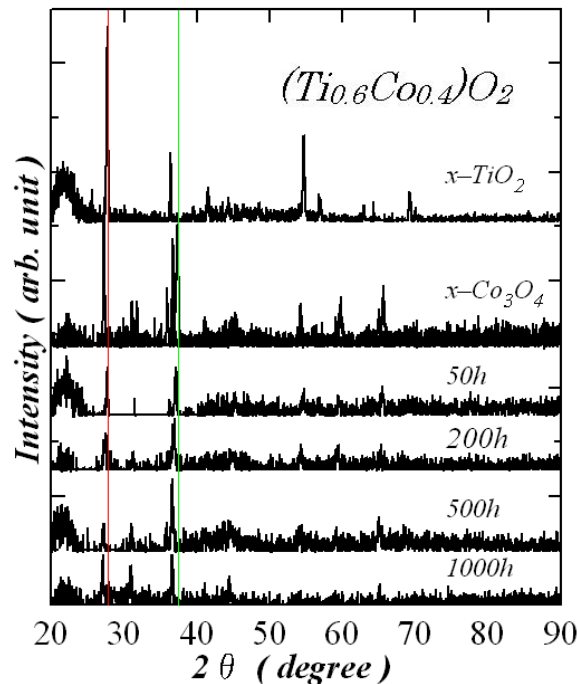


図2 TiO_2 , Co_3O_4 及び $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ の各時間ごとのX線回折結果

図3には各ミリング時間ごとのTi K端の規格化したXAFSスペクトルを示す。ミリングが進んでもEXAFS領域のスペクトルでは一見して大きな変化はない。しかし低エネルギー側 (XANES領域) のpre-edgeには大きな変化があり, その低エネルギー側を拡大したのが図4である。この付近は主に3つのプレエッジピークが見られ, エネルギーの小さい順にpeak1, peak2, peak3とする。peak1はミリング時間が長くなるにつれ強度が大きくなり, peak2も同じく強度が大きくなるとともにピークエネルギーが低エネルギー側にシフトしている。

peak3はミリング時間により変化しない。peak1とpeak2の変化より、 $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ はミリングすることで構造変化が起きたと考えられる。一方Co K端については、XANES領域、EXAFS領域ともに大きな変化はなかった。

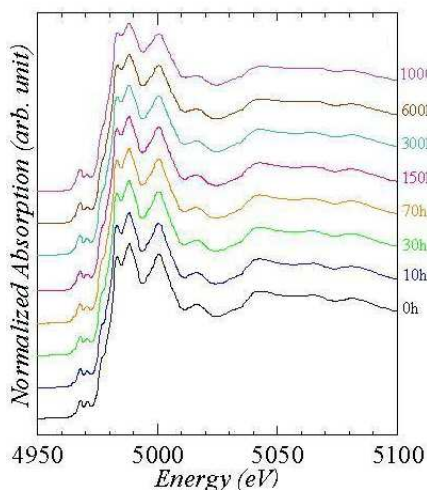


図3 各ミリング時間ごとの $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ のTi K端のXAFS

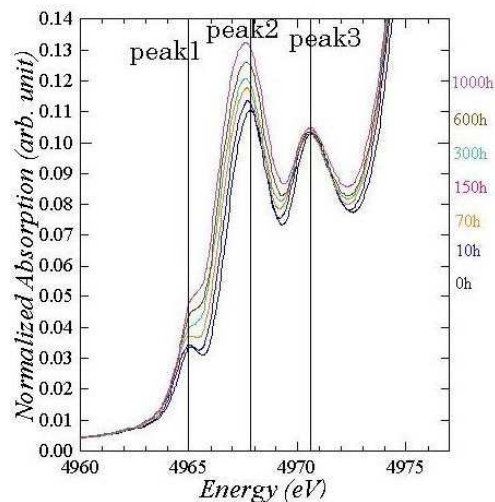


図4 各ミリング時間ごとの $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ のTi K端のXANESの低エネルギー部分の拡大

図5に、 $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ のEXAFSスペクトルから抽出した動径構造関数のミリング時間による変化を示す。ピーク面積が配位数に対応することから、ミリング時間の増加とともにTi K端ではすべてのピークが減少し配位数が変化している。原子間距離のピーク位置はTi-O, Ti-Ti₍₂₎があまり変化していないのに対し、Ti-Ti₍₁₎のピークが変化することから原子間距離がミリングにより変化していると考えられる。Ti-Ti₍₁₎に対してフィッティングにより、局所構造パラメータを見積もった。Co K端ではミリングが進んでもピークの減少がほぼなく、ピーク位置の変化も見られなかった。

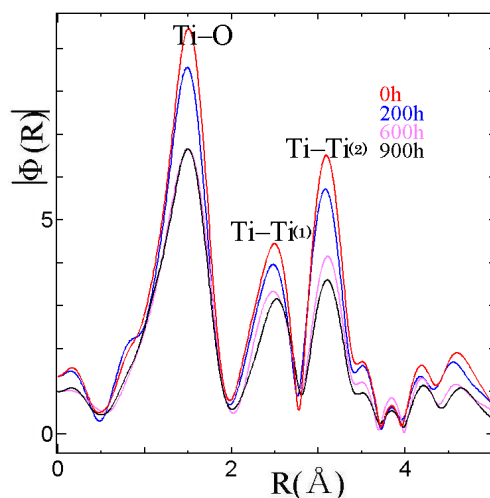


図5. $(\text{Ti}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{O}_2$ のTi K端の動径構造関数

図6はTi-Ti₍₁₎のフィッティング結果を示す。配位数はミリング時間の増加とともに減少する。200時間まではTiのみの1-shellモデルでフィットし、600時間からはTiとCoの2-shellモデルでフィッティングを行った。このときTi-TiとTi-Coは同じ距離という条件で解析した。配位数のミリング時間依存性は、ミリング時間の増加とともにTi原子がCo原子に置換されていることを示唆している。その置換の過程で、原子間距離は増加すると考えられる。

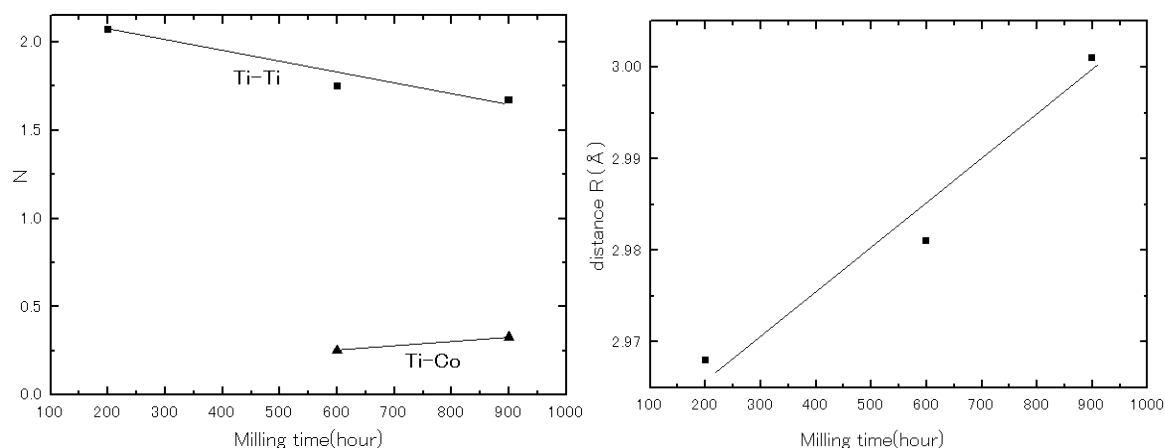


図6 (Ti_{0.6}Co_{0.4})O₂ミリング時間に対する配位数及び原子間距離

以上の結果より、ミリングによって(Ti_{0.6}Co_{0.4})O₂のTiサイトは一部Co原子に置換されたと考えられる。その一方Coサイトに変化は見られなかった。出発材料であるコバルト酸化物(Co₃O₄)とルチル型酸化チタン(TiO₂)の化合物をメカニカルミリング法で作製可能と考えられる。なお今回はミリングによる原子置換の可能性を示したが、本来の目的である希薄磁性半導体(Ti_{0.9}Co_{0.1})O₂の測定は、次回以降の課題である。

4. 参考文献

- [1] H. Ohno, Science 281 (1998) 951.
- [2] H. Saito et al, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 207202.
- [3] W.K. Park et al, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8093.
- [4] H.Q. Son et al, J. Appl. Phys. 99 (2006) 123903.