

ZnO 磁気ナノ微粒子の遷移金属ドーピング効果と XAFS 測定

Preparation of transition metal-doped ZnO nanoparticles and XAFS spectra

横国大院工, 兵藤公美典, 蜂巢将也, 森一将, 森本翔大, 山崎貴大, 塩路直樹, [○]一柳優子

Yokohama Nat. Univ., Kuminori Hyodo, Masaya Hachisu, Kazumasa Mori,

Shota Morimoto, Takahiro Yamazaki, Naoki Shioji, [○]Yuko Ichiyanagi.

E-mail : yuko@ynu.ac.jp

背景と目的

ZnO は 2 価の 3d 遷移金属のドーピングが容易で、かつ 3.2eV と幅広いエネルギーバンドギャップ(E_g)を持つ半導体として注目されている。昨今、磁性体的機能を半導体に持たせ、光や電界で磁性やスピンを制御することが出来る従来にはない機能を有するデバイスとして、希薄磁性半導体の誕生が期待される。

当研究室では、これまでにアモルファス SiO₂ (a-SiO₂)で包含させる独自の作製法により、様々なナノ微粒子を作製してきた。本研究では室温で強磁性を発現させるために、a-SiO₂ で包含した 3d 遷移金属ドーピング ZnO ナノ微粒子を作製した。また、吸光度測定からキャリア移動度、X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS)から電子状態を解析し、磁気特性との相関関係を調べ ZnO 系の強磁性発現の要因を明らかにする。

実験

a-SiO₂ 包含 Zn_{1-x}M_xO (M = Mn, Fe, Co) ナノ微粒子は、ZnCl₂、M Cl₂ · 4H₂O、Na₂SiO₃ · 9H₂O 水溶液を mol 比 1-x : x : 0.1 (x = 0, 0.03, 0.05)の割合で秤量し、湿式混合法で作製した。攪拌時の pH 調整には KOH を用いた。混合攪拌後、遠心分離を用いて洗浄し、350 K の恒温槽で乾燥することで前駆体を作製した。前駆体を Ar 雰囲気中にて 773 K から 873 K の範囲で焼成した。作製した試料を粉末 X 線回折(XRD)を用いて物質同定を行った。その後、室温での磁気特性を調べるため、300 K において SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行った。また、吸光度計にて吸光度を測定し、吸収波長から E_g を算出した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-9C にてペレット状のサンプルを用いた透過法で行った。

結果

XRD 測定の結果より、全ての試料がウルツ鉱型のミラー指数でピークを同定することができた。また、ピーク形状より粒径を見積もった結果、上記の温度範囲内の焼成で 20 nm 程度の粒径に調整することができた。吸光度測定を行い吸光スペクトルを解析した結果、全てのサンプルで E_g が bulk 試料よりも大幅に低くなった。次に XANES スペクトルの 7710eV 付近のピーク(Fig.1)から、Co ドーピング試料の価数が 2 価であることが確認できた。また、Fe, Mn ドーピング試料に関しても同様に、試料中のドーピング元素の価数を確認することができた。300 K におけるノンドーピング試料と Co ドーピング試料の磁化曲線を Fig. 2 に示す。ZnO は反磁性であることが知られているが、このグラフから特に a-SiO₂ 包含されたノンドーピング試料において強磁性的挙動を確認することができた。吸光度測定及び磁化測定の結果から、本研究で作製した a-SiO₂ で包含された ZnO 及び Zn_{1-x}M_xO は結晶構造内に酸素欠損が多く存在すると考えることができる。当日はこれらの結果を踏まえて、強磁性発現に関する詳細な報告を行う。

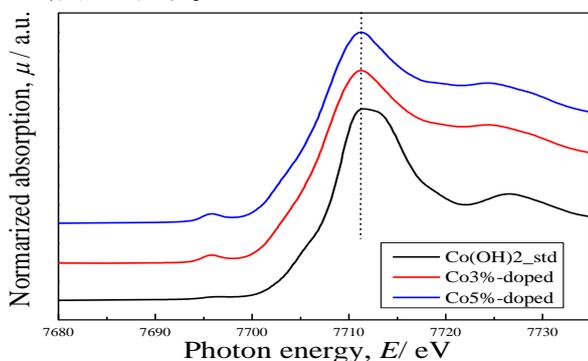


Fig. 1 Zn_{1-x}Co_xO (x = 0, 0.03, 0.05) の Co-K 吸収端の XANES スペクトル

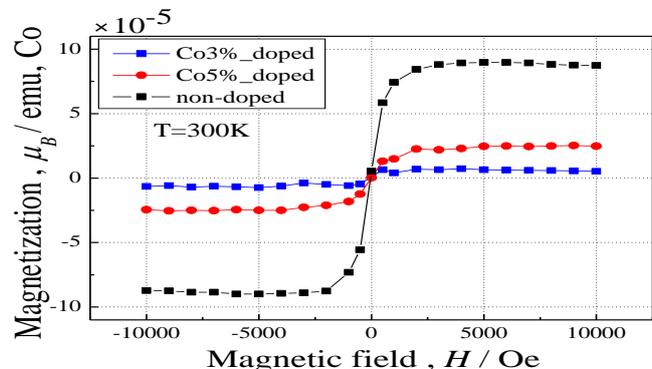


Fig. 2 300 K における Zn_{1-x}M_xO (x = 0, 0.03, 0.05) の磁化の強磁性成分

[1] T. Dietl et al. Science 287 (2000)