# 非磁性 ZnO ナノ粒子へのスピン導入の試み

## Introducing spin into non-magnetic ZnO nanopartices

日大院理工 [1], 日大理工 [2], 加藤 宏朗 [1], 押尾 海斗 [2], 遠山 岳史 [2], , 高瀬 浩一 [2]
Graduate School of Sci. and Tech., Nihon Univ.[1], College of Sci. and Tech., Nihon Univ.[2]
Hiroaki Kato[1], Kaito Oshio[2], Takeshi Toyama[2], Kouichi Takase[2]
E-mail : takase.kouichi@nihon-u.ac.jp

【背景】近年、**ワイドギャップ半導体のナノ粒子**において磁性元素を導入していないにもかかわらず、室温において**強磁性が観測される**との報告が多くなされている。具体的には、ZnO、$SnO_2$、$TiO_2$、$HfO_2$、GaN、MgO などである。これらの物質は磁性の起源となる d 電子をもっていても全ての d 軌道は d 電子で占有されており、磁気モーメントをもたないし、MgO などは、そもそも d 電子をもっていない。このような状況にもかかわらず、これらの物質は磁気モーメントをもち、かつ、室温において強磁性秩序を示す。この現実は、20 世紀の物理学では、到底理解できず、その起源の解明は急務である。

上記の強磁性が観測されるのは、主に、表面の効果が顕著となるナノ粒子や薄膜であり、バルク状態での観測報告はない。これらのことから表面状態が強磁性発現に大きく関与していることは間違いないと推察される。ここで、薄膜からナノ粒子、ナノワイヤーまで比較的容易に作成できる ZnO に注目すると、実に様々な方法で試料が作成されており、ほとんどの as-grown 試料が大きさ $10^{-3}$ emu/g 程度の飽和磁化を有する室温強磁性を示している。表面の効果として考えられるのは、バルクとは異なる表面構造に起因する格子欠陥である。格子欠陥により表面では組成比が化学量論比からずれ、その結果、不対電子が生成されるため磁気モーメントをもつと考えられる。その一方、磁気モーメントの小ささから様々なルートを通しての強磁性不純物の混入の可能性も考えられる。

【目的】そこで、本研究では、磁性をもたない市販の ZnO ナノ粒子を出発原材料とし、意図的に格子欠陥を導入することで非磁性半導体へのスピン導入を試みることを目的とする。

【実験方法】試料は高純度化学社製の ZnO 粉末（99.9%）である。Fig. 1 に室温における磁化の磁場依存性を示す。磁化は磁場に対して負の傾きをもち、反磁性であることがわかる。挿入図は、試料の SEM 像で、結晶構造を反映して大きさ 300 nm 程度の単結晶六角柱が多数見て取れる。格子欠陥の導入として、試料のアニール処理を行った。アニール温度は、400℃、600℃、800℃、1000℃、1200℃（大気のみ）で、アニール時間は、1 時間、3 時間、5 時間、10 時間である。アニール雰囲気には、大気と窒素を選択した。こららのアニール処理を施した試料に対して SQUID 磁束計を用いた磁化測定を室温で行い、欠陥導入の確認のために、波長 325 nm の紫外線を用いた PL 測定を行った。

【実験結果】Fig. 2 に本研究において強磁性的振る舞いを示した試料の磁化の磁場依存性を示す。磁場が大きな領域では、核の反磁性が観測され、その影響が小さくなるゼロ磁場近傍でヒステリシスが見られる。これまでのところ、アニール時間や温度、雰囲気に系統性は見られていないことから、うまく格子欠陥の導入ができていないと考えられる。
当日は、PL の結果も紹介し、格子欠陥導入と磁気モーメントの関連性を議論する。

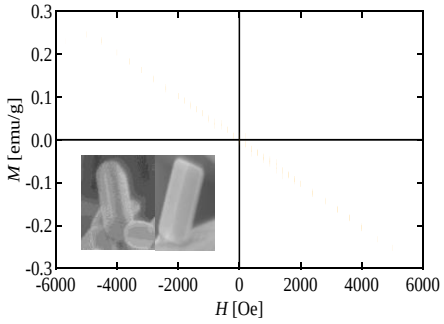


Fig 1 Magnetic field dependence magnetization and SEM image of the starting material

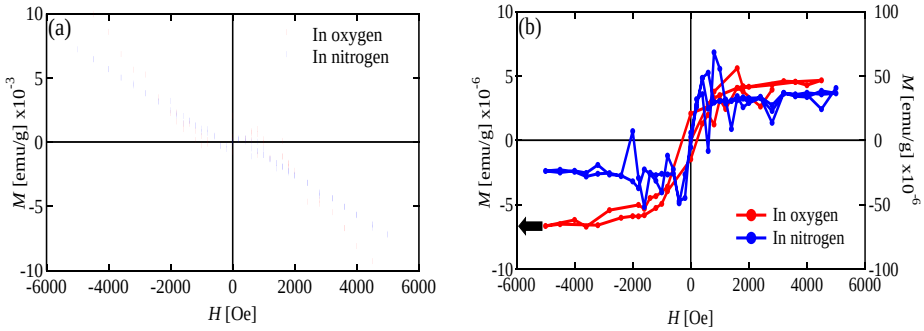


Fig 2 Magnetic field dependences of oxygen and nitrogen annealed samples(a) and hysteresis curves after subtracting diamagnetic components(b)