

遷移金属ドーピング ZnO 磁気ナノ微粒子の作製と XAFS 測定

Preparation and XAFS measurements of transition metal doped ZnO nanoparticles

宮坂 俊樹, 蜂巢 将也, 兵藤公美典, 一柳優子

Toshiki Miyasaka, Masaya Hachisu, Kuminori Hyodo, Yuko Ichiyanagi

横浜国立大学大学院 物理情報工学専攻

Graduate School of Engineering, Department of Physics, Yokohama National University

遷移金属ドーピング ZnO 磁気ナノ微粒子を湿式混合法で作製した。20 nm 程度に粒径を制御し吸光度測定と磁化測定を行った。得られた試料のエネルギーバンドギャップを吸光度測定から求めた。磁化測定からは一部の試料で室温強磁性の出現を確認した。これらの局所構造を調べるために Co、Fe、Mn の K 吸収端で XAFS 測定を行った。この結果、空孔の生成と磁気特性との相関を見出した。

$Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Zn, Co, Fe, Mn$) nanoparticles with amorphous SiO_2 were prepared by the wet chemical method. Their particles sizes could be controlled as about 20 nm by annealing temperature. From the magnetization measurement at 300 K, ferromagnetic and paramagnetic behaviors were observed. To investigate the cause of the ferromagnetic, Co, Fe and Mn K-edge XANES measurements were performed. As a result, the correlation between the magnetic spin and oxygen vacancy of transition metal-doped ZnO was discussed.

研究背景と目的

昨今、磁氣的性質と電氣的性質を合わせ持つ物質である磁性半導体は、高速書き込みを行う新規メモリー材料などへの応用が期待され、その中でも ZnO はエネルギーバンドギャップ(E_g)が 3.2eV 程度の半導体として低コストで低消費電力という面から注目されている。

当研究室では、これまでにアモルファス SiO_2 (a- SiO_2) で包含する独自の作製法により、様々な 3d 遷移金属ナノ微粒子を作製し、研究を行ってきた[1]。その手法を応用し、本研究では a- SiO_2 包含した ZnO ナノ微粒子を作製し、この系に 3d 遷移金属をドーピングすること、さらには室温で強磁性を発現させることを目的とした。また、発現した磁気特性の要因を調べるため XAFS 測定を行な

い局所構造解析し、磁気特性と合わせて考察することで ZnO 系の強磁性発現のメカニズムの究明を試みた。

実験

a- SiO_2 包含 $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn, Fe, Co$) ナノ微粒子は湿式混合により生成した。 $ZnCl_2$ 、 $MCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ を mol 比 1-x:x: 0.1 ($x = 0, 0.03$) の割合で秤量し、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。攪拌時に KOH で pH 調整を行った。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。その後、作製した微粒子に対して粉末 X 線回折(XRD)、蛍光 X 線分析(XRF)、X 線吸収微細構造(XAFS)測定により物質同定を行った。また、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。

結果及び考察

作製した $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Zn, Mn, Fe, Co$) ナノ微粒子について、 Mn, Fe, Co の K 殻吸収端で透過法 XAFS 測定を行った。

Fig.1 に Co を 3% ドープした $Zn_{0.97}M_{0.03}O$ の XANES スペクトルの結果を示す。特に pre-edge ピーク及びメインピークに着目し、解析及び考察を行った。XANES スペクトルの縦軸の吸収係数は比較しやすいよう吸収端の最大値が 1 となるように規格化を行った。メインピークのエネルギー位置から Co ドープ試料に含まれる Co イオンは標準試料 $CoO_Std.$ とほぼ一致しており 2 価が支配的であることがわかる。同様に Fe ドープ試料に含まれる Fe イオンは Fe_3O_4 とほぼ一致しており 2 価と 3 価が支配的、 Mn ドープ試料に含まれる Mn イオンは $Mn_2O_3_Std.$ とほぼ一致しており 3 価が支配的であった。

Fig.2 に $Zn_{0.97}M_{0.03}O$ の EXAFS 測定結果を示す。 Co ドープ試料は ZnO とスペクトルが一致しており ZnO に Co がドープされていることがわかった。 Fe ドープ試料はノイズが大きかったため上手く抽出できなかったが、若干 Fe_3O_4 に近いスペクトルになっている。そのため、 ZnO と Fe_3O_4 の混相であることが考えられる。 Mn ドープ試料については、 ZnO とスペクトルが一致しているように見え、 Mn は ZnO にドープされていると思われる。

磁化測定では Mn ドープ試料と Co ドープ試料の磁化率はほぼ同じ値になったが、強磁性成分は Mn の方が大きくなった。これは、 Mn が 3 価であることから ZnO 内の酸素欠損が促進し、局在スピンによる磁気 polaron の影響で Mn が互いにに相関をもつ

ことで強磁性になったと考えられる。また、 Co ドープ試料は超交換相互作用によって反磁性成分が大きくなったと考えられる。

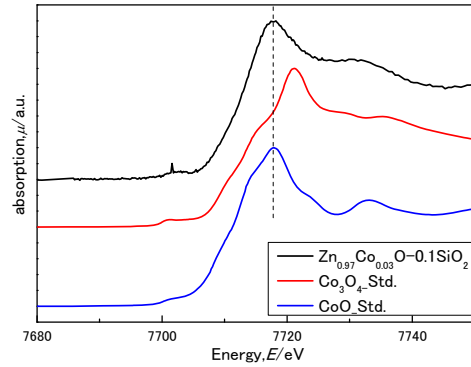


Fig. 1 $Zn_{0.97}M_{0.03}O$ の Co K-edge における XANES スペクトル

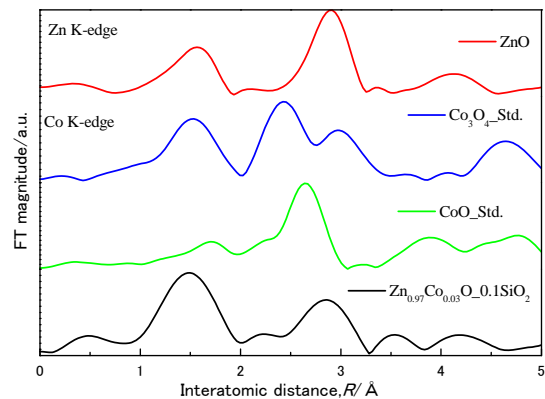


Fig. 2 $Zn_{0.97}M_{0.03}O$ の Co K-edge における $k^3\chi(k)$ スペクトルのフーリエ変換

参考文献

- [1]Y.Ichianagi et al. Phys.Stat.Sol(c)12, (2004)3485.
- [2]T.Dietl et al.Science 287 (2000) 1019.

学会等発表 (予定)

- [1]兵藤ほか、ナノ学会第 1 2 回大会