

## ZnO 磁気ナノ微粒子の Mn ドープ効果 Magnetic Properties and Mn Doping Effect of ZnO Nanoparticles

兵藤公美典, 蜂巢将也, 森一将, 森本翔大, 山崎貴大  
市川純生, 酒井元大, 立林穰, 一柳優子\*

横浜国立大学, 〒240-8501, 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Kuminori Hyodo, Masaya Hachisu, Kazumasa Mori, Shota Morimoto, Takahiro Yamazaki,  
Junki Ichikawa, Motohiro Sakai, Minoru Tatebayashi, Yuko Ichiyanagi\*

Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

### 1. はじめに

希薄磁性半導体は、電荷制御とスピン制御の性質を持ち合わせた新規半導体スピントロニクス材料として注目されている。両者の性質を合わせ持つことにより、電流によってキャリア濃度と電子スピンを制御することが可能となり、これまでより高速かつ記憶容量の大きな半導体素子としての応用が期待できる。

近年研究が行われている半導体としては ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、などが挙げられる。2000 年に Dietl らにより p 型 Mn ドープ ZnO が室温強磁性体になると予測され[1]、2001 年には Co ドープの TiO<sub>2</sub> が室温強磁性を発現したという報告もある[2]。しかし、室温強磁性の発現機構に関しては未解明な部分が多い。また、応用に用いるためには高いキュリー温度を持ち、磁気特性をコントロールする必要がある。そのためには、様々なパラメータで起こる相互作用を考慮し、発現機構を解明する必要がある。

我々はこれまでに TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> のナノ微粒子の磁性や XAFS 測定について報告してきた[3][4][5]。本研究では SiO<sub>2</sub> 包含した ZnO と温度別で焼成した Mn ドープ試料を作製した。これらを 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ことを目的とした。

### 2. 実験

アモルファス SiO<sub>2</sub> 包含 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ナノ微粒子は、ZnCl<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O 水溶液を mol 比 1-x : x : 1(x=0,0.02)の割合で混合させ作製した。pH 調整のため KCl 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 773~798 K で焼成した。

作製した試料に対して粉末 X 線回折(XRD)、蛍光 X 線分析(XRF)を用いて物質同定および含有量分析を行った。その後、SQUID 磁束計を用いて 5 K と 300 K における磁化の磁場依存性を測定し、4 端子法にて LCR メーターを用いて電気伝導率を測定した。さらに、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て透過法で行った。

### 3. 結果および考察

XRD 測定の結果より、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、ピーク形状から粒径を見積もった結果、上記の温度範囲内の焼成により、約 20 nm の粒径で制御した。XRF 測定の結果から、ほぼ秤量通り元素が含有されていることがわかった。次に、300 K、5 K において磁化測定を行った。Bulk の ZnO は反磁性であることが知られているが、300 K において ZnO\_SiO<sub>2</sub> は反磁性と強磁性が複合した挙動を示し、Mn ドープ試料では常磁性と強磁性が複合した挙動が確認された(Fig.1)。5 K において ZnO\_SiO<sub>2</sub> は強磁性的な挙動を示し、保磁力を持つことが分かった(Fig.2)。一方、Mn ドープ試料は常磁性であった(Fig.3)。電気伝導率測定では ZnO ; Mn2% (723 K)、ZnO ; Mn2% (823 K)、ZnO\_SiO<sub>2</sub> の順に伝導率は高くなっており、各サンプルとも bulk 体以上の伝導率の向上が確認できた。これより、キャリア密度が上昇したと考えられる。次に XAFS 測定における Mn K 吸収端に XANES(X-ray) スペクトルからは Mn は 2 価と 3 価の混在であることが確認できた(Fig.4) (Fig.5)。Zn K 吸収端の XANES からは電気双極子遷移[6]を表している 9666 eV 付近より Mn ドープ試料の Zn 周辺の対称性が崩れている[7]ことが確認できた(Fig.6)。

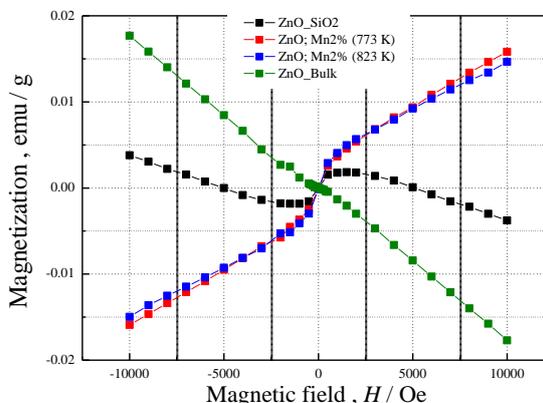


Fig.1 300 K における Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x = 0, 0.02) の磁化曲線

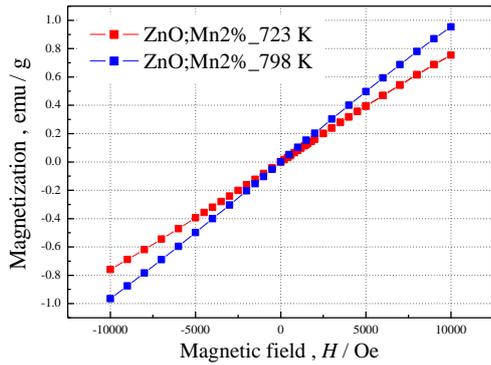


Fig. 2 5 Kにおける Mn ドープ試料の磁化曲線

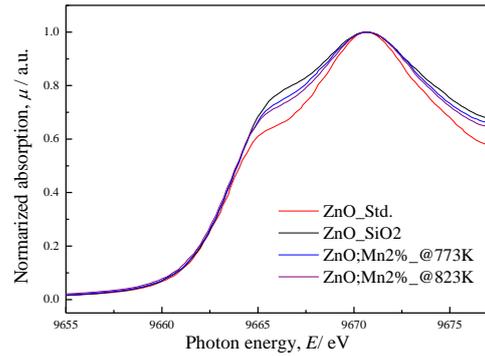


Fig.6 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x = 0 , 0.02) の Zn-K 吸収端の XANES スペクトル

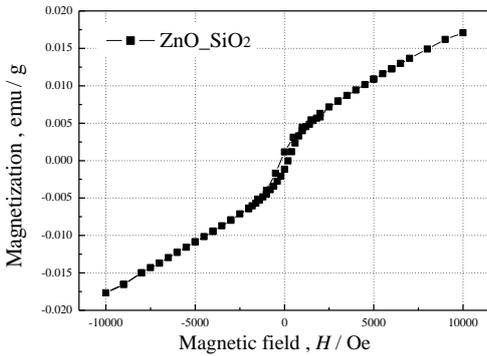


Fig. 3 5 Kにおける ZnO\_SiO<sub>2</sub> の磁化曲線

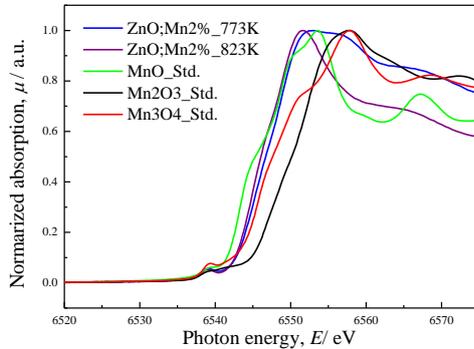


Fig.4 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x = 0 , 0.02) の Mn-K 吸収端の XANES スペクトル

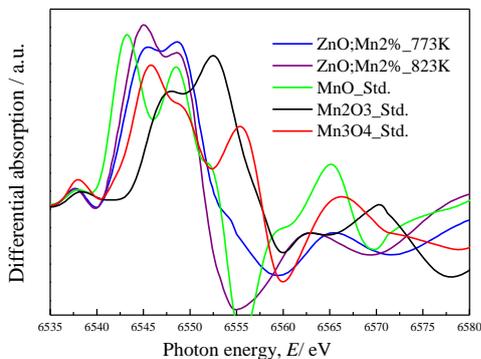


Fig.5 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x = 0 , 0.02) の Mn-K 吸収端の XANES の微分スペクトル

#### 4. まとめ

電気伝導率が向上したことから各サンプルにおけるキャリア密度の増加が確認された。ZnO\_SiO<sub>2</sub>では酸素欠損が促進され、生じたキャリアが欠損部分に束縛されることで強磁性が発現したと考えられる。また、Mn ドープ試料に関しては、2価と3価の混在であるため、キャリアが生じ、キャリア誘起相互作用によって強磁性成分が増加したと考えられる。これらの結果から酸素欠陥と強磁性との相関を見出した。今後は SiO<sub>2</sub> 包含による欠損の影響を調査しようと考えている。

#### 参考文献

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukure, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, (2000) 1019.
  - [2] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* **291**, (2001) 854.
  - [3] S Yano, A Kurokawa, H Takeuchi, T Yanoh, K Onuma, T Kondo, K Miike, T Miyasaka and Y Ichiyaniagi, *Journal of Physics: Conference Series* **433** (2013)012019.
  - [4] M. Hachisu, K Mori, K Hyodo, S Morimoto, T Yamazaki and Y. Ichiyaniagi, *AIP Conf. Proc.* **1649**, 20 (2015)
  - [5] M. Hachisu, K. Onuma, T. Kondo, K. Miike, T. Miyasaka, K. Mori, and Y. Ichiyaniagi, *AIP Conf. Proc.* **1585**, 3 (2014).
  - [6] D. Grandjean, V. Pelipenko, E. D. Batyrev, J. C. van den Heuvel, A. A. Khassin, T. M. Yurieva and B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. C* **115**, (2011) 20175.
  - [7] J. Chiou, K. Kumar, J. Jan, H. Tsai, C. Bao, W.-F. Pong, F. Chien, M.-H. Tsai, I.-H. Hong and R. Klauer, *Appl. Phys. Lett* **85**, (2004) 3220.
- [\\*yuko@ynu.ac.jp](mailto:yuko@ynu.ac.jp)