

**ZnO;Co 磁気ナノ微粒子の Al ドープによる
キャリア媒介効果と XAFS による局所構造解析**
Al doping effect and local structure analysis by XAFS measurement
of ZnO;Co magnetic nanoparticles

兵藤公美典、山崎貴大、森本翔大、石川智也、酒井元大、太田郁己、岡岳宏
小池涼太、柴田恵助、谷口葉史、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, Takahiro Yamazaki, Syota Morimoto, Tomoya Ishikawa, Motohiro Sakai,

Ikumi Ota, Takahiro Oka, Ryota Koike, Keisuke Shibata, Yoji Taniguchi

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

1. はじめに

ZnOがMnの高濃度ドーピングにより室温強磁性を発現することがDietlらにより予測^[1]されて以来、現在希薄磁性半導体の研究が注目されている。

我々はZnO、TiO₂ナノ微粒子を作製し室温強磁性を示すことを確認し、またキャリアドーピングにより電気伝導率が上昇することを報告してきた^[2]。しかし強磁性発現機構については議論が絶えず、未だ明確にされていない。

そこで本研究ではZnOナノ微粒子の強磁性発現を目指し、キャリアとしてのAlと磁性イオンのCoを共ドーピングして試料を作製し、磁気特性の変化を観察した^[3]。さらに電気特性、電子状態や局所構造を解析することで、不純物ドーピングとキャリアが磁性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

ZnO及びZn_{1-x-y}Al_xCo_yOナノ微粒子は、ZnCl₂、AlCl₃・6H₂O、CoCl₂・4H₂O、Na₂SiO₃・9H₂O各水溶液をmol比 1-x-y : x : y : 0.1 (x = 0, 0.03, 0.05, y = 0.03, 0.05, 0.10) の割合で秤量し、湿式混合法で作製した。またKOHを用いてpH調整をした。得られた沈殿物を洗浄した後、乾燥させ、粒径を約30 nm程度に制御するためにAr雰囲気中で673 Kから823 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)と蛍光X線分析(XRF)から、

物質同定および含有量分析を行った。また、SQUID磁束計を用いて5 K、300 Kにおいて磁化測定を行い、マテリアルアナライザーを用いて電気伝導率の測定を行った。さらに、物質内部の電子状態を調べるために、KEK-PFのBL-9C、12CにてXAFS測定を行った。

3. 結果

3.1 Zn_{1-x-y}Al_xCo_yOナノ微粒子の作製

XRD測定から、作製した全ての試料はウルツ鉱型ZnOの結晶構造であり、粒径は約30 nmであることがわかった。またXRF測定からCo元素は3~10%含有されていたが、Al元素は2.0~3.5%の間で含有されていることを確認した。

3.2 実験結果

XAFS測定において、XANESスペクトルの形状から、ZnとCoは2価で存在していることが明らかになった。また、EXAFSスペクトル $k^3\chi(k)$ をFT変換した動径分布関数の結果(Fig.1)から、(Al3.1%, Co2.7%)ドーピング試料で不純物としてCo₃O₄が確認されたが、その他の作製試料からは不純物の存在は確認されなかった。またドーピングしたCoはZnOのZnサイトに置換されていることがわかった。

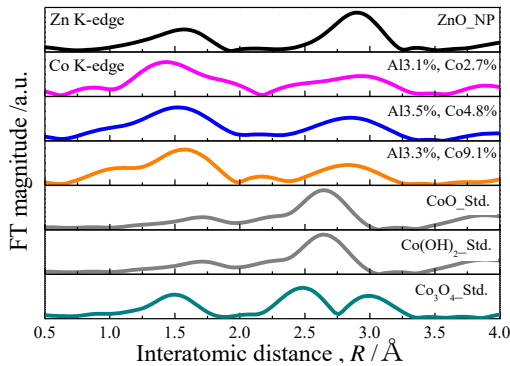


Fig. 1 EXAFS スペクトルから得られた $Zn_{1-x}Al_xCo_yO$ ナノ微粒子の動径分布関数

磁化曲線と電気伝導率を測定した結果、Alドーパ量の増加に従い、強磁性成分と電気伝導率の上昇が確認(Fig.2)され、キャリアと強磁性の相関が確認された。一方、Alドーパ量を固定した系では、Coドーパ量の増加に従い、電気伝導率と強磁性成分は共に減少していることが確認された。

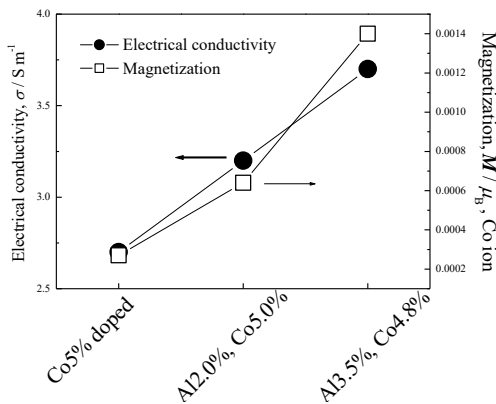


Fig. 2 Co3%系ドーパの300 Kにおける強磁性成分の飽和磁化と電気伝導率

3.3 数値解析

今回の強磁性発現は酸素欠損が大きく関わっていると考えた。そこで、作製試料の酸素欠損の有無を調べるために数値解析を行った。FEFF8.4を用いてCoイオンで置換されたZnOのCo周辺のOイオンの保有量を変化させ、XANESスペクトルを分析した。その結果、酸素欠損することによって、メインピーク直後の2つのピークが1つのなだらかなピークになることが確認できた(Fig.3)。実験結果で得られたスペクトルも同様の振る舞いをしていること

から、Co周辺で酸素欠損が生じていることが示唆された。

さらにCoドーパZnOの電子状態を調べるために、密度汎関数理論⁴⁾を用いた第一原理計算を行った。その結果、電子がCo周辺に幅広く存在していることが確認できた。電気伝導率測定からCoドーパ量を増加させるに従い、伝導率が減少する傾向が見られた。この結果からCo周辺にキャリアがトラップされることにより伝導帯電子が減少したと考えられる。Coドーパ量の増加によって強磁性成分の減少が確認されたが、これは伝導帯のキャリアが減少し、RKKY相互作用が弱まったためだと考えられる。

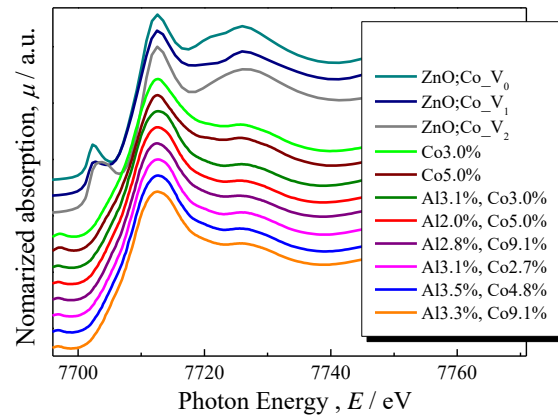


Fig. 3 実験系とシミュレーションにより得られたXANESスペクトル

4. 結論

CoドーパZnOナノ微粒子にAlドーパすることにより強磁性成分が増加することを確認した。さらに、電気伝導率と強磁性成分の相関と数値計算の結果から今回作製した $Zn_{1-x}Al_xCo_yO$ ナノ微粒子の強磁性発現は、伝導帯のキャリアが寄与するRKKY相互作用によるものであると結論づけられる。

参考文献

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukire, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**(2000) 1019.
2. M. Hachisu, Y. Ichiyanagi et al., *AIP Conf. Proc.* **20**(2015)1649.
3. K. Hyodo, Y. Ichiyanagi et al., *AIP Conf. Proc.* 1709(2016)020004.
4. Stephan Lany, Hannes Raebiger, and Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **77**(2008)241201.

*yuko@ynu.ac.jp