

ZnO ナノ微粒子への Gd ドープ効果と局所構造解析 Preparation of Gd-doped ZnO nanoparticles and XAFS spectra

沖増光彦, 青木孝太, 児玉慶太, 濱田颯太, 梨本健太郎, 小原健太郎

中澤健太, Nurul Adibah Saadon, 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

Mitsuhiko Okimasu, Kota Aoki, Keita Kodama, Sota Hamada, Kentaro Nashimoto

Kentaro Ohara, Kenta Nakazawa, Nurul Adibah Saadon, Yuko Ichiyangi*

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

1. はじめに

希薄磁性半導体は磁性の性質と半導体の性質を兼ね備えている。ZnO は半導体の中でも広いバンドギャップを持ち、高いイオン結合性を持つことから注目されている。また、希土類元素である Gd は 4f 軌道に 7 つの対電子を有するため、磁気モーメントが大きい。そこで本研究では、Gd をドープした ZnO ナノ微粒子の作製と Gd ドープによる強磁性の出現を試みた。また、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た。

2. 実験

ZnCl₂、GdCl₃・6H₂O、Na₂SiO₃・9H₂O 水溶液を mol 比がそれぞれ 1-x : x : 0.1 (x = 0, 0.03, 0.05, 0.10) の割合で秤量し、混合させて SiO₂ で包含された Gd_xZn_{1-x}O ナノ微粒子の前駆体を作製し、623 K から 773 K の範囲で焼成した。作製した微粒子に対して、粉末 X 線回折(XRD)と蛍光 X 線分光(XRF)を用いて同定し、XAFS により局所構造解析を行った。また、吸光度測定の結果からエネルギーバンドギャップ(E_g)を算出した。磁気特性を調べるために、5 K にて SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行った。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-9C にてペレット状にしたサンプルを用いて透過法で行った。ペレットは適切な厚みになるように試料と窒化ホウ素の重量を算出して混合し、真空ポンプと油圧プレス機を用いて形成した。

3. 結果及び考察

X 線回折で得られたピークを指数付けしたところ、作製したナノ微粒子は、単相のウルツ鉱型構造であることが確認できた。また、ピーク形状から粒径を見積もった結果、上記の温度範囲内で焼成すると、13 nm 程度の粒径に調整することができた。また、蛍光 X 線分析測定によると Gd は秤量通り存在していた。XANES の結果から、Zn は 2 価で存在することが確認できた(Fig. 1)。Fig.2 は Zn K 吸収端の EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換したグラフである。O が配位している 1.56 Å 付近のピークに対して、Zn が配位している 2.85 Å 付近のピークの大きさが Gd のドープ量が増えるに従い、相対的に小さくなっている。これより、第二近接原子の Zn は Gd に置換されていると考えられる。吸光度測定から算出された E_g は、Non ドープに比べて Gd ドープした試料が小さい値とな

った。これは Gd のドープにより、Gd バンド付近にドナーサイトを形成したためだと考えられる。最大磁化の値 M_s は Non ドープの試料では 0.2 emu/g であるのに対し、Gd 5%ドープでは 11.0 emu/g に、10%のドープでは 35.2 emu/g にも増加した。

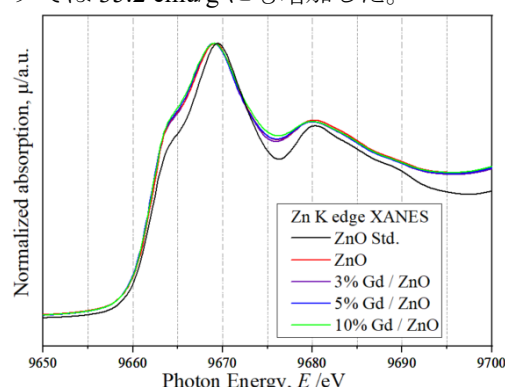


Fig.1 Zn K 吸収端 XANES スペクトル

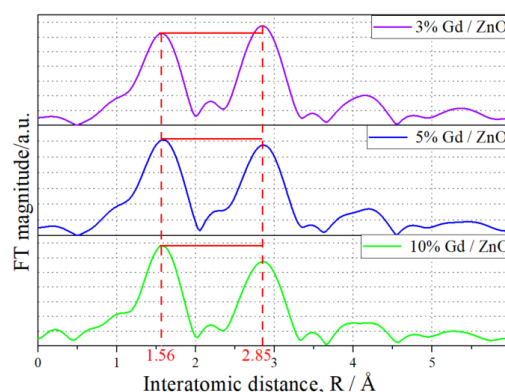


Fig.2 Gd-doped ZnO の Zn K-edge EXAFS フーリエ変換

4. まとめ

独自の湿式混合法を用いて SiO₂ 包含されたウルツ鉱型 ZnO 及び、Gd ドープ ZnO の作製に成功した。磁化測定では本来反磁性の ZnO は微粒子にすることで超常磁性を示した。Gd ドープ量に伴い、最大磁化が増加した。このことから、Gd ドープされた ZnO は新しい希薄磁性半導体としての応用に期待できる。

参考文献

[1] T. Ide, Y. Ichiyangi, et al. *e-J Surf Sci. Nanotech* **16**, 406-410 (2018).

* yuko@ynu.ac.jp