

Ce ドープ ZnO ナノ微粒子の作製と局所構造解析

Preparation and local structure analysis of Ce-doped ZnO nanoparticles

天野広希, 小原健太郎, 中澤健太, 坂本壮, 新居和音, 藤田陽平,
森脇智将, 川口育海, 小林周太, 下濱大州, 片岡昇, 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

Hiroki Amano, Kentaro Ohara, Kenta Nakazawa, Takeshi Sakamoto, Kazune Nii, Yohei Fujita,
Tomomasa Moriwaki, Ikumi Kawaguchi, Shuta Kobayashi, Taishu Shimohama, Noboru Kataoka, Yuko Ichiyanagi*
Yokohama National Univ., 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501, Japan

1 はじめに

ZnO は希薄磁性半導体の一種であり、ワイドバンドギャップや大きい励起子結合エネルギーを持つことで優秀な半導体材料として知られている。[1]また、Ce は 4f 希土類金属で唯一 3 価と 4 価で安定なイオンが存在するため、ZnO にドープした際に価数変動が起き興味深い挙動を示すと考えられる。本研究では希薄磁性半導体 Ce ドープ ZnO を作製し、局所構造解析を行った。

2 実験

ZnCl₂、CeCl₃・6H₂O、Na₂SiO₃・9H₂O 水溶液をモル比がそれぞれ 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 Zn_{1-x}Ce_xO ナノ微粒子の前駆体を焼成することで目的の試料の作成を試みた。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)を用いて物質を同定し、XAFS 測定により局所構造解析を行った。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。その後電気伝導率測定、磁化測定を行い、希薄磁性半導体としての性質を調べた。

3 結果および考察

XRD 測定で得られたスペクトルより、作製したすべての粒子はウルツ鉱型構造であった。また、ピーク形状から粒径を算出した結果すべての試料で同程度に粒径を調整することに成功していると判明した。XRF 測定から Zn_{1-x}Ce_xO ナノ微粒子(x=0, 0.03, 0.05, 0.1)がおおむね秤量通りに作製できていた。以上の結果より目的の Zn_{1-x}Ce_xO ナノ微粒子の作製に成功していることがわかった。

次に局所構造解析のために Zn K 吸収端と Ce L_{III} 吸収端について XAFS 測定を行った。Zn K 吸収端の XANES スペクトルから、作製したすべての試料で Zn イオンは 2 価で存在していることが明らかになった。Ce L_{III} 吸収端の XANES スペクトルから x = 0.05 のとき Ce イオンが 3 価で存在し、x = 0.03, 0.1 のとき Ce イオンが 4 価で存在していると示唆される。また、x = 0.03, 0.1 の試料では結晶場分裂が起きピーク位置が分裂していることが確認できた(Fig.1)。Zn K 吸収端の EXAFS スペクトルの解析から Ce をドープした粒子では、Zn の O に対する配位数が減少していた。この減少は試料内部で酸素欠損が生じているからだと考えられる。Zn の Zn に対する配数

を見ると、ここでも配位数の減少が確認できた。Zn より約 0.3 Å 大きい Ce イオンが Zn イオンに置換し、Zn が押し出された結果、配位数が減少したと考えられる。Zn K 吸収端と Ce L_{III} 吸収端の動径分布関数を重ね合わせたグラフをみると第一近接原子によるピーク位置にずれが確認できた(Fig.2)。このピーク位置のずれが Zn イオンと Ce イオンのイオン半径の差に等しいため Ce は Zn に置換していることが裏付けられた。また、電気伝導率測定、磁化測定より作製した試料は希薄磁性半導体であることが確認できた。

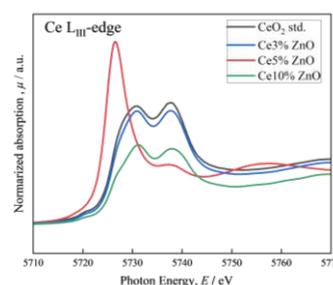


Fig.1 Ce L_{III} 吸収端の XANES スペクトル

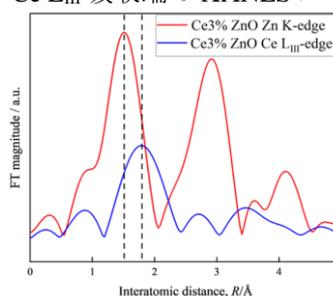


Fig.2 Zn K 吸収端と Ce L_{III} 吸収端の動径分布関数の重ね合わせ

4 まとめ

独自の湿式混合法を用いて Ce ドープ ZnO ナノ微粒子の作製に成功した。XAFS 測定の結果より、Ce は試料内で 3 価と 4 価で価数変動がおきており、Ce は Zn に置換していると示唆された。また、この試料は半導体の性質と磁化を持つことから、新規希薄磁性半導体として期待できる。

参考文献

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

*yuko@ynu.ac.jp