

## ZnO ナノ微粒子の Co ドープ効果と局所構造解析 Preparation of Co ion-doped ZnO nanoparticles and XAFS spectra

兵藤公美典, 蜂巢将也, 森一将, 森本翔太, 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子、磁気、光の融合した新規のスピントロニクス材料として注目されている。本研究では半導体として知られている ZnO に、3d 遷移金属である Co をドープすることによって強磁性の発現を目指した。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 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

a-SiO<sub>2</sub> 包含 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ナノ微粒子は、ZnCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O 水溶液を適量混合させ作製した。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 K から 873 K の範囲で焼成した。作製した試料を粉末 X 線回折 (XRD) を用いて物質同定を行った。その後、吸光度測定からエネルギーバンドギャップ ( $E_g$ ) と 300 K に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 にてペレット状のサンプルを用いた透過法で行った。

### 3. 結果および考察

XRD 測定の結果より、全ての試料が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、ピーク形状より粒径を見積もった結果、上記の温度範囲内の焼成で 20 nm 程度の粒径に調整することができた。XANES スペクトル (Fig.1) の 7710 eV 付近のピークから、Co ドープ試料の価数が 2 価であることが確認できた。Co K 吸収端の EXAFS の振動抽出 (Fig.2) を行った結果、Co ドープ試料と ZnO Std. のスペクトル形状が一致していることが確認できた。これより Co は ZnO の結晶構造内に取り込まれていることがわかった。ZnO は反磁性であることが知られているが、磁化測定の結果からは常磁性と強磁性が複合した挙動が確認された。特に a-SiO<sub>2</sub> 包含されたノンドープ試料における強磁性的挙動は顕著であった。吸光度測定及び磁化測定の結果から、本研究で作製したアモルファス SiO<sub>2</sub> で包含された ZnO は結晶構造内に酸素欠損が多く存在すると考えることができる。Co を 5% ドープした試料の方が 3% ドープした試料よりも強磁性成分が大きくなった。これはキャリアを介した遷移金属間の相互作用によるものだと考えられる。

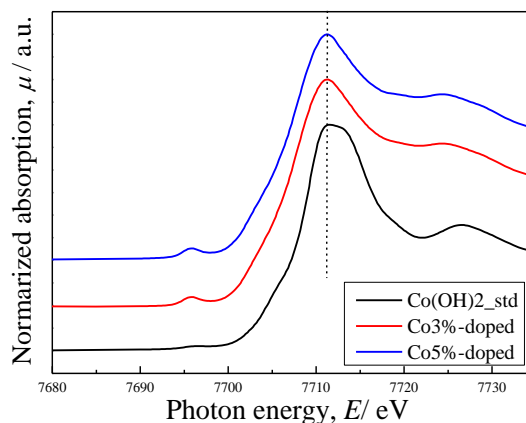


Fig.1 Co K 殻吸収端 XANES スペクトル

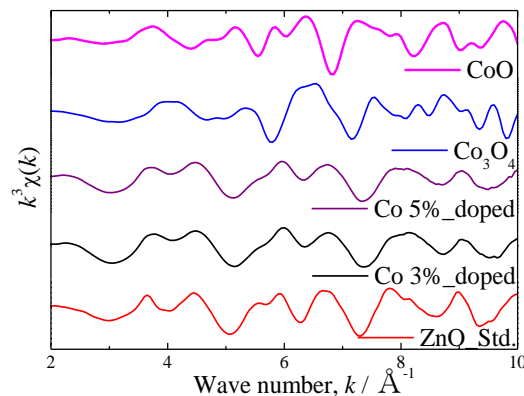


Fig.2 Co ドープ試料とコバルト酸化物の Co K-edge における  $k^3\chi(k)$  スペクトル

### 4. まとめ

当研究室独自の湿式混合法を用いて a-SiO<sub>2</sub> に包含された粒径 20 nm 程度のウルツ鉱型 ZnO 及び Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O を作製することに成功し、XAFS 測定からドープされた Co は 2 価であることが確認できた。吸光度測定及び磁化測定の結果から、キャリアと強磁性との相関を見出した。

### 参考文献

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

\*yuko@ynu.ac.jp