

Zn_{1-x}Co_xOの構造・物性解明

下條真嗣¹, 野島彰紘², 宮脇淳¹, Shriwas. Surendra. Ashtaputre³,
Sulabha. Kulkarni³, 太田俊明^{1,*}

¹東大院理、²東大院工、

³Department of Physics, University of Pune, Pune 411007, India

*ohta@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序】

現在の磁性分野において、希薄磁性半導体 (DMS) の強磁性が非常に注目を集めている。ワイドギャップ化合物半導体である酸化亜鉛では、上田らの報告^[1]を始めとして、数パーセントのコバルトやその他の遷移金属で亜鉛サイトを置換したものについて室温を超えるキュリー温度が数々の例報告されている。しかし、結果は試料の調製法や形態に依存し、報告されているキュリー温度にはばらつきがあったり、4 Kの低温でも強磁性とならない例もある。これらの強磁性は磁気ポーラロンによるものという考え等^[2]が提唱されているが、場合によっては強磁性は不純物相の析出に由来するのではないかとも考えられており、ZnOベースの希薄磁性半導体において、強磁性の起源はまだ明らかにはなっていないのが現状である。

本研究ではコバルトをドーブした酸化亜鉛の微粒子、バルクを化学的手法で合成し、コバルトの配位環境を調べることを、また磁性を調べることを目的としている。

【実験】

Co²⁺:ZnO微粒子は次のように合成した。0.55 M水酸化カリウムのエタノール溶液 10 mLを酢酸亜鉛のジメチルスルホキシド溶液 20 mLに加えた。遷移金属のドーブはCoCl₂をジメチルスルホキシド溶液に適量加えることで行った。残留物をエタノールで洗浄し、0.05 Mオレイルアミンエタノール溶液 10 mLに分散させた。3時間攪拌した後、沈殿物をエタノールで洗浄、目的粉末を得た。

バルクCo²⁺:ZnOは水熱合成法により合成した。水 15 mLに酢酸亜鉛二水和物 2.61 g、酢酸コバルト四水和物を適量溶かした。水 35 mLに水酸化カリウム 1.08 gを溶解させた溶液に、先の溶液を加えヒドロゲルを作成、これをオートクレーブ中で240 °C、16時間加熱した。沈殿を水で洗浄し、大気中40 °Cで乾燥させた。

粉末X線回折法、紫外可視吸収スペクトル、X線吸収微細構造 (XAFS) (KEK PF BL-12Cにて透過法で測定)、X線光電子分光によって構造、物性の評価、またSQUIDによる磁化測定を行った。

【結果・考察】

Fig. 1 にCo²⁺:ZnO微粒子とバルクの粉末X線回折の結果 (ともにCo濃度 1%) を示す。ピークは全て酸化亜鉛に帰属され、他のピークは見られない。これにより粉末X線回折で観測可能な量の不純物は無いと結論出来る。また、ピークの幅が両者で大きく異なっている。Scherrerの

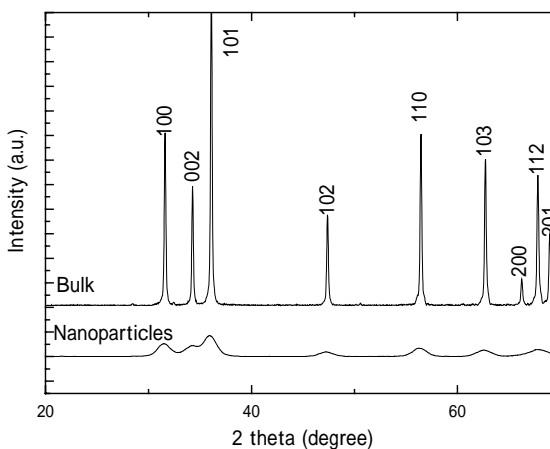


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for bulk ZnO and the ZnO nanoparticles.

式を用いて微粒子の粒径を求めると 10 nmとなり、粒径の異なるサンプルを作り分けることができたことが分かる。

Fig.2 に $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ 微粒子のCo K端XANESの結果を示す。コバルトの濃度が異なる3つのサンプルについてスペクトルの形状はほぼ同じであり、同様の配位環境を持つことが分かる。今回の合成において不純物として最も可能性があるのは $\text{Co}(\text{OH})_2$ であると考えられるが、スペクトルを見る限りでは、メインピークの形が大きく異なっており、異なった構造をもつと考えられる。

Fig.3 に $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$ 微粒子、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、シミュレーションのCo K端EXAFSのフーリエ変換を示す。シミュレーションにはFEFF8.0を用い、ZnOの亜鉛サイトをコバルトイオンが置換しているとして計算した。シミュレーションと比較して高配位の強度が弱くなっている。この原因としては微粒子の粒径が 10nmと、ある程度の大きさをもつことを考えると、サイズの小ささによるものとは考えにくく、むしろ微粒子の表面近くに多くのコバルトが位置していることを示すものであろう。微粒子のフーリエ変換はFEFFによるシミュレーションの結果に非常に近いが、一方 $\text{Co}(\text{OH})_2$ のフーリエ変換ともやや似た形状をしており、EXAFSだけからコバルトの配位環境を決定することは不可能だと思われる。

一方紫外可視吸収スペクトルの結果は、四配位の Co^{2+} の存在を示しており、酸化亜鉛の亜鉛サイトを置換していることを示唆する結果である。

5 KにおけるCo 5%微粒子のヒステリシスループの測定の結果を Fig.4 に示す。5 K という低温においても常磁性を示すことが分かった。当日はバルクについての磁化測定の結果等も発表する。

【参考文献】

- [1] K. Ueda et al., Appl. Phys. Lett. 79, 988 (2001).
- [2] J. M. D. Coey et al., Nature Materials 4, 173 (2005).

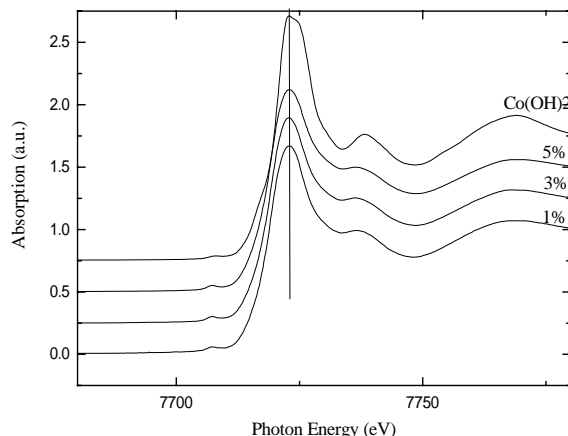


Fig. 2. Co K-edge XANES spectra for Co-doped ZnO nanoparticles and $\text{Co}(\text{OH})_2$.

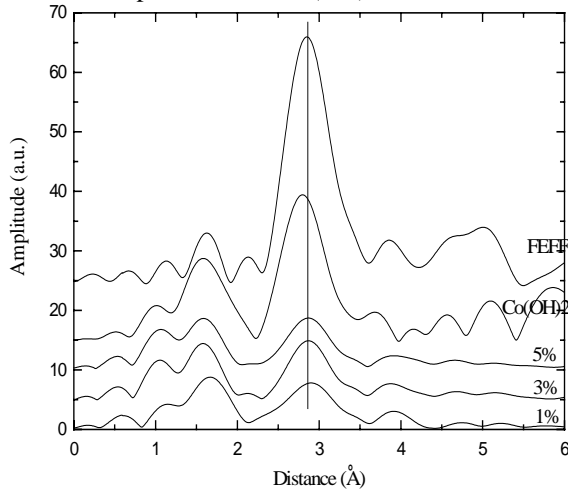


Fig. 3. Fourier transform amplitudes for Co-doped ZnO nanoparticles and $\text{Co}(\text{OH})_2$, together with the simulated curve.

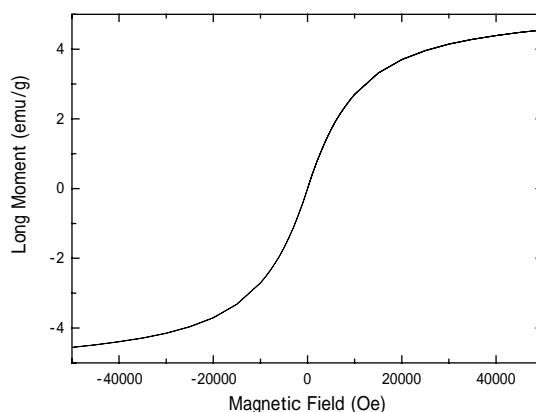


Fig. 4. Magnetic hysteresis loop for 5% Co-doped ZnO nanoparticles at 5 K.