

令和元年5月29日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26286075

研究課題名(和文)核分光法による酸化亜鉛中の不純物が誘起する伝導性と希薄磁性の探索

研究課題名(英文) Nuclear spectroscopic studies on electric conductivity and dilute magnetism in zinc oxide doped with impurity ions

研究代表者

佐藤 渉 (Sato, Wataru)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：90333319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の機能性材料として注目されている酸化亜鉛(ZnO)は、不純物の添加によって伝導性や磁性が大きく変化する。本研究では、不安定核をプローブとする核分光法(線摂動角相関法、メスバウアー分光法など)によって、不純物原子の存在状態の把握とその制御、そして発現する物性評価を行った。不純物の状態解析の結果、ドナーとして機能するInは、局所的にスピネル様の新規ナノ構造体を形成していることが明らかとなった。酸素分圧や温度を制御することで、構造体中のInを単一原子としてZnO中に固溶させる手法を見出した。また、数パーセントのCoとMnを共ドーピングすることで、低温で局所磁性が発現している可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
安価で資源も比較的豊富な酸化亜鉛は、その透明性や伝導性を利用した機能性材料として、多岐にわたる応用が期待されている。本研究では、希薄不純物イオンを導入することにより、酸化亜鉛の機能性(伝導性、希薄磁性)を高めることを目指している。その基礎研究として、不純物として導入された放射性核種から放出される放射線の角度分布やエネルギー変化を観測することによって、酸化亜鉛中での不純物の存在状態や、不純物によって影響を受けるバルクの物性変化を観測した。その結果、不純物の離合集散過程の制御法を確立することに成功し、また、希薄磁性不純物元素の導入によって、低温における局所磁性を観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Local structures and their thermal behaviors of indium impurities in zinc oxide (ZnO) were investigated on an atomic scale by means of time-differential perturbed angular correlation spectroscopy with the radioactive  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) probe. We found that In impurities associate in the process of thermal diffusion to form nanoscale clusters in the ZnO matrix under heat treatment in air. Heat treatment under vacuum, however, causes dissociation of the clusters, suggesting that In ions leave the clusters and migrate into the ZnO matrix. The magnetic properties of ZnO co-doped with several at.% of Co and Mn synthesized by a solid-state reaction were investigated by means of  $^{57}\text{Co}$  emission Mossbauer spectroscopy. We found that majority of the probe ions residing in defect-free substitutional Zn sites take  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  state. Ferromagnetism was absent at room temperature, but, spectral broadening was observed at 10 K, implying a possible presence of a weak magnetic component.

研究分野：核物性、放射化学

キーワード：酸化亜鉛 摂動角相関 メスバウアー分光 ナノ構造体 希薄磁性 不純物

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

3.37 eV の広いバンドギャップをもつ酸化亜鉛 (ZnO) は、その製造過程において混入する不純物や格子欠陥に起因した n 型半導体であることが知られている。亜鉛の豊富な地殻埋蔵量を背景に、ZnO は希少金属を用いた従来の窒化ガリウムや酸化インジウムスズに代わる次世代の発光デバイスや透明電極材料としての応用において大いに期待されている。研究開始当初から、物質中の不純物原子が創出する電子の振舞いに関してエレクトロニクスやスピントロニクスの分野が世界的に注目を集める中、ZnO においても不純物の微量添加によって電気伝導性や希薄磁性が誘起される現象が多数報告され、ZnO 中における不純物の機能に興味が集まっている。しかし、不純物を添加した ZnO の研究は、その大半がキャリアとなる電子やホール移動度やバルク磁性といったいわゆる巨視的な情報のみに基づいて展開されており、伝導度やキュリー点のみならず希薄磁性発現の有無においてさえ一致した見解には至っていない。これは試料の合成条件（不純物の種類、濃度、焼成温度、雰囲気等）の微妙な違いによって不純物原子の存在状態が多様化するためであると考えられる。従って ZnO の実用化のためには、希薄不純物原子の固溶条件を確立し、不純物位置での局所構造や電子状態を原子レベルで把握することが強く望まれる。

## 2. 研究の目的

上記のとおり、ZnO を材料として広く実用化するためには、不純物原子の存在状態の把握とその制御が不可欠となる。本研究では、不安定核および放射線をプローブとする核分光法によって、巨視的な手法では調べるのが困難な極微量の不純物位置での局所場を高精度で測定することを目的とする。具体的には、 $\gamma$ 線摂動角相関法およびメスバウアー分光法を状態解析の手法として採用し、ZnO に導入された不純物位置での局所場やダイナミクスを高感度で捉えることにより、不純物が担う機能を原子レベルで解明する。

## 3. 研究の方法

本研究では、不純物ドナーの熱拡散過程やドナーが形成する局所構造に関する実験では摂動角相関法を、不純物磁性元素が誘起する希薄磁性の測定では発光メスバウアー分光法を採用し、それぞれ以下の手順で研究を進めた。

### (1) 摂動角相関法による不純物ドナーが形成する局所構造の解明

n 型半導体のドナーとして機能するインジウム (In) の拡散方法の確立と局所構造の解明を目的として、放射性  $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  をプローブとする  $\gamma$ 線摂動角相関法を採用し、超微細場の情報を得た。また、In のマトリックス中での存在状態を制御する試みとして、In の濃度や焼成温度、雰囲気といった合成条件のパラメータを変化させ、それぞれの試料において摂動角相関測定を行った。

### (2) メスバウアー分光法による不純物 Co 位置の局所磁場測定

ZnO に Co と Mn を共ドーピングすることによって希薄磁性の発現を目指した。それぞれの不純物元素を拡散させるための方法として、クエン酸を用いた固相拡散法を採用し、XRD にて固溶の成功を確認した。その試料に放射性  $^{57}\text{Co}(\rightarrow^{57}\text{Fe})$  を添加し、発光メスバウアー分光測定を行い、メスバウアーパラメータの温度依存性を基に希薄磁性の有無を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 摂動角相関法による不純物ドナーが形成する局所構造の解明

本研究では、ZnO 中でドナーとしての機能を果たすことが期待されている第 13 族元素の In を不純物として添加した In-doped ZnO (IZO) に着目し、 $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  をプローブとする  $\gamma$ 線摂動角相関法で ZnO 中の不純物 In 位置での局所環境を調べた。我々の先行研究において、不純物 In が ZnO 中でユニークな構造体を形成しており、この構造体が大きな凝集相を形成せず、微小な単位で ZnO 中に分散していることが分かっていたが、分散状態にある In が具体的にどのような化合物を形成しているかについては不明であった。

そこで本研究では、ZnO 中に導入された様々な元素の不純物原子 (Co, Mn, Fe) がスピネル化合物 ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) を形成するとの報告を基に、不純物 In のつくる上記の局所構造に関して仮説を立て、これを立証することを試みた。仮説とは即ち、「ZnO 中に形成された微視的な構造体はインジウム酸亜鉛 ( $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$ ) である」というものである。しかしこの仮説には大きな問題がある。それは、これまで  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$  の物性についての報文はすべて理論計算に基づくものであり、実験的合成や検出の報告例がないということである。つまり  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$  は理論計算が示すとおり、構造的に不安定なためにバルクでの合成は成し得ない化合物であると考えられていた。本研究であえて「 $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$  仮説」を唱えたのは、ナノメートルサイズの微結晶が異なるマトリックス中に生成された場合、バルクとは異なる安定性を得て存在できる可能性があると考えたためである。本研究では上記の仮説を検証するため、仮想的なスピネルである  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$  と類似した構造をもつと考えられるインジウム酸カドミウム ( $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ ) を ZnO 中に予め分散させ、これに  $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd})$  プローブを導入して摂動角相関測定を行った。

Fig. 1 に  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  を微量 (0.25 mol%) の不純物として ZnO 中に分散させた試料にプローブを導入して得られた摂動角相関スペクトルを示す。解析の結果、主成分の超微細相互作用パラメータ (電場勾配と非対称パラメータ) の値が、IZO の試料から得られたパラメータの値と誤差範囲内

で一致した。このことは ZnO 中の微細な CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が熱処理の過程で化学変化を起こした結果、IZO 中に形成された In のナノ構造体と同じ化合物が生成したことを示唆している。CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中の四面体サイトに存在する Cd 原子が、周囲をとりまく Zn 原子と置き換わることによって部分的に ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が形成されたと解釈すると、これらの観測結果を矛盾なく説明することができる。本実験結果は、密度汎関数法による理論計算の結果とも一致し、解釈の妥当性を裏付けることとなった (Fig. 2)。上述のとおり、これまで ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の実験による合成や検出に関する報告例はなく、初めての正スピネル ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の実験的合成であるとして、報文で発表した。

次に、ZnO 中での個々の In 原子の固溶と凝集の制御法の検討を行った。着目したのは、In の濃度および熱処理時間と雰囲気依存性である。ZnO に添加する In の濃度を 0~0.5% まで変化させて同一条件 (空气中、1273 K) で焼成した場合、In の濃度が高いほど、上述のナノ構造体の組成の割合は単調に増加する傾向を示した。これは In が熱拡散する過程で互いに邂逅する頻度が In の濃度が高いほど増加することを示している。一方、ナノ構造体を含む IZO に真空中で熱処理 (1000 K) を施すと、In 原子がナノ構造体から解離して熱拡散によって Zn 格子点を占有する現象が確認された。高温真空中では、酸素空孔が形成し、ナノ構造体周辺の電荷に不均衡が生じたことにより構造体が分解した結果であると考えられる。この傾向は、熱処理時間を長くするほど、また高温ほど顕著であり、最終的にはほぼ完全に解離して個々の In が熱拡散の後に固溶することが明らかとなった。本研究についても ZnO の伝導性の制御法の一つとして報文にて発表した。

#### (2) メスバウアー分光法による不純物 Co 位置の局所磁場測定

磁性金属元素を微量ドーピングすることによって ZnO に希薄磁性の発現させることを目的として研究を遂行した。本研究では、磁性金属元素として Co と Mn を 5 at.% ずつ共ドーピングし、不純物の完全固溶を目指した。不純物の固溶条件の探索において、不純物原料と等物質量のクエン酸を添加する固相反応によって試料を合成した結果、粉末 X 線回折パターンでは二次相の析出は確認されず、目的とする Co と Mn の固溶体を得ることに成功した。それらの試料に放射性プローブである <sup>57</sup>Co を添加して焼成し、発光メスバウアー分光測定を行った。摂動角相関測定の場合と同様に、<sup>57</sup>Co のみドーピングした試料では、プローブが固溶して Zn サイトを置換したことを示唆する成分のみがスペクトル中に観測されたが、Co と Mn の共ドーピング試料のスペクトルには上述の置換サイト以外に新たな副成分が出現した。スペクトルの温度依存性を確認したところ、Fig. 3 に示す通り、10 K でスペクトルに磁気分裂が観測された。この結果は、室温では観測されない希薄磁性が低温で発現したことを示唆している。また、最近の申請者らの研究において、さらに高濃度 (6.25 at.%) の共ドーピングで磁性が発現する結果が得られている。今後は不純物濃度と希薄磁性発現温度の相関を調べる予定である。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 27 件)

- ① W. Sato, H. Shimizu, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo  
“Thermal behavior of In impurities in ZnO”

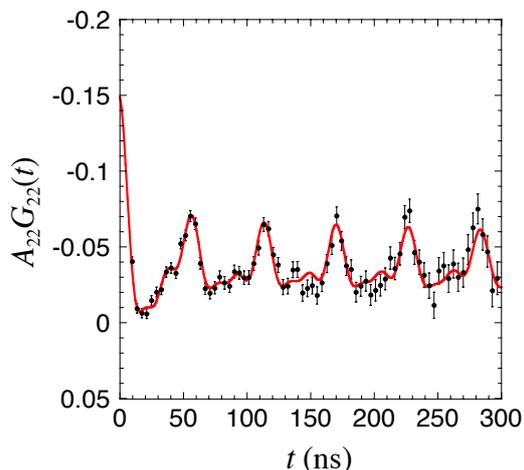


Fig. 1. TDPAC spectrum of <sup>111</sup>In(→<sup>111</sup>Cd) in 0.25 mol% CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-added ZnO measured at 1000 K.

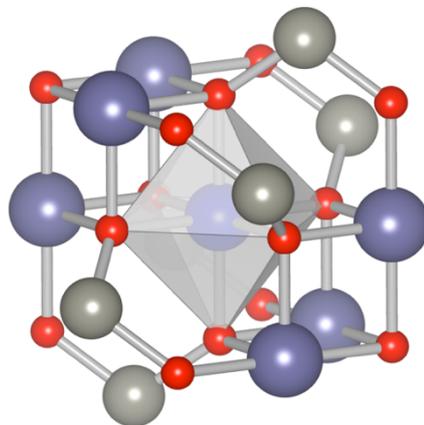


Fig. 2. Schematic structure of the most stable CdZn<sub>6</sub>In<sub>6</sub>O<sub>14</sub> cluster.

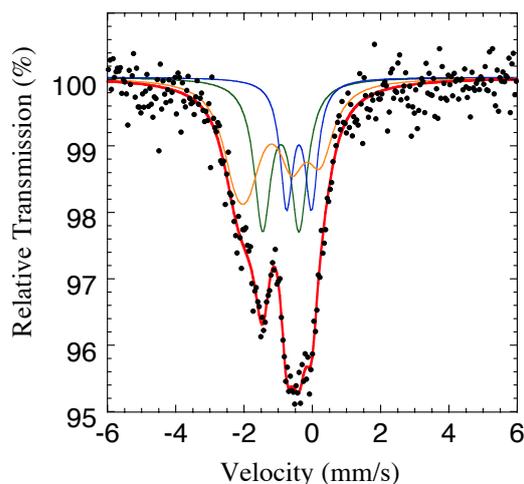


Fig. 3. Emission Mössbauer spectrum of <sup>57</sup>Co(→<sup>57</sup>Fe) in ZnO co-doped with 5 at.% Co and 5 at.% Mn. The measurement was performed at 10 K.

Journal of Applied Physics **124**, 105101(1-7) (2018). (査読有)

DOI: 10.1063/1.5046970

- ② W. Sato, Y. Kano, T. Suzuki, M. Nakagawa, and Y. Kobayashi  
“Local fields in Co and Mn co-doped ZnO”  
Hyperfine Interactions **237**, 28(1-6) (2016). (査読有)  
DOI: 10.1007/s10751-016-1231-7
- ③ W. Sato, S. Komatsuda, Y. Yamada, and Y. Ohkubo  
“Local structures at In impurity sites in ZnO probed by the TDPAC technique”  
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **303**, 1201-1204 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1007/s10967-014-3446-x
- ④ W. Sato, S. Komatsuda, Y. Yamada, and Y. Ohkubo  
“Detection of spinel ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formed as nanostructures in ZnO”  
Physical Review B **90**, 235204(1-5) (2014). (査読有)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.235204
- ⑤ S. Komatsuda, W. Sato, and Y. Ohkubo  
“Formation energy of oxygen vacancies in ZnO determined by investigating thermal behavior of Al and In impurities”  
Journal of Applied Physics **116**, 183502(1-5) (2014). (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4901211

[学会発表] (計 16 件)

- ① W. Sato et al. “Local fields in Co and Mn co-doped ZnO”  
International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 2015.
- ② 佐藤 涉 他 「酸化亜鉛中にナノ構造体として生成した新規スピネル ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>」  
日本放射化学会年会 2015.
- ③ 佐藤 涉 他 「酸化亜鉛中に不純物 In が生成した微視的構造-ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの検出-」  
KUR 専門研究会「短寿命 RI を用いた核分光と物性研究」2014.

[図書] (計 1 件)

石岡典子 他、朝倉書店、放射化学の事典、2015、376 (144-145).

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

- ① 研究分担者氏名：大久保 嘉高  
ローマ字氏名：OHKUBO, Yoshitaka  
所属研究機関名：京都大学  
部局名：複合原子力科学研究所  
職名：教授  
研究者番号 (8 桁)：70201374
- ② 研究分担者氏名：上野 秀樹  
ローマ字氏名：UENO, Hideki  
所属研究機関名：国立研究開発法人理化学研究所  
部局名：開拓研究本部  
職名：主任研究員  
研究者番号 (8 桁)：50281118

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。