

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2004A0403-NI-np-TU

実施課題名：酸化亜鉛系セラミックスにおける超微量ドーパントの XAFS

実験責任者所属機関及び氏名：松下電子部品（株） 森分 博紀

使用ビームライン：BL01B1

実験結果：

【Introduction】 酸化亜鉛をベースにした機能性セラミックス材料は、工業的に多彩な応用分野を持つ。例えば、ウルツ鉱型の ZnO に Al や Ga を添加すると n 型伝導性を示し、透明導電体やセンサーとして利用されており、p 型半導体を作成する試みも多数行われている。また、Mn を添加することで、室温での強磁性の発現が最近報告された[1]。Co や Ni をはじめとする 3d 遷移金属元素を微量添加した系についても、スピントロニクス応用を目指した多数の研究が行われている。最近 ZnO の高压相である岩塩型構造が、Mg などの合金元素を適量導入することで薄膜合成できることが、本研究グループによって初めて報告され[2]、この系の工業的な応用も注目できる。

このように重要な酸化亜鉛系材料であるが、従来までの研究は、数%オーダーの添加元素を導入して、その存在形態をせいぜい粉末 X 線回折法のリートベルト解析を行う程度であり、試行錯誤的に材料開発が行われてきたにすぎない。我々は、数年に亘り、酸化亜鉛系セラミックスにおいて系統的な第一原理計算を行い、多くの不純物についての基礎データを積み上げてきた。

本研究のねらいは、これまでの微量ドーパントの局所環境についての理論計算結果を XAFS 法により実験的に検証することである。これまでに理論計算により、従来の『常識』を覆す結果を得ており、この結果が確認できれば、新しい材料のフロンティアを開拓できる可能性がある。産業的な波及効果も大きいことが期待できる。

試料は酸化亜鉛および、その複合酸化物であり、それぞれ数十 ppm オーダーの 3d 遷移金属元素が不純物としてドーパされてある。すでに理論計算では酸素ポテンシャルを系統的に変化させた場合の形成エネルギーの依存性を調査しており、XAFS 実験ではこの結果を検証する。

XANES 法で局所環境や電荷状態を定量的に把握することを目指し、EXAFS 領域での実験を併用することで結合距離の高精度データを得る。このためには、ドーパント同士の相互作用が無視できる低濃度域での信頼性のある系統的な XAFS 実験が不可欠である。これまでの京都大学の共同研究者による予備実験の結果、SPring8 設置の 19 素子 SSD を採用すると、粉末試料の場合は 10ppm オーダーの超微量でも良い S/B 比の XANES 測定が可能であることが判明している。このような測定が可能なのは SPring-8 だけである。

【Methodology】 ドーパント近傍の局所環境を精緻に解析するために、ドーパント間の相互作用が無視できるぐらいの超微量ドーパ系を取り扱う必要がある。本実験では酸化亜鉛を母相として、主に 3d 遷移金属をドーパした系を研究対象としている。京都大学の共同研究者による研究の結果、19 素子 SSD を用いた蛍光収量法による測定で、ppm オーダーの超微量ドーパントでも十分な S/N 比でドーパントの局所環境解析が可能であることが確認されている[3]。このような測定が可能なのは SPring-8 だけであり、本研究においても、SPring-8 BL01B1 での 19 素子 SSD を用いた蛍光収量法で測定を行なった。

XANES 領域の解釈は、第一原理バンド計算法の一つである FP-LAPW 法を用いて行った[4]。計算には単位格子を拡張したスーパーセルを用い、電子が遷移した際に生じる内殻空孔効果を取り入れた。基底状態と励起状態の計算を別々に行い、両状態の全エネルギー差を理論的な遷移エネルギーとして用いた。

【Results and Discussion】 Fig. 1 に標準物質として測定された、MnO, Mn₃O₄, MnO₂ からの Mn-K 端 XANES スペクトルを示す。これら物質中で Mn の価数が変化しており、それが化学シフトとしてスペクトルのしきい値に反映されている。しかしながら、これらの標準物質の XANES スペクトルのみから酸化亜鉛中のドーパントの局所環境を指紋判別型の方法で判定するのは大変困難である。そこで、第一原理計算を用いたスペクトルの解析に取り組んだ。Fig. 2 に MnO の Mn-K 端 XANES スペクトルの実験と計算の比較を示す。この計算では、反強磁性(AF2)の電子配置を仮定した MnO の単位格子を a, b 軸方向にそれぞれ 2 倍ずつ拡張した 48 原子からなるスーパーセルを用いて計算を行った。この図における実験と計算との比較から今回行った第一原理計算により Mn-K 端 XANES スペクトルの定量的解析が可能であることが示された。また、理論的に求められた遷移エネルギーに関して、各吸収端において実験遷移エネルギー値の 1%未満の誤差で、再現していることが分かる。以上のことから、ドーパントの局所環境について、第一原理バンド計算を組み合わせることで、精緻な解析が可能であることがわかった。

超微量ドーパ系の XANES スペクトルに関しても同様の手法を用いて解析中である。本実験により、酸化亜鉛系セラミックス中の 3d 遷移金属ドーパント近傍の局所構造の解明が期待される。

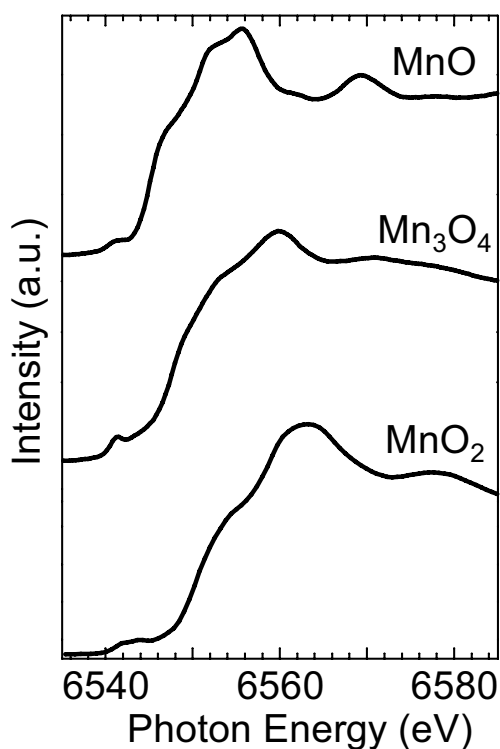


Fig.1 Experimental XANES spectra of MnO, Mn₃O₄ and MnO₂ at Mn K-edge.

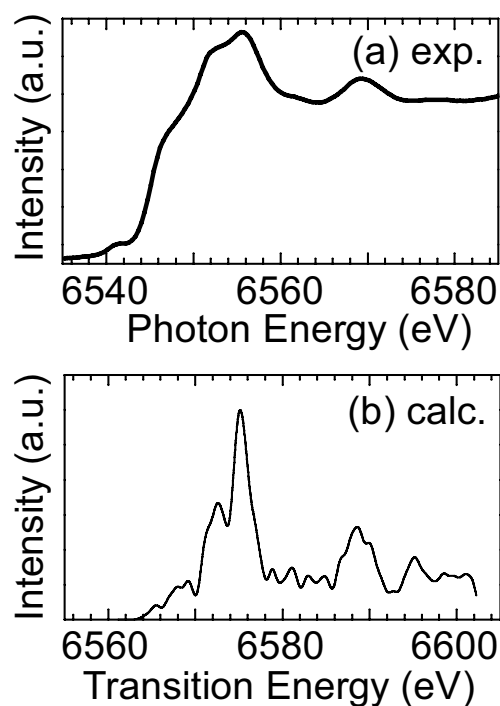


Fig.2 Comparison of Mn K-edge XANES spectra from MnO between experiment (a) and calculation (b).

【References】

- [1] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson and G.A. Gehring, *Nature Materials* **2** (2003) 673.
- [2] M. Kunisu, I. Tanaka, T. Yamamoto, T. Suga, and T. Mizoguchi: *J. Phys.: Cond. Matter.*, 16, 3801 (2004).
- [3] I.Tanaka, T.Mizoguchi, M.Matsui, S.Yoshioka, H.Adachi, T.Yamamoto, T.Okajima, M.Umesaki, W.Y.Ching, Y.Inoue, M.Mizuno, H.Araki and Y.Shirai: *Nature Materials* **2** (2003) 541-545.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasicka and J. Luitz: *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2).