

Co-doped In_2O_3 の電子構造に及ぼす真空焼鈍の影響

Effect of vacuum annealing on electronic structure of Co-doped In_2O_3

森陽奎^{1*}, 駒村将大¹, 弥生宗男¹, 佐藤桂輔¹, 片岡隆史¹, 小松啓志², 雨宮健太³, 小澤健一³

¹茨城工業高等専門学校, 国際創造工学科, 〒312-8508 茨城県ひたちなか市中根 866

²長岡技術科学大学, 物質生物工学分野, 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

³高エネルギー加速器研究機構, 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
Hifumi MORI^{1*}, Masahiro KOMAMURA¹, Kazuo YAYOI¹, Keisuke SATO¹, Takashi KATAOKA¹,
Keiji KOMATSU², Kenta AMEMIYA³, and Kenichi OZAWA³

¹ Department of Industrial Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College, 866 Nakane, Hitachinaka, Ibaraki 312-8508, Japan

² Department of Materials Science and Bioengineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

³ Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

酸化物半導体に 3d 遷移金属を希薄添加した材料は、伝導性および磁性の制御が可能なることから、次世代の磁性材料として多くの注目を集めている[1]。特に Co を希薄添加した In_2O_3 は、真空焼鈍によって磁性が増大することが知られているが[2]、その因果機序は明らかではなく、解明が望まれている。そこで本研究は、Co-doped In_2O_3 に対して光電子分光 (PES) を実施し、真空焼鈍前後における電子状態変化を調査した。

2 実験方法

Co を 10% 添加した In_2O_3 ($\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$) 多結晶粉末を蒸発乾固法で作成し[2]、873K×12h の大気焼鈍を行った。その後、多結晶粉末の一部を 830 K×2h、 3.00×10^{-3} Pa の真空雰囲気下で焼鈍した。X 線回折 (XRD) によれば、いずれの試料においても不純物は確認されなかった。高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (KEK-PF) BL-3B において、Co 3p-3d 遷移に伴う共鳴 PES (RPES) を作製試料に対して実施した。非共鳴条件は $h\nu = 58\text{eV}$ 、共鳴条件を $h\nu = 62\text{eV}$ とした[3]。さらに、Co の原子価状態を調査するために KEK-PF BL-16A で Co 2p-3d 吸収分光 (XAS) を測定した。

3 結果および考察

非共鳴条件の PES を用いて、 $\text{In}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ の価電子帯構造を評価した。その結果、真空焼鈍後の試料では、O 2p 軌道近傍に新たな電子構造が観察された。この構造は酸素欠損に起因する電子構造と考えている。さらに Co 3p-3d RPES の結果から、この新たな電子構造は Co 3d 成分を持つことが示唆された。以上の結果から、酸素欠損によって導入された電子と、局在した Co 3d が s-d 交換相互作用を引き起こしている可能性が考えられる。もしこの仮説が成り立つのであれば、電子ドープによって Co の価数は減少す

るはずである。そこで Co 2p-3d XAS により Co の価数を調査したところ、真空焼鈍によって Co の価数は 3+ から 2+ へと変化しており、我々の仮説と矛盾のない結果が得られた。

4 まとめ

本研究では、真空焼鈍前後の Co-doped In_2O_3 に対し Co 3p-3d RPES 測定を実施し、価電子帯の変化を調査した。その結果、真空焼鈍後の試料において、酸素欠損に起因すると考えられる電子構造が観測された。同時に、真空焼鈍に伴う Co 価数の変化 (3+→2+) が Co 2p-3d XAS において確認できた。一連の結果は、酸素欠損に伴う電子ドープをトリガーとした s-d 交換相互作用の存在を示唆するものといえる。

参考文献

- [1] A. Ciechan & P. Bogusławski, Scientific Reports, **11**, 3848 (2021).
- [2] H. Kumagai, Y. Hara and K. Sato, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **564**, 170150 (2022).
- [3] M. Baral, RRCAT NEWSLETTER, **28**, 1 (2015).

成果

1. H. Mori *et al.*, KOSEN Research International Symposium (KRIS2025), Tokyo, Japan, August 24-25, 2025.
2. H. Mori *et al.*, 10th STI-Gigaku2025, Niigata, Japan, November 11-12, 2025.
3. H. Mori *et al.*, 36th Ibaraki District Meeting of the Kanto Branch of the Chemical Society of Japan, Ibaraki, Japan, December 13, 2025. (優秀賞を受賞)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、「令和 7 年度高専—長岡技科大 共同研究」より研究助成を頂きました。

* tkataoka@ibaraki-ct.ac.jp