

酸化亜鉛にドーブしたインジウムの 超高磁場 NMR による研究

(金沢大院・自然¹、物質・材料研究機構²)

宮下智史¹、大橋竜太郎¹、水野元博¹、小松田沙也加¹、佐藤渉¹、清水禎²

【序】

酸化亜鉛(ZnO)は透明伝導性をもつ内因性のn型半導体であり、その豊富な資源を背景として、液晶ディスプレイ等の様々な分野での応用が期待されている物質である。ZnOは不純物の存在で電気伝導性が大きく変わるため、不純物の種類・量・導入条件を検討することで、物性を制御することが可能となる。本研究では、インジウム(In)を不純物ドナーとしてZnO粉末に添加して焼成した物質(In-doped ZnO)¹⁾中において、InがZnOにどのようにドーブされているのかを調べるため、核磁気共鳴法(NMR)による¹¹⁵In測定を行った。

分子の局所的な構造を知る方法として、NMRを用いた構造解析が非常に有用であることが知られているが、¹¹⁵Inは大きな四極子モーメントを有するために測定が困難であった。¹¹⁵Inのような四極子核($I > 1/2$)の特徴として、固体では核スピン $I = 1/2$ のものに比べてスペクトルの線形がかなりブロードになることが挙げられる。特にNMRマグネットの発生する磁場が小さいほど四極子相互作用によるブロードニングは顕著になるため、低磁場におけるNMR測定で得られるスペクトルは分解能が悪くなることが多い。よって、四極子モーメントの大きい四極子核のNMR測定には従来よりも高磁場なNMR装置が必須となる。近年、非常に強力な磁場を持つNMR装置が開発されてきていることでそのような四極子核の測定が可能となり、その詳細な構造やダイナミクスに関する知見を得られるようになった。本研究ではこうした超高磁場NMR装置を用いて¹¹⁵In NMRの測定を行い、ZnO中のInの局所的な状態を明らかにする。

【実験】

測定試料には粉末の 1 at.% In-doped ZnOを用いた。測定には物質・材料研究機構のJNM-ECA930を用いた。NMR磁場の強さは 21.8 T (¹H 929.4 MHz, ¹¹⁵In 203.6 MHz)で測定を行った。¹¹⁵Inは半整数スピン($I = 9/2$)であるため、半整数スピンのための四極子エコー法²⁾を静止した試料に対して用いた。Fig.1 にパルス系列を、Table1 にパルスの位相回しを示す。

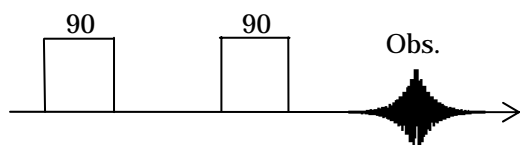


Fig.1 Pulse sequence of quadrupolar echo for half-integer spins.

Table1. Phase cycling (deg) of the sequence in Fig.1

	0											
	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Obs.	0	60	120	180	240	300	0	60	120	180	240	300

【結果と考察】

Fig.2 に測定で得られたスペクトルを示す。その形状から3つの特徴的なピークを読み取ることができる。これが単一の状態の ^{115}In によるものであるか、それとも複数の状態の ^{115}In によるものであるかを調べるために四極子相互作用によるパウダーパターンのシミュレーション^{3,4)}を行った。パウダーパターンの例をFig.3 に示す。これらのような単一の状態を仮定したシミュレーションにおいては、実験によるNMRスペクトルを再現できなかった。次に二種類の異なる状態の ^{115}In が存在すると仮定したシミュレーションを行った。シミュレーションには四極子結合定数(e^2qQ/h)、非対称パラメータ(η)と化学シフト(Δ)を変数として用いた。2つの状態のうち一方を $e^2q_1Q/h=128\text{ MHz}$, $\eta_1=0.60$, $\Delta_1=174\text{ kHz}$ とし、もう一方を $e^2q_2Q/h=114\text{ MHz}$, $\eta_2=0.94$, $\Delta_2=70.0\text{ kHz}$ としたシミュレーション結果を足し合わせたものが実測スペクトルと良い一致を示した(Fig.4)。以上より、ZnO中には状態の異なった二種類のInが存在することが分かった。Znが二価の元素であるのに対して、Inは一価と三価が安定である。そこで、電気的中性を保つために、二個の Zn^{2+} に対して In^{3+} と In^+ が一個ずつ置き換わることで二種類のInの状態が形成されているのではないかと予想される。また、ZnOは対称性が良いウルツ鉱型構造をしており、電場勾配の対称性も良く、 $\eta=0$ である⁵⁾。それにもかかわらず、In-doped ZnO中の ^{115}In の値はどちらも非常に大きい。この要因として、二種類の ^{115}In はZnO中に一様に分布しているのではなく、 In^{3+} と In^+ がお互いに近い位置関係を保ったままドーピングされていることによって、電場勾配の対称性が大きく変化しているのではないかと考えている。

【参考文献】

- 1) W. Sato, et al. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 045319.
- 2) P. R. Bodart, et al. *Mol. Phys.*, 2000, **98**, 1545.
- 3) J. F. Bugher, et al. *J. Chem. Phys.*, 1968, **50**, 491.
- 4) D. Massiot, et al. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70.
- 5) G. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375.

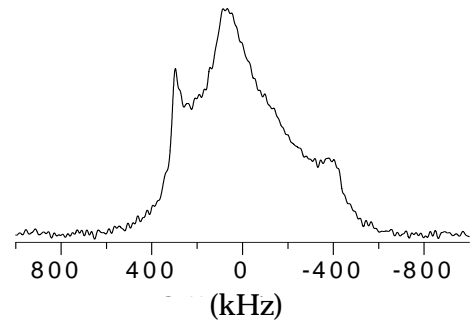


Fig.2 ^{115}In NMR spectrum of In-doped ZnO at 21.8T.

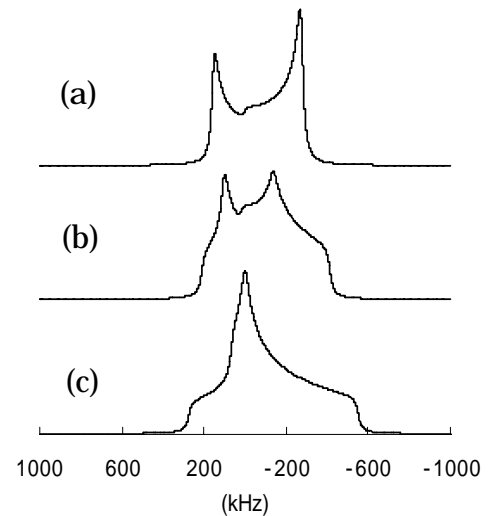


Fig.3 Schematic representation of theoretical powder line shapes of ^{115}In for $e^2qQ/h=110\text{ MHz}$. (a) $\eta=0$, (b) $\eta=0.5$, (c) $\eta=1$.

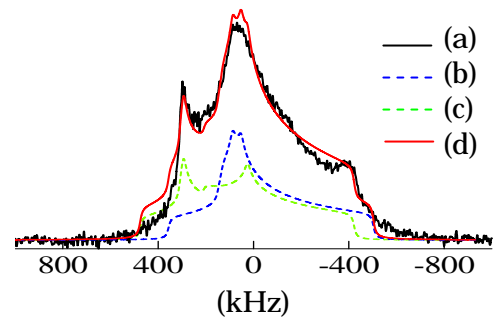


Fig.4 The comparison of ^{115}In NMR spectra of experiment and simulation. (a) experiment, (b) simulation of $\eta=0.94$, $e^2qQ/h=114\text{ MHz}$, (c) simulation of $\eta=0.60$, $e^2qQ/h=128\text{ MHz}$, (d) Sum of simulation spectra.