

固体インジウムNMRによる In-doped ZnO の局所構造解析

(金沢大学・院・自然) ○大橋 竜太郎、川村 祐史、宮下 智史、井田 朋智、佐藤 渉、水野 元博
(物質・材料研究機構) 丹所 正孝、清水 禎

Local structural analysis of In-doped ZnO by solid-state indium NMR
(Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University)

○Ryutaro Ohashi, Yuuji Kawamura, Satoshi Miyashita,
Tomonori Ida, Wataru Sato, Motohiro Mizuno.

(National Institute for Materials Science) Masataka Tansho, Tadashi Shimizu.

【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、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。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。ZnO 結晶は Fig. 1 に示すようなウルツ鉱型の構造を持つことが知られている [1]。また、固体での ^{67}Zn NMR 測定により、Zn 原子核の持つ四極子相互作用定数 (e^2qQ/h) は 2.40 MHz. 非対称パラメータ (η) は 0.0 であることが報告されている [2]。ZnO に不純物をドーピングした半導体のうち、ZnO 中に In を添加した物質 (In-doped ZnO) について、佐藤らにより、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ をプローブとする摂動角相関法 (PAC 法) を用いた研究が報告されている [3]。この研究では、In の濃度が 0.5 at.% 以上の In-doped ZnO では、粉末 X 線回折による測定では 0 at.% の ZnO と差が見られないにも関わらず、PAC 法では ZnO 中の In 周辺が ZnO とは異なる特異的な局所構造を持つと考えられる信号が観測された。そこで本研究では、In-doped ZnO の In 原子周辺の局所構造を解析するため、固体 NMR による解析を行った。

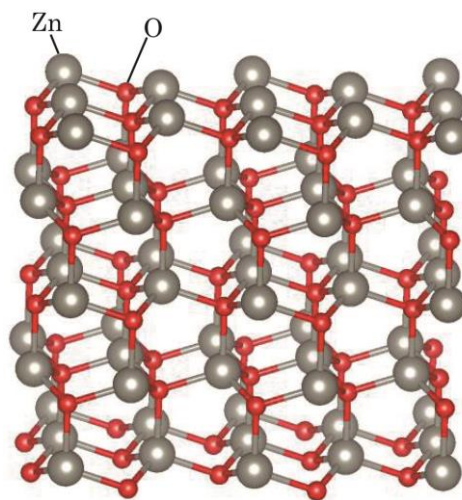


Fig. 1: ZnO の結晶構造

全元素のうち 6 割が半整数スピンを持つ四極子核の同位体を持つため、四極子核 NMR は材料科学における重要な手法の 1 つと成り得る。四極子相互作用は原子核周辺の電場勾配の影響を受けるため、四極子核 NMR は、原子核周辺の局所構造解析に適している。しかし、 ^{115}In は四極子核の中でも特に分解能の悪い原子核であり、固体粉末試料の測定には、かなりの強磁場が必要となる。このため本研究では、21.8 T の強磁場を用いた ^{115}In NMR の測定結果から、ZnO 中の In 原子核周辺の局所構造の解析を行った。

【実験】

1 at.% In-doped ZnO (1%-IZO) の粉末試料を 21.8 T (^1H 929.4 MHz, ^{115}In 203.6 MHz) の磁場中で JNM-ECA930 NMR 分光器を用いて測定した。 ^{115}In 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を用いた [4]。

【結果と考察】

Fig. 2 の実線に、21.8 T で測定された 1%-IZO の NMR スペクトルを示す。佐藤らの PAC 法を用いた先行研究により、試料中のインジウムのうち、約 87% が $V_{zz} = eq = 6.1 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ ($e^2qQ/h = 119 \text{ MHz}$), $\eta = 0.1$ の電場勾配テンソルを持つことが報告されている [3]。また、残り約 13% については、詳しいことはまだ分かっていない。この結果に基づき、以下の 2 つの化学的サイトを仮定し、四極子相互作用と化学シフト相互作用を考慮した線形解析を行った。

サイト 1 : 四極子相互作用に関する値を $e^2qQ/h = 119 \text{ MHz}$ 、 $\eta = 0.1$ と固定、化学シフト相互作用を変数とする。

サイト 2 : 四極子相互作用、化学シフト相互作用をすべて変数とする。

※サイト 1、サイト 2 の信号強度比を 87 : 13 とする。

以上の 2 つの化学的サイトを仮定した計算されたスペクトルを Fig. 2 の破線に示す。この線形は、Fig. 3 に示すような、四極子相互作用と化学シフト相互作用を考慮した粉末線形の和となっている。この計算スペクトルに用いたサイト 2 の四極子相互作用定数は、 $e^2qQ/h = 124 \text{ MHz}$ 、非対称パラメータは $\eta = 0.04$ となり、サイト 1 とは異なる値を示した。このため、ZnO にドーパされたインジウムは、周囲の電場勾配の異なる複数の局所構造を持つことが示唆された。サイト 1 については、PAC 法で観測された電場勾配を持つ、局所構造を持っており、構造の不均一性も小さいと考えられる。また、サイト 2 については、構造の不均一性が大きいため PAC 法では特定の周波数が観測されなかったが、固体 NMR では線形が広幅化されただけで不均一性の影響は小さかったこと、及び線形解析で得られた結果がサイト 2 の不均一な構造の平均構造であることが考えられる。また、サイト 1、サイト 2 のどちらも非対称パラメータが 0.1 以下と小さいことから、1%-IZO の局所構造にドーパの影響による大きな歪みは生じていないことが示唆された。

[1] K. Kihara, et al. Canadian Mineralogist, 1985, **23**, 647.

[2] G. Wu, Chem. Phys. Lett., 1998, **298**, 375.

[3] W. Sato, et al. Phys. Rev. B, 2008, **78**, 045319.

[4] P. R. Bodart, et al. Mol. Phys., 2000, **98**, 1545.

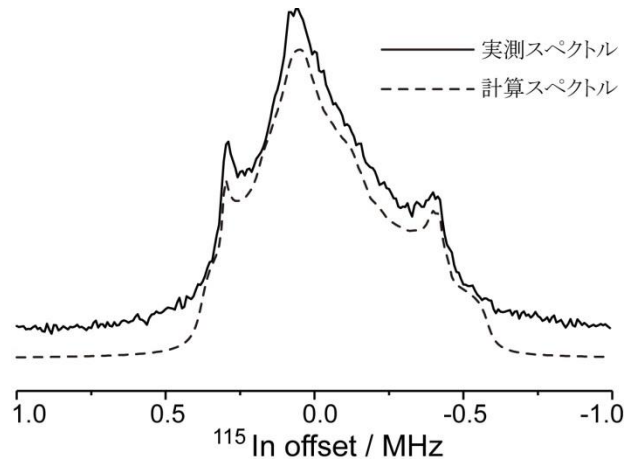


Fig. 2: 21.8 T での In-doped ZnO の ^{115}In 固体 NMR スペクトル

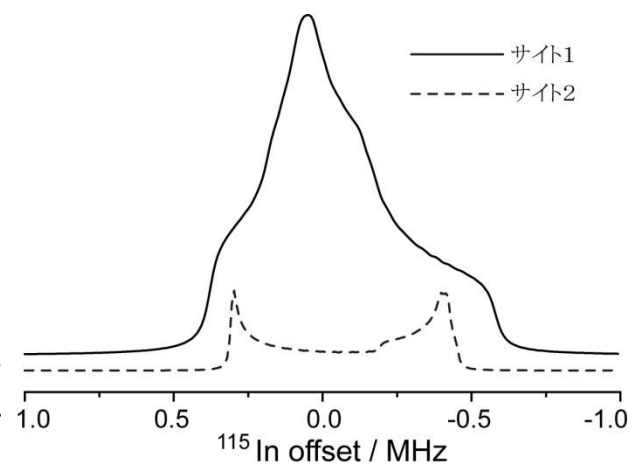


Fig. 3: サイト 1、サイト 2 の 21.8 T での ^{115}In NMR の計算スペクトル