

3D03

固体インジウムNMRと量子化学計算による 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 Indium-Doped Zinc Oxide using Solid-State Indium Nuclear Magnetic Resonance and Quantum Chemical Calculation (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

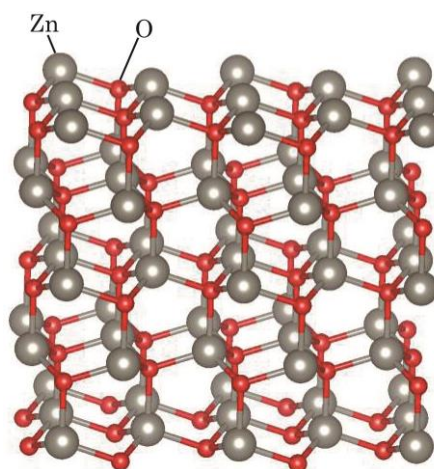


Fig. 1: ZnO の結晶構造

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。

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。また、 ^{115}In は化学シフト相互作用も大きいため、四極子相互作用、化学シフト相互作用の 2 つの相互作用を考慮した解析が必要となる。本研究では、四極子相互作用による線幅は磁場に反比例、化学シフト相互作用による線幅は磁場に比例する、という磁場に対して異なる性質を利用するため、21.8 T 及び 18.8 T の 2 つの強磁場を用いた ^{115}In NMR 測定を行った。測定から得られた四極子相互作用と量子化学計算による四極子相互作用を比較することで、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 MHz, ^{115}In 204 MHz), 18.8 T (^1H 801 MHz, ^{115}In 175 MHz)の磁場中で JNM-ECA 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]。量子化学計算には、ADF 2012 [5] 及び Quantum ESPRESSO [6] を用いた。

【結果と考察】

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、電場勾配テンソルを決められなかった。これらの結果に基づき、21.8, 18.8 T の2つの磁場による 1%-IZO の NMR スペクトルの線形解析を行ったところ、 $e^2qQ/h = 119 \text{ MHz}$, $\eta = 0.1$ のサイト (以下、主成分) 87%、 $e^2qQ/h = 140 \text{ MHz}$, $\eta = 0.05$ のサイト (以下、副成分) 13% の2つのサイトで実測と計算スペクトルが良い一致を示した。酸化インジウム (In_2O_3) の四極子相互作用 [7] と比較すると、副成分の四極子相互作用は In_2O_3 の site d に近く、副成分には酸素原子が 6 配位していることが考えられる。6 配位構造の候補としては、Fig. 2 の四角で示したような、酸化亜鉛中の空隙に入った構造が考えられる。また、ADF 2012 による計算から、酸素が 4 配位している構造は 6 配位よりも四極子相互作用が小さくなる、という結果が得られているため、主成分のインジウム原子には、酸素原子が 4 配位していることが考えられる。4 配位構造の候補としては、Fig. 2 の丸で示したように ZnO 中の亜鉛原子と置換した構造が考えられる。また、空隙に入った 6 配位構造については、空隙の ^{115}In の代わりに同族元素の ^{69}Ga を置きドープ率を 3 at.% とした構造を用いて Quantum ESPRESSO による電場勾配テンソルの計算を行った。得られた電場勾配テンソルと ^{115}In の四極子モーメントから計算された四極子相互作用は $e^2qQ/h = 160 \text{ MHz}$, $\eta = 0.00$ となり、副成分の固体 NMR 測定の線形解析結果 ($e^2qQ/h = 140 \text{ MHz}$, $\eta = 0.05$) と良い一致を示した。

【参考文献】

- [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.
- [5] G. te Velde, et al., J. Comput. Chem., 2001, **22**, 931.
- [6] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter 2009, **21**, 395592;

See also <http://www.quantum-espresso.org/>.

- [7] S. Habenicht, et al., Z. Phys. B, 1996, **101**, 187.

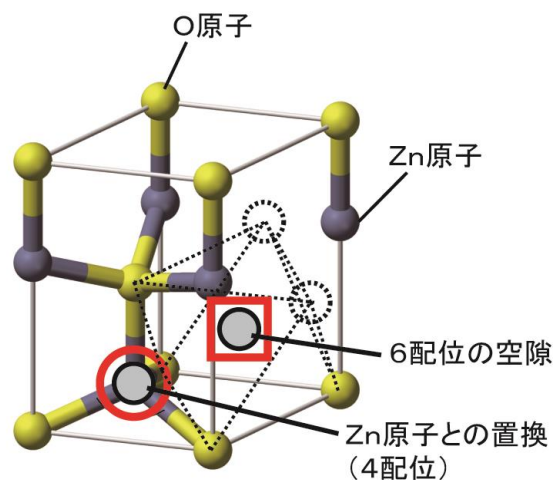


Fig. 2: ZnO の結晶格子中の 4 配位構造 (丸) と 6 配位構造 (四角)