

^{67}Zn NMR による In-doped ZnO の解析

(金沢大学・院・自然) ○大橋 竜太郎、佐藤 渉、水野 元博

(物質・材料研究機構) 大木 忍、出口 健三、丹所 正孝、清水 禎

Analysis of In-doped ZnO by ^{67}Zn NMR

(Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University)

○Ryutaro Ohashi, Wataru Sato, Motohiro Mizuno.

(National Institute for Materials Science) Shinobu Ohki, Kenzo Deguchi, Masataka Tansho,
Tadashi Shimizu.

【序】

酸化亜鉛(ZnO)は、ウルツ鉱型の結晶構造(Fig. 1)を持つ絶縁体であるが、カチオンをドーピングすることで透明伝導性をもつ内因性の n 型半導体として機能する。現在透明電極材料として広く用いられているスズをドーピングした酸化インジウム(ITO)はレアメタルであるインジウムを多量に必要とすることから、ITO の代替物質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。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。不純物として用いられるカチオンの1つであるインジウムについて、佐藤らにより TDPAC 法を用いた先行研究が進められており、スピネル型のクラスターが形成されていることが示唆されている。[2] このクラスター形成はインジウムをドーピングするための焼成により起こっていると考えられるため、インジウムが酸化亜鉛にドーピングしていく過程を推測するためには、焼成によって酸化亜鉛がどのように変化するかを知る必要がある。佐藤らによる X 線回折による解析[3]では ZnO と IZO とで同じ結果が得られた。このため、焼成やインジウムドーピングによる影響は X 線では解析できない、部分的な構造、あるいは構造の不均一性に対する影響だと考えられる。そこで本研究では、焼成やインジウムドーピングによる影響を調べるため、非晶質等の不均一な構造を持つ試料でも観測を行える固体 NMR を用いて、焼成回数の異なる ZnO および 1at. % In-doped ZnO の ^{67}Zn の解析を行った。

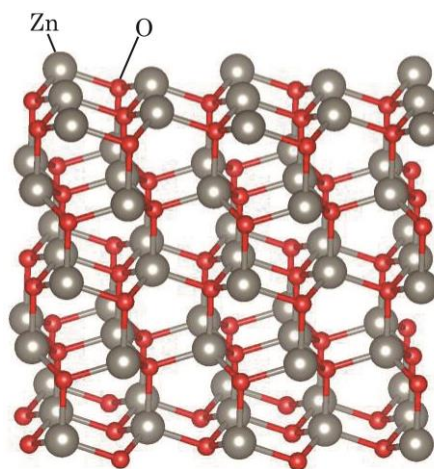


Fig. 1: ZnO の結晶構造[1]

【実験】

1 at.% In-doped ZnO (1%-IZO) の粉末試料を 18.8T (^1H 801 MHz, ^{67}Zn 50.1 MHz)の磁場で JNM-ECA NMR 分光器、JEOL 3.2mm MAS スピナーを用いて自作した NMR プローブにより、20 kHz の試料回転下でシングルパルス測定を行った。In-doped ZnO は佐藤らの方法[3]に従って作成した。焼成した ZnO は、In-doped ZnO の1回目の焼成と2回目の焼成と同じ条件で焼成を行った。

【結果と考察】

純度 99.999%の ZnO, 1273 K で3時間、1回焼成した ZnO, 1273 K で3時間、1373 K で

2時間の2回焼成した ZnO, 1 at. % In-doped ZnO (焼成条件は2回焼成 ZnO と同じ) の ^{67}Zn NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2 のように、ZnO の焼成回数が増えると、235 ppm 付近の線形が高磁場 (低 ppm) 側にはみ出してきているが、焼成回数が線形に与える大きな影響は見られなかった。一方、1 at. % In-doped ZnO では、ドーブ率が低いにも関わらず、線形がかなり広幅化した。この広幅化は構造の不均一性によるものではないかと考え、 ^{67}Zn NMR の線形を支配していると考えられる四極子相互作用の変数、四極子相互作用定数 (C_Q) と電場勾配の非対称性 (η) の2変数を、相関なく正規分布していると仮定した線形シミュレーションによる線形解析を行った。線形解析の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 のように、比較的元の ZnO に近い四極子相互作用を持つサイト、及びかなり異なる相互作用を持ち、分布も前者よりも広いサイト、の2つのサイトを仮定することで実測と計算スペクトルが良く一致した。以上のことから、インジウムのドーブにより、亜鉛の持つ電場勾配が2つの分布を持っていることが考えられる。X線回折では ZnO と In-doped ZnO に変化が見られなかったことから、この分布は格子欠陥が増えたためか、インジウムの電荷が試料全体の電場勾配に影響を与えているか、どちらかの理由ではないかと考えている。

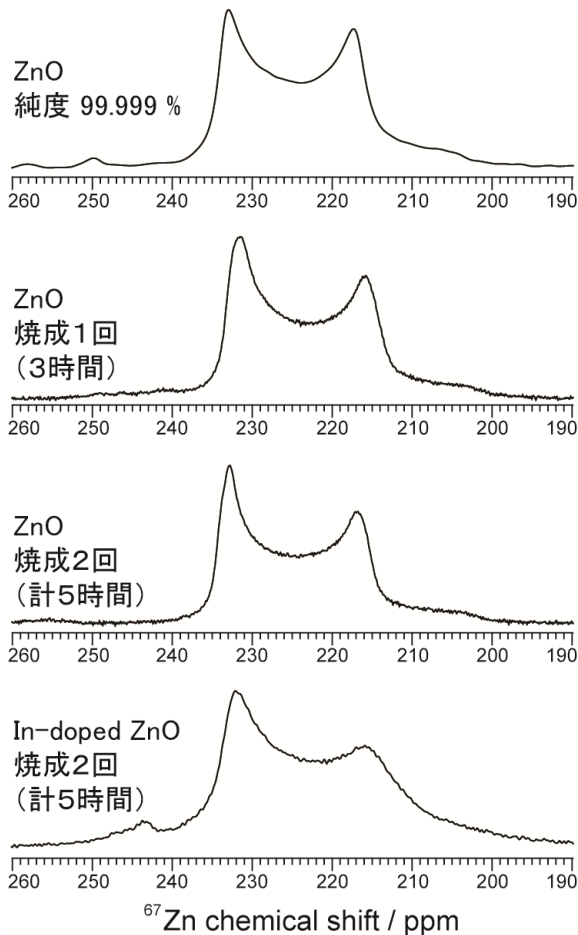


Fig. 2: ZnO 及び 1 at. % In-doped ZnO の ^{67}Zn NMR スペクトル。測定間隔 4 秒、積算回数 ZnO 純度 99.999 % は 4800 回、他は 12,000 回で測定を行った。

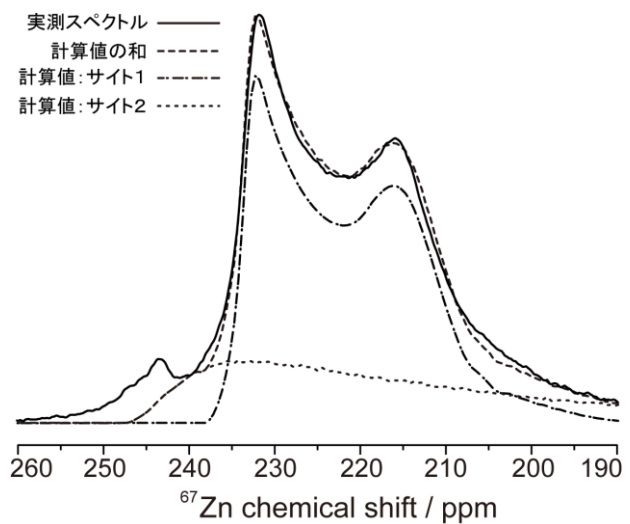


Fig. 3: 1 at. % In-doped ZnO の実測と計算による ^{67}Zn NMR スペクトル。計算スペクトルは、四極子相互作用定数 (C_Q)、電場勾配の非対称性 (η) をガウス関数で分布しているとした。

【参考文献】

- [1] K. Kihara, et al., Canadian Mineralogist, 1985, **23**, 647.
- [2] W. Sato, et al., Phys. Rev. B, 2014, **90**, 235204.
- [3] W. Sato, et al., Phys. Rev. B, 2008, **78**, 045319.