

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23600004

研究課題名(和文)酸化亜鉛中不純物ドナー位置での伝導電子散乱現象の探索

研究課題名(英文)Local fields and conduction electron behavior at impurity sites in ZnO

研究代表者

佐藤 渉 (Sato, Wataru)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：90333319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化亜鉛(ZnO)中にInを不純物として導入し、それらの存在状態を線摂動角相関法によって原子レベルで解明することを目指して実験を行った。その結果、0.5%のInを導入した場合、InがZnとユニークな微視的構造を形成して試料中に均一に分散していることが明らかとなった。また、この微視的な構造体中の¹¹¹Cdプローブ位置において伝導電子が散乱する現象を捉えることに成功し、電気伝導度の観測でも矛盾しない結果が得られた。この構造体は、1) Inの濃度が0.05%程度の濃度から形成しはじめ、2) 10%程度まで増加するにつれて酸化インジウムに類似した構造へと変化することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Local structures in zinc oxide (ZnO) doped with In ions at various concentrations were investigated by means of the time-differential perturbed angular correlation (TDPAC) method with the ¹¹¹Cd(<-¹¹¹In) probe. Indium-concentration dependence of the TDPAC spectra suggests that the local structures formed by In ions are sensitive to their population in the system. The results obtained by spectral analyses are the followings: In ions can substitute for Zn ions without generating any defects in their vicinity when doped with a trace amount; they locally form microscopic unique structures widely dispersed in ZnO at the In concentration of 0.05 at.% or higher, evidently indicating the solubility limit of In ions in ZnO; and In₂O₃-like compounds are formed in samples with further concentrated In as high as 10 at.%. We also successfully observed conduction electron scattering at the probe nuclei composing the unique structure, which is consistent with conductivity observed for bulk samples.

研究分野：核物性、放射化学

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：酸化亜鉛 摂動角相関 不純物 局所構造 インジウム 伝導電子

1. 研究開始当初の背景

豊富な地下資源の一つである酸化亜鉛 (ZnO) は、医薬品や化粧品の原料として、また、圧電素子や光触媒、セラミックス等の材料として既に様々な産業の分野において実用されている物質である。これらの実用例に加えて現在最も注目されている ZnO の物性の一つに、内因性の *n* 型半導体としての性質が挙げられる。3.37 eV という広いバンドギャップをもつこの酸化物半導体は可視光に対して透明性をもつため、希少金属を用いた従来のスズ添加酸化インジウム (ITO) に代わる安価な次世代液晶パネル用透明電極材料として世界中の研究者に注目されている。さらに ZnO は不純物の添加によって電気抵抗や発光エネルギーが大きく変化するため、光伝導性や半導性を制御することが可能となり、より広範な応用に期待が集まっている。半導体として実用化されるためには、添加される不純物の種類・量・導入条件によって物性がどのように変化するかを調べることが必要不可欠となる。物質中での電子の動きをより詳細に知るためには、不純物位置での微視的な知見を得ることが強く望まれるが、研究開始当初報告されていた ZnO の微視的な情報としては、主に不純物原子位置での電場勾配の値に留まっており、さらに踏み込んだ情報の取得が期待されていた。

2. 研究の目的

上記の背景をふまえ、本研究では巨視的な手法では得ることのできない、不純物位置での原子レベルでの情報を得て、ZnO の半導体としての性質をより詳細に調べることが目的とした。具体的には、ドナーとして寄与すると考えられる 13 族元素のインジウムを微量添加した酸化亜鉛を研究対象とし、放射性物質をプローブとする線摂動角相関法によって、核位置での伝導電子散乱現象や局所構造に関する情報を得て、ZnO 中での不純物をもつ機能の実験的解明を目指した。

3. 研究の方法

上述のとおり、不純物として導入する In は 13 族元素の一つであり、ZnO 中ではドナーとしての寄与が期待される元素である。この不純物元素の放射性同位体である ¹¹¹In を ZnO 試料に固相反応によって導入し、2.8 日の半減期を経て軌道電子捕獲によって生成する ¹¹¹Cd をプローブとして摂動角相関測定を行い、不純物 In 位置での情報をその場観察した。本研究では研究目的の遂行に向けて次の 5 項目に関して順次 3 ヶ年計画で実験を行った。(1) 測定設備の充実と動作試験を行うことと平行して、(2) ZnO 試料への不純物インジウム(非 RI)の導入法の検討を行った。その後、(3) 不純物元素による局所構造や伝導電子挙動の違いを評価するため、¹¹¹Cd(¹¹¹In)プローブを用いた線摂動角相関測定を行った。この結果をふまえて、(4) ¹¹¹Cd(

¹¹¹In)を用いた線摂動角相関法によって不純物 In の濃度依存性を調べた。また、¹¹¹Cd(¹¹¹In)プローブに見られる軌道電子捕獲に伴う後遺効果の検証のため、(5) ¹¹¹Cd(^{111m}Cd)をプローブとする線摂動角相関測定を行った。これによって伝導電子散乱現象の観測の実験的確認が可能となる。

4. 研究成果

初めに安定同位体(非放射性)の In を導入せずにプローブの ¹¹¹Cd(¹¹¹In)のみを ZnO に導入した場合、プローブは周辺に欠陥を生成することなく Zn 位置を置換することが摂動角相関スペクトルの振動パターンから明らかとなった。次いで、非放射性 In を 0.05% 導入したところ、上記の周波数に加えて新たに高周期の振動成分が現れた。この高周期成分は In を 0.5% 導入するとスペクトル中で 85% 程度の成分として支配的になる。即ち、In の濃度は 0.05% 程度で ZnO 中で固溶限界に達することが実験結果から明らかとなった。この高周期成分は ZnO のウルツ鉱型の結晶構造とは異なる構造体の中にプローブ原子が取り込まれたことを示唆している。本研究ではこの構造体が ZnO 中で大きな凝集相を形成しているのか、または、小さな構造体としてマトリックス中に点在しているのかを調べるために、非放射性 In を様々な濃度で導入した ZnO 試料に ¹¹¹Cd(^{111m}Cd)プローブを添加して摂動角相関測定を行った。得られた摂動角相関スペクトルから、ZnO 中で Cd と In は化学的な相互作用を持たずに独立に存在していることが分かり、さらに In の濃度と共にスペクトルを形成する主成分の周波数に分布が生じる現象を観測した。以上のことから、In は ZnO 中で微視的でユニークな構造体を形成しており、これらが試料中に均一に分散していることが明らかとなった。非放射性 In の濃度をさらに上げると、2% 程度で高周期にも分布が生じはじめ、さらに 10% まで濃度を増加させると、上記の高周期成分に加えて、さらに異なる 2 つの成分が摂動角相関スペクトルに現れた。周波数の解析の結果、この新たに出現した成分は酸化インジウムに近い構造体の中に取り込まれた ¹¹¹Cd(¹¹¹In)プローブを反映していることが分かった。先行研究で報告されているホモロガス化合物を検出している可能性がある。

また、0.5% の In を導入した試料では、低温スペクトルの高周期振動成分の振幅が小さくなる現象が顕著であった。これは ¹¹¹In の軌道電子捕獲によって生じるいわゆる後遺効果を反映した結果であり、プローブが取り込まれた微視的な構造体位置で、伝導電子が散乱され、特に低温で電子密度が低下するためであると結論した。

以上のように、本研究では、In を不純物として導入した ZnO 中に形成された局所構造の分散状態や局所的な伝導電子散乱現象を観測することに成功した。極微量の不純物位

置での情報を高感度で与える摂動角相関法の特長を活かした研究成果と言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13 件)

W. Sato, S. Komatsuda, Y. Yamada, and Y. Ohkubo

“Local structures at In impurity sites in ZnO probe by the TDPAC technique”

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, in press.

査読有

<http://www.springer.com/chemistry/journal/10967>

M. K. Kubo, Y. Kobayashi, Y. Yamada, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, S. Sato, and A. Kitagawa

“In-beam Mössbauer spectroscopy of $^{57}\text{Fe}/^{57}\text{Mn}$ in MgO and NaF at HIMAC”

Review of Scientific Instruments **85**, 02C310(1-3) (2014).

査読有

<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/85/2/10.1063/1.4833916>

W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo
“Characteristic interactions of ^{111}Cd probes with nonradioactive In impurities doped in ZnO”

Hyperfine Interactions **221**, 79-84 (2013).

査読有

DOI: 10.1007/s10751-012-0709-1

Y. Yamada, Y. Kobayashi, M. K. Kubo, M. Mihara, T. Nagatomo, W. Sato, J. Miyazaki, S. Sato, and A. Kitagawa

“In-beam Mössbauer spectra of ^{57}Mn implanted into low-temperature solid Ar”

Chemical Physics Letters **567**, 14-17 (2013).

査読有

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261413003503>

W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo
“Characteristic local association of In impurities dispersed in ZnO”

Physical Review B **86**, 235209(1-5) (2012).

査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.235209

Takashi Nagatomo, Yoshio Kobayashi, Kenya M. Kubo, Yasuhiro Yamada, Mototsugu Mihara, Wataru Sato, Jun Miyazaki, Kazuya Mae, Shinji Sato, and Atsushi Kitagawa

“In-beam Mössbauer spectroscopy of ^{57}Mn implanted into lithium hydride”

Hyperfine Interactions **204**, 125-128 (2012).

査読有

DOI: 10.1007/s10751-011-0487-1

Sayaka Komatsuda, Wataru Sato, Satoshi Kawata, and Yoshitaka Ohkubo

“Strong affinity between In and Al impurities doped in ZnO”

Journal of the Physical Society of Japan **80**, 095001(1-2) (2011).

査読有

DOI: 10.1143/JPSJ.80.095001

W. Sato, Y. Ohkubo, Y. Itsuki, S. Komatsuda, D. Minami, T. Kubota, S. Kawata, A. Yokoyama, and T. Nakanishi

“Electric field gradient at the $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ sites in Ga-doped ZnO”

A Supplement to Radiochimica Acta **1**, 435-438 (2011).

査読有

DOI: 10.1524/rcpr.2011.0079

[学会発表](計 20 件)

W. Sato, S. Komatsuda, Y. Yamada, and Y. Ohkubo

“Local structure at the In impurity site in ZnO probed by the TDPAC technique”

The 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC'13), Kanazawa (Japan), Sep. 22-27, 2013.

W. Sato, R. Mizuuchi, N. Irioka, S. Komatsuda, S. Kawata, A. Taoka, and Y. Ohkubo

“Dynamic perturbation to $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{Ag})$ doped in AgI nanoparticles”

The 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC'13), Kanazawa (Japan), Sep. 22-27, 2013.

W. Sato, S. Komatsuda, and Y. Ohkubo

“Characteristic interactions of ^{111}Cd probes with nonradioactive In impurities doped in ZnO”

The 4th Joint Meeting of the International Conference on Hyperfine Interactions and the International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions (HFI/NQI 2012), Beijing (China), Sep. 10-14, 2012.

W. Sato, S. Komatsuda, D. Minami, A. Osa, T. K. Sato, and Y. Ohkubo

“Local fields at nonmagnetic probe sites in a perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”

The 8th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC 8), Como (Italy), Sep. 16-21, 2012.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 渉 (SATO, Wataru)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：90333319

(2) 研究分担者

大久保 嘉高 (OHKUBO, Yoshitaka)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：70201374

(3) 連携研究者

山田 康洋 (YAMADA, Yasuhiro)

東京理科大学・理学部・教授
研究者番号：20251407

佐藤 哲也 (SATO, Tetsuya)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・
先端基礎研究センター・研究員
研究者番号：40370382