

電場勾配テンソル計算による ZnO 結晶にドーピングされた In の局所構造解析

(金沢大院・自然) ○川村祐史, 宮下智史, 井田朋智, 大橋竜太郎, 水野元博

【序】

ZnO 結晶(図 1)は透明でありながら伝導性を有する n 型半導体であり、ドーピングする不純物の種類や量によって電気伝導性が変化する。そのため、液晶パネル等に用いられる In_2O_3 の代替物として期待されている。

近年、In をドーピングした ZnO 結晶(In-doped ZnO)に対し、 ^{111}Cd (← ^{111}In)をプローブとする摂動角相関法による測定⁽³⁾が行われた。その結果 In 核近傍でバルクの伝導性とは異なる局所場の電気伝導異常が観測され、結晶中の In 核が特異な環境下にあることが示唆された。さらに我々は、In 核の環境を明らかにするため、1 at.% In-doped ZnO の ^{115}In NMR 測定を行い、そのスペクトル解析から ^{115}In の環境が 2 種類以上存在することを明らかにした。また、大きな非対称パラメータを得たことから、 ^{115}In 核が一般の ZnO 結晶中の Zn 核とは大きく異なった電場勾配下に存在していることを解明した(図 2)。

そこで本研究では、In 核位置における電場勾配テンソルを In-doped ZnO 結晶モデルから密度汎関数法(DFT)を用いて計算し、NMR 測定によって得られた四極子結合定数や非対称パラメータと比較することで、ZnO 結晶中における In 核の局所構造の解析を行うことを目的とする。

【計算】

ZnO の結晶の空間群は $\text{P6}_3\text{mc}$ であり、その格子定数は 293 K において $a = b = 3.2494 \text{ \AA}$, $c = 5.2038 \text{ \AA}$ と報告されている⁽²⁾。この結晶パラメータから、38 個の原子(Zn:19 個、O:19 個)によって構成される ZnO のモデル結晶を作成した。また、 In^+ 、 In^{2+} 、 In^{3+} 原子をモデル中心 A に位置する Zn 原子と置換した(図 3 参照) 3 種類のモデル結晶も作成した。DFT による電場勾配テンソル計算から、A 位置における In 核の非対称パラメータ η と四極子結合定数 e^2qQ/h を次式によって見積もり、実験から得られたデータと比較した。

$$\text{非対称パラメータ } \eta = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}} \quad |V_{11}| \leq |V_{22}| \leq |V_{33}| \quad V_{ii} : \text{電場勾配テンソルの主値}$$

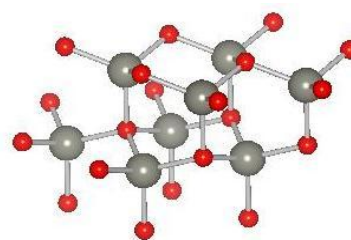
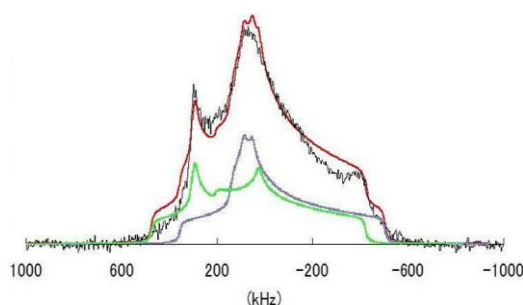


図 1 ZnO の結晶構造^{(1), (2)}



四極子結合定数	128 MHz	114 MHz
非対称パラメータ	0.60	0.94

図 2 ^{115}In NMR スペクトルと解析結果

$$\text{四極子結合定数 } e^2qQ/h = V_{33} \times Q \times 234.9647 \quad Q: \text{四極子モーメント}$$

計算は全て ADF 2010 を用い、ハイブリッド汎関数として O3LYP、基底関数として TZP を選択した。

【結果】

各モデルの A 位置におけるそれぞれ電場勾配テンソルの主値 V_{11} 、 V_{22} 、 V_{33} (a.u.)、非対称パラメータ η および四極子結合定数 e^2qQ/h (MHz) の値を下表にまとめる。

表 A 位置の原子における計算結果

位置 A の原子	V_{11}	V_{22}	V_{33}	η	e^2qQ/h
Zn	-0.10	-0.09	0.18	0.03	3.7
In ⁺	-0.60	-0.58	1.18	0.02	84.7
In ²⁺	-0.55	-0.53	1.08	0.02	78.1
In ³⁺	-0.55	-0.53	1.08	0.02	77.4

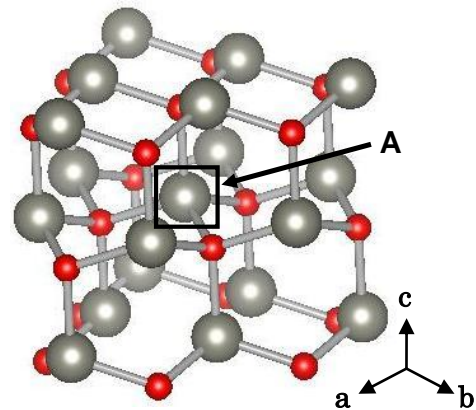


図 3 ZnO のモデル結晶内の置換位置 A^{(1), (2)}

純粋な ZnO 結晶中の ⁶⁷Zn NMR による測定値は $\eta = 0$ 、 $e^2qQ/h = 2.40 \pm 0.02$ MHz⁽⁴⁾であり、ZnO モデル結晶の計算結果によく一致した。したがって、A 位置では ZnO 結晶内部の構造を再現できていると考えられる。

In 原子を置換したモデルでは、In⁺、In²⁺、In³⁺のいずれも非対称パラメータが小さく、In を置換していないモデルと同程度であった。この値は、実験結果による大きな非対称パラメータの値と一致しない。このことから、1 at.% In-doped ZnO では、単純に Zn 原子位置に In 原子が置換されているような局所構造を形成していないと考えられる。

また四極子結合定数は、In 原子を置換したモデル結晶が実測に対して過小評価する結果となった。そのため、この条件の計算では In 原子の電子状態を十分に表現できていないと予想される。

他の In 原子を置換したモデルや、計算レベルの検討など行い、それらの計算結果と実験結果との比較による考察は当日ポスターにおいて発表する。

【参考文献】

- (1) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, **41**, 653.
- (2) K. Kihara, G. Donnay, *The Canadian Mineralogist.*, 1985, **23**, 647.
- (3) W. Sato, et al. *Phys. Rev. B.*, 2008, **78**, 045319.
- (4) Gang Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375.