

2P109

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

(金沢大院・自然) 川村 祐史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

Local structure analysis of In-doped ZnO crystal by EFG tensor calculation

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

Yuji Kawamura, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】

現在、日常的に利用されている液晶パネル等には透明電極が不可欠である。その材料として一般的に、高い電気伝導性と透明性を持つ酸化インジウムスズ(ITO)が用いられている。しかし、ITOの主成分であるInは希少金属であり、高価で残存埋蔵量が乏しいことから、代替物となりうる無機または有機物質の研究が盛んに行われている。

ITO代替材料の候補の一つであるZnO結晶(図1)は、高い透明性を持ちながら伝導性を有するn型半導体であり、埋蔵量が豊富で比較的安価である。また、ドーパする不純物の種類や量によって電気伝導性が変化する性質を持ち、ZnO薄膜にInを1%前後添加することで高い透明性を維持しながら抵抗率が下がるといった研究結果が報告された⁽³⁾。よって、InをドーパしたZnO結晶(In-doped ZnO)はITOの代替物として十分期待でき、高電気伝導性の解明のためIn核の局所構造情報を得ることはきわめて重要であると考えられる。

近年、In-doped ZnO に対し、 $^{111}\text{Cd}(\leftarrow^{111}\text{In})$ をプローブとする摂動角相関法による測定⁽⁴⁾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 核が通常の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密度汎関数法(DFT)によって計算し、NMR測定から得られた四極子結合定数(e^2qQ/h)や非対称パラメータ(η)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目的とする。

【計算】

はじめに確認のため、ZnO結晶中にドーパされたIn核がZnO結晶中のZn核に置換された状態に類似した局所構造を取っていると仮定し、計算を行った。

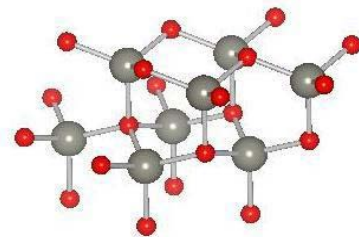


図1 ZnOの結晶構造^{(1),(2)}

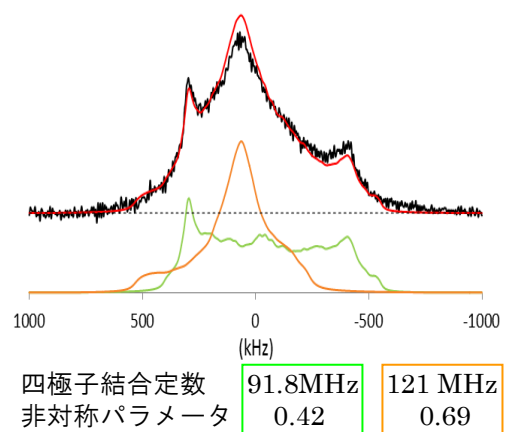


図2 ^{115}In NMR スペクトルと解析結果

ZnO 結晶は 293 K で空間群 $P6_3mc$, 格子定数 $a = b = 3.2494 \text{ \AA}$, $c = 5.2038 \text{ \AA}$ と報告されている⁽²⁾。これらの結晶パラメータから、39 原子(Zn:19 個 O:20 個)によって構成される ZnO 結晶モデルを作成した。また、 In^{3+} 原子をモデル中心に位置する Zn 原子と置換した(図 3 参照)結晶モデルを作成した。

中心位置における原子について DFT による電場勾配テンソル計算を行い、非対称パラメータと四極子結合定数を求めた。計算は全て ADF 2012 を用い、LDA として VWN、GGA として PBE_x/VWN、ハイブリッド汎関数として MPW1PW と B3LYP を使用した。また、全ての計算において基底関数として TZP を選択した。

【結果】

各関数による中心位置原子の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) の計算結果を下表にまとめる。

表 1 中心位置の ^{67}Zn 核におけるそれぞれの計算結果

汎関数	V_{11}	V_{22}	V_{33}	η	e^2qQ/h
VWN	-0.033	-0.033	0.067	0.00	2.35
PBE _x /VWN	-0.033	-0.033	0.066	0.00	2.34
MPW1PW	-0.034	-0.034	0.068	0.00	2.41
B3LYP	-0.033	-0.033	0.067	0.00	2.36

表 2 MPW1PW による中心を ^{115}In 核に

置換したモデルでの計算結果

中心核	V_{11}	V_{22}	V_{33}	η	e^2qQ/h
^{115}In	-0.244	-0.244	0.487	0.00	92.7

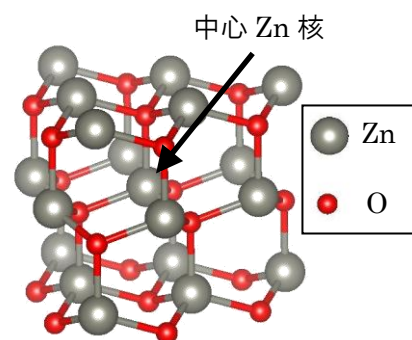


図 3 ZnO のモデル結晶内の中心位置^{(1), (2)}

ZnO 結晶における ^{67}Zn NMR の測定結果は $\eta = 0$, $e^2qQ/h = 2.40 \pm 0.02 \text{ MHz}$ と報告されている⁽⁵⁾。よって計算値は MPW1PW による結果が最もよく一致した。さらに ^{115}In 核を置換したモデルにおいて MPW1PW による η の計算結果は 0 であるため、ドーブされた In 核は ZnO 結晶中に均一に分散し置換している構造ではないことが確認された。

当日のポスターでは、ZnO モデル結晶中で In 核近傍の様子を変化させたモデルなどの計算結果と実験から得られた値を比較していき、In-doped ZnO 中の In 核近傍の局所構造を考察する。

【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) B. JOSEPH, et al., *Bull. Mater. Sci.*, 2005, **28**, 487.
- (4) W. Sato, et al., *Phys. Rev. B.*, 2008, **78**, 045319.
- (5) Gang Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375.