

酸化亜鉛セラミックスにおける局在量子構造

京都大学エネルギー科学研究科 田中 功 大場 史康

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) はバリスター、ガスセンサー、透明導電膜、表面弾性波フィルタなどとして幅広く利用される典型的な機能性材料である。これらの特性は点欠陥、表面、界面などに局在した電子構造に起因するものであり、その理解は機能を正確に掌握したうえで設計するために重要である。しかし、このような局在量子構造についての定量的な情報は実験、理論計算いずれにおいても従来きわめて乏しかった。本研究では新しく計算システムを導入し、ZnOセラミックスの機能発現に中心的役割を担う点欠陥および粒界について精緻な計算を系統的に行った。これは世界で最初の報告である。

2. ZnO中の点欠陥について

ZnO中の点欠陥については古くから機能発現の起源として注目されていたが、材料設計に供することのできるような定量的知見は何ひとつ得られていなかったと言ってよい。たとえば、ZnOは容易にn型導電性を示すことが知られており、これは酸素欠損(亜鉛過剰)によるものと考えられているが、主要なドナーとなる欠陥種の同定に関して格子間ZnとO空孔とで議論がわかれており、一致した見解が得られていない。本稿では、まずこのZnO中の酸素欠損に起因する点欠陥について、平面波基底の第一原理擬ポテンシャル法による理論計算に基づいて議論した。

図1に格子間Znを含む72原子のスーパーセルのバンド構造を示す。格子間Znが導入されても、伝導帯下端の形状が若干変化するだけであり、バンドギャップ中に明確な欠陥準位は形成されない。このような電子構造はアンチサイトZnにも見られ、ZnOが還元雰囲気においてn型半導体的あるいは金属的な電気特性を示すという実験結果とよく対応している。一方、O空孔に起因する準位は伝導帯から深い位置に形成され、ZnOの電気特性はこの電子状態からは説明できない。しかし、欠陥の形成エネルギーをZn、O、電子の化学ポテンシャルの関数として評価したところ、大部分の化学ポテンシャルの範囲においてO空孔が最も低い値を示した。このため、ZnOの電気特性の説明には、格子間ZnやアンチサイトZnを安定化する複合欠陥等を考慮する必要があると判明した。

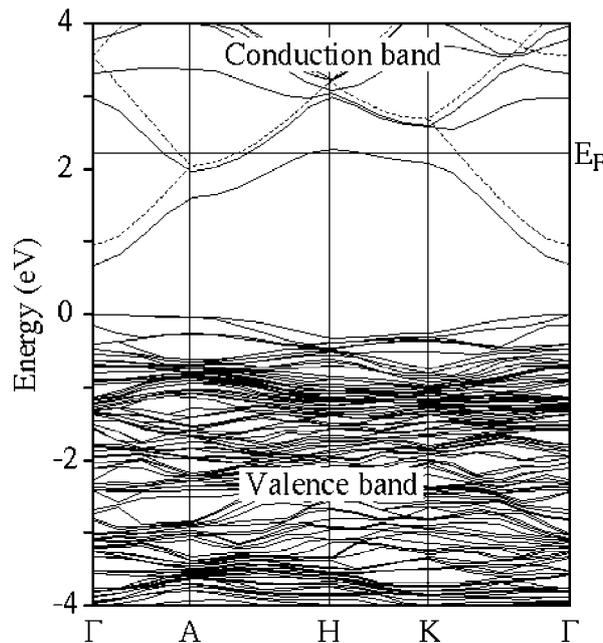


図1 格子間Znモデルにおけるフェルミレベル近傍のバンド構造。
点線は完全結晶モデルの伝導バンドを示す。

3. ZnO 粒界の電子状態

ZnO セラミックスに現れる非直線 I-V 特性は結晶粒界特有の電子状態に起因する。粒界の電子状態の起源としては、乱れた原子配列と点欠陥の偏析が考えられ、それぞれの寄与を分離して理解しなければならない。本稿では、原子配列に由来する電子状態についての知見を得るため、ZnO の対称傾角粒界の一つ、 $[0001] / (12\ 30)$ 7 粒界の電子状態を調べた結果を紹介する。方法としては、まず粒界安定原子配列を原子間ポテンシャル法により求め、得られた構造について第一原理分子軌道法により電子状態の計算を行った。

原子間ポテンシャルによる構造最適化計算から約 $1.5\text{J}/\text{m}^2$ の粒界エネルギーをもつ 4 つの安定構造が得られた。最低のエネルギーを持つものは、すべての原子について ZnO 結晶中での近接 4 配位が保たれたものであり、その電子状態はバルクのそれと類似したものであった。一方、その他 3 つの構造は界面上に空隙をもち、空隙に隣接した原子は 3 配位となった。このうち一つの粒界原子配列と分子軌道計算に用いたモデルクラスターを図 2 (a) に、クラスター中の斜線をつけた原子の部分状態密度を (b) 示す。伝導帯下端、約 4eV の位置に部分状態密度のピークが見られる。これは空隙に隣接した斜線の Zn が 3 配位となることに起因しており、表面準位と類似した界面準位である。しかし、この準位はバルクの計算結果との比較から伝導帯中に形成されることがわかった。他の原子の部分状態密度はバルクのそれに近いものであり、ZnO バリスターについての実験から報告されているような伝導帯から深い界面準位は見られなかった。一般的な粒界でも同様に最低近接 3 配位を保つような格子緩和が起こることが期待され、その場合にはやはり深い界面準位は形成されないことが予測される。このため、ZnO のバリスター特性は粒界での不純物や点欠陥の偏析に由来するものと結論できる。

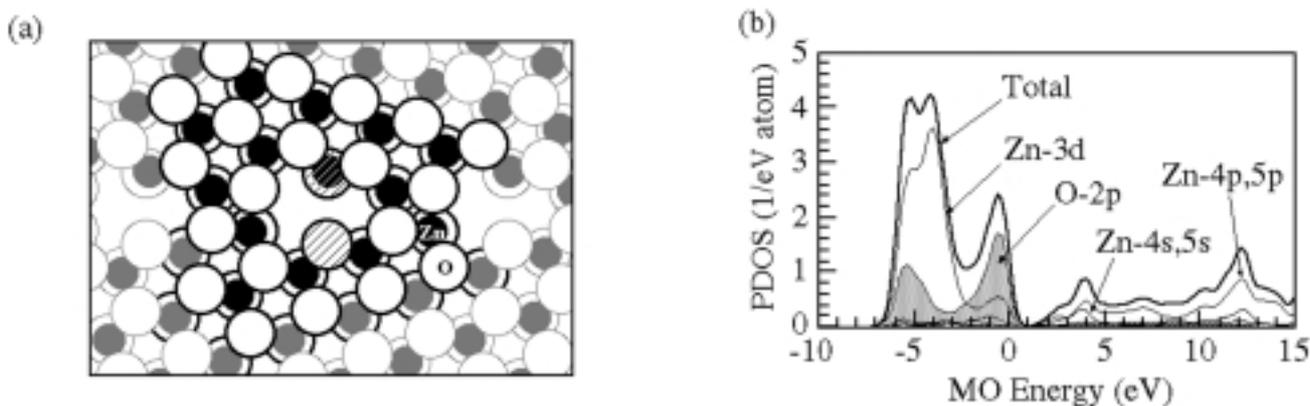


図2 (a) $[0001]$ 方向から見た粒界安定原子配列。
太円はクラスター中の原子位置を示す。

(b) 斜線で示された原子の部分状態密度

発表論文

- [1] F. Oba, I. Tanaka, S. R. Nishitani, H. Adachi, B. Slater and D. H. Gay, *Phil. Mag. A.*, 印刷中.
- [2] F. Oba, I. Tanaka, H. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 3569 (1999).
- [3] K. Matsunaga, F. Oba, I. Tanaka, H. Adachi, *J. Electroceram.*, 印刷中.
- [4] F. Oba, I. Tanaka, H. Adachi, *J. Appl. Phys.*, 投稿中.
- [5] S-D. Mo, L. Ouyang, W-Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama and R. Riedel, *Phys. Rev. Lett.*, 83,5046 (1999).
- [6] F. Oba, S. Isotani, I. Tanaka, H. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 投稿中.

これは平成12年3月9日に開催した
計算科学技術活用型特定研究開発推進事業
研究報告会（主催 科学技術振興事業団）
の予稿集から抜粋したものです。