



## B1型 $T_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ( $T = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )の電子構造

曾田一雄, 高浜健太, 江口椋, 臼井健祐, 水井達也, 加藤政彦,  
嶋田大輝<sup>1</sup>, 丹羽健<sup>1</sup>, 草場啓治<sup>1</sup>, 長谷川正<sup>1</sup>  
名古屋大学大学院工学研究科 量子工学専攻  
<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科 結晶材料工学専攻

### 1. 測定実施日

2014年7月9日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U  
2014年9月19日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U  
2014年10月31日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U

### 2. 概要

高圧合成した B1 型混晶  $T_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )の価電子帯電子構造を光電子分光で調べた。比較的实验結果をよく再現することが分かった TO および ZnO に対する GW 近似による第一原理計算の結果を用いながら、混晶の価電子帯電子構造とその組成依存を明らかにした。

### 3. 背景と研究目的

ZnO 基酸化物は、希少元素や有害元素を含まない熱的・化学的安定性に優れたワイドギャップ半導体であり、透明電極、太陽電池や発光素子、触媒などの機能性材料として注目される。常温常圧で B4 (ウルツ鉱) 型構造の ZnO は、高温高圧で B1 (岩塩) 型構造をとり、他の B1 型遷移金属酸化物 TO との混晶形成によってその機能制御が期待される[1]。最近、遷移金属 3d 状態の強相関性によって特徴的な磁気的・電気的特性を示す遷移金属酸化物との B1 型バルク混晶  $T_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $T = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )が高圧合成された[2]。本研究では、光電子分光を用いてこれらの B1 型混晶  $T_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  の価電子帯電子構造を実験的に明らかにするとともに、機能性を支配する電子構造を予測する第一原理計算の結果と比較し、手法の妥当性に対する知見を得ることを目的とした。

### 4. 実験内容

あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL7U で光電子分光測定を行った。試料には、DIA 型キュービックアンビル装置によって 1173 K、6.5 GPa で合成した B1 型  $T_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 多結晶バルク試料を用いた。光電子測定のための清浄表面は、真空中におけるやすりがけにて得た。また、試料の電気伝導を確保するため、室温で測定した。束縛エネルギー  $E_B$  の原点は金蒸着薄膜のフェルミエネルギー  $E_F$  とした。励起光子エネルギーは 40 ~ 160 eV であり、全エネルギー分解能は ~ 0.2 eV であった。

## 5. 結果および考察

Fig.1 に本測定で得た  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  の価電子帯光電子スペクトルを ZnO と FeO に対して行われた GW 近似による第一原理計算の結果[3,4]と比較する。価電子帯スペクトル強度は  $E_B = 0 \sim 20$  eV の範囲の積分強度で規格化し、計算結果は伝導帯底が  $E_B = 0$  eV となるようシフトした。

ZnO の計算結果は、Zn 3d 状態は含まれていないが、束縛エネルギー  $E_B \sim 5$  eV と 9 eV にある 2 つのバンドから成っている。一方、実験結果は、 $E_B \sim 9$  eV の

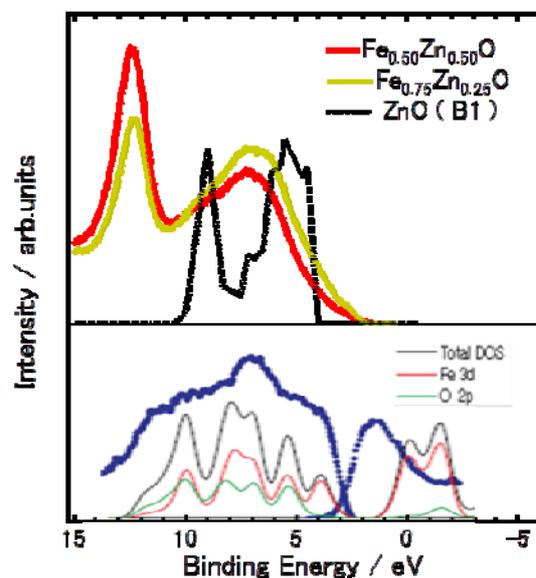


Fig.1  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0.50, 0.75$ ) の価電子帯光電子スペクトル

比較のため、ZnO [3]および FeO [4]に対して GW 近似を用いて計算された状態密度分布をそれぞれ上段黒色および下段に示す。また、下段には FeO に対する光電子・逆光電子測定の結果も青色で示されている[4]。

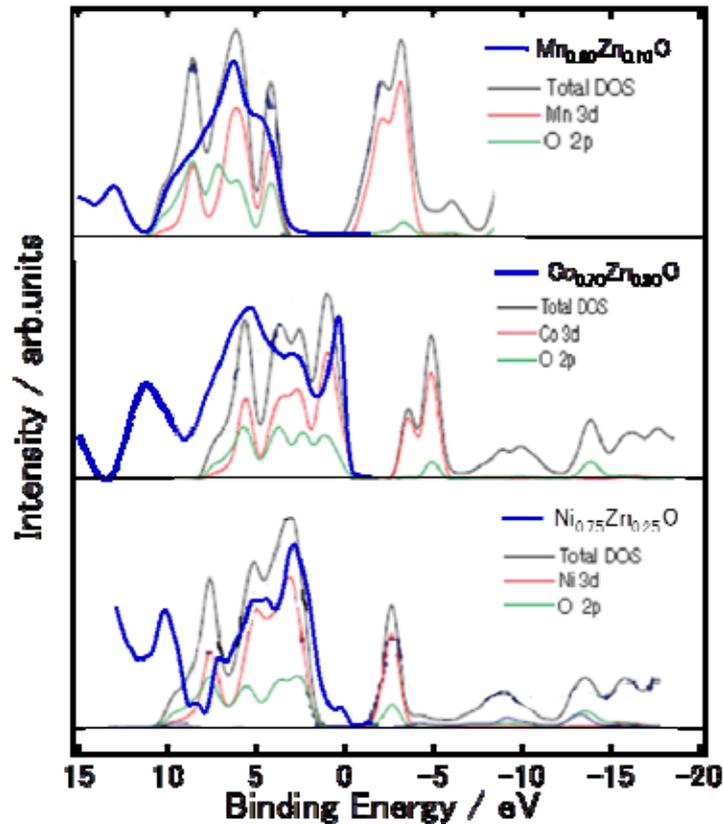


Fig.2  $T_xZn_{1-x}O$  ( $T = \text{Mn, Co, Ni}$ )の価電子帯光電子スペクトル比較のため、TO [4]に対してGW近似を用いて計算された状態密度分布を示す。

肩構造を伴って  $E_B \sim 7 \text{ eV}$  と  $12.5 \text{ eV}$  に2つのバンドが見られる。このうち、 $E_B \sim 12.5 \text{ eV}$  のバンドは、Zn組成が増えると成長するため、Zn 3dバンドと同定する。また、 $E_B \sim 7 \text{ eV}$  のバンドはFe組成とともに寄与が大きくなり、Fe 3d状態とO 2p状態の混成バンドと同定する。そのバンド幅は下段のFeOの計算結果と同程度であり、文献[4]で比較された光電子スペクトルは計算結果とあまりよく一致しないが、今回の実験結果は計算結果と比較的よく対応する。

$T_xZn_{1-x}O$  ( $T = \text{Mn, Co, Ni}$ )の価電子帯スペクトルをGW近似による第一原理計算の結果[4]とFig.2に比較する。価電子帯スペクトルは2次電子によるバックグラウンドを繰り返し法[5]で評価して差し引いている。また、MnOでは、実験の組成に近い $x = 0.875$ でバンドギャップ $E_G = 3.6 \text{ eV}$ と予測される[1]ため、計算結果を $3.6 \text{ eV}$ 高束縛エネルギー側にシフトし、CoOはp型半導体と考えて価電子帯頂上を $E_B = 0 \text{ eV}$ に一致させて示した。さらに、NiOでは価電子帯の立ち上がりに合わせて計算結果を $1 \text{ eV}$ 高束縛エネルギー側にシフトした。

計算は $x = 1$ のものであるが、今回の $\text{Mn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}$ の実験結果とも $E_B = 3 \sim 10$

eV にある O 2*p*-Mn 3*d* 混成バンドの形状がよく似る。また、 $E_B \sim 12$  eV のバンドは FeO と同様 Zn 3*d* 状態と同定できる。Mn<sub>0.90</sub>Zn<sub>0.10</sub>O は、スペクトルの立ち上がりから  $E_G \sim 3.5$  eV と評価されるが、GW 近似による予測( $E_G = 3.6$  eV @  $x = 0.875$ )[1]とよい一致を示す。また、Co<sub>0.70</sub>Zn<sub>0.30</sub>O では、他の Co 化合物に似て[6]フェルミ準位付近に Co 3*d* 状態に起因する鋭いピークがあり、Co 3*d* 状態と O 2*p* 状態との混成バンドが  $E_B \sim 8$  eV まで広がっていることが分かる。スペクトル形状は、計算結果に比べて  $E_B \sim 6$  eV で強度が大きい。これは ZnO との混晶形成のためと思われる。一方、Ni<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>O では、O 2*p*-Ni 3*d* 混成バンド幅がほぼ計算値と一致し、その高束縛エネルギー側  $E_B \sim 10$  eV にある構造は Zn 3*d* 状態と同定される。また、ギャップ内状態の発生が見られるが、詳細な比較には測定の再現性確認や混晶に対する GW 近似による計算が必要である。

このように、金属などの占有価電子帯電子構造に有力と考えられる LDA(局所密度)近似や GGA(一般化勾配)近似を用いたバンド計算では難しいとされてきた遷移金属半導体の電子構造が GW 近似による計算で定量的にもよく予測できそうであることが分かった。

## 6. 今後の課題

今後、共鳴光電子分光による 3*d* 部分状態密度分布測定との比較や GW 近似による混晶の計算が望まれる。

## 7. 参考文献

- [1] D. K. Kanan, E. A. Carter, J. Phys. Chem. C **116** (2012) 9876.
- [2] D. Shimada, Master Thesis (Nagoya University, 2013).
- [3] H. Q. Ni *et al.*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 1339.
- [4] L.-H. Ye *et al.*, J. Chem. Phys. **137** (2012) 154110.
- [5] K. Soda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 3059.
- [6] T. Takeuchi *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 125410.