



高圧合成遷移金属化合物の価電子帯電子構造 —B1 型 $M_xZn_{1-x}O$ 固溶体—

曾田一雄, 高浜健太, 江口椋, 加藤政彦,
嶋田大輝, 丹羽健, 草場啓治, 長谷川正
名古屋大学大学院工学研究科

1. 測定実施日

2013年10月31日, 11月7日, 11月26-28日, 12月3-5日
14時30分–18時30分 (各1シフト計8シフト), BL7U
2014年3月4-5日 14時30分–18時30分 (各1シフト計8シフト), BL7U

2. 概要

B1 型 $M_xZn_{1-x}O$ ($M = Mn, Ni, Co, Mg$) の価電子帯電子構造を光電子分光法で明らかにした。

3. 背景と研究目的

n 型ワイドギャップ半導体の ZnO は透明電極や発光素子、光触媒として期待される。常圧でウルツ鉱(B4)型構造をとる ZnO は高圧下で岩塩(B1)型構造をとり、高圧下で B1 型 MgO と広い組成範囲で固溶体 $Mg_xZn_{1-x}O$ を形成し、Mg 組成 x の増加に伴ってバンド・ギャップ E_G が増大すると予想される[1]。本研究では、酸化物半導体の機能性制御[2]に資するため、 MgO と同様に B1 型構造を取る遷移金属酸化物 MO ($M = Mn, Ni, Co$) と高圧下合成したバルク固溶体 $M_xZn_{1-x}O$ 試料の価電子帯電子構造を明らかにすることを目的とする。比較のため、薄膜試料に対する E_G の組成依存の報告[3]がある $Mg_xZn_{1-x}O$ バルク試料についても測定した。

4. 実験内容

$M_xZn_{1-x}O$ 多結晶試料の表面をやすりがけにて清浄化し、できるだけ帯電効果を避けるため、常温 (約 300 K) で価電子帯光電子スペクトルを得た。束縛

エネルギーの原点は試料ホルダーに蒸着した金薄膜のフェルミ準位 E_F とした。

5. 結果および考察

Fig.1 に本課題で励起光子エネルギー40 eV を用いて得た価電子帯スペクトル UPS とバンド計算で求めた状態密度 DOS を比較する。UPS は、2 次電子によるバックグラウンドを繰り返し法[4]で差し引いた。計算では、強相関効果およびスピンを考慮せず、組成 x に対して線形に依存すると仮定した格子定数をもつ B1 型 $M_xZn_{1-x}O$ 結晶構造[2]に対して GGA-PBE 近似と wien2k コードによる FLAPW 法[5]を用いた。DOS のエネルギー原点は伝導帯底 CBM あるいは E_F であり、比較のため、UPS を適当にシフトした。**Fig.1** では UPS および DOS のエネルギー原点位置を縦細線で示す。

E_F 付近に d 電子の寄与がない Mg 置換系 (**Fig.1 (a)**) では、おそらく帯電によってスペクトルが不明瞭であり、 E_G が計算では過小評価[1]されていることを除いてスペクトル形状は DOS との対応がよい。 $Mg_xZn_{1-x}O$ が n 型であるため、 E_F が伝導帯底にあると仮定すると、UPS の立ち上がりの束縛エネルギーで E_G が評価できる。その Mg 組成 x 依存を **Fig.2** に示す。**Fig.2** では、MgO および ZnO に対して報告された実験値[1]を用い、薄膜の実験結果[3]と GGA-EV 近似を用いたバンド計算による結果（間接ギャップと直接ギャップ）[1]も比較した。Mg 組成 x が増加すると、計算結果同様、徐々に E_G が大きくなるが、 $x = 0.75$ では、薄膜の値の半分程度であり、ほとんど変化しない。これは表面準位によるフェルミ準位のピンニングや欠陥準位に起因するかもしれない。今後、これらの不一致の原因を検討する。

一方、Co など開いた d 殻を持つ遷移金属酸化物との固溶体では、強相関効果を考慮しない今回の計算結果は d バンド内に E_F がある金属的バンド構造を示し、Co と Mn では、バンド構造に大きな違いはない。しかし、 $Co_xZn_{1-x}O$ の UPS には、フェルミ端が見られ、スペクトル形状は計算と対応するように見えるが、 $Mn_xZn_{1-x}O$ では、ギャップが見られ、計算結果と非常に異なる。今後、強相関効果を取り入れたモデル計算と比較するとともに、遷移金属 $M3p-3d$ 共鳴光電子放出を利用して $M3d$ 部分状態密度分布を明らかにし、今回見出した相違の原因を理解し、機能性向上の指針を得たい。

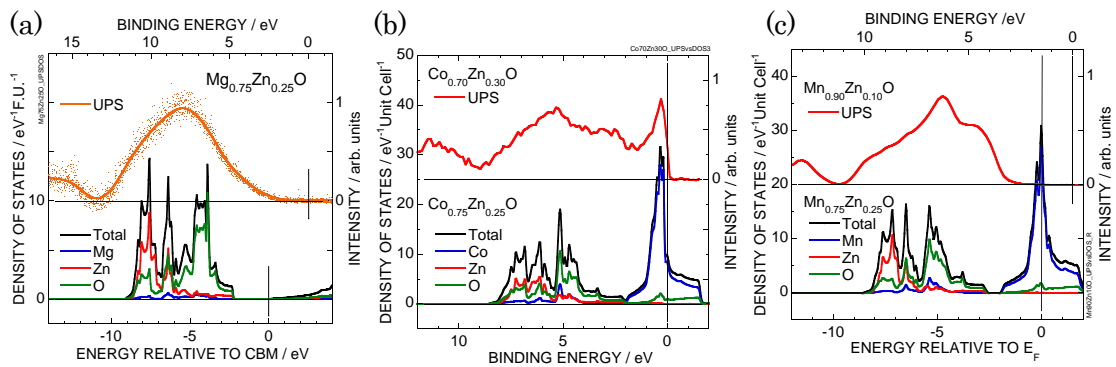


Fig.1 光電子スペクトルと状態密度の比較
 (a) $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (b) $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (c) $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

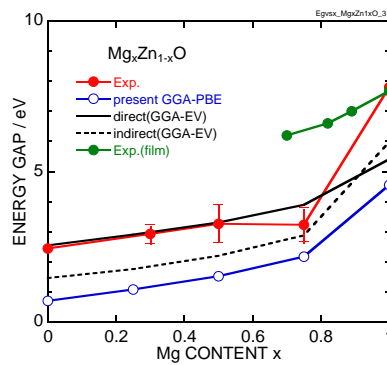


Fig.2 ギャップの Mg 組成依存.

6. 今後の課題

表面準位の影響を明らかにし、また、共鳴光電子放出によって $M3d$ 部分状態密度分布を調べ、機能性との相関を解明する必要がある。

7. 参考文献

- [1] B. Armani *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **40** (2007) 66.
- [2] D. K. Kanan and E. A. Karter, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 9876.
- [3] R. Schmidt-Grund *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **772**, (2005) 201.
- [4] K. Soda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 3059.
- [5] P. Blach *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **59** (1990) 399.