

平成 14 年度  
修士論文

# 第一原理電子構造計算による酸化物の電子状態

Electronic structure of oxides calculated by a first-principle  
Electronic structure calculation method

指導教員

山本 哲也 教授

電子・光システム工学コース  
学籍番号 1055023

浜小路 欣大

## はじめに

現在、ディスプレイ用の透明導電膜として主に用いられているのは酸化インジウム薄膜(ITO)である。ITO は比抵抗の低さ、ガラス基板に対する強固な付着力、透明度の高さ、適度な対薬品性、電気化学的安定性という利点がある<sup>1)</sup>が、原料であるインジウムが稀少金属であり埋蔵量が少ないことから原料の供給が問題となっている。その ITO の代替として有力な材料の 1 つに酸化亜鉛(ZnO)が挙げられる。

ZnO の埋蔵量は 1 億 4 千万トンでインジウムの 2 千 6 百万トンに比べ多く、安定供給が可能である<sup>2)</sup>。また、還元性雰囲気やプラズマに対する耐性、透光性および価格面で有利と考えられている<sup>3)</sup>。これら複数の有利性を持つ ZnO の研究は 1950 年代から多結晶の粉末や薄膜について行われてきた<sup>4)</sup>。300K において 3.36eV のバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体で可視光が透過する透明性を持つ。この特性を利用して n 型 ZnO は太陽電池のウィンドウ層に使用されている。さらに近年では、ディスプレイ市場が急速に拡大していることを受け、多くの研究がなされている。

透明導電膜として必要な特性は抵抗率  $10^{-4}$  [  $\Omega \cdot \text{cm}$  ] 以下、可視光透過率 80% であり<sup>1)</sup>、ディスプレイとしての実用化には大面積化が要求される。現在、透明導電膜に実用されている酸化インジウム膜(ITO)の最低値が  $7.1 \times 10^{-5}$  [  $\Omega \cdot \text{cm}$  ] である<sup>5)</sup>。n 型の Al ドープされた ZnO 薄膜(ZnO:Al)はガラス基板上で  $1.5 \times 10^{-4}$  [  $\Omega \cdot \text{cm}$  ]<sup>6)</sup>、Ga ドープでは  $1.6 \times 10^{-4}$  [  $\Omega \cdot \text{cm}$  ]<sup>7)</sup> が報告されている。大面積化については工業的に有利とされる有機金属化学気相成長法(MOCVD)で  $30 \times 30$  [cm]<sup>8,9)</sup>、Ga を用いた UR-IP 法<sup>10,11,12,13)</sup>により  $65 \times 55$  [cm]<sup>14)</sup> が発表された。

本論文は酸化亜鉛による透明導電膜の実用化が期待されることを受け、その電子構造を解明することを目的とする。

## 目次

はじめに .....	i
目次 .....	1
1. 背景 .....	3
2. 目的 .....	4
3. 量子化学計算の概要 .....	5
3.1 化学結合の概念 .....	5
3.2 結合領域と反結合領域 .....	6
3.3 Hartree-Fock 近似 .....	7
3.4 分子軌道法 .....	9
3.5 密度汎関数法 .....	11
4. 計算条件 .....	12
5. 計算結果および考察 .....	13
5.1 ZnO の電子構造 .....	14
5.2 ZnO の電子構造 .....	16
5.3 ZnO と ZnO の全電荷分布の比較 .....	19
5.4 熱力学的平衡モデルによる GaO のキャリア濃度の酸素分圧依存性 .....	20
5.5 結合距離と解離エネルギーについての考察 .....	22
5.5 力の定数による結合の強さの評価 .....	26
5.7 電子への電荷凝集による電子構造の解析 .....	28
5.8 分子モデルと結晶中の電子構造 .....	30
5.9 AlO, GaO 分子の電子構造とドーピング .....	31
6. 結論 .....	34
7. まとめ .....	34
謝辞 .....	35
参考文献 .....	36

学会発表・論文	38
付録	39
A-1. 6-31+G(d)による計算	39
A-2. 安定化計算を用いた全エネルギー曲線の求め方	40
A-3. Morse 曲線の外挿による実験との比較	41
A-4. 分子軌道の解析	42
A-5. 最適な計算条件の求め方	43
B GaO 分子の電子構造と Ga ドーピング	45
図5. 5のエネルギー準位のデータ	47
図5. 6のエネルギー準位の計算データ	48
図 5. 10 の全エネルギー曲線の計算データ	49
AlO の 6-311G(3df)による分子軌道エネルギー準位	50
GaO の 6-311G による分子軌道エネルギー準位	51
GaO の全エネルギー曲線の基底関数依存	52

## 1 . 背景

ZnOの凝集エネルギーは1.89[eV]でSiの2.32[eV]やGaNの2.24[eV]に比べると小さく、結合は比較的弱い<sup>15)</sup>。一般に結合の弱い結晶に $10^{18}[\text{cm}^{-3}]$ 以上の高濃度ドーピングを行えば結晶性は失われる。しかし、アルミニウムがドーピングされたZnO薄膜(ZnO:Al)ではキャリア濃度 $1.5 \times 10^{21}[\text{cm}^{-3}]$ <sup>16)</sup>の高濃度ドーピングが報告されている(ただし、ZnOの分子密度 $3.63 \times 10^{22}[\text{cm}^{-3}]$ <sup>17)</sup>)。理論的には有効なAlドナーの最高密度はXPS(X線光電子分光法)およびSIMS(2次イオン質量分析)の結果から約 $8 \times 10^{20}[\text{cm}^{-3}]$ と推定されている<sup>3)</sup>。さらに、高温基板上や単結晶基板上に作成した $10^{-4}[\text{cm}^2]$ 台の低抵抗ZnO:Alについて、その移動度は粒界散乱ではなく、イオン化不純物散乱によって説明される。以上から、電気伝導機構は単結晶と同様の議論が可能であると考えられている<sup>3)</sup>。したがって、低抵抗ZnO:Alの結晶は凝集エネルギーが比較的低いにも関わらず高濃度ドーピングの影響を受けていないといえる。

そこで、この高濃度ドーピングによるZnO結晶への影響について考察するために、酸化亜鉛分子について結合距離と結合解離エネルギーを求めた。

酸化亜鉛分子(以下、ZnO)の結合距離は実験による報告はないが、理論計算では1986年にLanghoff<sup>18)</sup>らが基底準位 $^1\Sigma^+$ の結合距離 $r_e(^1\Sigma^+)=1.714[\text{Å}]$ をCI(Configuration Interaction)計算によって求めており、このとき、励起準位 $^3\Pi$ が $^1\Sigma^+$ のわずか $209[\text{cm}^{-1}]$ 上に存在していることを指摘している。

結合解離エネルギー $D_0$ については、1963年にMarquart<sup>19)</sup>らが質量分析法によって $D_0$ の上限を $2.17[\text{eV}]$ とした。そして、翌年の1964年にAnthropとSearcy<sup>20)</sup>が $D_0=2.8[\text{eV}]$ を高温質量分析から求めた。最近の報告は1991年のArmentrout<sup>21)</sup>らによるもので、ガイドイオンビーム質量分析法によって $\text{Zn}^+$ と $\text{NO}_2$ の反応から $1.61 \pm 0.04[\text{eV}]$ を求めており、また、1993年にWatoson<sup>22)</sup>らは高温質量分析によって $D_0(\text{ZnO})$ の上限を $2.3[\text{eV}]$ とした。ZnO分子の結合解離について明確な説明を与えたのはBowen<sup>23)</sup>とPartridge<sup>24)</sup>らである。

1998年にBowenらは二原子分子 $\text{ZnO}^-$ の結合解離エネルギー $D_0$ を陰イオン光電子分光法から求め、Armentroutらの $D_0(\text{ZnO})=1.61 \pm 0.04 \text{ eV}$ に比べて $0.63 \text{ eV}$ 大きい $D_0(\text{ZnO}^-)=2.24 \text{ eV}$ であること、ZnOの調和振動数 $\omega_e$ を $\omega_e(\text{ZnO})=805 \pm 40[\text{cm}^{-1}]$ 、 $\omega_e(\text{ZnO}^-)=625 \pm 40[\text{cm}^{-1}]$ と測定した。そして、 $D_0(\text{ZnO}^-) > D_0(\text{ZnO})$ 、 $\omega_e(\text{ZnO}^-) < \omega_e(\text{ZnO})$ 、 $r_e(\text{ZnO}^-) > r_e(\text{ZnO})$ という矛盾した結果を得た。これをPartridgeらはCoupled cluster singles and doubles(CCSD(T))法による計算から説明した。原因はZnOの結合解離が、基底準位 $X^1\Sigma^+$ から $\text{Zn}(^1S) + \text{O}(^1D)$ への解離ではなく、励起状態 $a^3\Pi$ の解離曲線を経て $\text{Zn}(^1S) + \text{O}(^3P)$ に解離していることを明示した(図1.1参照)。この報告からZnOの $X^1\Sigma^+$ がZnOの $X^2\Sigma^+$ 準位より低エネルギー側に存在している。

つまり、ZnO は帯電によって安定化していることがわかる。

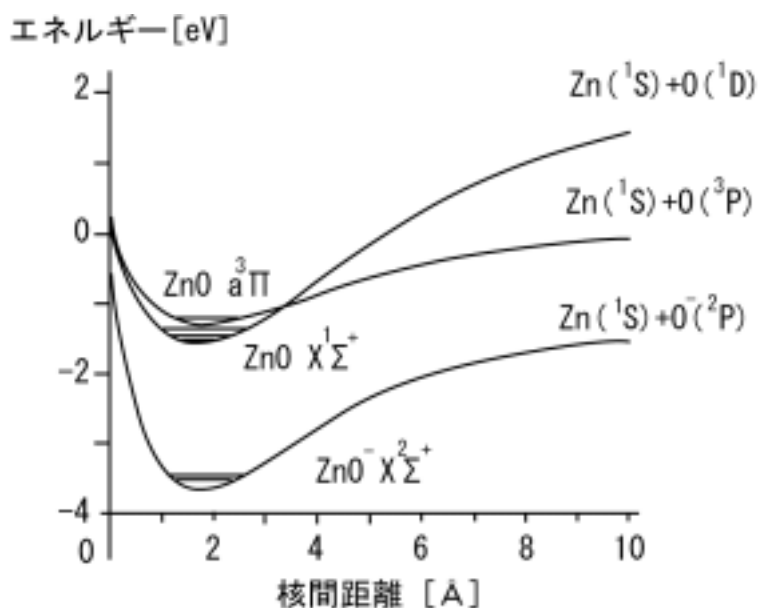


図 1.1 : Partridge ら<sup>24)</sup>から提供された変数を用いた ZnO の  $X^1\Sigma^+$  と  $a^3\Pi$  準位と ZnO の Morse ポテンシャル曲線<sup>23)</sup>

n 型ドーピングは ZnO 結晶中の電荷量を増加させ、電子系のエネルギーの増加とともに系の全エネルギーは不安定化することが予想される。しかし、ZnO 分子は帯電によって系の全エネルギーが安定化している。この帯電による全エネルギー低下が ZnO 結晶への高濃度ドーピングを可能にしていると考え、その原因を明らかにするとともに、高濃度ドーピングが可能な Al と Ga のドーパントとしての適性についても議論を行う。

## 2 . 目的

酸化亜鉛の帯電に伴う安定化の原因の解明と Al, Ga のドーパントとしての適性を明らかにする

### 3 . 量子化学計算

本章では、最初に化学結合の本質が、結合領域に電子が存在することによって形成されることを明らかにする。そして電子構造を計算する際に用いられる Schrödinger 方程式が Hartree-Fock 近似によって展開されることを述べた後で、Hartree-Fock 近似によって導入された Slater 行列式を示す。次に Slater 行列式を原子軌道の組み合わせで表現する分子軌道法について説明する。最後に波動関数の代わりに電子密度から系の基底状態の電子構造を求める密度汎関数法について、その利便性と計算のプロセスを説明する。

#### 3 . 1 化学結合の概念<sup>(25)</sup>

化学結合について最も単純な2つのプロトンが1つの電子によって結合しているモデルを使って議論する。

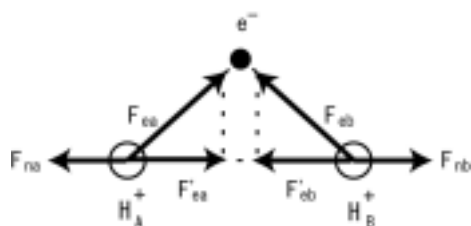


図 3.1 : H<sub>2</sub><sup>+</sup>の結合モデル

(図 3.1)の結合軸上には4つの力

- ・ 水素原子核同士の静電的斥力： $F_{na}$  ,  $F_{nb}$
- ・ 水素原子核 A および B と電子との引力相互作用の結合軸成分： $F'_{ea}$  ,  $F'_{eb}$

が存在する。2つの原子が結合状態を形成するのは

$$F_{na} + F_{nb} \leq F'_{ea} + F'_{eb} \quad (3.1.1)$$

が成立している状態のときである。この状態を破壊するために必要な最低限の仕事量が結合エネルギーである。強い結合とは式(3.1.1)の右辺が左辺より大きい状態をいう。このことから右辺の項が多いほど、つまり電荷が多く存在しているほうが強い結合が形成されると予想される。しかし、全ての電子が結合に寄与するわけではない。電子が結合に寄与するためには電子が結合領域に存在する必要がある。

### 3.2 結合領域と反結合領域<sup>(25)</sup>

電子が原子核との引力相互作用を通して結合に寄与することを前節で述べた。しかし、全ての電子が化学結合に寄与するわけではない。これを明示するために電子が存在しない場合(図 3.2)と電子が存在し結合に寄与している場合(図 3.3)、電子が結合に寄与していない場合(図 3.4)を下に示す。

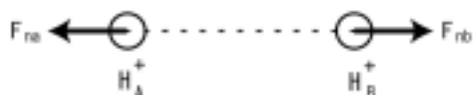


図 3.2 : 電子が存在しない系の状態モデル図

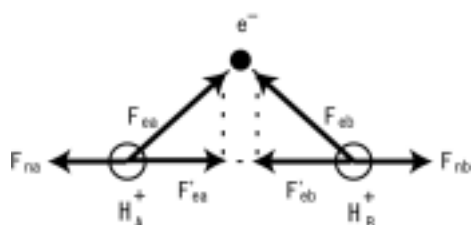


図 3.3 : 電子が結合に寄与している系のモデル図

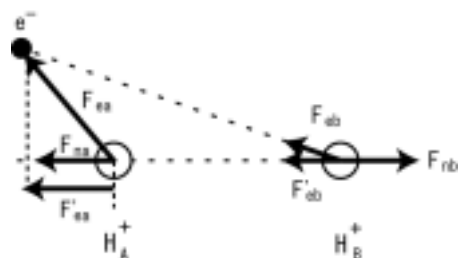


図 3.4 : 電子が結合に寄与しない系のモデル図

図(3.2)の場合、原子核は正に帯電しているために系に存在する力は $F_{na}$ 、 $F_{nb}$ のみで結合は形成されない。

図(3.3)では、すでに述べたように電子-原子核の相互作用によって核間反発力は打ち消され $F'_{ea}$ 、 $F'_{eb}$ は互いの方向を向いている。したがって、これらは結合を生じる。

図(3.4)の場合、 $F'_{ea}$ は図(3.2)の場合とは反対を向いていることから反結合の力である。また、クーロン力は距離の-1乗に比例するため $F'_{ea} > F'_{eb}$ である。ここで、式(3.1.1)を左辺を反結合性、右辺を結合性の力として書き直すと

$$F_{na} + F_{nb} + F'_{ea} > F'_{eb} \quad (3.1.2)$$

となり、電子は反結合性に作用していることがわかる。



以上の議論から、電子はその位置によって結合性と反結合性の領域に分けられる(図 3.5)。§ 3.1 での議論から、強力な化学結合とは結合領域における電子(電荷)の凝集によって形成されることが導出される。

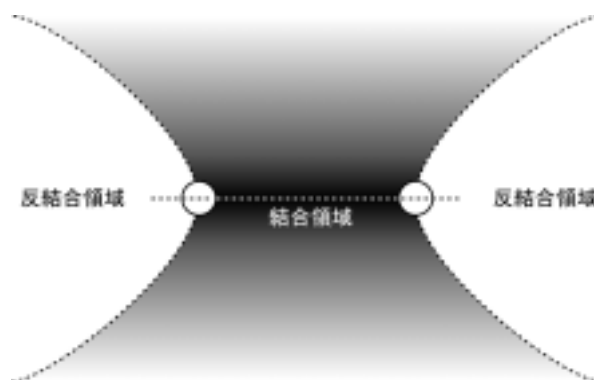


図 3.5 : 等核二原子分子の結合領域と反結合領域

以上より、化学結合が結合領域における電荷の凝集にあることを明らかにした。次節では、電子構造計算の根幹である Schrödinger 方程式と Hartree-Fock 法について説明する。

### 3.3 Hartree - Fock 近似<sup>(26)</sup>

§ 3.1 および § 3.2 で化学結合とは結合領域での電荷の凝集にあることを明らかにした。本節以降では、エネルギー計算の計算機による定量化を Schrödinger 方程式から導く。

物質のエネルギーの計算は、時間を含まない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.3.1)$$

によって得られ、簡単のために原子核が静止しているものとする Born-Oppenheimer 近似を導入する。計算結果を実験値と比較するとき零点エネルギー補正を必要とするのはこのためである。この近似によって系の全エネルギー  $E_{tot}$  は、

$$E_{tot} = E_{nn} + E_{ele} \quad (3.3.2)$$

となる。ここで、 $E_{nn}$  は原子核同士の核間反発力によるエネルギー、 $E_{ele}$  は電子エネルギーのことである。 $E_{nn}$  は核間距離によって比較的簡単に得られるために実際の計算に対する労力は  $E_{ele}$  に注がれる。以下、エネルギーとは電子エネルギーのことを指す。

式(3.3.1)を解けば、系の電子状態およびエネルギーは得られる。しかし、想定される波動関数  $\psi$  は無数に存在するために、それを 1 つずつ計算するという計算方法は現実的ではない。そこで  $\psi$  を規格直交軌道  $\psi_i (i = 1, 2, \dots, N)$  を用いて表現したのが Slater 行列式(3.3.3)と(3.3.4)である。

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.3.3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N] \quad (3.3.4)$$

この Slater 行列式を用いて Schrödinger 方程式を近似する方法の 1 つが Hartree-Fock 近似である。この近似によって電子エネルギー  $E_{HF}$  は

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ik} - K_{ij}) \quad (3.3.5)$$

によって得られる。ただし  $H_i, J_{ik}, K_{ij}$  はそれぞれ、

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.3.6)$$

$$J_{ik} = \iint \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.3.7)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.3.8)$$

であり、 $v(\mathbf{x})$  は位置  $\mathbf{x}$  において電子が受けるポテンシャルである。そして、 $J_{ik}, K_{ij}$  はクーロン積分、交換積分と呼ばれる。

Hartree-Fock 近似を用いた計算の目的は  $E_{HF}$  を最小にする基底状態の波動関数  $\psi_i$  を求めることにある。この  $\psi_i$  を波動関数のまま直接もとめるのではなく、系を構成している原子の原子軌道の組み合わせとして求める方法が分子軌道法である。つぎに分子軌道法について説明する。

### 3.4 分子軌道法<sup>(27)</sup>

前節では Schrödinger 方程式を Hartree-Fock 近似する際に Slater 行列式を導入した。本節では Slater 行列式を原子軌道の組み合わせによって表現する分子軌道を説明し、分子軌道によって基底状態の波動関数とエネルギーを求める分子軌道法を説明する。

ある分子中の、 $i$  番目の電子の波動関数を、分子を構成している原子の原子軌道  $\varphi_i$  の一次結合として

$$\phi_i = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \cdots + c_n\varphi_n \quad c_i (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.4.1)$$

で表す。式(3.4.1)の  $\phi_i$  は電子の波動関数が分子全体に広がっていることを表現することから分子軌道と呼ばれる。この分子軌道のエネルギー  $\varepsilon_i$  は

$$\varepsilon_i = \frac{\int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau}{\int \phi_i \phi_i d\tau} \quad (3.4.2)$$

によって求められる。式(3.4.1)を式(3.4.2)に代入すると

$$\varepsilon_i = \frac{\sum c_i c_j H_{ij}}{\sum c_i c_j S_{ij}} \quad (3.4.3)$$

が得られる。ただし、 $H_{ii}, H_{ij}, S_{ij}$  はそれぞれ

$$H_{ii} = \int \varphi_i H \varphi_i d\tau \quad (3.4.4)$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j d\tau = H_{ji} \quad (i \neq j) \quad (3.4.5)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = S_{ji} \quad (S_{ii} = 1) \quad (3.4.6)$$

であり、それぞれクーロン積分、共鳴積分、重なり積分と呼ばれる。前節で述べた Hartree-Fock 近似の場合と同様に、目的は式(3.4.3)を最小にする基底状態の分子軌道を求めることである。ここで、式(3.4.3)を係数  $c_i$  の関数とみなすと、 $\varepsilon_i$  が最小値をとるとき

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial c_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (3.4.7)$$

が成立する。これを満たす  $\varepsilon_i$  を仮に  $\varepsilon$  で表すと、式(3.4.3)より

$$\sum_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj}) c_j = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (3.4.8)$$

が導出される。(3.4.8)を満たす  $c_1 = c_2 = \cdots = c_n = 0$  以外の解は永年方程式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ H_{12} - \varepsilon S_{12} & H_{22} - \varepsilon S_{22} & \cdots & H_{2n} - \varepsilon S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.4.9)$$

を解けばよい。得られた係数  $c_1, c_2, \dots, c_j$  を式(3.4.1)に代入して分子軌道を作り、(3.4.2)より、 $i$  番目の電子が占有する一電子軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  を求める。ここで、式(3.4.3)に含まれる  $H_{ij}$  は式(3.3.6)より

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.4.10)$$

であり、 $\phi_i$  に依存している。したがって式(3.4.10) 式(3.4.2) 式(3.4.9) 式(3.4.1) 式(3.4.10)...という繰り返し計算(iteration)を行う必要がある。この繰り返し計算によって  $\varepsilon_i$  は収束し最小値となることから、この操作のことを Self-Consistent Field 法(以下、SCF法)と呼ぶ。

SCF法を全電子に対して行うことで系の全電子エネルギー

$$E_{ele} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (3.4.11)$$

が得られる。

分子軌道法では結合の強さが  $S_{ij}$  によって概算できる。式(3.4.3)を再び記述すると

$$\varepsilon_i = \frac{\sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_j c_i c_j S_{ij}} \quad (3.4.12)$$

である。式(3.4.12)より  $S_{ij}$  の増加により  $\varepsilon_i$  が低下する。よって系は安定化し、結合エネルギーは増加する。 $S_{ij}$  は軌道同士の重なりを示す。このことから、波動関数同士の重なり合いの増加により系は安定するという原則が導かれる。

本節では分子軌道を用いた SCF 法について説明するとともに、結合の強さは原子軌道の重なり合いによって見積もれるという原則を導き出した。

次節では分子軌道をもとに系の状態を電子密度として表現する密度汎関数法の利点と SCF 法を用いた計算のプロセスを説明する。

### 3.5 密度汎関数法<sup>(26,28)</sup>

密度汎関数法を使用することの利点について、ある結晶モデルを計算する状況を想定して議論する。従来の波動関数のみを用いた固体のバンド構造計算とは、(3.3.6)のハミルトニアン  $\hat{H}$  に含まれているポテンシャル  $V$  を精度良く近似し、与えられた  $V$  のもとで、一体のバンド構造を作る計算のことである。バンド構造は  $1\text{cm}^3$  あたり  $10^{22}$  個程度の原子数を持つ固体のエネルギー準位を重ね合わせることで得られる。したがって、計算の際には必然的に周期的境界条件を適用する。このため周期的な構造をもつ結晶の電子構造をよく説明する。しかし、扱う系の大きさゆえに例えば、結晶欠陥や、ドーピングによる局所的な電子構造の変化を反映できない。この局所的な変化を反映するために電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を用いる方法が密度汎関数法である。ただし、 $\mathbf{r}$  は位置を表すベクトルである。局所的な変化とは状態が位置によって異なることであるから、 $\rho(\mathbf{r})$  はこの変化を容易に反映することが可能である。電子密度は波動関数  $\psi_i$  から

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (3.5.1)$$

で与えられる。実際の計算はまず、波動関数  $\psi_i$  の想定から始める。想定関数を基に  $\rho(\mathbf{r})$  が形成され有効ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  が

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.5.2)$$

$$v_c(\mathbf{r}) : \nabla^2 v_c = -4\pi\rho \quad (3.5.3)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (3.5.4)$$

によって与えられる。式(3.5.2)の  $v(\mathbf{r})$  は静電的な外部ポテンシャル、 $v_c(\mathbf{r})$  はポアソン (Poisson) 方程式より求められる静電ポテンシャルであり、 $v_{xc}(\mathbf{r})$  は交換相関ポテンシャルである。式(3.5.2)によって与えられた  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  をもとに一電子方程式

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.5.5)$$

を解いて新たな想定波動関数を求める。式(3.5.1)より想定波動関数から電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  が得られる。この  $\rho(\mathbf{r})$  より(3.5.4)の  $v_{xc}(\mathbf{r})$  が新たにもとめられ、(3.5.2)の  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  が変化する。

$v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  は  $\rho(\mathbf{r})$  に依存することから前節で述べた SCF 法によって導出する必要がある。

$\rho(\mathbf{r})$  に対するこの操作は系に対する正確な  $\rho(\mathbf{r})$  を求めることに相当する。  
そして、SCF 法によって得られた  $\rho(\mathbf{r})$  から系の全電子エネルギーは

$$E_{ele}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.5.6)$$

によって得られる。ここで  $T(\rho)$  は相互作用のない電子系の運動エネルギー、 $J(\rho)$  は古典的な電子間反発であり

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (3.5.7)$$

と表される。 $E_{xc}[\rho]$  は非古典的な交換相関エネルギーを表す。

本論文での計算には試行関数として分子軌道を用いている。分子軌道は視覚化が可能であり、5 章で示す計算結果には視覚化された分子軌道も示す。次章で計算条件を示し、計算結果とその考察を行う。

## 4 . 計算条件

本論文の計算は全て Gaussian98W<sup>29)</sup> によるものであり、密度汎関数法による計算には Becke の 3 パラメータ形式による混合 Functional (B3LYP)を用いた。ZnO および ZnO<sup>-</sup> に使用した基底関数は 6-311+(2d)である。これは triple split valence 基底系 6-311G に 2 つの d 軌道と 1 つの diffuse 関数を加えたものである。また、後述するが、GaO には 6-311G を AlO には 6-311G に 3 つの d と f 関数を加えた 6-311G(3df)を最適な基底関数として用いた。付録 A に基底関数に関する議論を添付している。

§ 5.7 の原子に対する凝集電荷数の計算には理論モデルに B3LYP よりも厳密に電子相関を扱う二次の Møller-Pleset 摂動法(MP2)を用いた。

分子軌道および全電荷分布の視覚化には "Chem3D Ultra 6.0" を使用した。

## 5 . 計算結果および考察

前述した Bauschlicher と Partridge らの報告をもとに Gaussian98W によって構造最適化を行った(表 5.1)。実験値と非常によい一致をしめしている。ZnO および ZnO<sup>-</sup>の電子構造についての議論には下記の結合距離における計算結果を用いる。

本論文で用いる計算値

	結合距離[Å]	実験値[Å]
ZnO	1.713	-
ZnO <sup>-</sup>	1.779	1.787

Partridge らの計算結果

	結合距離[Å]	実験値[Å]
ZnO	1.713	-
ZnO <sup>-</sup>	1.780	1.787

表 5.1 : ZnO および ZnO<sup>-</sup> の構造最適化計算の結果

## 5.1 ZnOの電子構造

まず、最初に ZnO の結合について議論する必要がある。ZnO 分子における Zn と O の結合に寄与する電子はそれぞれ  $Zn(4s^2, 4p^0)$ 、 $O(2p^4)$  である。ZnO の結合は一般的なイオン結合によれば、Zn および O が  $Zn^{+2}$  と  $O^{-2}$  の状態で結合していると予想されるが、実際は  $Zn^+$  と  $O^{-1}$  によって説明される。これを定性的に示したのが図 5.1 である。

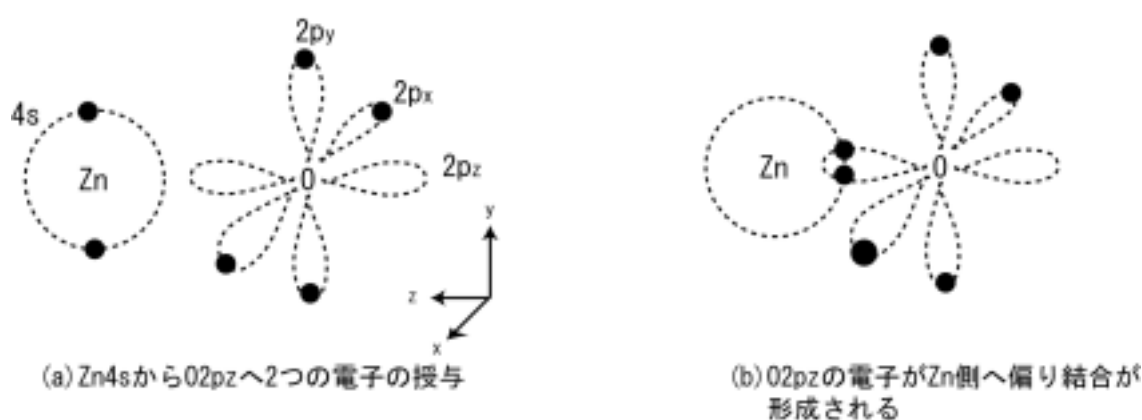


図 5.1 : ZnO における逆供与の概念図

2つの元素の電気陰性度は Zn : 1.65、O : 3.44 であり、O が 1.79 も大きいことから Zn に属している電子 2つは O へと引き寄せられ、空軌道である O の  $2p_x$  に入る(図 5.1a)。

供与された電子は  $O2p_z$  に存在するが、Zn の正電荷にひかれ  $2p_z$  にある 2つの電荷は Zn 側へと偏る。この 2つの電荷は Zn と O の結合領域に分布することから結合が形成される。この状態は Zn と O が 1つずつ電子を供与し、電子を共有しているように見えることから ZnO の結合は供与共有結合と呼ばれる。

図(5.1b)の Zn と O のそれぞれの電荷数に注目すると、共有された電荷によって Zn は  $Zn^{+2} \rightarrow Zn^{+1}$  に、O は  $O^{-2} \rightarrow O^{-1}$  の状態で説明される。したがって、O が Zn から供与された 2つの電子のうち 1つを Zn に供与しているように見えることから、O は Zn に電子を逆供与(back donation)しているという。



逆供与成立の定量的な説明は、自由原子 O と ZnO の全エネルギーの収支で行える。  
 $Zn + O \rightarrow ZnO$  の反応は自由原子の状態に比べ 4.01[eV]安定である(表 5.2)。一方、  
 $O \rightarrow O^{2-}$  は 6.79[eV]不安定化する(図 5.2)。したがって、O の不安定化が ZnO の結合形成  
 による安定化を上回るために結合が解離してしまう。一方、O から Zn への逆供与によって  
 $O^{2-} \rightarrow O^{-}$  となり O は 11.15[eV]安定になる。よって O は安定化のために Zn に逆供与を  
 行うことが示された。そこで ZnO の分子軌道(図 5.3)について議論する。

	全エネルギー[eV]
Zn	-48419.056
O	-2040.569
ZnO	-50463.641
Zn + O	-50459.626
(Zn + O) - ZnO	4.015

表 5.2 : 自由原子 Zn, O と ZnO の  
全エネルギー

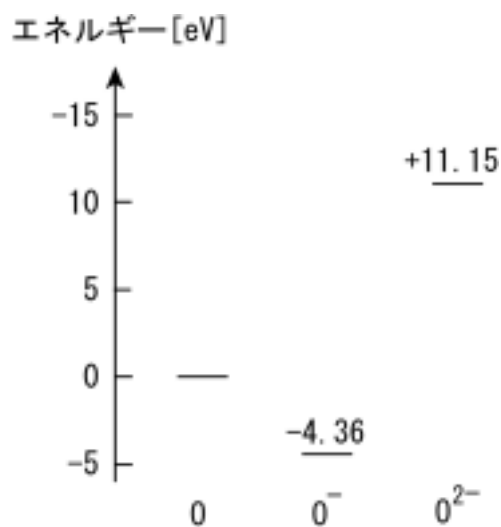


図 5.2 : 電気的中性な自由原子酸素を基準  
とした電荷数による全エネルギーの比較

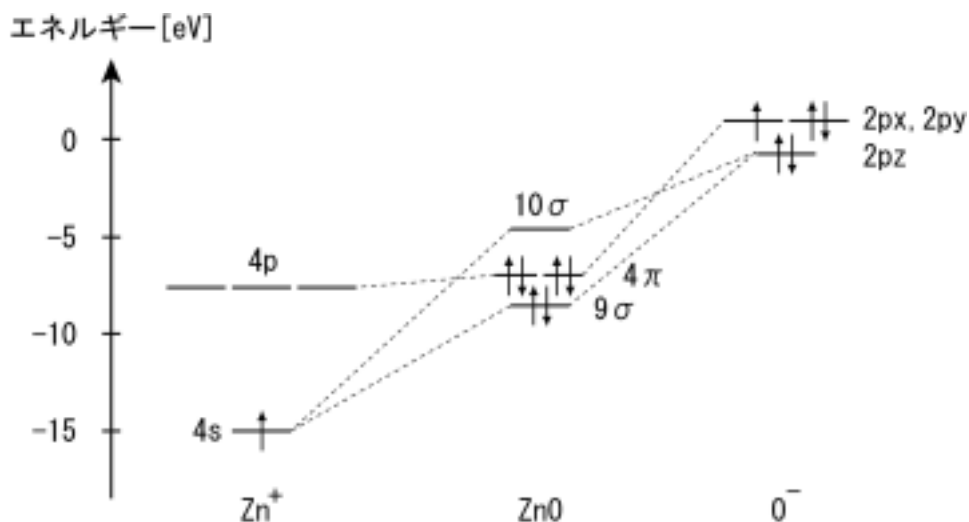


図 5.3 :  $Zn^+$ 、ZnO、 $O^-$  のエネルギー準位  
(矢印は がアップスピンを がダウンスピンを表す)

図(5.3)には純粋な分子軌道の観点からみて問題が2つ含まれている。

1. Oの2pの縮退が解けている
2.  $\text{Zn}^+$ と $\text{O}^-$ からZnOの分子軌道は $\text{ZnO}(10\sigma^1, 4\pi^3, 9\sigma^2)$ であるの2点である。これらを議論した後で解析を行う。

1点目の酸素の2pに関する問題は基底関数の影響である。結合がz軸方向に形成されると、 $p_z$ は結合を形成し、 $p_x$ ,  $p_y$ は結合を形成する。 $p_z$ には結合が想定される $p_x$ ,  $p_y$ とは異なる原子軌道が割り当てられている。O2  $p_z$ がO2  $p_x$ , O2  $p_y$ より低エネルギー側に存在するのは、O2  $p_z$ が帯電によって得た電荷を結合形成によるものとして計算したことが原因である。この問題に関連して、Zn4pは縮退しているが、O2pではそれが解けていることが挙げられるが、これは4sの主量子数が2pに比べ大きく自由原子の状態では波動関数が球面波に近いのに対し、2pは主量子数が小さく軸方向依存性が大きいことが原因だと考えられる。しかし、これらは結合状態を軌道に反映するための計算上の手法であり、分子軌道法の議論に問題はない。

2点目の問題であるZnOの分子軌道は、純粋な分子軌道法によれば $\text{ZnO}(10\sigma^1, 4\pi^3, 9\sigma^2)$ で構成されるべきである。これは10より低エネルギー側の4に空軌道が存在することにより電子が、遷移したと解釈することも可能だが、既に述べたように2  $p_z$ のエネルギー準位と電子配位は分子軌道形成を想定した計算上の手法が原因であるのでZnOの分子軌道の計算結果に問題はない。

以上より、図(5.3)の純粋な分子軌道法からみた問題は解決した。そこで解析を行う。

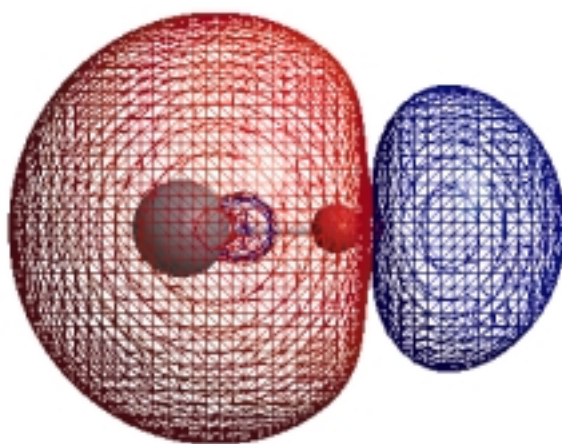


図 5.4 : 視覚化された ZnO の 9 軌道

図(5.4)より9はZn2sとO2 $p_z$ のsp混成軌道である。9には2つの電子が入るが、O2 $p_z$ からZn4sの逆供与によって形成されている。このため9と、その反結合性軌道10は $\text{Zn}^+(4s^1) + \text{O}^-(2p_z^1)$ と $\text{Zn}^+(4s^0) + \text{O}^-(2p_z^2)$ の混合によって形成される。

4はO2pとZn4pによって形成され、Zn4pは空軌道である。よって4はO2pからの逆供与によって形成される。

本節では、ZnOの結合がZn(4s) + O(2p<sub>z</sub>)のs p混成軌道によって形成されること。さらに4はO2pからの逆供与によって形成されることを明らかにした。

次節では、ZnO<sup>-</sup>の電子構造を解析し、ZnOとの比較から帯電による系の安定化の原因を議論する。

## 5.2 ZnOの電子構造

前節からZnOの電子構造を全エネルギーと分子軌道エネルギー準位から明らかにした。そこで前節の結果を引用しながら議論を進める。帯電によって与えられた1つの電子は、図(5.3)の反結合性軌道である10に入る。一般に反結合性軌道に電子が入ることによって系は不安定化するため、系の全エネルギーは増加する。しかし、ZnOの場合、図(1.1)より全エネルギーは低下している。

全エネルギーが低下するためには結合性軌道である9が大きく低エネルギー側にシフトしている必要がある。しかし、9は高エネルギー側へとシフトしている。

さらに9と10の間隔はZnO : 3.99 [eV]からZnO<sup>-</sup> : 2.78[eV]へと狭まっている(図5.5)。このため結合は弱まっていると判断できる。

そこで、ZnO<sup>-</sup>の分子軌道を図(5.3)と同様に描くことを考える。まず、ZnとOの電荷数について考えると、Oは-1価で安定であるから、Znへの逆供与は増加し、Znは電気的に中性化されるものと考えられる。これをもとにしたZnO<sup>-</sup>の分子軌道を図(5.6)に示す。

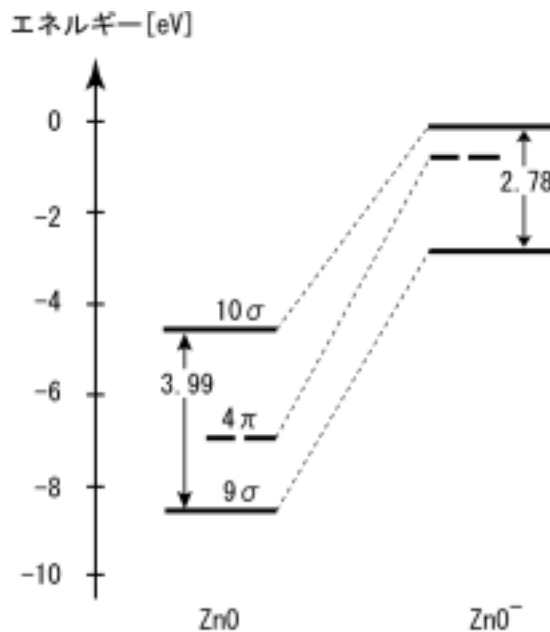


図 5.5: 9 と 10 の分子軌道エネルギーの比較

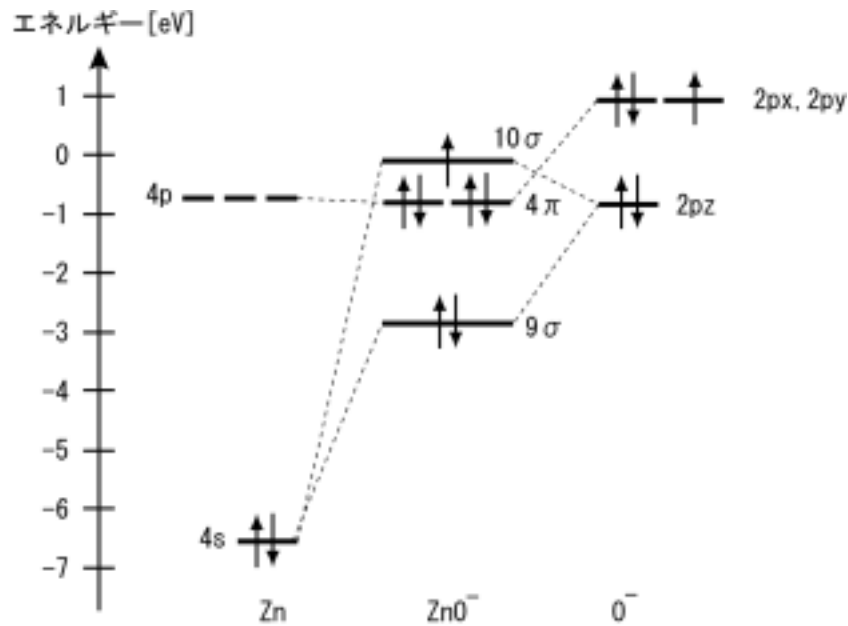


図 5.6 : Zn, ZnO<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>の軌道エネルギー準位

図 5.6 を図 5.3 と比較すると亜鉛原子は逆供与される電荷が増えるため電子エネルギーが増加し、軌道エネルギーは高エネルギー側へシフトする。ここで、Zn4p のエネルギー準位を基準にすると 4 π は ZnO の状態に比べ低エネルギー側へシフトしている。したがって、O2p から Zn4p への逆供与の増加は 4 π の結合への寄与を増加させる。これは結合領域での電荷の増加を意味する。

以上の議論から ZnO 4 π については低エネルギー側へのシフト(0.73[eV])による結合への寄与の増加と、結合は弱まっていることが確認された。結合については定量的に結合への寄与の低下を見積もることができない。そこで ZnO の帯電によるエネルギーの収支を考えることでこれを明らかにすることを試みた。

式(3.3.2)より全エネルギー  $E_{tot}$  は

$$E_{tot} = E_m + E_{ele} \tag{5.2.1}$$

である。そこで  $E_{ele}$  を求める。

図(5.5)から ZnO は帯電によって分子軌道エネルギー準位が上昇している。よって、ZnO の電子エネルギーは帯電により不安定化している。軌道エネルギーの上昇は全ての分子軌道について言える。全ての被占軌道のエネルギー増加の和は 134.62[eV]であり、これは電子が 1 つ加わったことによる電子系のエネルギーの増分に相当する。よって、 $E_{ele} = \text{ZnO}(E_{ele}) + 134.62[\text{eV}]$  である。

$E_{nn}$  については結合距離が 0.07 だけ伸びることに対する核間反発力の低下から求められ 74.77[eV]である。

これらの収支をまとめたのが図(5.7)である。図(5.7)より電子エネルギーの不安定化の約半分は打ち消される。しかし、差分である  $\Delta E$  の原因は説明できない。

$\Delta E$  が  $E_{ele}$  に含まれていることは明らかである。そこで、密度汎関数法における全エネルギー汎関数に注目した。

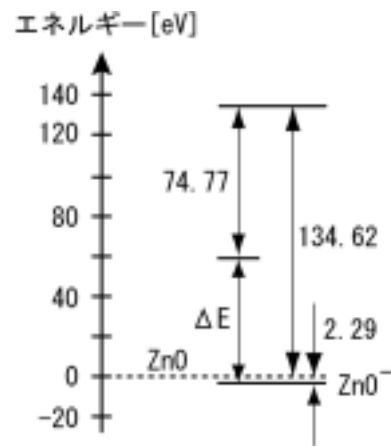


図 5.7 : ZnO と ZnO<sup>-</sup> のエネルギー収支

密度汎関数法における全エネルギーは式(3.5.6)から

$$E_{ele}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5.2.2)$$

であり、 $J[\rho]$  は式(3.5.7)の古典的な電子間反撥項

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.2.3)$$

である。 $J[\rho]$  は電子が低密度で分布している場合減少する。ZnO は帯電することによって電荷密度が増加し、電子間反撥を緩和するために拡散する。拡散によって  $\rho$  が減少ことから、 $J[\rho]$  も減少する。したがって  $E_{ele}$  も減少すると考えられる。

以上の議論から ZnO<sup>-</sup> の電荷分布は ZnO のそれに比べて空間的な広がりを持ちながら結合領域に広がっていると予想される。

そこで ZnO および ZnO<sup>-</sup> の全電荷分布を視覚化し比較、検討を行った。

### 5.3 ZnO と ZnO<sup>-</sup> の全電荷分布の比較

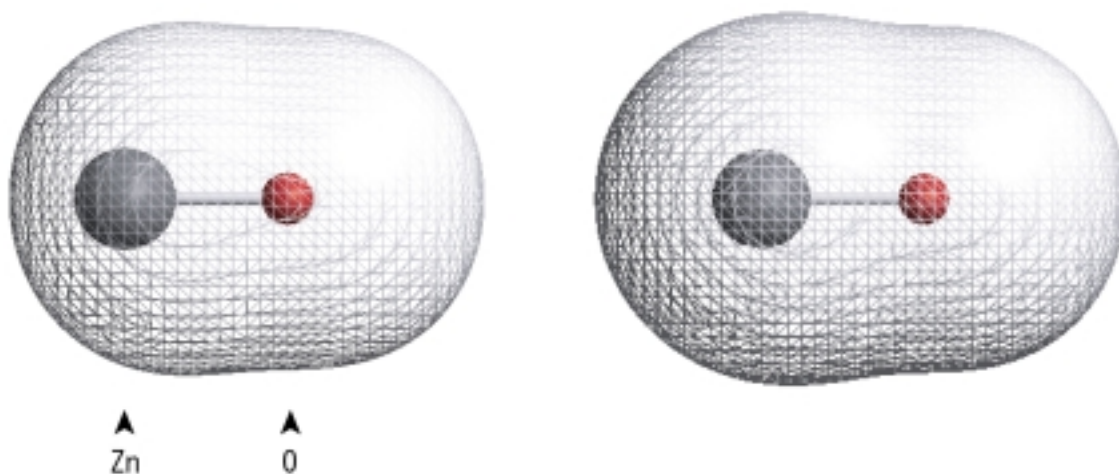


図 5.8 : ZnO(左)と ZnO<sup>-</sup>(右)の視覚化された電荷分布

前節では帯電によって結合が弱まること、O2p の結合への寄与の増加は確認したが、全電子エネルギーは不安定化しており、核間反発力の低下はその不安定化の約半分を打ち消していることを明らかにした。そして、系全体の安定化は電荷分布の拡散による電子間反撥の緩和と 4 の結合への寄与の増加にあると考えた。本節では全電荷分布を可視化した図(5.8)を解析する。

図(5.8)の ZnO の全電荷分布には酸素への電荷の偏りが顕著に現れている。原因は電気陰性度差にある。Zn および O の電気陰性度はそれぞれ 3.44 と 1.65 であり、その差は 1.79 である。この差によって電荷が電気陰性度の高い酸素原子に偏る。このことから ZnO の結合はイオン性が強いことが確認できる。

ZnO<sup>-</sup> では電荷は拡散している。さらに結合領域での電荷の増加も確認できる。したがって前節での議論は正しいと思われる。しかし、結合領域での電荷の増加に比べ、Zn 側の反結合領域での電荷の増加は著しい。したがって、一概に前節で議論した拡散による電子エネルギーの安定化という説明が正しいとは言えない。

ここで電荷の増加が著しかった Zn 周辺の反結合領域に分布する電荷に注目すると、図(5.6)の反結合性軌道 10 に配位された帯電により与えられた電子と解釈できる。さらに、この電子は結合に寄与しないことから、ZnO 導電膜中では伝導電子となることがわかる。

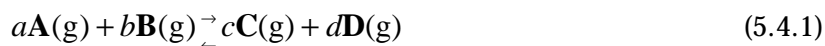
以上の議論により全電荷分布は確かに拡散し、電子間反撥項は減少していると考えられる。また、結合領域における電荷の増加も確認した。しかし、Zn 周辺の反結合領域に分布する電荷による不安定化も考慮する必要がある。

そこで ZnO と ZnO-の全電荷分布の形状を単純に比較すると、ZnO では O に偏っていた電荷が、ZnO-では Zn と O との結合領域に重心が移動している。これは結合の共有結合性の増加を意味している。そこで注目したのが ZnO-の価電子数である。ZnO-の価電子数はより共有結合性があると予想される酸化アルミニウム(AlO)および酸化ガリウム(GaO)と一致するからである。さらに AlO、GaO との電子構造の比較は Al や Ga が ZnO 結晶にドーピングされた際の局所的な結合状態を予想する判断材料となり有用である。とくに GaO の解離エネルギーは成膜条件を判断する際に必要である。これをまず、説明してから AlO、GaO、ZnO の解離エネルギーの比較を行う。

#### 5.4 熱力学的平衡モデルによる GaO のキャリア濃度の酸素分圧依存性

Ga ドープにおけるキャリア濃度は二原子分子 GaO の結合エネルギーに依存する。これは熱力学平衡モデルによって説明できる。

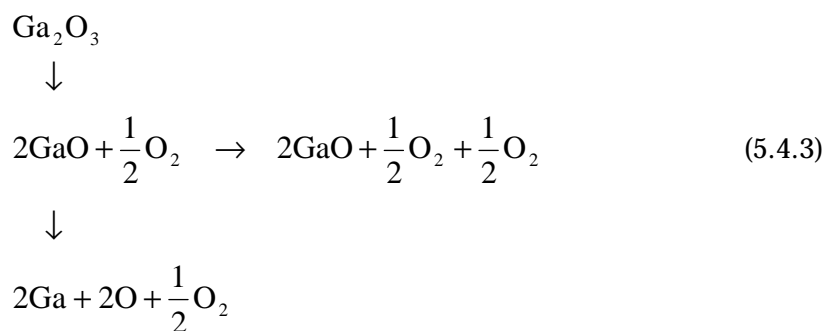
熱力学的平衡常数  $K$  は一般の気相反応<sup>1)</sup>



において、

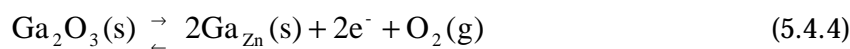
$$K = \frac{P_c^c + P_D^d}{P_A^a + P_B^b} \quad (5.4.2)$$

と得られる。ただし、 $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_c$ ,  $P_D$  はそれぞれ A, B, C, D の分圧である。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による ZnO 結晶内での Ga と Zn の置換は



の 2 つの反応経路によって説明される。そこで、 $n$  の関係式を求める。

反応式を整理すると



となる。ここで  $\text{e}^-$  は Zn サイトに置換された Ga から放出されたキャリアである。これに熱力学的平衡定数を適用すると

$$K = [\text{Ga}_{\text{Zn}}]^2 \cdot [\text{e}^-]^2 \cdot P_{\text{O}_2} \quad (5.4.5)$$

である。ただし、 $[\text{e}^-]^2$  は電子ガスの分圧であり、ドーピングによって発生するキャリア濃度  $n$  にほかならない。したがって  $n = [\text{e}^-]$  である。 $[\text{Ga}_{\text{Zn}}]^2$  は固体中の Ga 濃度であり Ga 置換によって発生するため  $n$  と等しい。したがって  $[\text{Ga}_{\text{Zn}}]^2 = [\text{e}^-]^2 = n$  である。

以上より、 $n$  と  $P_{\text{O}_2}$  の関係式は

$$\begin{aligned} K &= [\text{Ga}_{\text{Zn}}]^2 \cdot n \cdot P_{\text{O}_2} \\ n &= \frac{K}{[\text{Ga}_{\text{Zn}}]^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{K}{n \cdot P_{\text{O}_2}} \\ n^2 &= \frac{K}{P_{\text{O}_2}} \\ \therefore n &\propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

同様にして の経路の場合の関係式は

$$\therefore n' \propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{8}} \quad (5.4.7)$$

である。キャリア濃度は酸素分圧に比例するが、その常数は と の経路によって異なる。反応経路を決めるのは GaO の結合の有無であり、結合エネルギーに依存する。キャリア濃度が結合エネルギーに依存すると述べたのはこのためである。

以上より、GaO の解離エネルギーを求めることの重要性を確かめた。次章では、GaO, AlO, ZnO の解離エネルギーの計算について述べる。



## 5.5 結合距離と解離エネルギーの考察<sup>(30)</sup>

§ 5.3 では全電荷分布の視覚化から、ZnO の帯電による解離エネルギーの増加は共有結合性の増加にあるという仮説をたてた。そして、これを証明するためには、GaO がよい比較対象であることを述べた。さらに、前節ではGaOの解離エネルギーを求めることの有用性を述べた。本節ではGaOとZnO<sup>-</sup>とAlOの結合距離と解離エネルギーの比較を行う。

まず、構造最適化計算によって結合距離を求めた。理由は解離エネルギーに比べ結果の予想が容易だからである。表(5.3)には各元素の電気陰性度と結合に寄与する外殻電子半径を示した。この外殻電子半径の和から分子のおおよその結合距離が予想できる。3つの分子の結合距離はAlO : 1.55、GaO : 1.49、ZnO : 1.64 と予想される。これらの値と計算値、それに実験値を表(5.4)に示す。

	電気陰性度	外殻電子半径[Å] <sup>(31)</sup>
Al	1.61	1.11 (3s)
Zn	1.65	1.20 (4s)
Ga	1.81	1.05 (4s)
O	3.44	0.44 (2p)

表 5.3 : Al, Ga, O, Zn の電気陰性度

	結合長[Å]	予想値[Å]	実験値[Å]
AlO	1.631	1.55	1.6176 <sup>(32)</sup>
GaO	1.724	1.49	1.743
ZnO <sup>-</sup>	1.779	—	1.787

表 5.4 : 6-311+G(2d)による AlO, GaO および ZnO<sup>-</sup>の結合長の計算値、予測値、実験値

表(5.4)より、AlO、GaOの計算値は予想値と一致しなかった。しかし、AlOは実験値と0.02[ ]の差であったことからGaOに比べ良い結果といえる。しかし、ZnO<sup>-</sup>の実験値との差0.008[ ]と比較すると大きく、さらに最適な計算条件があると考えられる。そこで、AlOとGaOの最適な計算条件を結合距離の実験値をもとにて求めた。

AIOの結合距離の計算結果を表(5.5)にまとめた。この結果から分極関数(d), (2d), (2df)と加えるごとに実験値に近くなる傾向がみられる。これはAlとOの電気陰性度差が1.83と大きいことに起因する分極による影響と考えられる。

GaOの解離エネルギーの概算値を表(5.6)にまとめた。なぜ概算値となるのかは次のページで議論する。表(5.6)の計算結果は0.8~6.8[eV]の範囲を0.1[eV]間隔でもとめた全エネルギー曲線から算出したものである。表にある $r_{\min}$ はエネルギーが最小となったときの核間距離である。解離エネルギーの実験値と近いのは6-311Gと6-311G(2d)の2つである。これに $r_{\min}$ がGaOの結合距離の予想値1.49に近いという条件を加えると、6-311Gが最適であるといえる。つぎにGaOの解離エネルギーを参考値とした理由について議論する。

基底関数	結合距離[Å]
6-31G	1.6980
6-31+G	1.7063
6-311G	1.688
6-311+G	1.6965
6-311+G(d)	1.645
6-31G(d)	1.6388
6-31G(2d)	1.6283
6-31+G(d)	1.646
6-311G(d)	1.6407
6-311G(2d)	1.6273
6-311+G(2d)	1.6311
6-311G(2df)	1.6265
6-311G(3d)	1.6280
<b>6-311G(3df)</b>	<b>1.6251</b>
実験値	1.6176

表 5.5 : AIO の構造最適化計算の結果

基底関数	$r_{\min}$	解離エネルギー[eV]
6-31G	2.2	0.26912
6-31+G	2.2	0.55321
<b>6-311G</b>	<b>1.7</b>	<b>3.90712</b>
6-311+G	1.7	4.31739
6-311+G(d)	1.7	4.38270
6-31G(d)	2.1	0.04299
6-31G(2d)	2.1	0.90179
6-31+G(d)	2.1	0.75403
6-311G(d)	1.7	4.66869
6-311G(2d)	2.1	3.94051
6-31+G(2d)	2.1	0.88683
6-311+G(2d)	1.7	4.48366
実験値	—	3.655± 0.432

表 5.6 : GaO の解離エネルギーの参考値

	解離エネルギー[eV]	実験値[eV]	基底関数
AlO	5.94	$5.28 \pm 0.03$	6-311G(3df)
GaO	3.90	$3.655 \pm 0.432$	6-311G

表 5.7 : AlO と GaO の最適な計算条件における  
解離エネルギーの参考値

	解離エネルギー[eV]	実験値[eV]
AlO	5.66(参考値)	$5.28 \pm 0.03^{(33,34)}$
GaO	4.48(参考値)	$3.655 \pm 0.432^{(35)}$
ZnO-	-	2.24

表 5.8 : AlO と GaO の 6-311 + G(2d)における  
解離エネルギーの参考値

表 (5.6), (5.7), (5.8)では解離エネルギーを参考値として示した。理由は解離エネルギーの計算に必要な収束値が得られないことにある。解離エネルギーの計算は基底状態の全エネルギー曲線の最小値と収束値の差を求められる(図 5.9)。ただし、実験値との比較には零点振動エネルギー(ZPE)による補正が必要である(§ 3.3 参照)。このため、正確な解離エネルギーを求めるには正確な基底状態の全エネルギー曲線が必要となる。

計算に使用した Gaussian98W は全エネルギー曲線の計算に2つの方法を提供する。1つは各核間距離において想定波動関数を作り全エネルギーを各点で求めるもの(以下、Guess=Always)。もう1つの方法は Direct SCF 法を利用した方法で(以下、Direct SCF) 前回の計算で使用した波動関数を次の計算に想定関数として読み込み、これを最適化する方法である。一般に前者が望ましい。図(5.10)に AlO の2つの計算法によって得られた全エネルギー曲線を示す。

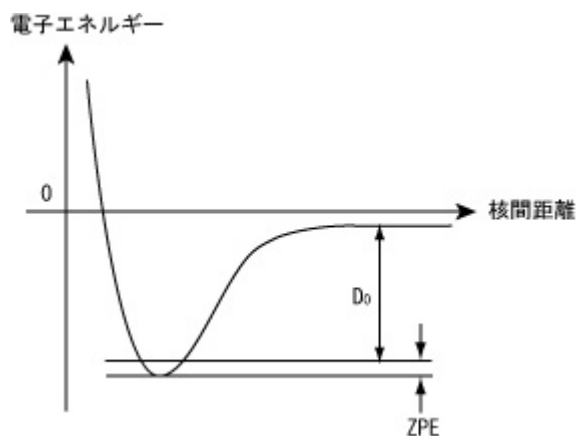


図 5.9 : 解離エネルギー計算の概念図

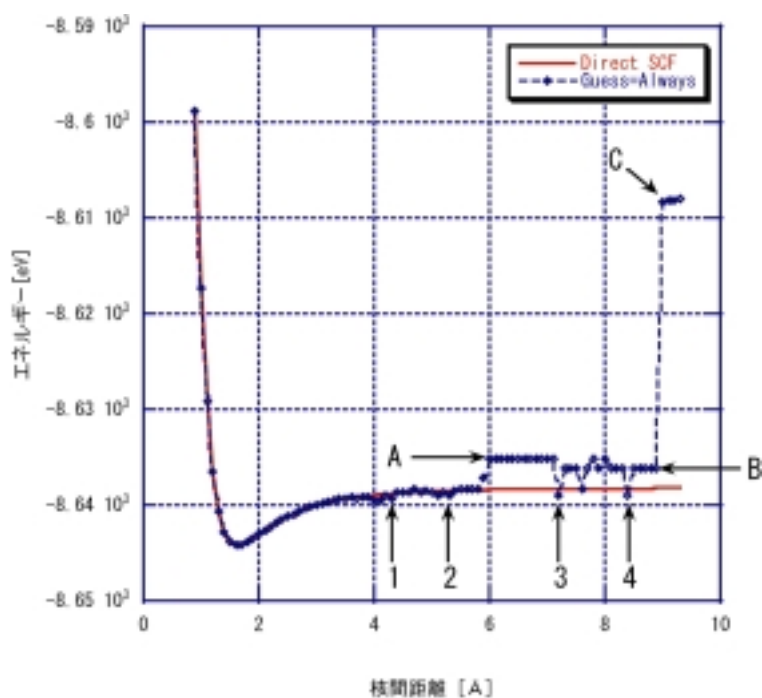


図 5.10 : AIO の 2 つの計算方法による全エネルギー曲線の比較

図(5.10)より Guess=Always によって得られた曲線には A, B, C で示した励起状態のものと考えられる曲線が含まれており、正確な収束値が得られない。一方、Direct SCF による曲線からは結合解離を反映した曲線が得られている。しかし、図中の 1 ~ 4 の核間距離において Guess=Always が Direct SCF より低い値が存在するため、より低いエネルギー状態が存在することが想定される。よって収束値は基底状態のものではない。

以上の理由から Direct SCF によるエネルギー曲線は正確な基底状態のエネルギー曲線ではない。

表(5.5)に示した AIO の解離エネルギーは Direct SCF から得たもので、正確な基底状態の解離エネルギーではない。一般に結合のイオン性が強い系についてはクーロン力に起因する長距離相互作用によって収束値を確定することが困難である。図(5.10)の AIO の場合、結合距離の約 6 倍の 9.2 ~ 9.3[Å] の間でエネルギーは 0.07[eV] 変化する。

解離エネルギーの議論には 0.01[eV] の精度を必要とする。よって、解離エネルギーの計算値によって結合の強さを議論するのは不適當と判断した。

そこで、以降は結合の強さを結合距離における力の定数で評価する。次節では各分子の力の定数を計算し、これをもとに結合の強さに関する議論を行った。

## 5.6 力の定数による結合の強さの評価<sup>(14)</sup>

前章では解離エネルギーの計算値が、厳密な議論には不適當であることを述べた。そこで、本節では、結合の強さを力の定数によって求め、比較を行った。

力の定数  $k$  は

$$\begin{aligned} k &= \beta^2 \mu \\ &= \{2\pi c \omega_e\}^2 \mu \end{aligned} \quad (5.6.1)$$

によって得られる。ただし、調和振動数  $\omega_e$  と換算質量  $\mu$  は Gaussian98W の標準同位体質量での振動数計算によって得られた数値を用いた。計算結果を表(5.6)にまとめた。

まず、AlOの計算結果に注目した。O<sub>2</sub>との解離エネルギーおよび力の定数の比較からAlOはO<sub>2</sub>の2pの二重結合と同等の強さを持つ結合であると考えられる。その原因はO2pからAl3pへの逆供与電荷が結合領域に分布すること、さらに、AlはGaやZnに比べ外殻電子半径(表5.3)が小さく、結合形成の際に軌道同士の重なり合いが大きいことが考えられる。

	調和振動数[cm <sup>-1</sup> ]	換算質量[amu]	結合距離[Å]	力の定数[N cm <sup>-1</sup> ]
<sup>27</sup> Al <sup>16</sup> O	954.81	18.85	1.625	1012.83
<sup>70</sup> Ga <sup>16</sup> O	709.15	18.70	1.731	554.26
<sup>64</sup> Zn <sup>16</sup> O	738.39	18.82	1.713	604.76
<sup>64</sup> Zn <sup>16</sup> O <sup>-</sup>	606.75	18.82	1.779	408.35

表 5.9 : 力の定数の計算結果

	調和振動数[cm <sup>-1</sup> ]	結合距離[Å]	力の定数[N cm <sup>-1</sup> ]	解離エネルギー[eV]
<sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	1556	1.207	1142	5.10
<sup>14</sup> N <sup>14</sup> N	2330	1.094	2243	9.73
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	2143	1.128	1857	11.08
<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	1876	1.151	1550	6.48

表 5.10 : 二原子酸化物と窒素分子の力の定数<sup>(30)</sup>

ZnOの力の定数がGaOを上回るとは表(5.11)の解離エネルギーから考えると誤りである。しかし、これは正しい。なぜならば、力の定数が結合領域における電子の凝集から結合を評価するからである。Gaの核電荷はZnに比べて大きいことから逆供与による電荷は結合領域ではなくGaに局在していると予想される。したがって、結合領域における電荷はZnOに比べて少ないと予想されるので力の定数は $ZnO > GaO$ となる。

§ 5.2においてZnOの帯電による結合の弱まりと、4軌道の安定化の議論を行ったが、結合の弱まりが定量化できないことから、帯電による結合の強さの変化は議論できなかった。しかし、力の定数から $ZnO^-$ の結合がZnOより弱いことがわかる。したがって、帯電によるZnOの全エネルギー安定化の原因は結合領域での電荷の凝集による安定化ではない。つまり、共有結合性の増加が原因ではないといえる。ここまでの議論からZnOと $ZnO^-$ の電荷について2点が明らかになった。

- ・  $ZnO^-$ はZnOに比べ電荷分布が広がっており電荷は拡散している
- ・ ZnOは帯電により結合領域での電荷凝集が低下しており共有結合性は減少している

明らかなのは $ZnO^-$ の全電荷分布の可視化によって逆供与された電荷の一部はZn側の反結合領域に分布していることである。一方、不明瞭なのは帯電により増加した電荷の分布である。しかし、定量化は行っていなかった。そこで原子への電荷凝集数によって電荷分布の定量化を行った。

	実験値[eV]
AlO	$5.28 \pm 0.03$
GaO	$3.655 \pm 0.432$
ZnO	$1.61 \pm 0.04$
$ZnO^-$	2.24

表 5.11 : 結合解離エネルギーの実験値

	電気陰性度	外殻電子半径[Å]
Al	1.61	1.11 (3s)
Zn	1.65	1.20 (4s)
Ga	1.81	1.05 (4s)
O	3.44	0.44 (2p)

表 5.12 : Al, Zn, Ga, O の電気陰性度と外殻電子半径

## 5.7 原子への電荷凝集による電子構造の解析

前節では結合の強さを力の定数によって評価した。その結果、ZnOは帯電により結合の強さが低下していることを確認した。このことからZnOの帯電による全エネルギーの安定化は結合の共有結合性の増加ではないことを明らかにした。本節では電荷分布を原子への凝集電荷数から定量化し、ZnOの帯電による安定化の理由を明らかにする。

凝集電荷数の計算には理論モデルをB3LYPより厳密に電子相関を扱う二次のMøller-Pleset摂動法(MP2)と基底関数6-311+G(2d)を用いた。結果を表(5.13)に示す。ただし、表中の「共有電荷数」とは、どちらの原子核にも凝集されていない電荷の数である。この表から§5.1で議論した逆供与された電荷数が得られる。例えば、ZnOの凝集電荷数は、一般的なイオン結合の理論から $Zn^{+2}$ : 28、 $O^{-2}$ : 10である。Oの凝集電荷数が8.26であるから $10.0 - 8.26 = 1.74$ の電荷が酸素より拡散し、そのうち $29.17 - 28 = 1.17$ がZnに逆供与される。同様の計算により表(5.14)が得られる。

	元素	凝集電荷数	共有電荷数
AlO	Al	11.18	1.59
	O	8.23	
GaO	Ga	30.31	0.26
	O	8.44	
ZnO	Zn	29.17	0.56
	O	8.26	
ZnO <sup>-</sup>	Zn	29.66	0.53
	O	8.81	

表 5.13 : 原子への電荷凝集の割合

	Oからの拡散	逆供与電荷数
AlO	1.77	-0.82
GaO	1.56	1.31
ZnO	1.74	1.17
ZnO <sup>-</sup>	1.19	1.66

表 5.14 : 4つの酸化物の酸素原子からの拡散  
および陽性原子への逆供与

表(5.14)のAlOに注目すると、逆供与電荷数は-0.82であり電荷を供与している。このことからAlOは共有結合している。つぎにGaOとZnOに注目する。

GaOの逆供与電荷数はZnOよりも多い、これはGaがZnに比べ1つ大きい核電荷を持つことが原因である。

GaOの解離エネルギーがZnOに比べ約2[eV]大きいのはこのためだと考えられる(表 5.15)。

	実験値[eV]
AlO	5.28±0.03
GaO	3.655±0.432
ZnO	1.61±0.04
ZnO <sup>-</sup>	2.24

表 5.15 : 結合解離エネルギーの実験値

そして、ZnOとZnO<sup>-</sup>の逆供与電荷数を比較した。これらの差は0.5で、このことから帯電によって増加した電荷1.0の約半分がOからZnに逆供与されることがわかる。では、0.5の逆供与を受けたZnはどのような影響を受けるのか。

これを明確にするために自由原子でのAl, Ga, Znの電荷数による全エネルギーの比較を行い図(5.11)に示す。全ての原子で電荷数が+1から±0に近づくことで安定化している。

したがって、逆供与の増加によってZnの電荷数が0に近づき安定化することが、ZnOの帯電による全エネルギーの安定の原因である。

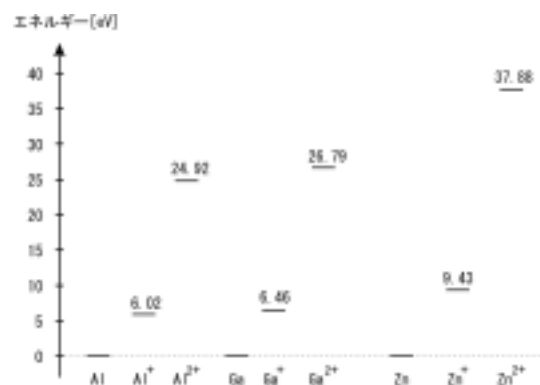


図 5.11 : 電氣的陽性原子の電氣的中性な状態を基準とした電荷数による全エネルギーの変化



## 5.8 分子モデルと結晶中の電子構造

前節での議論をもとに、議論を結晶中の電子構造へと拡張する。前節では ZnO の帯電による全エネルギーの低下と、その原因について議論した。本節で注目するのは全電荷分布である。§ 5.3 の図 5.8 をもう一度示す。

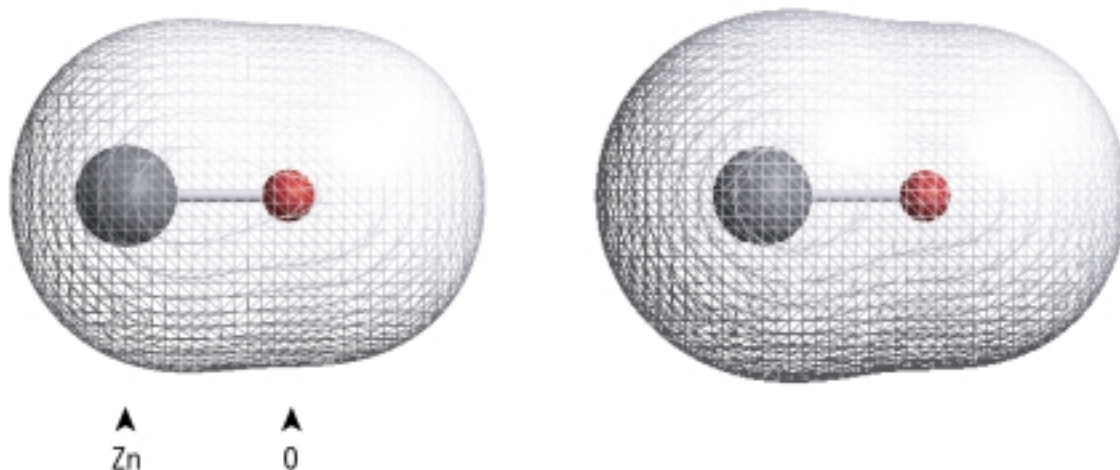


図 5.12 : ZnO(左)と ZnO<sup>·</sup>(右)の視覚化された電荷分布

ZnO は帯電によって反結合領域の電荷分布が増大していることが確認できる。結晶中において電荷量が増加する原因の 1 つに n 型ドーピングが考えられる。ここで、ZnO の結晶構造(図 5.13)を示す。Zn の第一近接には O が 4 配位で存在する。これを 1 つの単位と考える。ZnO 分子では電荷量が増加すると逆供与が増加し、それらの電荷は Zn4s へと分布する。これは図(5.12)からも確認できる。これを結晶中での議論に適用する。簡単のために ZnO 結晶を層の集合体と考え、これを分割すると図(5.14)のようになる。

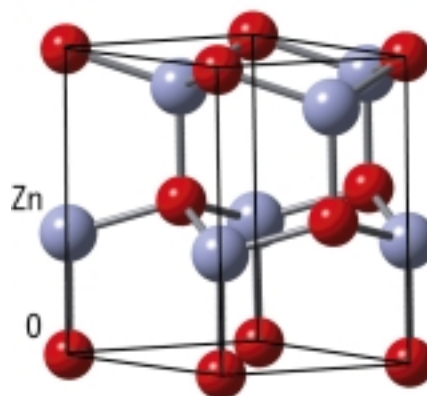


図 5.13 : ZnO の結晶構造

図(5.14)の Zn を中心とする円は Zn4s を表しており、その半径は説明のために加えたもので定量的な意味はない。Zn4s 同士は空間的に等方向に広がり、図 B-3 の線を掛けた部分が重なり合う。重なり合った軌道は電気伝導において電子の伝導路として機能すると考えられる。図(B-1)からも明らかのように、結晶中の電荷量が増加すると

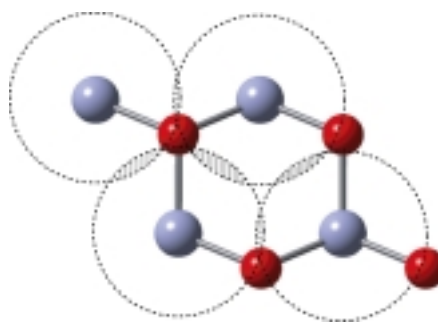


図 5.14 : ZnO 結晶の 1 層モデル

Zn4s は非局在し、図(5.14)での原子軌道同士の重なり合いは増加する。原子軌道同士の重なり合いにより、電荷は非局在し、電子系のエネルギーは低下する。つまり、ZnO 結晶において、n 型ドーピングによる結晶中の電荷量の増加は電子エネルギーの安定化に繋がることがわかる。ただし、分子モデルにおける結合距離が帯電により 0.066[ ]伸びていたことから結晶エネルギーの不安定化を考慮する必要がある。

次に結晶中の電荷量を増加させる n 型ドーピングについて議論を行う。

	結合距離[Å]	実験値[Å]
ZnO	1.713	-
ZnO <sup>-</sup>	1.779	1.787

表 5.16 : ZnO と ZnO<sup>-</sup> の結合距離

## 5 . 9 AlO, GaO 分子の電子構造とドーピング

前節では n 型ドーピングによる結晶中の電荷量の増加と ZnO 結晶への影響について議論を行った。本節では ZnO に対する適切なドーパントについて本文中の AlO, GaO 分子に対する計算結果から議論を行い、考察する。

n 型ドーピングは 族である Al, Ga が 族である Zn と置換することによって成立する。このとき、Al および Ga は O と結合を形成する(図 5.13 参照)。

前節と同様に AlO と GaO についても全電荷分布の比較を行う。この全電荷分布の形状によって共有結合性、イオン結合性の評価が可能である。まず、この結合の化学的性質を評価する。

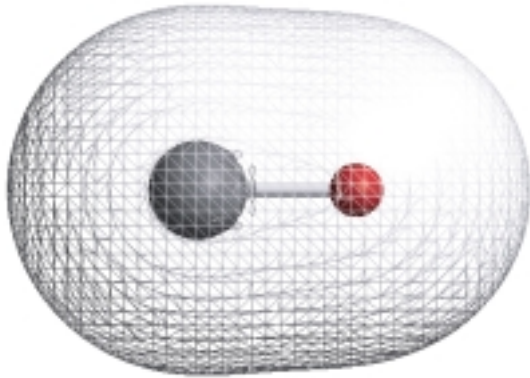


図 5.15 : AlO の視覚化された全電荷分布

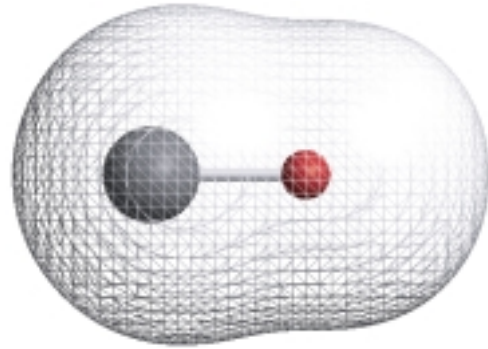


図 5.16 : GaO 視覚化された全電荷分布

共有結合性の強い系では結合領域において電荷は 2 原子分子の場合 2 つの原子核によって引きつけられており、片方に凝集するという事はない。したがって結合領域における全電荷分布は窪みを持たない。

一方、イオン結合性の強い系では結合領域における電荷の一部は特定の電子に凝集される。凝集された電荷は電子間反撥を緩和するために球状に広がる。このため全電荷分布は結合領域付近で窪みを持つ。AlO と GaO の全電荷分布を視覚化した図を以下に示す。

図(5.15), (5.16)において、右側のボールが酸素原子を表す。AlO は共有結合性、GaO はイオン結合性が強いことが確認できる。図(5.12)より ZnO は共有結合性であることから、ZnO のドーパントとして Al が適切であると考えられる。しかし、これは格子系の観点から考えると一概には言えないことが § 5.5 表(5.9)の力の定数の計算結果から言える。表(5.17)より AlO は ZnO に比べて結合距離が 0.088[ ]短いことがわかる。このことはドーパントとして Al が混入された場合に結晶が歪むことを意味する。したがって Al ドーピングには歪みの影響を考慮する必要がある。この歪みについては 2 つ捉え方があると考えられる。1 つは改善すべき問題、もう 1 つはこれを利用するという考えである。実際の Al ドーピングは後者を利用していると考えられる。

	調和振動数[ $\text{cm}^{-1}$ ]	換算質量[amu]	結合距離[Å]	力の定数[ $\text{N cm}^{-1}$ ]
$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}$	954.81	18.85	1.625	1012.83
$^{70}\text{Ga}^{16}\text{O}$	709.15	18.70	1.731	554.26
$^{64}\text{Zn}^{16}\text{O}$	738.39	18.82	1.713	604.76
$^{64}\text{Zn}^{16}\text{O}^-$	606.75	18.82	1.779	408.35

表 5.17 : 力の定数の計算結果

図(5.12), (5.15)より、AlO は ZnO と同様に共有結合性が強いことを確認した。ここで表(5.13)を再び示す。

	元素	凝集電荷数	共有電荷数
AlO	Al	11.18	1.59
	O	8.23	
GaO	Ga	30.31	0.26
	O	8.44	
ZnO	Zn	29.17	0.56
	O	8.26	
ZnO <sup>-</sup>	Zn	29.66	0.53
	O	8.81	

表 5.18 : 原子への電荷凝集の割合

表(5.18)より、AlOはZnOに比べ共有電荷数が多いことから共有結合性が強いことが確認できる。このことからZnO結晶へのAlドーピングは結晶中の電荷量の増加をもたらすと同時に、ZnO結晶の共有結合性増加の効果があると予想される。

この効果はAlドーピングによるZnO薄膜のキャリア散乱機構の変化をよく説明する。1章で低抵抗ZnO:Alの結晶は凝集エネルギーが比較的低いにも関わらず高濃度ドーピングの影響を受けていないと考えられることを述べた。これは図(B-7)より明らかである。

図(5.17)の はZnO薄膜、 はAlドーピング、 はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶基板上に作成されたAlドーピングされたZnO薄膜の移動度 $\mu$ とキャリア密度 $n$ の関係を表す。

10<sup>20</sup>[cm<sup>-3</sup>]以上のAlドーピングではキャリアの散乱機構が粒界散乱ではなくイオン化不純物散乱に支配されることがわかる。これをAlドーピングによる結晶の多結晶から単結晶への結晶性の向上と解釈すると、AlドーピングはZnO結晶中のZn-O結合の共有結合性を増大させると考えられる。

また、図(5.15), (5.16)よりAlOのほうがGaOよりも反結合領域での電荷分布が非局在していることから、電子系エネルギーは安定することが考えられる。

以上より、分子モデルの視点からAlが適切なドーパントであるといえる。

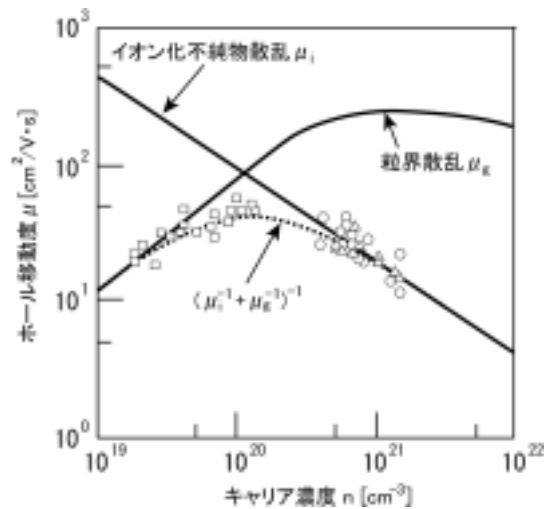


図 5.17 : ZnO 薄膜のキャリア散乱機構<sup>3)</sup>

以上

## 6 . 結論

ZnO 分子の帯電による全エネルギーの安定化は逆供与の増加による亜鉛原子の安定化が原因である。そして、分子モデルの解析から Al が Ga よりも適切なドーパントであることが明らかになった。

## 7 . まとめ

1 章で ZnO の  $10^{18}[\text{cm}^{-3}]$ 以上の高濃度ドーピングは凝集エネルギーの観点から理論的には困難と予想されるが、実験では 2[wt%]えられている。そして二原子分子酸化亜鉛に関する Bowen, Partridge らの論文から ZnO の全エネルギーが帯電によって低下していることに注目し、高濃度ドーピングが実現している背景には、ZnO の帯電による安定化があるのではないかと考え、その原因の解明をおこない、さらに Al, Ga ドーピングの影響について議論した。

2 章では本論文の目的を明示した。

3 章では、最初に化学結合の強さが結合領域における電荷の凝集にあることを述べた。そして、化学結合を定量化する量子化学計算において重要な 3 つの事柄を説明した。

- 1 . Schrödinger 方程式の Hartree-Fock 近似
- 2 . 分子軌道の導入と SCF 法による計算
- 3 . 密度汎関数法の利点と計算の方法

4 章では計算条件を明記した。

5 章では二原子分子 ZnO の帯電による全エネルギー低下を分子軌道エネルギー準位、全電荷分布の視覚化、力の定数、原子に対する凝集電荷数によって議論した。その過程で以下の 4 点を明らかにした。

- ・ ZnO と  $\text{ZnO}^-$  の力の定数はそれぞれ、 $604.72[\text{N cm}^{-1}]$ 、 $408.33[\text{N cm}^{-1}]$ である。したがって ZnO の結合の強さは帯電によって低下している
- ・ 原子に対する凝集電荷数によって逆供与される電荷数が ZnO : 1.17、 $\text{ZnO}^-$  : 1.66 であり ZnO は帯電によって逆供与が増加している
- ・ 逆供与を受けた陽性原子の全エネルギーの低下が帯電による安定化の原因である
- ・ AlO は GaO とおなじ共有結合であるが、GaO はイオン結合である
- ・ 全電荷分布は AlO のほうが GaO より非局在しており、Al ドーピングは結晶中の電子エネルギーの安定化をもたらす

6 章で ZnO 分子の帯電による全エネルギーの安定化は逆供与の増加による亜鉛原子の安定化が原因であること、そして、AlO, GaO, GaO 分子モデルの解析から Al が Ga よりも適切なドーパントであると結論を述べた。

## 謝辞

まず、何よりも私を育ててくれ、また、大学院進学という私のわがままを許してくれた寛大な両親に感謝します。

約 3 年間もの間、指導をして頂いた山本哲也教授に感謝します。先生の本質という言葉には何度も感銘を受けました。また、学術的な事柄は当然ですが、先生との会話の中で学んだ、先生の考え方や現象に対する解釈は私の一生の財産になると考えております。

さらに、多くの人との出会いの機会を与えて頂いたことを感謝しております。

Gaussian98 の開発に関わった全ての方々に感謝します。また、Gaussian 社のテクニカルサポート Douglas J. Fox 氏には私の質問に対する丁寧な回答を頂き感謝しております。

ユタ大学の Distinguished Professor である Peter B. Armentrout 氏には ZnO の解離エネルギーの実測値を参照させて頂いたことはもちろんですが、さらに、Bowen, Bauschlicher, Partridge らの論文を紹介して頂いたことを心から感謝しております。

電子・光システムの原央学科長をはじめとする皆様には、講義での専門的な議論はもちろんですが、時間外の私の質問に対して丁寧に答えて頂いたことを感謝します。特に数学の西本敏彦教授には高知県教育委員会の件で、井上昌昭助教授には TeX クラブでの活動を通じて大変、お世話になりました。心から感謝しております。

秘書室の安岡文子さんと中山愛さんには学内での事務手続きや就職活動での書面の書き方などでお世話になりました。とくに、安岡さんには 6 年間もの間、忙しい時にも関わらず色々な事柄に相談にのって頂きました。有り難うございました。

株式会社菱化システムの千葉貢治さんには Gaussian98W の計算結果の読み方について多くの助言を頂きました。また、参考となる書籍を紹介して頂いたことを心から感謝致します。

同じ研究室の川島寿章さん、栗原孝洋さんは私が研究に行き詰まっている時の息抜きにつきあって頂いたり、休日や深夜も共に研究室で互いを励まし合いました。二人がいなければ、この論文を書けていなかったかもしれません。本当に有り難うございました。

## 参考文献

1. 日本学術振興会 酸化物光・電子材料第 166 委員会編：透明導電膜の技術
2. 広島大学総合科学部地球資源論研究所(<http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/>)
3. 南 内嗣：応用物理 **61** (1992) 1255-1992
4. 春日正伸：応用物理 **59** (1990) 1027-1037
5. 青山 剛志、関 成行、澤田 豊：第 49 回応用物理学関連連合講演会 (2002) 第 2 分冊 P.631
6. Guojia Fang, Dejie Li, and Bao-Lun Yao, *J. Crystal. Growth.* **247** (2003) 293-400
7. H. Hirasawa, M. Yoshida, S. Nakamura, Y. Suzuki, S. Okada and K. Kondo, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **67** (2001) 231-236
8. K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki and O. Yamase, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2003) 171-178
9. Baosheng Sang, Yoshinori Nagoya, Katsumi Kushiya, and Osamu Yamase, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **75** (2003) 179-184
10. 浦本上進：真空, 25, (1982), 660
11. 浦本上進：溶融塩, 31, (1988), 147
12. 酒見、牛神、粟井：表面技術, 50, (1999), 782
13. 田中、牧野、筑後、酒見、粟井：真空, 44, (2001), 435
14. 山本 哲也、住友重機械工業株式会社：日経産業新聞 2003 年 1 月 17 日 第 3 面
15. W. A. Harrison 著 小島忠宣・小島和子・山田栄三郎 訳 現代工学社  
固体の電子構造と物性 - 化学結合の物理(上巻) -
16. T.Minami, H. Nanto and S. Tanaka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L280-L282 (1984)
17. Heinz Schulz and K. H. Thiemann, *Sol. State. Comm*, 32 (1979) 783-785
18. C. W. Bauschlicher Jr. and S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys. Lett*, **126** (1986) 163-168
19. J. R. Marquart and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 283
20. D. F. Anthrop and A. W. Search, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2335
21. Clemmer, D. E., Daltaska, N. F., and Armentrout, P. B., *J. Chem. Phys.*, **95**, 7263, (1991)
22. L. R. Watson, T. L. Thiem, R. A. Dressler, R. H. Salter, and E. Murad, *J. Phys. Chem.* **97**, 5577 (1993)
23. C. A. Fancher, H. L. de Clercq, O. C. Thomas, D. W. Robinson, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **109**, 8426-8429 (1998)
24. C. W. Bauschlicher and H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **109**, 8430-8434 (1998)
25. G. C. Pimentel・R. D. Spratley 著, 千原秀昭・大西俊一訳, 株式会社東京化学同人  
化学結合-その量子論的理解- *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*

26. Robert G. PARR・WEITAO YANG 著, 狩野覚・吉田元二監訳,  
シュプリンガー・フェアラク東京株式会社  
原子・分子の密度汎関数法 Density-Functional Theory of Atoms and Molecules
27. 後藤憲一他編 共立出版株式会社 詳解 理論応用 量子力学演習
28. 浜田典昭・大西梢平：日本物理学会誌 第40巻 第11号 (1985)
29. Gaussian 98 (Revision A.11.4), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
30. D. A. McQuarrie・J. D. Simon 著 千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥 訳  
株式会社東京化学同人 物理化学 - 量子論的アプローチ - (上)(下)
31. Mark J Winter, WebElements™ Periodic table (<http://www.webelements.com/>)
32. CRC Handbook of Chemistry and Physics D.R. Lide, (ed.), CRC Press, Boca Raton, New York, USA, 78<sup>th</sup> Edition 1997-1998.
33. Clemmer, D. E., Weber, M. E., Armentrout, P. B., J. Phys., 96, 10888 (1992)
34. Costes, M., Naulin, C., Dorthe, G., Vaucamps, C., Nouchi, G., Faraday Discuss. Chem. Soc., 84, 75, 1987
35. Pedley, J. B. and Marshall, E. M., J. Phys. Chem. Ref. Data, 12, 967, 1984.
36. Gurvich, L.V.; Veits, I.V., *Determination of molecular dissociation energies from flame reaction equilibrium studies*, **Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. Engl. Transl.**, 1958, 22, 670-673.
37. James B. Foresman, Aeleen Frisch 共著 田崎健三訳, Gaussian, Inc.  
電子構造論による化学の探究 第二版, Gaussian, Inc.
38. 山本哲也：「同時ドーピング法によるワイドバンドギャップ半導体の価電子制御」  
NEW DIAMOND, 第60号(2001)pp.18-23.
39. Tetsuya YAMAMOTO and Hiroshi KATAYAMA-YOSHIDA, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999) pp. L166-L169
40. 川崎雅司・大友明：固体物理, **33** (1998) 59-64



41. P. A. Cox, "The Electronic Structure and Chemistry of Solids" (Oxford Science Publications, 1987)
42. Wolfram Koch, Max C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory Second Edition" (John Wiley & Sons, 2001)
43. 奥村次徳："半導体への不純物ドーピング"応用物理, **68** (1999) 1054-1059
44. 山下次郎："金属のバンド理論(第2回)" 固体物理, **5** (1970) 321-326
45. 小林洋志："発光の物理" 朝倉書店
46. 仁木 栄、松原浩司、岩田拓也、山田昭政、ポール・フォンス、中原 健、高須秀視：OPTRONICS, **12** (2000) 137-142
47. 田畑 仁、川合知二：固体物理, **35**, p.570 (2000)

#### 学会発表・論文

1. 26th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS) , 29 July - 2 August 2002, Edinburgh, Scotland, U.K.  
 "What causes N-doping differences among ZnO, ZnS and ZnTe?"  
 Tetsuya Yamamoto, Yoshihiro Hamashoji, Atsushi Arakawa and Kenji Sato  
 Kochi University of Technology,  
 Innovative Materials Development Center, Nikko Materials co., Ltd.
2. T. Yamamoto, T. Watanabe and Y. Hamashoji, "Effects of codoping using Na and O on Cu-S divacancy in p-type CuInS<sub>2</sub>", Physica B: Condensed Matter, 308-310 (2001) 1007-1010.
3. 山本哲也、浜小路欣大、「p型ドーピングされた ZnO : Li, N, or As の電子構造」  
 第62回応用物理学会学術講演会

## 付録

### A - 1 . 6 - 31 + G(d)による計算

本研究は当初、ZnO の最適な基底関数を本文中の 6-311+G(2d)ではなく 6-31G としていた。この基底関数は正確な結合解離エネルギーを与えるが適切ではない。そこで、その理由を考察し、適切な計算条件を導出する方法について議論を行ったのでこれを添付する。

ZnO の電気陰性度差は 1.79 である。電気陰性度差が大きいことは分子軌道法による SCF 計算では収束値の算出を困難にする。なぜならば、分子軌道係数のわずかな変化が軌道エネルギーの値を大きく変化させるためである。その ZnO の計算に対し最初に想定した基底関数は 6-31+G(d)である。O の電気陰性度が Zn より 1.79 大きいことに起因する Zn からの分極を d 関数によって、電荷の供与を受けた O での電子エネルギーの増大による拡散を diffuse 関数によって反映することを意図した。

まず、6-31+G(d)によって結合解離エネルギーの計算を行った。§ 5.5 で述べたように結合解離エネルギーの計算には正確な全エネルギー曲線が必要となる。そこで Guess=Always による計算を行った(図 A-1)。

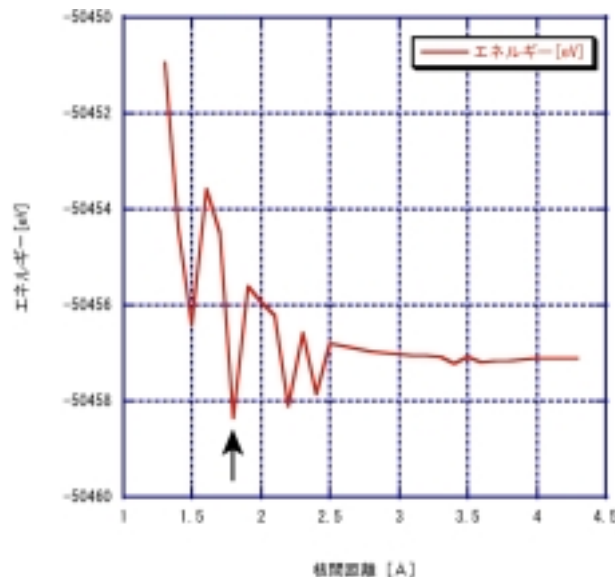


図 A-1 : 基底関数 6-31+G(d)による全エネルギー曲線スキャンの結果

図(A-1)からは正確な基底状態と励起状態と思われるエネルギー曲線の2つが読みとれる。また、 1.8[Å]付近で最小値となると考えた。さらに核間距離によっては励起状態と思われる曲線上で最小値を出力している。これを防ぐ方法として各核間距離での安定化計算を行い全エネルギー曲線を求めた。

## A - 2 . 安定化計算による全エネルギー曲線の計算

Guess=Always による全エネルギー曲線計算では励起状態とおもわれる曲線が含まれていた。これを防ぐために安定化計算を各核間距離で行った(図 A-2)。

安定化計算とは SCF 計算で得られた解の安定性をテストする計算である。Gaussian98W ではオプションとして、不安定性が検出された場合に、より低いエネルギーの波動関数を新たに最適化することが可能である。つまり、この計算によって最低のエネルギーを持つ解が得られる。

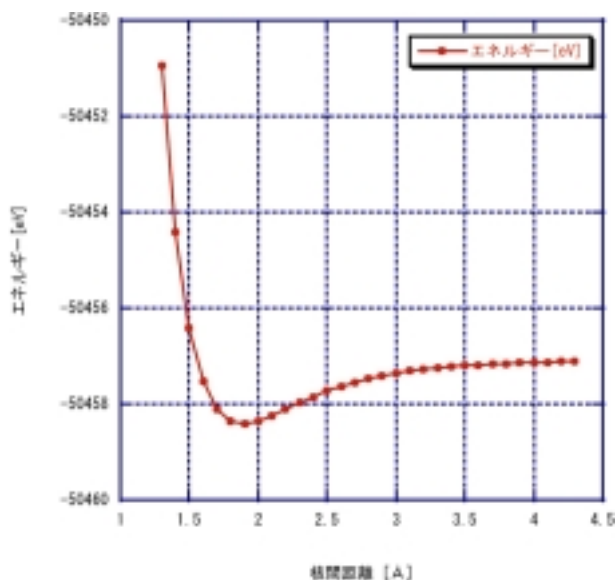


図 A-2 : 各核間距離での安定化計算による基底関数  
6-31+G(d) での全エネルギー曲線

図(A-2)から全エネルギー曲線は基底状態と思われるものが得られた。しかし、適切な収束値が得られず、概算値は 1.29[eV]であった。実験による解離エネルギーが  $1.61 \pm 0.04$ [eV]であるから約 0.3[eV]異なるため、6-31+G(d)は最適な基底関数ではないと判断した。そこで計算条件を変えて、解離エネルギーの計算を行った。計算結果を表(A-1)に示す。

基底関数	$r_{\min}$	解離エネルギー[eV]
3-21G	1.8	2.63
6-31G	1.8	1.64
6-31+G	1.9	1.16
6-31+G(d)	1.9	1.29
6-31G(d)	1.8	1.92
6-31G(df)	1.8	1.86
6-31G(3df)	1.7	3.37
実験値	—	1.602±0.04

表 A-1 : 解離エネルギーの計算結果

表(A-1)から基底関数 6-31G が最も実験値に近い。そこで 6-31G について、さらに詳細に全エネルギーの最小値を求めた。そして、結合距離 1.862[ ]を得た。実験との比較のために零点エネルギー補正を行うことで、解離エネルギーは 1.647[eV]であることがわかった。これを実験値に許容誤差を加えた 1.642[eV]と比較すると 0.005[eV]の差であり、よい一致を示していると考えた。そこで実験値から得られる値から Morse 曲線を求め、計算から得た全エネルギー曲線に外挿することで、実験値との比較を行った。

### A - 3 . Morse 曲線の外挿による実験との比較

Morse 曲線は

$$y = D_0(1 - \exp(-\beta x))^2 \quad (\text{A-1})$$

によって得られる。ただし、 $x$  は平衡核間距離からの距離、 $\beta$  は曲率のことである。曲率  $\beta$  は

$$\beta = 2\pi c \nu \left( \frac{\mu}{2D_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-2})$$

ここで、 $\nu$  : 赤外線吸収スペクトル 1233[cm<sup>-1</sup>]\*、 $c$  : 光の速度、 $\mu$  : 換算質量 2.12608×10<sup>-26</sup> [kg]である。以上より外挿する Morse 曲線は

$$y = 1.61(1 - \exp(-1.92x))^2 \quad (\text{A-3})$$

である。

\* tamaru (1978) 以外の詳細な情報なし

計算値との比較には相関係数  $R$  を参照した。ただし、 $0 < R < 1$  であり、 $R=1$  のとき完全な一致を示す。図 A-3 において点線が外挿した実験値による Morse 曲線である。相関係数  $R=0.998594$  が得られた。よって、実験値とのよい一致が確かめられた。つぎに、結合距離における分子軌道の解析を行った。

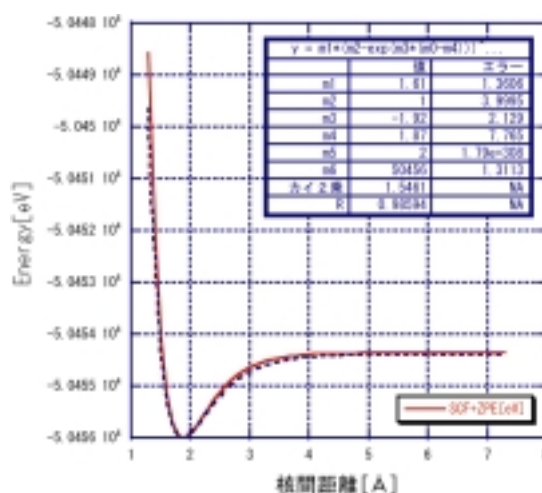


図 A-3：Morse 曲線の外挿による実験値との比較

#### A - 4 . 分子軌道の解析

図(A-4)から ZnO の結合は Zn4s と Zn3d、O2p によって形成されている。この結果には問題が 2 つ含まれている。

- 1 . 最高被占準位(HOMO)が反結合性軌道であること
- 2 . 8 と 7 の縮退が解けていること

の 2 点である。

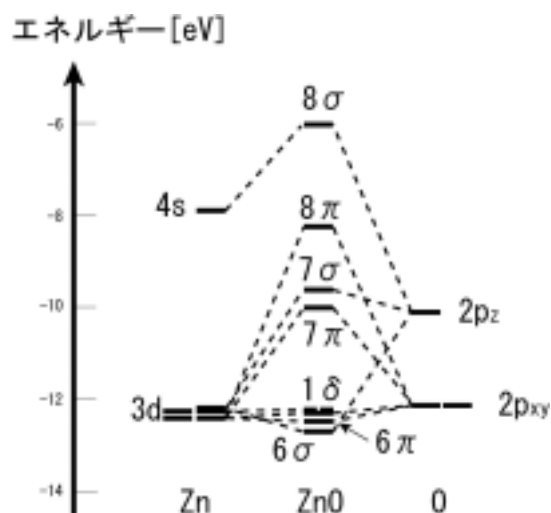


図 A-4：基底関数 6-31G における分子軌道

最初に挙げた問題点「HOMO が反結合性軌道である」ことは結合の解離を意味する。しかし、前節での議論から実験との一致も確認されている。

2つめの問題点である 8 と 7 の縮退については O2p の縮退が解けていることが原因だと考えたが、§ 5.1 で述べたように、これは分子軌道を正確に反映させるための計算上の手法が影響している。したがって、分子軌道には影響は無いので誤りではない。

構造最適化計算を核間距離 1.8[ ]から行うと 1.9636[ ]に結合が伸びてしまう。これは ZnO の電気陰性度差が大きいことを起因とする系のポテンシャルエネルギー面の不安定さが原因と考えた。以上の考察から計算結果は誤りではあるが、他の計算条件は考えられない。この原因は Bowen と Partridge らの論文より明らかになった。次節では、その理由を図(1.1)を用いて説明する。

## A - 5 . 最適な計算条件の求め方

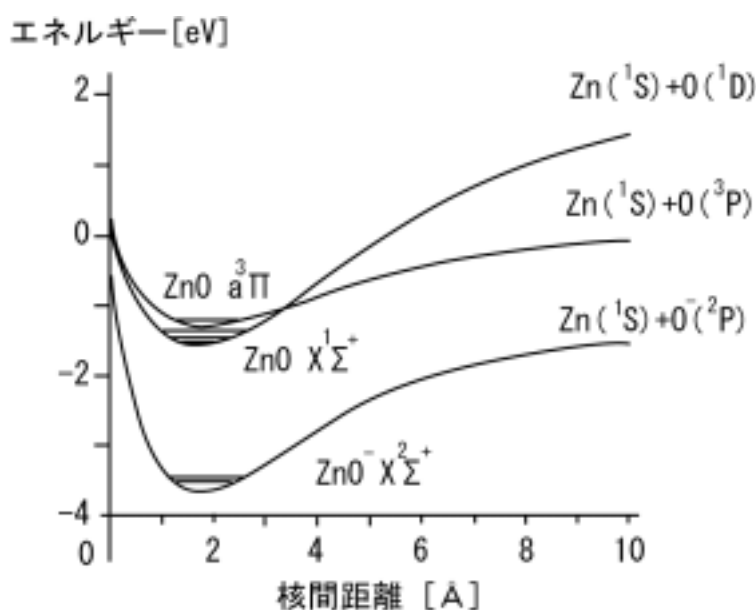


図 A-5 : Partridge ら<sup>24)</sup>から提供された変数を用いた ZnO の  $X^1\Sigma^+$  と  $a^3\Pi$  準位と ZnO-の Morse ポテンシャル曲線<sup>23)</sup>

原因を明らかにするために図(1.1)をもう一度示す。原因は計算した全エネルギー曲線が基底準位  $X^1\Sigma^+$  から核間距離 3.5[ ]付近で交差する励起状態  $a^3\Pi$  の解離曲線を経て  $Zn(1S)+O(3P)$  に解離する経路をスキャンしていたことにある。なぜならば § A-2 で議論したように実験値とよく一致するからである。

基底関数として 6-31G を用いたことも原因の 1 つである。これは本文中で用いた 6-311+G(2d)と比較すると原子価関数が少なく、系の電子構造を正しく反映出来ない。その結果、図(A-1)のような結合解離を反映していない曲線が得られる。よって 6-31G で各核間距離での安定化計算から結合距離を求めても系の電子構造を正しく反映しない。このことが原因で § A-3 で議論したような電子構造に関する問題が発生する。

以上を踏まえて、適切な計算条件によって正しい電子構造を得るためには 2 つ方法があると考えた。

- 1 . 外殻電子半径の和によって結合距離を予測し構造最適化計算によって結合距離を求める
- 2 . 全エネルギー曲線を Guess=Always か Direct SCF によって求め、その曲線のエネルギーが最小となる核間距離(平衡核間距離)と外殻電子半径によって得られる予想値とを比較する

§ 5.5 では、AlO には方法 1 で、GaO には方法 2 によって最適な計算条件を求めた。

以上

## B. GaO 分子の電子構造と Ga ドーピング

本文中では GaO 分子の結合長は確認されていなかった。しかし、Gurvich, L.V.<sup>36)</sup>らによって 1.743[ ]が求められていた。

これをもとに最適な計算条件を求めると、表(B-1)より基底関数は 6-311+G が最適であることがわかる。

本文中では 6-311G を最適な基底関数としていた。これを訂正した力の定数の計算結果を表(B-2)に示す。また、(5.11),を再び示す。GaO は ZnO に比べ結合解離エネルギーの実験値が大きいにも関わらず、力の定数は ZnO より低いことがわかる。原因は ZnO の結合解離エネルギーが基底状態のポテンシャル曲線から得られていないということが考えられる。これについて議論する。

基底関数	結合距離[Å]
6-31G	1.914
6-31G(d)	1.899
6-31+G	1.944
6-31+G(d)	1.912
6-311G	1.731
6-311G(d)	1.723
<b>6-311+G</b>	<b>1.741</b>
6-311+G(d)	1.730
実験値	1.743

表 B-1 : GaO の構造最適化計算の結果

	調和振動数[cm <sup>-1</sup> ]	換算質量[amu]	結合距離[Å]	力の定数[N cm <sup>-1</sup> ]
<sup>27</sup> Al <sup>16</sup> O	954.81	18.85	1.625	1012.83
<sup>70</sup> Ga <sup>16</sup> O	681.08	18.70	1.741	511.24
<sup>64</sup> Zn <sup>16</sup> O	738.39	18.82	1.713	604.76
<sup>64</sup> Zn <sup>16</sup> O <sup>-</sup>	606.75	18.82	1.779	408.35

表 B-2 : 力の定数の計算結果

	実験値[eV]
AlO	5.28±0.03
GaO	3.655±0.432
ZnO	1.61±0.04
ZnO <sup>-</sup>	2.24

表 B-2 : 結合解離エネルギーの実験値



ZnO の結合解離が、基底準位  $X^1\Sigma^+$  から  $Zn(^1S)+O(^1D)$  への解離ではなく、励起状態  $a^3\Pi$  の解離曲線を経て  $Zn(^1S)+O(^3P)$  に解離していることは1章で述べた。これを明示した(図 1.1)をもう一度示す。基底準位  $X^1\Sigma^+$  から  $Zn(^1S)+O(^1D)$  への解離エネルギーは 3.58[eV]である<sup>23)</sup>。表(B-2)より GaO の解離エネルギーは  $3.655\pm 0.432$ [eV]より、GaO と ZnO の解離エネルギーの差は 0.07[eV]である。この値は GaO の許容誤差の範囲内である。したがって、基底状態において解離エネルギーは  $GaO < ZnO$  も成立する可能性がある。よって、表(B-2)の計算結果は正しく、Ga-Oの結合の強さはZn-Oよりも弱いことがわかる。

この結果は Ga ドーピングに1つの疑問を与える。族である Ga は 族の Zn と置換してドナーとなる。しかし、Zn-Oの結合のほうが強いならば置換は発生しない。より詳細な議論にはさらに大きな計算モデルが必要であり、本論文の範囲を超える。よって、これ以上は言及しない。しかし、2 原子分子の計算結果は Ga が Zn と置換することが困難であることは確かである。さらに、§ 5.9 の GaO と AlO の全電荷分布の比較から GaO はイオン性結合であるのに対し、AlO, ZnO は共有結合性であることを述べた。このため Ga ドーピングによる電気伝導機構は Al ドーピングとは異なることが予想される。この解明にも、より規模の大きな計算モデルによる解析が必要であると考えている。

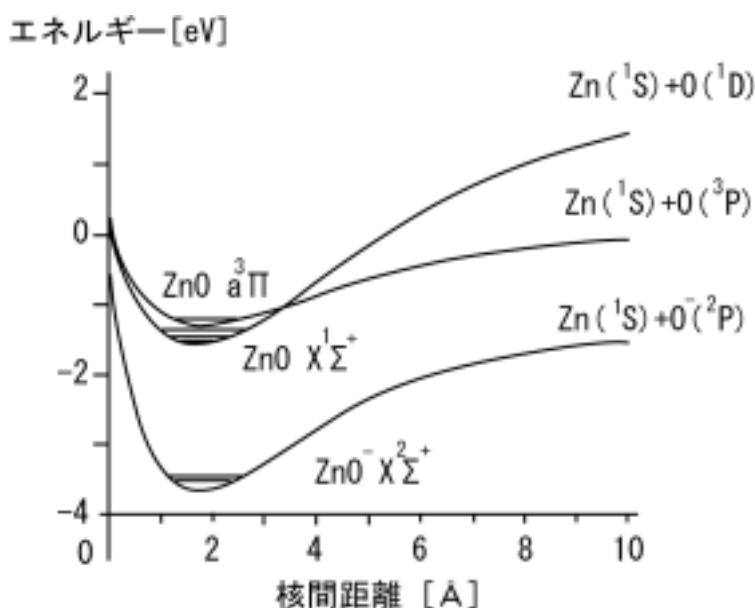


図 1.1 : Partridge ら<sup>24)</sup>から提供された変数を用いた ZnO の  $X^1\Sigma^+$  と  $a^3\Pi$  準位と ZnO の Morse ポテンシャル曲線<sup>23)</sup>

以上

図 5.5 のエネルギー準位の計算データ

Orbital	Energy [Hartree]	Energy [eV]
LUMO+3	0.07811	2.125498076
LUMO+2	-0.025802	-0.7021137
LUMO+1	-0.025802	-0.7021137
LUMO (10 $\sigma$ )	-0.168474	-4.5844471
HOMO (4 $\pi$ )	-0.255979	-6.96559816
HOMO-1 (4 $\pi$ )	-0.255979	-6.96559816
HOMO-2 (9 $\sigma$ )	-0.315076	-8.57372208
HOMO-3	-0.544864	-14.8266212

表 1 : Zn<sup>0</sup> の軌道エネルギー準位

Orbital	エネルギー[Hartree]	エネルギー[eV]
4px, 4py, 4pz	-0.279801	-7.613832892
4s	-0.551509	-15.0074423

表 2 : Zn<sup>+</sup> の軌道エネルギー準位

	UB3LYP[Hartree]	UB3LYP[eV]
2px,y	0.034571	0.940732224
2pz	-0.029908	-0.813844533

表 3 : O<sup>-</sup> の軌道エネルギー準位

図 5.6 のエネルギー準位の計算データ

Orbital	Energy[Hartree]	Energy[eV]
LUMO+3	0.19039	5.180816524
LUMO+2	0.158703	4.318562555
LUMO+1	0.158703	4.318562555
LUMO	0.122225	3.32593781
HOMO	-0.002766	-0.075267286
HOMO-1	-0.028927	-0.787149953
HOMO-2	-0.028927	-0.787149953
HOMO-3	-0.104852	-2.853190683
HOMO-4	-0.275415	-7.494482814

表 4 : Zn<sup>0</sup> の軌道エネルギー準位

	RB3LYP[Hartree]	RB3LYP[eV]	UB3LYP[Hartree]	RB3LYP[eV]
LUMO+2	-0.026091	-0.709977856	-0.026091	-0.709977856
LUMO+1	-0.026091	-0.709977856	-0.026091	-0.709977856
LUMO	-0.026091	-0.709977856	-0.026091	-0.709977856
HOMO	-0.240336	-6.539927098	-0.240336	-6.539927098

表 5 : Zn の軌道エネルギー準位(HOMO=4s, それ以外は 4p)

	UB3LYP[Hartree]	UB3LYP[eV]
2p <sub>x,y</sub>	0.034571	0.940732224
2p <sub>z</sub>	-0.029908	-0.813844533

表 6 : O<sup>-</sup> の軌道エネルギー準位(表 2 と同じ)

図 5.10 の全エネルギー曲線の計算データ

核間距離 [ ]	Direct SCF	Guess=Always
0.9	-8598.7979	-8598.7979
1	-8617.3027	-8617.3027
1.1	-8629.1875	-8629.1875
1.2	-8636.4336	-8636.4336
1.3	-8640.6045	-8640.6045
1.4	-8642.834	-8642.8340
1.5	-8643.874	-8643.8740
1.6	-8644.2061	-8644.2061
1.7	-8644.1367	-8644.1367
1.8	-8643.8555	-8643.8564
1.9	-8643.4795	-8643.4795
2	-8643.0703	-8643.0703
2.1	-8642.6611	-8642.6611
2.2	-8642.2686	-8642.2686
2.3	-8641.8965	-8641.8965
2.4	-8641.5488	-8641.5488
2.5	-8641.2256	-8641.2256
2.6	-8640.9268	-8640.9268
2.7	-8640.6543	-8640.6543
2.8	-8640.4072	-8640.4072
2.9	-8640.1855	-8640.1855
3	-8639.9893	-8639.9893
3.1	-8639.8154	-8639.8154
3.2	-8639.6621	-8639.6621
3.3	-8639.5264	-8639.5264
3.4	-8639.4062	-8639.4062
3.5	-8639.2988	-8639.2988
3.6	-8639.2041	-8639.2041
3.7	-8639.1201	-8639.3135
3.8	-8639.0439	-8639.2246

核間距離 [ ]	Direct SCF	Guess=Always
3.9	-8638.9756	-8639.1465
4	-8638.9150	-8639.4199
4.1	-8638.8604	-8639.4766
4.2	-8638.8115	-8638.9639
4.3	-8638.7666	-8639.3945
4.4	-8638.7275	-8638.7266
4.5	-8638.6904	-8638.6904
4.6	-8638.6572	-8638.6572
4.7	-8638.6279	-8638.2500
4.8	-8638.6006	-8638.6006
4.9	-8638.5752	-8638.5752
5	-8638.5527	-8638.6055
5.1	-8638.5313	-8638.9453
5.2	-8638.5127	-8638.583
5.3	-8638.4941	-8638.9453
5.4	-8638.4785	-8638.4775
5.5	-8638.4629	-8638.2451
5.6	-8638.4482	-8638.2451
5.7	-8638.4355	-8638.2451
5.8	-8638.4229	-8638.2451
5.9	-8638.4121	-8637.209
6	-8638.4014	-8635.1807
6.1	-8638.3906	-8635.1787
6.2	-8638.3818	-8635.1777
6.3	-8638.3721	-8635.1758
6.4	-8638.3643	-8635.1748
6.5	-8638.3564	-8635.1738
6.6	-8638.3486	-8635.1729
6.7	-8638.3418	-8635.1719
6.8	-8638.335	-8635.1709

核間距離 [ Å ]	Direct SCF	Guess=Always
6.9	-8638.3281	-8635.1709
7	-8638.3223	-8635.1699
7.1	-8638.3164	-8635.1689
7.2	-8638.3105	-8638.9434
7.3	-8638.3047	-8636.166
7.4	-8638.2998	-8636.166
7.5	-8638.2949	-8636.166
7.6	-8638.29	-8638.2881
7.7	-8638.2852	-8636.166
7.8	-8638.2813	-8635.166
7.9	-8638.2764	-8636.165
8	-8638.2725	-8635.165
8.1	-8638.2676	-8636.165

核間距離 [ Å ]	Direct SCF	Guess=Always
8.2	-8638.2646	-8636.165
8.3	-8638.2607	-8636.165
8.4	-8638.2568	-8639.0273
8.5	-8638.2529	-8636.165
8.6	-8638.249	-8636.165
8.7	-8638.2461	-8636.165
8.8	-8638.2432	-8636.165
8.9	-8638.2393	-8636.165
9	-8638.2363	-8608.2666
9.1	-8638.2334	-8608.1953
9.2	-8638.2305	-8608.126
9.3	-8638.2275	-8608.0586

表 7 : 図 5.10 の 2 つの全エネルギー曲線の計算データ

**AIO の 6-311G(3df)による分子軌道エネルギー準位**

Orbital	Energy[Hartree]	Energy[eV]
HOMO	-0.275937	-7.508687269
HOMO-1	-0.291393	-7.929269759
HOMO-2	-0.291393	-7.929269759
HOMO-3	-0.3813	-10.37578308

表 8 : AIO の 6-311G(3df)における分子軌道エネルギー準位

Orbital	Energy[Hartree]	Energy[eV]
LUMO+2	-0.309958	-8.434453113
LUMO+1	-0.309958	-8.434453113
LUMO	-0.309958	-8.434453113
HOMO	-0.573599	-15.60854655

表 9 : Al<sup>+</sup> の 6-311G(3df)における分子軌道エネルギー準位

GaO の 6-311G による分子軌道エネルギー準位

Orbital	Energy[Hartree]	Energy[eV]
HOMO	-0.286899	-7.806980828
HOMO-1	-0.295097	-8.030061525
HOMO-2	-0.295097	-8.030061525
HOMO-3	-0.414481	-11.27869118

表 1 0 : GaO の 6-311G における分子軌道エネルギー準位

Orbital	Energy[Hartree]	Energy[eV]
LUMO+2	-0.310195	-8.44090226
LUMO+1	-0.310195	-8.44090226
LUMO	-0.310195	-8.44090226
HOMO	-0.614778	-16.729093

表 1 1 : Ga<sup>+</sup> の 6-311G における分子軌道エネルギー準位

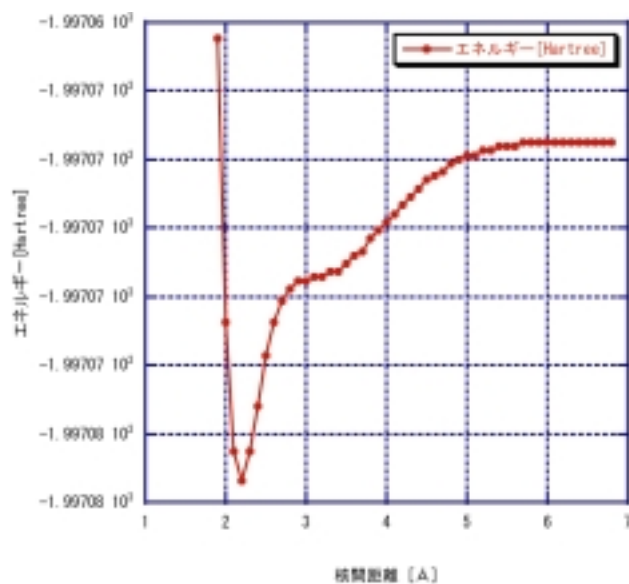


図 1 : 基底関数 6-31G

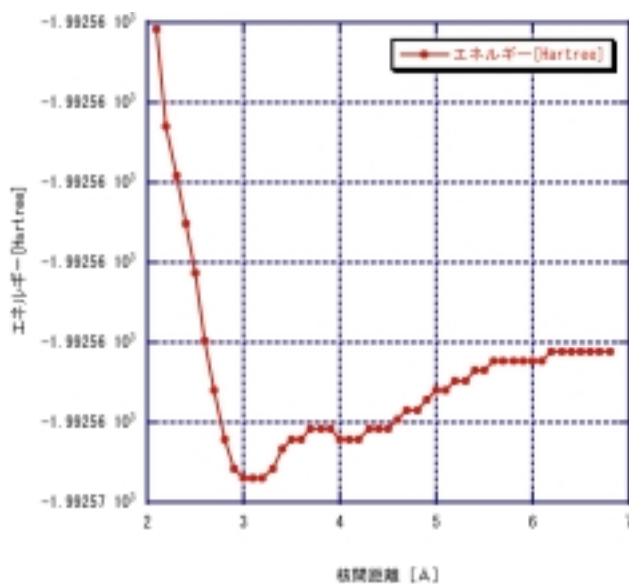


図 2 : 基底関数 6-31G(d)

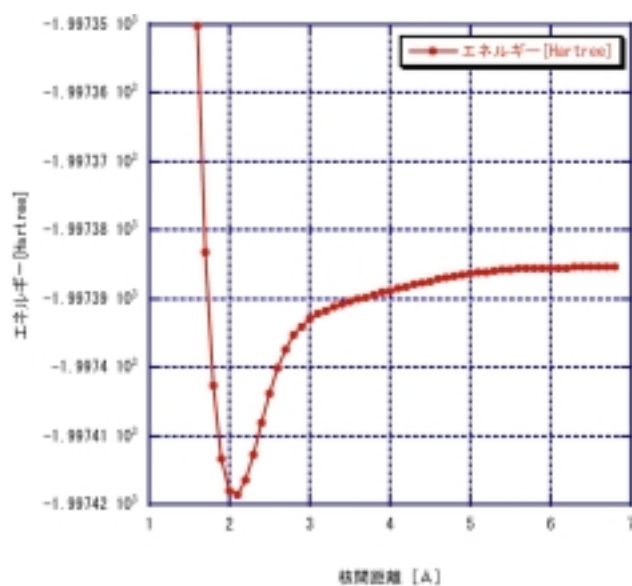


図 3 : 基底関数 6-31G(2d)

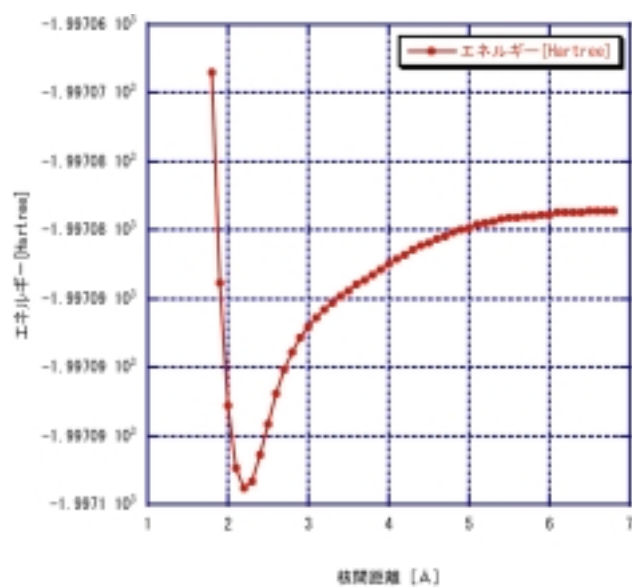


図 4 : 基底関数 6-31+G



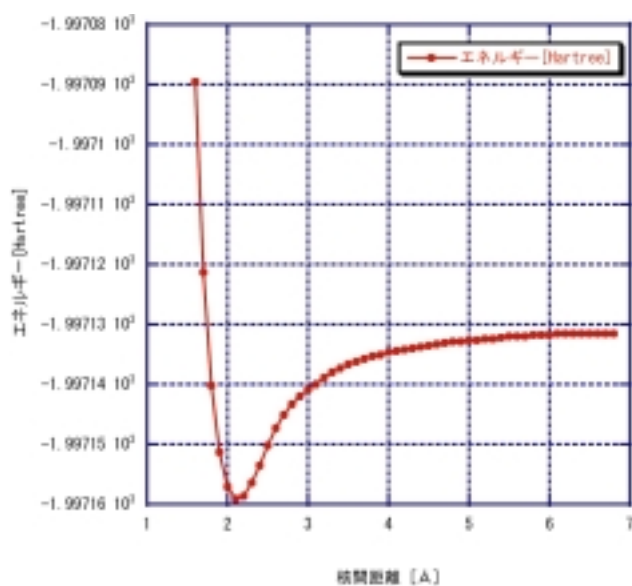


図 5 : 基底関数 6-31+G(d)

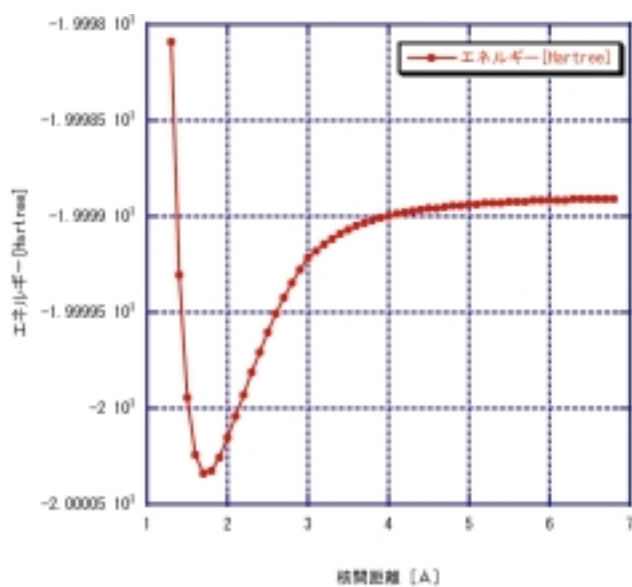


図 6 : 基底関数 6-311G

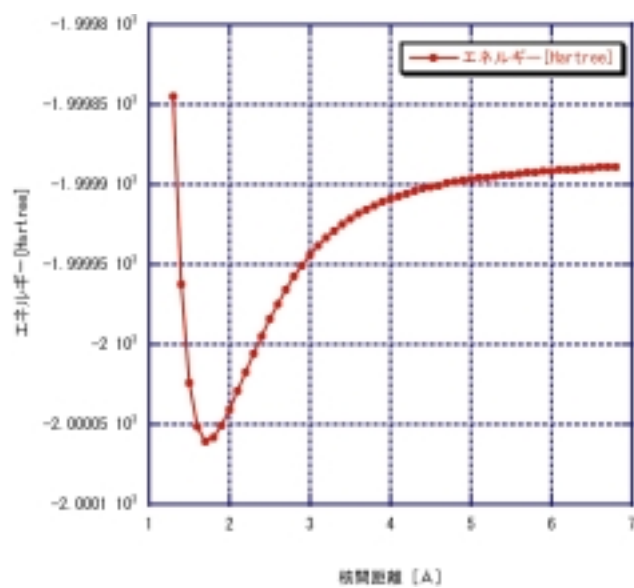


図 7 : 基底関数 6-311G(d)

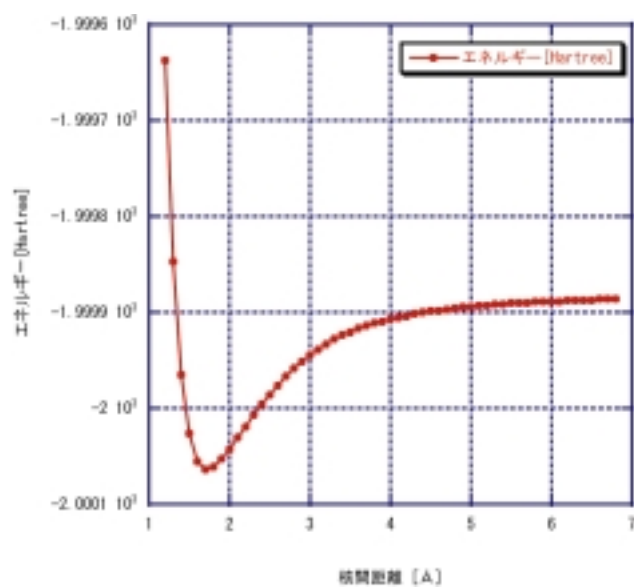


図 8 : 基底関数 6-311G(2d)

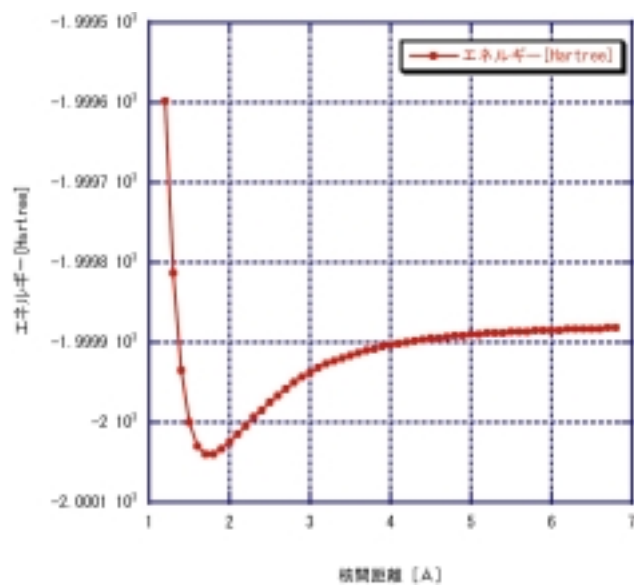


図 9：基底関数 6-311+G

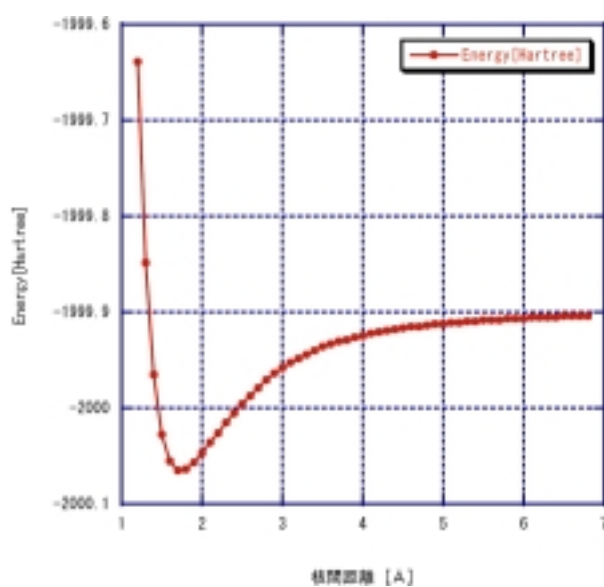


図 10：基底関数 6-311+G(2d)