

学 位 論 文 題 名

Study of Electronic Ferroelectricity
in II - VI Semiconductor $Zn_{1-x}Li_xO$ and $d-p$ Hybridization(II - VI族半導体 $Zn_{1-x}Li_xO$ の電子強誘電性と $d-p$ 混成の研究)

学位論文内容の要旨

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は II-VI 族化合物半導体で、圧電性が大きく、超音波トランスデューサー、SAW フィルターなどに広く応用されている。透明電極、青色レーザー材料としても盛んに研究され、重要な機能性電子材料として注目されている。 ZnO は Zn 過剰のため通常 n 型半導体性を示す。しかし、ドーパントにより比抵抗が $10^4 \Omega cm$ から $10^{10} \Omega cm$ と、14 桁もの大きな変化を示す。通常、物質は比抵抗により、金属、半導体、絶縁体に分類されるが、 ZnO は一つの母材でほぼ金属的な領域から絶縁体まで示す。このことは、微量なドーパントにより、物理の内容が大きく変化している事を意味している。

最近、 ZnO に Li をドーブすることにより強誘電性を示すことが見出された。 Li ドープにより、どのようなメカニズムで強誘電性が発現するのかという問題は興味あるテーマである。

強誘電性を示す二原子系の結晶には IV-VI 族ナローギャップ半導体 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ などが知られている。 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ はナローギャップ半導体であるため、電子系と格子系のエネルギーがほぼ等しく、電子格子相互作用が大きいため、Vibronic モデルによって相転移が説明されている。誘電率のピークは 10^3 と大きく、ソフトモードが観測されている。電子系の寄与が大きい物質群であるが、しかし伝導性が高く誘電特性の測定が困難で、強誘電性の直接的な証明である、D-E ヒステリシスループの観測はなされていないなどの問題点が残されている。一方、 $Zn_{1-x}Li_xO$ は伝導性が比較的なく、誘電性に着目した測定がしやすい。しかし、誘電率のピークが小さく、またソフトモードが観測されていない。これらのことは、 $Zn_{1-x}Li_xO$ の強誘電性は、従来の原子や分子の変位や秩序化による強誘電体の相転移とは異なる新しいモデルが必要であることを示している。

ZnO では Zn の $3d$ 電子と O の $2p$ 電子の混成が重要な役割を果たしているが、 d 電子を持たない Li ドーパントによる Zn 原子の部分的な置換が、 $d-p$ 混成した $pure$ な ZnO の結合状態を変化させ、強誘電性を誘起すると予想されている。本研究では、単結晶サンプルを用い、室温と極低温における X 線回折法により、 Li ドーパントによる結晶構造の変化や $d-p$ 混成に着目した結合電子分布の直接測定を試みた。

2. 実験

水熱合成法によって得られた ZnO 単結晶を Li 雰囲気中で熱拡散処理し、 $Zn_{1-x}Li_xO$ 単結晶を作ることに成功した。測定には極低温用に独自に設計したオフセンター型 4 軸回折計を試作し、室温 (293K) と 19K における測定を行った。電子密度分布の解析には熱振動を抑える事が重要であり、19K では結合電子の寄与がより明確に現れることが期待できる。得られたデータを full matrix 最小二乗法で解析した。最終的な R 因子の値は、 $Rw(F) = 3.38 \sim 4.83\%$ に収

束した。結合電子の詳細を調べるため、従来のフーリエ解析法、MEM 法による電子密度解析を行った。

3. 室温における結晶構造

室温における pure な ZnO 単結晶と $Zn_{1-x}Li_xO$ 単結晶の構造を比較すると、Zn-O 結合距離が、 c 軸に垂直な結合距離は変化がなく、 c 軸方向には 0.007\AA 短くなり、熱膨張率の測定結果と良く一致している。電子密度分布解析では、観測された電子分布から Zn^{2+} と O^{2-} の球対称の電子分布を引くことにより、結合電子の振舞いを調べた。亜鉛原子の周りに、 c 軸方向に沿った大きな負の電子分布が見られる。分布の広がりには熱振動の影響と考えられる。また、酸素原子の上の位置に余剰電荷分布が見られ、酸素 $2p$ 電子の反結合軌道に一致した傾向を示す。

4. 19Kにおける結晶構造

19K での pure な ZnO と Li ドープ ZnO の構造の違いは、結合距離では 0.002\AA 、結合角はほとんど変化がなく、Li ドープによる構造変化は極めて小さい。電子密度分布解析の結果では、室温に比べ、Zn-O 結合の中心に、結合電子が鮮明に観測された。 $Zn_{1-x}Li_xO$ では、Zn 原子の位置に c 軸方向に伸びた負の電荷分布が見られる。これは DV-X α 法によって予備的に計算された $Zn3d_z^2$ 軌道とよく一致しており、Zn 原子から $Zn3d$ 電子が移動していると考えられる。

5. MEM 法による電子密度分布

MEM 法によって得られた電子密度分布では、ZnO の共有結合性を反映し、原子間の結合電子の分布を明瞭に観測することが出来た。結合中心の電荷密度を調べると、pure な ZnO では c 軸方向の結合の電荷密度が、垂直な結合よりも 3.6% 大きいのに対し、Li ドープ ZnO では c 軸方向の結合の方が 6.5% 小さくなっており、Li ドープにより、極性方向の結合に大きな変化がみられた。Li ドープ ZnO の電子分布から pure な ZnO の電子分布を引いた差を調べると、Zn-O 間の結合領域が正の分布で覆われていることが分かる。また、亜鉛の位置には $3d_z^2$ 軌道に対応すると考えられる 4 つの負の分布が見られる。MEM 法による解析でも、Li ドーピングにより $3d$ 電子が亜鉛の核から結合電子に移行していることが明らかになった。

6. まとめ

強誘電性半導体 ZnO の Li ドープに伴う結晶構造、結合電子分布の変化を調べた。構造の変化は小さく、293K では、Li ドープにより Zn-O 結合距離が c 軸の方向のみ、 0.007\AA 減少していた。これは通常の強誘電体に比べて 1 から 2 桁小さく、この相転移に対する格子系の奇与が小さいことを示している。19K では、電子密度分布解析により、Li ドープによる $d-p$ 混成結合電子分布の変化が見られ、 $Zn3d_z^2$ 軌道が観測された。MEM 法による電子分布の結果では、 $3d$ 電子が結合領域に移動していると思われる。Sham らによる電子強誘電性の理論によると、 SmB_6 などの混合原子価化合物において、局在した f -ホールと遍歴 d 電子がペアをつくって伝導性を消し、 d 状態と f 状態のコヒーレンスを引き起こし、結晶の対称性が壊れて自発分極が発生する。ZnO では、Zn に局在した d 電子ホールと結合領域で遍歴する電子との相互作用が、強誘電性の発現に関連していると推測される。

長い間、強誘電性への電子の奇与の重要性が指摘されてきた。しかし、強誘電体物質の結晶構造の複雑さから、それを解明する試みは難しい課題であった。本研究が対象とした ZnO は結晶構造がシンプルで、電子の奇与があらわに現われた例で、本研究で初めて強誘電性発現に伴う電子挙動を観測することが出来た。この成果は、強誘電性への電子の奇与を議論した初めての事例であるとともに、今後、新たな強誘電性半導体分野の開拓に奇与するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小野寺 彰
副 査 教 授 伊 土 政 幸
副 査 助 教 授 根 本 幸 児

学 位 論 文 題 名

Study of Electronic Ferroelectricity in II - VI Semiconductor $Zn_{1-x}Li_xO$ and $d-p$ Hybridization

(II - VI族半導体 $Zn_{1-x}Li_xO$ の電子強誘電性と $d-p$ 混成の研究)

本論文は、II-VI族半導体 ZnO が Li ドープにより誘起される新規な電子強誘電性の起源について研究したものである。従来、強誘電性の発現はイオンや分子の変位や整列化により引き起こされると理解されてきた。しかし、これまで蓄積された種々のデータをみると、電子系の寄与の重要性が指摘される。本研究でとり上げた ZnO は格子系ではなく、電子系に主たる起因をもつ初めての電子強誘電体で、強誘電性相転移に伴って $Zn3d$ 電子がトランスファーしていることを X 線精密電子分布解析法により直接的に示したものである。電子系が主因で強誘電性相転移が起こりうる事を示したもので、この分野に新しい視点をもたらす研究である。

序論で、著者は、Li ドープによる影響について、二つのモデルを仮定している。一つは、Zn と Li の局所的なイオン・サイズの違いが強誘電性発現の起因となるという「構造的モデル」で、他は、Zn と Li の電子構造の違いに着目し、 d 電子を持たない Li ドープによって、 $Zn-O$ の $d-p$ 混成結合が修飾されるという「電子的モデル」である。

両モデルは現象論的には同じ結論を導くため、詳細な検討が必要である。著者は、X 線回折による構造解析やドーパントを変えた系での誘電測定により、電子的なモデルが相転移の主因であることを明らかにした。次のステップでは、この電子強誘電性のモデルで、電子がどのように関与しているのかが、モデル構築に重要となるが、それを熱振動を抑制した極低温下での精密 X 線回折により、明瞭に示しうることを明らかにした。

ZnO の $d-p$ 混成の変化を調べるため、著者は極低温(19K)における精密 X 線回折実験を行った。実験で用いた極低温回折計は、著者のグループで設計したものである。逆格子空間の範囲を示す $\sin\theta/\lambda$ の値は1.36と、極低温X線回折実験としては最大で、世界的にみても精度の高い実験である。また、極低温に下げたことにより熱振動が抑えられ、結合電子の寄与を明確に捕らえることができるほか、第一原理計算との比較にも有効である。純粋の ZnO は 19K でも常誘電性であるが、Li-doped ZnO は強誘電性である。この点に着目し、同程度の熱振動下で電子密度分布を比較するという着眼点が高精度の結論を導いている。

構造解析法と、MEM 電子分布解析法を応用し、著者は①構造変化は従来の強誘電体の 1/10 以下で、本質的役割をはたしえない、②Li は Zn の位置に置換している、③Li ドープによって亜鉛の $3d$ 電子が核の部分から欠損し、結合領域に移行していること明らかにした。Sham らによる電子強誘電性の理論によると、 SmB_6 などの混合原子価化合

物において、局在した f -ホールと遍歴 d 電子が中性のペアをつくって伝導性を消し、 d 状態と f 状態のコヒーレンスを引き起こし、強誘電性が発生する。ZnO の場合は d ホールと p 電子となり状況が同じではないが、Zn に局在した d ホールと結合領域で遍歴する電子との相互作用が、強誘電性の発現に関連していると推測している。Sham の理論が直接適用できるかは再考の余地もあるが、興味深い提案である。また、DV-X α 法による計算と実験の比較もなされ、良い一致を得ている。今後、本研究をもとに、より精度の高い第一原理計算研究が進展すると考えられる。

以上を要すると、本研究は、極低温精密 X 線回折法を用いて II-VI 族半導体 $Zn_{1-x}Li_xO$ の電子密度分布解析を行い、 $d-p$ 混成と新奇な強誘電性の関連を論じたもので、Li ドープによる強誘電性の発現に $d-p$ 混成の変化が重要な役割をしていることを初めて明らかにし、電子性強誘電体という新しい概念を提出した。この業績は誘電体研究に新しい展開をもたらすものである。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。