

ダイヤモンド中の空格子点-Ni-空格子点欠陥に対する電子状態計算

石 井 信 彦*

Electronic structure calculations of vacancy-Ni-vacancy in diamond

Nobuhiko Ishii

The fine and hyperfine structure constants for the vacancy-Ni-vacancy defect in diamond have been calculated using the density-functional theory for model clusters. The fine structure constants and ^{13}C hyperfine structure constants calculated for the $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ cluster are in good agreement with ones estimated from the ESR signals observed in CVD polycrystalline diamond film [K. Iakubovskii *et al.* : Phys. Rev. B62, 16587 (2000)]. However, the calculated ^{61}Ni hyperfine structure constant does not reproduce the observed result attributed to the hyperfine interaction with ^{61}Ni .

1. 序論

これまでの、ダイヤモンド中の欠陥の研究は、主に、天然または合成ダイヤモンドに対して行われてきた。しかし、最近のCVD(chemical vapor deposition)法による製膜技術の発展に伴い、研究の対象はCVD薄膜に移って来ている。CVD法における非平衡性のために、CVDダイヤモンド薄膜には多くの空格子点がらみの欠陥が存在することが知られている。

最近、Iakubovskiiら¹⁾により、CVD多結晶ダイヤモンド薄膜において、その起源が[空格子点-Ni-空格子点]欠陥であると同定された等方的 g -値： $g=2.0039$ を持つESR信号が観測された。それは、微細構造および超微細構造を持っている。

微細構造の分離間隔は、33Kにおいて、信号強度の強いものが33.6mT、それとは極端に信号強度の弱いものがその2倍の67.2mTである。これらの分離間隔は、測定温度と共に増加する。微細構造から、このESR信号の起源はスピン $S=1$ を持つ欠陥であることは明らかである。 X, Y, Z を微細構造相互作用テンソルの主軸方向とすると、その主値は、33Kにおいて $D_{XX} = D_{YY} = -11.2\text{mT}$ 、 $D_{ZZ} = 22.4\text{mT}$ である¹⁾(Z 軸を欠陥の対称軸とした。実験からは、この主値の符号は決定されていない。ここでは、後で示す計算結果の符合に揃えた。)

33.5mTの間隔で分離したふたつの信号の各々に、分離間隔約2.8mTで2本に分かれた超微細構造と間隔約8.7mTで2本に分かれた超微細構造が存在する。 $S=1$ を持つ全信号強度に比べて

* 宇宙通信工学科

超微細構造部分の信号強度は、分離間隔が約2.8mTのものは4.6%、間隔が約8.7mTのものは0.6%程度であると見積もられた。超微細構造は、次のように解釈された。分離間隔約8.7mTで2本に分かれた超微細構造と見えているものは、8.7mTの1/3が2.8mTに非常に近いことから、実は約2.9mTの間隔で4本に分離していると考え。その内側2本が、より強度の強い分離間隔約2.8mTの別の超微細構造部分に埋没している。そして、強度の強い分離間隔約2.8mTの2本の超微細構造部分は ^{13}C 超微細相互作用に、他方、約2.9mTの間隔で4本に分離した超微細構造部分は ^{61}Ni 超微細相互作用に対応付けられた。上記分離間隔の大きさから、 $A_{XX}(^{13}\text{C}) = A_{YY}(^{13}\text{C}) = 2.83\text{mT}$ 、 $A_{XX}(^{61}\text{Ni}) = A_{YY}(^{61}\text{Ni}) = 2.9\text{mT}$ と見積もられた¹⁾。

本小論では、以上に要約した Iakoubovskii らの解釈の正否を調べるために行った[空格子点-Ni-空格子点]を含むクラスターモデル $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ と $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ に対する電子状態計算について報告する。

2. 計算方法

計算は、参考文献2)と同様に、クラスターモデルに密度汎関数法を適用して実行された。その計算方法について簡単に記す(用いた交換相関エネルギー汎関数など詳細については文献2)を参照のこと)。密度汎関数法においては、次の Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解く^{3,4)}。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma} \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで、 σ は、電子スピンの上向き(\uparrow)、下向き(\downarrow)を区別する変数である。また、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}), \quad \rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

であり、 $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ と $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ は、上向きスピンと下向きスピンを持つ電子の密度である。 $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ の計算における和は、電子で占有されている軌道について取る。本計算では Slater 型基底関数を採用しており、Ni の基底関数としてその内の Ni(10, 8, 6)型を用いた²⁾。

スピン・ハミルトニアン H_s は、以下のように表される。

$$H_s = g\beta_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (3)$$

ここで、 g 値の等方性を仮定した。また、核スピン \mathbf{I} に対するゼーマン項は無視した。 \mathbf{R}_X に位置する核 X と不対電子との超微細相互作用テンソル \mathbf{A} の成分は、 $i, j = x, y, z$ として

$$\underline{\mathbf{A}}_{ij} = a_{\text{iso}} + B_{ij} \quad (4)$$

とふたつの部分に分けられ、その各々は以下のように計算される。

$$a_{\text{iso}} = \frac{8\pi}{3n_e} g_e \beta_B g_X \beta_n [\rho_{\uparrow}(\mathbf{R}_X) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{R}_X)]$$

$$B_{ij} = \frac{g_e \beta_B g_X \beta_n}{n_e} \int [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \frac{3(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{Xi})(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{Xj}) - \delta_{ij} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_X|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_X|^5} d\mathbf{r}$$

ここで、 g_e と g_X は、自由電子と核子 X の g -値であり、 β_B と β_n は、Bohr 磁子と核磁子である。また、 n_e は系に存在する不対電子の個数であり、本研究においては $S = 1$ であるから、 $n_e = 2$ である。

微細構造テンソル $\underline{\mathbf{W}}$ は、スピン双極子間相互作用の 1 次摂動項とスピン軌道相互作用の 2 次摂動項の和で与えられる。しかし、後に示される計算結果から明らかなように、本研究における不対電子の波動関数が主に C 原子上に局在しているため、スピン軌道相互作用からの寄与は非常に小さいと考えられる。従って、 $\underline{\mathbf{W}}$ へのスピン軌道相互作用からの寄与を無視する。微細構造テンソル $\underline{\mathbf{W}}$ の成分は、 $p, q = x, y, z$ として

$$\underline{\mathbf{W}}_{pq} = \frac{g_e^2 \beta_B^2}{2} \left\langle \Phi_1 \left| \frac{\delta_{pq} r_{12}^2 - 3 p_{12} q_{12}}{r_{12}^5} \right| \Phi_1 \right\rangle \quad (5)$$

で計算される。ここで、 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = (x_{12}, y_{12}, z_{12})$ であり、 $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$ である。また、 Φ_1 は、 $S = 1$ 状態の軌道関数であり次のように近似される。つまり、最もエネルギーの高い占有状態 $\psi_{\text{HOS}\uparrow}$ とその次に高いエネルギーを持つ占有状態 $\psi_{\text{NHOS}\uparrow}$ を用いて次のように表される。

$$\Phi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_{\text{HOS}\uparrow}(\mathbf{r}_1) \psi_{\text{NHOS}\uparrow}(\mathbf{r}_2) - \psi_{\text{HOS}\uparrow}(\mathbf{r}_2) \psi_{\text{NHOS}\uparrow}(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

このようにして計算された微細構造テンソル $\underline{\mathbf{W}}$ を対角化したものを $\underline{\mathbf{D}}$ として、その対角成分を、 D_{XX} 、 D_{YY} 、 D_{ZZ} と記す。式(3)の右辺の各項は、次のような大小関係にある。

$$g \beta_B |\mathbf{B}| \gg |D_{XX}|, |D_{YY}|, |D_{ZZ}| \gg |\underline{\mathbf{A}}_{PQ}| \quad (7)$$

以後、本研究対象について成り立っている $D_{XX} = D_{YY}$ の場合を考える。まず、式(3)の右辺の第 3 項が存在しない場合を考察する。磁場 \mathbf{B} が X 方向に平行であるとき、 H_s の固有値は、 S_X

の固有値 (± 1 と 0) を用いて、近似的に

$$g\beta_B B + \frac{1}{2}D_{XX}, \quad -D_{XX}, \quad -g\beta_B B + \frac{1}{2}D_{XX} \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 $B \equiv |\mathbf{B}|$ とした。 $D_{XX} = D_{YY}$ ならば、磁場 \mathbf{B} が XY 平面に平行ならば式(8)が成り立つ。

これらの結果に式(3)の第3項を摂動として考慮することにより、超微細構造を持つ ESR 信号の解析が可能となる。式(3)の第3項からの寄与を求めるために、 $I = 1/2$ の場合 (^{13}C) を考える。 S_X の固有値を同じ記号 S_X で表し、 \mathbf{I} を行列表示すると、

$$\text{式(3)の第3項} = \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{A}_{XX} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \mathbf{A}_{XY} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + \mathbf{A}_{XZ} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} S_X \quad (9)$$

となる。この固有値は、

$$\pm \frac{1}{2} S_X \sqrt{\mathbf{A}_{XX}^2 + \mathbf{A}_{XY}^2 + \mathbf{A}_{XZ}^2} \quad (10)$$

となる。従って、式(8) (10)より、式(3)の固有値は、

$$g\beta_B B + \frac{1}{2}D_{XX} \pm \frac{1}{2}\lambda_X, \quad -D_{XX}, \quad -g\beta_B B + \frac{1}{2}D_{XX} \mp \frac{1}{2}\lambda_X \quad (11)$$

$$\lambda_X \equiv \sqrt{\mathbf{A}_{XX}^2 + \mathbf{A}_{XY}^2 + \mathbf{A}_{XZ}^2} \quad (12)$$

となる。 $I = 3/2$ の場合 (^{61}Ni) は、(8)の左側と右側 (真ん中以外) のエネルギー固有値は、それぞれ、 $\pm\lambda_X/2$, $\pm 3\lambda_X/2$ ずれた4つの準位に分裂する。

以上の結果に選択則を考慮すると、磁場 \mathbf{B} が X 軸方向に平行である時、ESR 信号の微細構造の分離間隔は $3|D_{XX}|$ となり、超微細構造の分離間隔は λ_X となる。特に $D_{XX} = D_{YY}$ の時、磁場 \mathbf{B} が XY 平面に平行ならば、微細構造の分離間隔は $3|D_{XX}|$ となり強い信号が得られる。

3. 計算結果および考察

3. 1 空格子点-Ni-空格子点欠陥に対するモデル

計算に用いたダイヤモンド中における空格子点-Ni-空格子点欠陥に対するクラスターモデル $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ の原子配置を表1に示す。このモデルは、二つの空格子点の midpoint に Ni 原子を配置したものである。Ni から最も近い C 原子までの距離は 1.938\AA である。計算結果のクラスターサイズ依存性を調べるために、 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ よりも小さい $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ に対する計算も行った。 $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ は、表1に示されている二つの空格子点、Ni 原子、 $(\bar{1} \bar{1} 1)$ と $(2 2 0)$ に同等な6個の C 原子、

外向きの C ダングリング・ボンドを終端するための 18 個の H 原子からなる。

$\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ と $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ の計算において、 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ クラスターの荷電状態が中性となるように、また、系の全スピンの 1 となるように、上向きスピンを持つ電子数を 162 個、下向きスピンを持つ電子数を 160 個とした。 $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ クラスターに対しては、上向きスピンを持つ電子数を 42 個、下向きスピンを持つ電子数を 40 個とした。

表 1 モデルクラスター $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ における原子配置。位置座標における“1”は、 0.889\AA に対応する。また、上付きのバーは、マイナスを意味する。同等なもの座標は、位置座標の座標成分を置換することにより得られる。このモデルには、各空格子点から第 4 近接以内の C 原子が含まれている。

原子の種類	位置座標	同等なもの個数
[空格子点]	(0 0 0)	1
[空格子点]	(1 1 1)	1
Ni	(0.5 0.5 0.5)	1
C	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	3
	(2 2 0)	3
	($\bar{2}$ $\bar{2}$ 0)	3
	($\bar{2}$ 2 0)	6
	($\bar{3}$ 1 1)	3
	(3 $\bar{1}$ 1)	6
	($\bar{3}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$)	3
	(4 0 0)	3
	($\bar{4}$ 0 0)	3
	(3 3 1)	3
	(4 2 2)	3
	(5 1 1)	3
H	クラスターの表面に存在する C ダングリング・ボンドを終端するために $\text{C-H} = 1.09\text{\AA}$ 、 $\angle\text{HCH} = 109.5^\circ$ となる位置に 42 個の H 原子を配置する。これらの H 原子は、本来あるべき C-C 結合直線上にある。	

3. 2 空格子点・Ni・空格子点欠陥に対して計算された不対電子軌道の波動関数

構造最適化は行わなかった。従って、系は D_{3d} 点群対称性を持つ。不対電子が存在する軌道は、 D_{3d} 群の既約表現 e_u に属する 2 重縮退した Kohn-Sham 軌道 $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$ である。これらの各々に 1 個ずつ不対電子が入っている。これらの軌道は、大まかに言えば、空格子点方向を向いた空格子点の第一近接に位置する C 原子上のダンダリング・ボンドの線形結合である。より正確に言えば、この線形結合に Ni-4p 軌道が反結合的に混じっている。

3. 3 空格子点・Ni・空格子点欠陥に対する微細および超微細構造定数の計算結果

局所スピン密度近似 (LSDA) および密度勾配補正を考慮した局所スピン密度近似 (GC-LSDA) を用いて、上記の構造を持つ $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ および $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ クラスタに対して計算した微細構造定数および超微細構造定数を表 2 に示す。

表 2 $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ および $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ クラスタを用いて計算された微細構造定数と超微細構造定数 (単位: mT)。比較のため $g = 2.0039$ を持つ ESR 信号から得られた実験結果 (文献 1) も示す。ここで、Z 軸は欠陥の対称軸 (空格子点-Ni-空格子点を結ぶ直線) に平行である。 λ_i は式(12)により計算されたものであり、磁場 \mathbf{B} が i 軸方向を向いている場合に対応している。 $\bar{\lambda}_X$ ($\bar{\lambda}_Y$) は、磁場 \mathbf{B} を XY 平面内で回転した時の λ_X (λ_Y) の平均値である。 $\sigma(\lambda_X)$ は λ_X の標準偏差である。

		微細構造定数		超微細構造定数			
計算方法	モデル	$D_{XX} = D_{YY}$	D_{ZZ}	$^{13}\text{C} (*)$		^{61}Ni	
				$\bar{\lambda}_X = \bar{\lambda}_Y$ ($\sigma(\lambda_X)$)	λ_Z	$\lambda_X = \lambda_Y$	λ_Z
LSDA	$\text{NiC}_6\text{H}_{18}$	-15.0	30.0	2.99(0.43)	2.49	0.10	1.64
	$\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$	-12.4	24.8	2.26(0.39)	1.82	0.40	1.42
GC-LSDA	$\text{NiC}_6\text{H}_{18}$	-14.8	29.6	3.25(0.45)	2.71	0.28	1.86
	$\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$			2.55(0.42)	2.07	0.20	1.64
実験結果 (測定温度 33K)		-11.2	22.4	2.83		2.9	

(*) ($\bar{1} \bar{1} 1$) と ($2 2 0$)、および、それらと同等な位置に存在する C 原子。

表2より、計算結果のクラスターサイズ依存性はかなり大きい。これは、 $\text{NiC}_6\text{H}_{18}$ が極端に小さく、 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ との大きさの差が大きいことから当然の結果と言える。しかし、ここで問題にしている欠陥状態の波動関数は上で述べたようにCダンダリング・ボンドの線形結合であり、その広がりには $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ の大きさよりも小さいと考えられる。従って、 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ は、問題にしている欠陥モデルに要求される大きさの条件を満たしている。

微細構造定数への計算方法(LSDAとGC-LSDA)の違いによる影響は極めて小さい。 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ に対するLSDA近似による計算値($D_{XX} = -12.4\text{mT}$)は実験値($D_{XX} = -11.2\text{mT}$)をよく再現しており、GC-LSDA近似による計算値もほぼ同じになると推定される。また、 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ の空格子点の第一近接に位置する6個の ^{13}C に対するGC-LSDA近似による超微細構造定数の計算値($\bar{\lambda}_X = 2.55\text{mT}$)も実験値(2.83mT)をよく再現している。

他方、表2から明らかなように、 ^{61}Ni に対するGC-LSDA近似による超微細構造定数の計算値($\lambda_X = 0.20\text{mT}$)は実験値(2.9mT)の約7%に過ぎない。しかし、このことから直ちに、問題にしているESR信号の起源としての空格子点-Ni-空格子点モデルの可能性が否定されることはない。何故ならば、遷移金属元素との等方的超微細構造定数(式(4)の a_{iso})、特に今の場合と同様にそれがスピン偏極効果だけの寄与しか持たない場合、その正確な値を計算で求めることは極めて困難であることが知られているからである⁵⁾。

より精度の高い計算方法として、Hartree-Fock形式で交換相互作用をある程度考慮するBeckeにより提案された方法がある⁶⁾。十分な自由度を持つSlater型基底関数を用いたこの方法による計算が望まれる。

4. 結論

IakubovskiiらによりCVD多結晶ダイヤモンド薄膜において観測された $g=2.0039$ を持つESR信号(微細構造および超微細構造を持つ)の起源が[空格子点-Ni-空格子点]欠陥であるという主張¹⁾の正否を確かめるために、モデルクラスターに対して密度汎関数法を用いた電子状態計算を行った。 $\text{NiC}_{42}\text{H}_{42}$ クラスターに対して計算された微細構造定数と空格子点の第一近接に位置する6個の ^{13}C に対する超微細構造定数は、実験結果とよい一致を示した。しかし、 ^{61}Ni に対する超微細構造定数の計算値は、ESR信号から得られた実験値を再現することができなかった。この不一致の原因としては、遷移金属元素に対する等方的超微細構造定数の精度の高い計算の困難さが挙げられる。空格子点-Ni-空格子点欠陥モデルの正否を明確にするため、より精度の高い計算方法による計算が必要である。

参考文献

- 1) K. Iakoubovskii, A. Stesmans, B. Nouwen and G. J. Adriaenssens, *Phys. Rev. B* **62**, 16587 (2000).
- 2) 石井信彦, 福井工業大学研究紀要 第31号 47 (2001).
- 3) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- 4) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- 5) U. Gerstmann and H. Overhof, *Physica B* **273-274**, 88 (1999).
- 6) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

(平成14年12月5日受理)