

# ダイヤモンド中の置換型Ni不純物に対する超微細結合定数の計算

石 井 信 彦\*

## Calculations of Hyperfine Coupling Constants for Substitutional Ni Atom in Diamond

Nobuhiko Ishii

The hyperfine coupling constants for substitutional Ni atom in diamond have been calculated using the density-functional theory. The calculated hyperfine coupling constants for  $^{61}\text{Ni}$  and  $^{13}\text{C}$  are in good agreement with ones estimated from the observed ESR signals with  $g = 2.0319$ . It was confirmed from these results that the origin of the  $g = 2.0319$  signal is substitutional Ni-ions and the electronic state has  $S = 3/2$  [J. Isoya *et al.* : Phys. Rev. B41, 3905 (1990)].

### 1. 序論

Ni 不純物を含むダイヤモンド中の欠陥の電子状態が、電子スピン共鳴 (ESR) 測定により、調べられている<sup>1-3)</sup>。等方的  $g$  値、 $g = 2.0319$  を持つ ESR 信号に関する結果の要約は次のようである。 $^{61}\text{Ni}$  における等方的超微細結合定数  $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni}) = 6.5\text{G}$ 、および、二つの異なる位置にある  $^{13}\text{C}$  に対する等方的超微細結合定数  $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 6.7\text{G}$ 、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 3.1\text{G}$  と、異方的超微細結合定数の主値  $B_i(^{13}\text{C}) = (6.6\text{G}, -3.3\text{G}, -3.3\text{G})$ 、 $B_i(^{13}\text{C}) = (0.74\text{G}, -0.36\text{G}, -0.38\text{G})$  が観測された。これらの結果から、Ni 不純物はダイヤモンド中に置換型で入り、その荷電状態は  $-1$  価であり、スピン状態は  $S = 3/2$  であると結論された<sup>3)</sup>。

Ni 不純物を含むダイヤモンドにおける上記の結果に対する解釈の妥当性を確かめるためには、理論計算による結果との比較検討が不可欠である。最近 Gerstmann らにより行われた *ab initio* 計算では、原子構造の緩和 (構造最適化) が考慮されておらず、計算結果は実験結果と十分に一致しているとはいいがたい<sup>4)</sup>。

このような状況において、本小論では、上記解釈の妥当性を確かめることを目的として行ったダイヤモンド中の Ni 不純物に対する超微細結合定数の計算について報告する。

---

\* 電気工学科

## 2. 計算方法

計算は、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。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ことになる<sup>5,6)</sup>。

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

ここで、 $\sigma$ 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、

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

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。

$E_{xc}$ は、交換相関エネルギーであり、 $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ と $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ の普遍的な汎関数である。その存在は証明されているが、その厳密な表式は知られていない。しかし、いくつかの有効な近似表式が知られており、本研究においてもそれらを用いる。このような近似を局所スピン密度近似(LSDA)という。局所スピン密度近似での $E_{xc}$ を $E_{xc}[\text{LSDA}]$ と記す。ここでは、 $E_{xc}[\text{LSDA}]$ の交換部分として Hartree-Fock 近似における一様電子ガスに対する表式を、相関部分として Ceperley-Alder の局所相関エネルギー<sup>7)</sup>を数式化した Vosko らによる表式<sup>8)</sup>を用いる。この $E_{xc}[\text{LSDA}]$ は、 $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ と $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ のみ(その座標微分などは含まない)の汎関数として表現されている。局所スピン密度近似は、その単純さにもかかわらず、物理量を実験結果と比較し得る精度で計算する能力を持っている。更に精度を上げる試みの中に、 $E_{xc}$ への密度勾配の効果を考慮する近似がある。つまり、 $\nabla\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ と $\nabla\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ に依存する補正を考慮する近似である。この補正を $E_{xc}[\text{GC}]$ と記す。 $E_{xc}[\text{GC}]$ の交換部分として Becke による表式<sup>9)</sup>を、相関部分として Perdew による表式<sup>10)</sup>を用いる。以上をまとめると、

$$\text{局所スピン密度近似} \quad : \quad E_{xc} \approx E_{xc}[\text{LSDA}]$$

$$\text{密度勾配補正を考慮した局所スピン密度近似} \quad : \quad E_{xc} \approx E_{xc}[\text{LSDA}] + E_{xc}[\text{GC}]$$

ということである。

計算では、Kohn-Sham 軌道  $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ を個々の原子に中心を持つ Slater 型軌道 $\phi_\mu(\mathbf{r})$ の線形結合として次のように近似する。

$$\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu A} C_{i\sigma\mu A} \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A), \quad \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \propto |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^l \exp(-\alpha_n |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|)$$

ここで、 $\mu$ が  $s$ 型の場合は  $l = 0$  または  $1$ 、 $p$ 型の場合は  $l = 1$ 、 $d$ 型の場合は  $l = 2$  を用いた。 $l+1$ が主量子数  $n$  に対応する。各原子に対する基底関数系と指数値  $\alpha_n$  を表 1 に示す。数値計算は、Becke<sup>11)</sup> および Becke と Dickson<sup>12)</sup> の方法に従った。

$\mathbf{R}_X$  に位置する核 X と不対電子との超微細結合定数は、

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

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

で与えられる。ここで、 $g_e$  と  $g_X$  は、自由電子と核子 X の  $g$ -値であり、 $\beta_B$  と  $\beta_n$  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る。

表 1. 計算に用いられた Slater 型軌道の指数値  $\alpha_n$  (原子単位) と各原子に対する基底関数系。基底関数系 (i, j, k) は、指数値  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i$  を持つ  $1s$ -型 Slater 軌道、指数値  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j$  を持つ  $2p$ -型 Slater 軌道、指数値  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$  を持つ  $3d$ -型 Slater 軌道を含む。但し、Ni(2+8,8,6) においては、 $p$  型と  $d$  型に関しては上述の通りとし、 $s$  型については、 $\alpha_9$  と  $\alpha_{10}$  は  $1s$ -型、 $\alpha_1 \sim \alpha_8$  は  $2s$ -型とする。

原子 (基底関数系)	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_7$	$\alpha_8$	$\alpha_9$	$\alpha_{10}$
H (1,0,0)	1									
C (6,4,1) <sup>a)</sup>	0.85	1	1.8	3.5	6	9				
C (6,4,0) <sup>b)</sup>	0.85	1	1.8	3.5	6	9				
Ni (10,8,6)	0.7	1.1	1.8	3	4.5	6.5	9.5	14	20	28
Ni (2+8,8,6)	0.7	1.1	1.8	3	4.5	6.5	9.5	14	20	28

<sup>a)</sup> Ni の第一近接の C 原子に対して用いられた。 <sup>b)</sup> それら以外の C 原子に対して用いられた。

### 3. 計算結果および考察

#### 3. 1 構造最適化

ダイヤモンドにおける原子配置を表 2 に示す。計算は、表 2 の (0 0 0) の位置に Ni 原子を配置し、そのまわりに (1 1 1) から (4 0 0) までの 34 個の C 原子を配置し、更にこのクラスター表面の C 原子のダングリング・ボンドを終端するために 36 個の H 原子を配置した NiC<sub>34</sub>H<sub>36</sub> クラスターを用いて実行された。このクラスターは  $T_d$  点群対称性を持ち、Ni-C および C-C 結合長は 1.54 Å、C-H 結合長は 1.09 Å、結合角はすべて 109.5° とした。 $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$  と  $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$  の計算において、NiC<sub>34</sub>H<sub>36</sub> クラスターの荷電状態が -1 価となるように、また、系の全スピンの 3/2 となるように、上向きスピンを持つ電子数を 136 個、下向きスピンを持つ電子数を 133 個とした。

表2. ダイヤモンドにおける一つの原子（その座標を(0 0 0)とする）のまわりの他の原子の座標。(0 0 0)から見て、示された原子と同等な原子（同じ距離に位置する原子）の座標を求めるには、座標成分を置換するか、3つの座標成分のうちの2つの符号を変えるかすればよい。表中の ' $\bar{3}$ ' は、-3を意味する。

原子の座標（ ' $1$ ' が 0.889Å に対応する）	同等な原子の個数
(0 0 0)	
(1 1 1)	4
(2 2 0)	12
( $\bar{3}$ 1 1)	12
(4 0 0)	6
(3 3 1)	12

原子構造の最適化は、局所スピン密度近似を用いて、 $T_d$ 対称性を保持したままで、(1 1 1)殻と(2 2 0)殻の原子を動かしその他の原子は固定したままで行われた。この計算においては、Ni 原子に対する基底関数系として、表1の Ni(10,8,6) 基底関数系を用いた。この最適化により、(1 1 1)殻の原子は外方向に 0.20Å 移動した。これに対して(2 2 0)殻の移動は非常に小さく 0.01Å であった。この移動の結果、Ni-C((1 1 1)殻)の結合長は 1.74Å に伸びた。また、(1 1 1)殻と(2 2 0)殻の C 原子間の結合長は 1.49Å に縮まり、その結合角は 116.0°となった。

### 3. 2 超微細結合定数

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、上記構造最適化によって得られた-1価に帯電した  $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$  クラスタに対して計算された超微細結合定数を表3に示す。3個の不対電子は、 $T_d$ 群の既約表現  $t_2$  に属する3重縮退した Kohn-Sham 軌道  $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$  の各々に1個ずつ入っている。これらの軌道は、主に Ni-3d 軌道とその第一近接 ((1 1 1)殻) の C-2p 軌道に局在している。

得られた計算結果の計算方法依存性は、全体的に非常に小さい。Ni に対して用いられた基底関数系の違いによる計算結果  $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  への影響は幾分目立つが、基底関数系の違いの程度を考えれば、むしろその差は小さいと言える。従って、Ni に対して用いられた基底関数系は、そのいずれもが、十分な精度を持っていると考えられる。C と H に対して用いられた基底関数系は、既にその信頼性が確かめられている。

表3. -1価に帯電した構造最適化された  $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$  クラスターを用いて計算された超微細結合定数 (単位: G)。LSDA は局所スピン密度近似、GC-LSDA は密度勾配補正局所スピン密度近似によることを意味する。比較のため、 $g = 2.0319$  を持つ ESR 信号から得られた実験結果も示す。

	$a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$	構造最適化により移動した (1 1 1)	
		$a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$	$B_i(^{13}\text{C})$
LSDA <sup>a)</sup>	8.0	2.0	(6.2, -3.1, -3.1)
LSDA <sup>b)</sup>	4.7	2.2	(6.4, -3.2, -3.2)
GC-LSDA <sup>a)</sup>	10.0	3.0	(6.8, -3.4, -3.4)
GC-LSDA <sup>b)</sup>	5.4	3.2	(6.8, -3.4, -3.4)
実験結果 <sup>c)</sup>	6.5	6.7	(6.6, -3.3, -3.3)

<sup>a)</sup> Ni 原子の基底関数系として表1の  $\text{Ni}(10,8,6)$  を用いた。

<sup>b)</sup> Ni 原子の基底関数系として表1の  $\text{Ni}(2+8,8,6)$  を用いた。

<sup>c)</sup> 参考文献 3)。  $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  の符号は決定されていない。

Ni の第一近接に位置する  $^{13}\text{C}$  での  $B_i(^{13}\text{C})$  に対する計算結果は、計算方法にほとんど依存せず、実験結果とよく一致している。また、表3には記載されていないが、 $^{61}\text{Ni}$  における  $B_{ij}$  に対する計算結果はそのすべての成分が 0 G であり、実験結果と一致している。第2節において示された  $B_{ij}$  に対する計算式からも判るように、それは空間積分として計算される。従って、 $B_{ij}$  に対する計算結果と実験結果の一致は、計算による上向きスピンを持つ電子の密度と下向きスピンを持つ電子の密度の差が現実のそれをよく再現していることを意味する。

これに対して、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$  と  $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  に対する計算結果は、符合の違いを無視しても、必ずしも実験結果とよく一致しているとは言えない。第2節において示された  $a_{\text{iso}}$  に対する計算式からも判るように、それは原子核の位置その一点における上向きスピンを持つ電子の密度と下向きスピンを持つ電子の密度の差に比例している。そして、この両者はほとんど同じ値を持つ非常に大きな数である。これが、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$  と  $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$ 、特に、 $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  における計算方法依存性の一因であり、正確な  $a_{\text{iso}}$  を得ることを困難にしている理由である。

以上のことを考慮して、表3における  $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  の計算結果と実験結果を比較すれば、むしろ両者はよく一致していると解釈できる。また、このことから、我々は、 $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  の符号は正であると結論する。Gerstmann らの計算結果でも、 $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$  の符号は正になっていることを付記しておく <sup>4)</sup>。

他方、表3における $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$ に対しては、より精度が高いと考えられている GC-LSDA による結果は、LSDA によるものより約 1G ほど実験結果に近づいてはいるものの、実験値より約 3.5 G ほど小さい。この差の上記以外の原因として、計算に用いたクラスターにおける (1 1 1) 殻と (2 2 0) 殻の C 原子間の結合角 ( $116.0^\circ$ ) が現実の構造より若干大きくなっている、という可能性が考えられる。これは、構造最適化において (2 2 0) 殻の外側の原子は固定されていたからである。この結合角の違いによる計算結果への影響は、この結合角が  $112^\circ \sim 116^\circ$  ぐらゐの範囲では、 $1^\circ$  減少すると、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$  は約 1G 増加する、という程度である。以上のことを考慮すれば、表3に示された  $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$  に対する計算結果は、実験結果をよく再現していると言える。

実験によれば、もう一つの  $^{13}\text{C}$  センターに対する超微細結合定数、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 3.1\text{G}$  と  $B_i(^{13}\text{C}) = (0.74\text{G}, -0.36\text{G}, -0.38\text{G})$  が測定されている<sup>3)</sup>。しかし、我々の計算結果からこの  $^{13}\text{C}$  センターの位置を決定することは、計算に用いたクラスターが小さいため困難である。

本研究においては、計算結果のクラスターサイズ依存性を調べるための計算は全く行っていない。前に述べたように、不対電子が占有している Kohn-Sham 軌道  $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$  が、主に Ni-3d 軌道とその第一近接の C-2p 軌道に局在していることを考えると、計算結果へのクラスターサイズ依存性は小さいと推定される。従って、これまで述べてきた計算結果と実験結果の一致が、より大きなクラスターモデルを用いた計算によって損なわれることはないと考えられる。この推定を確認するためにも、また、直前に触れたもう一つの  $^{13}\text{C}$  センターの位置を決定するためにも、より大きなクラスターモデルを用いた計算の実行が望まれる。

#### 4. 結論

Ni 原子が置換型に入ったダイヤモンドのモデルとしての  $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$  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い、 $^{61}\text{Ni}$  とその第一近接に位置する  $^{13}\text{C}$  に対する超微細結合定数を求めた。計算では、 $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$  クラスターの荷電状態を  $-1$  価とし、その電子状態の全スピンを  $3/2$  として構造最適化を行い、これにより、Ni-C 結合長は  $1.74\text{\AA}$  となった。この構造に対して得られた超微細結合定数は、実験による  $g = 2.0319$  の ESR 信号から求めたものとよく一致している。この結果から、「 $g = 2.0319$  の ESR 信号の起源となる Ni 不純物はダイヤモンド中に置換型で入り、その荷電状態は  $-1$  価であり、スピン状態は  $S = 3/2$  である。」という文献 3) の結論が確認された。

#### 参考文献

- 1) H. N. Loubser and W. P. van Ryneveld, *Nature (London)* **211**, 517 (1966).
- 2) M. I. Samoilovich, G. N. Bezrukov and V. P. Butuzov, *JETP Lett.* **14**, 379 (1971).
- 3) J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang and M. K. Bowman, *Phys. Rev.* **B41**, 3905 (1990).
- 4) U. Gerstmann, M. Amkreutz and H. Overhof, *Physica B* **273-274**, 632 (1999).
- 5) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

- 6) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 7) D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- 8) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- 9) A. D. Becke, Phys. Rev. **A38**, 3098 (1988).
- 10) J. P. Perdew, Phys. Rev. **B33**, 8822 (1986); **B34**, 7406 (1986).
- 11) A. D. Becke, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- 12) A. D. Becke and R. M. Dickson, J. Chem. Phys. **89**, 2993 (1988).

(平成12年12月5日受理)