

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 II

石 井 信 彦*

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

Nobuhiko Ishii

The hyperfine coupling constants for substitutional Ni atom in diamond have been calculated using the density-functional theory for negatively charged $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ cluster. The calculated hyperfine coupling constants for ^{61}Ni and ^{13}C are in good agreement with ones estimated from the observed ESR signals with $g = 2.0319$ [J.Isoya *et al.* : Phys. Rev. B41, 3905 (1990)]. From these results I could identify the sites of three observed hyperfine centers and confirm that the origin of the $g = 2.0319$ signal is substitutional Ni^- ions with $S = 3/2$.

1. 序論

最近、我々は、置換型 Ni 不純物を含むダイヤモンドに対するモデルとしての $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$ クラスタに密度汎関数法を適用してその電子状態を計算し、電子スピン共鳴 (ESR) 測定の結果¹⁾ [g -テンソルは等方的で、 $g = 2.0319$ 。 ^{61}Ni における等方的超微細結合定数 $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni}) = 6.5\text{G}$ 、二つの異なる位置にある ^{13}C に対する等方的および異方的超微細結合定数、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 6.7\text{G}$ と $B_i(^{13}\text{C}) = (6.6, -3.3, -3.3)\text{G}$ 、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 3.1\text{G}$ と $B_i(^{13}\text{C}) = (0.74, -0.36, -0.38)\text{G}$ 。] と比較検討した²⁾。そして、これらの計算結果の範囲内で、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 Isoya らの解釈¹⁾ を確認した。

しかし、計算に用いたクラスタの大きさが小さいため、超微細結合定数 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 3.1\text{G}$ と $B_i(^{13}\text{C}) = (0.74, -0.36, -0.38)\text{G}$ を持つ超微細相互作用中心の位置を特定することは出来なかった。また、計算結果のクラスタサイズ依存性も調べられなかった。本小論では、これら二つのことを明確にし、Isoya らの解釈¹⁾ をより厳密に確認するために行ったクラスタモデル $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ に対する超微細結合定数の計算について報告する。

* 宇宙通信工学科

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。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)}。

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

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、

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

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。文献2)において示したように、局所スピン密度近似と密度勾配の効果を検討した局所スピン密度近似とを用いて得られた結果に本質的な差が見られなかったため、本研究においては、局所スピン密度近似だけをを用いた。 E_{xc} 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⁵⁾を数式化した Vosko らによる表式⁶⁾を用いる。この E_{xc} 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。

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、 μ 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 α_n を表1に示す。これらは、文献2)において用いられたものである。数値計算は、Becke⁷⁾および Becke と Dickson⁸⁾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、

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

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

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、 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 $n_e = 3$ である。 $g_e = 2.0023$ であり、また、 ^{61}Ni に対して $g_{\text{Ni}} = -0.7500/(3/2) = -0.5000$ 、 ^{13}C に対して $g_c = 0.7024/(1/2) = 1.4048$ である⁹⁾。

表 1. 計算に用いられた Slater 型軌道の指数値 α_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、 α_9 と α_{10} は $1s$ -型、 $\alpha_1 \sim \alpha_8$ は $2s$ -型とする。

原子 (基底関数系)	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	α_8	α_9	α_{10}
H (1,0,0)	1.0									
C (6,4,1) ^{a)}	0.85	1.0	1.8	3.5	6.0	9.0				
C (6,4,0) ^{b)}	0.85	1.0	1.8	3.5	6.0	9.0				
Ni (2+8,8,6)	0.7	1.1	1.8	3.0	4.5	6.5	9.5	14.0	20.0	28.0

^{a)} Ni の第一近接の C 原子に対して用いられた。^{b)} 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 負に帯電した置換型 Ni 原子に対するモデルクラスター

ダイヤモンドにおける原子配置を表 2 に示す。まず、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 (5 1 1) までの 86 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 76 個の H 原子を配置した $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスターを考える。このクラスターは、構造最適化を行わなければ、Ni-C および C-C 結合長は 1.54Å、C-H 結合長は 1.09Å、結合角はすべて 109.5°である。

文献 2) において行われた $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$ に対する構造最適化により、(1 1 1)殻の原子は外方向に 0.20Å 移動し、これに比べて(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 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。我々は、 $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスターの Ni 原子の周りの原子配置としてこの構造を採用して、このように構成されたモデルクラスターに対して計算を実行した。

$\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ と $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ の計算において、クラスターの荷電状態が -1 価となるように、また、系の全スピンが 3/2 となるように、上向きスピンを持つ電子数を 312 個、下向きスピンを持つ電子数を

309 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つの符号を変えればよい。表中の \bar{a} は、 $-a$ 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
(4 2 2)	12
($\bar{4}$ 2 2)	12
($\bar{3}$ 3 3)	4
(5 1 1)	12

3. 2 負に帯電した置換型 Ni 原子モデルに対して計算された不対電子軌道の波動関数

上記の構造を持つ-1価に帯電した $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスターでは、不対電子が存在する軌道は、 T_d 群の既約表現 t_2 に属する3重縮退した Kohn-Sham 軌道 $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$ 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、主に Ni-3d 軌道とその第一近接（構造緩和を受けた(1 1 1)殻）の C-2p 軌道に局在している。より詳細にこのことを示す。

まず、Kohn-Sham 軌道 $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$ に対して、この波動関数における原子 A に属する軌道の割合を次の N_A で定義する。

$$N_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda B} C_{i\uparrow\mu A} C_{i\uparrow\lambda B} S_{\mu A \lambda B}, \quad S_{\mu A \lambda B} = \langle \phi_{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A) | \phi_{\lambda}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B) \rangle$$

このとき、

$$\sum_A N_A = 1$$

である。いま問題にしている3重縮退した Kohn-Sham 軌道 $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$ の各々で、

$$N_{\text{Ni}} = 0.21, \quad N_{4\text{C}} \equiv \sum_{4\text{C atoms of the FNN of Ni}} N_{\text{A}} = 0.53$$

である。ここで、和は、Ni 原子の第一近接に位置する構造緩和を受けた (1 1 1) 殻の 4 個の C 原子について取る。 N_{Ni} への寄与はすべて $3d$ 軌道からのものであり、 $N_{4\text{C}}$ への寄与はほとんど $2p$ 軌道からのものである。

3. 3 負に帯電した置換型 Ni 原子モデルに対する超微細結合定数の計算結果

局所スピン密度近似を用いて、上記の構造を持つ -1 価に帯電した $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ 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。

表 3. -1 価に帯電した $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスタを用いて局所スピン密度近似で計算された超微細結合定数 (単位: G)。比較のため、 $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$ クラスタに対する計算結果、および、 $g = 2.0319$ を持つ ESR 信号から得られた実験結果も示す。

原子位置	(0 0 0)	構造最適化により移動した (1 1 1)		(3 3 1)	
パラメータ	$a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$	$a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$	$B_i(^{13}\text{C})$	$a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$	$B_i(^{13}\text{C})$
計算結果					
$\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$	5.0	2.4	(7.0, -3.5, -3.5)	3.9	(0.69, -0.30, -0.39)
$\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$ *	4.7	2.2	(6.4, -3.2, -3.2)		
実験結果**	6.5	6.7	(6.6, -3.3, -3.3)	3.1	(0.74, -0.36, -0.38)

* 文献 2)。 ** 文献 1)。

表 3 に示された $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスタと $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$ クラスタに対する計算結果の比較から、計算結果のクラスタサイズ依存性は、非常に小さいことが分かる。また、文献 2) において、計算結果の計算方法 (密度汎関数、基底関数) 依存性も小さいことが確認された。従って、本小論や文献 2) における計算結果と実験結果との比較が意味を持つ、ということが立証された。

ダイヤモンド中に置換型に入った ^{61}Ni 原子における等方的超微細結合定数 $a_{\text{iso}}(^{61}\text{Ni})$ は、実験結果とよく一致している。また、その第一近接に位置する ^{13}C での異方的超微細結合定数の主値 $B_i(^{13}\text{C})$ に対する計算結果も実験結果とよく一致している。しかし、その $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$ に対する計算結果と実験結果との一致はよくない。文献 2) において述べたように、この不一致の原因は、計算に用いたクラスタにおけるこの C 原子のまわりの C-C 結合の結合角 (116.0°) が現実の構造より若干大きくなっていることである、と推定される。以上のことより、ダイヤモンド中に置

換型に入った ^{61}Ni 原子、および、その第一近接 (Ni 原子から遠ざかる方向に完全結晶のダイヤモンドの原子位置より 0.20\AA 移動した位置) に位置する ^{13}C 原子が、 $g = 2.0319$ の ESR 信号における主たる二つの超微細相互作用中心である、と結論される。

実験によれば、もう一つの ^{13}C 原子に対する超微細結合定数、 $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 3.1\text{G}$ と $B_i(^{13}\text{C}) = (0.74, -0.36, -0.38)\text{G}$ が見積もられている¹⁾。表3に示したように、我々の計算結果によれば、 ^{61}Ni 原子が(000)に位置しているとしたとき、表2の(331)に位置する ^{13}C 原子に対する超微細結合定数が、この実験値によく一致している。しかし、計算に用いた $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスタにおいて、(331)に位置する ^{13}C 原子は、3個の C 原子と1個の H 原子と結合している。これは、4個の C 原子と結合していないという意味で、現実とは異なる。この違いが、(331)に位置する ^{13}C 原子に対する超微細結合定数の計算結果に、どの程度の影響を及ぼすかが問題となる。

この節のはじめに述べたように、3個の不対電子は、主に Ni-3d 軌道とその第一近接 ((111) 殻) の C-2p 軌道に局在している3重縮退した Kohn-Sham 軌道 $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$ に1個ずつ入っている。これらの波動関数の振幅は、大まかに言えば、Ni 原子から遠ざかると共に速やかにゼロに近づく。(331)に位置する C 原子は、(220)、(242)、(422)に位置する3個の C 原子と1個の H 原子と結合している。次の段落において示されるように、(422)に位置する ^{13}C 原子 (従って、(242)に位置する ^{13}C 原子においても) における超微細結合定数は非常に小さい。これは、 $\psi_{i\uparrow}(\mathbf{r})$ のそこでの振幅がゼロに近いからである。また、(331)に位置する C 原子が結合している H 原子の位置での振幅もゼロに近い。これらのことから、 $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスタを用いて計算された(331)に位置する ^{13}C 原子に対する超微細結合定数は、十分、実験結果と比較し得る精度を持っていると考えられる。表3に示された計算結果は、すぐ下で示すこれ以外の位置における ^{13}C 原子における計算結果のどれよりも、今問題にしている実験結果 [$a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 3.1\text{G}$ 、 $B_i(^{13}\text{C}) = (0.74, -0.36, -0.38)\text{G}$]¹⁾ をよく再現している。

他の位置における ^{13}C 原子に対する超微細結合定数の計算結果は以下のとおりである：

$$\begin{aligned} (220) : \quad & a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 0.00\text{G}, \quad B_i(^{13}\text{C}) = (0.55, -0.11, -0.44)\text{G} \\ (\bar{3}11) : \quad & a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 0.97\text{G}, \quad B_i(^{13}\text{C}) = (0.21, 0.00, -0.21)\text{G} \\ (400) : \quad & a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = -0.06\text{G}, \quad B_i(^{13}\text{C}) = (0.16, -0.06, -0.10)\text{G} \\ (422) : \quad & a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 0.02\text{G}, \quad B_i(^{13}\text{C}) = (0.05, -0.02, -0.03)\text{G} \end{aligned}$$

これらはいずれも、ESR 信号から見積もられた超微細結合定数のどれとも一致していない。これらの位置にある ^{13}C 原子での超微細相互作用はその絶対値が小さいため、観測された ESR 信号から抽出されなかったと考えられる。

3. 4 空格子欠陥に対する超微細結合定数との類似性

ダイヤモンド中における中性の単一空格子欠陥の $S = 2$ を持つ励起状態¹⁰⁾ と $S = 3/2$ を持つ負に帯電した単一空格子欠陥¹¹⁾ に対する ESR や ENDOR 測定より、これらに対してもそれぞれ二つの位置における ^{13}C 原子での超微細結合定数が観測された。単一空格子欠陥は、表 2 における (0 0 0) の位置が空格子点となっている欠陥である。従って、これら二種類の空格子欠陥と本論文のテーマである置換型 Ni 原子モデルにおける原子構造は、位置 (0 0 0) において極端に異なる。また、(1 1 1) 殻の構造緩和も異なるであろう。この (1 1 1) 殻での構造緩和は、中性と負に帯電した単一空格子欠陥においても異なる¹²⁾。しかし、これら以外の C 原子の配置には大きな違いはないと考えられる。

これらの構造の違いを反映して、これら三者における構造緩和した (1 1 1) 殻での ^{13}C 原子での超微細結合定数（絶対値の大きい方）は、互いに異なる^{1,10,11)}。計算結果もそれを再現している^{2,12)}。しかし、絶対値の小さい ^{13}C 超微細結合定数は、これら三者で非常に似ている。我々は、本論文および文献 12) における計算結果より、これらはすべて (3 3 1) 殻に位置する ^{13}C 原子での超微細相互作用によるものであると結論した。

単一空格子欠陥において不対電子が存在する Kohn-Sham 軌道は、大まかに言えば、(1 1 1) 殻の四つの C 原子上に個別に局在した (0 0 0) 方向を向いた四つの sp 混成軌道が互いに弱く相互作用して線形結合したものである。これに対して置換型 Ni 原子の場合は、不対電子が存在する Kohn-Sham 軌道は、これら四つの sp 混成軌道が Ni-3d 軌道と相互作用して反結合的に線形結合したものである。現実には、これら四つの sp 混成軌道はそのまわりに存在する C 原子上の軌道と相互作用をしており、不対電子が存在する Kohn-Sham 軌道は (0 0 0) から遠ざかるにつれて裾を引く。ダイヤモンド構造の特徴の反映として、その振幅が (3 3 1) 殻上の C 原子上で目立った値を取ったものと考えられる。

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 $\text{NiC}_{86}\text{H}_{76}$ クラスタに対して、密度汎関数法を用いた電子状態計算を行った。その結果と文献 2) における $\text{NiC}_{34}\text{H}_{36}$ クラスタに対する計算結果との比較から、計算結果のクラスターサイズ依存性は非常に小さいことが確認された。従って、計算結果と実験結果との比較が意味を持つ。(0 0 0) に ^{61}Ni が位置しているとして、この ^{61}Ni 原子、および、その第一近接である構造緩和した (1 1 1) 殻に位置する ^{13}C 原子、更に、(3 3 1) 殻に位置する ^{13}C 原子に対する超微細結合定数が、 $g = 2.0319$ の ESR 信号より見積もられた三つすべての超微細相互作用中心に対する超微細結合定数を再現していることを見出した。つまり、観測された三つすべての超微細相互作用中心のダイヤモンド結晶中の位置を同定することができた。これにより、「 $g = 2.0319$ 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1)の結論が確認された。

参考文献

- 1) J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang and M. K. Bowman, Phys. Rev. **B41**, 3905 (1990).
- 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) D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- 6) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- 7) A. D. Becke, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- 8) A. D. Becke and R. M. Dickson, J. Chem. Phys. **89**, 2993 (1988).
- 9) D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics (74th Edition) (1993-1994).
- 10) J. A. van Wyk, O. D. Tucker, M. E. Newton, J. M. Baker, G. S. Woods and P. Spear, Phys. Rev. **52**, 12657 (1995).
- 11) J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S. C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh and Y. Moriya, Phys. Rev. **45**, 1436 (1992).
- 12) 石井信彦、清水立生、第61回応用物理学会学術講演会予稿集(2000).

(平成13年12月5日受理)