

酸化物・窒化物半導体における 点欠陥の電子構造と機能 —第一原理計算による新しい理解—

大場 史康*

1. はじめに

酸化物や窒化物等の化合物半導体では、複数のサイトにおける空孔や格子間原子、アンチサイト原子といった多様な欠陥種が存在する。さらに、各欠陥がフェルミレベルに応じて様々な荷電状態やスピン状態をとることで多彩な欠陥由来の電子状態が生じ、興味深い電氣的、光学的、磁氣的機能をもたらしている。酸化物・窒化物半導体中の点欠陥は、その重要性から数多くの研究の対象となってきた。しかしながら、点欠陥の実験による直接的な検出や評価は容易でなく、多くの系において点欠陥の原子・電子レベルでの理解は十分になされていない。

点欠陥の原子・電子構造の理解には、計算科学的アプローチも有効である。とくに第一原理計算を用いた研究が近年盛んに行われており、有益な知見を与えている。本稿では、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 等のペロブスカイト酸化物および ZnO における固有点欠陥の原子・電子構造や点欠陥由来の電氣的・光学的機能、六方晶 BN へのキャリアドーピングに関する著者らの最近の研究^{(1)–(5)}を紹介する。

2. ペロブスカイト酸化物における点欠陥の特異な原子・電子構造

SrTiO_3 は代表的なペロブスカイト酸化物であり、近年そのヘテロ界面や超格子における 2 次元輸送特性が活発に研究されている⁽⁶⁾。一方で、還元や Ar^+ イオン照射された

SrTiO_3 の薄膜から、バンドギャップ 3.3 eV に比べて小さなエネルギーに対応する緑色 (2.4 eV) あるいは青色の発光 (2.9 eV) が観測される⁽⁷⁾ ことや、還元や Sr/Ti 比の調整がなされたドーパント無添加 SrTiO_3 薄膜において強誘電性が発現する⁽⁸⁾⁽⁹⁾ ことなど、興味深い特性が報告されている。これらの特性は、バンドギャップ内の深い準位や局所的な分極を有する点欠陥に由来すると考えられているが、その詳細は不明である。 SrTiO_3 の還元に伴う欠陥としては、O 空孔や O 空孔のクラスター⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、O 空孔と Sr 空孔の複合体⁽¹²⁾ 等が考えられてきた。一方で、著者らは第一原理計算の結果に基づいて、Sr サイトから大きく変位した Ti オフセンター・アンチサイト欠陥が、 SrTiO_3 の電氣的・光学的特性において重要な役割を果たすことを提案している⁽¹⁾。

SrTiO_3 はバンド絶縁体であるが、点欠陥の形成に伴って、伝導帯下端付近の主成分である Ti-3d に由来した局在電子状態が生じる可能性がある。後述のように、Ti オフセンター・アンチサイト欠陥と O 空孔は、実際に Ti-3d 由来の局在電子状態をバンドギャップ内に形成する。このような電子状態は、密度汎関数理論への近似として通常用いられる局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) では十分に取扱いえない。そこで、本研究では GGA (PBE) + U 法^{(13)–(15)} ($U=5.0$ eV, $J=0.64$ eV) により Ti-3d 状態のオンサイト・クーロン相互作用を補正した。計算は、平面波基底 PAW 法⁽¹⁶⁾ (VASP コード⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾) により行った。また、希薄な点欠陥の電子状態を精確に予測するため、静電ポテンシャルのアラインメントやバンド占有率およびバンドギャップの補正を適用した⁽¹⁾。

* 京都大学准教授；大学院工学研究科材料工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)
Electronic Structure and Functions of Point Defects in Oxide and Nitride Semiconductors: Renewed Understanding from First-Principles Calculations; Fumiyasu Oba (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: *ZnO, SrTiO₃, BaTiO₃, BN, semiconductor, first principles calculation, point defect*
2013年2月3日受理[doi:10.2320/materia.52.350]

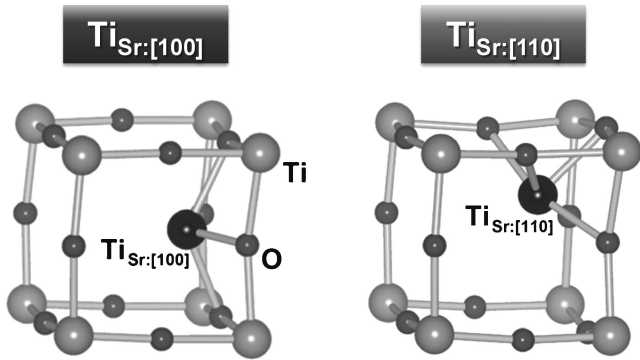


図1 SrTiO₃中の2種類のTiオフセンター・アンチサイト欠陥近傍の緩和構造. いずれも中性の欠陥の場合であり, ペロブスカイト構造におけるAサイト(Srサイト)を中央に示す. アンチサイト欠陥としてSrサイトに導入されたTiは, [100]方向または[110]方向へ大きく変位した特異な構造を有する.

図1に, GGA+*U*法により得られたSrTiO₃中のTiオフセンター・アンチサイト欠陥の局所原子構造を示す. アンチサイト欠陥としてSrをTiで置換すると, イオン半径の大きな差によりTiは<100>あるいは<110>方向に自発的に大きく変位する. これらの2種類の構造は, 中性から2+までの各荷電状態において, ほぼ等しい形成エネルギーを持つ. また, その値は, 還元雰囲気においてSrTiO₃の支配的な欠陥種と考えられているO空孔の形成エネルギーと同程度の低い値になる. このようなTiオフセンター・アンチサイト欠陥は, バンドギャップ中に深いドナー型のレベルを形成する. これは, 図2に示す中性のTiオフセンター・アンチサイト欠陥の一電子状態に見られるように, Sr位置近傍を占有したTiの3*d*状態が, バンドギャップ中にスピンの極化した局在電子状態を形成することに起因する. このような深いドナーレベルは, 上述の可視発光や, 強誘電性を有する試料に見られる欠陥由来の吸収⁽¹²⁾を説明できるものである.

また, このTiオフセンター・アンチサイト欠陥は, 様々な<100>および<110>変位の構造間を小さな活性化エネルギー(約0.2 eV)で移り変わることが予測された. これは, TiがSrサイトから大きく変位することにより形成された双極子の向きが容易に変化することを意味する. SrTiO₃において, Srサイトから変位したCaドーパントが分極をもたらすことが報告されている⁽¹⁹⁾. Tiオフセンター・アンチサイト欠陥は, このようなオフセンターのCaドーパントに類似しており, SrTiO₃のノンストイキオメトリによる強誘電性の発現⁽⁸⁾⁽⁹⁾に関係している可能性がある. このTiオフセンター・アンチサイト欠陥について, 今後実験的検証がなされることを期待する.

SrTiO₃中のO空孔の原子・電子構造についても, 第一原理計算により新しい知見が得られつつある. 立方晶SrTiO₃中のO空孔の格子緩和モードと電子状態について詳細な検討を行った結果, 図3に示すように, O空孔の近傍におい

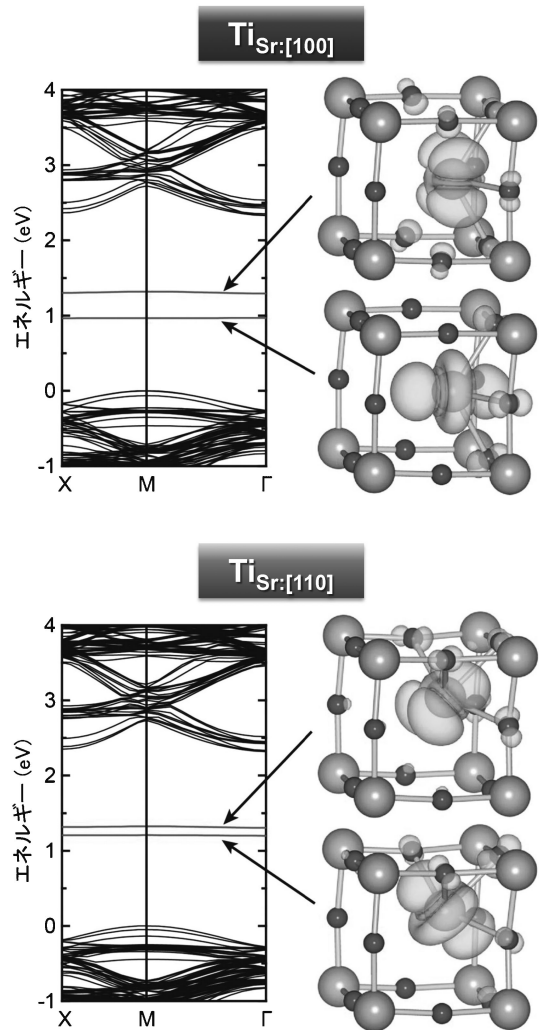


図2 SrTiO₃中の2種類のTiオフセンター・アンチサイト欠陥の一電子状態. 左には, [100]変位および[110]変位の中性アンチサイト欠陥を含む135原子スーパーセルについて, マジョリティ・スピンのバンド構造を示す. 価電子帯上端を0 eVとしている. 右には, 矢印で示したアンチサイト欠陥由来のバンドギャップ内の電子状態の空間分布(等電荷密度面)を示す.

て, 低温での正方晶相に見られるようなTiO₆八面体の回転が生じることがわかった⁽²⁾. 中性および荷電状態1+のO空孔では, TiO₆八面体の回転に伴って空孔由来の電子の1つが局在する. 中性のO空孔は2つの過剰電子を有するが, そのうち一つは局在したやや深いドナー状態となり, もう一つは非常に浅いドナー状態となる. これは, SrTiO₃の還元による*n*型伝導性と可視発光を同時に説明できるような電子状態である. このように, O空孔は, Tiオフセンター・アンチサイト欠陥とともに, 還元されたSrTiO₃の電気的・光学的特性の起源になると考えられる.

一方, SrTiO₃と同様に立方晶ペロブスカイト構造を有するBaTiO₃中のO空孔については, 異なる振る舞いが見られた⁽³⁾. O空孔は, BaTiO₃の還元による*n*型伝導性の起源となり得るような浅いドナー状態を形成する. さらに, 中性

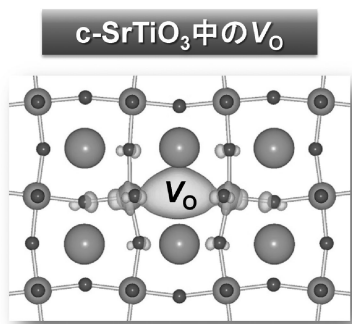
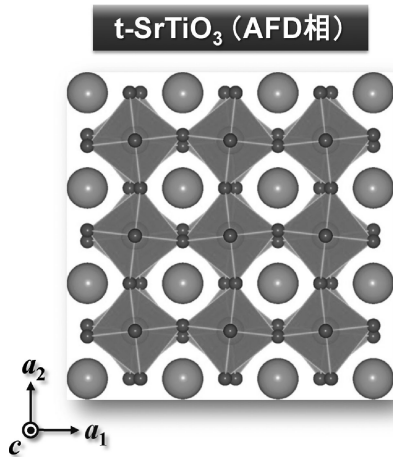


図3 SrTiO₃の低温での正方晶antiferrodistortive (AFD)相の構造(上)と立方晶SrTiO₃中の中性O空孔近傍の緩和構造および空孔由来の局在電子状態(下)．[001]方向から見た原子構造と中性O空孔近傍に局在した電子状態の空間分布(等電荷密度面)を重ねて示す．

および1+の荷電状態については、局在電子を有する準安定状態が存在し、とくに1+の準安定状態は、多結晶試料についてのEPR測定⁽²⁰⁾やクラスターを用いたMP2計算⁽²¹⁾により提案されているTi³⁺-V_O²⁺状態に対応する．このように、電子状態が全く異なる2種類のO空孔の存在を考えると、*n*型伝導性と局在電子状態に関する実験結果を矛盾なく説明できる．NaTaO₃およびKTaO₃中のO空孔についても、BaTiO₃中のO空孔と類似の結果が得られている⁽²²⁾．

3. ZnOにおける点欠陥—ノンストイキオメトリと*n*型伝導性の起源

ZnOは機能性セラミックスとして、バリスタや触媒、ガスセンサー等、様々な用途に用いられてきた．また、最近では酸化物半導体として、その高い*n*型伝導性と可視光透過性を活かした透明電極や*p-n*ヘテロ接合およびホモ接合を用いた紫外発光素子等が活発に研究されている⁽²³⁾．このような応用において、点欠陥の性質の理解や制御は本質的であり、ZnO中の点欠陥は古くから基礎研究の対象となってきた．しかし、ZnOの還元により*n*型伝導性をもたらす点欠陥種については、O空孔、格子間Zn、合成時に混入した不

表1 ZnOの格子定数(*a*, *c*)およびバンドギャップ(*E_g*)のGGA(PBE), GGA(PBE)+*U*(*U*-*J*=7.5 eV), HSE06ハイブリッド汎関数, HSE(*a*=0.375)ハイブリッド汎関数による計算値および実験値．実験値に対するエラーを括弧内に示す．

	<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>E_g</i> (eV)
GGA(PBE)	0.3286 (+1.4%)	0.5299 (+2.1%)	0.74 (-78.4%)
GGA(PBE)+ <i>U</i>	0.3196 (-1.4%)	0.5149 (-0.8%)	1.81 (-47.4%)
HSE06	0.3261 (+0.6%)	0.5225 (+0.7%)	2.49 (-27.6%)
HSE(<i>a</i> =0.375)	0.3249 (+0.2%)	0.5196 (+0.2%)	3.43 (-0.3%)
実験値	0.3242 ⁽³²⁾	0.5188 ⁽³²⁾	3.44 ⁽³³⁾

純物等、様々な候補が挙げられており、未だに統一的な見解が得られていない．第一原理計算による検討も多数なされているが、LDAやGGA等の標準的な近似をZnOに適用した場合、後述のように3.4 eVのバンドギャップが0.7 eV程度に過小評価されるなど、電子構造の再現性が極めて悪い．そこで、これらの近似により得られた点欠陥の形成エネルギーや電子準位に、経験的な補正を加えることが広く行われている．しかし、補正のモデルに依存して、定性的にも異なる様々な結果が得られている．このような中、著者らはハイブリッド・ハートリー・フォック密度汎関数(ハイブリッド汎関数)と3次元周期的境界条件下での欠陥間相互作用の補正により、ZnO中の点欠陥の電子構造および形成エネルギーを再検討した⁽⁴⁾．

ハイブリッド汎関数は、LDAやGGAの交換エネルギーを部分的にハートリー・フォックの交換エネルギーに置き換えるものであり、半導体や絶縁体の全エネルギーや電子構造および格子定数を改善することが報告されている．しかし、平面波基底を用いた固体の計算では、計算コストがLDAやGGAの100倍程度となり、一般に点欠陥等の大規模計算は困難である．本研究では、交換エネルギーの近距離部分のみを置換することで固体の計算のコストを削減できるHSE型のハイブリッド汎関数⁽²⁴⁾を用い、計算条件を最適化することで200原子程度の点欠陥モデル(スーパーセル)による計算を実現した．さらに、PBE型のGGA⁽¹³⁾により、スーパーセルの原子数を1000原子程度まで増やした系統的な計算を行い、その結果に基づいて3次元周期的境界条件により繰り返された点欠陥間の相互作用をモデル化し、その全エネルギーへの寄与を取り除くことで、モデルサイズ無限大の極限(希薄極限)での孤立した点欠陥の形成エネルギーと電子準位を予測した．

ZnOの格子定数とバンドギャップの計算値を表1に示す．標準的な近似であるGGAや、価電子帯下部に位置するZn-3*d*状態を補正したGGA+*U*法に比べて、HSE06ハイブリッド汎関数は格子定数とともにバンドギャップを改善することがわかる．しかし、バンドギャップは、実験値に比べて1 eVほど過小評価されている．ハイブリッド汎関数におけ

るハートリー・フォック交換エネルギーの最適な割合は、系に依存する⁽²⁵⁾。ZnOのバンドギャップが再現されるように、その割合を標準的な $a=0.25$ から 0.375 に変更した場合(HSE($a=0.375$)汎関数)、格子定数は実験値により近づき、また図4に示す電子状態密度において鋭いピークを与える価電子帯下部のZn-3d状態の位置にも改善が見られる。(GGAでは価電子帯上端から -4.8 eV, HSE06では -5.8 eV, HSE($a=0.375$)では -6.4 eV, XPSによる実験値は -7.5 eV⁽²⁶⁾である。)このため、HSE($a=0.375$)汎関数はZnOに適していると判断し、これを点欠陥の計算に適用した。

図5に、ZnO中のO空孔の形成エネルギーと電子準位を示す。左図では、O空孔の形成エネルギーが最も低くなる還

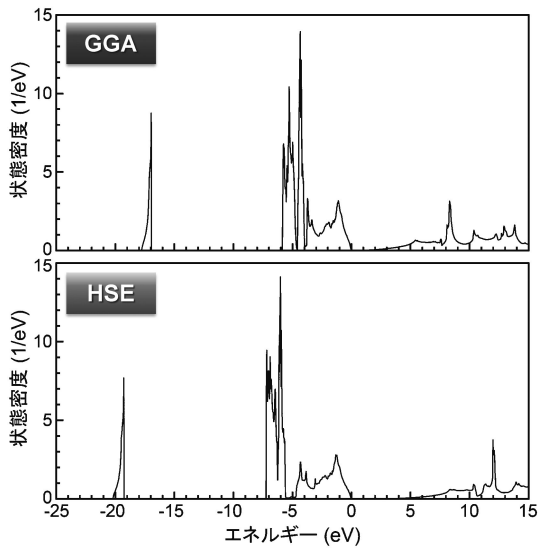


図4 GGA(PBE)(上)およびHSE($a=0.375$)ハイブリッド汎関数(下)によるZnOの電子状態密度。価電子帯上端を 0 eVとする。

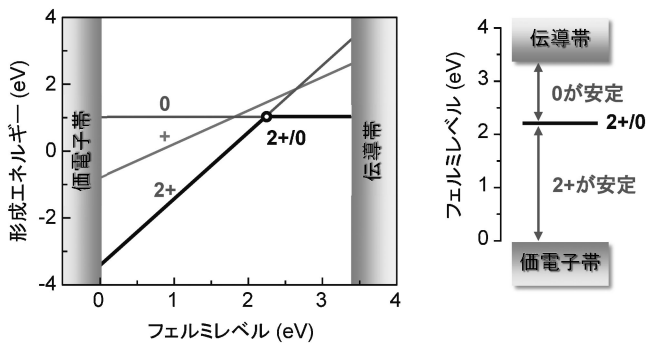


図5 ZnO中の中性、 $1+$ 、 $2+$ のO空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性と熱力学的遷移準位(欠陥準位)。フェルミレベルは、価電子帯上端を基準(0 eV)とした相対値としている。形成エネルギーは、還元側極限での化学ポテンシャルの条件下で算出している。左図中の丸印は熱力学的遷移準位を表しており、これを右図ではバーにより示す。

元側極限(ZnOと金属Znが平衡する条件)における各荷電状態のO空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示している。形成エネルギーは、その定義からフェルミレベルに対して直線的に変化し、その傾きは荷電状態に対応する。図から、フェルミレベルが低いときは $2+$ の状態が、高いときは中性の状態が安定であることがわかる。各荷電状態の形成エネルギーを表す直線の交点が、熱力学的遷移準位となる。これはいわゆる欠陥準位であり、縦軸をフェルミレベルとしたエネルギーダイアグラムとして右図に示す。ZnO中のO空孔の場合、 $1+$ の状態が不安定であるため、 $2+$ から中性に遷移する $2+/0$ 準位が見られる。このように、O空孔は正に荷電することから、ドナー型の欠陥と言える。しかし、 $2+/0$ ドナー準位が伝導帯下端から 1.2 eVも離れているため、キャリアの生成にはほとんど寄与しないと考えられる。一方、還元側極限での形成エネルギーは、フェルミレベルが伝導帯下端付近となる n 型のZnOの場合でも、約 1 eVの低い値となる。これは、HagemarkらのZnOのノンストイキオメトリの定量結果(例えば、 1373 KでO欠損(Zn

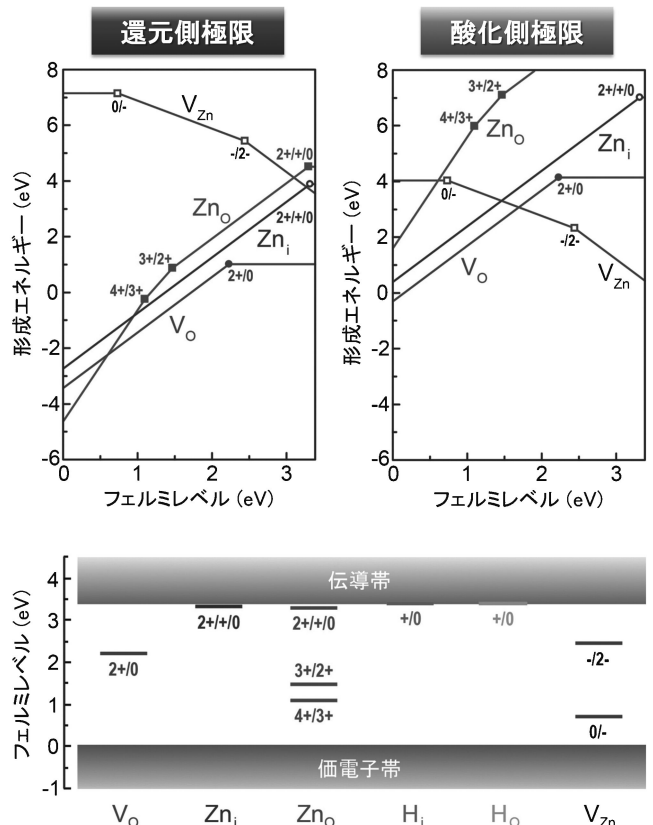


図6 還元側極限および酸化側極限におけるZnO中の点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性(上)と熱力学的遷移準位(欠陥準位)(下)。フェルミレベルは、価電子帯上端を基準(0 eV)とした相対値としている。欠陥種は、O空孔(V_o)、格子間Zn(Zn_i)、アンチサイトZn(Zn_o)、Zn空孔(V_{Zn})である。熱力学的遷移準位については、格子間およびOサイトのH不純物(H_i および H_o)の結果も示す。

過剰)側に 190 ppm)や、ノンストイキオメトリの起源となる欠陥について見積もられた形成エネルギーの値 0.9 eV⁽²⁷⁾と相容れる。Hagemark らは、ノンストイキオメトリを格子間 Zn に帰属しているが、後述のように格子間 Zn の形成エネルギーは非常に高く、O 空孔がノンストイキオメトリの起源であると考えられる。

O 空孔および他のドナー型欠陥、実験・理論の両面から支配的なアクセプタ型欠陥と結論されている Zn 空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を図 6 (上)に示す。左図は図 5 と同様な還元側極限の場合であり、右図は酸化側極限の場合である。また、図 6(下)は、欠陥準位のエネルギーダイアグラムであり、格子間位置(OH⁻ 様構造)⁽²⁸⁾および O 位置⁽²⁹⁾の H 不純物のドナー準位の計算値も併せて示している。

O 空孔や格子間 Zn, アンチサイト Zn の形成エネルギーは、還元側極限において最も低くなり、酸化側極限において最も高くなる。O 空孔とともにノンストイキオメトリの起源や *n* 型伝導性をもたらすドナーの候補として考えられている格子間 Zn は、伝導帯下端近傍にドナー準位を導入する。このため、格子間 Zn は浅いドナーとして働くことが期待される。しかし、フェルミレベルが伝導帯に近い場合、還元側極限においてもその形成エネルギーは約 4 eV もの高い値となる。このため、*n* 型の ZnO においては、格子間 Zn の熱平衡濃度は非常に低いと考えられる。アンチサイト Zn についても同様に結論される。

アクセプタ型の欠陥である Zn 空孔は、価電子帯上端から 0.7 eV および 2.4 eV の位置に準位を形成する。つまり、Zn 空孔は、ホールをほとんど生成しない深いアクセプタとなる。Zn 空孔の形成エネルギーは、酸化側極限かつフェルミレベルが伝導帯下端の場合に最も低くなる。一方、還元側極限では、フェルミレベルが伝導帯下端の場合でもその値は約 4 eV と高い。このような条件では、アクセプタ型の Zn 空孔の形成は十分に抑えられ、*n* 型の ZnO におけるキャリア電子はほとんど相殺されないと考えられる。これに対して、フェルミレベルの低い *p* 型の ZnO を想定した場合は、酸化側極限においても O 空孔、格子間 Zn, アンチサイト Zn の形成エネルギーが非常に低くなり、これらの欠陥がホールを相殺するように働くと考えられる。

以上のように、ZnO のノンストイキオメトリは O 空孔の形成によるものであることが示唆された。一方、ZnO の還元による *n* 型伝導性は、O 空孔や格子間 Zn 等の固有な点欠陥では説明できない。これについては、第一原理計算に基づいて、H 等の残存不純物⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾や格子間 Zn と N 不純物の複合体⁽³⁰⁾など、様々な起源が提案されている。Van de Walle らにより提案されている H 不純物⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾は、格子間サイト、置換サイトいずれの場合も図 6(下)に示すように浅いドナー準位を生じる。彼らの LDA および LDA + *U* に基づいた計算⁽²⁹⁾では、いずれのサイトの形成エネルギーも還元側極限で 2.6 eV と、H の固溶エネルギーの実験値 0.8 eV⁽³¹⁾に比べかなり高く見積もられている。本研究ではハイブリッド

汎関数を適用することで、格子間サイトで 1.1 eV、置換サイトで 1.2 eV と実験値に近い値が得られ、高濃度の H が固溶し得ることが示唆された。しかし、様々なプロセスにより作製された試料中に、常に高濃度の H が存在するとは限らず、この問題については更なる実験および理論的な検討が必要であろう。

4. 六方晶 BN へのキャリアドーピング

2004年に窒化ホウ素の六方晶相(h-BN)から、150 meV もの大きな励起子束縛エネルギーと電子線励起による紫外レーザー発振が観測された⁽³⁴⁾。立方晶相(c-BN)がドーピングにより半導体化されていることから、h-BN についても同様に半導体化、さらには深紫外域の発光素子等への応用が期待されている。そこで、著者らは h-BN へのキャリアドーピングのためのドーパントの探索を目的として、h-BN 中の不純物の電子状態を第一原理計算により評価した⁽⁵⁾。

表 2 に、PBE0 ハイブリッド汎関数⁽²⁵⁾による全エネルギー計算から得られた h-BN および c-BN 中の様々な不純物のイオン化エネルギーを示す。Be, S は、それぞれ c-BN の *p* 型、*n* 型半導体化の実績のあるドーパントである。しかし、h-BN 中では Be, S のイオン化エネルギーはそれぞれ 0.53 eV, 1.22 eV と非常に大きな値となり、これらはドーパントとしては好ましくないといえる。このような h-BN 中の大きなイオン化エネルギーは、図 7 に示す S ドーパントの例のように、一電子構造において、バンドギャップ内に局在した深いドナー状態が形成されることに由来している。これは、S ドーパントが空間的に広がった浅いドナー状態を形成する c-BN の場合と大きく異なる振る舞いである。なお、図 7 は GGA(PBE)による計算結果であるが、PBE0 ハイブリッド汎関数による結果と定性的に一致する。

一方、h-BN の層間に Li, Na, K 等のアルカリ金属原子を挿入した場合、0.2~0.3 eV のイオン化エネルギーを持つドナー準位が形成されることがわかった。その一電子状態を、K の例を取り上げて図 8 に示す。右図に示すように、単純に K 原子の 4s 状態を h-BN の層間での静電ポテンシャル下に置いた場合、伝導帯下端に対して -1.3 eV もの低い準位となる。しかし、実際にはホスト B, N のオービタルとの相互作用により、K 原子の 4s 状態は h-BN の価電子帯および

表 2 六方晶 BN(h-BN)および立方晶 BN(c-BN)におけるドーパントのイオン化エネルギー(eV 単位)。c-BN については、実験値と比較して示す。S_N, O_Nの実験値⁽³⁵⁾は、これらのいずれかの値として報告されている。

		ドナー			アクセプタ	
		Si _B	S _N	O _N	Be _B	Mg _B
h-BN	計算値	1.19	1.22	0.33	0.53	1.45
c-BN	計算値	0.18	0.17	0.27	0.16	0.28
	実験値		0.32 ⁽³⁵⁾	0.32 ⁽³⁵⁾	0.22 ⁽³⁶⁾	0.3 ⁽³⁷⁾

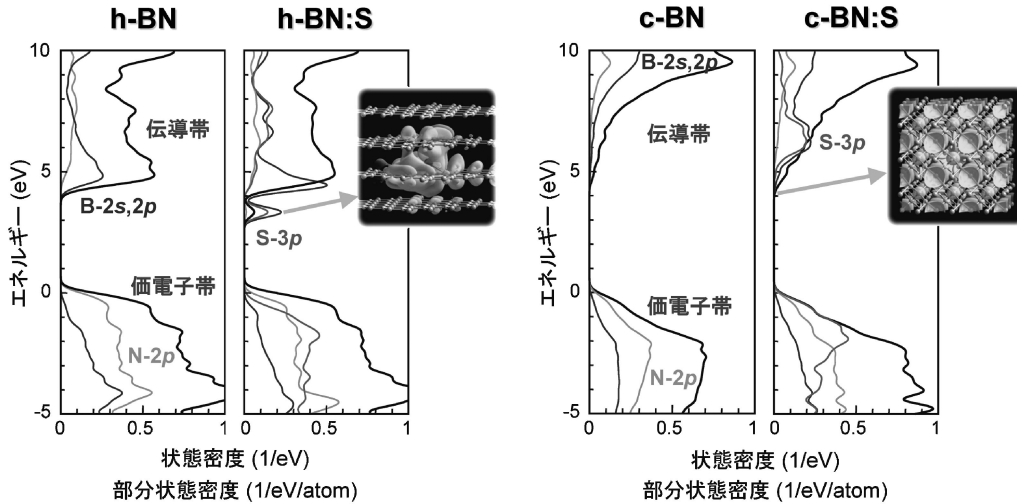


図7 無添加およびS添加六方晶BN(h-BN)，立方晶BN(c-BN)の電子状態密度とドナー状態の空間分布(等電荷密度面)．電子状態密度については，価電子帯上端を0 eVとしている．

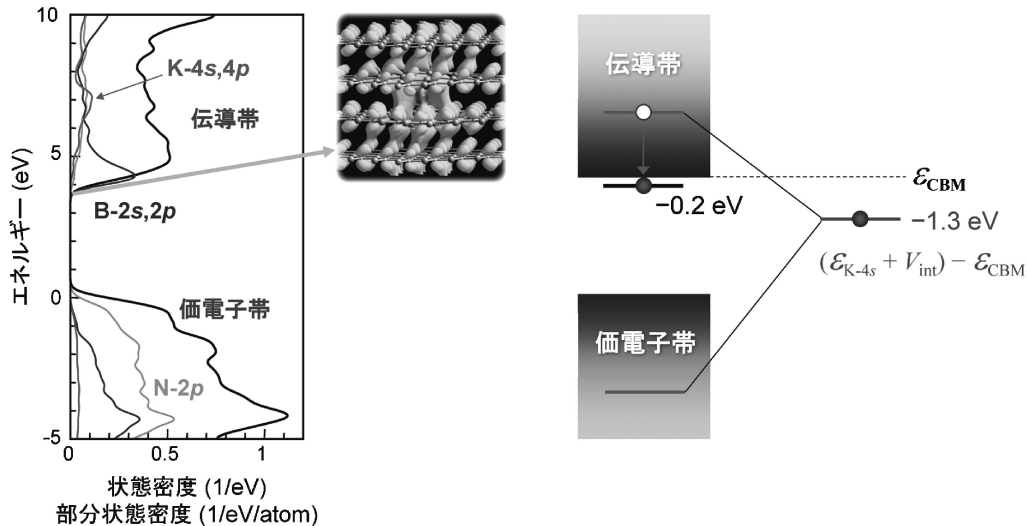


図8 六方晶BNの層間に挿入されたKドーパントの電子状態．左には電子状態密度とドナー状態の空間分布(等電荷密度面)を示す．電子状態密度については，価電子帯上端を0 eVとしている．右には六方晶BNの層間における静電ポテンシャル V_{int} 下のK-4sの準位 ϵ_{K-4s} を，BおよびNのオービタルとの相互作用がある場合とない場合について模式的に示す．伝導帯下端(ϵ_{CBM})を0 eVとしている．

伝導帯内に入り，結果として π^* 状態に近い性質を有する浅いドナー状態が伝導帯下端近傍に形成される．これが，層間Kドナーの低いイオン化エネルギーの起源である．LiおよびNaについても同様な性質のドナー状態の形成が確認された．一方で，Fを層間に挿入することにより，浅いアクセプタ準位が導入されることが予測された．この結果は，層間へのドーパント挿入によるh-BNの半導体化の可能性を示唆する．

このようなh-BN層間のドーパントは，低い移動エネルギーを有し，各層と平行な方向に容易に移動することが予測された．これは拡散によるドーピングに適する反面，エレクトロマイグレーション等の観点からデメリットになると考えられる．そこで，層間ドーパントと置換ドーパントの複合体

を形成させることにより，浅いドナー・アクセプタ準位を保ちつつドーパントの移動を抑制することを計算結果に基づいて提案した．以上のような知見は，特異な構造を有するh-BNの半導体化の実現に役立つと考えられる．

5. おわりに

酸化物・窒化物半導体における点欠陥の原子・電子構造や点欠陥由来の機能への第一原理計算によるアプローチとして，SrTiO₃，BaTiO₃等のペロブスカイト酸化物およびZnOにおける固有点欠陥，六方晶BNのドーピングの例を紹介した．その他にも，SnO中の点欠陥⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾や立方晶BN中の希土類ドーパント⁽⁴⁰⁾等について，原子・電子スケールでの理解を

