半導体点欠陥の第一原理計算

新題氣鐵

1. はじめに

点欠陥や不純物元素は、半導体・絶縁体材料中に普遍的に 存在し、電気特性、光学特性、機械特性、イオン輸送特性な ど多様な材料物性を支配する.これらは、太陽電池、光触 媒、イオン伝導帯、トランジスター、LED等様々な応用と 関係しており、点欠陥の性質を詳細に理解・制御すること が、より優れた材料開発を行う上で重要となる.X線光電 子分光、Hall 測定、透過型電子顕微鏡、電子スピン共鳴等 の実験手法を複数組み合わせることで点欠陥の性質をある程 度まで理解することができるが、実験のみから欠陥周りの詳 細な局所原子・電子構造や欠陥形成エネルギーを知ることは 通常極めて困難である.そこで近年、計算手法の改善・計算 機性能の向上に伴い、第一原理計算を用いて点欠陥計算を行 うことが重要な研究分野となってきた.

本稿では、半導体点欠陥の第一原理計算を行う際の基本的 な流れを紹介する.点欠陥形成エネルギーを算出する際,有 限サイズの計算モデルを用いることにより大きなエネルギー 誤差が生じることが広く知られている.近年著者らは、静電 学に基づきこの誤差を補正する手法を報告した⁽¹⁾⁽²⁾.今回は 特に、このモデリングの問題と我々の開発した補正法に焦点 を当てて議論する.さらに第一原理点欠陥計算の応用例とし て ZnSnP₂ の自然点欠陥の計算結果を簡単に紹介する⁽²⁾.

2. 欠陥形成エネルギー

点欠陥の計算を行う際,通常スーパーセルと呼ばれる各格 子ベクトルの長さがおおよそ同じになるように拡張したセル でモデリングを行う.この時計算コストの都合上,100原子 程度で構成されるスーパーセルがよく採用される.半導体の ようなバンドギャップが開いている系における,電荷 q を持 つ欠陥種 D の形成エネルギーは次の式で計算される⁽³⁾.

 $+q\{\epsilon_{\rm VBM}+\Delta\epsilon_{\rm F}\}$

 $E_{\rm f}[D^q] = \{E[D^q] + E_{\rm corr}[D^q]\} - E_{\rm P} - \sum_i n_i \mu_i$

能

谷

(1)

攸*

shinshinkiei

ここで $E[D^q]$ は欠陥を含むスーパーセルの全エネルギー, E_P は同サイズの完全結晶の全エネルギー, n_i は欠陥を含む スーパーセルを構築する際に導入した元素iの原子数(原子 を取り除く場合は負), μ_i は化学ポテンシャル, ϵ_{VBM} は価電 子帯上端のエネルギー位置, $\Delta\epsilon_P$ は価電子帯からのフェルミ 準位のエネルギー位置を表す. $E_{corr}[D^q]$ に関しては後述す る.この式中では,原子数・電子数が保存されていることに 注意されたい.当初は $\Delta\epsilon_P$ を変数として扱うが,考えられ る欠陥種をすべて計算した後,電気的中性条件を満たすよう 決定される.

帯電した点欠陥の形成エネルギーを算出する際,数 eV に も及ぶ大きなセルサイズ依存性が発生する.例として,図1 に,立方晶窒化ホウ素(cBN)中の窒素と置換された Ce 不純 物と4 つのホウ素空孔が結合した複合欠陥($Ce_N - 4V_B^{-6}$)と Si の格子間欠陥(Si_i^{+2})の2 つのセルサイズ依存性を示す.



* 東京工業大学元素戦略研究センター;特任講師(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R3-7) First-principles Calculations of Point Defects in Semiconductors; Yu Kumagai(Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: first-principles calculations, semiconductors, insulators, point defects, energy corrections 2016年1月13日受理[doi:10.2320/materia.55.221]

なお計算には VASP コードを用いた⁽⁴⁾. これら2 つを比べ ると、欠陥形成エネルギーのセルサイズ依存性の値や傾向は 各々異なっていることがわかる. このセルサイズ依存性は, 主に電荷の二乗に依存する寄与が支配的であるため、 $Ce_N - 4V_B^{-6}$ が示す依存性は極めて大きく、64原子のスーパーセル を用いた場合には、希薄極限での値と比べて11.6 eV も小さ な値となる.

一般に、物性に影響を及ぼす点欠陥濃度は $10^{16}-10^{20}$ cm⁻³ 程度と極めて低いため、希薄極限での形成エネルギーを求め る必要がある.電子間の交換相関ポテンシャルの近似として よく用いられる局所密度近似や一般化勾配近似を用いた場合 には数千原子まで取り扱うことができるが、半導体のバンド ギャップの再現性が極めて良い HSE06 等の混合汎関数法を 用いた場合には、その計算コストから通常200原子程度まで しか取り扱うことができない.しかしながら、この程度の大 きさのセルサイズで計算した形成エネルギーと希薄極限での 形成エネルギーは、 $Ce_N - 4V_B^{-6}$ の例で示したように希薄極 限からは大きくかけ離れていることがあり、その差分を補正 する必要がある.式(1)における $E_{corr}[Dq]$ がこれに対応する.

3. セルサイズ依存性の起源とその補正

ではなぜこのようなセルサイズ依存性が発生するのだろう か.上述したように,理想的には,孤立した点欠陥の形成エ ネルギーを計算したい.しかし実際には,3次元的に同じモ デルが繰り返される周期的境界条件が採用され,短い距離で 等間隔に欠陥が周期的に配列し,加えて静電ポテンシャルの 発散を避けるため背景電荷が導入される.この結果,欠陥間 および欠陥-背景電荷間の静電相互作用が欠陥を含む系の全 エネルギーに暗に組み込まれ,これがセルサイズ依存性の主 な原因となる.そこで補正エネルギーは,周期的に配列した 場合の静電相互作用エネルギーから孤立した場合の静電相互 作用エネルギーを引いた次式になる.

$$E_{\rm corr} = \frac{1}{2} \int V_{\rm corr}(\boldsymbol{r}) \rho_{\rm d}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \qquad (2)$$

ここで $\rho_d(\mathbf{r})$ は欠陥電荷を表し、 $V_{corr}(\mathbf{r})$ は補正ポテンシャ ルと呼ばれ、「欠陥が孤立している際に作る静電ポテンシャ ル」と「欠陥が周期的に配列したスーパーセル中での静電ポ テンシャル」の差を表す.立方晶で等方的に拡張されたモデ ルを仮定した場合、 $V_{corr}(\mathbf{r})$ は欠陥周りで展開すると、

$$V_{\rm corr}(\mathbf{r}) = -V_{\rm PC,q}^{\rm iso} - \frac{2\pi q}{3\varepsilon L^3}r^2 + \frac{4\pi}{3\varepsilon L^3}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - \frac{2\pi Q}{3\varepsilon L^3} + O(r^4)$$
(3)

とかける.ここで $V_{\text{PC},q}^{\text{int}}$ は点電荷が作るマーデルングポテン シャル, ε は誘電定数, L はセル一辺の長さ, p は欠陥の作 る双極子モーメント, Q は電荷の2次モーメントを表し, Q= $\int r^2 \rho_d(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ と書ける. V_{corr} の展開を初項で打ち切ると, 補正エネルギーは $E_{\text{PC}} = \alpha q^2 / (2\varepsilon L)$ となる.ここで α はマー デルング定数である.これは,欠陥を点電荷とみなし補正を 行う点電荷近似であり,マーデルングエネルギーの逆符号に 対応する⁽⁵⁾. この手法は,大きいスーパーセルを用いた場合 にはエネルギーを精度よく補正できるが,小さい場合には十 分とは言えない(図1参照).

1995年に Makov と Payne (MP) はより高次の補正エネル ギーを以下のように算出した⁽⁶⁾.

$$E_{\rm MP} = E_{\rm PC} - \frac{2\pi q Q}{3\varepsilon L^3} + \frac{2\pi p^2}{3\varepsilon L^3} + O(L^{-5})$$
(4)

ここで第一項は、先ほどの点電荷近似の補正エネルギーである.また第三項は、欠陥間の双極子-双極子相互作用エネル ギーで、通常無視できる程に小さい.そこで L^{-3} オーダー までの補正であれば第二項目までを考慮する.だがここで問 題となるのは、欠陥電荷の2次モーメントQの計算であ る.この計算には欠陥電荷の空間分布 $\rho_d(\mathbf{r})$ が必要となる が、結晶中では欠陥電荷とその欠陥を遮蔽する電子・イオン の電荷を厳密に分離することができない.その結果、様々な モデルサイズで計算を行い、その形成エネルギーをフィッテ ィングすることで希薄極限に外挿する等の方法が用いられて きた.しかし混合汎関数を用いた場合には、大きなスーパー セルの計算コストが膨大となり、現実的には実現不可能とな る.

2009年に, Freysoldt らは異なる視点での補正法を提案した(FNV法)⁽⁷⁾. その補正エネルギーは以下のように書ける.

 $E_{FNV} = E_{PC} - q\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ (5) 第一項は再び点電荷近似の補正エネルギーである.第二項中 の $\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ は、欠陥から遠く離れた場所における、周期 的境界条件下での「欠陥が作る静電ポテンシャル」と「点電 荷モデルが作る静電ポテンシャル」の差を表す.図2(a)に て、立方晶窒化ホウ素(cBN)中のホウ素空孔の例を示す.

ー見すると MP の補正エネルギー(式(4))の第二項まで と FNV 法(式(5))の補正エネルギーは異なるものに見える が、実際には両者はかなり近い関係にある.静電ポテンシャ ルが、距離によらず誘電定数 ε で遮蔽されると仮定すると、 $\rho_{d}(\mathbf{r})$ を多重極子展開することで、

$$\Delta V_{\text{PC},q/b}\big|_{\text{far}} = \frac{2\pi}{3\varepsilon L^3} Q \qquad (6)$$

と表される. この式を式(5)に代入すると, MPの補正エネ ルギーの第二項までと一致する⁽⁸⁾. このことから FNV 法 は, 直接計算することができなかった電荷の2次モーメン



図2 cBN 中のホウ素空孔 (V_{B}^{3}) が作るポテンシャル と同じ電荷を有する点電荷が作るポテンシャ ル,さらにはそれらの差, $\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$. (a)構造 緩和ありと(b)構造緩和なし.

ト *Q*を間接的に計算するための手法とみなせる. FNV 法の 原著論文では,ダイアモンド中の空孔の形成エネルギーが精 度よく補正できることが示されている⁽⁷⁾.

4. FNV 法の一般化

FNV 法は、従来直接計算することができなかった補正項 の高次の寄与を間接的に計算する優れた手法である.しかし ながら従来の FNV 法を実践で使用するには二つの問題があ る. 第一に, 欠陥を含むスーパーセルの構造緩和を行うと, 適切に $\Delta V_{\mathrm{PC},q/\mathrm{b}}|_{\mathrm{far}}$ を決定できないという問題がある.これ は構造緩和に伴い、欠陥から離れた原子においても、帯電し た欠陥を遮蔽するように完全結晶の原子位置から変位してし まうからである. その結果, 欠陥を含む系と含まない系のポ テンシャル差 Δ V_{PC.q/b} が欠陥から離れた位置においても振 動を繰り返し、 $\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ を決定できない(図 2(b)).第二 に、FNV 法では長距離の静電ポテンシャルは誘電定数で遮 蔽されると仮定しているが、これは厳密に言うと立方晶系以 外では正しくない. そこで著者らはこれらを二つの問題を解 決し FNV 法の実用性・汎用性を高めるため、 $(1 \Delta V_{PC,q/b})_{far}$ の評価に各原子サイトでの静電ポテンシャルを用い, ②マー デルングポテンシャルの計算には誘電テンソルを用いること とした⁽¹⁾. なお, 各原子サイトでのマーデルングポテンシャ ルは,拡張型エバルト法によって計算される.

我々が提案した拡張型 FNV 法のテストを,六方晶窒化ホ ウ素 (hBN)中のアンチサイト欠陥を用いて行った.hBN は 層状構造を有しており,その長波長極限での誘電テンソル成 分は $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 6.39$, $\epsilon_{33} = 3.12$ と非一様性を示している.図 3 (a)に各原子サイトでの欠陥が作る静電ポテンシャル,点 電荷モデルが作る静電ポテンシャル,それらの差 $\Delta V_{\text{PC},q/b}$ を示している.欠陥が作るポテンシャルと点電荷モデルが作 るポテンシャルの双方で,誘電テンソルの非一様性を反映し た,層毎に異なるポテンシャル分布を示している.一方 $\Delta V_{\text{PC},q/b}$ は欠陥から離れるに従い,一定値に収束している.

拡張型 FNV 法を用いてエネルギー補正を自動化するため には、 $\Delta V_{\text{PC},q/b}|_{\text{far}}$ を自動的に決定する必要がある.この 時、欠陥から最も遠い原子位置でのポテンシャルを用いて



図3 (a) hBN 中の構造緩和後のアンチサイト(B¹²)が 作るポテンシャルと同じ電荷を有する点電荷が 作るポテンシャルおよびそれらの差.(b)欠陥形 成エネルギーの補正前後のモデルサイズ依存性. $\Delta V_{PC,g/b}|_{far}$ を決定すれば良いと考えられるかもしれない が、実際には、ポテンシャルを遮蔽するために、アニオンと カチオンがそれぞれ逆方向に変位することによりバイアスが 生じる.通常欠陥形成エネルギーを補正する際,欠陥が球状 に近いこと,スーパーセルの中に欠陥が収まっていることが 前提となる、そこで欠陥を中心としてスーパーセルが作る Wigner-Seiz セルに内接する球を考え,この球の外側に存在 するすべての原子位置でのΔVPC,g/bの平均を取り, $\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ を決定する.この手法によりイオンの変位に伴 うバイアスが相殺される.これを用いて、hBN 中のアンチ サイト欠陥の形成エネルギーを補正した結果を,図3(b)に 示す.補正前では形成エネルギーのセルサイズに対する収束 が極めて遅いが、補正後では急速に収束していることがわか る.特に128原子で構成されるスーパーセルを用いた場合, 残留誤差が 0.2 eV 以下に抑えられ、実用上問題のないレベ ルでの計算が可能となる.

拡張型 FNV 法を応用した例を図1に示しているが,双方 の場合で極めてよく補正されていることがわかる.さらに図 4に10種類のホストに17種類の欠陥等に対して,系統的に 補正を行った結果を示す.この時,hBNの例を除いた全て の系で100原子以下の小さなモデルを用いて計算を行ってい る.補正を行わない場合は,多くの系で欠陥形成エネルギー が過小評価されている.また点欠陥近似の補正を行うと全体 的にかなりの改善が見られるが,依然十分な精度を確保でき ていない.一方で,我々の提案した拡張型 FNV 法を用いる と,全ての場合において0.2 eV 以下と実用上十分な精度で 希薄極限での欠陥形成エネルギーを見積もることができてい る.また残留誤差は欠陥の電荷に依存しておらず,拡張型 FNV 法により大部分のモデル由来の静電相互作用が取り除 かれていることを意味する.



図4 様々な材料中の様々な欠陥形成エネルギーの補正 前後のモデルサイズ依存性.括弧の中には、欠陥 を導入する前のスーパーセル中の原子数を表す.

5. ZnSnP₂中の点欠陥の第一原理計算

次に, ZnSnP₂中での自然点欠陥の計算結果を応用例として紹介する⁽²⁾.現在,カルコパイライト型構造を有するCu(In,Ga)Se₂が薄膜太陽電池の光吸収材料として実用化されている.しかしながら,さらなるコスト低減のためには,希少元素であるInおよびGaが豊富に存在する安価な元素 に置換できることが望ましい.このことから,同じ構造を有し,豊富に存在する元素のみで構成されているZnSnP₂が注目されている.この薄膜作成は容易ではないが,光吸収材料として実用化されれば,安価な薄膜太陽電池が可能となる.

太陽電池の光吸収材料の応用を考えた場合,点欠陥の特性 を詳しく知ることは重要である.例えば,自然点欠陥が容易 に導入される場合,フェルミレベルがバンドギャップ中央付 近で固定されてしまい,キャリアが導入されないことがあり 得る.また同一材料で p型とn型の両方の作成ができれば, p-n ホモ接合が可能であり,界面でのエネルギーロスを大き く削減できる.そこで我々は HSE06混合汎関数を用いて点 欠陥の第一原理計算を行い,自然点欠陥の性質を調べた.こ の時,式(1)に従い,上述した拡張型 FNV 法を用いて,欠 陥形成エネルギーを算出した.

図5に、Zn-poorとZn-rich条件下での欠陥形成エネルギーの結果を示す.この計算から、支配的な欠陥はカチオンアンチサイトであることがわかる.これらのアンチサイトはフェルミレベルが価電子帯・伝導帯近くに存在する時、形成エネルギーが負の値となるため、フェルミレベルのピニングを起こす.しかしながら不純物を導入することで、Zn-poor条



図5 ZnSnP₂中の欠陥形成エネルギー.Zn_{i(a)}および Zn_{i(c)}はそれぞれアニオンおよびカチオンに囲ま れた格子間亜鉛を表す.

件では、キャリア電子を 10^{16} cm⁻³ まで導入でき、Zn-rich 条件では、キャリア正孔を 10^{18} cm⁻³ まで導入できるため、 実用上十分な量のキャリアを導入することができる.

6. おわりに

本稿では、半導体点欠陥の第一原理計算を行う際の基本的 な流れを紹介した.また計算を行う上で最も大事な部分であ る、有限サイズの補正手法に関して我々の手法を含めて詳細 に議論した.さらに第一原理点欠陥計算の応用例として ZnSnP₂の自然点欠陥の計算結果を紹介した.今後さらなる 計算技術・計算機性能の発展に伴い、第一原理計算の重要性 は飛躍的に高まっていくことが期待される.

本研究は主に,東京工業大学大場史康氏と共同で,東京工 業大学元素戦略研究センターにおいて行われました.また文 部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉東工大元 素戦略拠点(TIES)の成果です.ここに謝意を表します.

文 献

- (1) Y. Kumagai and F. Oba: Phys. Rev. B, 89(2014), 195205.
- (2) Y. Kumagai, M. Choi, Y. Nose and F. Oba: Phys. Rev. B, 90 (2014), 125202.
- (3) S. B. Zhang and J. E. Northrup: Phys. Rev. Lett., **67**(1991), 2339.
- (4) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, 54(1996), 11169.
- (5) M. Leslie and N. J. Gillan: J. Phys. C: Solid State Phys., 18 (1985), 973.
- (6) G. Makov and M. C. Payne: Phys. Rev. B, 51(1995), 4014.
- (7) C. Freysoldt, J. Neugebauer and C. G. Van de Walle: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 016402.
- (8) H.–P. Komsa, T. T. Rantala and A. Pasquarello: Phys. Rev. B, **86**(2012), 045112.


