

半導体点欠陥の第一原理計算

熊谷 悠*

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⁾。

$$E_i[D^q] = \{E[D^q] + E_{\text{corr}}[D^q]\} - E_P - \sum_i n_i \mu_i + q\{\epsilon_{\text{VBM}} + \Delta\epsilon_F\} \quad (1)$$

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、 $\Delta\epsilon_F$ 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。 $E_{\text{corr}}[D^q]$ に関しては後述する。この式の中では、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 $\Delta\epsilon_F$ 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($\text{Ce}_N - 4\text{V}_B^{-6}$)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。

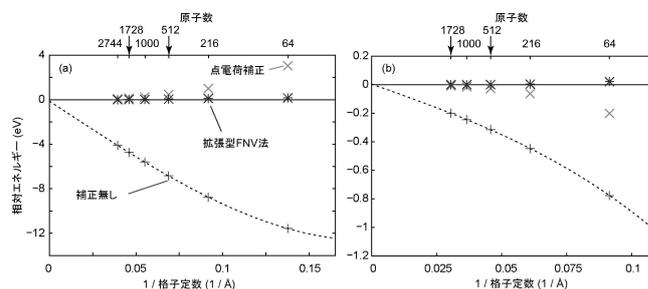


図1 (a)cBN中の窒素上のCe不純物とホウ素4つの空孔が結合した複合欠陥($\text{Ce}_N - 4\text{V}_B^{-6}$)と(b)Si中の格子間欠陥(Si_i^{+2})の形成エネルギーのモデルサイズ依存性。エネルギーは希薄極限の値を基準とする。

* 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 $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 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 $E_{\text{corr}}[D^q]$ 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.

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{2} \int V_{\text{corr}}(\mathbf{r}) \rho_d(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

ここで $\rho_d(\mathbf{r})$ は欠陥電荷を表し, $V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ 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, $V_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ は欠陥周りで展開すると,

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

とかける. ここで $V_{\text{PC},q}^{\text{iso}}$ は点電荷が作るマードルングポテンシャル, ϵ は誘電定数, L はセル一辺の長さ, \mathbf{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 $E_{\text{PC}} = \alpha q^2 / (2\epsilon L)$ となる. ここで α はマードルング定数である. 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, マード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⁾.

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

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.

$$E_{\text{FNV}} = E_{\text{PC}} - q \Delta V_{\text{PC},q/b} |_{\text{far}} \quad (5)$$

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 $\Delta V_{\text{PC},q/b} |_{\text{far}}$ 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.

一見すると 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,

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

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 次モーメント

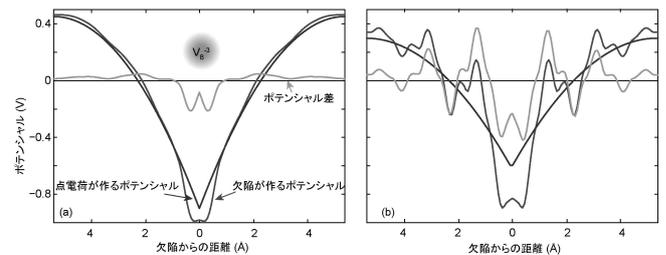


図 2 cBN 中のホウ素空孔 (V_B^{-3}) が作るポテンシャルと同じ電荷を有する点電荷が作るポテンシャル, さらにはそれらの差, $\Delta V_{\text{PC},q/b} |_{\text{far}}$. (a) 構造緩和ありと (b) 構造緩和なし.

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、ダイヤ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 $\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ 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 $\Delta V_{PC,q/b}$ 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ころ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 $\Delta V_{PC,q/b}$ 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 $\Delta V_{PC,q/b}$ 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、 $\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ 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

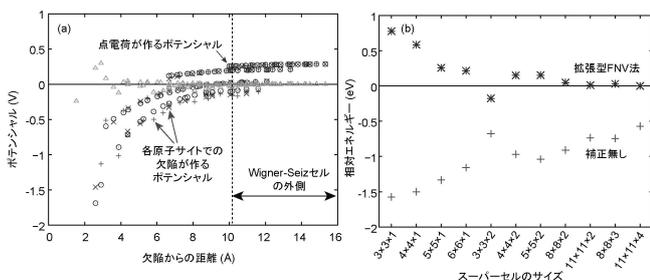


図 3 (a) hBN 中の構造緩和後のアンチサイト (B_N^{+2}) が作るポテンシャルと同じ電荷を有する点電荷が作るポテンシャルおよびそれらの差．(b) 欠陥形成エネルギーの補正前後のモデルサイズ依存性．

$\Delta V_{PC,q/b}|_{far}$ 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 $\Delta V_{PC,q/b}$ 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．

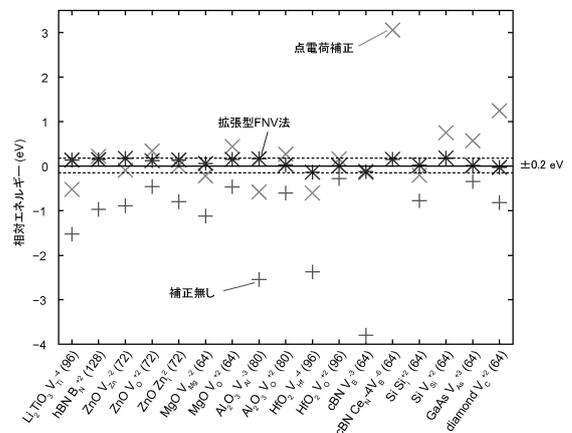


図 4 様々な材料中の様々な欠陥形成エネルギーの補正前後のモデルサイズ依存性．括弧の中には、欠陥を導入する前のスーパーセル中の原子数を表す．

