

第一原理計算に基づく非金属材料中の 点欠陥挙動に関する理論的研究

熊谷 悠*

1. はじめに

固有点欠陥や不純物元素は物質中に普遍的に存在し、電気伝導性、光学特性、機械特性、イオン輸送特性、強誘電性、超伝導性など多様な物性を支配する重要な役割を担っている。また点欠陥は、これら基礎物性のみならず、太陽電池、光触媒、イオン伝導体、トランジスター、発光ダイオード等、様々な実用材料研究とも密接な関係があり、点欠陥の性質を詳細に理解し制御することが、より優れた材料開発を行う上で重要となる。そこで近年、計算手法の改善と計算機性能の向上が相まって、第一原理計算を用いた点欠陥に関する理論研究分野が発展してきた⁽¹⁾。

私は3年前に、半導体中点欠陥の高精度第一原理計算手法に関する解説記事をまてりあに寄稿している⁽²⁾。ここでは、計算の実用例として、太陽電池の光吸収材料への応用が期待されているZnSnP₂中の固有点欠陥計算に関する研究⁽³⁾を紹介した。本稿では、前回とは少し異なる観点から、非金属材料中点欠陥を対象とした第一原理計算手法に関して解説を行った後、近年、我々が行ってきた研究進捗に関していくつか報告する。

2. 欠陥形成エネルギー計算の高精度化と諸問題

物質中の点欠陥を対象に第一原理計算を行う際、結晶から切り出してきた大きなクラスターを用意し、その中心に点欠陥を配置したモデルを計算する方法と、単位格子を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(スーパーセル)に点欠陥を導入し、周期的境界条件の下で計算する方法の2種類がある。近年では、高速かつ汎用的な計

算が可能な、平面波基底を用いた第一原理計算プログラムパッケージが広く利用されており、後者のスーパーセル法を用いることが主流となってきている。そこで本稿でも、後者の方法に関して詳しく説明を行うこととする。

バンドギャップを有する物質中における電荷 q を持つ欠陥種 D の形成エネルギー $E_f[D^q]$ は、熱力学に基づいた次の式で計算される⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

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

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 は欠陥導入前のスーパーセルの全エネルギー、 n_i は欠陥を含むスーパーセルを構築する際に追加もしくは取り除いた原子数で、原子を導入する場合は正、取り除く場合は負となる。 $E_{\text{corr}}[D^q]$ は後述するセルサイズ依存性の補正項であり、また μ_i は元素 i の化学ポテンシャル、 ϵ_{VBM} は価電子帯上端(VBM)のエネルギー位置、 $\Delta\epsilon_F$ はVBMからのフェルミ準位のエネルギー位置を表す。但し ϵ_{VBM} は、任意性のある静電ポテンシャルの基準に依存する為、計算プログラムやコアポテンシャルの取り扱い方によって変化する。しかし、式(1)において、 $E[D^q]$ を足し合わせることで、ポテンシャルの定数シフトの寄与が相殺される為、ポテンシャルの基準は結果に影響を及ぼさない。また、各欠陥における原子数と電子数の変化分は、系の粒子溜とのやり取りにより生じていることから、巨視的に見た場合、原子数・電子数が保存されている。式(1)は平衡条件を仮定して算出されており、 μ_i は平衡している競合相との平衡条件下で算出される。例えば、MgOがMgと平衡している場合、 μ_{Mg} はMg金属の化学ポテンシャルとなり、 μ_{O} は $\mu_{\text{MgO}} - \mu_{\text{Mg}}$ となる。

一般的な計算の流れとしては、まず $\Delta\epsilon_F$ を変数として扱い、考えられる欠陥種のような帯電状態のエネルギーを算出

* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻；特准准教授：(〒606-8501 京都市左京区吉田本町 材料工学専攻量子材料科学研究室)
Point Defects in Non-metallic Materials from First Principles; Yu Kumagai(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)
Keywords: *first-principles calculations, point defects, semiconductors, nitrides, sulfides, electronic structure*
2019年3月11日受理[doi:10.2320/materia.58.320]

した後、電気的中性条件から平衡フェルミ準位 $\Delta\epsilon_F$ を計算する⁽³⁾。

半導体の電気伝導性を示すキャリア濃度は、およそ 10^{12} – 10^{17} cm^{-3} の範囲にあり、原子サイト辺りの割合は 10^{-10} – 10^{-5} と極めて低い。そこで通常は、希薄極限における欠陥形成エネルギーを求めることを目的とする。しかしながら、標準的な平面波基底のプログラムを用いる場合、高々数百原子までのモデルしか取り扱うことができず、実際の欠陥濃度と比べてより高濃度なモデルで計算を行うこととなる。だが中性でかつ水素様状態のキャリアを捕縛していない点欠陥であれば、100 原子程度からなるスーパーセルであっても、希薄極限における欠陥形成エネルギーと非常に近い値を算出することができる。例として図 1 (a) に、MgO 中の

中性酸素空孔の形成エネルギーのセルサイズ依存性を示す。これを見ると、64 原子のスーパーセルであっても、その誤差は無視出来る程に小さい。尚、本稿で出てくる計算結果は全て、平面波基底 PAW 法⁽⁸⁾に基づく計算を、VASP コード⁽⁹⁾を用いて行っている。この結果は、周期的に配列する欠陥同士の弾性相互作用が極めて小さいことを意味する。しかし問題となるのは、点欠陥が帯電している場合もしくは水素様状態のキャリアをトラップしている場合である。

まず前者の帯電した点欠陥の場合を考える。3 次元的に同じモデルを繰り返す周期的境界条件下では、等間隔に並ぶ帯電した欠陥と、静電ポテンシャルの発散を避けるための欠陥と逆符号の電荷を持つ一様背景電荷が導入される。この結果、欠陥同士及び欠陥-背景電荷間の相互作用に起因する静

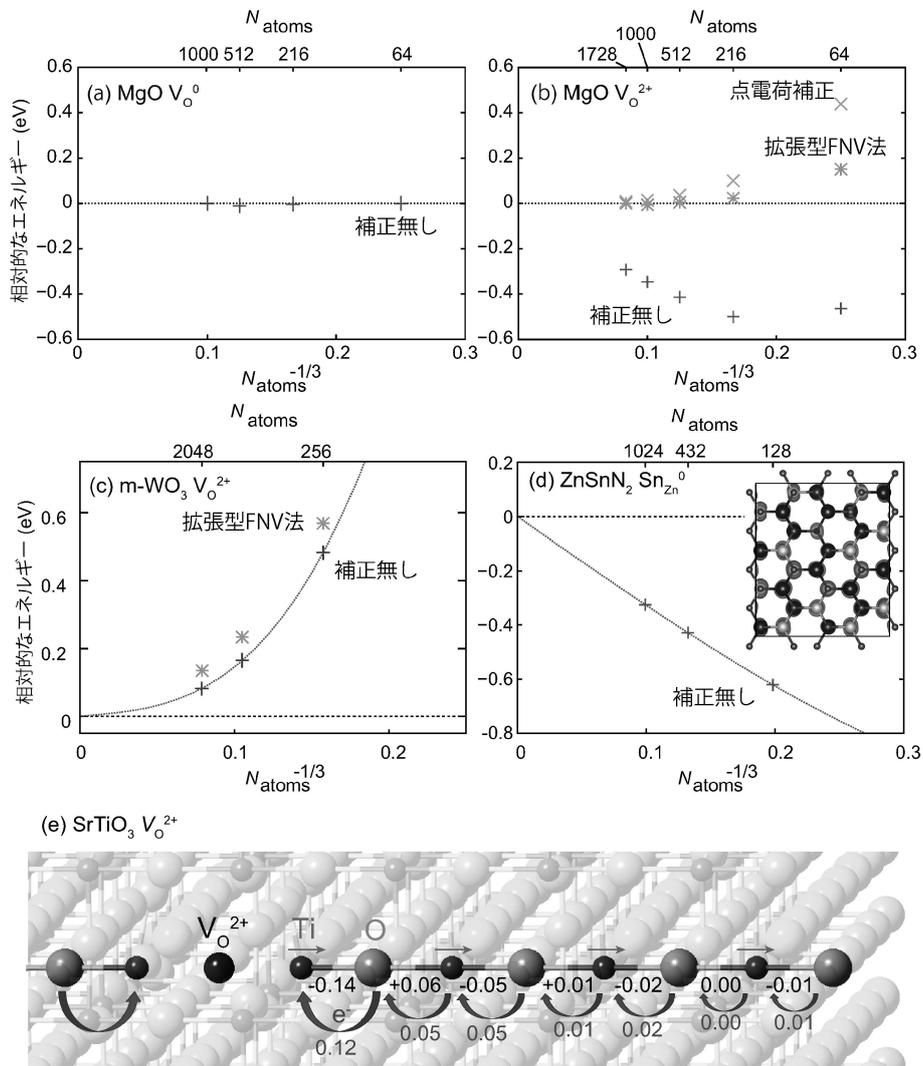


図 1 (a, b) MgO 中での (a) 中性及び (b) 2+ に帯電した酸素空孔⁽⁵⁾, (c) 単斜晶 WO₃ 中での 2+ に帯電した酸素空孔⁽⁶⁾及び (d) ZnSnN₂ 中での中性に帯電した Zn 上に置換した Sn アンチサイト⁽⁷⁾の形成エネルギーのセルサイズ依存性。横軸は、原子数の $-1/3$ 乗に取っており、立方晶系では格子定数の逆数に比例する。エネルギーは、相対誤差を評価するため、収束が見られる場合は最も大きなスーパーセルにて算出される値に補正項を加えたものを基準とし、そうでない場合は外挿して得られる値を基準とした。また (d) 中に 128 原子の計算でエネルギー的に最も高い位置にある占有準位、すなわちドナー準位の空間分布を示す。(e) SrTiO₃ 中の 2+ に帯電した酸素空孔における、Ti-O 方向の原子変位(上)とそれに伴う Bader 電荷により算出された電荷移行の値(下)。

電相互エネルギーが、暗に $E[D^q]$ に含まれる。これは、通常100原子程度のスーパーセルを用いた場合、数100 meVから数 eV のエネルギー誤差をもたらす。図1(b)に2+に帯電した MgO 中の酸素空孔の形成エネルギーのセルサイズ依存性を示すが、中性の場合とは対照的に大きなセルサイズ依存性があることがわかる。尚、ここで算出される $E_f[D^q]$ は、背景電荷に起因する相互作用を含む為、計算しているモデルの欠陥濃度(例えば100原子モデル中の1つの空孔であれば1%)におけるエネルギーに対応している訳ではないことに注意する必要がある。

この周期的境界条件に起因するエネルギー誤差の補正項 E_{MP} は、立方晶系を等方的に拡張した場合を仮定すると、以下のように書き下すことができる⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾。ただしこの補正の重要な前提条件として、欠陥がスーパーセルの中に収まっている必要がある。

$$E_{MP} = E_{PC} - \frac{2\pi qQ}{3\epsilon L^3} + \frac{2\pi p^2}{3\epsilon L^3} + O(L^{-5}) \quad (2)$$

ここで初項 E_{PC} は、帯電した点欠陥を点電荷とみなした際の補正エネルギー(点電荷近似)である。また ϵ は誘電定数、 L はスーパーセル一辺の長さ、 \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、欠陥電荷 $\rho_d(\mathbf{r})$ を用いて $Q = \int r^2 \rho_d(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ と書ける。 E_{PC} は L^{-1} オーダーで依存するため、通常100原子以上の大きさのスーパーセルでは主要な項となる。第二項は、欠陥の大きさを考慮した補正項であり、数十原子といった小さなスーパーセルを用いた場合には E_{PC} と同程度の影響がある。また第三項は、欠陥間の双極子-双極子相互作用に対する補正項であり、通常は無視できる程に小さい。

歴史的には、Leslie と Gillan が、KCl と CaF₂ 中の点欠陥を対象に、点電荷近似を用いた補正を行った⁽¹¹⁾。その後、Makov と Payne が、スーパーセル法を用いて分子のイオン化ポテンシャルを算出するため、式(2)を導出した⁽¹⁰⁾。だが固体中の点欠陥計算においては、欠陥電荷の空間分布 $\rho_d(\mathbf{r})$ が結晶中では陽に定義できず、欠陥電荷の2次モーメント Q を直接算出することができない。そこで、第二項を近似的に計算する為の様々な方法が提案されてきた。その内最も洗練された方法の1つが、2009年に Freysoldt らにより提案された方法(FNV法)である⁽¹²⁾。この方法では、欠陥から遠く離れた場所での静電ポテンシャルと点電荷モデルの下で計算される静電ポテンシャルの定数シフト量を用いて、直接計算することができなかった第二項を間接的に計算することができる⁽²⁾⁽⁵⁾。しかし従来のFNV法では、厳密には立方晶系にしか適用できなかったため、我々はFNV法を任意の結晶系に適用できる拡張法を提案した(拡張型FNV法)⁽⁵⁾。これにより、多様な物質中の様々な種類の点欠陥の形成エネルギーを、100原子程度の小さなスーパーセルを用いた場合でも、0.2 eV 以下の誤差で算出することが可能となった。詳細に関しては、文献⁽²⁾⁽⁵⁾を参照していただきたい。

しかしながら、式(2)に基づいた補正の枠組みでは、欠陥がスーパーセルの中に収まっていない場合にはうまく補正

ができない。そのような一例として、最近我々は、SrTiO₃ や WO₃ など、形式電荷から大きく乖離した特異なボロン有効電荷を示すペロブスカイト類縁酸化物(例えば SrTiO₃ や WO₃ では、O-B-O(B=Ti, W)直鎖方向の酸素のボロン有効電荷はそれぞれ-5.5と-10.1)中では、2価に帯電した酸素空孔の形成エネルギーが、顕著なセルサイズ依存性を示すことを見出した(図1(c))⁽⁶⁾。これらの欠陥周辺の原子変位と原子サイト上の静電ポテンシャルを解析した結果、カチオンが配位する方向の構造緩和に伴う、Bサイト原子と酸素原子間の電荷移行により、1次的に広がった欠陥状態が生じていることが分かった。図1(e)に、SrTiO₃ 中の2+に帯電した酸素空孔の例を示すが、通常の酸化物中では見られない長距離にわたる構造緩和と電荷移行が確認できる。これは Ti-O 距離に大きく依存する共有結合性により、距離の変化に対して電荷移行が生じることに由来する。このような場合、小さなスーパーセルを用いて計算すると、隣接するスーパーセル中の欠陥が大きく重なり合う為、欠陥がスーパーセルの中に収まっていることを前提とした式(2)の補正の枠組みではうまく補正できない(図1(c))。そこで、このような1次的に広がった欠陥に関しては、異なるサイズのスーパーセルを用いて得られた形成エネルギーを外挿するか、1次元方向に大きく拡張したスーパーセルを用いた計算を行う必要がある。

次に、水素様状態のキャリアをトラップした場合の問題を考える。例えば、Siにおいて、Siサイトに置換した中性のB(B_{Si}⁰)では、水素様に広がったホールがB_{Si}を中心にトラップされる。その捕縛エネルギーは45 meVと極めて低く、多くのホールが室温(26 meV)でVBMに励起され、電気伝導に寄与する事ができる。その時、ホールの有効半径は数nmと極めて大きく、数百原子程度のスーパーセルでは、やはり隣接するスーパーセル中のホールと強く重なり合う為、点欠陥の形成エネルギーを精度よく計算することができない。孤立した水素様状態のキャリアをトラップした欠陥の例として、図1(d)に窒化物半導体 ZnSnN₂ 中の、中性のZnサイト上 Sn アンチサイト(Sn_{Zn}⁰)のセルサイズ依存性を示す。Sn_{Zn}⁰では、図1(d)の中に示すように、2つのゆるくトラップされた水素様電子がスーパーセル全体に広がっている。この時、同じ中性であるMgO中のV_O⁰ではみられなかった顕著なセルサイズ依存性がみられる。さらに興味深いことに、Sn_{Zn}⁰はSn_{Zn}²⁺と極めて近いセルサイズ依存性を示す。これは、空間的に広がった水素様ドナー電子が背景電荷と同様の役割を担い、帯電した欠陥と相互作用するためである。同様のことは、ZnO中の格子間亜鉛についても報告がなされている⁽¹³⁾。これを見ると1024原子のモデルを用いた場合であっても、エネルギーが0.3 eV程過小評価され、その結果、伝導帯下端(CBM)から見た欠陥の遷移準位が過大評価される。一般に、水素様状態を高精度に計算するためには、数万原子以上からなるスーパーセルを採用する必要があるため⁽¹⁴⁾、通常、水素様状態のキャリアに関しては、捕縛エネルギーなどの定量的な議論を避け、定性的に浅い準位を有す

る水素様状態であることを言及するに留めている。

3. 様々な物質系への応用

ここからは、先に紹介した研究手法を用いて、いくつかの物質中の点欠陥を対象に、我々が行った研究に関して紹介する。

(1) 2元系硫化スズ⁽¹⁵⁾

2元系硫化スズは、安価でかつ地球上に豊富に存在するスズと硫黄元素で構成されていることから、様々な材料としての応用が期待されている。図2に示す様に、2元系硫化スズにはSnS, SnS₂及びSn₂S₃の3つの安定な組成が存在する。

SnSは歪んだGeS構造と見て取れる層状構造を有しており、鉱物として天然に存在する。SnSは、太陽電池の光吸収層としての応用が検討され、また熱電材料やバレートロニクス観点からも注目されている。一方、SnS₂も同様に層状構造を有しているが、SnSとは異なり、Sn層をSイオンで挟んだ電気的に中性なSnS₂層が弱いファンデルワールス力で結合している。その応用としては、2次元系半導体やLi電池の電極、ガスセンサー、フィールドエミッターなどが考えられている。またSn₂S₃は、局所的にSnSとSnS₂の構造を有しており、Sn²⁺とSn⁴⁺の異なる価数のSnが1つの物質で安定的に実現している極めて珍しい物質である。しかしながら他の2つの物質と異なり、Sn₂S₃を材料として応用することを目的とした研究は皆無である。

我々は、電子構造、バンド端位置、点欠陥特性の計算を通して、2元系硫化スズの半導体材料としての性質を理解することを目的とした。特に各2元系硫化スズが異なる伝導性を示す原因の解明と、ドーピングによる両極性発現の可能性に関する検討を行った⁽¹⁵⁾。

まず真空準位を基準としたバンド端位置の計算結果を図3

(a)に示す。尚、2元系硫化スズ研究での計算は、構造緩和と全エネルギーの評価はファンデルワールス補正⁽¹⁶⁾を加えたPBE汎関数⁽¹⁷⁾で行い、バンド端の算出にはPBE計算に基づいたGW₀近似⁽¹⁸⁾を用いた。これを見ると、CBMは0.2 eVの範囲で同程度の位置に存在するが、Sn₂S₃のVBMは、SnSと比べて0.4 eV低くなっている。これは、価電子帯を構成するSn-5s由来のローンペアを作る占有バンドの数が半分になることから、バンド分散が小さくなることによ

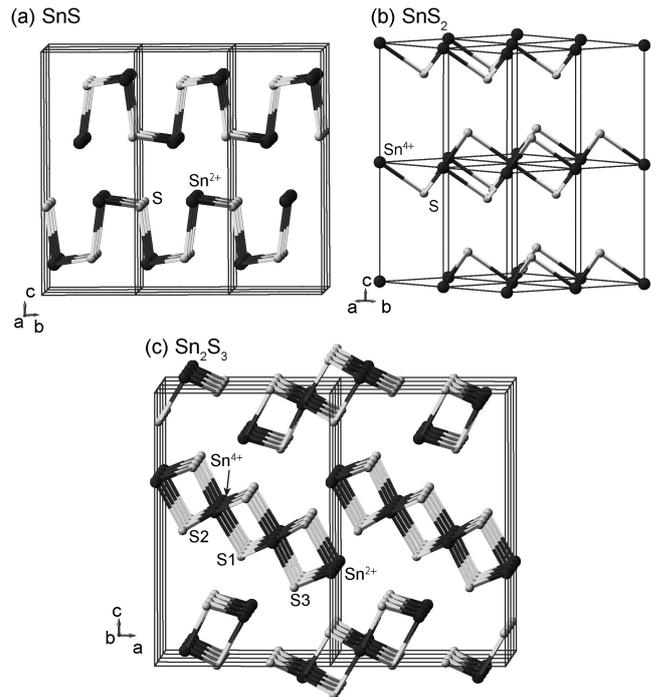


図2 (a) SnS, (b) SnS₂及び(c) Sn₂S₃の結晶構造図。Sn₂S₃においては、Bader電荷に基づいて定めたSnの形式電荷及び非等価なSサイトを示している。

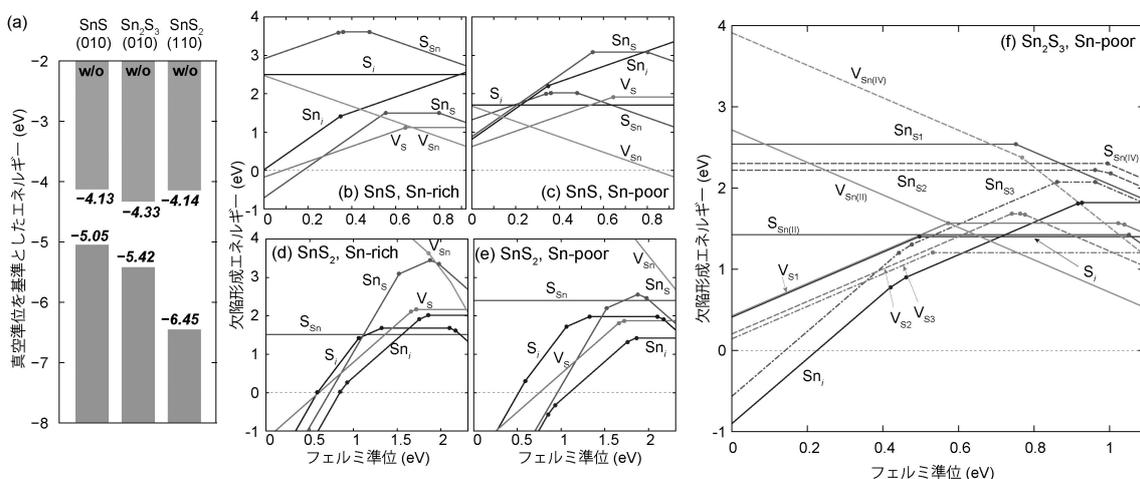


図3 (a) 第一原理計算により得られた、真空準位を基準とした価電子帯および伝導帯のエネルギー位置。ここでは表面構造の依存性を取り除く為、電気的に中性な面において、構造緩和をしない条件下での計算値を示している。(b, c) SnS, (d, e) SnS₂, (f) Sn₂S₃中の固有点欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性。SnS及びSnS₂に関しては、(b, d) Sn-rich, (c, e) Sn-poor条件下での値を示している。詳細は本文を参照。

と思われる。一方 SnS_2 では、ローンペアが作るバンドが完全に非占有になるため、VBM が更に 1 eV 程低くなっている。

次に図 3(b)–(f) にそれぞれの 2 元系硫化スズ中の固有点欠陥の計算結果を示す。ここで、 SnS と SnS_2 に関しては、 Sn -rich と Sn -poor の両方の条件を示しているが、 Sn_2S_3 では化学ポテンシャルの可変な範囲がほぼゼロである為、 SnS と SnS_2 の両方と平衡する条件下での欠陥形成エネルギーを算出している。

図 3(b, c) より、 SnS 中の主要な欠陥種は Sn 空孔 (V_{Sn}) 及び S 空孔 (V_{S}) であることがわかる。また、 Sn -rich 条件下では、フェルミ準位が価電子帯に近い位置に存在する場合、 S サイト上の Sn のアンチサイト欠陥 (Sn_{S}) のエネルギーが大きく下がる。これらの欠陥の内、 V_{Sn} は浅いアクセプター、 V_{S} は深いドナー、 Sn_{S} は深いドナー及びアクセプターになることから、 SnS の p 型伝導の起源は V_{Sn} に由来すると思われる。またバンド端位置の解析と Malone らの先行研究⁽¹⁹⁾ から、塩素元素が適切な n 型ドーパントとなることが予測されるが、事実、最近塩素ドーピングによる n 型 SnS が実験的に報告されている⁽²⁰⁾。

一方、図 3(d, e) を見ると、 SnS_2 では V_{Sn} の形成エネルギーが非常に大きい。これは SnS では、 Sn 周りの S が 3 配位であるのに対し、 SnS_2 では 6 配位となっていることによると思われる。また、 SnS_2 で実験的に報告されている n 型伝導は、格子間のスズ (Sn_i) に由来すると思われる。一方 SnS では高いエネルギーを有する Sn_i が SnS_2 で低くなるのは、 SnS_2 における層間がより広がっているためである。この結果、 Sn_i が 0.8 eV 以上の深いフェルミ準位のピニングを形成することから、 p 型ドーピングが極めて困難であると推測される。このことは、 SnS_2 が他と比べて極めて深い VBM を形成することとも一致する。

また Sn_2S_3 では、 SnS と SnS_2 の平均的構造を取ることから推測される通り、 S が 3 配位する 2 価の Sn 空孔 ($V_{\text{Sn(II)}}$) と Sn_i のエネルギーが低くなっている。その結果、 Sn_2S_3 の n 型伝導は Sn_i によりもたらされていると思われる。しかし

ながら、 Sn_i の作るフェルミ準位のピニング位置は、VBM から 0.2 eV 程度であり、適切なドーパントを導入することにより p 型伝導が実現可能になると思われる。そこで Sn^{2+} と Sn^{4+} のどちらのサイトにおいてもアクセプターとなると期待される、1 価カチオンドーパントを対象に第一原理計算を行った。

図 4 に、 Sn_2S_3 に導入された Cu , Na , K 不純物が、 Sn サイト、 S サイト、格子間サイトのいずれかを占有した際の欠陥形成エネルギーを示す。これから、ドーパントのイオン半径が大きい程 ($\text{Cu}: 0.074 \text{ nm}$, $\text{Na}: 0.113 \text{ nm}$, $\text{K}: 0.151 \text{ nm}$)⁽²¹⁾、格子間サイトでのエネルギーが増大し、 Sn^{2+} サイトに入る方が相対的に安定となる。その結果、イオン半径が最も大きい K ドーパントが p 型 Sn_2S_3 実現のための良い候補となる。

(2) ScN⁽²²⁾

13 族窒化物は、 GaN の LED への応用を初めとし、様々な産業用途へと応用されている。最近では、単結晶や薄膜の生成技術の向上と共に、13 族窒化物のみならず、新規窒化物の探索とその応用に関する基礎・応用研究が精力的になされるようになって来た。ScN もそれら新規窒化物の 1 つとして、近年、精力的に研究がなされている。

13 族窒化物がウルツ鉱構造を取るのとは対照的に、ScN は岩塩型構造を有する。また 13 族窒化物と比べて極めて安定であり (図 5(a))、それが高融点、高硬度に繋がっている。実際、マテリアルズプロジェクトの計算データベース⁽²³⁾によると、ScN は 95 種の 2 元系窒化物の中で最も安定である。さらに最近では、光電子材料、熱電材料、 piezo 素子材料としての応用研究が報告されている。

点欠陥挙動に関しては、窒素空孔や酸素、フッ素、タンタル元素などの不純物の混入により、高濃度の電子キャリアが自発的に導入される。その結果、Burstein–Moss シフト⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾により、出発原料や合成条件に依存して、光学ギャップが 2.0 eV から 2.8 eV の範囲で変化する。だがもし電子キャリアを更に導入することで光学ギャップを紫外領域にま

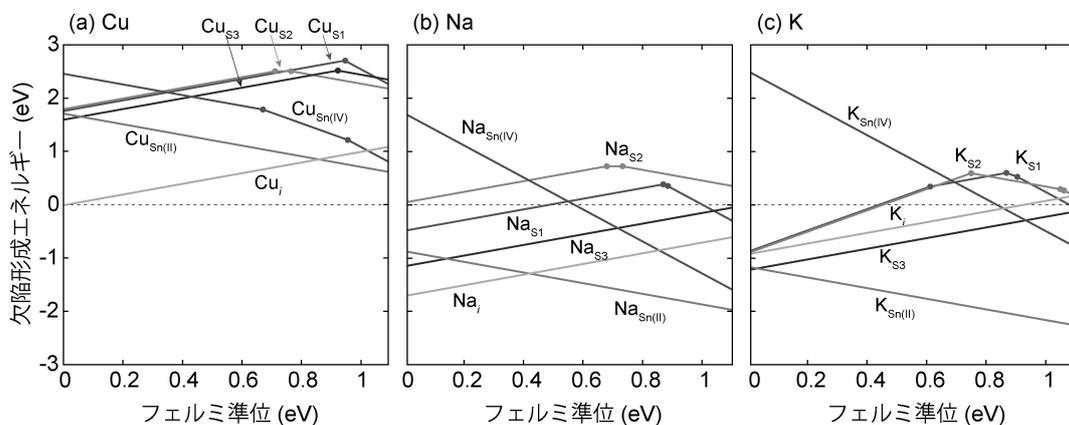


図 4 Sn_2S_3 における、(a) Cu 、(b) Na 及び (c) K 不純物の欠陥形成エネルギー。ドーパントの化学ポテンシャルは単体のエネルギーに設定しており、主に各図における相対的なエネルギーが重要となる。

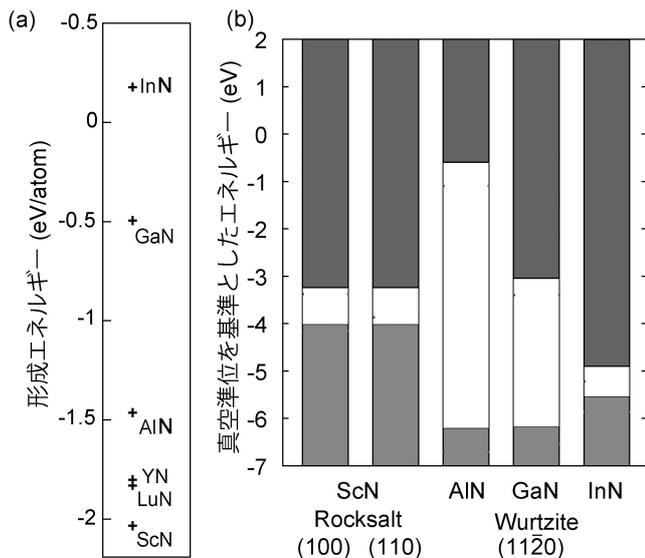


図5 HSE06汎関数により計算された、(a) 3族及び13族窒化物における形成エネルギーと(b) 真空準位を基準とした価電子帯および伝導帯のエネルギー位置. (b)では、電気的に中性な表面モデルにおいて、構造緩和を行わない場合の結果を示している.

で広げることができれば、透明導電膜への応用が期待でき、逆に電子キャリアを抑制することができれば、半導体材料としての応用の可能性が開ける. また3族窒化物の点欠陥の特性を知ることで、13族窒化物における点欠陥挙動に対しても重要な知見を得ることが可能となる. そこで本研究では、ScN中の固有点欠陥と不純物元素を対象に第一原理計算を行うこととした.

まず2元系硫化スズの場合と同様、真空準位を基準としたバンド端位置を図5(b)に示す. 尚、ScNの計算には、半導体のバンドギャップを良く再現することが知られるHSE06汎関数⁽²⁶⁾を用いている. この結果を見ると、13族窒化物と比較して、2 eV程高い位置にVBMがあることがわかる. これは、13族窒化物が4配位であるのに対して、ScNは6配位と配位数が増えることにより、価電子帯のバンド分散が大きくなることによると考えられる. 実際、価電子帯の軽い方向の有効質量は $0.8 m_0$ (m_0 は自由電子の質量)であり、GaNの $2.0 m_0$ と比べて半分以下の値となっている.

次に図6(a)-(d)に、ScN中の固有点欠陥及び不純物の形成エネルギーに関する計算結果を示す. ここでは、Sc-rich及びN-richの両方の条件を示しているが、ScNが極めて安定であることから、合成条件によって化学ポテンシャルが大きく変化し、その結果、欠陥形成エネルギーも大きく変化する. 特にN空孔(V_N)の形成エネルギーは、Sc-rich条件下ではフェルミ準位の広い範囲でエネルギーが負になっている一方で、N-rich条件では非常に高くなっている. またSc空孔、格子間欠陥、アンチサイト欠陥の形成エネルギーは、あらゆる化学ポテンシャル、フェルミ準位の範囲で極めて高くなっている. 不純物に関しては、O、F、HがNサイトに位

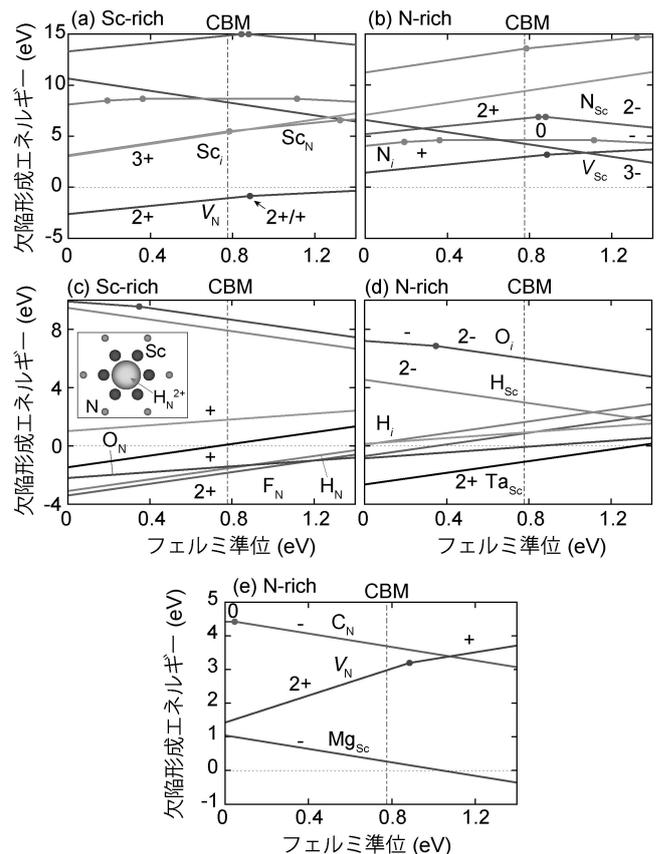


図6 ScN中の(a, b) 固有点欠陥、(c, d) 不純物及び(e) MgとCドーパントの点欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性. (a, c)はSc-rich, (b, d, e)はN-richの条件下での結果を示している. 詳細は本文を参照.

置し、TaがScサイトに位置する場合に安定となるが、その全てがドナー型欠陥となっている.

この結果から、 V_N 及び窒素サイト上の不純物が抑制されるN-rich条件においてp型化が期待される. そこでN-rich条件において、アクセプタドーパントとして期待されるMgとC不純物の計算を行った. その結果、Cドーブでは窒素サイトに置換する場合においてもエネルギーが極めて高いが、Mgドーブでは、Scサイトに位置することで浅い準位を形成し、フェルミ準位がVBM近傍に位置する場合でも、窒素空孔よりエネルギーが低くなるという結果が得られた. 事実、最近SahaらはMgドーピングによりホールを $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で導入することに成功しており、それらは深い準位を形成しないことを確認している⁽²⁷⁾.

(3) ZnSnN₂

ZnSnN₂は、1.4 eVのバンドギャップ、バンド端近傍での高い光吸収係数、非常に軽い電子キャリア有効質量($0.7 m_0$)とGaN並みのホールキャリア有効質量($2.0 m_0$)を有することから、新規の太陽電池光吸収材料として注目されている. しかしながら、光吸収材料としての応用を見据えた場合、深

い準位を形成する欠陥種の抑制や、自発的に導入される伝導電子の濃度を減らす必要がある。そこで我々は、2元系硫化スズ、ScNと同様、ZnSnN₂中における固有点欠陥と酸素及び水素不純物の計算を行った。

ZnSnN₂は、ウルツ鉱構造においてカチオンサイトがZnとSnで占有された構造を有する。その配列に関しては、図7(a)に示す直方晶の規則モデルがエネルギー的に安定になることが報告されているが、Nの周りにZnとSnが2つずつ配位する場合、すなわち局所的に電気的中性条件(LCN)を保つ場合には、エネルギーは大きく変化しない。実際Lanyらは、LCNを保ちながら不規則化している構造が低温においても安定になるという理論予測を報告している⁽²⁸⁾。そこで我々も、エネルギー的に安定な直方晶の規則モデルに加え、モンテカルロ焼きなまし法により構築したLCNを満たす不規則モデルを用いて点欠陥計算を行うこととした。

本計算にはScNと同様、HSE06汎関数⁽²⁶⁾を用いた。まず構築したそれぞれのモデルに対して構造最適化を行い、バンドギャップを評価したところ、規則モデル、不規則モデルともに1.4 eVと実験値と非常に良い一致を示すことを確認した。

図7(c)-(f)に、規則モデル及び不規則モデル中の固有点

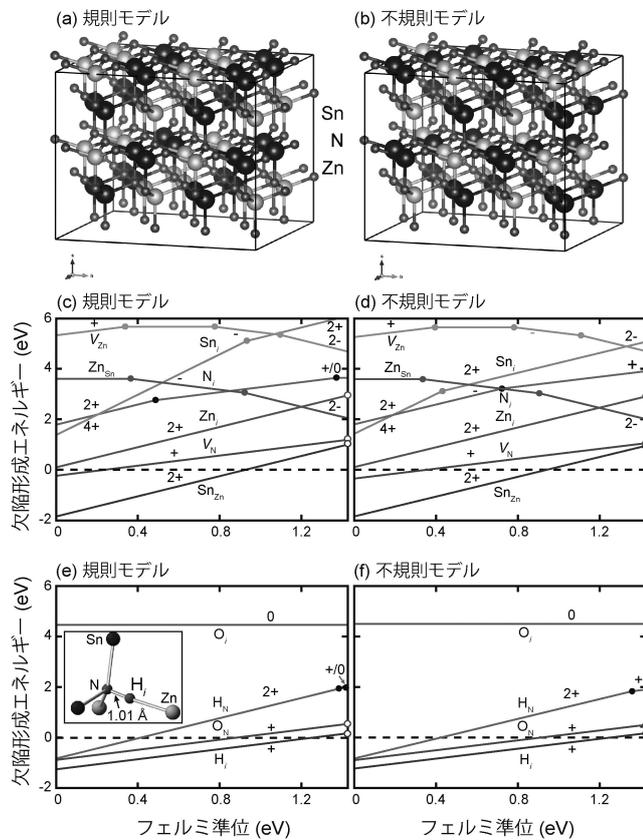


図7 (a) 直方晶の規則モデルと(b) 局所的に電気的中性条件を満たす不規則モデルの結晶構造。(c, e) 規則モデル, (d, f) 不規則モデルにおける, (c, d) 固有点欠陥, (e, f) 酸素及び水素不純物の点欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性。

欠陥と酸素及び水素不純物の計算結果を示す。ここで、各元素の化学ポテンシャルは、Zn及びSnと平衡する条件に定めているが、ZnSnN₂の生成エネルギーは0に近いので、ZnSnN₂の安定領域における化学ポテンシャル依存性は無視出来る程に小さい。

この結果を見ると、両モデルにおける点欠陥形成エネルギーは互いに類似していることがわかる。これは規則モデルと不規則モデルの局所構造が殆ど同じであることによると思われる。またZnSnN₂では、上述したScNと同様、自発的に高濃度のドナー電子が導入されていることが知られている。本計算結果から、その起源として、亜鉛サイト上のスズアンチサイト欠陥、窒素空孔、格子間水素、窒素サイト上の酸素の4つが考えられる。一方、形成エネルギーが低くかつ局在準位を形成する欠陥が存在しないことから、ZnSnN₂は太陽電池の光吸収材料として、大変有望であると言える。

また電子キャリア濃度に関して、近年Fiorettiらは水素雰囲気下でかつZn-rich条件で生成すると電子キャリア濃度を $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで減らすことができることを報告している⁽²⁹⁾。これは、アクセプターとして働くSnサイト上のZn(Zn_{Sn})が格子間水素でパッシベーションされることで、電荷補償するドナー生成を抑制し、その後、格子間水素を熱により取り除くことでキャリア濃度が減少するというメカニズムで説明している。しかしながら、その場合、局在準位を有するZn_{Sn}が残されるため、光吸収材料としては望ましくないと思われる。

そこで我々は、合成時の窒素の化学ポテンシャルをあげることで、ドナー型の不純物を抑制する方法を提案する。例えばCu₃Nは準安定な窒化物として知られており、アンモニア合成法などを用いることで、窒素の化学ポテンシャルを分子基準から1 eV以上高い状態を実現することで初めて合成されると考えられている⁽³⁰⁾。よってZn-richの条件下において、窒素の化学ポテンシャルを上げ、同時にスズの化学ポテンシャルを下げることで、ドナー型の欠陥を抑制することを検討した。その結果、図8に示すように、4種類全てのドナ

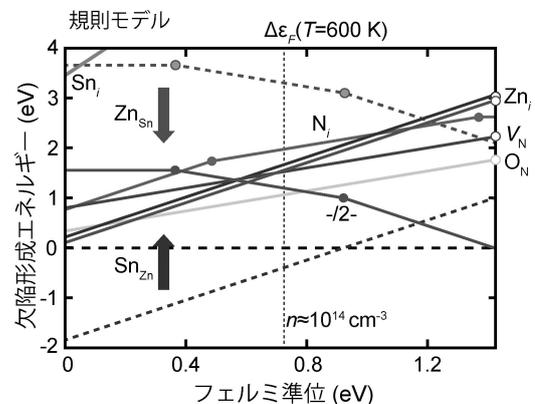


図8 Zn-rich条件下において、窒素の化学ポテンシャルを1 eV上げた場合の欠陥形成エネルギー。比較のため、図7(c)中のSn_{Zn}とZn_{Sn}の形成エネルギーを破線で示す。

一型欠陥の形成エネルギーが増大し、電子キャリア濃度を 10^{14} cm^{-3} にまで減らすことが可能となることを確認した。

4. おわりに

本稿では、非金属材料中の点欠陥を対象に第一原理計算を行う際の基本的な流れ、理論背景、注意点について説明を行った。さらに第一原理点欠陥計算の応用例として、2元系硫化スズ、ScN、ZnSnN₂中の固有点欠陥、不純物及びドーパントの計算結果を紹介した。今後はさらなる計算技術・計算機性能の発展に伴い、個別の物質に限定されない横断的な点欠陥計算など更なる進展が起ることが期待される。

本研究は主に、東京工業大学 大場史康氏、荒木真彦氏、角田直樹氏との共同研究のもと遂行されました。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)、日本学術振興会の科研費(15H05541, 15H04125, 17H01318)、およびJST さきがけ、公益財団法人村田学術振興財団による助成のもと遂行されました。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) F. Oba and Y. Kumagai: Appl. Phys. Express, **11**(2018), 060101-1-30.
- (2) 熊谷 悠: まてりあ, **55**(2016), 221-224.
- (3) Y. Kumagai, M. Choi, Y. Nose and F. Oba: Phys. Rev. B, **90**(2014), 125202.
- (4) S. B. Zhang and J. E. Northrup: Phys. Rev. Lett., **67**(1991), 2339.
- (5) Y. Kumagai and F. Oba: Phys. Rev. B, **89**(2014), 195205.
- (6) N. Tsunoda, Y. Kumagai, M. Araki and F. Oba: Phys. Rev. B, **99**(2019), 060103(R).
- (7) N. Tsunoda, Y. Kumagai, A. Takahashi and F. Oba: Phys. Rev. Appl., **10**(2018), 011001.
- (8) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50**(1994), 17953.
- (9) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54**(1996), 11169.
- (10) G. Makov and M. C. Payne: Phys. Rev. B, **51**(1995), 4014.
- (11) M. Leslie and N. J. Gillan: J. Phys. C: Solid State Phys., **18**(1985), 973.
- (12) C. Freysoldt, J. Neugebauer and C. G. Van de Walle: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 016402.

- (13) F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier and G. Kresse: Phys. Rev. B, **77**(2008), 245202.
- (14) G. Zhang, A. Canning, N. G. -Jensen, S. Derenzo and L.-W. Wang: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 016402.
- (15) Y. Kumagai, L. A. Burton, A. Walsh and F. Oba: Phys. Rev. Appl., **6**(2016), 014009.
- (16) S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk: J. Comput. Chem., **32**(2011), 1456.
- (17) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 3865.
- (18) H. Hedin: Phys. Rev., **139**(1965), A796.
- (19) B. D. Malone, A. Gali and E. Kaxiras: Phys. Chem. Chem. Phys., **16**(2014), 26176.
- (20) H. Yanagi, Y. Iguchi, T. Sugiyama, T. Kamiya and H. Hosono: Appl. Phys. Express, **9**(2016), 051201.
- (21) R. D. Shannon: Acta Crystallogr. Sect. A, **32**(1976), 751.
- (22) Y. Kumagai, N. Tsunoda and F. Oba: Phys. Rev. Appl., **9**(2018), 034019.
- (23) A. Jain, et al.: APL Mater., **1**(2013), 011002.
- (24) E. Burstein: Phys. Rev., **93**(1954), 632.
- (25) T. S. Moss: Proc. Phys. Soc. London Sect. B, **67**(1954), 775.
- (26) A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria: J. Chem. Phys., **125**(2006), 224106.
- (27) B. Saha, M. Garbrecht, J. A. Perez-Taborda, M. H. Fawey, Y. R. Koh, A. Shakouri, M. Martin-Gonzalez, L. Hultman and T. D. Sands: Appl. Phys. Lett., **110**(2017), 252104.
- (28) S. Lany, A. N. Fioretti, P. P. Zawadzki, L. T. Schelhas, E. S. Toberer, A. Zakutayev and A. C. Tamboli: Phys. Rev. Mater., **1**(2017), 035401.
- (29) A. N. Fioretti, A. Stokes, M. R. Young, B. Gorman, E. S. Toberer, A. C. Tamboli and A. Zakutayev: Adv. Electron. Mater., **3**(2017), 1600544.
- (30) K. Matsuzaki, K. Harada, Y. Kumagai, S. Koshiya, K. Kimoto, S. Ueda, M. Sasase, A. Maeda, T. Susaki, M. Kitano, F. Oba and H. Hosono: Adv. Mater., **30**(2018), 1801968.



熊谷 悠

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2010年3月 京都大学大学院工学研究科博士課程修了
2010年4月-2011年3月 京都大学大学院工学研究科
特定研究員
2011年4月-2012年11月 スイス連邦工科大学 JSPS
海外特別研究員
2012年12月-2015年8月 東京工業大学元素戦略研究
センター特任助教
2015年9月-2016年11月 東京工業大学元素戦略研究
センター特任講師
2016年12月-2018年11月 東京工業大学元素戦略研究
センター特任准教授
2018年12月- 現職
専門分野: 半導体物性理論
◎第一原理計算を用いた半導体物性の理論研究とその
応用に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★