

# 酸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アプローチ

Electronic Structure and Functions of Point Defects in Oxide Semiconductors: A First-Principles Approach

**Key-words**: ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, First principles, *ab initio*, Point defect, Semiconductor, Defect level

大場 史康

Fumiyasu OBA (Kyoto University)

## 1. はじめに

酸化物半導体における点欠陥は、ドーパント添加・無添加系のいずれにおいても諸特性を決定する上で重要な役割を担う。酸化物などの化合物では、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し、さらに各欠陥がフェルミレベルに応じてさまざまな電荷状態をとることで自由度が増す。その結果として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。酸化物半導体中の点欠陥は、このような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、ZnO や SrTiO<sub>3</sub> などの代表的な系についてさえ、その原子・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、ZnO および SrTiO<sub>3</sub> 中の点欠陥の原子・電子構造や点欠陥由来の機能に関する筆者らの最近の研究を紹介する<sup>1),2)</sup>。

## 2. ZnO 中の点欠陥—高精度計算に基づいた再検討

ZnO は典型的な機能性セラミックスとして、バリスタや触媒、ガスセンサーなど、さまざま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、 $p$ - $n$  ヘテロ接合やホモ接合を用いた紫外発光素子などが活発に研究されている<sup>3)</sup>。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純物など、さまざま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、通常用いられる局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) などの密度汎関数理論への近似を ZnO に適用した場合、後述のように 3.4eV のバンドギャップが 1/4 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、定性的にも異なるさまざまな結果が報告されているのが現状である。このような中、筆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モデル化に基づいて、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<sup>1)</sup>。

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・フォックの厳密な交換エネルギーに置き換えるものであり、半導体や絶縁体など、さまざまな系について全エネルギーや電子構造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 の数 10 倍から数 100 倍となり、一般に点欠陥など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<sup>4)</sup>を、平面波基底 PAW 法<sup>5)</sup> (VASP コード<sup>6),7)</sup>) と共に用い、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、GGA で 1000 原子程度までの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、これを取り除くことで、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準位を予測した。

表 1 に、ZnO の格子定数とバンドギャップの計算値を示す。標準的な近似である GGA (PBE 型) や、価電子帯下部に位置する Zn-3d 状態のオンサイトクーロン相互作用をハバードモデルに基づいて補正した GGA+ $U$  法に比べて、HSE06 ハイブリッド汎関数は

表 1 ZnO の格子定数 ( $a$ ,  $c$ ) およびバンドギャップ ( $E_g$ ) の計算値と実験値の比較. PBE-GGA, PBE-GGA +  $U$  ( $U-J=7.5\text{eV}$ ), HSE06 ハイブリッド汎関数, HSE ( $\alpha=0.375$ ) ハイブリッド汎関数の結果を示す. 括弧内に実験値に対するエラーを示す.

|                                         | $a$ (Å)          | $c$ (Å)          | $E_g$ (eV)       |
|-----------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| PBE-GGA                                 | 3.286<br>(+1.4%) | 5.299<br>(+2.1%) | 0.74<br>(−78.4%) |
| PBE-GGA + $U$<br>( $U-J=7.5\text{eV}$ ) | 3.196<br>(−1.4%) | 5.149<br>(−0.8%) | 1.81<br>(−47.4%) |
| HSE06                                   | 3.261<br>(+0.6%) | 5.225<br>(+0.7%) | 2.49<br>(+27.6%) |
| HSE<br>( $\alpha=0.375$ )               | 3.249<br>(+0.2%) | 5.196<br>(+0.2%) | 3.43<br>(−0.3%)  |
| 実験値 <sup>8),9)</sup>                    | 3.242            | 5.188            | 3.44             |

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 1eV 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, 系に依存することが知られている<sup>10)</sup>. 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  $\alpha=0.25$  から 0.375 に変更した場合 (HSE ( $\alpha=0.375$ ) 汎関数), 格子定数は実験値により近づき, また価電子帯における Zn-3d 状態の位置にも改善が見られた<sup>1)</sup>. このため, HSE ( $\alpha=0.375$ ) 汎関数は ZnO に適していると考え, これを点欠陥の計算に適用した.

図 1 に, ZnO 中の O 空孔の形成エネルギーと準位を示す. 図 1(a) では, O 空孔の形成エネルギーが最も低くなる還元側極限 (ZnO と金属 Zn が平衡する条件) における各帯電状態の 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. 形成エネルギーはフェルミレベルに対して直線的に変化し, その傾きは帯電状態に対応する. 図から, フェルミレベルが低いときは 2+ の帯電状態が, 高いときは中性の状態が安定であることがわかる. 各帯電状態の形成エネルギーを表す直線の交点が熱力学的な欠陥準位となる. これを, 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図 1(b) に示す. この熱力学的欠陥準位の位置は, ドナーやアクセプタのイオン化エネルギーに対応し, 格子緩和の寄与を含まない光学的な欠陥準位 (光学遷移のエネルギー) とはストークスシフト分だけ異なることになる. ZnO 中の O 空孔の場合は, 1+ の帯電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 2+ に帯電しうることから, ドナー型の欠陥と言えるが, 2+/0 ドナー準位が伝導帯下端から 1.2eV も離れ

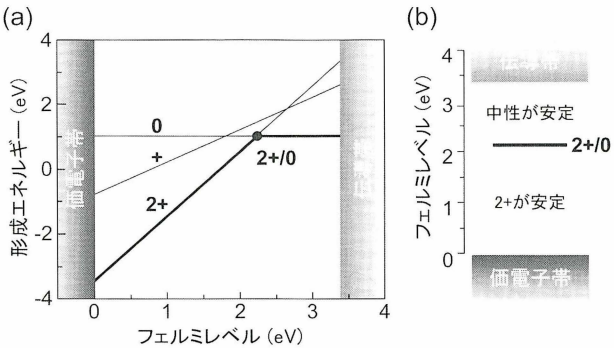


図 1 (a) ZnO 中の O 空孔の形成エネルギーと準位. 還元側極限における各帯電状態の O 空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示す. 各帯電状態の形成エネルギーを表す直線の交点が, 欠陥準位となる. 1+ の帯電状態が不安定であるため, 2+ から 0 (中性) に遷移する準位が見られる. (b) O 空孔の準位のエネルギーダイアグラム. 図(a)の黒丸に対応した 2+/0 準位を示している.

ているため, キャリアの生成には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 1eV と低い値となる. 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, 1373K で O 欠損 (Zn 過剰) 側に 190ppm) 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 0.9eV<sup>11)</sup> と相容れる. 彼らは, 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.

図 2(a) には, O 空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を, 他のドナー型欠陥および実験・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 空孔と比較して示している. 左図は図 1 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. 図 2(b) 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<sup>-</sup> 様構造) および O 位置の 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 4eV もの高い値



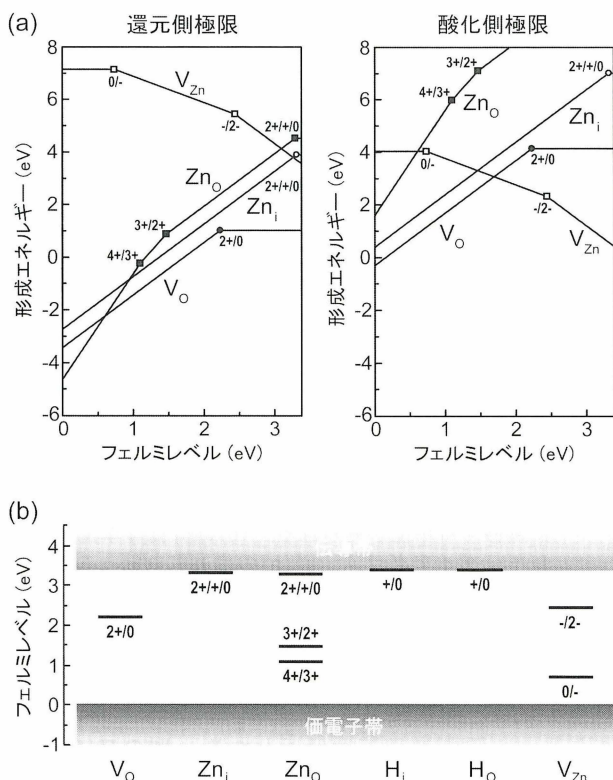


図2 (a) ZnO 中の O 空孔 ( $V_o$ ), 格子間 Zn ( $Zn_i$ ), アンチサイト Zn ( $Zn_o$ ), Zn 空孔 ( $V_{Zn}$ ) の形成エネルギーのフェルミレベル依存性. 左は還元側極限, 右は酸化側極限の場合を示す. 直線の傾きが変わる点は欠陥準位に対応し, これを丸印および四角印で表している. (b) 欠陥準位のエネルギーダイアグラム. 欠陥準位は, (a) の丸印および四角印に対応する. 格子間 H ( $H_i$ , OH 様の原子配置) と O サイト置換 H ( $H_o$ ) のドナー準位を併せて示す.

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 0.7eV および 2.4eV 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 4eV 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, ZnO を  $p$  型にした場合は, 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, これらの欠陥はホールを相殺するように働くと考えられる. ZnO は強い  $n$  型指向性を示すことが知られているが, その要因としてこ

のようなドナー型点欠陥の振る舞いが挙げられる.

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と考えられる. 一方, ZnO の還元による  $n$  型伝導性は, O 空孔や格子間 Zn などの固有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 などの残存不純物<sup>12), 13)</sup> や格子間 Zn と N 不純物の複合体<sup>14)</sup> など, さまざま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<sup>12), 13)</sup> は, 格子間サイト, 置換サイトいずれの場合も図 2(b) 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<sup>13)</sup> では, いずれのサイトの形成エネルギーも還元側極限で 2.6eV と, H の固溶エネルギーの実験値 0.8eV<sup>15)</sup> 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 1.1eV, 置換サイトで 1.2eV と実験値に近い値が得られ, 高濃度の H が固溶しうることが示唆された. しかし, さまざま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検討が必要であろう.

### 3. SrTiO<sub>3</sub> 中の新しい欠陥種—Ti オフセンター・アンチサイト欠陥

SrTiO<sub>3</sub> は ZnO と並ぶ代表的な  $n$  型半導体であり, 近年そのヘテロ界面における 2 次元輸送特性が活発に研究されている<sup>16)</sup>. 一方で, 還元や Ar<sup>+</sup> イオン照射された SrTiO<sub>3</sub> から, バンドギャップ 3.3eV に比べて小さなエネルギーに対応する緑色 (2.4eV) あるいは青色発光 (2.9eV)<sup>17)</sup> が観測されることや, 還元や Sr/Ti 比の調整がなされたドーパント無添加 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜において強誘電性が発現する<sup>18), 19)</sup> など, 点欠陥由来と考えられる興味深い特性が報告されている. SrTiO<sub>3</sub> 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<sup>20), 21)</sup>, O 空孔と Sr 空孔の複合体<sup>22)</sup> などが考えられてきた. これに対して, 筆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<sub>3</sub> の電気的・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<sup>2)</sup>. 本章では, このアンチサイト欠陥についての計算結果を紹介する.

SrTiO<sub>3</sub> はバンド絶縁体であるが, 点欠陥の生成により, 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. このような電子状態は, LDA や GGA では十分に取り扱いえないため, LDA+ $U$  および GGA+ $U$  法が用いられている.

本研究では、ハイブリッド汎関数との比較に基づいて、GGA+ $U$ 法において  $U=5.0\text{eV}$ ,  $J=0.64\text{eV}$  とすることにより欠陥電子状態が十分に再現できると判断し、これを  $\text{SrTiO}_3$  中の点欠陥に適用した。

図3に、 $\text{SrTiO}_3$  中のTi オフセンター・アンチサイト欠陥の原子構造を示す。アンチサイトTiは、それぞれSrサイトから $[100]$ 方向（左）および $[110]$ 方向（右）へ大きく変位している。

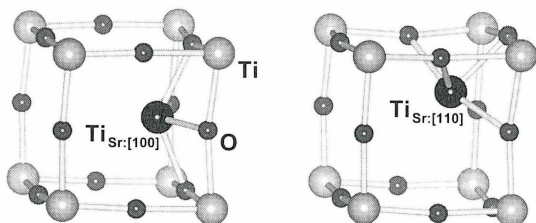


図3  $\text{SrTiO}_3$  中の2種類のTi オフセンター・アンチサイト欠陥の原子構造。アンチサイトTiは、それぞれSrサイトから $[100]$ 方向（左）および $[110]$ 方向（右）へ大きく変位している。

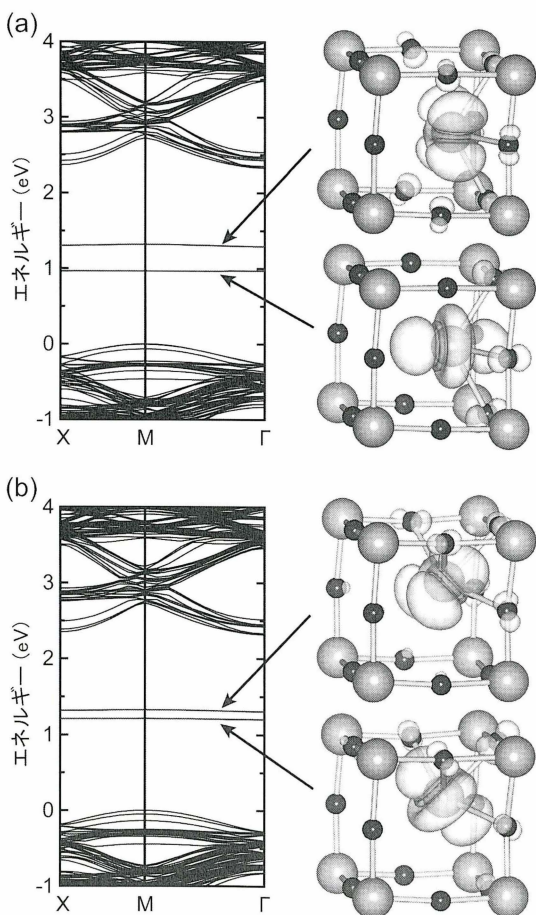


図4  $\text{SrTiO}_3$  中の中性Ti オフセンター・アンチサイト欠陥の一電子構造と欠陥由来の電子状態の空間分布。(a)  $[100]$ 変位および(b)  $[110]$ 変位のアンチサイト欠陥について、マジョリティ・スピンの電子状態を示している。

等しい形成エネルギーを持つ2種類の構造が得られる。また、Ti 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準位を形成することがわかった。これは、図4に示す中性のTi アンチサイト欠陥の一電子構造に見られるように、Sr位置近傍を占有したアンチサイトTiの3d軌道が、バンドギャップ中にスピン分極した局在電子状態を形成するためである。このようなTi アンチサイト欠陥の深いドナー準位は、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<sup>22)</sup>を説明できるものである<sup>2)</sup>。また、Ti アンチサイト欠陥は、Srサイトから大きく変位することにより双極子を形成し、さまざまな $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 構造間を小さな活性化エネルギー（約0.2eV）で移り変わることが予測された。 $\text{SrTiO}_3$ において、Srサイトから変位したCaドーパントが強誘電性をもたらすことが報告されている<sup>23)</sup>。Ti アンチサイト欠陥は、このようなオフセンターCaドーパントに類似しており、 $\text{SrTiO}_3$ のノンストイキオメトリによる強誘電性の発現<sup>18), 19)</sup>に関係している可能性がある。このTi 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。

#### 4. おわりに

酸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、 $\text{ZnO}$ と $\text{SrTiO}_3$ の例を挙げて紹介した。その他にも、 $\text{SnO}$ <sup>24)~26)</sup>、 $\text{NaTaO}_3$ <sup>27)</sup>、 $\text{EuTiO}_3$ <sup>28)</sup>など、さまざまな酸化物半導体について、原子・電子スケールでの理解を系統的に進めている。このような計算科学的アプローチは、高精度化・高効率化へ向けた手法開発とコンピュータの演算能力の向上が相俟って目覚ましく進展しており、今後の材料開発・設計において重要な役割を担っていくと考えられる。

謝 辞 本稿で紹介した研究は、京都大学 Minseok Choi 博士、東後篤史博士、田中 功教授、ウィーン大学 Joachim Paier 博士、Georg Kresse 教授と共同で行われました。ここに謝意を表します。

#### 文 献

- 1) F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **77**, 245202-1-6 (2008).
- 2) M. Choi, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 185502-1-4 (2009).
- 3) 例えば、H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 475-477 (2000); A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Nat. Mater.*, **4**, 42-46 (2005).
- 4) J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*,



- 118, 8207-8215 (2003).
- 5) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953-17979 (1994).
  - 6) G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **48**, 13115-13118 (1993).
  - 7) J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman and G. Kresse, *J. Chem. Phys.*, **122**, 234102-1-13 (2005).
  - 8) J. Albertsson, S. C. Abrahams and A. Kvik, *Acta Crystallogr. B*, **45**, 34-40 (1989).
  - 9) D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Phys. Rev. B*, **60**, 2340-2344 (1999).
  - 10) J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, **105**, 9982-9985 (1996).
  - 11) K. I. Hagemark and P. E. Toren, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 992-994 (1975).
  - 12) C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012-1015 (2000).
  - 13) A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Nat. Mater.*, **6**, 44-47 (2007).
  - 14) D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang and K. Nordlund, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 225502-1-4 (2005).
  - 15) J. J. Lander, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 87-94 (1957).
  - 16) 例えば, A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* (London), **427**, 423-426 (2004); H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, *Nat. Mater.*, **6**, 129-134 (2007).
  - 17) D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa and M. Takano, *Nat. Mater.*, **4**, 816-819 (2005).
  - 18) Y. S. Kim, D. J. Kim, T. H. Kim, T. W. Noh, J. S. Choi, B. H. Park and J.-G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 042908-1-3 (2007).
  - 19) H. W. Jang, A. Kumar, S. Denev, M. D. Biegalski, P. Maksymovych, C. W. Bark, C. T. Nelson, C. M. Folkman, S. H. Baek, N. Balke, C. M. Brooks, D. A. Tenne, D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, S. V. Kalinin, V. Gopalan and C. B. Eom, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 197601-1-4 (2010).
  - 20) D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul and H. Y. Hwang, *Nature* (London), **430**, 657-661 (2004).
  - 21) D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H.-S. Ahn, S. Han and J. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 115503-1-4 (2007).
  - 22) Y. S. Kim, J. Kim, S. J. Moon, W. S. Choi, Y. J. Chang, J.-G. Yoon, J. Yu, J.-S. Chung and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 202906-1-3 (2009).
  - 23) T. Mitsui and W. B. Westphal, *Phys. Rev.*, **124**, 1354-1359 (1961).
  - 24) 田中 功, 世古敦人, 東後篤史, 大場史康, 松永克志, セラミックス, **44**, 679-683 (2009).
  - 25) A. Togo, F. Oba, I. Tanaka and K. Tatsumi, *Phys. Rev. B*, **74**, 195128-1-8 (2006).
  - 26) A. Seko, A. Togo, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045702-1-4 (2008).
  - 27) M. Choi, F. Oba and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **78**, 014115-1-8 (2008).
  - 28) H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, K. Fujita, H. Murakami, K. Tanaka and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, in press.

#### 筆者紹介



大場 史康 (おおば ふみやす)

京都大学大学院工学研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員 (東京大学、米国ケースウェスタンリザーブ大学)。京都大学助手、同助教を経て、現在は同准教授。第一原理計算と電子分光実験に基づいた酸化物・窒化物半導体の欠陥電子構造の評価および機能の設計に従事。  
 [連絡先] 〒606-8501 京都市左京区吉田本町  
 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻  
 E-mail : ooba@cms.mtl.kyoto-u.ac.jp