

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760517

研究課題名 (和文) 第一原理計算に基づいたドーパントレベルの定量化と材料機能設計

研究課題名 (英文) Determination of dopant levels and the design of materials functions using first-principles calculations

## 研究代表者

大場 史康 (OBA FUMIYASU)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90378795

研究成果の概要 (和文)：ドーパントや固有点欠陥の電子レベルは、ドーパント・固有点欠陥由来の電気、光学、磁気特性を制御・設計する上で最も基本的な情報である。本研究では、半導体や絶縁体中のドーパントおよび固有点欠陥の電子レベルを、第一原理計算に基づいて定量的に評価する手法を確立した。また、この手法を種々の機能性酸化物や化合物半導体などに応用することで、ドーパント・固有点欠陥由来の機能を予測した。

研究成果の概要 (英文)：Dopant levels play crucial roles in the control and design of materials functions. In the present study, a computational approach has been developed to quantitatively evaluate the electronic levels of dopants and native defects in semiconductors and insulators. Electrical and optical properties relevant to dopants and native defects have been predicted in various functional oxides and compound semiconductors.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：計算材料科学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：ドーパント、点欠陥、半導体、第一原理計算、電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

ドーパントや空孔などの固有点欠陥の電子レベルは、半導体ではドナーおよびアクセプタのイオン化レベル、遷移金属元素や希土類元素を添加した蛍光体や磁性半導体では遷移金属・希土類元素の酸化還元レベルとして、ドーパント・固有点欠陥由来の電気、光

学、磁気特性を制御・設計する上で最も基本的な情報となる。その重要性から、ドーパントや固有点欠陥の電子レベルを実験的に計測するだけでなく、第一原理計算などの計算科学的手法に基づいて予測する試みが古くからなされてきた。しかし、計算に用いられる電子相関の近似やドーパント・固有点欠陥

のシミュレーションモデルの制約などにより、定量的な評価が十分になされていない。このため、材料設計に供することができる水準の理論予測を可能とするドーパント・固有点欠陥レベルの算出方法の確立が急務と考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、上述の問題を克服し、半導体および絶縁体中のドーパントや固有点欠陥の形成エネルギーおよび電子レベルを、第一原理計算に基づいて定量的に評価する手法を確立することを目的とした。また、フォノンの計算により格子振動の効果を取り入れることで、有限温度下でのドーパント・固有点欠陥の状態を予測した。これらの手法による計算結果に基づいて、ドーパント・固有点欠陥に由来した材料機能の予測および設計を行った。

## 3. 研究の方法

第一原理計算によるドーパント・固有点欠陥レベルの定量的算出方法の構築を目的として、ハイブリッド密度汎関数法により電子状態の再現性を向上した。ハイブリッド密度汎関数法により得られるホストおよび点欠陥の電子構造は、例えばシリコンについて、実験値および量子モンテカルロ法を用いたより厳密な計算結果に近いことが報告されている。

シミュレーションモデル（バンド計算におけるスーパーセル）の制約の問題に関しては、大規模な系統的計算に基づいてドーパント間相互作用・点欠陥間相互作用のモデル化を行った。これに基づいて、スーパーセルサイズ無限大の極限（ドーパント・固有点欠陥希薄極限）での形成エネルギーおよび電子レベルを算出した。具体的には、100~1000原子からなる様々なサイズの点欠陥スーパーセルについて系統的な計算を行い、欠陥間の静電相互作用を多極子展開した結果にフィッティングし、欠陥間距離の関数として評価した。これにより、希薄極限でのドーパントおよび固有点欠陥の形成エネルギーや電子レベルが、セルサイズ無限大の極限への外挿から見積もられる。

さらに、有限温度でのドーパント・固有点欠陥の形成自由エネルギーおよび電子レベルの予測を行うため、第一原理に基づいたフォノン計算により格子振動の効果を取り入れた。具体的には、第一原理計算と有限変位法を組み合わせることにより、ドーパント・固有点欠陥を含むスーパーセルについてフォノンの計算を行い、ドーパント・固有点欠陥の形成がもたらす振動のエントロピー変

化（形成エントロピー）および自由エネルギー変化（形成自由エネルギー）を見積もった。これを各帯電状態のドーパント・固有点欠陥について系統的に実行することにより、ドーパント・固有点欠陥の形成エネルギーおよび電子レベルを、温度の関数として求めた。

## 4. 研究成果

希薄極限でのドーパント・固有点欠陥レベルを定量的に評価する手法を確立するため、電子構造が比較的シンプルな半導体であるシリコンや窒化ホウ素、酸化亜鉛などを対象として、ハイブリッド密度汎関数法による電子状態の再現性の向上と大規模計算に基づいた欠陥間相互作用のモデル化を行った。欠陥間相互作用のモデル化については、上述のように数種類のサイズのスーパーセルについて系統的な計算を行い、欠陥間の静電相互作用を多極子展開した結果にフィッティングした。これは、過去に提案されている手法に基づいているが、ドーパント・固有点欠陥の電子状態に応じて、静電相互作用に寄与する正味の欠陥電荷を用いるなど、修正が必要であることが本研究により明らかになった。このため、ドーパント・固有点欠陥の電子状態の空間分布を詳細に調べ、各状態に応じた補正法を検討した。

このようなドーパント・固有点欠陥レベルの評価手法を、層状構造を有する六方晶窒化ホウ素や、種々の機能性ペロブスカイト酸化物および化合物半導体に応用した。六方晶窒化ホウ素は、最近、電子線励起による紫外発光や巨大な励起子束縛エネルギーを有することが報告され、ドーピングによるワイドギャップ半導体化が期待されている物質である。

六方晶窒化ホウ素中の様々なドーパントについて検討を行った結果、置換ドーパントは深いドナーレベルまたは深いアクセプタ

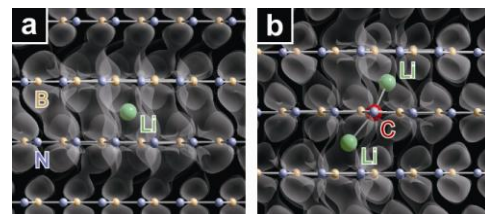


図 1. 層状構造を有する六方晶窒化ホウ素中の層間に挿入されたりチウムドーパント近傍の緩和構造。(a) 孤立した層間リチウムドーパントおよび (b) 層間リチウム—置換炭素ドーパント複合体について、導入されたドナー型の電子状態の空間分布を重ねて示す。

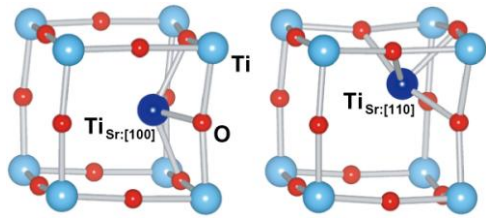


図 2. チタン酸ストロンチウム中の 2 種類  
のチタンオフセンター・アンチサイト欠陥  
近傍の緩和構造. いずれも中性の帯電状態  
について示す. アンチサイト欠陥として導  
入されたチタンイオンは, それぞれスト  
ロンチウムサイトから[100]方向 (左) およ  
び [110]方向 (右) へ大きく変位した特異な構  
造を有することがわかる.

レベルを形成し, 半導体化に適さないことが  
わかった. これは, 置換ドーパントにより  $p$   
型および  $n$ 型半導体化が報告されている立方  
晶窒化ホウ素と異なる挙動である. 一方, 層  
間へのドーパントの挿入を考えた場合, 図 1  
(a)に示すような孤立した層間リチウムド  
ーパント, 図 1 (b)に示すような層間リチウム  
置換炭素ドーパント複合体が, 浅いドナー準  
位を導入することが予測された. ナトリウム  
ドーパントの層間挿入についても同様な結  
果が得られた.

一方, フッ素をドーパントとして選択し層  
間に挿入することにより, 浅いアクセプタレ  
ベルが導入されることが示唆された. 層間の  
孤立ドーパントは, 低い移動エネルギーを有  
し, 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, 電場  
によるエレクトロマイグレーションなどの  
デメリットになると考えられる. そこで, 図  
1 (b)に示すようなドーパント複合体を形成  
させることにより, 移動エネルギーが大幅に  
上昇し, ドーパントの移動が十分に抑制さ  
れることを計算結果に基づいて提案した.

チタン酸ストロンチウムについては, 特異  
なチタンオフセンター・アンチサイト欠陥の  
存在が予測された. その局所構造を, 図 2 に  
示す. アンチサイト欠陥としてストロンチウ  
ムイオンをチタンイオンで置換すると, イ  
オン半径の大きな差によりチタンイオンは  
[100]あるいは[110]方向に自発的に大きく  
変位することが判明した. これらの 2 種類  
の構造は, 中性から  $2+$ までの各帯電状態  
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,  
チタン酸ストロンチウムの支配的な欠陥種  
と考えられている酸素空孔の形成エネルギ  
ーと同程度になることがわかった.

このようなチタンオフセンター・アンチサ

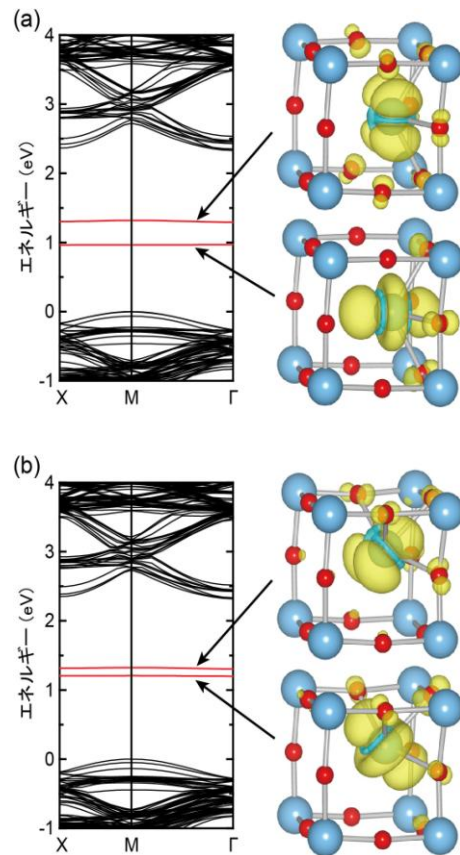


図 3. チタン酸ストロンチウム中のチタン  
オフセンター・アンチサイト欠陥の一電子  
構造 (左) とアンチサイト欠陥に由来した  
電子状態の空間分布 (右). (a) [100]変  
位および (b) [110]変位の中性アンチサ  
イト欠陥について, マジョリティ・スピ  
ンの電子状態を示している.

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 3  
に示す中性のチタンアンチサイト欠陥の  
一電子状態に見られるように, ストロンチ  
ウム位置近傍を占有したチタンイオンの  
 $3d$  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こと  
に起因する.

チタンアンチサイト欠陥について予測  
された深いドナーレベルは, 最近報告され  
ているチタン酸ストロンチウムの欠陥由  
来の光学特性を説明できるものである. ま  
た, チタンアンチサイト欠陥は, ストロン  
チウムサイトから大きく変位することによ  
り双極子を形成し, 様々な  $\langle 100 \rangle$  およ  
び  $\langle 110 \rangle$  構造間を低い移動エネルギー  
で移り変わることで, 双極子の向きが  
変化することが予測された. チタン酸ス  
トロンチウムにおいて, ストロンチウム  
サイトから変位したカルシウムドーパ  
ントが強誘電性をもたらすことが報告  
されている. チタンアンチサイト欠陥は,  
このよ

うなオフセンター・カルシウムドーパントに性質が類似しており、最近報告されているチタン酸ストロンチウムのノンストイキオメトリによる強誘電性の発現に関係している可能性がある。

また、チタン酸バリウムやタンタル酸カリウム、タンタル酸ナトリウム中の酸素空孔の形成エネルギーおよび電子レベルについて、詳細な検討を行った。その結果、これらのペロブスカイト酸化物において、酸素空孔は浅いドナーレベルを形成することがわかった。一方、非対称な格子緩和および局在電子状態を伴うことで深いドナーとなる準安定の酸素空孔が存在し、この準安定状態が多結晶試料などにおいて実験的に観測されている可能性を指摘した。さらに、銅インジウム二セレン化物などの化合物半導体における様々な点欠陥の形成エネルギーおよび電子レベルの評価を行い、各点欠陥の電気特性への寄与を明らかにした。

以上の成果は、各半導体材料の機能設計を行う上で重要な知見になると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者および連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, "Point defects in ZnO: An approach from first principles", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, in press. [査読有]
- ② M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, "Electronic and structural properties of the oxygen vacancy in BaTiO<sub>3</sub>", *Appl. Phys. Lett.*, in press. [査読有]
- ③ M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, "Hybrid density functional study of oxygen vacancies in KTaO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B*, in press. [査読有]
- ④ F. Oba, M. Choi, A. Togo, A. Seko, and I. Tanaka, "Native defects in oxide semiconductors: A density functional approach", *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 384211-1-9 (2010). [査読有]
- ⑤ F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, K. Watanabe, and T. Taniguchi, "Doping of hexagonal boron nitride via intercalation: A theoretical prediction", *Phys. Rev. B*, **81**, 075125-1-6 (2010). [査読有]
- ⑥ M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, "Role of Ti antisite-like defects in SrTiO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 185502-1-4 (2009). [査読有]

[学会発表] (計 9 件)

- ① F. Oba, "Density functional approach to point defects in oxide semiconductors (invited)", 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Nov. 15, 2010, Osaka.
- ② M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, "Role of Ti antisites and O vacancies in SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, and PbTiO<sub>3</sub>", 日本金属学会 2010 年秋期大会, 2010 年 9 月 27 日, 札幌市.
- ③ F. Oba, "Point defects in oxide semiconductors: A density functional approach (invited)", 4th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-4), Jun. 23, 2010, Yokohama.
- ④ F. Oba, "Energetics and electronic structure of native defects and dopants in ZnO (invited)", 12th International Ceramics Congress, CIMTEC 2010, Jun. 10, 2010, Montecatini Terme.
- ⑤ 大場史康, 「酸化物半導体における点欠陥の原子・電子構造 — 第一原理計算によるアプローチ」, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山市.
- ⑥ 大場史康, 「第一原理計算による酸化物半導体の点欠陥量子構造の設計 (招待講演)」, 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2009 年 12 月 8 日, 横浜市.
- ⑦ M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, "First-principles study on Ti antisite-like defects in strontium titanate", 日本 MRS 学術シンポジウム, 2009 年 12 月 8 日, 横浜市.
- ⑧ F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, K. Watanabe, and T. Taniguchi, "Doping of hexagonal boron nitride via intercalation: A first-principles study", 2009 MRS Fall Meeting, Nov. 30, 2009, Boston.
- ⑨ F. Oba, "Point defects in oxide semiconductors: An approach from first principles (invited)", The 3rd Theory Meets Industry International Workshop, Nov. 13, 2009, Nagoya.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大場 史康 (OBA FUMIYASU)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 90378795

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし