

酸化物半導体欠陥準位の第一原理計算

2025年5月8日

概要

第一原理計算を用いると、結晶・表面など様々な物質の状態における電子・原子構造を取得することが可能です。取得した情報はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

第一原理計算において、欠陥を持った結晶の欠陥準位の推定とその波動関数の分布は、バンド計算とその後処理で見積もることができます。半導体のギャップ中に現れる結晶中の欠陥に由来する中間バンドは半導体材料の光学特性評価に利用されます。

本書では、Winmostarで β 型酸化ガリウム(β - Ga_2O_3)を例にして酸素欠陥(V_O)で形成される欠陥準位とその電荷密度分布について評価した例を示します。

計算条件

本書の計算にはQuantum ESPRESSO 7.1を使用しました。汎関数はGGA-PBEを用い、ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを使用しました。波動関数および電子密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ35 Ry, 315 Ryとしました。

手順については、まず β - Ga_2O_3 のバルク結晶モデルを作成しました。逆格子空間における積分はMonkhorst-Pack法を用い、 k 点数は $2 \times 8 \times 4$ としました。まずは欠陥のない β - Ga_2O_3 結晶構造においてバンド計算を行いバンドギャップを求めました。一般にGGA-PBEではバンドギャップを過少に評価する傾向があります。過少に評価されるバンドギャップを適切な幅で評価するためDFT+U法を適用しました。Uパラメータは文献[1]に従い、Ga-3dに7.0 eV、O-2pに8.5 eVを設定しました。酸素欠陥は先に構造最適化した β - Ga_2O_3 結晶より酸素原子を一つ削除することで作成し、削除される酸素原子は対称性を考慮すると3か所の候補がありますが、本稿ではその中の一つを例にして酸素欠陥 β - Ga_2O_3 構造についてバンド計算と波動関数の分布について評価しました。

計算結果

図1の左図に欠陥を持たない β - Ga_2O_3 構造のバンド図を示します。バンドギャップはおよそ5.31 eVであり文献値が4.9 eV[2]であるので良い一致を示しています。尚、DFT+U法を適用しない場合のバンドギャップは2.42 eVと過少に評価されます。図1の右図には、酸素欠陥を持った β - Ga_2O_3 (V_O)のバンド分散を示します。コンダクションバンドとバレンスバンドの間におよそ2 eVの幅で分散したバンド表れていることが分かります(欠陥バンドには電子が占有していますので、欠陥バンドの上端にフェルミレベルがきます)。これが酸素欠陥形成による欠陥バンドです。ここで、光学特性に関連して同じ k 点でのバンドギャップに注目します。「 Γ 点

でバレンスバンドと欠陥バンドのギャップは最小となり2.2 eVとなりました。D点で欠陥バンドとコンダクションバンドとのギャップは最小になり、その値は2.2 eVとなりました(数値は用いた手法や計算精度に影響されますので参考値です)。欠陥バンド Γ 点の電荷密度分布は図2に示す通り、元々酸素原子が位置していた場所に局在化していることが分かります。

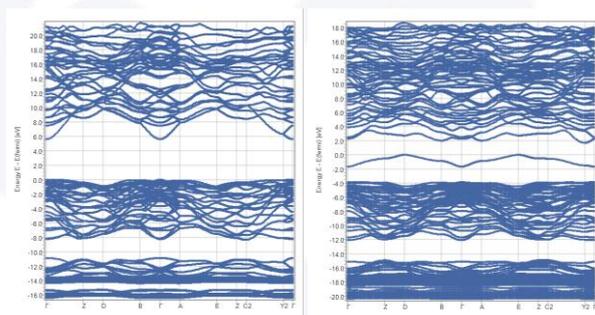


図1 左) 無欠陥 β - Ga_2O_3 のバンド分散. 右) 酸素欠陥 β - Ga_2O_3 (V_O)のバンド分散

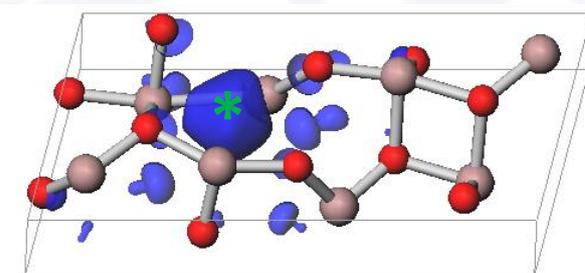


図2 欠陥準位 Γ 点の電荷密度分布. 中央青く広がった領域と酸素欠陥位置(緑*)が重なります

Winmostarを用いた半導体の中間準位の評価については初心者の方でも実施できるように無料のチュートリアル資料で公開予定です。通常、欠陥形成に関連する物性値の算出作業はモデルの作成が煩雑になり大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いるとマウス操作のみで手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostarを用いた様々な第一原理計算の算出手順については[無料のチュートリアル資料](#)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。Winmostar V11以降では、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.12.0

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO 7.1

引用: [1]Sci. Rep. 7, 40160 (2017).

[2]Adv. Eng. Mater. 17, 709 (2014).

[3]J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).