

## 酸化物半導体における点欠陥の電子構造と機能 — 計算科学からのアプローチ

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 大場 史康

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様々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> 等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。本講演では、ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SnO 等の酸化物半導体中の点欠陥の原子・電子構造について、我々が行っている計算科学からのアプローチを紹介する [1-6]。

ZnO 中の点欠陥は、古くから基礎研究の対象となっている。とくに *n* 型伝導性をもたらす点欠陥種については、酸素空孔、格子間亜鉛、合成時に混入した水素不純物等、様々な候補が挙げられており、未だに統一した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 LDA や GGA 等の近似では、3.4 eV のバンドギャップが半分以下に過小評価されることからわかるように、ZnO の電子構造の再現性は極めて悪い。本研究では、ハイブリッド・ハートリー・フォック密度汎関数を用いることにより、ZnO のバンドギャップや価電子帯及び伝導帯の構造を十分に再現した上で、点欠陥の形成エネルギーと準位の評価を行った [1]。その結果として、ZnO のノンストイキオメトリは酸素空孔の形成によること、*n* 型伝導性の起源としては、酸素空孔や格子間亜鉛のような固有な点欠陥ではなく、水素等の不純物の効果を考える必要があることを提案している。

SrTiO<sub>3</sub> において、酸素空孔が様々な物性と密接に関係すると考えられている。我々は第一原理計算に基づいて、Ti オフセンター・アンチサイト欠陥の存在を予測し、これが還元された SrTiO<sub>3</sub> の可視発光特性や誘電特性の起源となることを提案している [2]。また、BaTiO<sub>3</sub> 等の酸素空孔が、複数の安定・準安定な状態をとることを予測している [3, 4]。

その他、*p* 型伝導性を示す SnO について、アクセプタとなる欠陥種を調べた結果 [5] や、SnO 及び SnO<sub>2</sub> 中の点欠陥と SnO<sub>x</sub> (1 < *x* < 2) 中間化合物の結晶構造との関係 [6] 等について述べる。

[1] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **77**, 245202 (2008).

[2] M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 185502 (2009).

[3] M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 172901 (2011).

[4] M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **83**, 214107 (2011).

[5] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, and K. Tatsumi, *Phys. Rev. B*, **74**, 195128 (2006).

[6] A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045702 (2008).