

## ワイドギャップ半導体窒化ホウ素における不純物添加効果

太田 優一<sup>\*1)</sup> 時田 幸一<sup>\*1)</sup> 渡辺 洋人<sup>\*2)</sup>

## Impurity doping effect on wide band gap semiconductor boron nitride

Yuichi Ota<sup>\*1)</sup>, Koichi Tokita<sup>\*1)</sup>, Hiroto Watanabe<sup>\*2)</sup>

キーワード: 第一原理計算, 不純物ドーピング, ワイドギャップ半導体, 窒化ホウ素

Keywords: First principles calculation, Impurity doping, Wide band gap semiconductor, Boron nitride

## 1. はじめに

III族窒化物半導体は広い禁止帯幅を持つワイドギャップ半導体として知られている。現在では窒化ガリウム (GaN) を中心にパワーデバイスや光学デバイスへの応用が進んでいる。しかし、同じIII族窒化物の中でも窒化ホウ素 (BN) は半導体ではなくセラミクスとして実用化されてきた。最近、高圧合成法により単結晶のBNが約6 eVという広い禁止帯幅を有していることが報告され<sup>(1)</sup>、半導体としての研究が行われるようになってきた。しかしながら、現在でもBNの研究報告は他のIII族窒化物に比べて少なく、基礎的な物性も明らかになっていない。この原因としてBNは結晶合成が極端に難しいこと、合成に伴い立方晶や六方晶といった異なる結晶構造が混在することが挙げられる。BNをデバイス化するためには不純物を添加する必要があるが、現状では結晶性の問題などから、不純物添加の効果を検証するのは難しい。

このような物性値が不明確な材料に対し、有効な解析手法として第一原理計算がある。第一原理計算では何ら実験によらず、その物質の電子状態を明らかにすることができることから、BN本来の物性を探ることが可能である。また、不純物の導入の効果を定性的に見積もることもできるので、デバイス応用に向いている結晶構造や添加元素などの選定が可能である。最近、GaNに対し遷移金属のドーピングが行われ、中間バンドの形成が報告された<sup>(2)</sup>。BNもGaNと同様に遷移金属添加によって中間バンド形成が見込まれる。そこで本研究ではBNに対し遷移金属を添加した効果を第一原理計算によって検証し、可視光領域に準位 (またはバンド) を形成する元素を決定することを目的とした。

## 2. 計算方法

2.1 第一原理計算 本研究ではBNの電子状態計算を密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって行っ

た。使用した計算ソフトはQuantum Espresso (QE)<sup>(3)</sup>とWien2k<sup>(4)</sup>である。QEでは平面波展開と擬ポテンシャル法を用いWien2kは線形化拡張平面波法 (Augmented Plane-wave method) に局在軌道 (Local orbital) を加えた (L) APW+lo法を採用している。なお擬ポテンシャルはPAW (Projector Augmented Wave method)<sup>(5)</sup>型のものを使用し、交換相関汎関数はいずれの計算でも一般化された密度勾配近似 (Generalized gradient approximation; GGA) を指定した。

QEでは結晶構造の最適化を実施し、その後状態密度 (Density of States; DOS) を描画した。このDOSによってバンドギャップに不純物準位形成の可否を判断し、添加元素とBNの結晶構造のスクリーニングをした。最終的により正確な不純物の準位の位置関係を決定するために、Wien2kでDOSの計算を実施した。なお、バンドギャップの補正はF.Tranらによって提案された手法 (TB-mBJ)<sup>(6)</sup>で行った。

2.2 計算モデル BNは結晶構造として常圧安定相の六方晶 (h-BN) と、高圧安定相の立方晶 (c-BN) がある。この他に準安定相であるウルツ鉱構造 (w-BN) が報告されている。ここでは、これら3つの結晶構造に対しての不純物添加を想定する。不純物を添加した状態を模擬するために図1に示すようなスーパーセルを構築した。c-BNのスーパーセルは原子数が窒素 (N) 32個とホウ素 (B) 32個の合計64個である。これは、c-BNのユニットセル (8個) を3次元的に2×2×2に拡張して構成したものである。同様にh-BNとw-BNのユニットセル (4個) を3×3×2に拡張し、72原子のスーパーセルとした。図1にc-BNのスーパーセルモデルを示す。このモデルではホウ素 (B) のサイトに不純物としてXを置換している。このXは遷移金属で、Xを元素番号21~30の範囲で替えて合計10種類計算した。なお、不純物をBサイトに置換した理由は後述する形成エネルギーによって判断した。また、h-BNはグラファイト状の構造を有しており、不純物添加による構造最適化では著しい格子の歪みを伴う。したがって本計算では全ての構造でファンデルワールス力を考慮せず、h-BNのみz軸方向に原子が変位しないように設定して構造最適化を実施した。

事業名 平成25年度 基盤研究

\*1) 電子半導体技術グループ

\*2) 材料技術グループ

表1. c-BN 禁止帯中に可視光応答可能な準位形成の可否

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
c-BN	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×

表中○は禁止帯中に1つ以上の不純物準位形成，×は準位を形成しないものを示す。

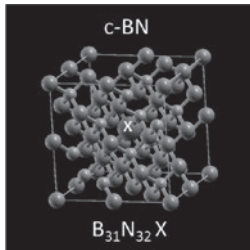


図1. c-BNのスーパーセルモデル

### 3. 結果と考察

各結晶構造における不純物添加による準位形成の有無をQEによる計算によってスクリーニングした。その結果，3種類全ての結晶構造に対してV, Cr, Mn, Fe, Co, Niが禁止帯中に不純物準位を形成することを見出した。しかしw-BNは準安定の結晶構造であり，全体的にエネルギーが高く他の構造よりも合成が困難であると示唆される。またh-BNは原子変位方向を限定した状態の計算でないと遷移金属添加に対して結晶構造を保てないことが判明した。このような計算による予測から，デバイス応用にはドーピングに対して安定で，実験的に合成し得るc-BNが最も適していると考えられる。そこで，最終的にバンドギャップの補正をかけて準位を決定するものはc-BNのみとした。表1に禁止帯中の可視光応答可能な準位形成の可否を示す。表1よりc-BNで可視光領域に相当する準位を形成する元素はV, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの合計7種類あることがわかった。なおここでいう可視光領域に相当する準位とは価電子帯から約1.9～3.1 eVの位置にあるものとした。

次にこれら7種類の元素のうち，最もc-BNに導入しやすいものを形成エネルギーによって決定した。形成エネルギーの計算は式(1)によって行った。

$$E^{form} = E_{total}(defect) - E_{total}(perfect) + \sum_i n_i \mu_i \dots (1)$$

ここで， $E^{form}$ が形成エネルギー， $E_{total}(defect)$ が不純物モデルの全エネルギー， $E_{total}(perfect)$ が不純物を添加しない状態の全エネルギー， $n_i$ が欠陥として取り除かれた原子の数で， $\mu_i$ が化学ポテンシャルを意味する。なお，絶対零度における化学ポテンシャルはフェルミエネルギーを意味するので， $\mu_i$ はフェルミエネルギーと同等である。形成エネルギーが最も低いものが導入しやすいということを意味する。なお，ここでは導入した不純物の帯電状態は考慮せずに中性としている。計算の結果，形成エネルギーの低い順番はNi, Fe, Mn, V, Co, Cr, Cuとなった。したがって，上記7種類の遷移金属の中ではc-BNにはNiの添加が最も容易であるという結果が得られた。

最後にNiを添加したc-BNのDOSを図2に示す。図中

CBM (Conduction Band Minimum) は伝導帯最下端を示し，VBM (Valence Band Maximum) は価電子帯最上端を示している。不純物準位はアップスピン (up spin) とダウンスピン (down spin) の両方にできており，VBMからそれぞれ約1.7 eVと約2.8 eVに位置している。したがって可視光領域に相当する準位としてはダウンスピンのDOSが該当する。また各電子軌道ごとのDOSを見ることができ射影状態密度 (Projected Density of States) の結果より，遷移金属のd電子が主に中間バンドを形成していることも明らかとなった。

### 4. まとめ

本研究では不純物として10種類の遷移金属を選択し，BNの結晶構造と共に中間バンド形成する組み合わせを第一原理計算によってスクリーニングした。その結果，Niを添加したc-BNが最も実験的に合成しやすく，かつ可視光領域に相当する準位を形成することを見出した。この組み合わせによって，BNをベースとしたマルチバンド型の太陽電池などへの応用が期待される。

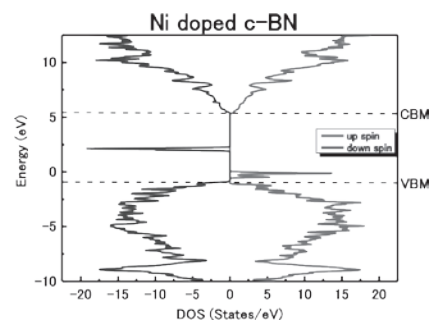


図2. Ni添加c-BNの状態密度図 (DOS)

(平成27年7月6日受付，平成27年8月12日再受付)

### 文 献

- (1) Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi & Hisao Kanda: "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal", *Nature Materials*, 3, 404-409 (2004)
- (2) S. Sonoda: "Partially filled intermediate band of Cr-doped GaN films", *Appl. Phys. Lett.* 100, 202101-202101-4 (2012)
- (3) P. Giannozzi et al.: "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 395502-395502-19 (2009)
- (4) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz: "WIEN2K, an augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology, Vienna, ISBN3-9501031-1-2 (2001)
- (5) P. E. Blöchl: "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* 50, 17953-17979 (1994)
- (6) Fabien Tran and Peter Blaha: "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential", *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401-226401-4 (2009)