

第一原理計算による酸化金属系透明導電膜の解析

小嶋 稔^{a)}・吉野 賢二^{b)}・碓 哲雄^{c)}

Structural and Electronic Structure of SnO₂ by the First-Principle Study

Minoru OSHIMA, Kenji YOSHINO, and Tetsuo IKARI

Abstract

We performed first-principles calculations to investigate the effects of F impurity on the electronic properties of SnO₂. We determined, firstly, the electronic structure of SnO₂, its valence band maximum was an O 2p orbital and its conduction band minimum was predominantly antibonding Sn 5s and O 2p orbitals. Secondly, the electronic structure of the doped SnO₂ was calculated. As n-type dopants, the F impurity exhibited shallow donor levels in the conduction band. These calculation results were in good agreement with our previous experiment that we obtained the low resistivity SnO₂.

Keywords: First principle study, SnO₂, F-doped SnO₂.

1. はじめに

透明導電膜は、透明性と導電性を併せ持つ膜のことで、近年フラットパネルディスプレイや太陽電池等の電極として使用される透明導電膜の需要が急速に拡大してきている。フラットパネルや太陽電池はそのデバイス構造上、透明電極が必要不可欠であるため透明電極の開発が活発化している。なかでも、代表的な透明導電膜の材料として In₂O₃、SnO₂、ZnO^{1, 2)}などがあり、現在の透明導電膜の主流は、スズ添加酸化インジウム (ITO) である。しかし、ITO は 300°C 以上の高温下や腐食環境では導電性、光透過性が劣化するという問題がある。さらに、ITO は高価であるとともに資源として希少なインジウム (In) を主原料としており、近年の使用量の増大にともなう価格高騰や安定供給への要請から、その代替となる酸化物透明導電膜の登場が期待されている³⁾。そこで、資源量・価格ともに安定しているスズや亜鉛を主原料とした酸化スズ (SnO₂) に注目しました⁴⁾。SnO₂ 透明導電膜の基本的な性質を理解する上で、ドーピングのための添加剤の選定や効果の判断は、研究開発の大きなポイントとなる。しかし、一般的な金属酸化膜では欠陥濃度及びその種類 (酸素空孔、不純物の置換) が多く、かなり複雑で解りづらい知見となる。

そのため局所的な知見から評価する場合、あるいはドーピングによって物性を制御する場合、実験から得られる情報は複雑な欠陥の相互作用の結果を含んでおり、本当に知りたい欠陥の種類についての知見は、その情報からの推測になっている。

これまで実験等によって得られた SnO₂ 薄膜の電気物性を理解するために第一原理計算による電子構造の解析を試みた。第一原理計算は量子論のシュレディンガー方程式を解いて物質を構成する多数の原子核が作るポテンシャル中の電子の挙動を取り扱うことにより物質の本質を解明する手法と言える⁵⁾。電子は量子力学のシュレディンガー方程式を満足するが、多くの電子が存在する系(多電子系)においてシュレディンガー方程式は非常に複雑で扱いにくい。第一原理計算を用いれば SnO₂ 等のワイドバンドギャップ半導体におけるドーピング効果の予測、技術の確立が考えられ、さらに発展としては電子材料、光材料としての潜在的ポテンシャルを引き出し今後の産業発展のために重要なツールになることは間違いない⁶⁾。実際、SnO₂ は n 型半導体として、抵抗率は 10⁻⁴~10⁷Ωcm にわたって変化させることができる⁷⁾。また、価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギー差として定義されるバンドギャップは直接遷移型で、室温において 3.3~4.0 eV との報告^{2, 8)}があるが、この抵抗率やバンドギャップの大きさはドーピングによって制御することが可能である。

a) 農学工学総合研究科大学院生

b) 電気電子工学科准教授

c) 電気電子工学科教授

2. 計算方法

2.1 第一原理計算

第一原理計算の基本的思想は電子が満足する結晶中のシュレディンガー方程式をできるだけ正確にとうとうものである。量子力学の教科書にもよく書かれているように、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の中を運動する電子はシュレディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

に従うことが知られている。(ここで、 $\hbar = h/2\pi$, m は電子の質量, $V(\mathbf{r})$ は電子の感じるポテンシャル, E はエネルギー固有値, $\psi(\mathbf{r})$ は電子の波動関数である。) 上記の方程式は1つの電子がポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 中に存在するときに電子が従う方程式である。シュレディンガー方程式は表示するのに原子単位と呼ばれる単位を用いると非常に便利である。原子単位とは $m=1$, $e=1$, $\hbar=1$ になるように長さ、電荷などの単位を規格化する単位である。K の単位では長さの基準 1a.u. は 1a.u. = 0.529 Å, エネルギーの基準 1Ht は 1Ht = 27.2 eV である。原子単位を用いて上式のシュレディンガー方程式を表すと

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

となる。

1 電子に対するシュレディンガー方程式は比較的簡単な形で与えられるが、電子が2個以上になるとシュレディンガー方程式の扱いは急に難しくなる。これは電子の持つ反対称性による。まず、2個の電子が存在する系(2電子系)のシュレディンガー方程式を考える。二電子系の波動関数を $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と書くと、シュレディンガー方程式は以下のように与えられる。ここで $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ は、1つ目及び2つ目の電子のspin自由度も含んだ二つの電子の座標とする。

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

ただし、

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)$$

この方程式は、1電子の方程式と似ているが、電子がフェルミ粒子で2つの電子の交換に対して反対称であるという事情があるために、簡単に解くことは出来ない。さらに、これを多電子系に拡張すると更に厄介になる。多電子系のシュレディンガー方程式は電子の持つ反対称性によって非常に厄介な形式になり、厳密に解くことは非常に難しい。このお様な困難があるために多電子系のシュレディンガー方程式を直接解くことはせずに、実験事実などを説明できるようにモデル化した方程式を扱う試みが長い間行われてきた⁹⁾。多体系電子に対する方程式を直接解くには主に2つの近似法がある。第1は、電子の多体は導関数を1つのSlater行列式で近似する方法で、この方法はハートリー・フォック(Hartree-Fock)法と呼ばれており、量子化学の分野で盛んに用いられている。第2は電子系のエネルギーが全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ にだけ依存する(電子系のエネルギー密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数である)と考えて、電子系のエネルギーが最小になるように密度 $\rho(\mathbf{r})$ を求める ($\rho(\mathbf{r})$ に対して変

分をとる)ことによって比較的単純な方程式を導出する密度汎関数法である。密度汎関数法は結晶に対して非常に有効な方法で多くの金属、半導体などの物質に対してその有効性が広く認識されていると同時に、最近では分子やクラスターの領域でも大きな成功をもたらすようになってきている¹⁰⁾。本研究でもこの密度汎関数法を使用する。

2.2 WIEN2k

本研究ではSnO₂酸化金属膜の電子構造を理解するために第一原理計算ソフトであるWIEN2k¹¹⁾による計算を行った。これらの手法は電子の挙動をあらわに扱うので、物質のバンド構造、電子密度分布に代用される電子構造を直接求めることができる。また電気陰性度の異なる二つの原子が隣接して存在するときなど、電子分布が中性の孤立原子からずれる場合にも正確な電子分布を求めることができるのも大きな特徴である。したがって、2種類の半導体界面のバンド不連続量など、電子デバイスの特性に重要な物理量が実験をすることなしに求められることになる。また、電子の再配列によって影響を受けることが多い、表面、界面、更に、表面を運動していく吸着原子が感じるポテンシャル(マイグレーションポテンシャル)に対しても第一原理計算によってかなり正確に評価することができるため、結晶成長の重要な素過程の1つである「吸着原子の表面拡散」についても示唆を与えることができる⁹⁾。

WIEN2kは平面波基底を用いた密度汎関数法プログラムに分類される。密度汎関数法とは全エネルギー(格子系と電子系とを含む)が最小といった基底状態に関する条件付収束法である¹²⁾。その中核となる理論はホーエンベルグ(Hohenberg)とコーン(Kohn)により述べられ、多数の相互作用する粒子からなる系について外部ポテンシャルと基底状態での粒子密度の間には1対1の対応があることを示した。WIEN2kの主な特徴としては波導関数をAPW基底だけでなく、マフィンティン球の外側で値が0となるlocal orbitalと呼ばれる局在基底を組み合わせて記述することにより、遷移金属のd/f電子のように電子が局在している場合でも、計算効率の高い全電子フルポテンシャル計算が可能である¹³⁾。

実際の解法においての問題は2つに分かれる。第1はシュレディンガー方程式の解法であり、第2は1電子ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 作り方の近似である。この両者は、切り離せない問題である。シュレディンガー方程式の解法についてマフィンティン近似を用いたAPW法は単体金属では問題ないが、半導体、禁則酸化物など、少し複雑な結晶になるとふさわしくないのが、マフィンティン近似を用いない計算(full-potential法)が必要になる。マフィンティン近似を用いないAPW法でも、マフィンティン半径という概念は使われている。フルポテンシャルは以下のようなになる。

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(\mathbf{r}) Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) & \text{inside sphere,} \\ \sum_K V_K e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} & \text{outside sphere} \end{cases}$$

Inside sphere(球の内側)はマフィンティン球の内側のことである。単体金属でマフィンティン近似の場合には、この半径として1番大きい内接球半径を使うことが最良であるが、フルポテンシャルの場合には少し小さめで適当な値を使用する。LAPW法は、スレーターのAPW法の行列要素を線形化して、固有値問題の解法をたやすくしたものである

る。WIENコードでは、フルポテンシャルを採用している
ので、FLAPW法と言われる。また、基底関数のほかに、
マフィンティン球の内部で定義される k_n に依存しない局
所関数(local orbital : LO)

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}\ddot{u}_l(r, E_{1,l})]Y_{lm}(\hat{r})$$

を取り入れている。次に1電子ポテンシャル $V(r)$ の近似に
ついてであるがWIEN2kでは結晶の全エネルギー

$$E_{tot}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = T_s(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{ee}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{Ne}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) + E_{NN}$$

を対象にしているので、凝集エネルギーの計算も可能であ
る。 $\rho \uparrow, \rho \downarrow$ はスピン $\sigma = \uparrow, \downarrow$ の電子の電荷密度(スピン密度)分
布 $\rho_\sigma(r)$ であり、右辺第1項から順に、電子の運動エネルギー
、電子と電子の反発力によるエネルギー、原子核と電子
の引力によるエネルギー、電子間の交換相関エネルギー、
最後は原子核間の反発力によるエネルギーである。第4項
以外のは、エバルト和の方法で求めることが出来る。第
4項にはW. KohnとL. J. Shamによる密度汎関数理論の近似
である局所スピン密度汎関数近似(LSDA)を使っており、
 $E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$ のように着目している電子の位置でのスピン密
度のみに依存する¹⁴⁾。以上のような近似を用いてバンド計
算により詳しい金属酸化膜の電子構造の解析結果を示す。

3. 実験結果および考察

はじめに、WIEN2kにより求めたSnO₂ unit cellのDOSと
バンド構造の結果を図1、図2に示す。この計算では交換相
関ポテンシャルにGGAの手法を用いた。SnO₂の計算に使用
したパラメータは以下になる。空間群はP4₂/mnm、
格子定数a = b = 4.738, c = 3.187、原子位置Sn (0.0, 0.0, 0.0),
O (0.306, 0.306, 0.0)というパラメータを使用した。計算に
より求めた価電子帯の構造は、XPSより求めたSnO₂の価電
子帯構造とよく一致している¹⁵⁾。この結果よりWIEN2kで
の計算結果においては一定の信頼性があると考えられる。
図中の0の縦線は価電子帯最上のエネルギーである。すな
わち、それよりも左側の低エネルギーの範囲は価電子帯、
バンドギャップを超えて、それよりも高いエネルギー範囲
は伝導帯となる。

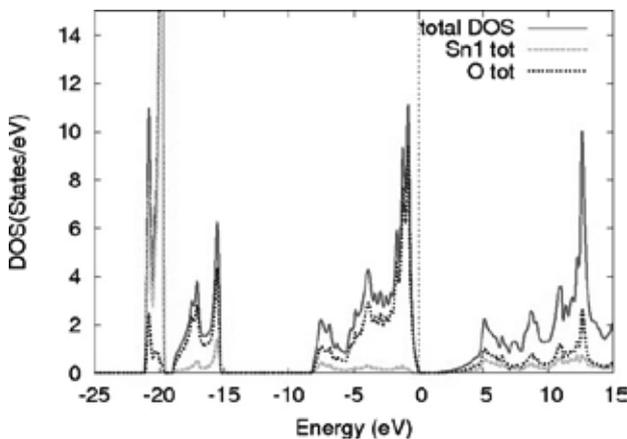


図1 SnO₂ unit cell の状態密度

PDOSの結果よりSnO₂の価電子帯はO 2p軌道が支配的に
占めており、伝導帯はSn 5sとO 2pの軌道より形成されて
いることが分かった。さらに価電子帯について詳しく述べ
ると、-7eV付近のピークはSn 5s-O 2p軌道、-4eV付近のピ
ークはSn 5p-O 2p結合軌道、-1eV付近のピークはO 2p非結合
軌道より形成されている。バンド構造はΓ点において最小
のバンドギャップを示しSnO₂が直接遷移半導体であるこ
とを示している。

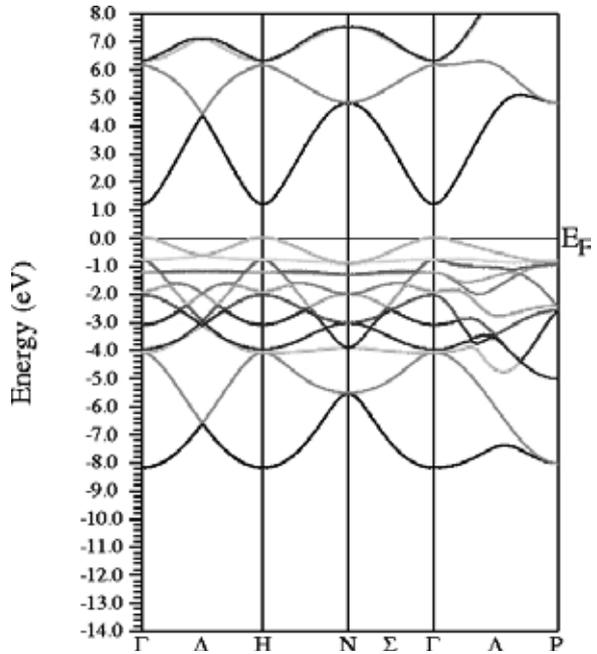


図2 SnO₂ unit cell のバンド構造

次に、SnO₂のunit cellを各軸に2×2×2と拡張したsuper
cellを用いて、不純物を含んだ結晶での計算を行なった。
不純物はフッ素を用いて酸素サイトと置換を行ない、全原
子数は48原子であるので不純物濃度は2.1 at.%となった。
この不純物濃度は実際の膜中における濃度よりわずかに
多いが、実際の濃度が1.3-1.5 at%¹⁶⁾であることを考
えると十分議論できる範囲であると考えられる。

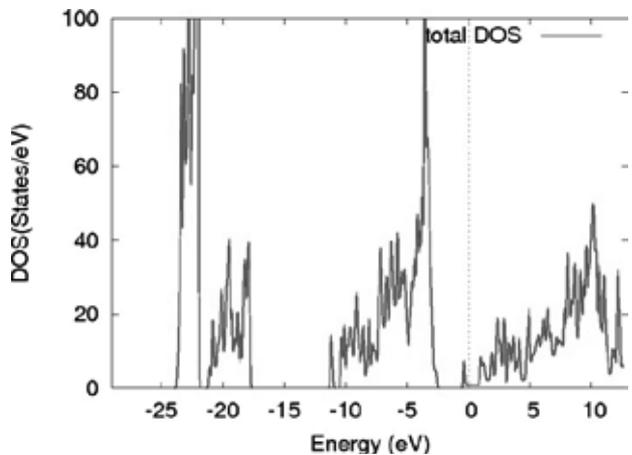


図3 F-doped SnO₂の状態密度

図3、4にF-doped SnO₂の計算結果を示す。DOSの結果よ
り価電子帯の構造はSnO₂結晶の構造とほとんど同じ構造

を示しており、フェルミ準位が伝導帯の底まで入っていることが分かる。伝導帯の底の軌道はSn 5s, O 2p, F 2s軌道の相互作用により形成されている。図5にF-doped SnO₂のバンド構造を示す。DOS結果と同様に伝導帯の底にE_Fが入っており、縮退していることがわかる。この計算結果は先に示した実験結果^{15, 17)}ともよく一致しており、不純物にフッ素をドーブすることでキャリア濃度の増加が起こっている。このためF₀サイト等の欠陥が抵抗率を減少させるための欠陥として作用していると考えられる。

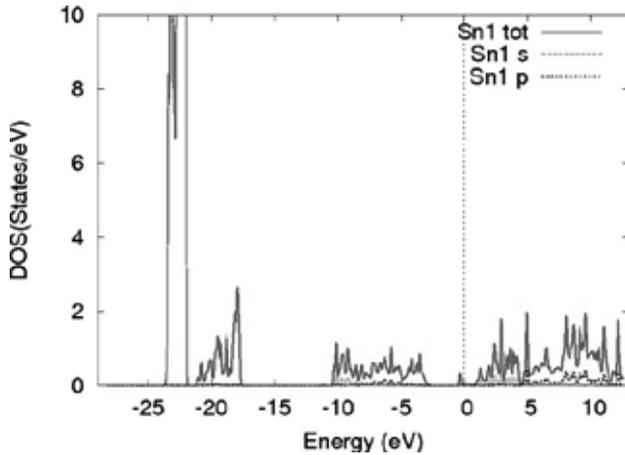


図4(a) Sn成分の状態密度

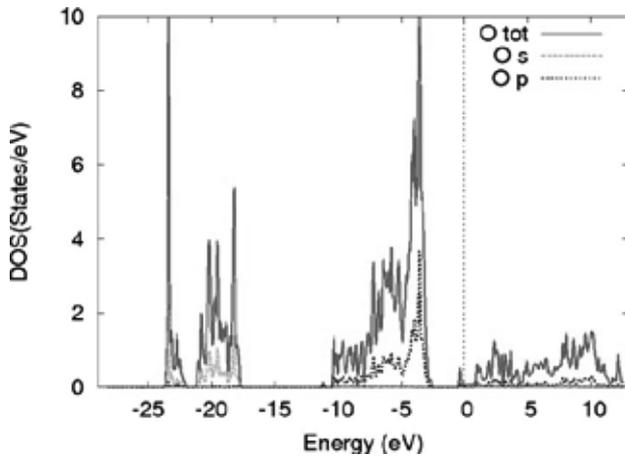


図4(b) O成分の状態密度

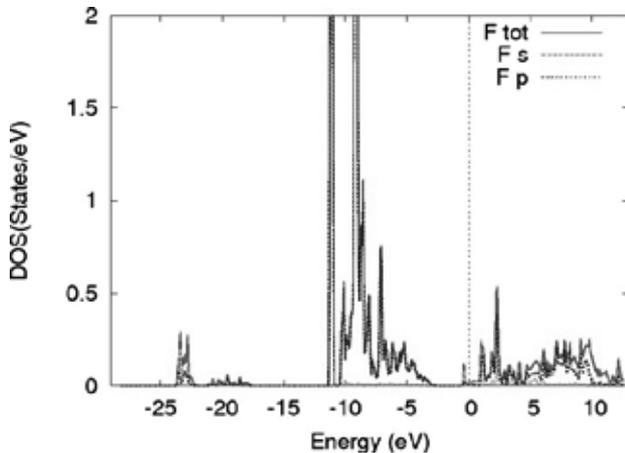


図4(c) F成分の状態密度

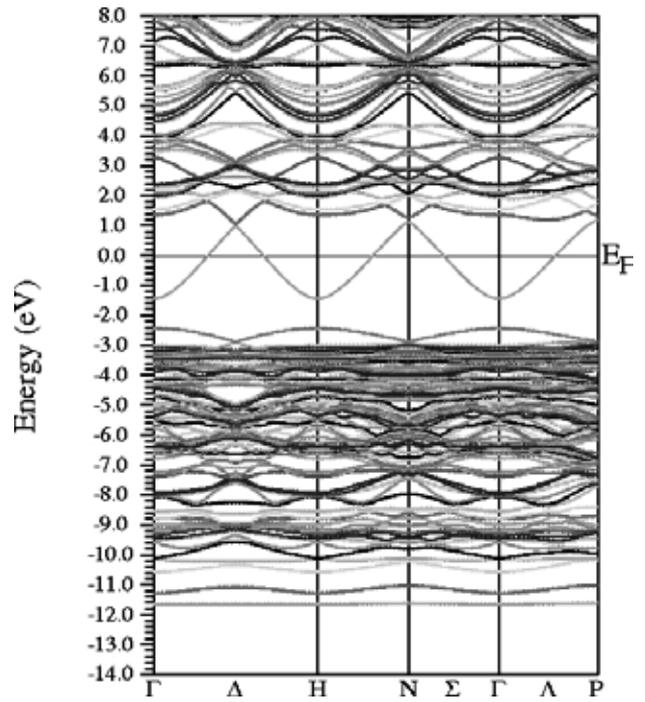


図5 F-doped SnO₂のバンド構造

4. 結論

本研究では金属酸化物であるSnO₂の電子物性を調べるために第一原理計算を行なった。SnO₂のDOSの結果から伝導帯下端では金属原子の5s軌道と酸素原子の2p軌道の反結合性軌道が占めており、価電子帯上端では酸素原子の2p軌道の非結合性軌道が主に占めていることが得られた。XPSやその他の計算結果より得られた価電子帯の構造と今回計算により求めたDOSによる計算結果がよく一致した。この結果よりWIEN2kでの計算結果においては一定の信頼性があると考えられる。さらに不純物を含んだ結晶モデルではフェルミ準位が伝導帯の底まで入っておりF₀サイト等の欠陥がn型ドナーとして作用していることが分かった。これらの計算結果より、実際の実験結果に即した結果が得られた。この様な結果より、その他の測定実験で得られた物性の知見を確かなものとするために、理論計算による確認・予測を行うことがかなり現実的なものとなってきた。そのためさらなる物性の制御などを行える可能性があり、実際の研究・開発の発展を後押しすると考えられる。

参考文献

- 1) 監修/澤田豊:透明導電膜, (シーエムシー出版, 2006)
- 2) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会, 透明導電膜の技術, (オーム社, 2006).
- 3) S. Takaki, J. Vac. Soc. Jpn., 50 (2007) 31.
- 4) 権田俊一, 薄膜作成応用ハンドブック, (エヌ・ティー・エス).
- 5) 白石賢二, 伊藤智徳, 影島博之, ナノエレクトロニクスと計算科学, (電子情報通信学会, 平成13年).
- 6) 谷口彰敏, 最新透明導電膜大全集, (情報機構, 2007)

- 7) C. Agashe, S. S. Major, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 2965.
- 8) S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, *Cryst. Res. Technol.*, 34 (1999) 8 1037.
- 9) 電子情報通信学会, ナノエレクトロニクスと計算科学, (コロナ社, 2001).
- 10) 菅野暁/監修, 里子允敏・大西檜平著, (講談社, 2000).
- 11) WIEN2k のホームページ、<http://www.wien2k.at/>.
- 12) 小口多美夫, バンド理論, (内田老鶴圃, 1999).
- 13) 固体の中の電子 (和光システム研究所, 1992).
- 14) 赤井久純/白井光雲編著, 密度汎関数法の発展, (2011).
- 15) M. A. Stranick and A. Moskwa, *Surf. Sci. Spectra*, 2, 1 (1993).
- 16) M. Oshima, K. Yoshino, *Jap. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 05FB15.
- 17) M. Oshima, K. Yoshino, *J. Electronic Mater.*, 39 (2010) 819.