

第一原理計算によるII-VI族化合物半導体の 酸素ドーピングのバンド構造の解析

First-principles study of oxygen-dope states in II-VI semiconductors

石川 真人

Masato. Ishikawa

E-mail: masatoi4854@gmail.com

Abstract Oxygen(O) doping for II-VI semiconductors. To understand its origin and feature, the chemical trend of reduction is studied by the first-principles calculation with comparing the cases of various II-VI compounds. We found that II-VI semiconductors are categorized at least into two groups. This fact promotes the expectation that O-doping into II-VI realizes the mid-gap band-states useful for solar cells. However, there are no systematic studies for the O-doping into II-VI systems.

1.背景・目的

III-V 族化合物半導体に窒素をドーピングするとバンド構造はリダクション(縮む)を起こすことが実験的・理論的に知られているが、近年の研究によって II-VI 族化合物半導体に軽原子の酸素をドーピングしても同様な現象が見られることが報告されている[1-3]。II-VI 族半導体は III-V 族半導体に比べてイオン性が強く、バンド構造は直接遷移型でワイドギャップを示す特徴があり、光デバイスへの応用が期待される材料系である。さらに酸素ドーピングした ZnTe、ZnSe 等ではリダクションしたバンドギャップを用いて太陽電池への応用に向けた研究も行われている[4-9]。しかし酸素ドーピングを行ったリダクションのメカニズムについては不明な点が多い。特に酸素ドーピングした ZnTe の特性が窒素をドーピングした III-V 族化合物半導体の間接遷移型の材料と同じ傾向を示す理由は分かっていない。そこで我々は酸素ドーピングによる II-VI 族化合物半導体のバンド構造のリダクションのメカニズムについて数値計算を用いた解析を行い、III-V 族化合物半導体と比較検討を行った。

2.方法

数値計算は密度汎関数法に基づいた第1原理計算を使用した。用いた結晶のモデルはII族原子を32個、VI族原子31個と酸素原子1個の計64個から構成されるジンプレンド構造を用いた(Fig.1)。酸素原子を中央に配置して3%のドーピング量とした。II族原子にはZnを使用するが、d電子系を考慮して価電子数はd電子の8を加えて、10(=2+8)にして計算を実施した。計算はZnS、ZnSe、ZnTeの3種類の材料を選定した。これら3種類の結晶構造は共にジンプレンド構造であり、VI族原子にS、Se、Teを用いることによりイオン性との相関を考慮した。計算では原子間力による緩和からドーピングによる原子位置の最適化を実施した。計算結果からバンド構造、 Γ 点における電子状態の比較を行う。

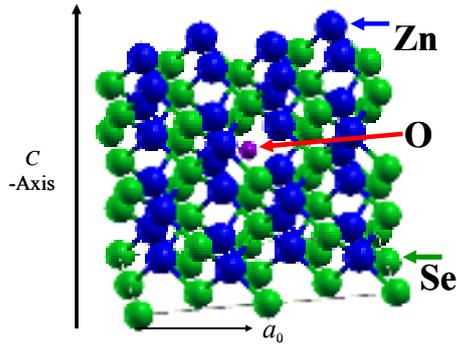


Fig. 1. Schematic illustration of cubic unit cell system adopted in the present calculation, in the case of O doped ZnSe. This unit has 32 Zn(Blue), 31 Se(Green), and 1 O atoms. The atoms on the boundary are fixed at the ZnSe bulk positions, while positions of other atoms are optimized. Doped O atom is located at the center.

3. 結果

3-1. ZnTe 酸素ドーブの結果

ZnTe バルクと酸素ドーブのバンド図を Fig.2(a, b)それぞれに示す。酸素ドーブしたバンド(b)ではバルクのバンドギャップ内にバンドが存在する(図中(b))。ただしこれ以外の伝導帯バンド(図中(c))の分散はバルクと同じであり、エネルギー順位はバルク順位に比べて0.1eV程度の上昇しており、結果は W.Waluciewicz らの主張[4]と一致することが分かった。

次に Fig.2(b)の酸素ドーブした Γ 点における波動関数を Fig.3 に示す。価電子帯上端(a)は、Te と酸素原子のp軌道であり、これらはバルクの状態と同じである。次に伝導帯下端のバンド(b)では64個のモデルの中央の酸素原子の3s軌道に局在していることが分かる。それ以降の伝導帯のバンド(c)ではZnまわりの軌道のバルクの状態であり、酸素原子の局在が見られないことから、伝導帯のエネルギー準位の上昇は局在した酸素原子の影響によるものと考えられる。これらから ZnTe のバンドギャップ内に酸素原子が局在した midgap を形成していることが確認できた。

さらに III-V 族化合物半導体の窒素ドーブとの比較のため、Fig.2(c)に間接遷移型の GaP のバンド構造を示す。伝導帯の下端のバンドはバルクのバンドギャップ内に窒素の2s軌道に局在しており、それ以外の伝導帯のバンドはバルクと同じになった。これは ZnTe のバンド構造のリダクションが GaP と同じモードであることを説明している。

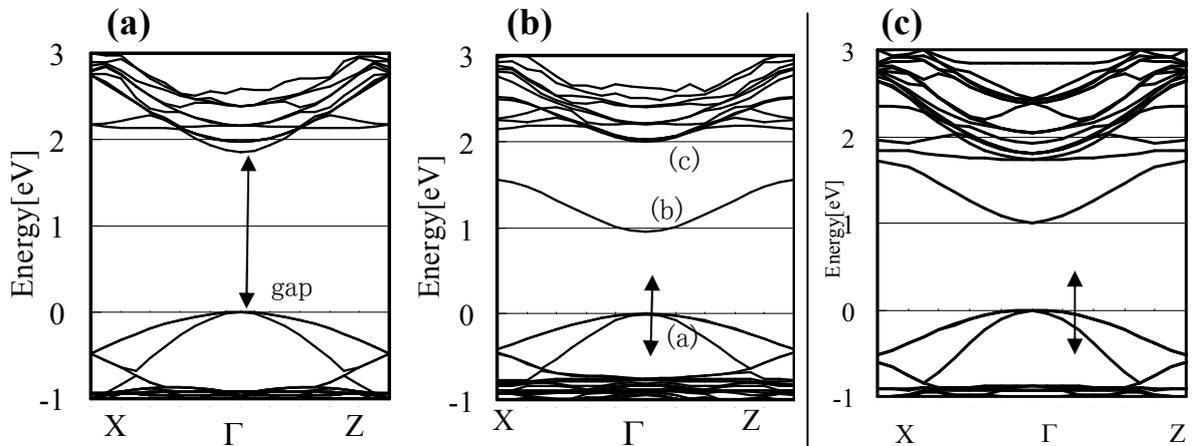


Fig.2 Calculated band structures of O-doped ZnTe The bands below 0.0 eV are valence bands. (a) shows band structures of Bulk (reference). (b) shows band structures of O-Dope. And (c) shows band structure of N-doped GaP(III-V).

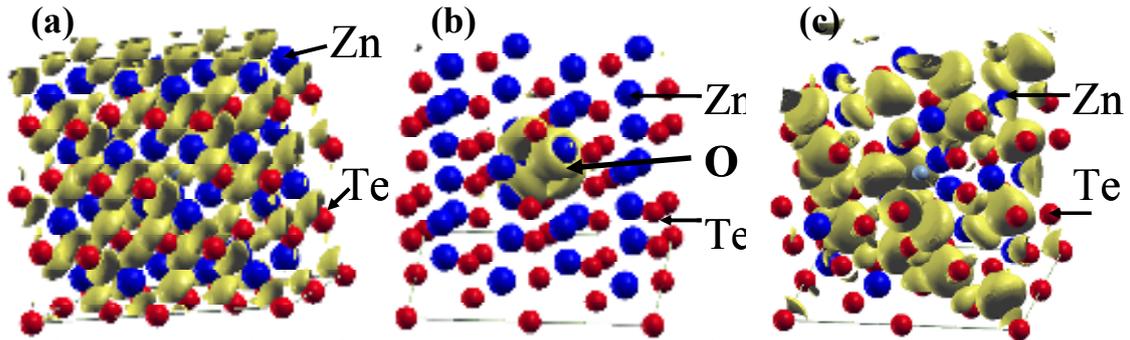


Fig.3. Calculated wavefunctions of Γ -point states of O-doped ZnTe, (a) a, (b) b, and (c) c states shown in Fig. 3(b). a is a valence-band state of ZnTe, c is a conduction-band state of ZnTe, while b is a localise O-3s orbital state.

3-2. ZnSe の酸素ドーピングの結果

ZnSe のバルクと酸素ドーピングしたバンド図を Fig.4(a, b)それぞれに示す。酸素ドーピングした伝導帯ではエネルギー順位の低下が確認できる。次に Γ 点での波動関数を Fig 5 で示す。伝導帯下端では中央の酸素原子周りから周囲の Zn 原子まで電子が存在することが確認できる。これは ZnSe のバルクの軌道と酸素原子の 3s 軌道が混在する Hybrid モードであることを示している。比較のため Fig4.(c)に III-V 族化合物半導体で直接遷移型の InP の窒素ドーピングの結果を示す。伝導帯のエネルギー順位が低下しており、波動関数は窒素原子から In 原子まで広がる Hybrid モードである。また ZnS の計算結果も ZnSe と同じであることを確認した。

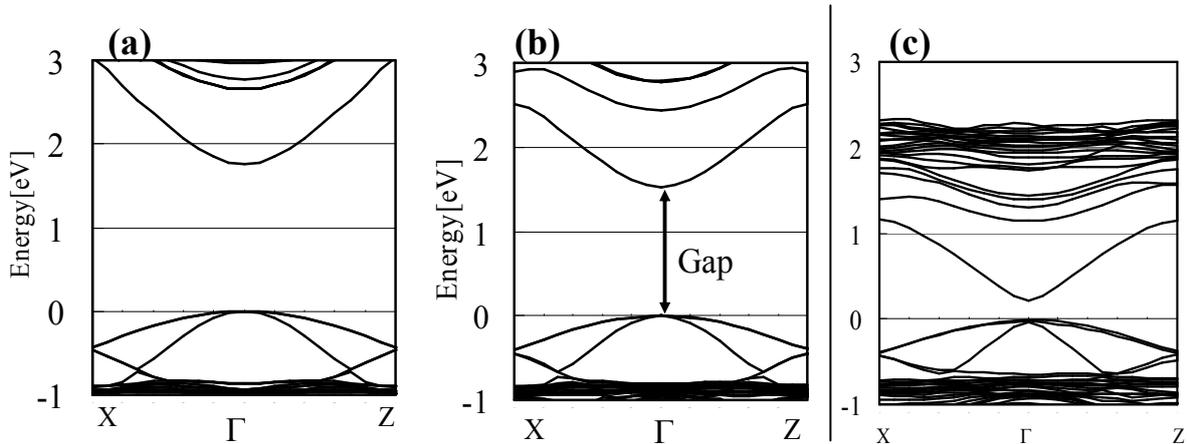


Fig.4 Calculated band structures of O-doped ZnSe The bands below 0.0 eV are valence bands. (a) shows band structures of Bulk (reference). (b) shows band structures of O-Dope. And (c) shows band structure of N-doped InP(III-V).

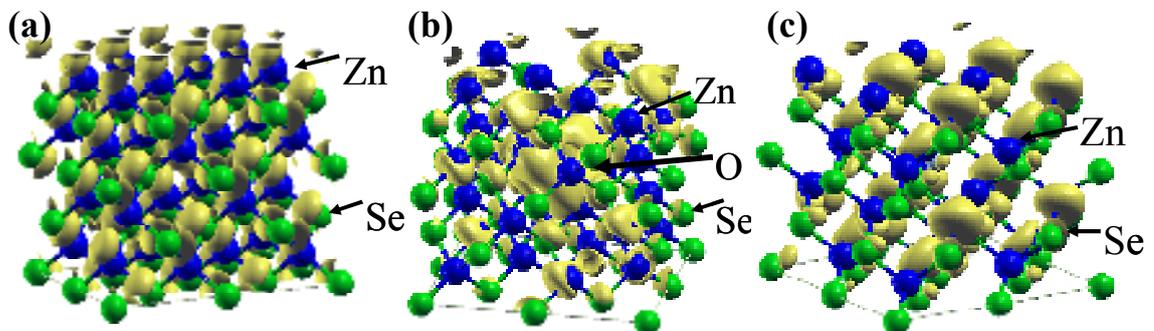


Fig.5 Calculated wavefunctions of Γ -point states of O-doped ZnSe, (a) a, (b) b, and (c) c states shown in Fig. 4(b). a is a valence-band state of ZnSe, while b and c are hybridized conduction-band states between O and Zn.

4. 考察

酸素ドーピングによるリダクションの形式の違いを解析するため ZnS、ZnSe、ZnTe のバンド構造の比較を行った[10]。Fig.7 は各々の価電子帯と伝導帯のエネルギー準位と、酸素の 3s 軌道の順位を比較した模式図である。ここで ZnS、ZnSe は酸素のエネルギー準位が伝導帯に重なるため、波動関数が混在した Hybrid モードとなり、その結果伝導帯のエネルギー準位を下げると考えられる。これに対し ZnTe では価電子帯、伝導帯共にエネルギー準位が上昇しているため、酸素準位はバンドギャップ内に局在する。その結果、酸素の 3s 軌道に局在する構造をとることが可能となると考えられる。

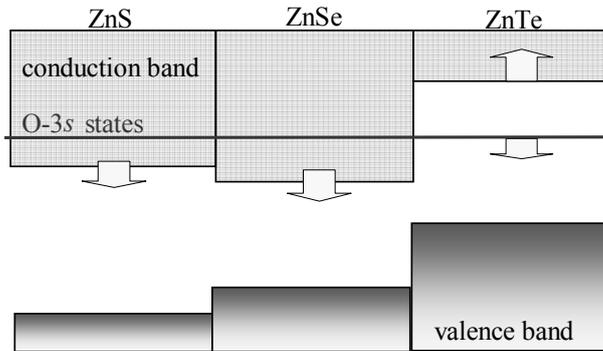


Fig.7. Schematic views of O-doped II-VI compounds.[10]

O-doping induces two types of band-gap reduction;

(1) ZnS and ZnSe : the conduction band lowers its energy reflecting the hybridization with O-3s state.

(2) ZnTe : Localized O-state appears within the band gap and the conduction band

5. まとめ

酸素をドーピングした II-VI 族化合物半導体の電子状態を第一原理計算を用いて解析を行った。その結果、バンドギャップのリダクションには2種類のタイプが存在することが分かった。ZnTe ではバンドギャップ内に酸素原子に局在した順位が現れる。この構造は間接遷移型の GaP と同じである。また、酸素原子が伝導帯の下端を上昇する効果も確認でき、これらは mid-gap-band を形成するので太陽電池の材料として期待できる。

次に ZnS や ZnSe では伝導帯が下降する Hybrid 構造を示すことが確認でき、直接遷移型の InP や GaAs と同様の構造である。これは伝導帯に酸素の 3s 軌道の順位が重なるためである。これらのバンド構造が分類できる理由はそれぞれの価電子帯のエネルギー準位の違いによって説明できることが分かった。この分類方法は II-VI 族化合物半導体特有のものである。

今後は酸素ドーピングによる光学特性の解析やペアドーピングによる酸素原子間の相関がバンド構造の及ぼす影響についての解析を進めていきたい。

[謝辞]本研究の一部は日本学術振興会科研費(奨励研究 C、No24914007)により助成を受けたものである。

References

- [1] P.R.C.Kent, A.Zunger, Phys.Rev.B 64, 115208 (2001).
- [2] S. V. Dudiy, Alex Zunger, Phys.Rev.B 70, 161304 (2004).
- [3] M.Ishikawa et al, Phys.St.Solidi C8, 352 (2011).
- [4] K.M.Yu et al., Phys.Rev.Lett. 91 246403 (2003).
- [5] T. Tanaka et al. Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 082304
- [6] Sang Woo Pak et al. Jpn. J. Appl. Phys. 51(2012) 01AD04
- [7] Z.T. Kang et al. Journal of Luminescence 117 (2006) 156
- [8] Yun Ho CHO et al, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Supplement 5, 534 (June 2008)
- [9] V. V. Blinov et al, Inorganic Materials, Vol. 37, No.12, (2001)1228
- [10] T.Nakayama .Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L 211