

千葉大学大学院理学研究科
博士論文

Si-p/n 界面における複合不純物の電子構造と
トンネル電流特性
2016 年 2 月提出

基盤理学専攻
物理学コース

12SD2103
飯塚将太

2016.02

目次

第1章	序	5
1.1	MOSFET と TFET	5
1.2	複合不純物に関する最近の実験	7
1.2.1	TFET におけるトンネル電流増加に関する実験	7
1.2.2	IET を介した単一電子輸送の実験	12
1.3	半導体結晶中の不純物、及び複合不純物の物性	13
1.4	軽原子 (N、O) がつくる不純物状態	15
1.5	本研究の目的	17
第2章	計算方法とモデル	18
2.1	密度汎関数理論 (Density Functional Theory:DFT)	18
2.1.1	Hohenberg-Kohn の定理	18
2.1.2	Kohn-sham 方程式	20
2.2	擬ポテンシャル法	21
2.3	実際の数値計算	24
2.3.1	計算コードとパラメータセット	24
2.3.2	擬ポテンシャルの精度確認	24
2.3.2.1	Si	24
2.3.2.2	Be、Mg	26
2.3.2.3	Al	30
2.3.2.4	B	32
2.3.2.5	Ga	32
2.3.2.6	In	36
2.3.2.7	N、O	36
2.4	計算モデル	36
第3章	等価電複合不純物 (IIC) の安定性と電子構造	40
3.1	計算の妥当性:cell size 依存性	40
3.2	置換型 Al+N の安定性と電子状態	42
3.2.1	Al-N ペアの安定性	42
3.2.2	Al+N ペアの電子構造	44
3.2.3	単独置換不純物との比較	48

3.3	置換型不純物原子ペアの安定性と電子状態	51
3.3.1	置換型不純物原子ペア安定性の化学的傾向	51
3.3.2	置換型 IIC の電子構造	53
3.4	他の不純物の安定性と電子状態	54
3.4.1	P 及び As を含む IIC の安定性	54
3.4.2	P 及び As を含む IIC の電子状態	55
3.5	置換型、格子間型 IIC の比較	57
3.5.1	置換型、格子間型 IIC の安定性	57
3.5.2	置換型、格子間型 IIC の電子状態	60
3.6	まとめ	63
第 4 章	等価電複合不純物 (IIC) を介したトンネル電流特性	65
4.1	ギャップ内準位の安定性と電子状態	65
4.1.1	欠陥準位の荷電安定性	65
4.1.2	Si 中の N の安定形態と電子状態	67
4.2	波数保存則とトンネル確率との関係	69
4.3	トンネル確率の見積もり方法	72
4.3.1	電流とトンネル確率の関係	74
4.3.2	行列要素について	75
4.3.3	減衰項について	76
4.4	トンネル確率の傾向	78
4.4.1	WKB 近似の場合	78
4.4.2	原子軌道の波動関数を含めた場合	80
4.5	まとめ	81
第 5 章	まとめ	83
付 録 A	トンネル確率の行列要素について	87
A.1	結晶運動量表示の Schrödinger 方程式	87
A.2	Kane のトンネル確率の式	90
付 録 B	Hybrid 汎関数による結果について	92
	参考文献	94

第1章 序

1.1 MOSFET と TFET

半導体の電気的特性を応用したデバイスとして、FET(Field-Effect Transistor) と呼ばれるデバイスがある。FET にも様々なものがあるが、ここでは半導体デバイスの主流となっている MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) と、TFET(Tunnel Field-Effect Transistor) という 2 つについて説明する。

2 つの FET の構造と動作原理を図 1.1 に示す。どちらも基本的な FET の構造をしており、下の半導体の左右にキャリアを形成するための不純物をドーピングし、その上に金属を乗せる。ソース、ドレイン、ゲートと呼ばれる 3 本の電極を用いて、ソース-ドレイン間にあるチャンネルと呼ばれる半導体部分の電流を制御する。どちらも OFF の時にはチャンネルにポテンシャル障壁があり、キャリアはチャンネル間を移動することができない。ON 状態ではチャンネルを通してキャリアが移動するが、その原理は MOSFET と TFET で異なる。MOSFET の場合は、ゲート電圧をかけることでチャンネルのポテンシャル障壁を下げ、印加電圧と熱拡散によりキャリアが移動する。TFET は、ゲート電圧により狭くなったソース-ドレイン間を量子力学的なトンネル効果によりキャリアが移動する。

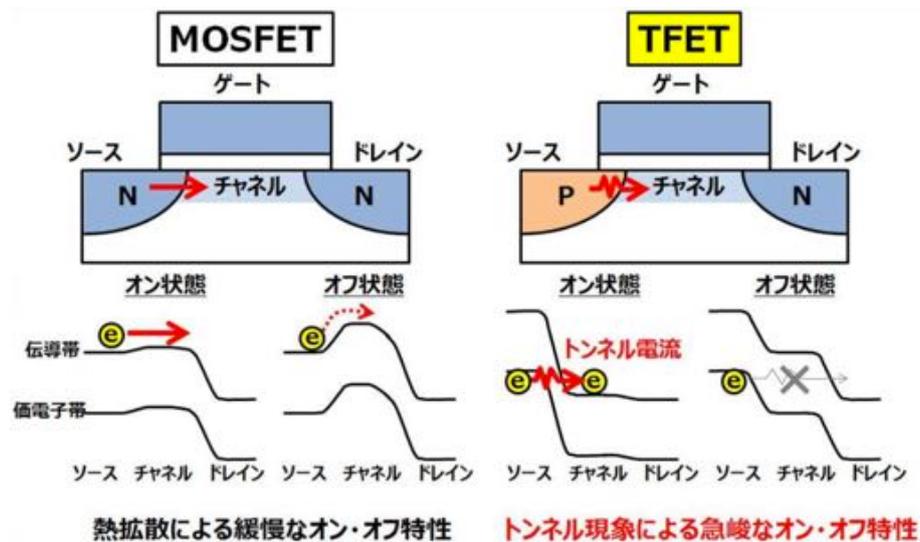


図 1.1: FET の構造と動作原理。日経テクノロジー [1] より引用。

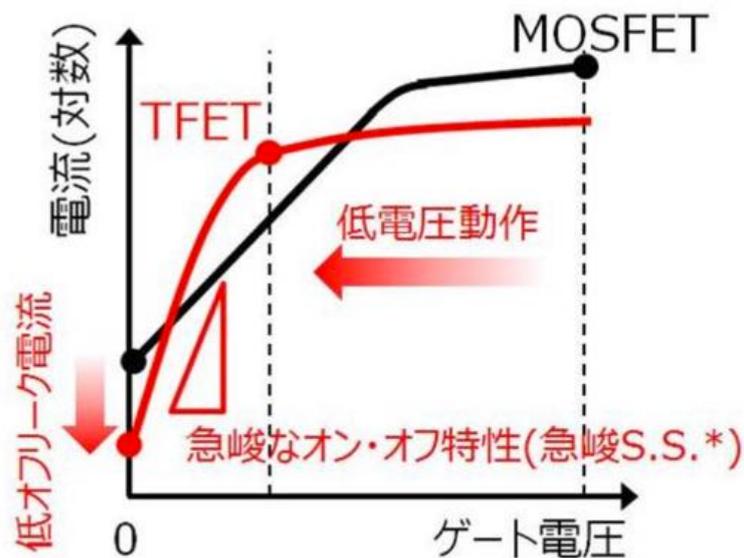


図 1.2: FET の電流電圧特性。日経テクノロジー [1] より引用。

FET の性能を表す重要なパラメータとして、S 値 (Subthreshold Swing:SS) がある。典型的な FET の電流と電圧の関係を図 1.2 に示す。S 値は、電流の ON/OFF が Gate 電圧に対してどれくらい急峻に立ち上がるかを示す値であり、この値が小さいほど、急峻に電流が流れ始め、より低電圧 (つまり低エネルギー) での動作が可能となる。一方、Gate 電圧がないときにも流れてしまう電流 (リーク電流) が大きいほど、最大電流と最小電流の差が小さくなり、S 値は大きくなる。そのため、S 値が小さい、つまり、より低電圧で動作し、リーク電流も少ないデバイスの開発を目指すことになる。ボルツマン分布で決まってしまう熱拡散を用いてキャリアを輸送する MOSFET では、ゲート電圧をかけ始めたときに電流を 1 桁上昇させるのに必要な電圧が 60mV、言い換えると、S 値は約 60[mV/桁] を下回ることができないことが知られている [2]。しかし、TFET では熱拡散を伴わないため、 V_G の変化に対する電流の変化が急であり、より低い S 値をもつデバイスが実現可能になる。この点に注目し、近年では III-V 族半導体や Ge を用いて TFET の実用化に向けた研究が盛んに行われている [3,4]。

だが、TFET の実用化には課題が多くある。図 1.3 に、Si を用いた TFET と、Ge や III-V 族化合物半導体を用いた TFET の特徴を示す。Ge や化合物半導体を用いた TFET は、ON 電流は実用に足るが、界面欠陥に依るリーク電流などが原因で OFF 時でも電流が流れてしまい、低い S 値が得られないこと、また製造コストがかさむなどの課題が挙げられる。一方、Si を用いた TFET は、OFF 電流が小さく、生産ラインや材料などの製造費も抑えられるが、ON 時の電流が不足しているために、未だ S 値は大きいという課題がある。

Si を用いた TFET において ON 電流が十分に得られないのは、Si の価電子帯から伝導帯へのトンネルを利用していることにある。Si の価電子帯から伝導帯へは、異なる波数へ遷

	Si	Ge or III-V
ON current	×	△
OFF current	✓	✓
SS	✓	×
Cost	✓	×

図 1.3: Si と Ge、III-V 族化合物半導体をもちいた TFET の特徴。[5] より引用。

移しなくてはならないため、運動量保存則の制約から、トンネル確率が小さくなってしまいうためと言われている。

1.2 複合不純物に関する最近の実験

1.2.1 TFET におけるトンネル電流増加に関する実験

Si-TFET の課題の中で、とりわけ ON 電流の向上は実用化の可否を分ける大きな課題であるが、最近この課題を克服する実験が産総研の森らによって行われた [5,6]。実験が行われた TFET の構造を図 1.4 に示す。基本的な構造は従来の TFET の同じだが、pn 接合界面に Al と N が同時ドーピングされている。森らはこれを「等価電トラップ (IsoElectronic Trap : IET)」と呼んでいる。

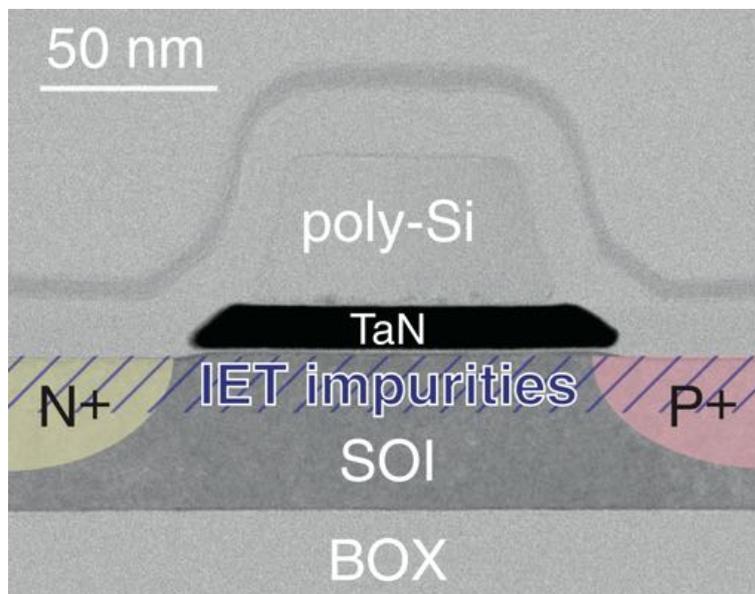


図 1.4: 森らの TFET の構造。[6] より引用。

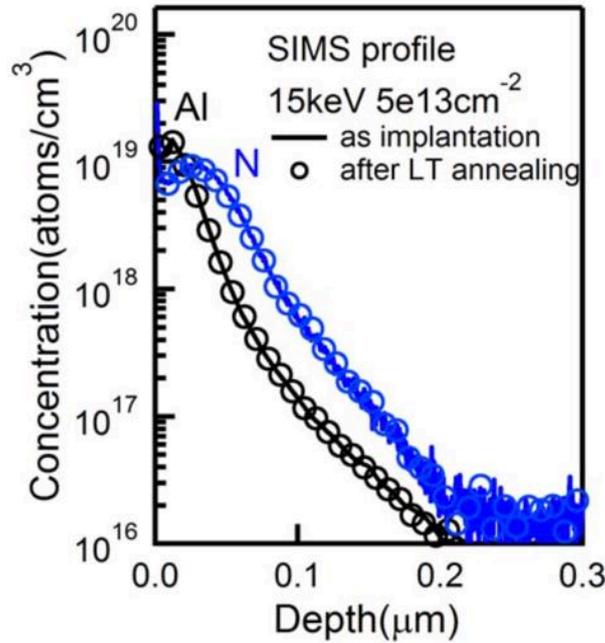


図 1.5: イオン注入によりドーピングされた不純物の濃度分布。[5] より引用。

図 1.5 に、実験でドーピングされた不純物の分布 (図 1.4 で、Ta₂N₅ 界面から下方方向の分布) を示す。イオン注入により、Al と N 原子が図 1.4 の上からドーピングされ、表面近傍で約 10^{19} [atoms/cm³]、約 500nm の位置で約 10^{18} [atoms/cm³] ほどの濃度でドーピングされていることがわかる。

さて、この IET をドーピングすると、トンネル電流が飛躍的に増加することがわかった。図 1.6 に、IET をドーピングした場合とドーピングしない場合の電流-電圧特性を示す。横軸はゲート電圧、縦軸は電流値を表している。複数ある線は、それぞれゲート電圧 V_G を変化させ、電子キャリア量を変えた結果を示しており、 V_G は 0.1V 刻みに測定されており、電流値の最も小さなグラフが $V_G = 2.0$ 、最も大きなグラフが $V_G = 2.5$ V である。左側の図が、IET を形成しない TFET の、右側が IET を形成した TFET の電流値である。どちらのグラフも、MOSFET と比較すると、ゲート電圧に対して急激に電流が上昇しており、ある電圧以上で電流が一定値に近づくという、典型的な TFET の電流-電圧特性を表している。ゲート電圧を上昇させてゆくと、IET を形成しない TFET では、約 16 [nA/ μ m] という電流値に近づくが、IET をドーピングした TFET では約 160 [nA/ μ m] という電流値に近づき、IET を形成することで電流値が約 1 桁上昇することがわかる。

森らは、このトンネル電流増加の原因を以下のように考えた。その概念図を図 1.7 に示す。横軸は波数、縦軸はエネルギーであり、エネルギーが負の領域にある黒線が Si の価電子帯上端、エネルギーが正の領域にある黒線が Si の伝導帯下端を表している。Si 中に IET を形成すると、図の赤い破線で示されているように、Si のバンドギャップ内に局在準位が発生する。すると、価電子帯からギャップ内の準位に、直接ギャップ的なトンネルをし、同

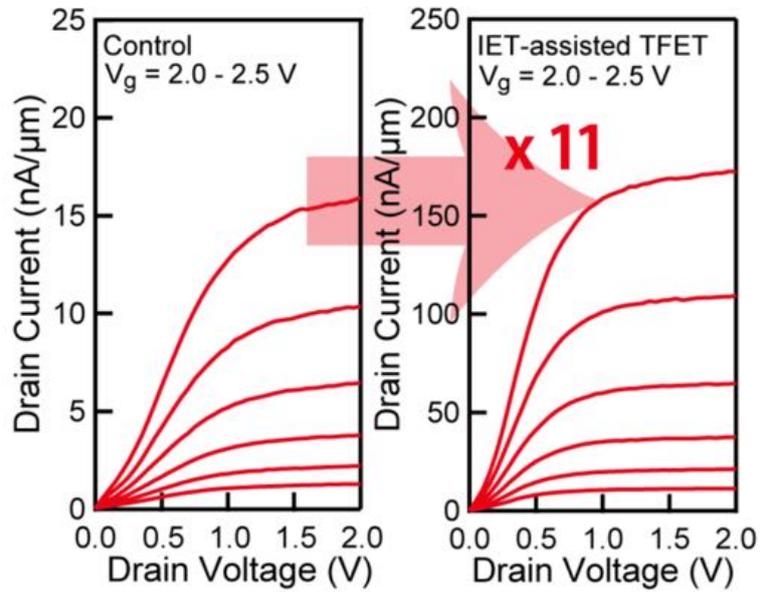


図 1.6: 通常の TFET と IET をドーピングした TFET の電流-電圧特性。[5] より引用。

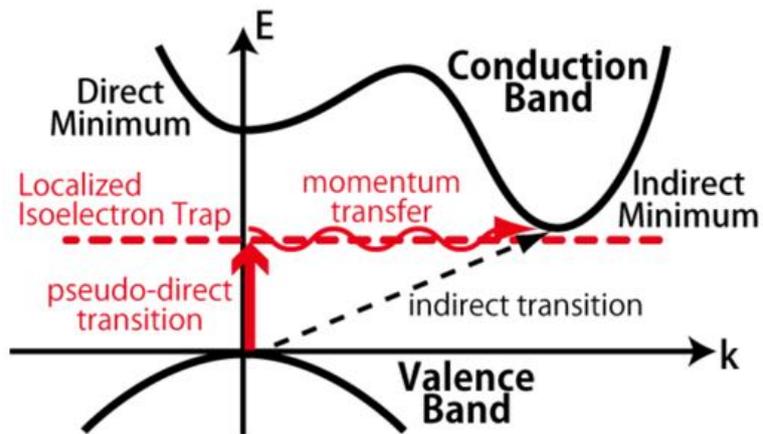


図 1.7: 実験結果から予期されるバンド構造と、キャリアの移動経路。[5] より引用。

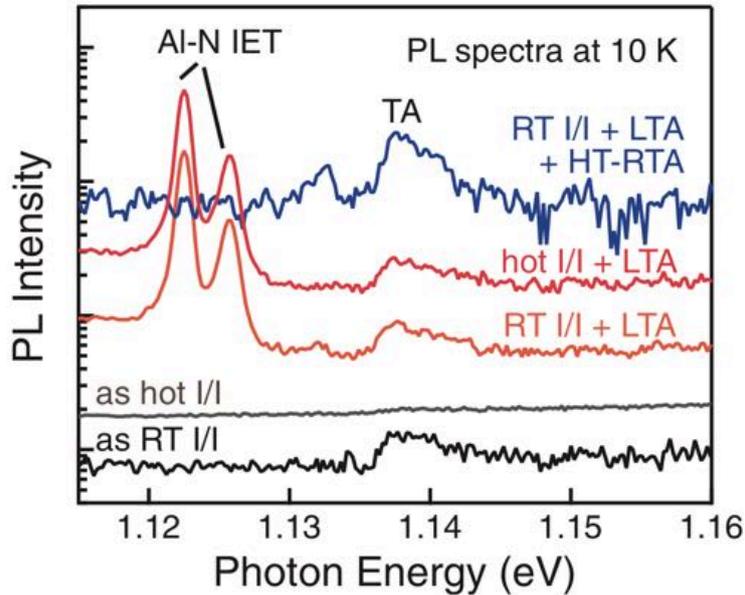


図 1.8: 実験で得られた、通常の diode と IET を形成した diode の PL 強度。[6] より引用。

じ準位内で運動量の輸送が発生し、伝導帯下端の波数と同じ波数へ同時に直接的にトンネルすることで、価電子帯から伝導帯へ擬直接的にトンネルする。Si のみのトンネルでは、運動量保存則のためにトンネル電流が抑制されていたが、局在準位を介することでそれが破れ、電流が増大したという考え方である。

ギャップ内に局在準位が発生していることは、以下のように確認されている。森らは、TFET と同様に diode に IET を形成し、PhotoLuminescence(PL) 計測を行った。その結果を図 1.8 に示す。PL 測定から、Si の伝導帯から約 0.02~0.03eV ほど下に、通常の diode では観測されなかった鋭い PL ピークが存在ことがわかった。これは、IET によって Si の伝導帯直下に局在した準位が発生し、この状態からの発光がみられていることを示唆する。

また、価電子帯から伝導帯へのトンネルが phononなどを介在しないトンネルであることも、以下のように確認されている [7]。図 1.9 に、diode に流れる電流の温度依存性を示す。横軸には温度の逆数、縦軸に電流を自然対数スケールで示してある。この図からわかるように、IET を形成したときの電流増加は低温でも顕著に現れており、温度に依存しない。pn 接合を形成した際に、トンネル電流がどのようにして流れるかを図 1.10 に示す。図の赤線のように、Si の価電子帯と伝導帯の間に局在準位が発生し、局在状態を経由してトンネルすると考えられる。従来からある Trap Assisted Tunneling(TAT) は、一度局在準位にキャリアが到達した後、図の上にある線のとおり、phononなどを介在として、熱的に伝導帯へ遷移する。このような熱的過程を含む場合、電流量は温度に依存するが、今回の実験では温度に依存しない領域でも電流が増加しているため、今回観測されたトンネルは、Si の価電子帯-伝導帯間で観測される band-to-band tunneling(BTBT) と同様に、phonon

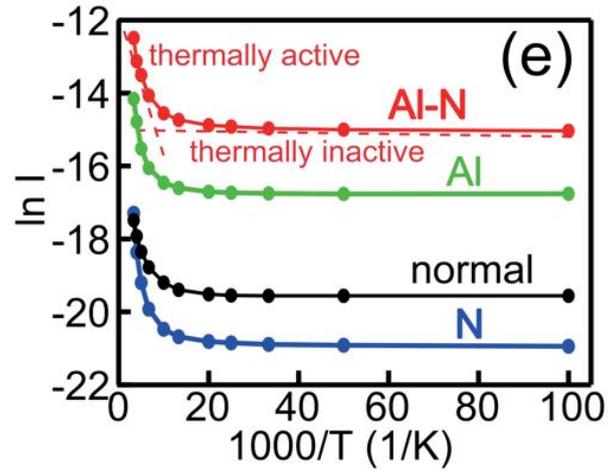


図 1.9: diode に流れる電流の温度依存性。[7] より引用。

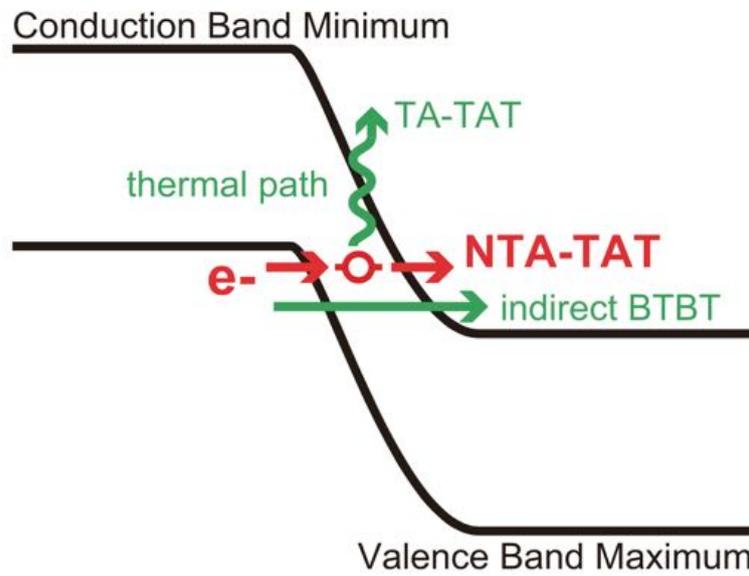


図 1.10: pn 接合中に IET が有る場合のキャリアの移動経路。[7] より引用。

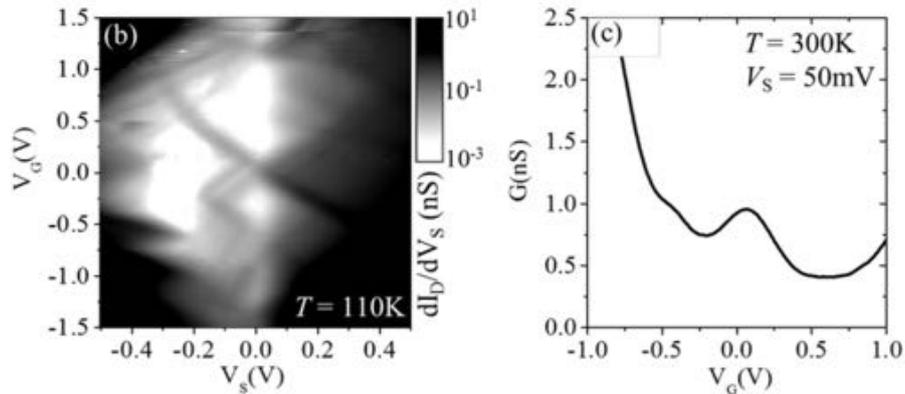


図 1.11: 電流電圧特性から求めたクーロンブロックード (左) と、コンダクタンスのゲート電圧依存性 (右)。[8] より引用。

などを介在としない純粋なバンド間遷移であると考えられる。

もうひとつの興味深い点は、図 1.9 にみられるように、N 原子を単独でドーピングするトンネル電流は増加せず、Al 原子と N 原子を同時ドーピングしたときのみ電流が増加することである。これはペアの重要性を示唆している。また、Al 原子だけドーピングしても電流の増加はみられるが、これは残留した N 原子が存在し、Al+N ペアができてしまうためと考えられている。一方、以下に示す図 1.13 に見るように、N 原子を単独ドーピングした場合も、不純物準位は伝導帯直下に現れることがあるので¹、何故 N 原子の単独ドーピングでは電流が増加しないのかはよくわかっていない。

1.2.2 IET を介した単一電子輸送の実験

また、IET の電子状態を利用した単一電子輸送の実験も大野らにより行われている [8]。図 1.11 に、実験で得られたコンダクタンスと電圧の関係を示す。図 1.11 の左側の図を見ると、白い領域の中に黒い線が見えるが、これはここでコンダクタンスの微分量が変化していることを意味する。この黒い線で囲まれた菱形の領域 (クーロンダイヤモンドと呼ばれる) が存在するのは、Si 中のダングリングボンド欠陥においても観測されていて、共にバンドギャップの中央付近に局在準位が存在し、それを介して電流が流れていることを意味する。この結果も、IET を形成した場合には Si のバンドギャップ内に深い準位が発生し、それを介して電流が流れているという可能性を指摘している。

しかし、森らの PL 実験では、IET による準位は伝導帯直下にあるとされているのに対して、大野らが指摘する局在準位はギャップの中央付近にあるとされている。そのため、IET の局在準位がバンドギャップのどこに位置するのかは定かではない。

¹これに関しては、その妥当性の議論もまだある

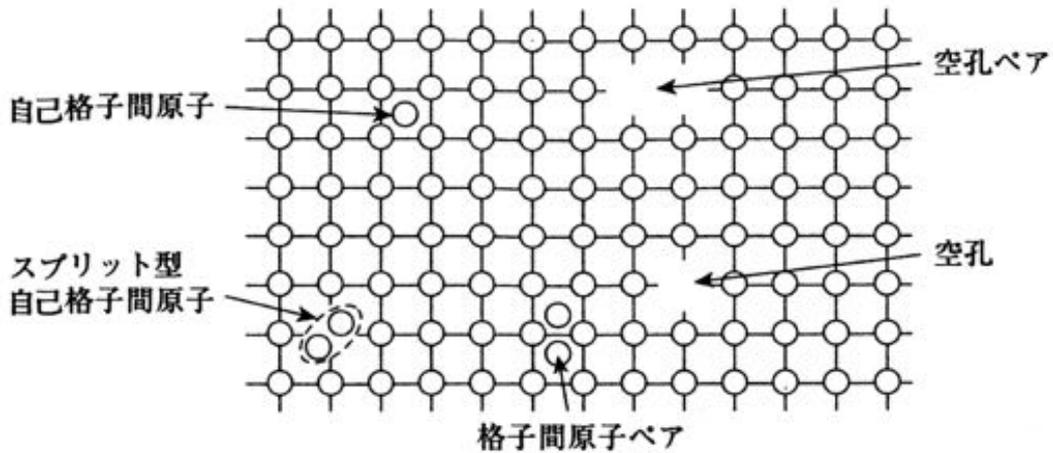


図 1.12: 代表的な点欠陥の模式図。[9] より引用。

1.3 半導体結晶中の不純物、及び複合不純物の物性

IETの実験で示されているように、不純物をドーピングすることで、半導体の電氣的性質や光學的性質を変調させることができる。不純物を含めた、本来の結晶を乱す構造は一般に欠陥と呼ばれ、欠陥の構造や量を知ることは、半導体の性質を知る上で重要になる。

最も基本的なものは点欠陥であり、完全結晶において原子がいるはずの格子点から原子がなくなってしまった状態を表す”空孔欠陥”、原子がないはずの格子点に原子が追加されてしまった状態を表す”格子間欠陥”、結晶を構成している原子がいた格子点が異なる不純物原子で置き換わってしまった状態を表す”置換型欠陥”などがある。代表的な欠陥の模式図を図 1.12 に示す [9]。また、これらが組み合わさったものとして複合欠陥がある。

さて、欠陥による半導体の物性変調に関する報告は、FET で用いられるキャリアドーピングを含め、数多く存在する。特に、過去に様々な不純物からキャリア発生に適した不純物種を探索した経緯から、単独不純物により発生するエネルギー準位の位置については系統的な研究がなされている。様々な不純物によって Si のバンドギャップ内に発生するエネルギー準位の一覧を図 1.13 に示す。ここで、縦軸は Si のバンドギャップを表しており、一番下が価電子帯上端、一番上が伝導帯下端である。また、横軸は不純物種を表している。白抜きの線はアクセプター準位、黒塗りの線はドナー準位を発生させる不純物種をそれぞれ意味し、アクセプター準位の場合は価電子帯上端との、ドナー準位の場合は伝導帯下端とのエネルギー差が数字で示されている。1つの不純物で複数の線があるものは、安定なドーピング形態が複数存在し、ギャップ内準位の発生する位置も複数存在するためである。このように、単独でドーピングされた不純物の電子状態についてはすでに様々な研究がなされている。

キャリアドーピングの他にも、例えば空孔欠陥の場合は、原子が不足することにより共有結合を作れなくなった電子がダングリングボンドを発生させ、半導体のバンドギャップ内に新たな電子状態が発生するという報告がある [11,12]。

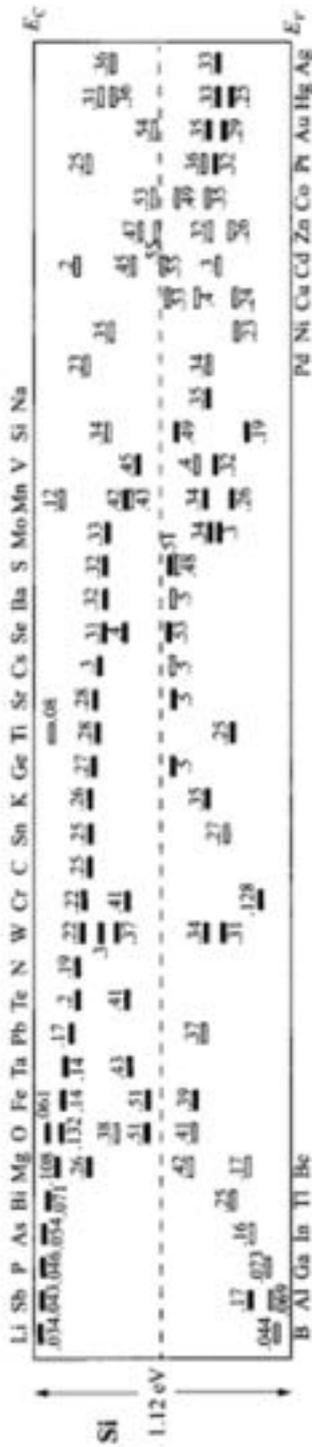


図 1.13: 様々な不純物を Si にドーピングした場合にバンドギャップ内に発生するエネルギー準位の一覧。[10] より引用。

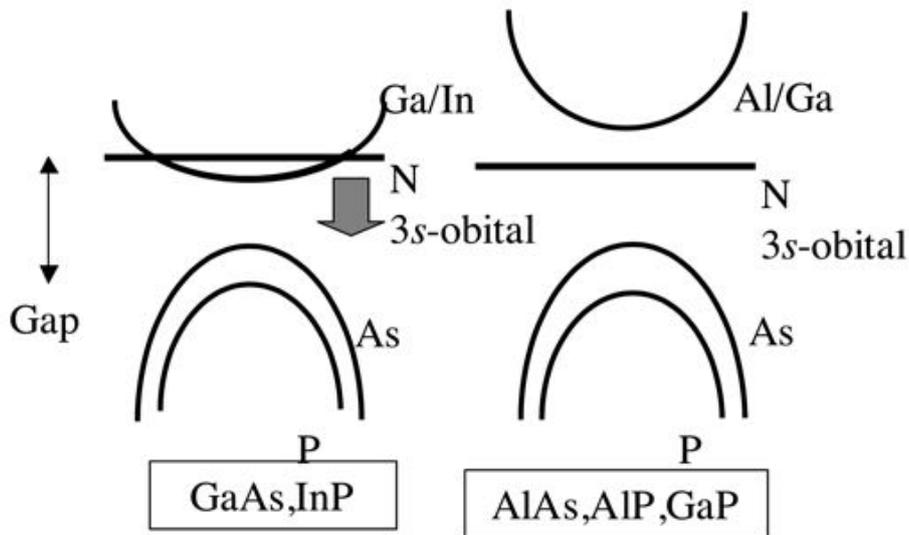


図 1.14: III-V 族半導体のバンドギャップと、N-3s 軌道の位置関係。[13] より引用。

このように、半導体結晶中の欠陥は、半導体のバンドギャップ付近の電子状態を変調させることが多く、単一欠陥、及び複合欠陥によってどのような電子状態の変調が起こるのかに関する知見は、半導体が秘めている物性を知る上で重要である。

1.4 軽原子 (N、O) がつくる不純物状態

一方、N 原子や O 原子といった軽原子が不純物の場合、不純物準位はホスト半導体のバンドと重なり、ユニークな性質を示すことが近年話題になっている [13,14]。例えば、[13] では、III-V 族半導体である GaAs、InP、AlAs、AlP、GaP などに N 原子を置換型で単独ドーピングした場合に、各半導体の伝導帯付近に電子非占有な N の 3s 軌道が位置し、伝導帯を変化させることで光学的特性を変調させるということが報告されている。これらのバンドギャップ付近の電子状態と、N-3s 軌道の位置関係を模式図で表したものを図 1.14 に示す。ここで、上に凸、下に凸な曲線は、ホスト半導体の価電子帯上端と伝導帯下端をそれぞれ表し、直線は不純物である N の 3s 軌道を表している。ホスト半導体によって N-3s 軌道の位置は大きく 2 つに分類される。GaAs、InP の場合は、N-3s 軌道が伝導帯下端の軌道と重なるようなところに位置し、2 つの軌道が混成することでバンドギャップが小さくなる。一方で AlAs、AlP、GaP の場合は N-3s 軌道はバンドギャップ内に位置し、混成が弱いいためホスト半導体のバンドギャップはあまり変化しない。

混成するホストと混成しないホストの例として、InP と AlAs における N-3s 軌道の波動関数を図 1.15、1.16 に示す。共に、黄色い面が、波動関数が有意な振幅をもつ等値面を表している。図 1.15 において、緑色と紫色の点はそれぞれ In と P 原子を表し、N の原子は図の矢印の位置の P を置換する形でドーピングされている。本来、N-3s 軌道は N 原子の周囲

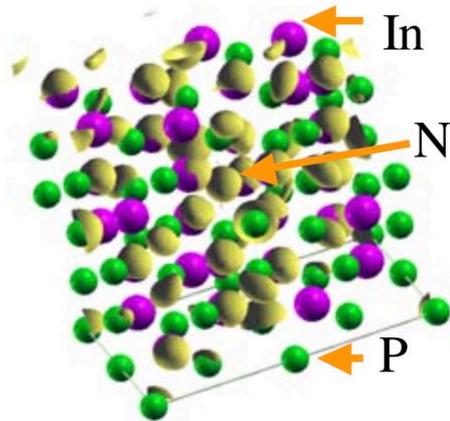


図 1.15: InP に N をドープした系の N-3s 軌道の波動関数。[13] より引用。

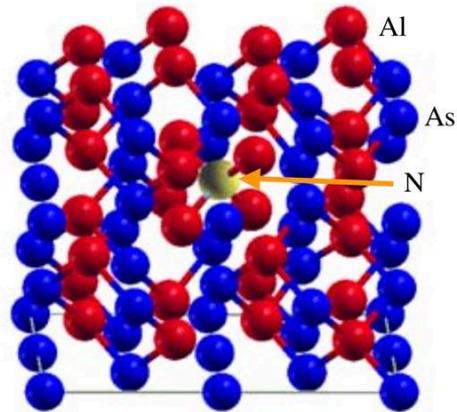


図 1.16: AlAs に N をドープした系の N-3s 軌道の波動関数。[13] より引用。

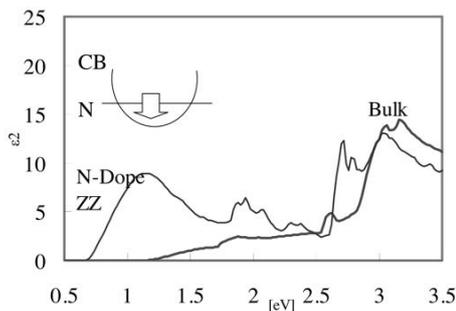


図 1.17: InP に N をドープした系の誘電関数。[13] より引用。

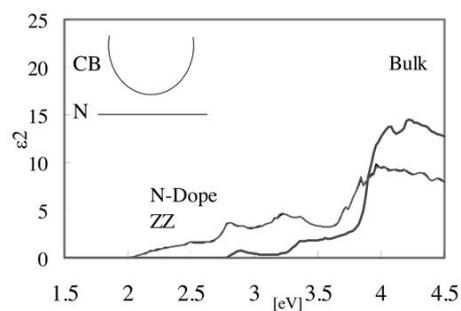


図 1.18: GaP に N をドープした系の誘電関数。[13] より引用。

のみに局在しているが、ホスト半導体の電子状態と強く混成し、広範囲に振幅をもっている。一方、図 1.16 では、赤色が Al、青色が As を表し、As を置換する形で N 原子がドープされているが、N-3s 軌道は N 原子の周囲にのみ振幅をもち、局在している。

この違いは、光の吸収係数に大きな違いを生み、誘電関数の虚部に顕著に現れている。混成する例として InP、混成しない例として GaP を選び、計算された誘電関数をそれぞれ図 1.17、1.18 に示す。横軸は光の吸収エネルギーを表し、縦軸は誘電関数の虚部である。ホスト半導体バルクの誘電関数と比較すると、伝導帯と N-3s 軌道の混成が強い InP の場合では、混成により伝導帯が下がってきており、さらに吸収強度が通常の直接ギャップより数倍強くなっている。

一方、図 1.18 と同様に N-3s 軌道が局在する GaP の場合は、価電子帯状態との重なりは小さくなり、たかだか GaAs のような直接ギャップの時と同程度の強度しか得られない。このように、軽元素不純物は、その非占有レベルが伝導帯近くに現れ、他のタンダリングバンドなどの欠陥とは異なる独特な物性を表す。

1.5 本研究の目的

一般に、Siと比較して価電子数がそれぞれ1つ少ない、または多い2種の原子のペアを1つの不純物と考えると、このペアは電氣的に中性でキャリアを発生させないが、キャリアをトラップするかはまだ不明のため、ここでは等価電複合不純物 (Isoelectronic Impurity Complex:IIC) と呼ぶことにする。

上記のように、Si中へのIICへの混入はトンネル電流を増加させたが、なぜトンネル電流が増加したのかについては未だ明らかではない。そもそも、2つの不純物が本当にペアとなっているのか、ペアとなったIICによってどのような電子状態が実現しているのかなど、不明な点が多い。また、上記のように、N、Oなどの軽元素を化合物半導体にドーパした場合の研究は行われているが、その安定性や電子状態に関する詳しい議論は少ない。特に、何故単独でN原子をドーパした場合にトンネル電流が増加しないかもよくわかっていない。以上を動機に、本論文では、Si中のIICの物性を明らかにすることを目的に研究を行った。特に、第一原理計算やモデル計算を用いて以下の点を明らかにする。

1. IICを構成する2種原子はSi結晶中でペアを作り、複合不純物となり得るのか。また、IICはどのような原子配置で安定になるのか。
2. IICによってどのような電子状態が発生するのか、またはバルクの電子状態をどのように変調するのか。特に、IICの局在準位はSiのバンドギャップ内のどの位置に発生するのか。
3. 不純物の原子配置が変化すると、電子状態はどのように変化するのか。また、不純物の種類を変更すると、電子状態にはどのような化学的傾向がみられるのか。
4. Si中にN原子を単独でドーパした場合の安定性と電子状態はどのように変わっているのか。
5. IICによってトンネル電流が増大した理由は何か。特に、トンネル遷移における波数保存則はどのくらい破れているのか、不純物に起因する電子状態のエネルギー位置や、p/n接合界面における不純物の位置や局在性は、トンネル電流増大に関係するのか。

第2章 計算方法とモデル

この章の前半では、本研究で用いる計算手法である第一原理計算について説明する。第一原理計算とは、実験から得られたパラメータを用いずに量子力学的な電子状態を求める計算手法である。この手法の基盤である密度汎関数理論 [15] や、電子の自由度を削減して計算コストを減らすことが可能な擬ポテンシャル法について説明し、第一原理計算で用いる計算モデルや、擬ポテンシャルの精度の確認などを行う。

2.1 密度汎関数理論 (Density Functional Theory:DFT)

DFT は、相互作用する N 個の電子系からなる波動関数 $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})(i = 1, 2, \dots, N)$ により求まる基底状態の物理量を、1 電子密度 $n(\mathbf{r})$ によって求めることができることを保証する理論である。DFT から求まるのは電子の基底状態であるが、基底状態から原子核に加わる力も計算できるため、基底状態の電子のエネルギーに加え、基底状態の原子配置も求めることができる。

2.1.1 Hohenberg-Kohn の定理

相互作用する電子と原子核からなる系を考える。位置 \mathbf{r}_i 、運動量 \mathbf{p}_i 、電荷 $-e$ である N 個の電子と、位置 \mathbf{R}_I 、運動量 \mathbf{P}_I 、電荷 $z_I e$ である原子核が Coulomb 力で相互作用する系の、非相対論的な Hamiltonian は

$$H_{tot} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M} + \sum_i V_{nucl}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$
$$V_{nucl}(\mathbf{r}_i) := - \sum_I \frac{z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}$$

である。まず、原子核の質量 M は電子の質量 m と比較して大きいため、物質中では原子核は止まっているとして原子核の運動エネルギーを無視する。更に、以下では電子に注目し、Hamiltonian の各項を、電子の内部に関する項と外部に関する項に分離し、以下のよ

うに書きなおす。

$$\begin{aligned}
H_e &= H_{int} + V_{ext} \\
H_{int} &:= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
V_{ext} &:= \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) \\
v_{ext}(\mathbf{r}) &:= - \sum_I \frac{z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}
\end{aligned}$$

簡単のため、基底状態 $|\Psi_G\rangle$ は縮退していないとする。この定理では、 $n(\mathbf{r})$ と $v_{ext}(\mathbf{r})$ が一対一対応することを示す。

まず、 $v_{ext}(\mathbf{r})$ と H_e がわかっていると仮定する。すると、基底状態の $\Psi_G(\{\mathbf{r}_i\}) (i = 1, 2, \dots, N)$ が厳密にわかる。 Ψ_G は $v_{ext}(\mathbf{r})$ に依存する、即ち、 $\Psi_G[v_{ext}]$ という形に書ける。ここで、 $[\]$ は汎関数という意味である。系の基底状態密度 $n(\mathbf{r})$ は

$$n(\mathbf{r}) := \langle \Psi_G(\{\mathbf{r}_i\}) | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi_G(\{\mathbf{r}_i\}) \rangle$$

と書ける。よって、 $n(\mathbf{r})$ と $v_{ext}(\mathbf{r})$ を結びつける汎関数が存在し、

$$n(\mathbf{r}) = F[v_{ext}]$$

と書くことができる。

次に、上記の逆が成り立ち、

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = G[n(\mathbf{r})]$$

と書けることを示す。それを示すには、2つの外部ポテンシャル $v_{ext}(\mathbf{r})$ と $\bar{v}_{ext}(\mathbf{r})$ を用いて、 $v_{ext}(\mathbf{r}) \neq \bar{v}_{ext}(\mathbf{r})$ のとき、 $n(\mathbf{r}) \neq \bar{n}(\mathbf{r})$ であることを示せば良い。ここでは、

$$V_{ext} = \sum_i \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

と書けることから導ける

$$\langle \bar{\Psi}_G | V_{ext} | \bar{\Psi}_G \rangle = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

という性質を用いる。

2つの Hamiltonian

$$\begin{aligned}
H &= H_{int} + V_{ext} \\
\bar{H} &= H_{int} + \bar{V}_{ext}
\end{aligned}$$

の固有値をそれぞれ E_G 、 \bar{E}_G 、基底状態をそれぞれ $|\Psi_G\rangle$ 、 $|\bar{\Psi}_G\rangle$ とすると、

$$\begin{aligned}\langle \bar{\Psi}_G | H | \bar{\Psi}_G \rangle &= \langle \bar{\Psi}_G | H_{int} + V_{ext} + \bar{V}_{ext} - \bar{V}_{ext} | \bar{\Psi}_G \rangle \\ &= \bar{E}_G + \langle \bar{\Psi}_G | V_{ext} - \bar{V}_{ext} | \bar{\Psi}_G \rangle \\ &= \bar{E}_G + \int d\mathbf{r} \bar{n}(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - \bar{v}_{ext}(\mathbf{r})]\end{aligned}$$

が得られる。ここで、最後の変形には (2.1) を用いた。 H の基底状態の固有値 E_G は、他の任意の状態に関する Hamiltonian の期待値よりも低いので、

$$E_G < \bar{E}_G + \int d\mathbf{r} \bar{n}(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - \bar{v}_{ext}(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

が得られる。同様に $\langle \Psi_G | \bar{H} | \Psi_G \rangle$ も計算すると、上式の棒の有無を反転させた

$$\bar{E}_G < E_G + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\bar{v}_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] \quad (2.3)$$

が得られる。ここで、 $n(\mathbf{r}) = \bar{n}(\mathbf{r})$ を仮定すると、(2.2) と (2.3) は矛盾する。よって、 $v_{ext}(\mathbf{r}) \neq \bar{v}_{ext}(\mathbf{r})$ に対して、 $n(\mathbf{r}) \neq \bar{n}(\mathbf{r})$ でなければならない。

以上より、基底状態の密度は、外部ポテンシャルに一対一対応するという Hohenberg-Kohn の定理が証明された。

上記の結果を使うと、系のエネルギー E 、運動エネルギー T 、電子間相互作用 V_{ee} は、それぞれ v_{ext} の汎関数で書けるので、 $n(\mathbf{r})$ だけの汎関数として書けることにもなる。そのため、

$$\begin{aligned}E[n(\mathbf{r})] &:= \langle \bar{\Psi}_G | T + V_{ee} + V_{ext} | \bar{\Psi}_G \rangle \\ &= T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\end{aligned}$$

と書くと、このエネルギー汎関数 $E[n(\mathbf{r})]$ は、 $n(\mathbf{r})$ が厳密な基底状態の密度の時に極小となり、その極小値は電子系の厳密な基底状態のエネルギーを与える。

2.1.2 Kohn-sham 方程式

Hohenberg-Kohn の定理における変分を具体的に行うため、 $n(\mathbf{r})$ を N 個の独立な軌道の和に展開する。即ち、

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

とする。ここで、 $\{\phi_i(\mathbf{r})\}(i = 1, 2, \dots, N)$ は完全系をなす。これを用いると、電子間の Coulomb 相互作用 (Hartree potential) V_H と運動エネルギー T_0 を

$$\begin{aligned} V_H[n] &:= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle \\ T_0 &:= \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned}$$

のように書くことができる。この2項を取り出しておく、系のエネルギー汎関数は、

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r}); v_{ext}(\mathbf{r})] &= T_0[n] + V_H[n] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{XC}[n] \\ &= \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle + E_{XC}[n] \\ E_{XC}[n] &:= T[n] - T_0[n] + V_{ee}[n] - V_H[n] \end{aligned}$$

となる。ここで、 $E_{XC}[n]$ は交換-相関汎関数と呼ばれる。この汎関数の変分を計算すると、Kohn-Sham 方程式

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{nucl}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ V_{XC}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

が得られる。ここで、 $V_H(\mathbf{r})$ は Hartree potential、 $V_{XC}(\mathbf{r})$ は $E_{XC}[n]$ の汎関数微分、 $V_{nucl}(\mathbf{r})$ は系の外部 potential である。これを解いて、Kohn-Sham の軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ とエネルギー ε_i が求まると、電子系の厳密な基底状態の全エネルギーは

$$E_0 = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle + E_{XC}[n] - \int d\mathbf{r} V_{XC}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

のように求めることができる。

2.2 擬ポテンシャル法

上記の Kohn-Sham 方程式を数値計算すると、原子数の多い系や電子数の多い原子を含む系では計算コストも非常に大きくなるため、有限の計算資源や計算時間の中では計算できる系も限られてくる。そのため、何かしらの方法でより計算コストのかからない方法を探す必要がある。ところで、多くの固体や分子の電子状態において、結合や電子物性を特徴づけているのは最外殻付近の電子であり、内殻の電子状態が重要であることは少なく、ま

た固体における内殻の電子状態は孤立原子のそれとほとんど変わらないことが多い。よって、内殻は孤立原子の電子状態をあらかじめ計算しておき、外殻の電子のみで Kohn-Sham 方程式を構成する試みが多く行われた。これにより、特に内殻の電子数が多い遷移金属や重い原子では、大幅に電子数が削減される。また、原子核から受けていた強い結晶ポテンシャルは内殻電子により遮蔽され、弱いポテンシャルに置き換えることができるため、平面波を用いた手法では、必要な平面波の波数を削減することができる。今回は、本研究で用いた Vanderbilt 型の Ultrasoft pseudo potential [16] について述べる。

なお、擬ポテンシャルは、外殻の電子が s の場合と p の場合では別のポテンシャルとなる。このように角運動量に依存する部分を nonlocal、依存しない共通部分を local と呼ぶ。この分け方には任意性があるが、通常、非常に運動量の大きい電子に対するものを local に選ぶ。

この potential の作成方法は、大きく分けて 3 つの手順に分けられている。まず、1 つめの手順として、1 原子に対する全電子 (All Electron) 計算における Schrödinger 方程式の解として、角運動量 l, m 、エネルギー ε_i をもち、原点で正則な波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ を考える。原子単位系における Schrödinger 方程式は、

$$(T + V_{AE} - \varepsilon_i) |\psi_i\rangle = 0$$

ここで、 T は運動エネルギー $-\nabla^2/2$ 、 V_{AE} は全電子における potential である。一般に、 $|\psi_i\rangle$ は規格化されていないことに注意されたい。

さて、cutoff 半径を r_{cl} とし、 r_{cl} において真の波動関数 $|\psi_i\rangle$ と滑らかに接続する、即ち、

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}_{cl}) &= \psi_i(\mathbf{r}_{cl}) \\ \frac{d\phi_i(\mathbf{r})}{dr} \Big|_{r_{cl}} &= \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{dr} \Big|_{r_{cl}} \\ \langle \phi_i | \phi_i \rangle_R &= \langle \psi_i | \psi_i \rangle_R \end{aligned}$$

の条件を満たす擬波動関数 ϕ_i を考える。ここで、braket の添字 R は、原子の中心から半径 R までの範囲で積分することを意味する。local wave function を

$$|\chi_i\rangle := (\varepsilon_i - T - V_{loc}) |\phi_i\rangle$$

と定義すると、nonlocal 擬ポテンシャルは、

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}$$

となる。また、norm の保存条件は、

$$Q_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_R - \langle\phi_i|\phi_j\rangle_R = 0$$

となる。これにより、1 つの真の波動関数から、1 つの擬波動関数を作ることが可能になる。

2つめの手続きは、複数の波動関数から擬波動関数を作成することである。これは、複数の波動関数の線形結合をとり、

$$|\beta_i\rangle := \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle$$

$$B_{ij} := \langle \phi_i | \chi_j \rangle$$

のようにする。

最後の手続きとして、norm 保存条件を外し、 $Q_{ij} \neq 0$ とする。これにより、通常の規格化条件などは使えなくなる。norm 保存条件をなくしたことで、内殻の波動関数はより滑らかな関数で記述できるようになるが、ほとんどの場合、真の波動関数よりも振幅が小さな関数で記述するため、内殻側の電荷が減ってしまうことが多い。この欠損電荷 (deficit charge) を担保するため、nonlocal との重なりを記述する

$$S := 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

という演算子を定義する。これにより、

$$\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle_R = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R$$

のように規格化条件を書き直すことができる。同時に、nonlocal potential も

$$V_{NL} := \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

$$D_{ij} := B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}$$

のように定義しなおせば良い。

さて、上記の手続きを Kohn-Sham 軌道 $|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle$ について行う。欠損電荷を含む電荷密度は、

$$n_v(\mathbf{r}) := \sum_{n,\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ji}(\mathbf{r})$$

$$\rho_{ij} := \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \beta_i | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \beta_j \rangle$$

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) := \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r})$$

となり、エネルギー汎関数は、

$$E_{tot} = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle \phi_{n\mathbf{k}} | (T + V_{loc}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle\langle\beta_j|) | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle + E_H[n_v] + E_{xc}[n_v + n_c]$$

となる。ここで、 n_c は内殻の電荷密度である。規格化条件

$$\langle \phi_{n\mathbf{k}} | S | \phi_{n'\mathbf{k}'} \rangle = \delta_{nn'}$$

のもとで変分を実行すると、解くべき方程式は、

$$\begin{aligned}
 0 &= (T + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon_{n\mathbf{k}}S) |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle \\
 V_{loc} &:= V_{loc}^{ion} + V_{Hxc} \\
 D_{ij} &:= D_{ij}^{ion} + D_{ij}^{Hxc} \\
 V_{Hxc}(\mathbf{r}) &:= V_H^{[n_v]}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{[n_v+n_c]}(\mathbf{r}) \\
 D_{ij}^{Hxc} &:= \int d^3r V_{Hxc}(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

となる。

2.3 実際の数値計算

2.3.1 計算コードとパラメータセット

計算には、平面波基底の第一原理計算プログラム群 TAPP の並列化版である xTAPP を用いている [17,18]。主な機能は、Ultrasoft 擬ポテンシャルを用いた全エネルギー計算、共役勾配法による対角化などが含まれ、電子系の全エネルギー、エネルギーバンド、状態密度などを求めることができる。

IIC の電子状態計算における各種パラメータは、以下の通りである。まず、波動関数を展開する平面波の cut off energy は 25~36[Ry.]、Brillouin Zone 内で電荷密度を積分する際に用いた sample k 点 [19] は、Si 原子が 64 個、及び 216 個の場合は $4 \times 4 \times 4$ 、Si512 個の場合は $2 \times 2 \times 2$ 、Si1000 個の場合は Γ 点のみである。これらのパラメータは、それより大きい一部の系での値で計算し、結果が変わらないことからその正当性を確認する。

2.3.2 擬ポテンシャルの精度確認

本研究で用いた擬ポテンシャルの精度確認のため、バルク、または孤立分子の計算を行う。本研究では、交換-相関相互作用は、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation:GGA) [20]、及び PBE [21] を用いている。ここでは、Si、Al、N の原子種について行う。

なお、確認方法は、常温で固体の原子種については、結晶の格子定数を、常温で気体の原子種については、分子の結合長を実験と比較する。

2.3.2.1 Si

Si は常温で固体であり、結晶構造はダイヤモンド構造である。その模式図と、primitive unit cell をそれぞれ図 2.1、2.2 に示す。格子定数の確認は、primitive unit cell で行った。その結果を図 2.3 に示す。横軸には結晶の格子定数、縦軸には系の全エネルギーを示して

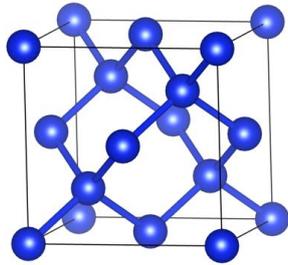


図 2.1: Si bulk の結晶構造。

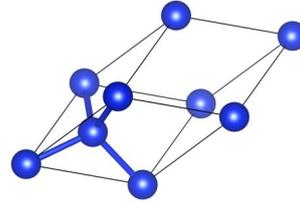


図 2.2: Si bulk の primitive unit cell。

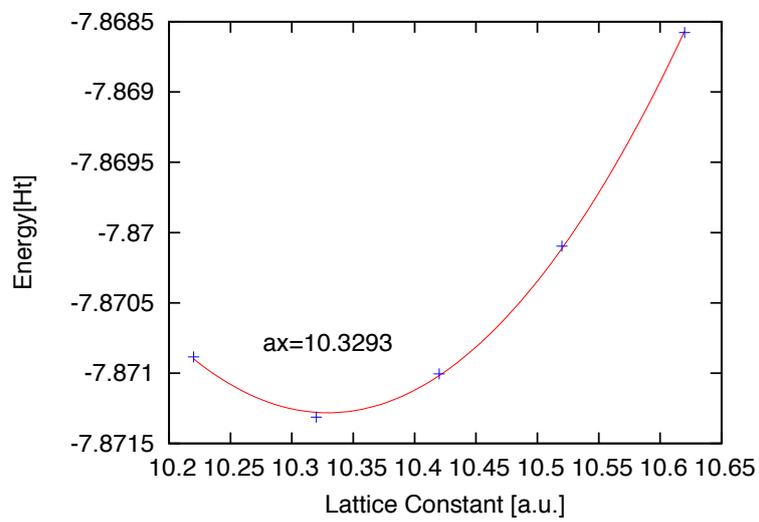


図 2.3: Si bulk の全エネルギーの格子定数依存性。

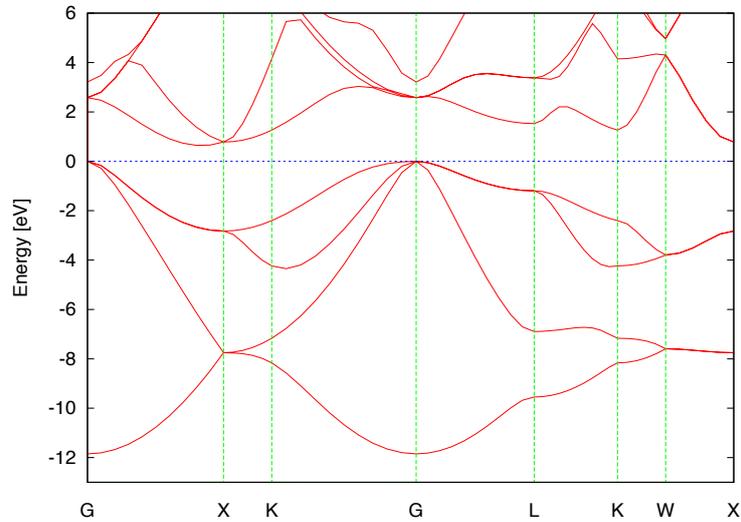


図 2.4: Si bulk のバンド構造。

おり、エネルギーが最も小さくなる点が安定点である。これを見ると、 $a_x=10.32[\text{a.u.}]$ 付近で最安定になっていることがわかるので、これを格子定数として採用する。格子定数の実験結果は $10.26[\text{a.u.}]$ ([22], p.61) であり、誤差は約 1.1% である。

Si bulk のバンド構造を図 (2.4) に示す。横軸には対称性の高い k 点、縦軸にはエネルギーを示しており、 0eV より下が価電子帯、 0.5eV ほどより上が伝導帯になっている。価電子帯上端は Γ 点、伝導帯下端は X 点に位置しており、間接ギャップとなっているのが特徴である。DFT による計算では、半導体のバンドギャップは約半分くらいになることが知られている。より正しい値を出すためには、多体 Green 関数を用いた GW 計算や、Hartree-Fock との Hybrid 計算が必要になるが、非常に大規模な計算となるので、本研究では用いていない。

2.3.2.2 Be、Mg

Be、Mg は常温で固体であり、結晶構造は六方最密構造 (HCP) である。その模式図と、primitive unit cell を図 2.5、2.6 に示す。格子定数は、短い a 軸と長い c 軸の 2 つがあるため、格子定数の確認は、a 軸の長さ依存性と、a 軸と c 軸の比である c/a の依存性を確認した。Be、Mg bulk における a 軸の長さ依存性と、 c/a の依存性を図 2.7、2.8 及び図 2.9、2.10 に示す。これを見ると、Be の場合は $a=4.30[\text{a.u.}]$ 、 $c/a=1.58$ 付近で、Mg の場合は $a=6.06[\text{a.u.}]$ 、 $c/a=1.60$ 付近で最安定になっていることがわかるので、これを格子定数として採用する。格子定数の実験結果は Be の場合は $a=4.29[\text{a.u.}]$ 、 $c/a=1.57$ [23]、誤差はそれぞれ約 0.2%、0.6% である。また、Mg の場合は $a=6.07[\text{a.u.}]$ 、 $c/a=1.62$ [24]、誤差はそれぞれ約 0.2%、1.2% である。

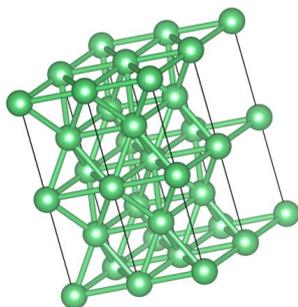


図 2.5: 六方最密構造の結晶構造。

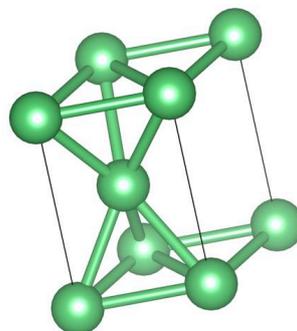


図 2.6: 六方最密構造の primitive unit cell。

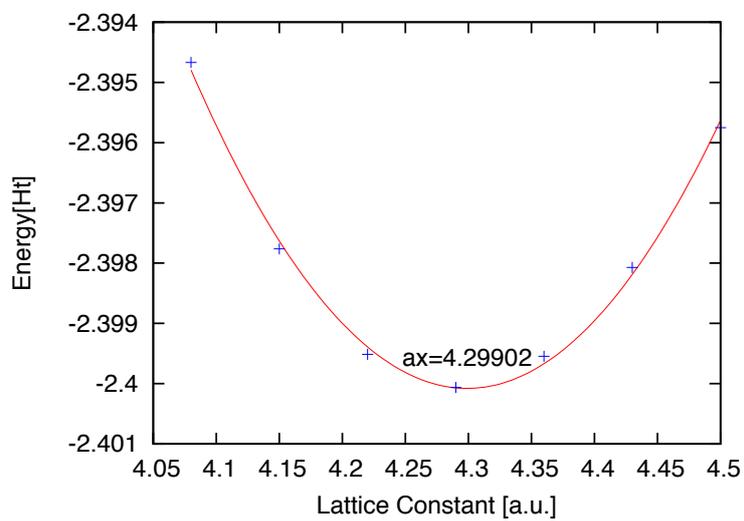


図 2.7: Be bulk における全エネルギーの a 軸長依存性。

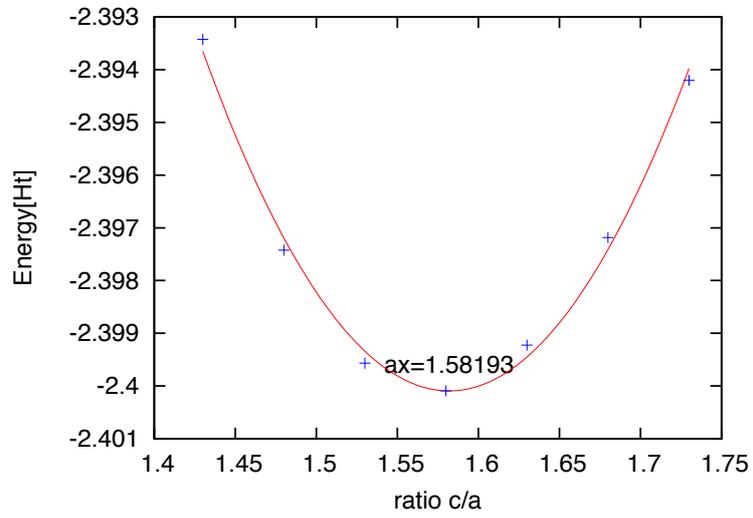


図 2.8: Be bulk における全エネルギーの c/a 依存性。

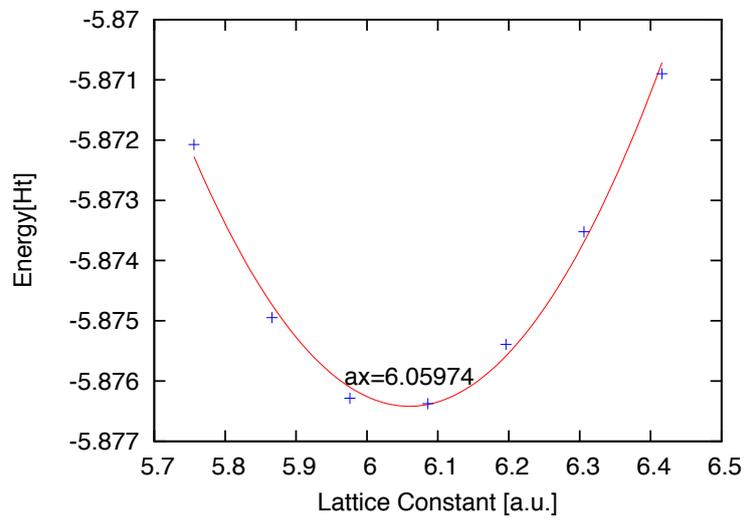


図 2.9: Mg bulk における全エネルギーの a 軸長依存性。

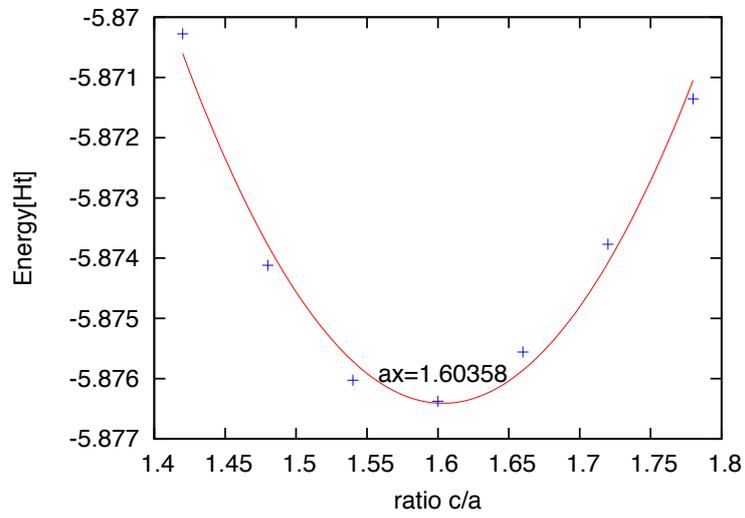


図 2.10: Mg bulk における全エネルギーの c/a 依存性。

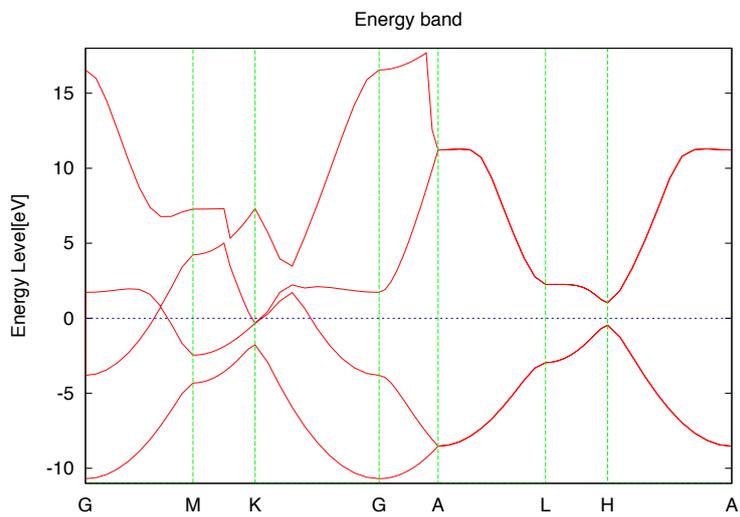


図 2.11: Be bulk のバンド構造。

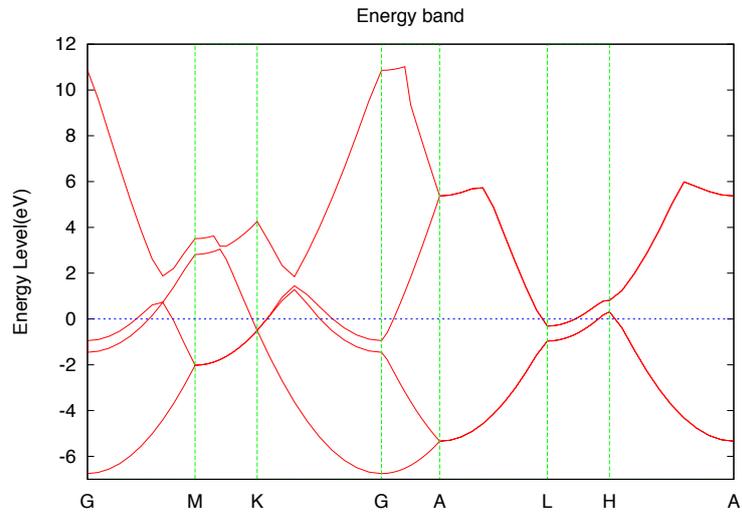


図 2.12: Mg bulk のバンド構造。

Be bulk 及び Mg bulk のバンド構造をそれぞれ図 2.11、図 2.12 に示す。どちらも 0eV で示される Fermi Energy をバンドが横切っており、金属となっている。Be、Mg の価電子数は共に 2 であり、1 つの primitive unit cell に 2 つの原子があるので、下から 2 本分のバンドが電子に占有されている。

2.3.2.3 Al

Al は常温で固体であり、結晶構造は図 2.13、2.14 に示すような面心立方構造である。格子定数は、実験では 7.68[a.u.]、計算では図 2.15 より 7.65[a.u.] であり、誤差は約 0.4% である。

Al bulk のバンド構造を図 2.16 に示す。Al の価電子数は 3 であり、下から 1.5 本分が占

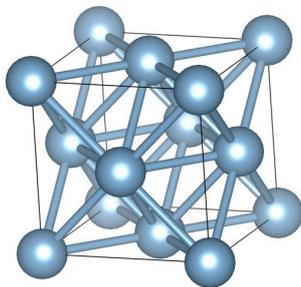


図 2.13: Al bulk の結晶構造。

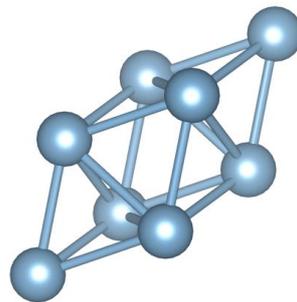


図 2.14: Al bulk の primitive ユニットセル。

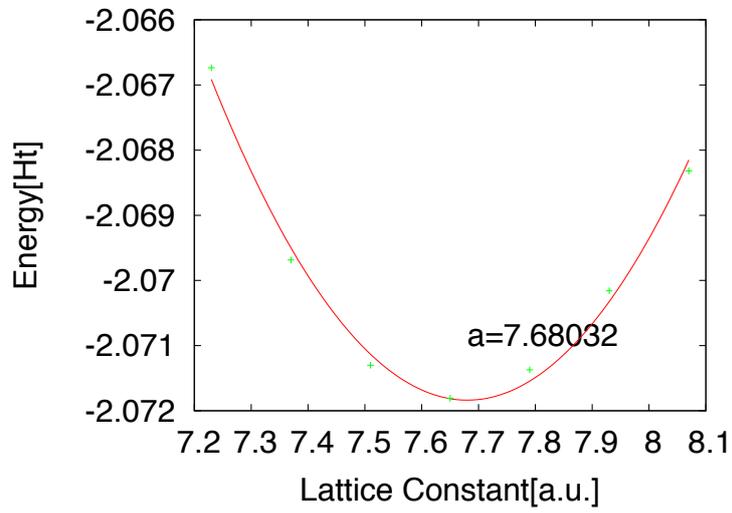


図 2.15: Al bulk の全エネルギーの格子定数依存性。

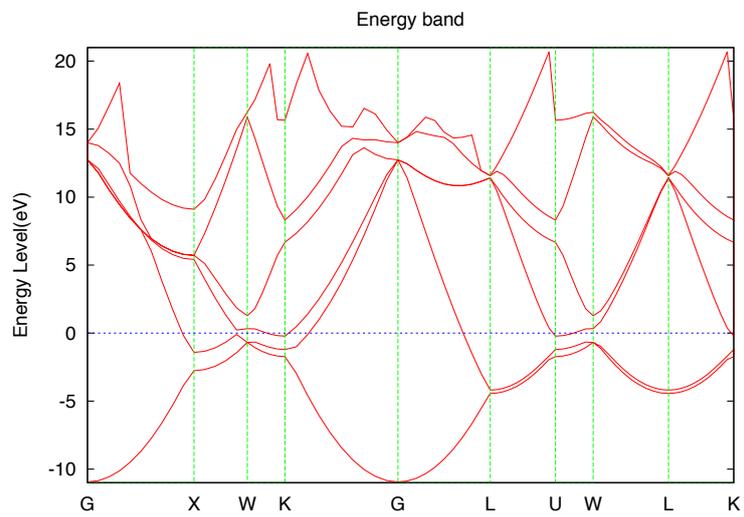


図 2.16: Al bulk のバンド構造。

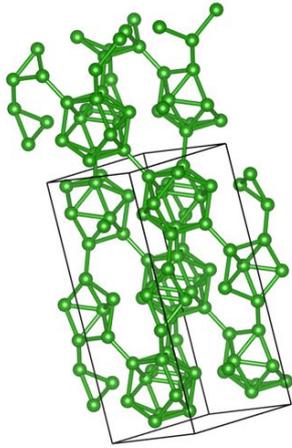


図 2.17: B bulk の結晶構造。

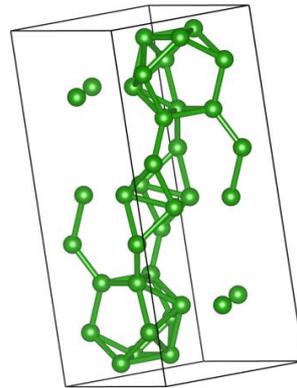


図 2.18: B bulk の primitive ユニットセル。

有されている。また、Fermi Energy をバンドが横切っており、金属となっている。

2.3.2.4 B

B は常温で固体である。図 2.17 に示すように、六方晶系の unit cell をもち、B 原子が作る多面体を連ねたような構造をしている [25]。図 2.18 に示すように、unit cell は斜方晶であり、primitive unit cell には 36 個の B 原子が含まれている。B bulk のバンド構造を図 2.19 に示す。0eV までのバンドは電子に占有されており、半導体となっている。しかし、他の結晶構造では金属となることもある。

2.3.2.5 Ga

Ga は常温で固体であり、いくつかの安定な結晶構造をもつ。その中でも、最も低温で安定とされる α -Ga を用いて格子定数の確認を行った [26]。 α -Ga の結晶構造と、primitive unit cell をそれぞれ図 2.20 及び 2.21 に示す。斜方晶系の unit cell をもち、a 軸、b 軸、c 軸の長さはそれぞれ異なる。配位数は 5 であり、最も長い b 軸方向に Ga の層を積み重ねたような構造になっている。

全エネルギーの a 軸、b 軸、c 軸依存性をそれぞれ図 2.22、2.23、2.24 に示す。これらのグラフから、格子定数として $(a, b, c) = (8.0, 14.5, 8.9)[\text{a.u.}]$ を採用した。実験における格子定数は $(a, b, c) = (8.53, 14.45, 8.55)[\text{a.u.}]$ であり、誤差はそれぞれ (6.0, 0.3, 4.1)% である。

Ga bulk のバンド構造を図 2.25 に示す。最もエネルギーの低い点は Γ 点であり、 Γ 点から X 点にかけて、Fermi energy を横切るバンドが多く存在する。

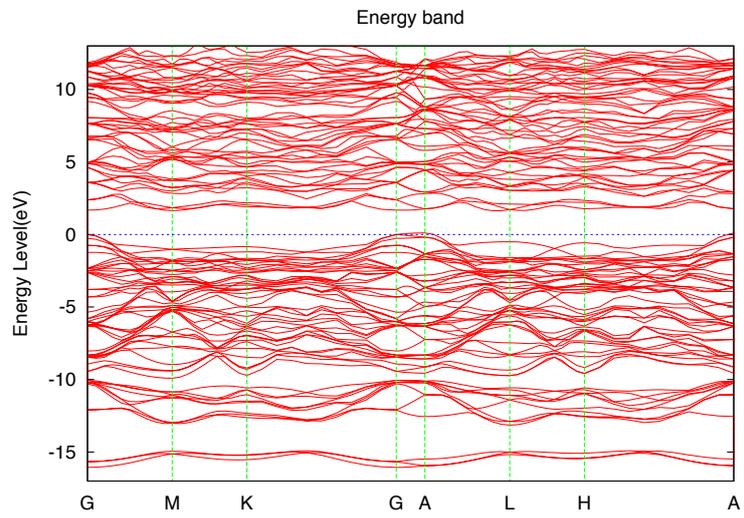


図 2.19: B bulk のバンド構造。

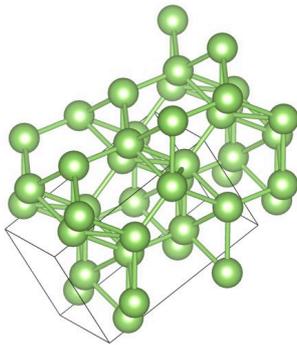


図 2.20: Ga bulk の結晶構造。

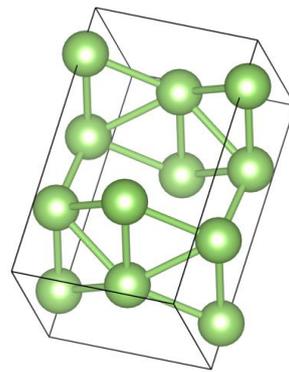


図 2.21: Ga bulk の primitive ユニットセル。

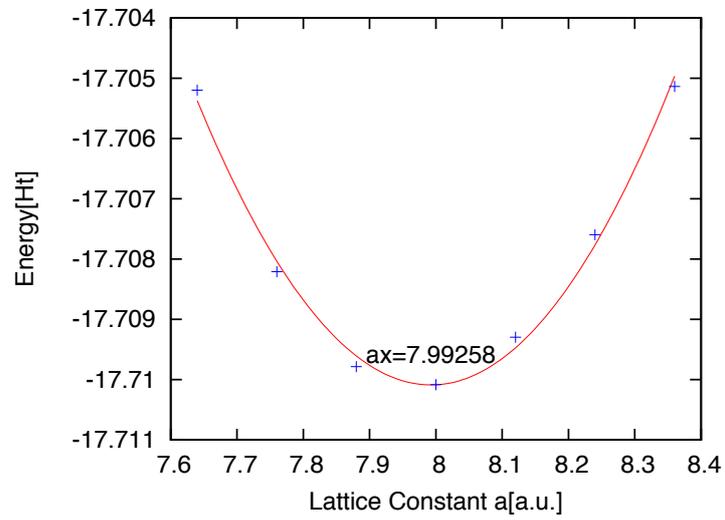


図 2.22: Ga bulk の全エネルギーの a 軸依存性。

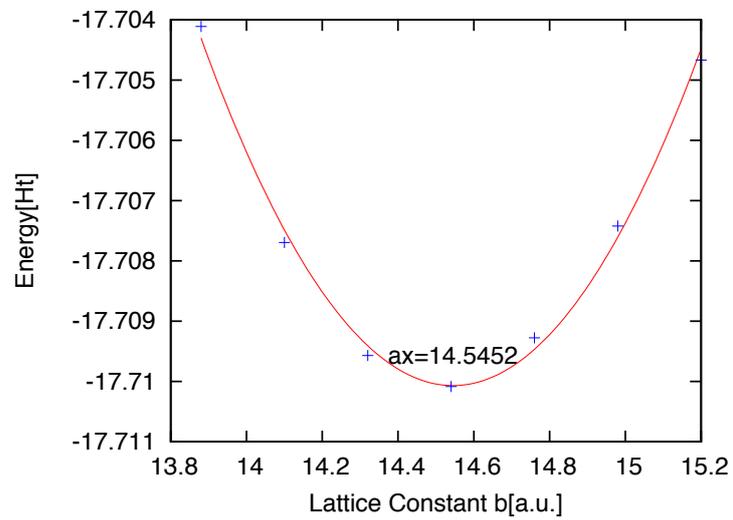


図 2.23: Ga bulk の全エネルギーの b 軸依存性。

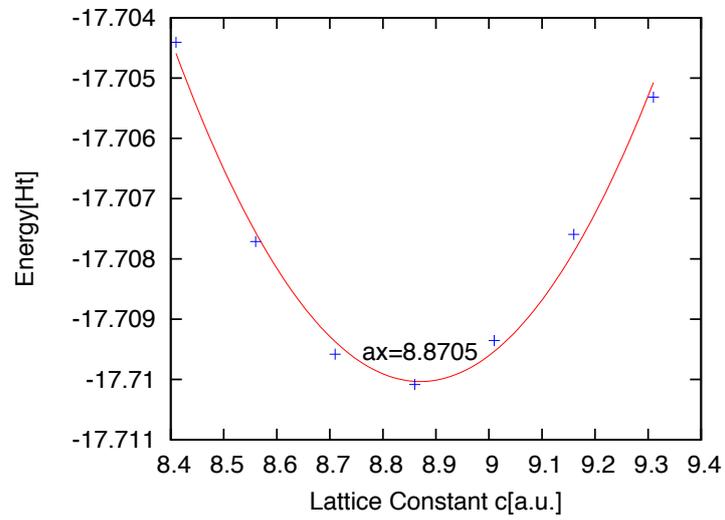


図 2.24: Ga bulk の全エネルギーの c 軸依存性。

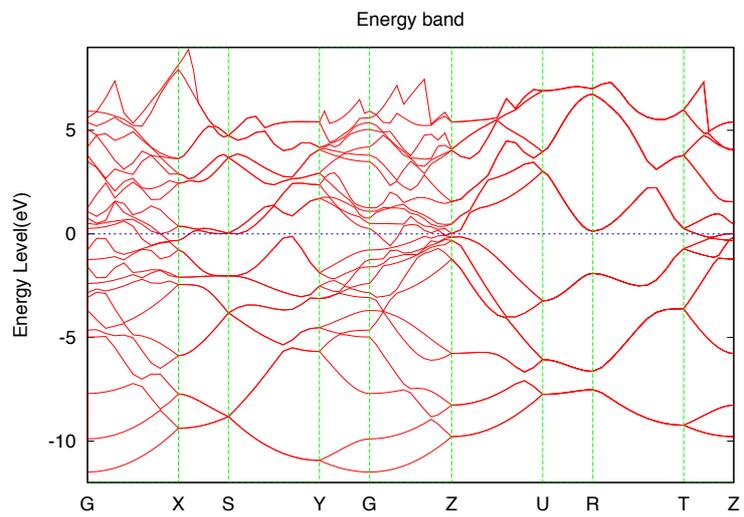


図 2.25: Ga bulk のバンド構造。

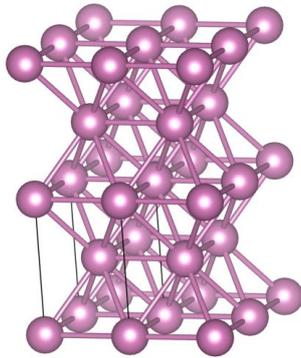


図 2.26: In bulk の結晶構造。

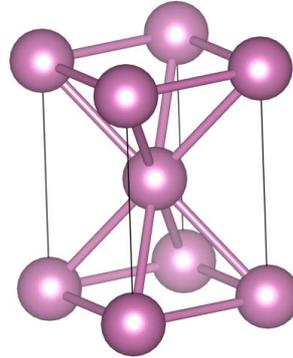


図 2.27: In bulk の primitive ユニットセル。

2.3.2.6 In

In は常温で固体であり、正方晶の unit cell をもつ [27]。In の結晶構造と primitive unit cell をそれぞれ図 2.26、2.27 に示す。unit cell は a 軸、b 軸は同じ長さであり、c 軸のみが長くなっている。よって、 $a=b$ 軸と c/a の 2 つの格子定数について確認を行った。全エネルギーの格子定数依存性を図 2.28 及び 2.29 に示す。これらのグラフから、 $(a, c/a)=(6.18, 1.50)$ で最安定になるため、これらを格子定数として採用する。実験で観測されている格子定数は $(a, c/a)=(6.15, 1.52)$ であり、誤差はそれぞれ (0.4, 1.3)% である。

次に、In bulk のバンド構造を図 2.30 に示す。Fermi energy を横切るバンドがあり、金属のバンド構造をしている。1 つの unit cell には 2 つの In 原子が含まれており、In の価電子数は 3 であるため、下から 3 本分のバンドが占有されている。

2.3.2.7 N、O

N、O 原子は常温で気体であり、それぞれ N_2 、 O_2 分子を形成している。超格子用の計算コードの場合、孤立分子は分子間に真空層を挟むことで再現する。その unit cell を図 2.31 に示す。立方体の unit cell の各頂点に分子が配置されており、分子間の相互作用がないように、分子同士は約 30[a.u.] 離してある。分子の結合長を比較すると、N 原子の場合、実験では 2.07[a.u.]、計算では 2.16[a.u.] であり、誤差は約 4% である。O 原子の場合、実験では 2.28[a.u.]、計算では 2.46[a.u.] であり、誤差は約 7% である [28]。

2.4 計算モデル

今回の研究では、立方体の Si unit cell を採用し、その中に不純物をドーピングして計算を行った。ドーピング方法は、Si サイトを不純物に置き換える置換型と、Si サイトの間に不純物を追加する格子間型を行った。

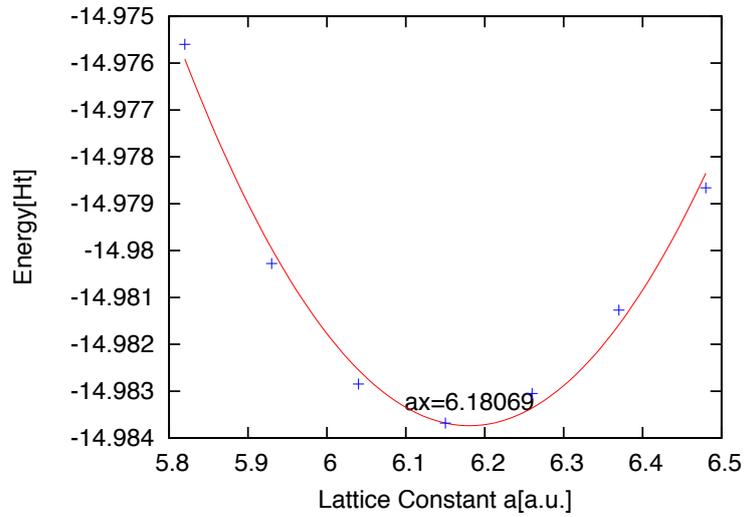


図 2.28: In bulk の全エネルギーの a 軸依存性。

Unit cell の大きさは、Si64 個～1000 個を用いて比較した。代表として、Si 原子 64 個からなる unit cell の模式図を図 (2.32) に示す。ここで、図の青、水色、灰色の原子は、それぞれ Si、Al、N 原子を表している。

本研究では、電氣的に中性になる複合不純物として、III-V 族原子からなる B-N、Al-N、Ga-N、In-N ペアと、II-VI 族ペアからなる Be-O、Mg-O ペアを採用した。

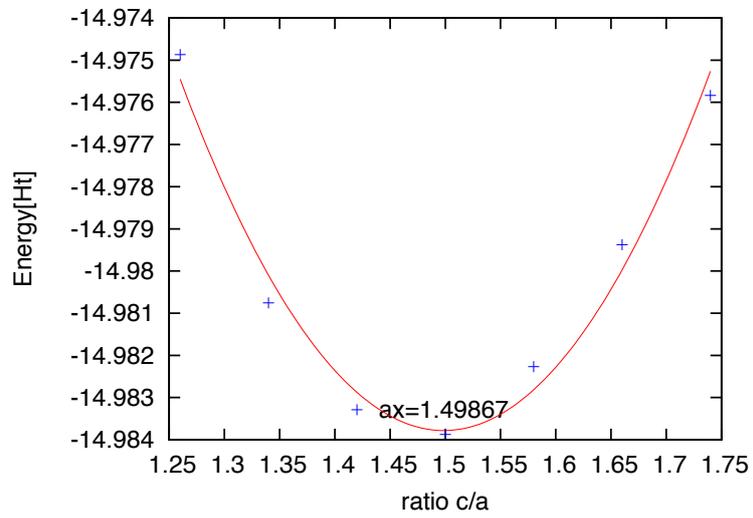


図 2.29: In bulk の全エネルギーの c 軸依存性。

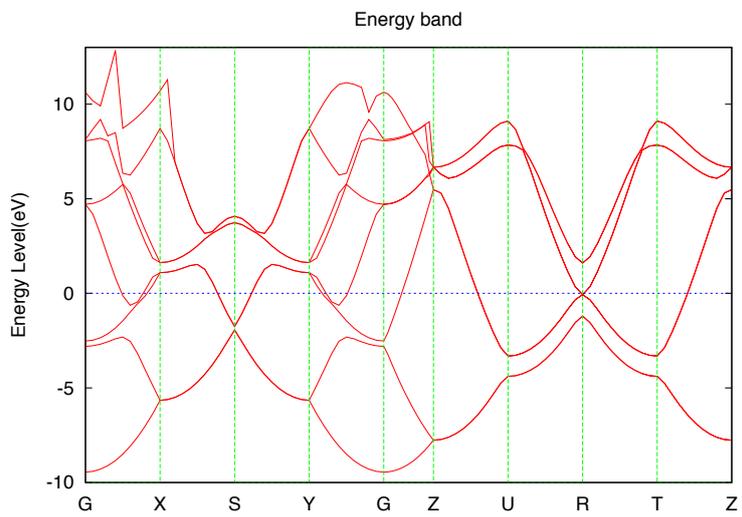


図 2.30: In bulk のバンド構造。

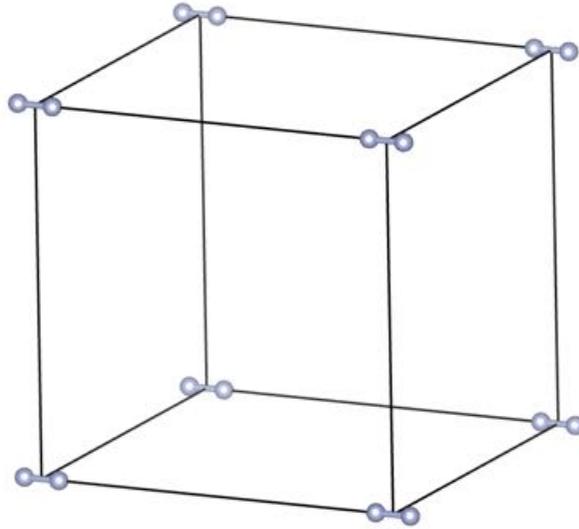


図 2.31: 分子の計算モデル。

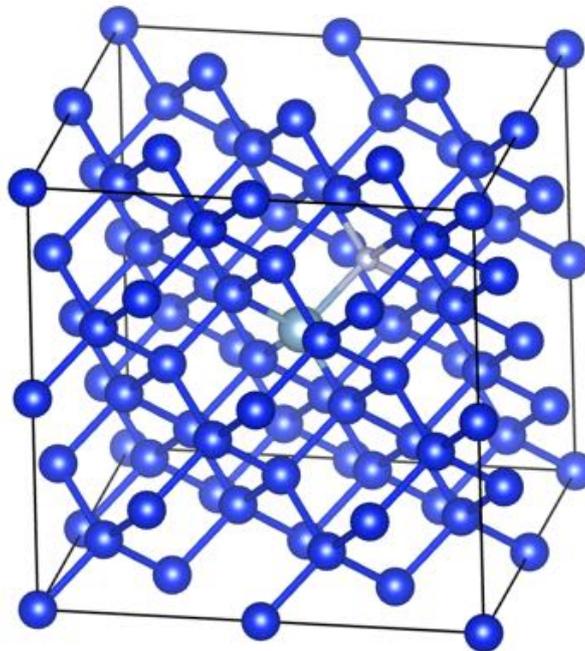


図 2.32: Si 原子 64 個からなる Unit cell に、Al と N を共に置換型でドーピングした図。

第3章 等価電複合不純物 (IIC) の安定性と電子構造

この章では、等価電複合不純物 (IIC) はどのような原子配置で安定となるか、安定な原子配置での電子構造は、どのような特徴をもつかについて議論する。

3.1 計算の妥当性: cell size 依存性

まず、本章で扱ういくつかの結果について、それらが計算に用いる cell size にどう依存するかを調べた。不純物の安定性の議論には、Si 原子 64 個、及び 216 個の unit cell を用いて系の全エネルギーを計算した。その結果を図 3.1 に示す。横軸に 2 つの不純物間の距離、縦軸に全エネルギーを示しており、赤線、緑線はそれぞれ Si₆₄ 個、Si₂₁₆ 個の系で計算した全エネルギーを、最近接における値を 0 として示してある。このグラフを見ると、距離が近いときにエネルギーが低下し、遠方で一定の値に近づくという定性的な結果、及びその値は定量的に変わらないので、系の安定性を議論する場合は、cell の大きさは Si₆₄ 個で十分であると考えられる。

しかし、バンド構造の議論で用いているのは、最低でも Si 原子 512 個の unit cell である。これには以下のような理由がある。図 3.2 に、バンドギャップ、不純物をドーブした際に発生するギャップ内準位の位置、及びその分散の大きさを、cell size の関数として示してある。ここで、横軸には、計算で用いた unit cell に含まれる、バルク Si の個数であり、左側の y 軸には IIC-state¹ の分散の大きさ、右側の y 軸には、バンドギャップと、価電子帯からみた IIC-state のエネルギー位置を示してある。このグラフから、Si 原子 64 個や 216 個の unit cell では、まだ十分にこれらの量が収束していないことがわかり、gap まわりの電子状態を 0.1eV の誤差内で議論するには、最低でも Si 原子 512 個の unit cell が必要であることがわかる。

この理由は、不純物として含まれる N 原子の 3s 軌道が、かなり広がっているためである。後述するが、N-3s 軌道の波動関数は、1 辺が約 27Å ある Si 原子 1000 個の unit cell でも、その端に近いところまで振幅を持っている。本計算は周期的境界条件で解いているため、Unit cell が小さいと、N-3s 軌道が隣の unit cell にある N と結合し、IIC-state のエネルギー位置は下がる。また、図 3.2 から、cell size が小さいと分散が有意な値を持っていることがわかるが、これも隣接する N と混成していることを示唆する。一方、価電子帯よ

¹IIC を中心にした gap 内の状態。後で述べる。

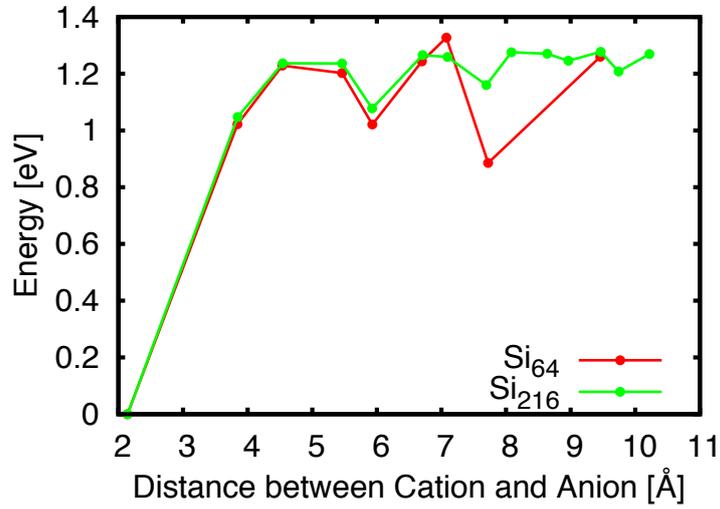


図 3.1: Al、N 原子をドープした Si の全エネルギーの Al-N 原子間距離依存性。

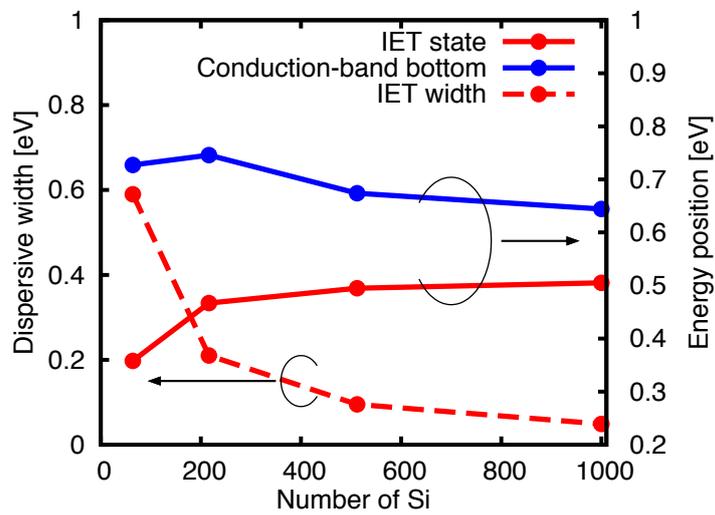


図 3.2: バンドギャップ、不純物に起因するギャップ内準位の位置、及びその分散の cell size 依存性。

り下の状態は結合性で、原子関数が比較的局在しているため、少ない原子数の unit cell でも電子状態のエネルギー位置は正確に求まる。全エネルギーには、電子に占有された価電子帯以下の状態しか寄与しないため、エネルギーを用いた安定性の議論では、小さい unit cell の結果を用いても正確な結果が得られると考えられる。

よって、N や O を含む系で電子状態を議論するためには、最低でも Si512 個からなる unit cell で計算する必要がある。

3.2 置換型 Al+N の安定性と電子状態

3.2.1 Al-N ペアの安定性

まず、Al、N 原子をドーピングした場合の安定性について計算し、実験的に示唆されている、Al-N がペアとなっているかどうかを調べた。最初に、Al と N が Si サイトを置換する形でドーピングされた場合を考える。これは、Al と N 原子がしばしば置換型で存在するからである [29,30]。系の全エネルギーを、Al-N 原子間距離関数として図 3.3 に示す。赤線と緑線それぞれは Si 原子 64 個、216 個の unit cell に対応し、Al と N が最近接サイトに位置する場合のエネルギーを基準にしている。特に Si 原子 216 個の結果を見ると、Al-N 間の距離が約 7Å 以上離れると、エネルギーはほぼ一定の値になっていることがわかる。これは、Al と N 原子が単独不純物として存在し、相互作用をほとんどしていないことを意味する。

Si 原子 64 個のグラフにおいて、距離が離れた所でエネルギーが振動するのは、Si 原子 64 個ではセルが小さいため、隣のセルの影響が効いてきているためだと考えられる。実際、セルが大きくなると、ほぼ一定値を示すようになる。これらは図 3.2 の分散をみても明らかである。これらが原因で発生する振動は、cell size を大きくすることで防ぐことができ、Si 原子 216 個の系では、グラフの通り、この振動は消えている。

一方、不純物原子同士が近づいたときは、Si 原子 64 個における結果も 216 個における結果もほとんど変わらない依存性を見せている。特に、どちらの結果も Al と N が最近接サ

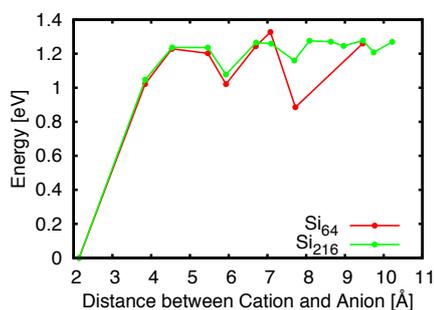


図 3.3: Al、N をドーピングした Si の全エネルギーの Al-N 原子間距離依存性。

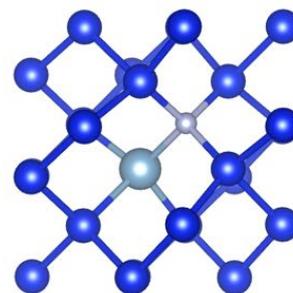


図 3.4: Si 中における Al+N ペアの構造。青、水色、灰色の点はそれぞれ Si、Al、N 原子をそれぞれ表す。

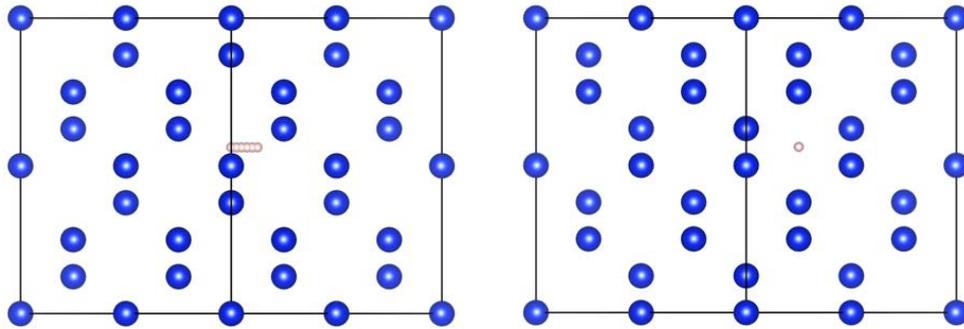


図 3.5: 拡散原子を含む Si unit cell を (1 -1 0) 方向から見た図。 図 3.6: 拡散原子を含む Si unit cell を (1 1 0) 方向から見た図。

イトに位置するとき是最安定になっている。これは、Al-N が最近接サイトでペアとなり、Si 中で安定に存在できることを意味する。このとき、N は周囲の Al と Si を少し引き寄せながらも、それぞれ 4 配位になっていることが図 3.4 からわかる。

Al と N が最近接サイトでペアとなる理由は、Al と N が Si 中でイオン性の直接結合をとるためである。Si、Al、N の電気陰性度 [31] はそれぞれ 1.9、1.6、3.0 であり、Si を基準に比較すると、Al の電気陰性度は Si より大きく、N は Si より小さい。よって、電気陰性度差が大きな Al と N が最近接サイトに位置すると、Si 中であつても Al から N に電荷移動が発生し、イオン性の結合により安定化する。実際、Mulliken の電荷解析方法 [32] を用いると、Al と N が単独不純物として Si 中にドーピングされている場合の Mulliken charge はそれぞれ 2.06、8.28e であるが、Al と N が最近接サイトに位置する場合はそれぞれ 1.86、8.39e になり、Al から N へ電荷が移動していることがわかる。この電荷移動により獲得する結合エネルギーは、図 3.3 からわかるように約 1.2eV である。

ここで、Si 中の Al と N の拡散障壁について述べておく。Si 中の格子間を Al や N 原子が拡散する際に受ける拡散障壁を求めるため、図 3.5、3.6 に示す経路で Si 中の拡散障壁を計算した。図には、それぞれ (1 -1 0) 方向と、(1 1 0) 方向から見た、拡散原子を含む Si unit cell を示した。青い原子は Si であり、Al または N 原子の通る経路が小さい点で示してあり、(1 1 0) 方向から見たときの穴を通るような経路で拡散障壁を計算した。

図 3.7 及び 3.8 は、Si 中の格子間を (110) 方向に拡散してゆく場合のエネルギーを、拡散経路の関数として示したものである。縦軸のエネルギーは、最安定な点を基準にしており、最安定な点から最も不安定な点までをグラフにしてある。最安定点から、隣接する最安定点に移動する間に超えなければならない障壁の高さが拡散障壁であるから、このグラフから拡散障壁は、Al 原子が約 0.57eV、N 原子が約 0.71eV であることがわかる。安定点まわりの振動数と障壁の高さを考えると、障壁が 1eV 以下の場合、室温で拡散は起こりうる。このことから、Al と N 原子はアニールなどで動けることを意味する。図 3.3 から得られた結合エネルギーが約 1.2eV であることを踏まえると、アニールなどで Al と N 原子が Si 中を拡散し、2 つの不純物が近づいた時に Si と置換して結合し、Si 中に安定にとどまっ

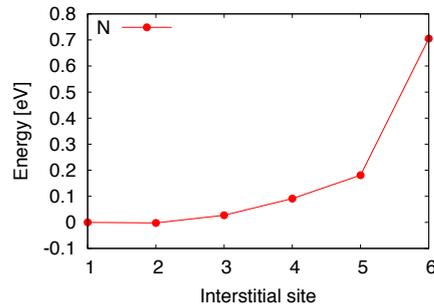
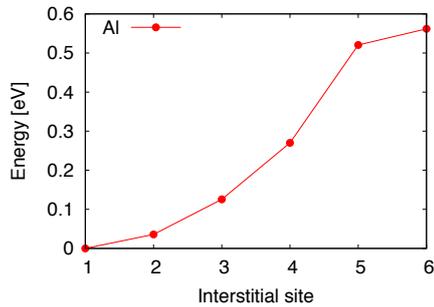


図 3.7: Si 結晶中を Al 原子が通過する場合の各点でのエネルギー。 図 3.8: Si 結晶中を N 原子が通過する場合の各点でのエネルギー。

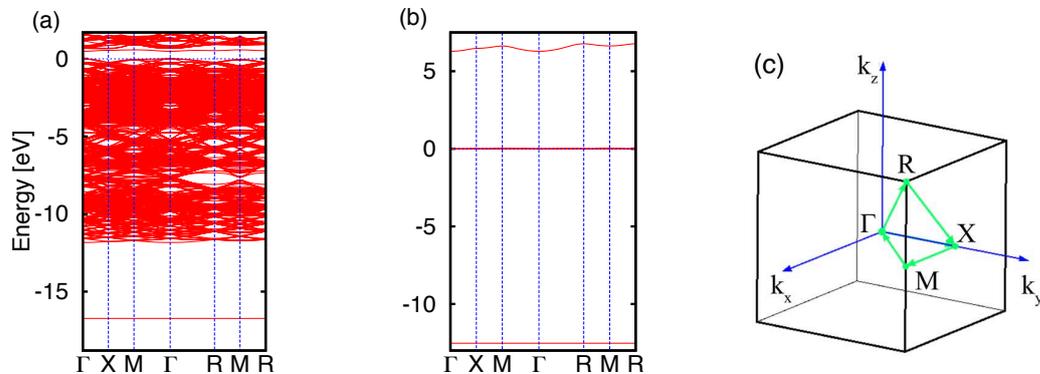


図 3.9: (a) Al+N ペアをドーブした Si 原子 512 個からなる系のバンド構造。(b) 孤立した N 原子のエネルギー準位。(c) Brillouin Zone と対称性の高い k 点。

ていると考えられ、実験で予見されている、Al と N 原子がペアを形成していることと矛盾しない。

3.2.2 Al+N ペアの電子構造

まずは、前節の安定性と同様に、Al+N の場合について述べる。Si 原子 512 個からなる unit cell に、Al+N を最近接サイトに置換型でドーブした系のバンド構造を図 3.9(a) に示す。縦軸はエネルギー E であり、横軸には Brillouin Zone における対称性の高い点を示してある。図の一番下、約 -17eV に位置する分散のないバンドは N 原子の 2s 軌道であり、-12eV から 0eV までの準位は主に Si の価電子帯である。

ここで、電気的特性に重要な、Si のバンドギャップ付近を拡大した図が図 3.10 である。0eV 以下は主に Si の価電子帯、約 0.7eV 以上は Si の伝導帯であり、その間がバンドギャップになっている。ここで、DFT を用いているため、ギャップの大きさは実験値 (約 1.2eV) より小さくなっている。注目すべきは、不純物に起因する分散の小さい準位が Si のバンド

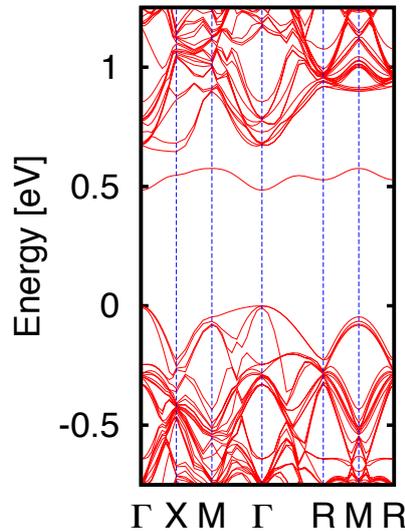


図 3.10: 図 3.9(a) の Si のバンドギャップ付近の拡大図。

ギャップ内に発生していることである。この準位を以下では IIC-state と呼ぶことにする。この起源を明らかにするため、まずは不純物としてドーピングされている N の孤立原子のエネルギー準位と比較した。孤立した N 原子のエネルギー準位を図 3.9(b) に示す。-13、0、6eV 付近に位置するのはそれぞれ N-2s、2p、3s 軌道の準位であり、N-2s 軌道と N-3s 軌道の準位のエネルギー差は約 18.8eV である。これを踏まえて再び図 3.9(a) を見ると、一番深い位置にある N-2s 軌道と IIC-state のエネルギー差は約 17.2eV であり、両者の比較から、IIC-state は N-3s 軌道の電子状態が起源であると予想される。

更に詳しく IIC-state の特徴を知るため、バンドギャップ付近の波動関数を可視化した。Si1000 個から成る系に Al+N ペアをドーピングした場合の、価電子帯上端、IIC-state、伝導帯下端の波動関数をそれぞれ図 3.11、3.12、3.13 に示す。これらの図は、共に立方体の unit cell を (001) 方向から見た図であり、図の中央付近に N、N の左下側に Al 原子が置換型でドーピングされている。振幅の絶対値が、最大値の約 15% になる面が同値面として図示されており、黄色が正、緑が負の振幅を表している。

図 3.11 から、価電子帯上端の波動関数は Si の 3p 軌道であり、unit cell 全体に広がっていると同時に、Al の近傍は振幅が変調されていることがわかる。これは、Si の価電子帯の軌道が、少しエネルギーの高い Al の 3p 軌道と混成していることを示唆する。一方、図 3.13 より、伝導帯下端は主に Si の p(+s+d) 軌道の反結合性軌道からなっている。これは Si バルクの伝導帯下端の X 点近傍における電子状態に似ていて、それが不純物周りに弱く局在している。そのため、不純物周りに弱く局在している価電子帯と伝導帯間の擬直接遷移は、強い発光を誘起する可能性が高い。他方、図 3.12 から、IIC-state の波動関数は N 原子を中心に同心円上に広がっていることがわかり、この波動関数からも、IIC-state が N-s3 軌

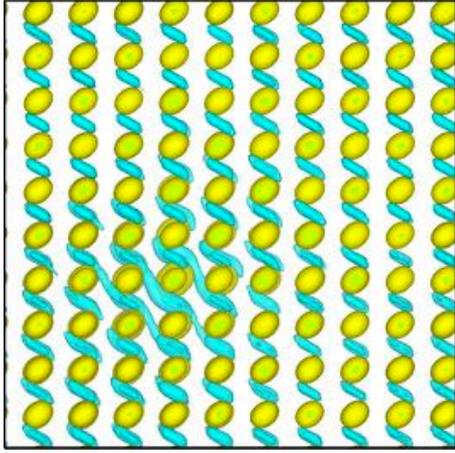


図 3.11: 価電子帯上端に位置する電子状態の波動関数。青と黄色は正と負の等値面をそれぞれ表す。

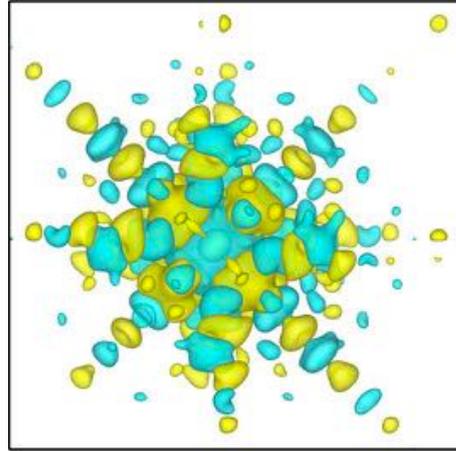


図 3.12: IIC-state の波動関数。

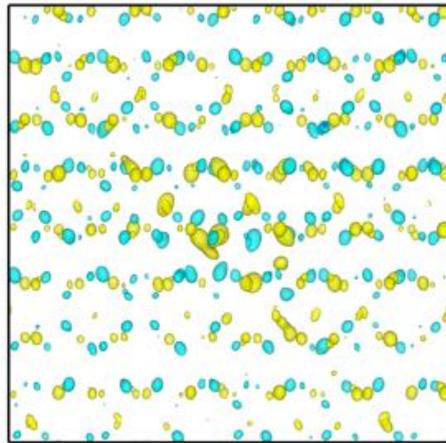


図 3.13: 伝導帯下端に位置する電子状態の波動関数。

道を主成分としていることがわかる。同時に、Nを中心とした半径方向に、正負の節が現れることや、方向によって振幅の広がりが増えていることは、周囲のSiの電子状態と混成していることを示唆する。さらに、Al-Nを結ぶ直線の方法は、それに垂直な方法と比較すると、Al原子の影響を受けて少し広がり小さくなっていることがわかる。以上のことから、IIC-stateは、N-3s軌道を主成分としながらも、周囲のSiやAlの3s、3p軌道と混成していることがわかった。

次に、IIC-stateの局在長について調べた。これは、IIC-stateを仲介にtunnelが増大していると考え、その局在長はtunnel確率を決定する重要な要素となりうるためである。トンネル電流増大の原因のひとつとして、IIC-stateがp/n接合界面に存在することで、従来のトンネル長を短くしているということが考えられる。このとき、d電子系などの局在準位は、局在性が強すぎてトンネル長を短くするには不向きであり、逆に広がりすぎていると、トンネル長が0になってしまう、TFETとしては機能しなくなる。IIC-stateの局在長は、両者の中間に位置していなければならない。

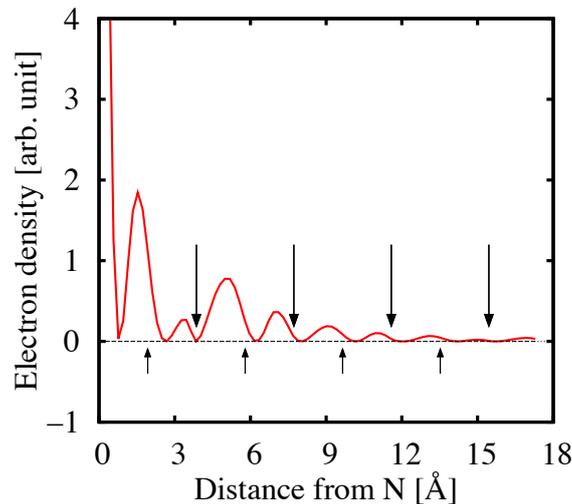


図 3.14: (110) 方向に沿った IIC-state の電子密度。

Siの(110)方向に沿ったIIC-stateの電子密度を図3.14に示す。さて、横軸はN原子を原点とした(110)方向への距離であり、縦軸にはIIC-stateの電子密度を表している。下向きの長い矢印は、x軸上にあるSiの位置を示し、上向きの短い矢印は、その軸の近くに位置するSiを示している。この図から、IIC-stateにあらわれている細かい節は、主にSiのp軌道と混成し、Siの軌道の波長に影響されて現れていることがわかる。この軌道が $\exp^{-x^2/L}$ という距離依存性で原点から離れるにつれて減衰すると思ったときの局在長 L は、約 10\AA であるしかし、 10\AA を超えても波動関数の振幅は有意に存在し、その裾は約 $15\text{-}18\text{\AA}$ ほどまで広がっている。多くの場合、波動関数の重なりがわずかでもあれば、振幅が小さくてもtunnel効果は発生する。波動関数の局在長が長いと、TFETにおけるtunnel長が短くなるため、tunnelしやすくなる。そのため、IIC-stateの局在長はtunnel長やtunnel確率

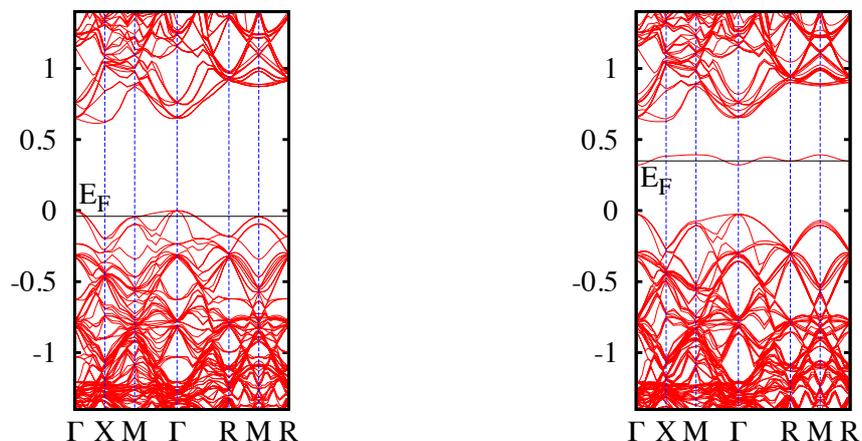


図 3.15: Al を単独で置換サイトにドーピングした Si のバンド構造。 図 3.16: N を単独で置換サイトにドーピングした Si のバンド構造。

を議論する上で重要である。

3.2.3 単独置換不純物との比較

Si 原子 512 個の unit cell に Al、N を単独でドーピングした場合のバンド構造において、Si のバンドギャップ付近を拡大した図をそれぞれ図 3.15、3.16 に示す。どちらのグラフも、0eV より下が価電子帯、約 0.7eV 以上は伝導帯であり、Fermi energy E_F が黒い線で表されている。他のバンド図と同様に、横軸には対称性の高い k 点を示してある。まず注目すべきは、N 原子を単独でドーピングした系のバンド構造を見ると、IIC をドーピングした場合と同様に、Si のバンドギャップ内に局在準位が発生することである。この準位は、IIC と同様に、N 原子の 3s 軌道を主とし、周囲の Si の 3s、3p 軌道と混成した準位となっている。

さらに、Al、N は Si と異価電であり、電子が 1 つ少ない Al はホールキャリアを価電子帯上端に、電子が 1 つ多い N は電子キャリアをギャップ内に発生させる。そのため、バンド図で見ると、Al の場合は価電子帯から電子が 1 つ抜けており、N の場合は価電子帯より上に位置するギャップ内準位に電子が 1 つ入っていることがわかる。

次に、Al+N ペアを作っている系から、Al と N を離してゆくと、IIC-state がどのように孤立原子の場合に近づくかを調べた。Si 原子 216 個からなる unit cell における、様々な Al-N 原子間距離でのバンド構造を図 3.17 に示す。これを見ると、Al と N 原子の距離が離れた場合、IIC-state のエネルギー位置は価電子帯に寄ってゆくことがわかる。図 3.15、3.16 にある通り、系の Fermi energy は Al 原子が単独でドーピングされた場合は価電子帯上端に位置し、N 原子が単独でドーピングされた場合は gap 内準位に位置する。Al と N 原子を unit cell 内で離してゆくことは、unit cell 内にこの 2 つの電子状態を実現することになる。しかし、両者の Fermi energy は一致しなければならないため、N の近くから Al の近くに電子が移

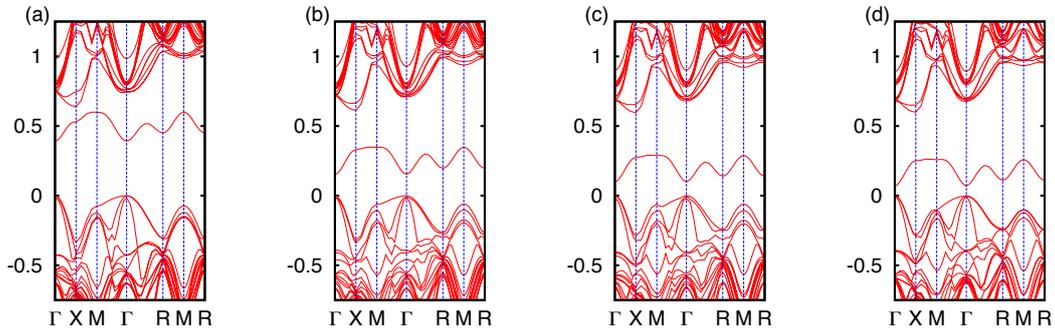


図 3.17: 種々の Al-N 原子間距離におけるバンド構造。Al-N 間の距離は (a)2.14Å、(b)4.54Å、(c)8.96Å、(d)12.79Å。

動する (その移動量は、離れているほど少なくなる)。その結果、価電子帯上端と gap 内準位のエネルギー差は、Al と N の原子間距離を離すほど、一致する方向にシフトしてゆく。

現実の系では、後に見るように、N は単独の置換や格子間原子としては存在しにくい。そのため、Al と N が離れたペアになる状況は考えにくく、N の 3s 状態のバンドが、図 3.17(d) のように価電子帯に近くなることはないと考えられる。

さて、図 3.16 においては電子に半分占有されていた gap 内準位であるが、Al+N ペアを形成すると、図 3.10 にみられるように非占有状態になる。これは、Al+N の束縛エネルギーが約 1.2eV であることと関連する。Al は Si と比較すると価電子数が少ないため、周囲の Si のとの結合に必要な電子数も不足している。一方、N 原子は価電子数が Si よりも多く、電気陰性度も大きいため、N 原子は電子が過剰な状態にある。そこで、N 原子のまわりの余った電子、特に N 原子を単独でドーピングした場合にギャップ内準位を占有していた電子は、不足している Al-Si 間の結合のために使われることになる。これは、図 3.18 に示す射影状態密度からもわかる。図 3.18 は、Al+N ペアを Si サイトに置換してドーピングした系の (a)bulk の Si 原子、(b)Al 原子に隣接する Si 原子、(c)N 原子に隣接する Si 原子、(d)Al 原子、(e)N 原子の状態密度を表している。ここで、赤と緑の線はそれぞれ s、p 軌道を表し、縦軸はエネルギー、横軸は状態密度を表している。エネルギーは価電子帯上端を 0 としており、N 原子の状態密度 (e) の 0.5eV 付近にある s 軌道のピークが IIC-state である。(b) と (d) のみにみられる、-1eV 付近のピークが、Al-Si 間の結合である。この結合に、N 原子単独ドーピングの場合に価電子帯から約 0.4eV 上に位置していた N-3s 軌道から電子が供給されたとすると、Al 原子と N 原子が最近接サイトに位置することで約 1.4eV のエネルギーを得することになる。しかし、(a) において 0~-1eV 付近にあるピークは、(b) においても増加している。これは Si bulk の結合であり、Al の p 軌道とも混成しているため、(b) にも (a) と同様なピークが見えている。これらの結合にも N 原子から電子が供給されていることを踏まえると、約 1~1.4eV ほどのエネルギーを得することとなり、3.2.1 節で得られた約 1.2eV の結合エネルギーと矛盾しない。

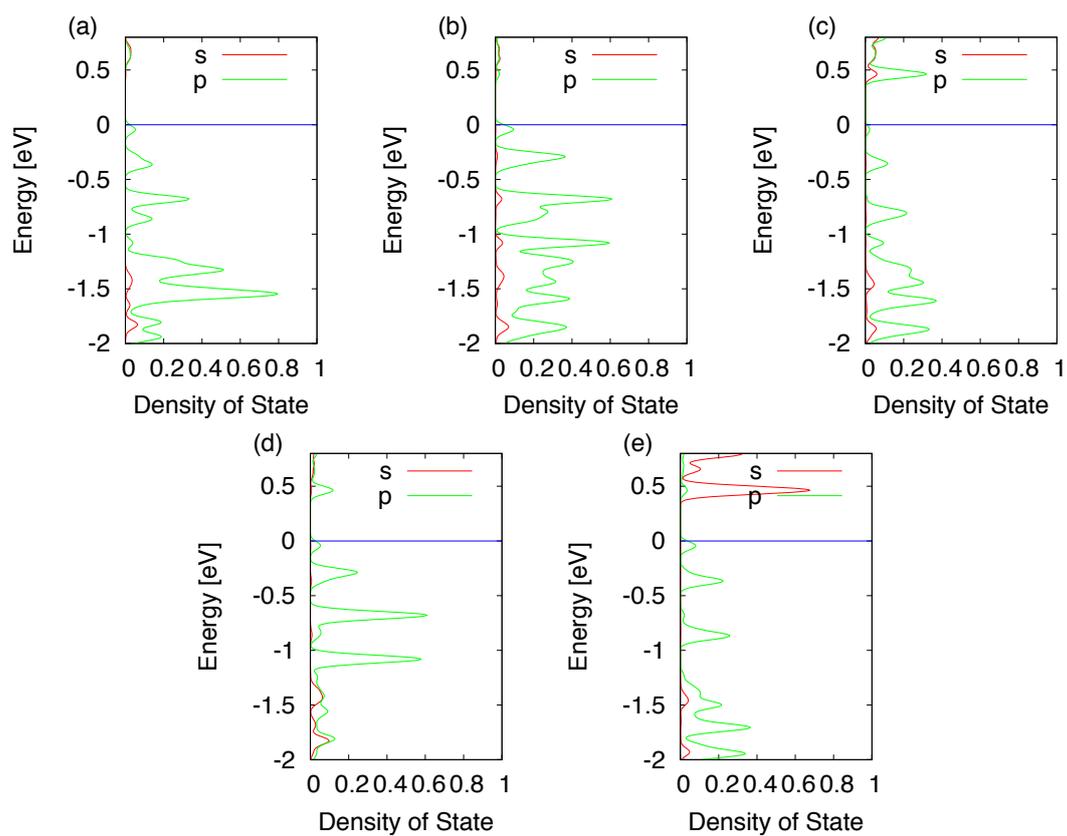


図 3.18: Si 原子 512 個の unit cell に Al+N を置換型でドーブした系の、各原子の射影状態密度。各図は順に (a)Si bulk、(b)Al 原子に隣接する Si 原子、(c)N に隣接する Si 原子、(d)Al 原子、(e)N 原子の射影状態密度を表す。

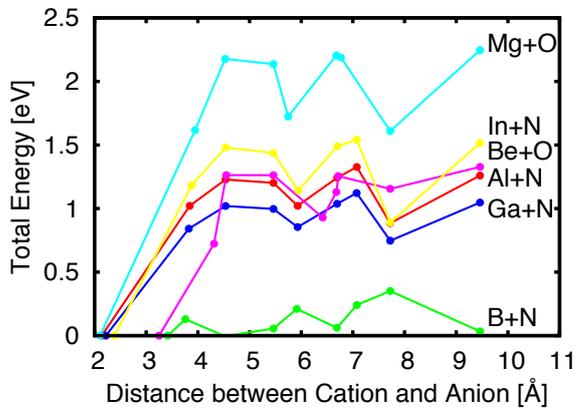


図 3.19: 種々の cation-anion をドーピングした Si の全エネルギーの cation-anion 原子間距離依存性。

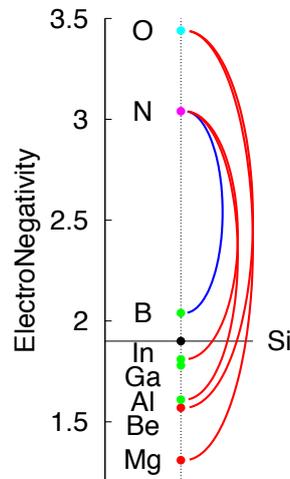


図 3.20: Si と各不純物原子の電気陰性度。

3.3 置換型不純物原子ペアの安定性と電子状態

3.3.1 置換型不純物原子ペア安定性の化学的傾向

実験では Al+N ペアがドーピングされているが、トンネル電流増大に最適な cation-anion ペアは明らかでない。最適な不純物を探索することは実験において期待されていることに加え、Al-N ペアの性質をより深い理解するためにも、ここでは不純物種を変更した場合の安定性について述べる。

様々な不純物ペアをドーピングした系の全エネルギーを cation-anion 間距離の関数として図 3.19 に示す。図 3.3 と同様に、cation-anion 原子が最近接サイトに位置する場合のエネルギーを基準にしている。緑、赤、青、黄色、ピンク、水色の各線は、それぞれ B-N、Al-N、Ga-N、In-N、Be-O、Mg-O の各ペアに対応している。この図から、B-N を除く各不純物は、最近接サイトに位置する場合に大きくエネルギーを得て安定となることがわかる。この原因は、Al-N ペアと同様に、cation-anion 間の直接結合にある。最近接サイトで安定となるペアの電気陰性度は、cation である Al、Ga、In、Be、Mg はそれぞれ 1.61、1.81、1.78、1.57、1.31 であり、すべて Si の電気陰性度 1.90 より小さい。一方、anion である N、O の電気陰性度はそれぞれ 3.04、3.44 であり、Si より大きい。これらの電気陰性度の大小関係を図 3.20 に示す。縦軸に電気陰性度を取り、Si の電気陰性度を黒線で示してある。また、ペアとなる不純物原子を赤線で、ペアになりにくい不純物原子を青線で結んである。以上の結果から、電気陰性度が Si より大きい不純物と小さい不純物では、cation から anion 側に電荷が移動し、直接結合をとることでペアとなる。

次に注目すべきことは、最近接サイトに位置する場合の cation-anion の原子間距離であ

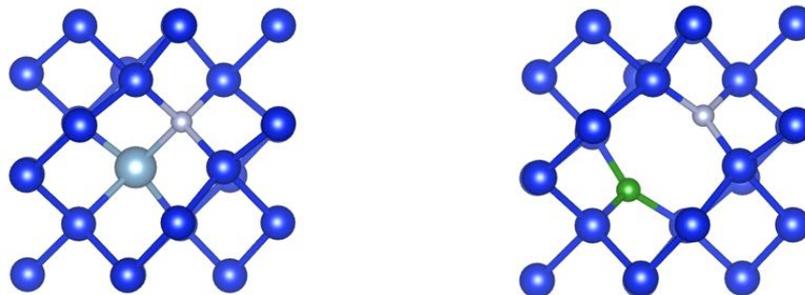


図 3.21: Si 中における Al+N ペアの構造。図 3.22: Si 中における B+N ペアの構造。

る。B-N と Be-O の場合、最近接サイトに位置する場合の cation-anion 間の距離は約 3.3\AA であり、他の不純物と比べて離れている。最近接サイトに位置する cation-anion 間の距離が近いものと遠いものの代表として、Al+N と B+N の原子配置をそれぞれ図 3.21、3.22 に示す。これは、構造最適化後の原子配置を (001) 方向から見たものであり、青、水色、灰色、緑はそれぞれ Si、Al、N、B 原子を表す。不純物間の距離が近い Al+N ペアの場合、電気陰性度の大きな N が周囲の Si を引き寄せ、Al も N に近づいているのがわかる。一方、B+N の場合、N 原子は周囲の Si を引き寄せてはいるが、B 原子は Si に引き寄せられるように N 原子から遠ざかり、B 原子まわりも、B 原子に近づくようにして Si が歪んでいるのがわかる。

この原因は、不純物の原子半径が小さいためである。実際、それぞれの原子半径は、B(0.88\AA)、N(0.70\AA)、Be(1.06\AA)、O(0.66\AA) であり、Si(1.17\AA) と比べると cation-anion 共に小さい。よって、Si との結合を保持するため、cation も anion も周囲の Si 側に近づき、不純物間の距離は離れてしまう。この変位により、直接結合は切れてしまっているが、それでも cation から anion への電荷移動は $0.2e$ ほど存在するため、Be-O に関しては、この電荷移動が最近接サイトでの安定化に寄与していると考えられる。

一方、B-N をドーブした場合、B-N 間の距離が変化しても、エネルギーはほとんど変わらないことが図 3.19 からわかる。この結果は、不純物が最近接サイトに位置してもエネルギーを得て安定にならず、B-N はペアとならないことを意味する。この原因は、以下のように考えられる。B 原子の電気陰性度は 2.04 であり、Si(1.90) より大きいため、B 原子が Si 中に単独ドーブされた場合、周囲の Si から約 $1.2e$ の電子を奪い、B 原子は陰イオン、周囲の Si は陽イオンとなる。このとき、周囲の Si を含む B 原子周りの原子は、遠方から見れば中性に見える。このことはペアとなる N 原子も同様で、N 原子は電気陰性度が Si より大きいため、N 原子は陰イオン、周囲の Si は陽イオンとなっている。よって、B 原子と N 原子が遠方にいる場合は、Coulomb 引力や斥力がはたらかないが、最近接サイトに位置する場合は、B、N 原子が共に陰イオンとなっているため Coulomb 斥力で損をし、上記した電荷移動によるエネルギー得を打ち消してしまう。よって、B-N の場合は、最近接サイトで安定化することはなく、ペアにならない。

まとめると、置換型で III-V 族、及び II-VI 族からなる IIC を Si 中にドーブした場合、電

気陰性度を Si と比較して、cation は Si より小さく、anion は Si より大きければ、最近接サイトでイオン性の直接結合が発生し、ペアとなって安定に存在できることがわかった。

3.3.2 置換型 IIC の電子構造

次に、Al+N ペアの結果を踏まえ、他の不純物ペアを最近接サイトに置換型でドーピングした場合の電子構造について議論する。B+N、Al+N、Ga+N 及び Be+O、Mg+O の各ペ

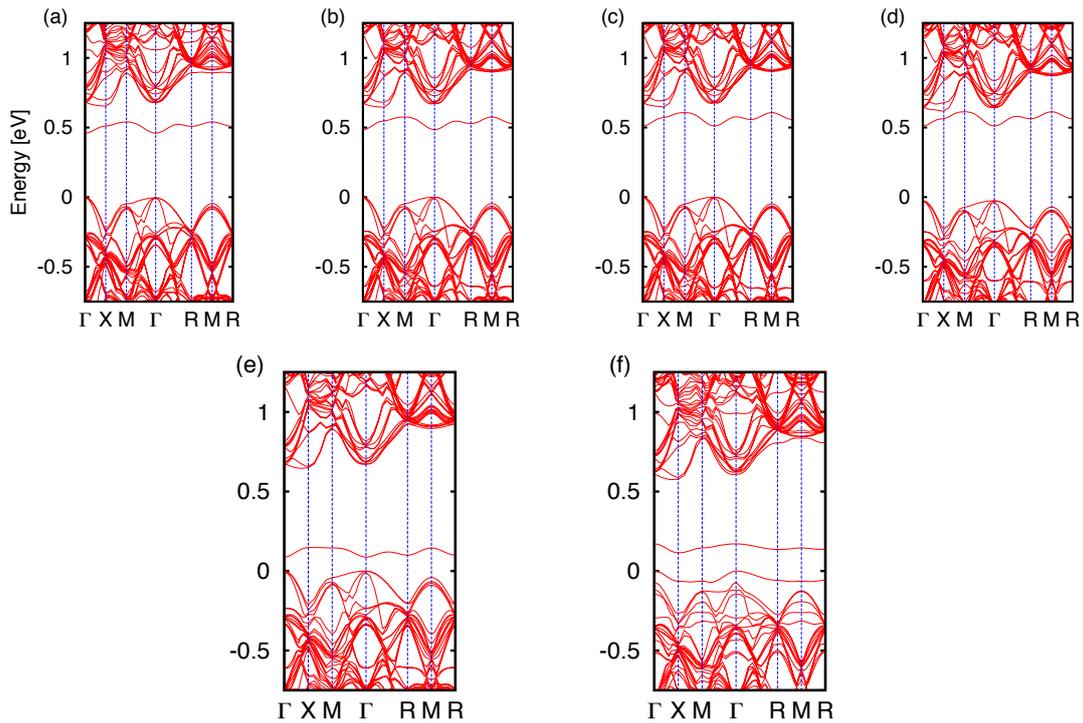


図 3.23: 各不純物を置換型で最近接サイトにドーピングしたときのバンド構造。図はそれぞれ (a)B+N、(b)Al+N、(c)Ga+N、(d)In+N、(e)Be+O、(f)Mg+O の場合。

アを Si 原子 512 個の unit cell の最近接サイトに置換型でドーピングした系のバンド構造を図 3.23 に示す。さらに、IIC-state の位置関係を図 3.24 にまとめた。なお、図 3.24 において、縦軸はバンド図と同様にエネルギーであり、上下の青はそれぞれ伝導帯、価電子帯を表している。まず、III-N ペアと II-O ペアを比較すると、III-N ペアの IIC-state は Si の伝導帯に近いエネルギー位置に、II-O ペアの IIC-state は Si の価電子帯に近い位置に発生していることがわかる。これは、IIC-state が anion である N または O 原子の 3s 軌道を中心に構成されているためである。孤立原子において、N の 3s 軌道のエネルギーは O の 3s 軌道のエネルギーより高く、Si のバンドギャップ中に発生した IIC-state も、この関係を反映している。

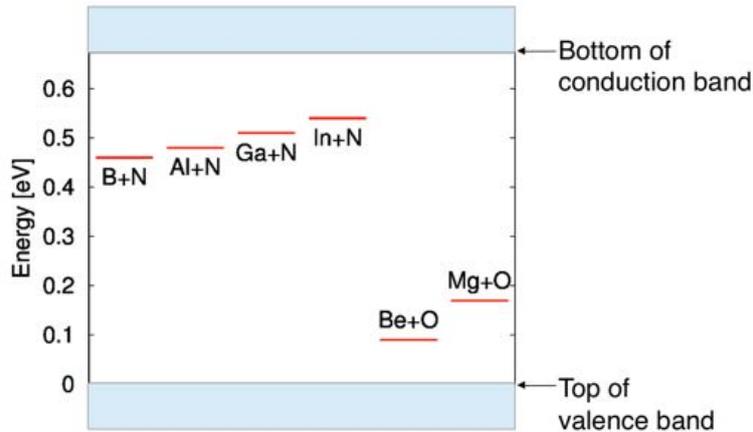


図 3.24: 各不純物をドーピングした系の IIC-state のエネルギー位置。

また、III-N ペアの IIC-state の中でも、cation 原子に依存して変化がみられる。cation 原子を B、Al、Ga、In の順に変化させてゆくと、Si の価電子帯上端からみた IIC-state の位置はそれぞれ 0.46、0.48、0.51、0.54eV と変化する。これは、IIC-state が cation の 3s,3p 軌道とも混成していることを示唆すると同時に、cation の電気陰性度を反映して、電気陰性度が大きな cation 原子を含む IIC-state ほど、価電子帯に近く、低く位置することを示唆している。この cation 原子依存性は II-O ペアも同様であり、Be+O、Mg+O の IIC-state の位置はそれぞれ 0.09、0.17eV となっている。興味深いのは、これらの IIC-state の分散である。III-N ペアでは、バンドの位置は違うが、その形はほとんど同じであり、伝導帯に似ている。一方、II-O ペアである Be+O と Mg+O では、バンドの形が異なっている。これは、伝導帯と価電子帯との混成が原因と考えられる。

3.4 他の不純物の安定性と電子状態

前節において、N を Si の置換サイトにドーピングすると、N-3s 軌道を主とした局在準位が Si のバンドギャップ内に発生することと、Al+N を Si の置換サイトにドーピングした場合にも、N-3s 軌道を主とした、電子非占有な状態が発生することを述べた。この結果から、anion 原子を変更することで、エネルギー位置が異なる電子状態が Si のバンドギャップ内に発生する可能性があると予想される。よってここでは、anion 原子である P 及び As を含む IIC について、Si 中における安定性と電子状態を調べた。

3.4.1 P 及び As を含む IIC の安定性

ここでは、V 族の原子である P や As とペアとして、III 族の原子である B、Al、Ga、In を考える。まずは、これらの不純物が Si 中でペアとなり、IIC を形成するかを調べた。

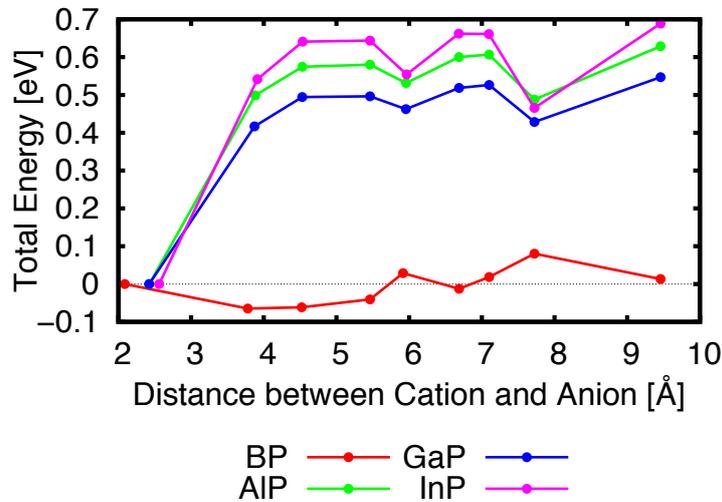


図 3.25: P 原子を含む不純物ペアを Si の置換サイトにドーピングした系における全エネルギーの cation-P 原子間距離依存性。

Anion 原子として P、及び As 原子を含む IIC ペアを Si の置換サイトにドーピングした系のエネルギーを図 3.25 及び 3.26 に示す。横軸は cation-anion の原子間距離であり、縦軸にはエネルギーを示しており、不純物が最近接サイトに位置する場合のエネルギーを基準としている。また、どちらのグラフも、赤、緑、青、ピンクの各線はそれぞれ B、Al、Ga、In 原子を含む不純物ペアを表している。これらグラフより、B 原子を含む不純物ペア以外は、cation-anion 原子が最近接サイトに位置する場合に大きくエネルギーが下がり、ペアを形成することがわかる。この傾向は、N 原子を含む IIC と同様である。また、anion 原子は N、P、As の順に電気陰性度が小さくなり、cation との電気陰性度差も小さくなるため、最近接サイトで得するエネルギーも N、P、As の順に小さくなっている。

3.4.2 P 及び As を含む IIC の電子状態

次に、P 及び As を含む不純物ペアが Si の最近接サイトに位置する場合のバンド構造を図 3.27(a)-(d) 及び図 3.28(a)-(d) に示す。ここで、各図の cation 原子はそれぞれ (a)B、(b)Al、(c)Ga、(d)In である。これらのグラフを Al+N をドーピングした系のバンド構造と比較すると、Si のバンドギャップ内に新たな電子状態は発生しないことがわかる。P や As 原子を anion 原子として IIC を形成した場合に、Si のバンドギャップ内に局在準位が発生しない理由は、cation とのペアリングにより非占有になった P 原子の 4s 軌道や As の 5s 軌道は、N の 3s 軌道のようにエネルギーの低い位置にいないために、伝導帯の中に埋もれてしまうからである。そのため、P や As 原子を含む IIC を形成しても、Si のバンドギャップ内には局在準位が発生せず、トンネル電流は増加しないと考えられる。

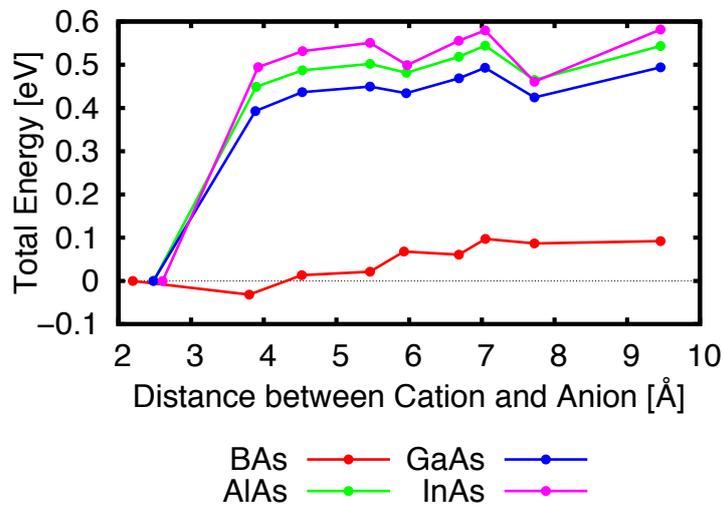


図 3.26: As 原子を含む不純物ペアを Si の置換サイトにドーピングした系における全エネルギーの cation-As 原子間距離依存性。

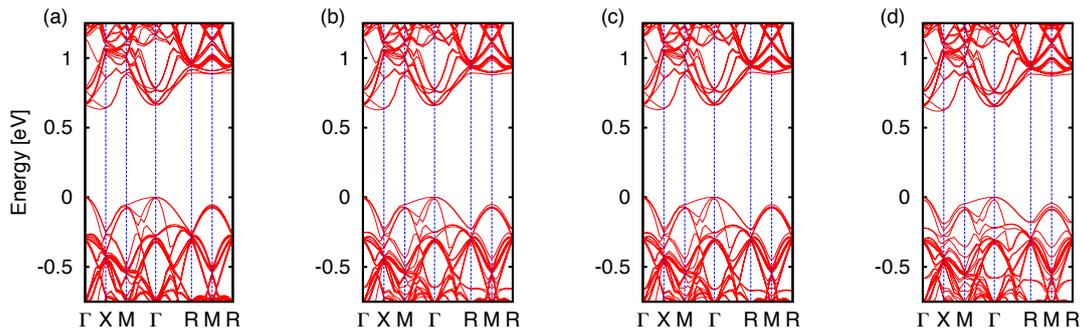


図 3.27: P 原子を含む各不純物を置換型で最近接サイトにドーピングしたときのバンド構造。図はそれぞれ (a)B+P、(b)Al+P、(c)Ga+P、(d)In+P の場合を表す。

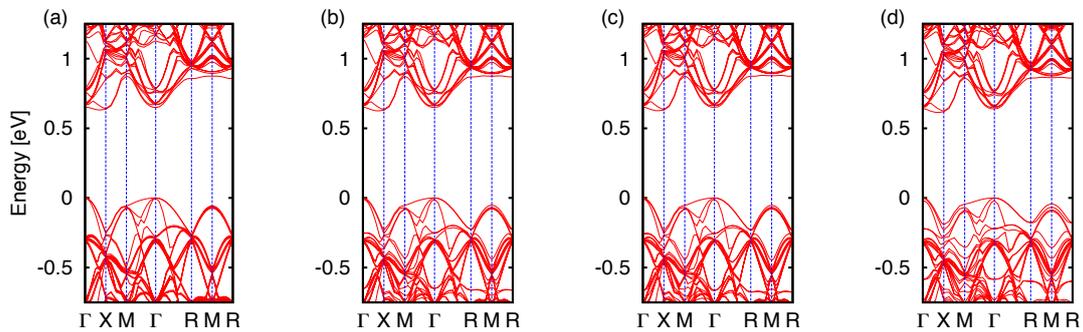


図 3.28: As 原子を含む各不純物を置換型で最近接サイトにドーピングしたときのバンド構造。図はそれぞれ (a)B+As、(b)Al+As、(c)Ga+As、(d)In+As の場合を表す。

3.5 置換型、格子間型 IIC の比較

前節では、cation、anion 共に Si サイトを置換する形でドーピングした場合を考えたが、置換型ドーピングの安定性で議論した通り、原子半径の小さな不純物の場合は、Si に近い位置で安定となる。逆に捉えれば、周囲の Si も不純物と結合するために不純物に近づかなくてはならず、歪が生じる。不純物の原子半径が小さく、置換による歪が大きい場合、Si の格子間に不純物が位置した方が安定となる可能性がある。よって、この節では、格子間型も含めて、不純物の原子配置を再検討し、安定性と電子状態を議論する。

3.5.1 置換型、格子間型 IIC の安定性

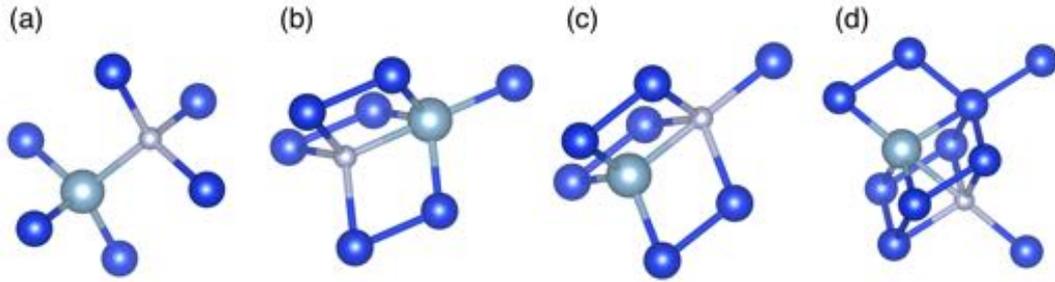


図 3.29: 様々なドーピング方法での原子配置。(a)cation、anion 共に置換型の場合。(b)cation が置換型、anion が格子間型の場合。(c)cation が格子間型、anion が置換型の場合。(d)cation、anion 共に格子間型の場合。

まず、検討した原子配置の模式図を図 3.29 に示す。青、水色、灰色の原子はそれぞれ Si、cation、anion 原子を表す。図 3.29(a) は cation、anion 共に置換型、図 3.29(b) は cation が置換型で anion が格子間型である部分的な格子間型、図 (3.29(c) は cation が格子間型で anion が置換型、そして図 3.29(d) は cation、anion 共に格子間型にドーピングしたときの原子配置を表している。格子間サイトは、多くの不純物原子に対して安定点となる Tetrahedron サイト (以下、T サイト) を採用した。T サイトは、Si の格子間で Si と 4 配位となる座標である。

原子数が異なる系のエネルギーを比較するには、原子の化学 potential を考える必要がある。ここで、形成エネルギー ΔE を次式で定義する。

$$\Delta E := E_{total} - \left(\sum_X M_X \mu_{X,vacuum} + M_{Si} \mu_{Si,bulk} \right) \quad (3.1)$$

ここで、 X は不純物種を示し、 M_X 、 M_{Si} はそれぞれ不純物、Si の原子数である。また $\mu_{X,vacuum}$ 、 $\mu_{Si,bulk}$ はそれぞれ真空中の不純物原子 X と、バルク中の Si の化学 potential である。これは、Si 中で不純物がペアとなっているエネルギーと、Si 単体及び孤立した不純

物原子に分離したときのエネルギーを比較する式であり、 ΔE が正の場合、不純物原子は孤立していた方が安定、 ΔE が負の場合、不純物原子は Si 中でペアを作っていた方が安定であることを意味する。

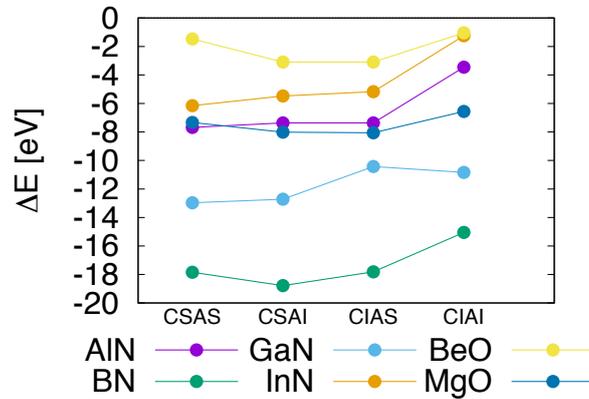


図 3.30: 様々な原子配置における形成エネルギー。横軸は左から順に、cation-anion 共に置換、cation 置換-anion 格子間、cation 格子間-anion 置換、cation-anion 共に格子間の場合を表す。

まず、様々な原子配置における形成エネルギーの大きさを図 3.30 に示す。縦軸は形成エネルギーであり、横軸には図 3.29 の原子配置を表している。つまり、原子配置は左側から、cation、anion 原子共に置換型、部分的な格子間型、そして最も右が格子間型であり、いずれも最近接サイトに位置している。緑、赤、青、ピンク、水色、黄色の各線が、それぞれ B+N、Al+N、Ga+N、In+N、Be+O、Mg+O の各不純物を表している。これを見ると、すべての値が負になることがわかり、Si 中でペアを作った方が安定であることがわかる。特に、O を含むペアは、O 単独原子が非常に不安定であるため、エネルギー得が大きくなる。

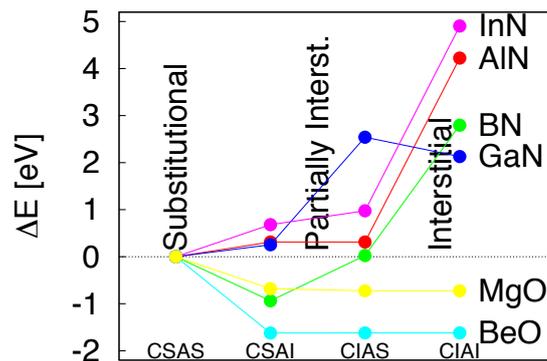


図 3.31: 形成エネルギーの原子配置依存性。

原子配置依存性を詳しく見るため、上記した各原子配置における形成エネルギーを、置換型のエネルギーを基準にグラフにしたものが図 3.31 である。赤線の Al+N と青線の Ga+N、及びピンクの In+N に注目すると、置換型が最もエネルギーが低く、安定であることがわかる。しかし、一部が格子間に入っている配置も、エネルギー差が 0.2~0.3eV と小さく、有限温度では一定の割合で共存していても良い。

一方、緑色で表されている B-N に注目すると、B 原子が置換、N 原子が格子間に位置するときには最安定になることがわかる。これは、B、N の原子半径が小さいことを反映している。特に、B の方が置換しているのが安定なのは、単独の不純物である場合、B 原子は置換して p ドープとなるのが安定なためと考えられる。逆に、N が置換すると、余分な電子を 4 配位方向以外に出して、B と結合せざるを得ないが、それは 4 配位として特にならないこと、及びそこに格子間の B 原子が結合すると、B のダングリングボンドのエネルギーは高いので損なためと考えられる。

II-O ペアについては、置換型は不安定であり、格子間を含む原子配置で安定になることがわかる。構造最適化後の原子配置を見ると、O が初期の置換サイトや T サイトから大きく動いていることがわかる。例として、Mg が置換サイト、O が格子間に位置する場合の初期構造と、構造最適化後の構造をそれぞれ図 3.32、3.33 に示す。Be+O もほぼ同様の構造をしている。図において、青、オレンジ、赤の原子はそれぞれ Si、Mg、O 原子を表す。

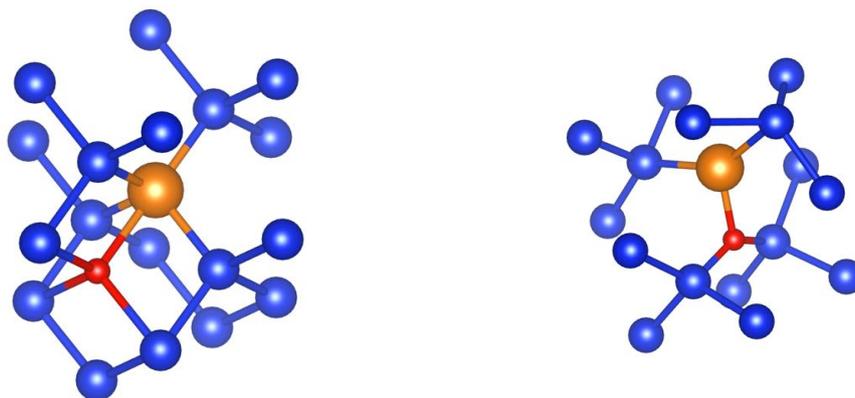


図 3.33: Mg が置換サイト、O が格子間の場合の構造最適化後の原子配置。

図 3.32: Mg が置換サイト、O が格子間の場合の初期原子配置。

初期構造では、Mg、O に近接する Si はそれぞれ 3 個であるが、構造最適化をすると、近接 Si 数は共に 2 個になり、あたかも Si 1 サイトに Mg+O ペアがドープされたような配置になる。一方、O が単独でドープされた場合も、格子間の場合は配位数が 4 より小さくなる位置に動き、安定になる。この配置は、cation、anion を共に置換サイトにドープした場合には得られないため、非常に安定な SiO₂ のように O 原子が周囲の原子との配位数を減らすことが安定化に効いていると考えられる。

また、Mg+O よりも Be+O の方が、置換型と比較してエネルギーが低くなっている。これは、Be の方が Mg よりも原子半径が小さく、格子間に原子が入っても歪が小さく、安定

であることを示唆している。

3.5.2 置換型、格子間型 IIC の電子状態

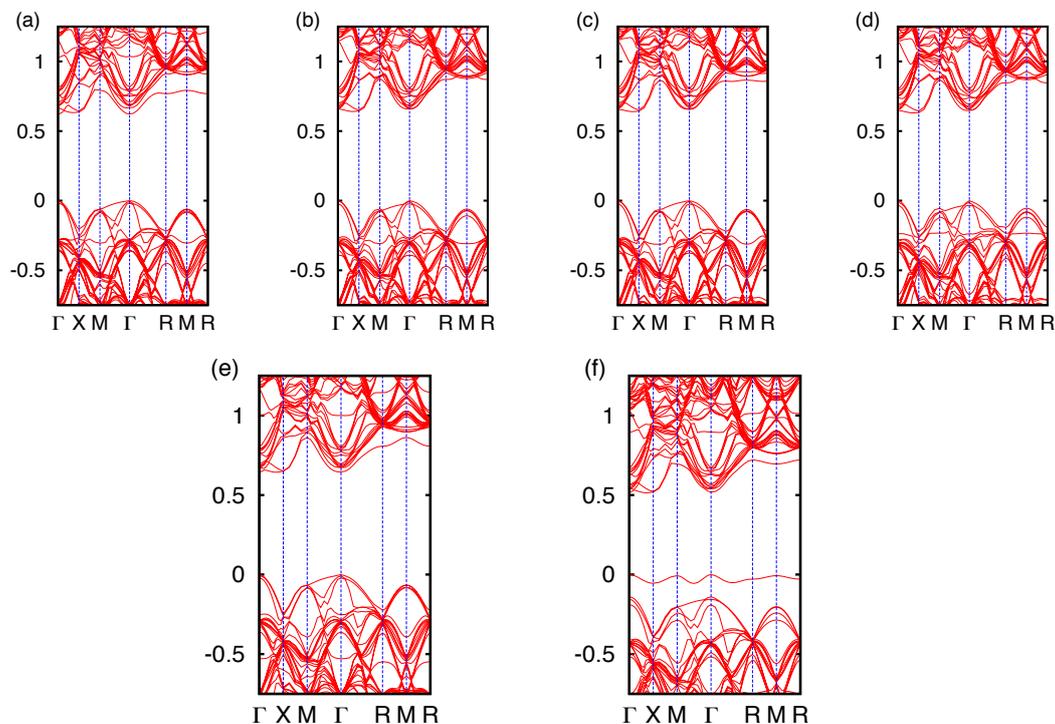


図 3.34: cation が置換型、anion が格子間型で各不純物を最近接サイトにドーピングしたときのバンド構造。図はそれぞれ (a)B+N、(b)Al+N、(c)Ga+N、(d)In+N、(e)Be+O、(f)Mg+O の場合。

まず、cation が置換、anion が格子間型でドーピングされた Si のバンド構造を図 3.34 に示す。これらの図からわかるように、ほとんどの不純物では、バンドギャップ内に電子状態が発生しないことがわかる。唯一発生しているのは、(f) の MgO の場合で、価電子帯付近に電子に占有された準位が発生している。また、B+N の場合は、伝導帯の中で、下方に比較的平らなバンドが見える。これは、Al+N 等に比べ、B の陰性度が大きいためと考えられる。

次に、cation が格子間、anion が置換型でドーピングされた Si のバンド構造を図 3.35 に示す。これをみると、多くの系で、電子に占有された状態がギャップ内に発生することがわかる。この状態は電子に占有されていることから、cation のダングリングボンドであると考えられる。実際、その位置は電気陰性度を反映したように動いている。

最後に、cation、anion が共に格子間型でドーピングされた Si のバンド構造を図 3.36 に示す。この場合、III-N ペアではダングリングボンドに由来するエネルギー準位がバンドギャップ中に 1~2 本発生することから、非常に不安定なことがわかる。

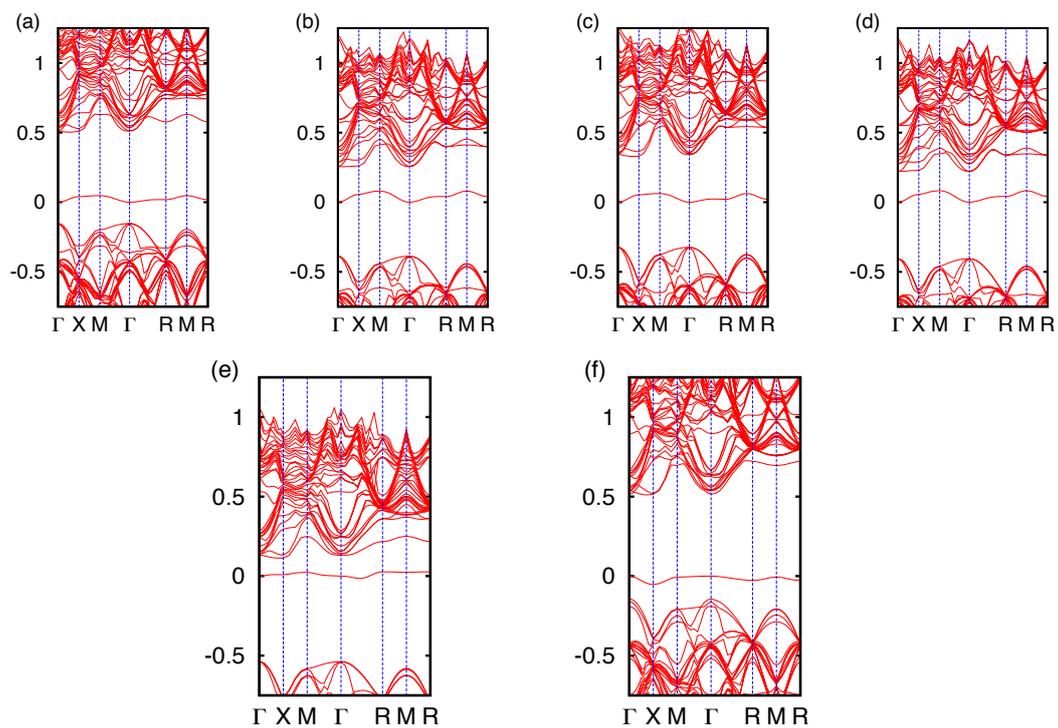


図 3.35: cation が格子間型、anion が置換型で各不純物を最近接サイトにドーピングしたときのバンド構造。図はそれぞれ (a)B+N、(b)Al+N、(c)Ga+N、(d)In+N、(e)Be+O、(f)Mg+O の場合。

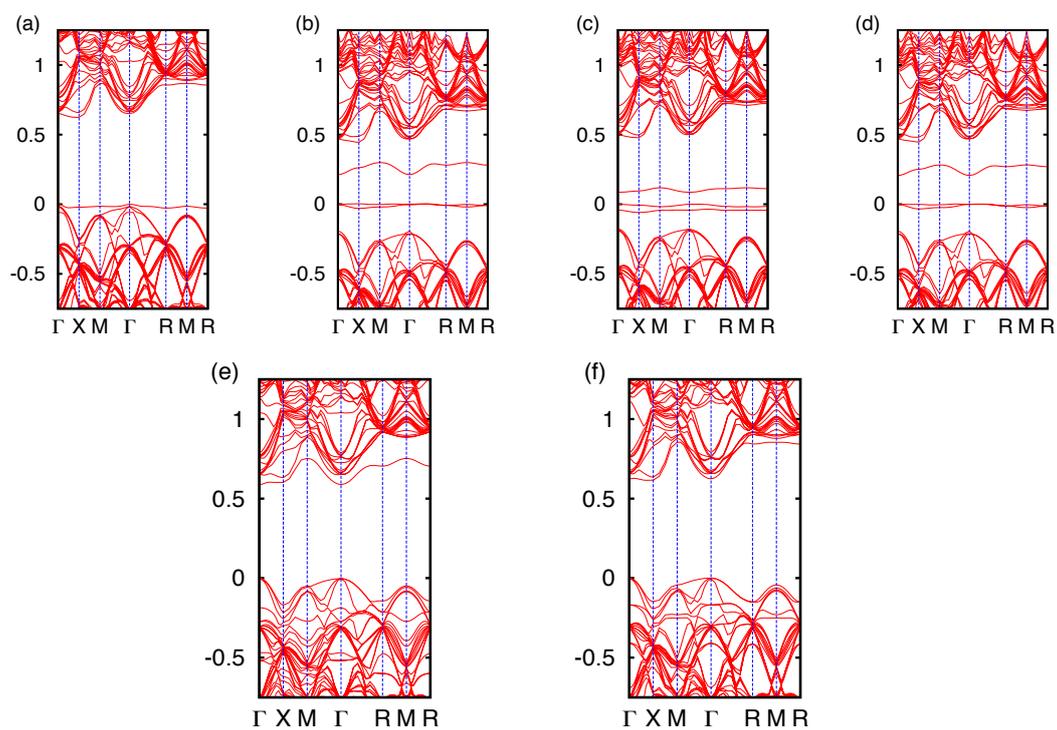


図 3.36: cation、anion ともに格子間に各不純物を最近接サイトにドーピングしたときのバンド構造。図はそれぞれ (a)B+N、(b)Al+N、(c)Ga+N、(d)In+N、(e)Be+O、(f)Mg+O の場合。

以上の安定性の議論とバンド構造を踏まえると、ダングリングボンドによる準位がバンドギャップ内に発生せず、電子非占有な anion の 3s 軌道が発生し、トンネル電流を増加させるのに適している原子は、Al+N、Ga+N、In+N であることがわかる。

3.6 まとめ

この章では、様々なドーパ形態の等価電複合不純物 (IIC) について、その安定性と電子状態を調べた。その結果、以下の点を明らかにした。まず、置換型 IIC の場合、

1. Al+N を Si の置換サイトにドーパすると、不純物間に発生するイオン性の結合により、最近接サイトで最安定になる。このときの結合エネルギーは約 1.2eV である。また、Si 中における Al、N 原子の拡散障壁がそれぞれ約 0.57、0.71eV であるため、単独で Si 中に存在していた Al と N 原子はアニールなどで熱拡散し、Al、N 原子が最近接サイトに位置するときに Si と置換して Al、N 原子が結合し、安定に存在できると考えられる。この結果は、実験で予見されている結果と符合する。
2. III 族-N、及び II 族-O からなる様々な不純物ペアを Si の置換サイトにドーパしたところ、B-N ペア以外は Al+N と同様に最近接サイトで最安定となる。一方、B-N ペアは最近接サイトでエネルギーを得せず、置換サイトではペアとならない。理由は、2つの不純物の電気陰性度が Si より大きく、Si 中では共に陰イオン化し、斥力がはたらくため、また、原子半径が小さく、周囲の Si に不純物が引き寄せられるためである。
3. IIC ペアを置換サイトにドーパすると、Si のバンドギャップ内に、電子非占有な状態 (IIC-state) が発生する。この電子状態は、anion の 3s 軌道を主とし、周囲の Si や cation の 3p 軌道と混成している。IIC-state のエネルギー位置は、N または O の孤立原子における 3s 軌道のエネルギー位置を反映し、N を含むペアは Si の伝導帯に近く、O を含むペアは Si の価電子帯に近くなる。同時に、cation の電気陰性度も反映し、電気陰性度が大きな cation を含むほど、価電子帯に近い位置に発生する。また、Al+N ペアの IIC-state の場合、トンネル確率を決定する上で重要な指標である波動関数の局在長は約 10Å である。

次に、格子間の含むドーパ形態での安定性と電子状態について調べた。その結果、以下の点を明らかにした。

1. 様々なドーパ形態の最近接サイトに不純物をドーパすると、Al+N、Ga+N、In+N の不純物ペアは、置換サイトで最安定になる。一方、B-N ペアは原子半径が小さく、B、N 原子が1つの置換サイトに収まる形で最安定になる。また、II-O ペアも、B+N ペアと同様な原子配置で最安定になる。これは、O 原子が Si と 2 配位になることで、大きくエネルギーを得するためである。

2. 様々なドーパ形態の電子状態を調べた結果、不純物の 3s 軌道や dangling bond に起因する局在準位が Si のバンドギャップ内に発生することがわかった。特に、最安定な原子配置のバンド構造に注目すると、B+N、Be+O の各ペアの場合、ギャップ内に局在状態が発生せず、トンネル電流増加には寄与しない。よって、トンネル電流増加に寄与する可能性があるのは、Si のバンドギャップ内に電子非占有な電子状態が伝導帯付近に発生する Al+N、Ga+N、In+N と、占有状態が価電子帯付近に発生する Mg+O である。

第4章 等価電複合不純物 (IIC) を介したトンネル電流特性

この章では、Si のバンドギャップ内に発生した電子状態がトンネル電流にどのように影響するか議論する。前半では、N 原子、及び遷移金属をドーピングした Si の電子状態とトンネルの関係性を議論し、後半では Si のバンドギャップ内に発生した局在状態とトンネル電流の関係、及び電流増加のメカニズムを、摂動論を用いて議論する。

4.1 ギャップ内準位の安定性と電子状態

1.2.1 節で説明した通り、森らの実験で示唆されているトンネル電流増加の原因は、Al+N ペアをドーピングすることで Si のバンドギャップ内に局在準位が発生し、その準位を利用してトンネル電流が増加するというものである。局在準位の存在は森らの PL 実験でも示唆されている。また、前章で示したように、理論計算においても、ギャップ内の IIC-state がトンネル現象の起源として有望である。しかし、3.2.3 節で示した通り、N 原子を単独で置換ドーピングした場合も Si のバンドギャップ内に局在準位が発生するため、実験において N のみを単独ドーピングした場合に電流が増加しない理由が説明できない。よって、ここでは、Si 中の N 原子の安定性と、特に gap 内準位の安定性について詳しく議論し、N 原子はトンネル電流にどう影響するのかを議論する。

4.1.1 欠陥準位の荷電安定性

まず、置換型欠陥によって Si のバンドギャップ内に発生する欠陥準位の荷電安定性 (キャリアをトラップしやすいかどうか) について検討する。N 原子が局在準位を Si の band gap 内に発生させていたとしても、キャリアをトラップしてしまうのであれば、トンネル電流の増加は期待できない。なお、原子数が変わる場合と同様に、帯電した系のエネルギーは直接比較することができないので、以下の式で形成エネルギーを定義し、比較する [33]。

$$\begin{aligned} \Delta E(q) = & \{E_{defect}(q) + E_{bulk}(0)\} - \{E_{defect}(0) + E_{bulk}(q)\} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{3q^2}{10r_0} \\ & + \begin{cases} |q|\Delta E_F & (q > 0) \\ |q|(E_{gap} - \Delta E_F) & (q < 0) \end{cases} \end{aligned}$$

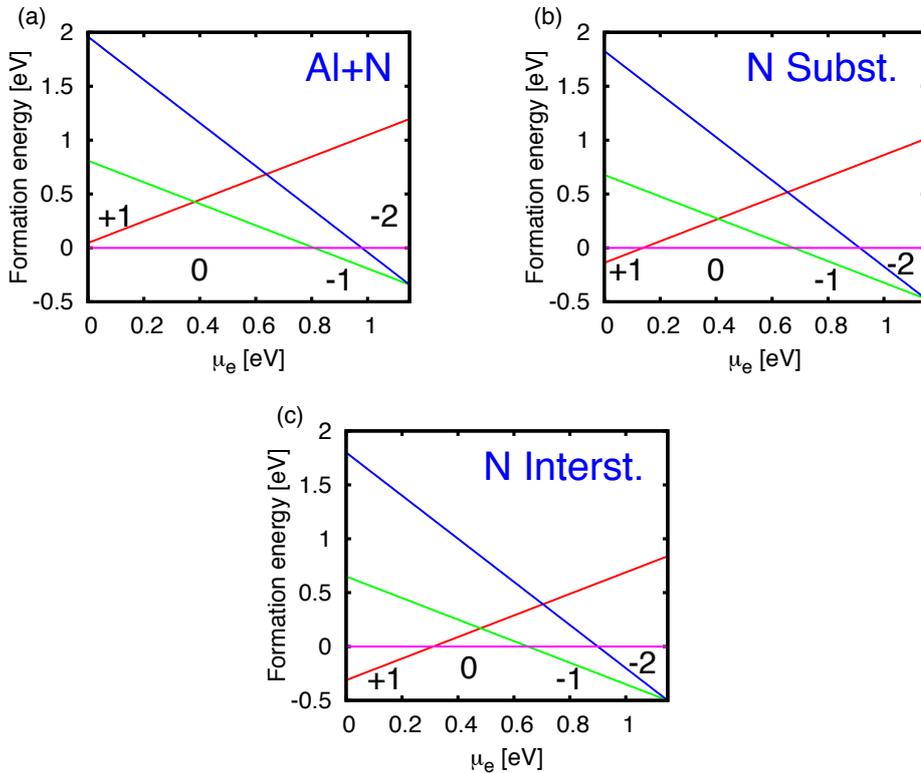


図 4.1: 様々な不純物準位の荷電安定性。(a)Al+N の場合、(b)置換型 N の場合、(c) 格子間型 N の場合。

ここで、 $\Delta E(q)$ は、 q に帯電した系の形成エネルギー、 $E_{bulk}(q)$ は電荷 q に帯電した Si バルクのエネルギー、 $E_{defect}(q)$ は、電荷 q に帯電した、欠陥を含む系のエネルギー、 ΔE_F は電子の化学 potential、 ε は Si の比誘電率 (12.0)、 r_0 は、unit cell を球で近似したときの半径である。 r_0 を含む項が、電荷 q を系に与えた場合に発生する Coulomb 斥力によるエネルギーである。

図 4.1 に、Si 原子 216 個からなる unit cell に不純物をドーブし、-2 価から +1 価に帯電した系の形成エネルギーを、電子の化学 potential $\mu_e (= \Delta E_F)$ の関数として示す。 $\mu_e = 0$ [eV] は Si の価電子帯上端、 $\mu_e \simeq 1.2$ [eV] は伝導帯下端に対応し、 μ_e を増加させることは系の Fermi energy の増加させることを意味する。図 4.1(a) は Al+N の場合、(b) は置換型 N の場合、(c) は格子間型 N の場合である。エネルギーが 0 の直線が中性での形成エネルギーであり、ある μ_e において最も下位にある直線が、その μ_e で安定に存在できる。図 4.1(a) を見ると、Al+N の場合は +1 価にはなれず、-1 価にのみなれることがわかる。つまり、+1 価にすると、 $\mu_e = 0$ の価電子帯上端から電子が抜けることがわかる。この結果は、バンド構造から考えても妥当である。一方、 $\mu_e \simeq 0.8$ eV、即ち、価電子帯上端から 0.8 eV の位置に、電極の Fermi Energy がくるくらいに電圧をかけると、Al+N は、その電子非占有な状

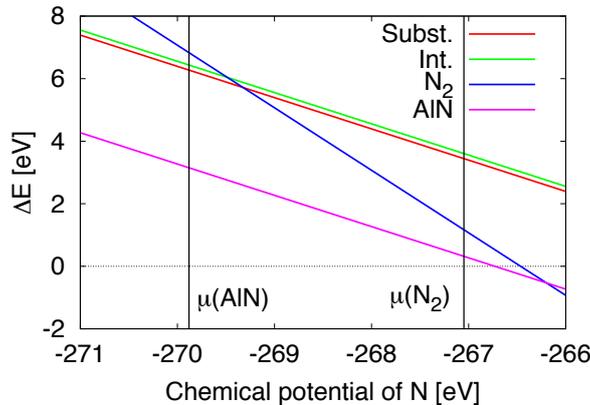


図 4.2: 様々な原子配置における N 原子の形成エネルギー。

態に電子を 1 つ詰める。これもバンド構造と consistent な結果である。さらに、-2 価になると、伝導帯下端に 2 つめの電子が入ることになる。

一方、単独の N 原子が置換型、及び格子間型でドーピングされた場合も、Si の電荷中性準位の $\mu_e \approx 0.4\text{eV}$ 付近ではこれらの欠陥は通常中性であるが、この場合は、電子が抜けて +1 価になったり、電子が追加されて -1 価になったり、ということが起こりうる。

特に、Al+N と比べると、 ± 1 価に低い電圧でなりやすい。-1 価になりやすいのは、N 起源のギャップ状態が、Al+N のときより低い位置にあるためである。一方、+1 価になりやすいのは、ギャップ状態は電子を 1 つ占有させているため、電子が抜けることで安定化するためと考えられる。

4.1.2 Si 中の N の安定形態と電子状態

以上の結果からは、N 置換欠陥も Al+N と同様にトンネル現象を示しても良いと考えられる。そこで、次に N 原子を Si 中にドーピングした場合の安定性について議論する。今まで、IIC に含まれる N の配置として考えてきたのは、置換サイトと T サイトであるが、N 原子のみがドーピングされている場合は、格子間に N_2 ペアとして存在しているという報告もある [34,35]。よって、単独 N 原子が置換、及び T サイトにある場合と、 N_2 ペアとして存在している場合の形成エネルギーを式 (3.1) を用いて比較する。ただし、Si 中の N 原子の個数が異なるエネルギーを比較するため、安定な相は N 原子の供給量によって変化する。よって、ここでは N 原子の化学ポテンシャルを変化させたときに、どの相が安定になるかを調べた。図 4.2 に、Si 原子 216 個の unit cell を用いて、置換型、格子間である T サイト、及び N_2 ペアの形成エネルギーが、N 原子の化学ポテンシャルによってどのように変化するかを示す。ここで、横軸は N 原子の化学ポテンシャルであり、縦軸に形成エネルギーを示しており、複数の線のうち最も下に位置するものが、その化学ポテンシャルにおいて安定な相となる。赤線と緑線はそれぞれ置換型 N 原子と格子間型 N 原子を示しているが、両者は

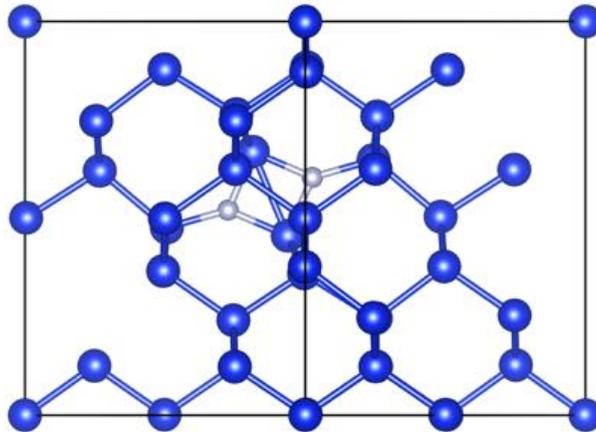


図 4.3: Si 中における N_2 ペアの原子配置。

ほぼ一致している。一方、青線は N_2 分子の形成エネルギーを示している。黒い縦線は、右が N_2 分子、左が Al-rich のときに Al+N が形成された場合の N の化学ポテンシャルを表しており、この範囲が Si 中で実現可能な化学ポテンシャルの範囲になっている。図の右側ほど N-rich な状況に対応している。

この範囲内では、 N_2 ペアは単独 N 原子と比較して安定であり、Si 中には N_2 ペアとして存在することがわかる。ただし、 μ_N が小さく、N 原子の供給量が減少すると、置換型や格子間型の N も存在する。

一方、図 4.2 において一番下にあるピンクの線は、Al+N の形成エネルギーであり、Si 中で実現可能な化学ポテンシャルの範囲では、他の N 原子のみを含む場合の 3 つの形成エネルギーより下に位置している。これは N 原子のみを Si にドーピングした場合は N_2 分子として安定になるが、Al が供給された場合は Al+N ペアを形成することを意味する。 N_2 分子と Al+N の形成エネルギーの差は、最も小さくなる N-rich の場合でも約 1[eV] ほどあるため、実験においてアニールなどの処理をして、原子を十分に動かせば、ほとんどの N 原子は Al と結合し、ペアを形成すると考えられる。

N_2 ペアは、単一の N 原子とは異なる原子配置であるため、ここで少し触れておく。図 4.3 に、(1 1 0) 方向から見た N_2 ペアの原子配置を示す。置換サイトや T サイトと異なり、N 原子は Si と 3 配位になり、中心の Si-Si の結合を切断する。そのため、Si 原子は常に 4 配位、N 原子は 3 配位である。N 原子が 3 配位となるにはまわりのスペースが狭いため、周囲の Si は N から遠ざかる方向に歪んでいる。

次に、Si 原子 216 個の unit cell に N_2 ペアをドーピングした系のバンド構造を図 4.4 に示す。0eV 以下が Si の価電子帯、0.7eV 以上が伝導帯であるが、IIC をドーピングしたときのようなギャップ内の準位は発生しない。これは、Si や N 原子はフルの配位数を満たし、N の dangling bond は価電子帯より下に位置するためである (図 3.9(b) 参照)。よって、N だけをドーピングした場合には、gap 内の局在準位を介したトンネルは発生しないので、トンネル電流増加はみられないと考えられる。特に、価電子帯、伝導帯まわりのバンドは変化しな

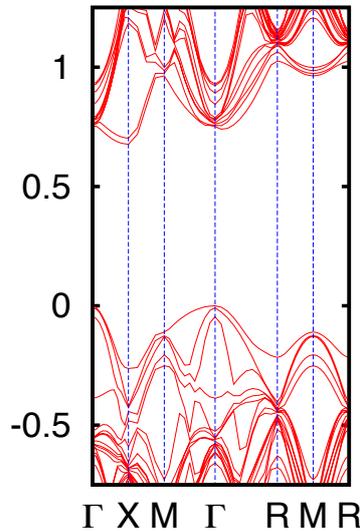


図 4.4: N_2 ペアをドーピングした系のバンド構造。

いので、トンネル特性はドーピングしない系に近く、 N_2 ペアは散乱体としてしか寄与しないので、実験結果と符合する。

4.2 波数保存則とトンネル確率との関係

Si におけるトンネル電流が小さい原因は、価電子带上端 (Γ 点) から伝導帯下端 (X 点) に遷移する際に異なる波数に遷移する必要があり、波数保存則が成り立つことでトンネル確率の低下につながるとされている。実際、Si の伝導帯には 6 つの谷がある。p/n 接合が z 方向にできた場合でも、 z 方向に垂直な x 、 y 方向の極小点 ($\pm X_x, \pm X_y$) は、 x 、 y 方向に Bloch 波数をもつので、 $\mathbf{k} = 0$ である Γ 点の価電子帯からは絶対に遷移することはできない。一方、p/n 接合は z 方向の対称性を破るので、波数の混成が起これ、 $\pm X_z$ の状態にも Γ 点の成分が混じり、価電子帯の Γ 点から伝導帯の $\pm X_z$ 点への遷移が可能になる。確かに、図 1.9 を見ても遷移は起こっている。しかし、p/n 接合界面のポテンシャル変化は 100\AA 以上のスケールなめらかに起きるため、トンネル電流は小さい。

さて、Al+N ペアを Si にドーピングした場合、図 3.10 に見るように、Si のバンドギャップ内に伝導帯の分散に似た特徴をもつ局在準位が発生する。この準位が伝導帯下端の $\pm X_x, \pm X_y$ や、他の波数成分も含んでいる場合、様々な波数が混成することで価電子帯の Γ 点から遷移可能な波数が増えることになる。そこで、価電子帯と伝導帯の間に位置する IIC-state が、どのような波数をもつ Si の状態を含んでいるのかについて、Si 原子 216 個の unit cell を用いて調べた。Al+N、及び Mg+O ペアを置換ドーピングした系の IIC-state、価電子带上端、伝導帯下端と Si bulk の波動関数の内積の 2 乗を図 4.5 に示す。横軸には内積の 2 乗の値、縦

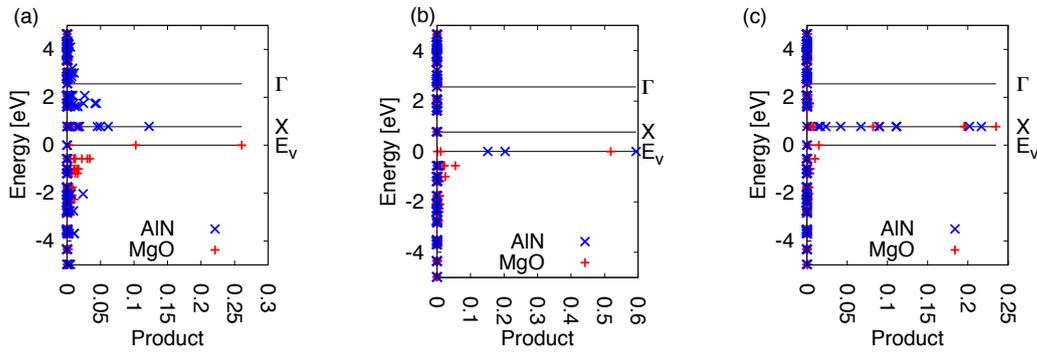


図 4.5: IIC ドープ系の準位と Si bulk の波動関数との内積の 2 乗。(a)IIC-state、(b) 価電子帯上端、(c) 伝導帯下端。

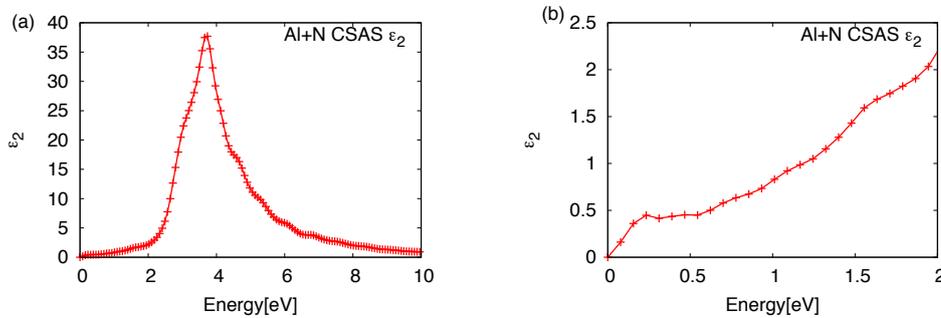


図 4.6: (a)Al+N をドープした系の誘電関数の虚部。(b)(a) の拡大図。

軸には Si bulk のエネルギーを示しており、価電子帯上端のエネルギーを基準にしている。

Al+N の場合、価電子帯はほぼ Si における価電子帯の Γ 点の成分で構成されている。同様に、伝導帯は Si における伝導帯の X 点の成分で構成されている。一方、IIC-state は伝導帯の成分を多く含んでいるが、伝導帯の X 点の他に L 点や Γ 点の成分を含んでいる。この X 点以外の割合は約 66% である。IIC-state が X 点以外様々な波数を含んでいるため、特に Γ 点に近い成分を使って価電子帯から IIC-state に擬直接的に遷移できる。

一方、Mg+O の場合、価電子帯と伝導帯の波動関数は Al+N の場合と同様であるが、IIC-state は価電子帯の成分を多く含んでいることがわかる。波数のみを考えれば遷移可能であるが、価電子帯は Si の p 軌道で構成されているので、価電子帯からこの IIC-state へ遷移することは難しいと考えられる。

本来は直接遷移が許されない Si に Al+N ペアをドープすることによって擬直接遷移が可能になるということは、光の吸収を表す誘電関数の虚部にも現れている。Si 原子 64 個に Al+N をドープした系で計算した場合の誘電関数 (xx,yy,zz 偏光の平均) を図 4.6 に、 N_2 分子をドープした場合を図 4.7 にそれぞれ示す。また、図 4.8 には、実験で測定された Si 及び GaAs の誘電関数をそれぞれ示す。横軸は入射した光のエネルギー、縦軸は誘電関数の虚部、もしくは光の吸収係数をあらわしている。Si bulk の場合、0~3eV ほどまではほぼ

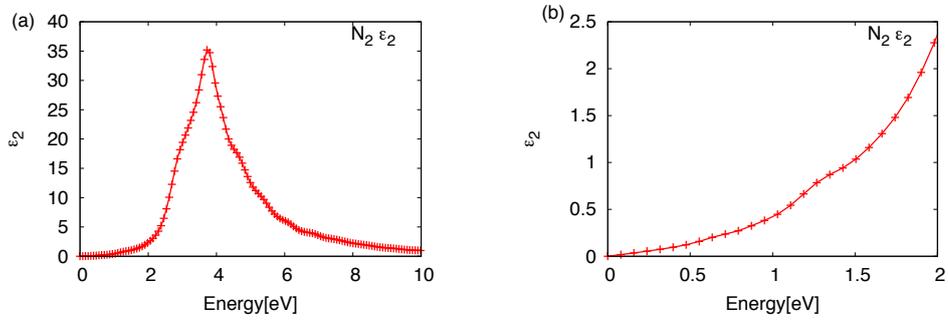


図 4.7: (a) N_2 をドーピングした系の誘電関数の虚部。(b)(a) の拡大図。

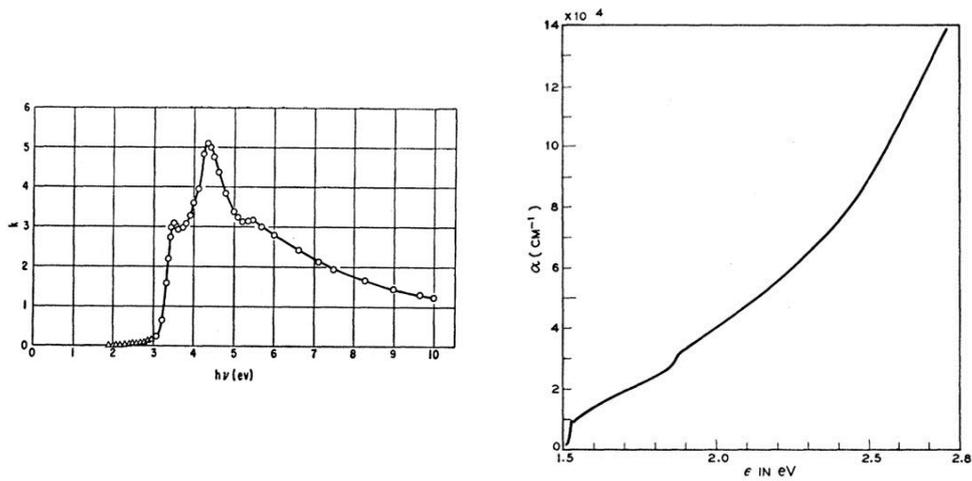


図 4.8: (左図) 実験で測定された Si-bulk の光の吸収係数。[36] より引用。(右図) 実験で測定された GaAs の光の吸収係数。[37] より引用。

0 であり¹、吸収はみられないが、Al+N をドープした場合、約 0.2eV 付近から吸収が始まる²。Si bulk で価電子帯の Γ 点から伝導帯の Γ 点への吸収は計算では約 2.5eV であるので、このような低いエネルギーで吸収強度の増加が見られるのは、バンドギャップ内にあらわれる IIC-state に Γ 点の成分が含まれているためと考えられる。一方、図 4.7 に示す N_2 の場合、低エネルギーにおける吸収端は見え³、DFT による Si のバンドギャップである約 0.8[eV] 付近から単調に増加するため、Al+N のときのような吸収はみられないと考えられる。

加えて、直接 gap である GaAs は、図 4.8(b) に示されているように、約 1.5eV という低エネルギーから吸収が始まる。GaAs の吸収端での ε_2 の値は約 1、IIC での吸収端でも計算値は約 0.5 であると考え、Si に Al+N をドープすることで、擬直接遷移化が起こり、Al+N まわりの Si は GaAs のような直接 gap の系に近づいているとすることができる。

ところで、森らの PL 実験によると、Al+N をドープすると、バンド端より約 0.03eV 下に強い発光がみられるようになった。一方、図 4.6(b) を見ると、IIC-state より上の伝導帯 (主に X 点が折り返されている約 0.8[eV] 付近⁴) においても、 ε_2 は強度をもっている。この伝導帯の位置 (つまり band gap) は、bulk の Si では xTAPP の DFT の計算において 0.78eV だが、Al+N をドープすると 0.72eV と小さくなる。故に、PL で観測された強い発光ピークは、Al+N まわりの伝導帯にいる電子が正孔と励起子を作り、再結合したことで現れたと考えることができる。同様に、IIC-state にトラップされた電子はさらに低いエネルギーで発光すると考えられるため、より低いエネルギー側での発光測定が望まれる。

4.3 トンネル確率の見積もり方法

ここでは、IIC-state を経由したトンネル確率を求め、トンネル電流増加の原因について考える。まず、現在考えているトンネルがどのような p/n 接合界面を想定しているかを図 4.9(a) に示す。横軸は p/n 接合界面に垂直な座標、縦軸はエネルギーである。ここで、下の赤い曲線が Si の価電子帯、上の曲線が伝導帯であり、中央の曲線部分の間隔 L をトンネル長と呼ぶ。また、pn 接合を形成した段階では、左側の価電子帯と右側の伝導帯とのエネルギーは一致しているが、外部電圧を印加すると、電圧に相当するエネルギー分だけ価電子帯側が上に押し上げられる。その部分を図 4.9(a) の eV で示してある。

IIC-state がある場合は、図 4.9(b) のように、価電子帯と伝導帯間に局在準位があるとす。この章では、以上のようなモデルでトンネル電流を扱う。

なお、ダイオードのトンネル長については、森らがデバイスシミュレータを用いて見積もっている [38]。図 4.10 には、p/n 接合界面における Si の価電子帯と伝導帯のエネルギー位置が、p/n 接合方向の距離の関数として黒線で示されている。横軸は、n 型半導体から

¹実験結果のグラフが低エネルギー領域で完全に 0 でないのは、有限温度での格子振動による間接遷移のため。

²Si64 個の計算では、IIC-state の位置は価電子帯から約 0.2eV の位置にある。

³完全に 0 でないのは、スムージングの計算誤差によるもの。

⁴GGA ではバンドギャップを過小評価するため、実験値よりも小さい。

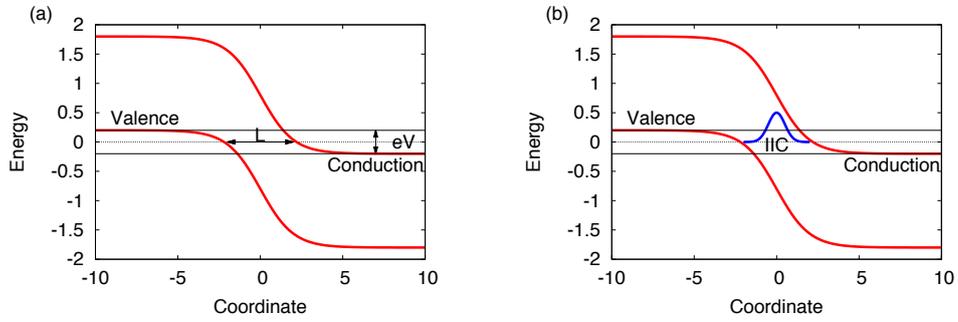


図 4.9: p/n 接合界面のモデル図。(a) 価電子帯-伝導帯間のモデル図。(b) IIC-state を含めた場合。

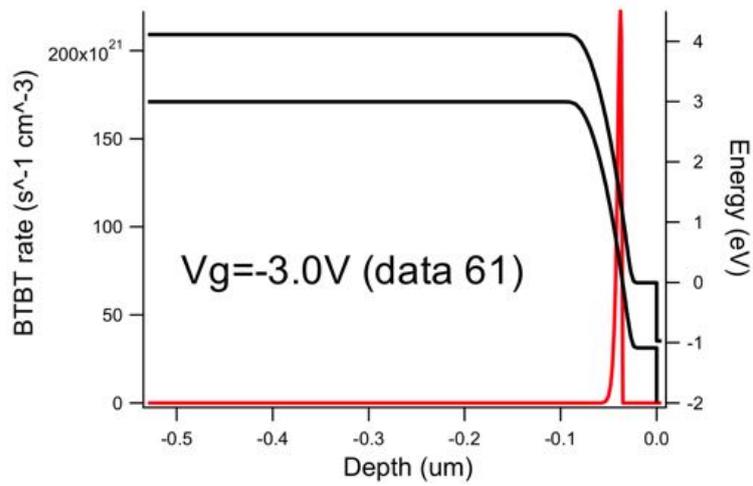


図 4.10: p/n 接合界面における価電子帯と伝導帯のエネルギー分布。[38] より引用。左側の y 軸が Band-To-Band Tunelling (BTBT) の割合を表し、右側の y 軸が価電子帯、及び伝導帯のエネルギー位置を示す。

測った距離であり、傾きが急になっている部分が p/n 接合界面である。トンネル長は、Si の価電子帯と伝導帯の間の距離であり、このデータから見積もったトンネル長は約 10[nm] である。

4.3.1 電流とトンネル確率の関係

一般に、巨視的な電極間におけるトンネル確率 P と電流 I の関係は、次のランダウアーの公式 [39] で与えられる。

$$I = \frac{2e^2}{h} P \cdot V \quad (4.1)$$

$$P = \frac{hI}{2e^2V} \quad (4.2)$$

ここで、 e は電気素量、 h はプランク定数、 V は電圧である。

一方、摂動論によりこのトンネル電流を計算する場合、一般には、

$$I = 2e \sum_{v,c} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_c | (-Fx) | \psi_v \rangle|^2 \delta(E_v - E_c) \times [f(E_v)\{1 - f(E_c)\} - f(E_c)\{1 - f(E_v)\}] \quad (4.3)$$

と書ける。ここで、先頭の 2 はスピン自由度を表し、 $-Fx$ は摂動として扱う外場、 ψ_c 、 ψ_v はそれぞれ伝導帯と価電子帯の波動関数、 $f(E)$ は Fermi の分布関数である。内積の部分 $|\langle \psi_c | \hat{W} | \psi_v \rangle|^2$ は、行列要素と呼ばれる。状態の和の部分は、例えば価電子帯の場合、価電子帯の状態密度 $D(E_v)$ を用いて、

$$\sum_v = \sum_{\mathbf{k}} \sim \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int d\mathbf{k} \sim \int dE_v D(E_v)$$

のように書ける。ここで、 a は単位胞の 1 辺の長さである。このことを用いると、(4.3) は

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int dE_v D_v \int dE_c D_c |\langle \psi_c | \hat{W} | \psi_v \rangle|^2 \delta(E_v - E_c) \cdot (f(E_v) - f(E_c))$$

となる。さらに、状態密度 D_v 、 D_c 、及び bracket の部分がエネルギーにあまり依存しなければ、積分の外に出すことができ

$$\begin{aligned} I &\cong \frac{4\pi e}{\hbar} D_v D_c |\langle \psi_c | \hat{W} | \psi_v \rangle|^2 \int_0^{eV} dE_v 1 \\ &= \frac{4\pi e}{\hbar} D_v D_c |\langle \psi_c | \hat{W} | \psi_v \rangle|^2 eV \end{aligned} \quad (4.4)$$

となる。ここで、最後の積分は、 $(f(E_v) - f(E_c))$ が、価電子帯と伝導帯が重なる領域、即ち図 4.9(a) の eV の範囲でのみ 1 になり、他の領域では 0 になることを用いた。この結果 (4.4) と (4.1) を比較すると、求めるべきトンネル確率 P は、

$$P = (2\pi)^2 D_v D_c |\langle \psi_v | -Fx | \psi_c \rangle|^2 \quad (4.5)$$

となる⁵。

状態密度は、Si の場合、pn 接合界面に存在する 2 次元平面での格子点の数から

$$D(E) = \frac{m^* S}{2\pi\hbar^2}$$

となる。ただし、 m^* はホール、または電子の有効質量、 S はチャネルの断面積である。IIC-state の場合、IIC-state の状態密度は、IIC の濃度 n_{IIC} 、トンネル長を L 、トンネルするエネルギーの幅を ΔE [Ht.] とすると、

$$D_{IIC} = \frac{n_{IIC} L S}{\Delta E}$$

と書ける。ここで、 SL はトンネル断面積とトンネル長の積、即ちトンネルする領域の体積を意味する。また、トンネル可能なエネルギーの幅 ΔE は、図 4.9(a) の eV で示される領域である。

以下の数値計算で用いる各種パラメータをここで紹介しておく。ダイオードの場合、チャネルの断面積は $S = 100 \times 100[\mu\text{m} - \text{sq}] \simeq 3.5 \times 10^{12}[\text{a.u.}^2]$ [38] を採用し、トンネル長は $10[\text{nm}] \simeq 188[\text{a.u.}]$ で固定している。また、IIC 密度は $1.0 \times 10^{18}[\text{cm}^{-3}] \simeq 1.481 \times 10^{-7}[\text{a.u.}^{-3}]$ [7] とする。電圧は $3[\text{V}]$ で固定すると、 $\Delta E = 3[\text{eV}] \simeq 0.11[\text{Ht}]$ となる。有効質量は、価電子帯と伝導帯でそれぞれ $m_v^* = 0.58[m_e]$ 、 $m_c^* = 0.40[m_e]$ である。この時の状態密度はそれぞれ

$$D_v \simeq 3.23 \times 10^{11}[\text{Ht}^{-1}]$$

$$D_c \simeq 2.22 \times 10^{11}[\text{Ht}^{-1}]$$

$$D_{IIC} \simeq 8.85 \times 10^8[\text{Ht}^{-1}] \tag{4.6}$$

$$\tag{4.7}$$

となる。 D_{IIC} は D_c より約 $1/250$ 小さいので、IIC による電流が Si のみの場合と比較して大きくなるためには、行列要素の部分が大きくなることが期待される。

4.3.2 行列要素について

式 (4.5) にみられる行列要素を具体的に求める。ここでは、Appendix A に示す Kane [40] のトンネル確率の定式化に従い、p/n 接合部で遷移が起こるとして、摂動項を $\hat{W} = -Fx$ と考えた。しかし、実際の計算では、Kane のように \mathbf{k} 空間での波動関数の微分は用いず、実空間で direct に積分を行う。この行列要素を構成しているのは、価電子帯、及び伝導帯の波動関数と、摂動 \hat{W} である。ここで、 \hat{W} には、pn 接合界面で発生している電場とし、

⁵ここで、式 (4.1) はプランク定数 h 、式 (4.3) は $\hbar = h/2\pi$ が使われていることに注意されたい

価電子帯及び伝導帯の波動関数は、原子軌道に起因する部分と、界面で減衰する部分に分けて記述すると、

$$\begin{aligned} M_{v,c} &:= \langle \psi_v(\mathbf{k}_v) | -Fx | \psi_c(\mathbf{k}_c) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int d\mathbf{r} u_v^*(\mathbf{r}) W_v(x) e^{-i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} (-Fx) u_c(\mathbf{r}) W_c(x) e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

ここで、pn 接合界面に垂直な方向を x とし、 F は pn 接合界面で発生する電場の大きさ、 u_v 、 u_c はそれぞれ価電子帯、伝導帯の原子軌道、 W_v 、 W_c は減衰項である。 \mathbf{k}_\parallel は、pn 接合界面に並行な方向の波数を表す。周期的な結晶の原子軌道は、

$$\begin{aligned} u_v(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} C_{v,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ u_c(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} C_{c,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

のように求めることができる。ここで、 $C_{v,\mathbf{G}}$ 及び $C_{c,\mathbf{G}}$ の2つの係数は、第一原理計算により求めた。

さて、IIC が含まれている場合、IIC-state は局在軌道である。ここでは簡単のために、Gauss 分布で座標 \mathbf{R} を中心に広がっているとす。また 4.2 節にある通り、IIC-state は伝導帯との重なりが強いため、IIC の原子軌道は伝導帯の原子軌道とする。すると、価電子帯から IIC-state へ遷移するための行列要素は、

$$\begin{aligned} M_{v,IIC} &:= \langle \psi_v(\mathbf{k}_v) | -Fx | \psi_{IIC}(\mathbf{k}_{IIC}) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int d\mathbf{r} u_v^*(\mathbf{r}) W_v(x) e^{-i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} (-Fx) u_c(\mathbf{r}) \exp[-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2] \end{aligned}$$

となる。

4.3.3 減衰項について

pn 接合界面では、Si の価電子帯及び伝導帯の波動関数は減衰する。このとき、波動関数がどれくらい染み出すかは、WKB 近似を用いて求めることができる。WKB で減衰する波動関数の模式図を図 4.11 に示す。ここで、原子軌道、即ち Si の価電子帯及び伝導帯の波動関数のエネルギーは、外部電圧 eV のちょうど中央とすると、原子軌道と、ポテンシャルエネルギーの傾きがない部分との差は $eV/2$ となる。また、pn 接合界面に発生している電場によるポテンシャルの傾きは直線であるとし、ポテンシャルエネルギーと原子軌道のエネルギーが一致する座標を a とする。

一般に、原子軌道のエネルギーを E 、ポテンシャルエネルギーを $V(x)$ とし、両者が一致する座標を a としたとき、図 4.11 の a より右側で、波動関数が減衰する部分は、以下の

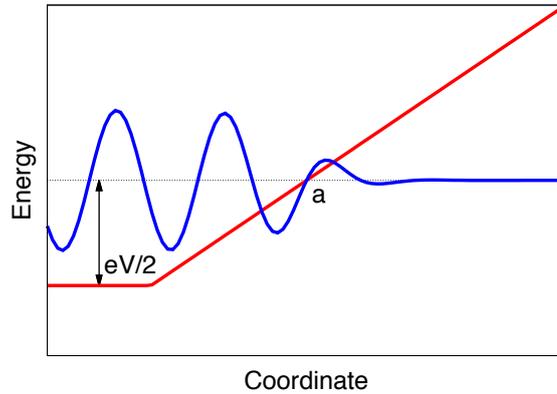


図 4.11: WKB 近似で用いる波動関数とポテンシャル障壁の模式図。

ようにかける。

$$\begin{aligned}
 W(x) &= \frac{D}{\sqrt{k(x)}} e^{-\eta(a,x)} \\
 \hbar k(x) &:= \sqrt{2m|V(x) - E|} \\
 \eta(a,x) &:= \int_a^x dx' k(x')
 \end{aligned}$$

ここで、 D は任意定数、 m はキャリアの質量である。これは、ポテンシャルが傾き $(E_g + V)/L$ (ここで、 E_g は Si のバンドギャップ) の直線であるとする積分を実行できて、価電子帯と伝導帯の減衰項 $W_v(x)$ 、 $W_c(x)$ はそれぞれ

$$\begin{aligned}
 W_{v,c}(x) &= \frac{D}{\sqrt{k_{v,c}(x)}} e^{-\eta_{v,c}(a,x)} & (4.9) \\
 \hbar k_v(x) &= \sqrt{2m \left(\frac{E_g + V}{L} x + \frac{E_g}{2} \right)} \\
 \hbar k_c(x) &= \sqrt{2m \left(-\frac{E_g + V}{L} x + \frac{E_g}{2} \right)} \\
 \eta_{v,c}(a,x) &= \frac{L}{2m\hbar(E_g + V)} \{ \hbar k_{v,c}(x) \}^3
 \end{aligned}$$

となる。ここで、 v, c の添え字は価電子帯、伝導帯にそれぞれ対応している。入射波の波動関数の振幅が 1 とすると、接続条件から定数 D は $1/2$ である。また、この関数は $x = a$ で発散するほか、 $x = a$ まわりは WKB 近似の適応範囲外なので、 $W(x) \geq 1$ の領域はすべて 1 とし、 $W(x) \leq 1$ となる領域でのみ、式 (4.9) の依存性で減衰するものとした。 ψ_v と ψ_c が重なって積分に効くのは、大きく減衰した部分なので、この取り扱いでも問題はない。

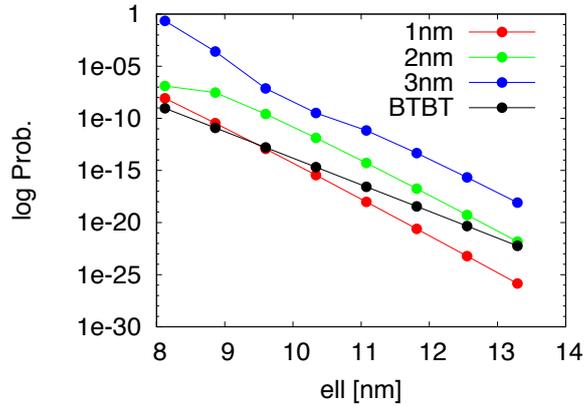


図 4.12: トンネル確率のトンネル長依存性。

4.4 トンネル確率の傾向

以降は、実験で得られた値である電圧 $V_d = 3[V]$ 、トンネル長 $L = 10[nm]$ を基準にし、 V_d と L の依存性を調べない限り、パラメータはこの値で固定する。IIC-state については、局在長を $1[nm]$ とし、IIC-state の存在する空間位置は、遷移するエネルギーが伝導帯と交差する回帰点から測って $2[nm]$ の位置にいるとした。数値計算では、p/n 接合界面の面積は $40 \times 40[a.u.^2]$ 、p/n 接合界面に垂直な方向の領域は $1200[a.u.]$ の領域を積分した。積分に用いた分割数は、p/n 接合界面方向に 128×128 分割、界面に垂直な方向には 2400 分割である。

また、今回用いた Si の原子軌道は、第一原理計算を用いて求めた。2 個の原子を含む Si の primitive unit cell を用いて計算した全波動関数から、価電子帯の Γ 点、及び伝導帯の X 点の波動関数を用いた。

4.4.1 WKB 近似の場合

まず、原子軌道を見捨て、即ち原子スケールで変化する波動関数の部分は、空間的にゆっくり変化する部分と別に積分できると考えて、 $\int dr u_v^*(\mathbf{r})u_c(\mathbf{r}) = \text{一定}$ とした。この条件下で、WKB 近似を用いた減衰だけに依存して p/n 接合界面に染み出した振幅を用いて、トンネル確率がどのような量にどう依存するかを調べる。図 4.12 に、Si トンネル確率のトンネル長依存性を示す。横軸はキャリアが実際にトンネルする、即ち振幅が減衰する領域の長さであり、縦軸にはトンネル確率を常用対数スケールで示してある。黒線が Si の価電子帯から伝導帯へ遷移する Band-to-Band-Tunneling(BTBT) の確率、赤、緑、青の各線は Si の価電子帯から IIC-state へのトンネル確率を表しており、IIC-state の中心は伝導帯の回帰点からそれぞれ $1, 2, 3[nm]$ の位置にある。IIC-state が伝導帯の回帰点から $2[nm]$ 以上離れると、BTBT よりも IIC の方がトンネル確率は大きいことがわかる。この理由は主に、p/n 接合界面に IIC-state があることによって、トンネル長そのものが短くなっているためと考えら

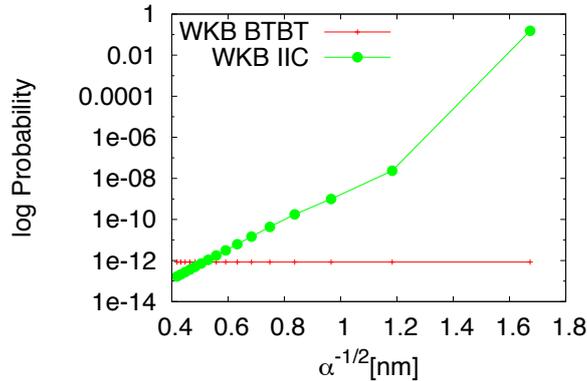


図 4.13: トンネル確率の局在長依存性。

れる。WKB 近似の裾は、比例定数を k 、トンネル長を L として $\exp(-kL)$ で広がっているため、トンネルの確率も、 $\exp(-kL)$ に近い依存性をしていると考えられる。ここで、比例定数は $k \simeq \sqrt{2m(E_g + V)/(\hbar^2)} \sim 0.38[\text{a.u.}^{-1}]$ である。p/n 接合界面の距離が 10[nm] を例に考えると、IIC-state の局在長が約 1[nm] のとき、p/n 接合界面の距離が 2[nm] $\simeq 37.6[\text{a.u.}]$ 短くなったと考えれば、トンネル確率の指数部の倍率は、 $\exp(k \times 37.6) \sim 10^6$ であり、約 6 桁上昇することが見積もれる。更に、式 (4.6) より、IIC-state の状態密度は伝導帯の状態密度の約 1/250 なので、トンネル確率は約 3~4 桁上昇する。このように、IIC-state の位置が 1[nm] 変化すると、トンネル確率は約 3 桁変化する。実際、図 4.12 に見るように、IIC-state の位置が 1[nm] 伝導帯から離れる、即ち価電子帯に 1[nm] 近づくと、トンネル確率は 3~4 桁増加する。IIC-state のエネルギー位置は、トンネルでエネルギーが保存することを考えると、価電子帯-伝導帯間の実空間の位置に対応する。そのため、IIC が p/n 接合界面のどこに位置するか、即ち、IIC-state のエネルギー位置を制御することは、トンネル確率の増加量を決める上で重要である。

さて、Al+N からなる IIC-state の局在長は一定であるが、異なる不純物や、IIC-state のエネルギー位置が変化した場合、異なる局在長の IIC-state が発生する。よって、IIC-state の局在長を変更させた場合に、トンネル確率がどのように変化するかを調べた⁶。その結果を図 4.13 に示す。横軸は局在長を表し、縦軸にはトンネル確率を対数スケールで表している。赤線は、Si の BTBT 確率を表しており、トンネル長は 10[nm] で固定しているため、一定である。緑線は、Si の価電子帯から IIC-state へのトンネル確率を表しており、局在長は、Gauss 分布 $\exp(-\alpha x^2)$ における指数部が 1 になる長さ、即ち $\alpha^{-1/2}$ である。Al+N が作る IIC-state の局在長は約 1[nm] であるが、1[nm] より短い局在長の IIC-state でも、トンネル距離が短くなる効果によって、0.6[nm] 程以上の局在長でトンネル確率は増加することがわかる。局在長が 0.6[nm] 以下ののときにも、IIC-state は伝導帯から 2[nm] の位置にあ

⁶今回は、IIC-state の位置は前の結果と同じく伝導帯の帰点から 2[nm] の位置で固定し、局在長依存性のみを調べた。

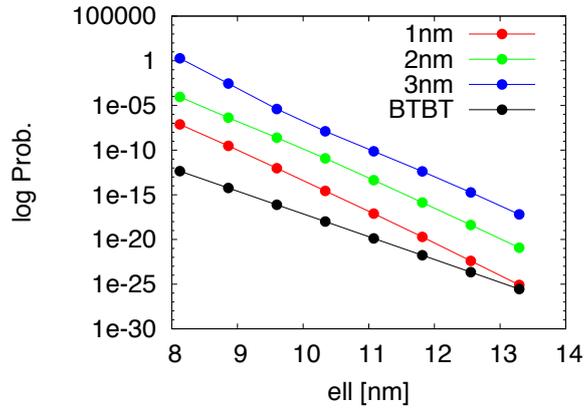


図 4.14: 原子軌道の波動関数を考慮したトンネル確率のトンネル長依存性。

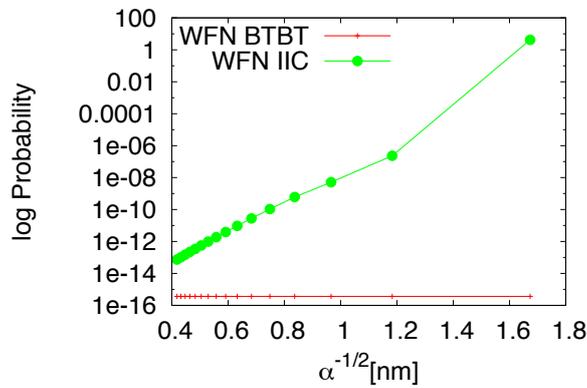


図 4.15: 原子軌道の波動関数を考慮したトンネル確率の局在長依存性。

るので、トンネル距離は Si のみの BTBT よりも短くなっていると考えられる。それでも、Si の BTBT の確率が IIC-state を介したトンネル確率を上回る場合があるのは、以下のような理由である。Si の波動関数の減衰は、WKB 近似を用いると、伝導帯からの距離を x としたときには $\exp(-kx)$ (ここで、 k は比例定数) であるが、Gauss 型 $\exp(-\alpha x^2)$ の方が減衰が強いので、局在性が強くなると、伝導帯の振幅よりも IIC-state の振幅の方が価電子帯から離れてしまう。そのため、局在性が強すぎる場合は、Si の BTBT 確率が IIC-state を介したトンネル確率より大きくなる場合がある。

4.4.2 原子軌道の波動関数を含めた場合

次に、第一原理計算により求めた原子軌道の波動関数 u_v 、 u_c を用いて計算した場合についてトンネル確率を比較する。図 4.14、4.15 に、確率のトンネル長依存性と、IIC-state

の局在長依存性をそれぞれ示す。横軸と縦軸は図 4.12 及び 4.13 と同様である。WKB 近似の場合と比較すると、どちらもトンネル長や局在長に対する依存性は大きく変化しないが、BTBT の確率は波動関数を考慮した方が確率が低くなっている。これは、Si の価電子帯と伝導帯の波数が異なり、直交性が効いているためである。p/n 接合界面に垂直な方向、即ち電圧がかかっている方向には、p/n 接合界面の電場により波数保存則を満たす必要はなく、異なる波数へ遷移することが可能だが、p/n 接合による、単なる X_2 点と Γ 点との波動関数の混成は小さいこと、及び界面に平行な方向は、依然として波数保存則が保たれており、異なる波数は直交するため、トンネル確率は減少する。一方、IIC-state はこの界面方向の直交性も大きくなくなるため、確率の減少は起きない。よって、IIC-state によって p/n 接合界面方向の波数保存則が破れていることも、トンネル電流を増加させる要因のひとつであるといえることができる。

4.5 まとめ

まず、実験において、N 単独ドーピングではトンネル電流が増加しない原因を明らかにするため、N 原子が単独でドーピングされた系の安定性と電子状態を調べた。

1. まず、ギャップ内に発生した電子状態の荷電安定性を調べた。Al+N ペアと置換型 N、格子間型 N について、ギャップ内状態の荷電安定性を調べた結果、Al+N と比較して N を単独でドーピングした場合に発生するギャップ内状態は +1 価や -1 価になりやすいことがわかった。即ち、単独でドーピングされた N 原子は電荷をトラップしやすく、ギャップ内準位はトンネルに寄与しにくい。
2. 次に、Si 中における置換型 N、格子間型 N、 N_2 分子の安定性を比較した。その結果、N を単独でドーピングした場合は、 N_2 分子として安定に存在することがわかった。また、 N_2 分子を Si 中にドーピングした系のバンド構造を調べた結果、Si のバンドギャップ内に局在状態は発生しないことがわかった。よって、実験において、N 単独ドーピングでトンネル電流が増加しない原因は、Si 中に N_2 ペアが形成され、Si のギャップ内に局在状態が発生しないためであると考えられる。しかし、Al+N ペアと N_2 ペアの安定性を比較すると、Al+N ペアの方が安定であり、Al が同時に供給される環境では Al+N ペアが形成され、トンネル電流が増加すると考えられる。

次に、IIC-state と波数保存則の破れの関係について調べた。

1. IIC-state が含む Si の波数成分について調べた結果、置換型の Al+N によって発生する IIC-state は、伝導帯下端の成分を多く含んでいるが、その他の波数成分も多く含んでいることがわかった。また、Al+N がドーピングされた系において、光の吸収係数を調べた結果、GaAs などの直接ギャップの半導体と同じ強度の吸収端が、Si bulk よりも低エネルギー側の IIC-state への遷移でも発生することがわかった。これらの結果から、Si の価電子帯から伝導帯へ遷移する際、IIC-state を経由することで擬直接的に遷移できるようになると考えられる。

2. 一方、 N_2 分子をドープした系では、Si のバンドギャップ内に局在準位は発生しないため、Al+N のときのような吸収係数の増加は存在しない。
3. また、PL 実験において観測されている、伝導帯直下の吸収ピークは、Al+N 付近の伝導帯にいる電子が正孔と再結合したためと考えられる。

最後に、IIC-state を介したトンネル確率の傾向を、摂動論を用いて計算した。

1. WKB 近似のみを用いて、IIC-state の有無でトンネル確率がどのように変化するかを調べた。その結果、局在長が約 1[nm] の IIC-state が Si の伝導帯付近に存在することで、トンネル距離が約 1[nm] 短くなり、トンネル確率が約 2 桁上昇することがわかった。
2. また、波動関数を考慮してトンネル確率を求めた。WKB 近似のみの結果と比較すると、Si-bulk の場合は、p/n 接合界面方向の波数保存則によってトンネル確率は小さくなることがわかった。一方、IIC-state がは界面方向の波数保存則も大きく破られているため、トンネル確率は増加することがわかった。

第5章 まとめ

本論文では、Al-N、Ga-N、Mg-Oなどの等価電となりうる2種の不純物をSi中にドーブした場合に、ペアとなり等価電複合不純物(IIC)を形成するのか、そしてIICをドーブしたSiではどのような電子状態が実現しているのかを、第一原理計算により調べた。また、その結果を用いて、IICによるトンネル電流増加の原因について検討した。その結果、以下の点を明らかにした。

まず、第一原理計算により、Si中におけるIICの安定性と電子構造を調べた。その結果、

1. すべての原子ペアが最近接で安定となり、複合不純物を形成する。その理由は、cation-anion間のイオン性の結合である。
2. III族-Nペアに関して、Al+N、Ga+N、In+Nは置換型で最安定になる。一方、B+NペアはB原子の原子半径の小ささを反映し、半格子間型で最安定となる。また、II-Oペアは、格子間を含む場合に安定になる。その主要因は、O原子がSiと2配位の結合をとろうとするためである。
3. 置換型不純物の場合、Siのband gap内に電子非占有な局在準位が発生する。この軌道はanion原子の3s軌道を主とし、近接するcationや周囲のSiの3p軌道と混成した状態である。また、そのエネルギー位置は、N、Oの3s軌道のエネルギー位置を大きく反映しつつ、近接するcation原子の電気陰性度も反映して変化する。
4. IICの中からAlとNを例にして、それぞれ単独でSiの置換サイトにドーブした場合の電子状態の特徴を調べた。その結果、Al原子はSiの価電子帯に空孔を作り、N原子は電子に半分占有された局在準位をSiのバンドギャップ内に発生させる。また、これら2原子の距離が近づくと、Alの軌道と混成し、ギャップ内準位のエネルギー位置は伝導帯に近づくことがわかった。この変化は、Al+Nペアの安定性と関係していることを示した。
5. 格子間型を含む不純物の場合は、Siのgap内に局在準位は発生しないか、電子に占有された準位が発生する。この原因は、主に不純物周りに発生するダングリングボンドであると考えられる。

以上の結果から、トンネル電流増加に寄与する不純物準位をつくる候補としては、Al+N、Ga+N、In+Nペアが望ましいことがわかった。また、不純物準位は、電子非占有でN原子の3s軌道を中心に、伝導帯的な性格をもち、伝導帯下で10~20Å広がっているという特徴をもつことがわかった。

次に、単独の N ドーパントではトンネル電流が増大しない原因を明らかにするために、N 単独原子と Al+N ペアの性質を比較した。その結果、

1. Al+N 不純物と N 不純物に共通して存在する gap 内準位の荷電安定性について調べた結果、N 単独ドーパの場合の gap 内準位は、Al+N ドープの場合の準位と比較して電荷をトラップしやすいことがわかった。
2. 置換型 N、格子間型 N、N₂ ペアを Si 中にドーパした場合の安定性を比較した結果、N₂ ペアが Si 中で最安定となることがわかった。同時に、N₂ よりも Al+N ペアの方が安定であることを示し、Al が供給される状況では Al+N ペアが作られるということも示した。また、N₂ ペアをドーパした Si の band 構造を解析した結果、gap 内に局在準位は発生しないことがわかった。

以上の結果から、単独の N ドーピングでは、不純物準位が Si のバンドギャップ内に発生しないので、トンネル電流増大は起こらないという実験結果を説明した。

最後に、IIC の不純物準位の特性が、どのようにトンネル電流増加に寄与するのかを明らかにするために、トンネル確率に関連する物理量について調べた。

1. まず、Bloch 波数保存則の破れを知るために、IIC-state が Si の価電子帯や伝導帯とどれくらい重なっているかを調べた。その結果、伝導帯との重なりが強い上に、伝導帯下端である X 点以外の波数の成分も多く含んでいることがわかった。同時に、誘電関数の解析から、Al+N をドーパした Si では、擬直接遷移化が起こっていることを示唆する結果を得た。つまり、波数保存則は破れているということがわかった。また、これは、実験における強い発光の起源とも考えられる。
2. 摂動論により、Si の価電子帯-伝導帯間の tunnel 確率と、IIC-state を介したトンネル確率を求めた。その結果、p/n 接合界面に IIC-state がいることで、実質的なトンネル距離が Si のみと比較して短くなっていることも、IIC-state によるトンネル電流増加の原因のひとつであることがわかった。このとき、IIC-state によって短絡する距離は約 2[nm] であると考えられる。また、IIC-state により p/n 接合界面方向の波数保存則が破れることも、トンネル確率増加に寄与することを、トンネル確率の計算からも定性的に確認した。

本研究では、p/n 接合界面へ Al と N 原子を同時ドーパするとトンネル電流が増大する現象の起源を明らかにする研究を行った。その結果、Al と N 原子は最近接サイトにおけるイオン結合で安定なペアを形成すること、Al+N ペアが形成されると Si のバンドギャップ内に N 原子の広がった非占有準位が現れること、この準位の 10Å 程度の広がりがある p/n 接合界面でのトンネル距離を短くすると共に、波数保存則を破ることがトンネル電流増加の起源として有望であることを示した。さらに、単独で N 原子をドーパした場合、不純物準位が Si のバンドギャップ内に発生しないためにトンネル電流増加が起こらないということも明らかになった。また、様々な cation-anion ペアを調べることで、cation と anion から形成される複合不純物の欠陥に関する多くの知見が得られた。本論文の結果が、複合欠陥物性の解明にさらに役立つことを期待したい。

今後の課題

1. GGA 近似による電子状態計算は、バンドギャップを過小評価し、伝導帯のエネルギー位置は実験で観測される位置より低くなってしまいます。そのため、Al+N ペアが作る電子非占有な IIC-state も、伝導帯と似た特性をもつことは明らかだが、本来の位置はもっと高くなる可能性もある。これ他の不純物による IIC-state に関しても、占有、非占有を問わず同様のことが言える。Hybrid 汎関数を用いると、バンドギャップは過小評価されないため、hybrid 汎関数を用いて不純物準位のエネルギー位置の特定する必要がある。ただし、Hybrid 汎関数は計算コストが高いことと、本論文で議論した通り、原子数の少ない unit cell では不純物準位のエネルギー位置が低くなってしまうため、本当の IIC-state の同定には非常に高コストな計算が必要になると予想される。Al+N に関しては Hybrid 汎関数による計算から、GGA の場合と同様な傾向が得られた¹が、他の不純物による IIC-state の同定にはまだ至っていない。同様に、実験でも PL のピークが本当に Al+N によるギャップ内の局在準位かを調べるために、励起強度依存性や時間分解、広範囲スペクトルが計画されている。これらの実験結果と共同して、特定を行う。
2. トンネル確率の計算方法は Kane のトンネル確率の式に基づいているが、無限小の電場を想定しており、有限の外場でも定量的な確率が計算できるかは確認されていない。よって、トンネル電流を定量的に行える計算手法の開発は、今後の課題である。

¹付録参照

謝辞

本研究を進めるにあたり、様々な観点から熱心に指導していただいた中山隆史先生に、この場を借りて深く御礼申し上げます。産業技術総合研究所の森貴洋さんには、本研究のきっかけをいただくと共に、貴重なお時間を頻繁にいただき、シミュレーション研究と実験結果について数多くの議論をしていただきました。本当にありがとうございます。理化学研究所の大野圭司さん、物質・材料研究機構の森山悟士さんには、森さんの実験に関して、異なった観点から実験を報告していただき、多角的な観点から研究を捉えることができました。ここに感謝の意を表します。

また、この研究は、東京大学情報基盤センタースーパーコンピューティング部門、九州大学 情報基盤研究開発センター、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センター、及び千葉大学 統合情報センターの各機関が所有する計算機を利用して行われました。

付録 A トンネル確率の行列要素について

(4.8) 式の形式は、Kane のトンネル確率の式に基づいている。ここでは、Kane が導出したトンネル確率の式と、その特徴について述べる。

A.1 結晶運動量表示の Schrödinger 方程式

Kane のトンネル確率の定式化は、結晶運動量表示での Schrödinger 方程式 [41] を用いている。これは、Bloch 関数が固有関数となるような運動量演算子や位置演算子を定義し、Bloch 関数を基底とした行列形式で固体の電子状態を記述するための方法である。ここでは、演算子の性質については深くふれず、Bloch 関数を基底として Schrödinger 方程式を書き直すところまでを行う [42]。

まず、非周期な potential \hat{U} を含む Schrödinger 方程式

$$(\hat{H}_0 + \hat{U})\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

を考える。ここで、 \hat{H}_0 は周期的な結晶の Hamiltonian であり、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は時間依存する全波動関数である。周期的な成分については、各バンドの固有状態、即ち Bloch 関数を $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 、固有値を $E_n(\mathbf{k})$ とすると、

$$\hat{H}_0 \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

となる。 $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は完全系であるため、規格直交性

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})^* \psi_\ell(\mathbf{q}, \mathbf{r}) &= \delta_{n\ell} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \\ \sum_n \int d^3k \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}') &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

が成り立つ。ここで、(A.2) は、規格直交性を \mathbf{k} 空間で書きなおしたものである。この $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を用いて $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を展開する:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \int d^3k \phi_n(\mathbf{k}, t) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (\text{A.3})$$

これを (A.1) に代入し、 $\psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ をかけて r で積分すると、

$$0 = \left\{ E_\ell(\mathbf{q}) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\} \phi_\ell(\mathbf{q}, t) + \sum_n \int d^3k \langle \ell\mathbf{q} | \hat{U} | n\mathbf{k} \rangle \phi_n(\mathbf{k}, t) \quad (\text{A.4})$$

$$\langle \ell\mathbf{q} | \hat{U} | n\mathbf{k} \rangle := \int d^3r \psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \hat{U} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

となる。今、エネルギー固有状態にのみ興味があるなら、全エネルギーを E とすると、

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{U} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = E \Psi(\mathbf{r}, t)$$

すなわち

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \rightarrow E \Psi(\mathbf{r}, t)$$

と書き換えれば良い。上記と同様に $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ で展開して積分すれば、

$$i\hbar \frac{\partial \phi_\ell(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \rightarrow E \phi_\ell(\mathbf{q}, t)$$

と置き換えればよいので、これを (A.4) に代入すれば、

$$0 = \{ E_\ell(\mathbf{q}) - E \} \phi_\ell(\mathbf{q}, t) + \sum_n \int d^3k \langle \ell\mathbf{q} | \hat{U} | n\mathbf{k} \rangle \phi_n(\mathbf{k}, t) \quad (\text{A.5})$$

となる。元々は $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ の展開係数として導入した $\phi_n(\mathbf{k}, t)$ が、結晶運動量表示での波動関数となり、 $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ は展開基底として解釈される。

さて、以下では定常状態を考え、時間依存性は無視する。Bloch 関数は、結晶の周期性をもつ周期関数 $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を用いて

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

とかけるので、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial k_x} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{\partial}{\partial k_x} \left\{ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \\ &= ix \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial k_x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ x \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= -i \frac{\partial}{\partial k_x} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial k_x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \end{aligned}$$

のように、Bloch 関数に位置演算子がかかった場合は、波数微分に置き換わることになる。今、非周期の potential が $\hat{U} = -Fx$ なら、

$$\hat{U} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = iF \frac{\partial}{\partial k_x} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - iF e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial k_x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

となるので、(A.5) の \hat{U} を含む項は

$$\begin{aligned} & \sum_n \int d^3k \langle \ell \mathbf{q} | \hat{U} | n \mathbf{k} \rangle \phi_n(\mathbf{k}) \\ &= iF \sum_n \int d^3k \int d^3r \left\{ \psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_x} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \phi_n(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$-iF \sum_n \int d^3k \int d^3r \psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \frac{\partial}{\partial k_x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \phi_n(\mathbf{k}) \quad (\text{A.7})$$

のように2項に分解される。(A.6) の項は部分積分をすると、

$$\begin{aligned} & iF \sum_n \int d^3k \int d^3r \left\{ \psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_x} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \phi_n(\mathbf{k}) \\ &= -iF \sum_n \int d^3k \int d^3r \psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_x} \phi_n(\mathbf{k}) \\ &= -iF \sum_n \int d^3k \delta_{\ell n} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \frac{\partial}{\partial k_x} \phi_n(\mathbf{k}) \\ &= -iF \frac{\partial}{\partial q_x} \phi_\ell(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

となる。(A.7) については、

$$X_{\ell n}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) := i \int d^3r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} u_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_x} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

を定義すると、

$$\begin{aligned} & -iF \sum_n \int d^3k \int d^3r \psi_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \frac{\partial}{\partial k_x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \phi_n(\mathbf{k}) \\ &= -iF \sum_n \int d^3k \left\{ \int d^3r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} u_\ell^*(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_x} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \phi_n(\mathbf{k}) \\ &= -F \sum_n \int d^3k X_{\ell n}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \phi_n(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

となる。よって、(A.5) は、

$$0 = \left\{ E_\ell(\mathbf{q}) - iF \frac{\partial}{\partial q_x} - E \right\} \phi_\ell(\mathbf{q}) - \sum_n F \int d^3k X_{\ell n}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \phi_n(\mathbf{k})$$

となる。そして、 \mathbf{k} 及び \mathbf{q} が共に 1st brillouin zone 内であれば、 $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ 以外は許されない [43] ので¹、 $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ とし、波数をすべて \mathbf{k} で書き換えると、

$$0 = \left\{ E_\ell(\mathbf{k}) - iF \frac{\partial}{\partial k_x} - E \right\} \phi_\ell(\mathbf{k}) - \sum_n F X_{\ell n}(\mathbf{k}) \phi_n(\mathbf{k}) \quad (\text{A.8})$$

$$X_{\ell n}(\mathbf{k}) := i \int d^3r u_\ell^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial k_x} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

¹これは、結晶の周期性をもつ関数 $V(\mathbf{r})$ を、逆格子 vector \mathbf{G} を用いて展開することで証明できる。

となる。

A.2 Kane のトンネル確率の式

Kane は、(A.8) を用いて、バンド間のトンネル確率を求めている。まず、 $X_{\ell,n}$ は $\ell \neq n$ で表されるバンド間の成分と、 $\ell = n$ であわらされるバンド内の成分の両方を含んでいるので、バンド内の項は 1 次の摂動エネルギーに含める。

$$E_{\ell}^{(1)} = E_{\ell}(\mathbf{k}) - F X_{\ell\ell}(\mathbf{k}).$$

ここで、上付きの (1) は 1 次の摂動を意味する。同様にして、バンド間の項を無視すると、(A.8) は解くことができ、波動関数は

$$\phi_{\ell}^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\kappa} \exp\left(\frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E - E_{\ell}^{(1)}(\mathbf{k}')] dk'_x\right) \delta(k_y - k_{y0}) \delta(k_z - k_{z0}) \quad (\text{A.9})$$

と求まる。ここで、 k_{y0} 、 k_{z0} は 1st Brillouin zone 内のある波数 (定数) であり、 κ は 1st Brillouin zone に含まれる $\mathbf{k} = 0$ から (k_x, k_{y0}, k_{z0}) までの積分経路の長さである。この波動関数を用いると、1 次の行列要素は、

$$\begin{aligned} M_{nn'}^{(1)} &= \langle \phi_n^{(1)} | \hat{U} | \phi_{n'}^{(1)} \rangle \\ &= -\frac{F}{\kappa} \int dk_x X_{nn'}(k) \times \exp\left\{\frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E_n^{(1)}(k') - E_{n'}^{(1)}(k')]\right\} \end{aligned}$$

とともまり、トンネル確率速度は

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nn'}^{(1)}|^2 \rho(E)$$

と求まる。ここで、 $\rho(E)$ は状態密度である。

さて、(A.9) で求めた波動関数を実空間表示に戻す。(A.3) を参考に実空間表示にすると、 n 番目のバンドの波動関数 $\phi_n(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\kappa} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \times \exp\left\{\frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E - E_n^{(1)}(\mathbf{k}')] dk'_x\right\} dk_x \\ &= \frac{1}{\kappa} \int dk_x \exp\left\{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E - E_n^{(1)}(\mathbf{k}')] dk'_x + \ln u_{nk}(\mathbf{r})\right\} \end{aligned}$$

となる。ここで、2 つめの変形では、被積分関数をすべて指数の肩に乗せている。この肩を f とし、鞍点 k_{xs} の周りで Taylor 展開すると、

$$\begin{aligned} f &= f(k_{xs}) + \frac{(k - k_{xs})^2}{2} f''(k_{xs}) + \dots \\ f'(k_{xs}) &= 0 \end{aligned}$$

となる。これを用いると、

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\kappa} \left\{ \frac{-2\pi}{f''(k_{xs})} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{f(k_{xs})}$$

のような解が得られる。一方、 f の 1 階微分と 2 階微分から、

$$\begin{aligned} 0 &= E - E_n(k_{xs}) + Fx - iF \left(\frac{\partial}{\partial k_x} \ln u_n \right) \Big|_{k_{xs}} \\ f''(k_{xs}) &= -\frac{i}{F} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right) \Big|_{k_{xs}} + i \left(\frac{\partial^2}{\partial k_x^2} \ln u_n \right) \Big|_{k_{xs}} \end{aligned}$$

という関係式が得られる。 u_n を含む項は F が小さい極限では無視できるので、これを用いると波動関数は

$$\begin{aligned} \phi_n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\kappa} \left[\frac{-2\pi i F}{\frac{\partial E_n}{\partial k_x}} \right]_{k_{xs}}^{\frac{1}{2}} u_n(k_{xs}, \mathbf{r}) \\ &\quad \times \exp \left\{ \frac{i}{F} \int_0^{k_{xs}} [E - E_n(k'_x) + Fx] dk'_x + i(k_{y0}y + k_{z0}z) \right\} \\ 0 &= E - E_n(k_{xs}) + Fx \end{aligned}$$

という形にかける。これは、波動関数が原子軌道の $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ の部分と、外場の影響を受けた平面波 (指数部) 部分の積に分解することができることを意味する。トンネル確率の計算に用いた波動関数はこの性質を用いて、平面波の部分に WKB 関数に対応させている。

付録B Hybrid汎関数による結果について

GGA 近似による電子状態計算は、バンドギャップを過小評価するため、伝導帯のエネルギー位置は実験値よりも低くなってしまふ。この問題を解決する方法の1つとして、GGA による交換-相関汎関数と、Hartree-Fock による交換汎関数を混ぜる Hybrid 汎関数という方法がある。本研究では、HSE06 [44-47] と呼ばれる Hybrid 汎関数を用いて、IIC-state がどこに位置するかを考える。ただし、Hybrid 汎関数は一般的に収束が遅く、非常に計算時間がかかるため、今回の結果は Si 原子 64 個を用いた。また、この計算には PHASE という第一原理計算プログラムを用いた。

図 B.1 に、Si 原子 64 個に Al+N をドーブした系の状態密度を示す。横軸は状態密度、縦軸はエネルギーである。エネルギーの範囲は Si のバンドギャップ付近であり、0eV より下が価電子帯である。まず、GGA を用いて計算した図 B.1(a) に注目すると、約 0.6eV 付近に位置するピークが Si バルクの伝導帯下端である。その下の 0.4eV 付近に位置するピークが Al+N による IIC-state である。GGA の範囲内では、伝導帯と IIC-state のエネルギー位置は約 0.27eV 離れている。

一方、図 B.1(b) に示す、Hybrid 汎関数を用いた場合の状態密度に注目すると、伝導帯は約 1.2eV 付近に位置し、伝導帯と IIC-state のエネルギー差は約 0.27eV であり、GGA の場合と変わらないことがわかる。これは、伝導帯と IIC-state の混成が強いため、Hybrid 汎関数を用いて計算した場合には、伝導帯と同様にエネルギー位置が上昇する。この結果からも、Al+N による IIC-state は、Si の伝導帯付近に位置することを示唆する。

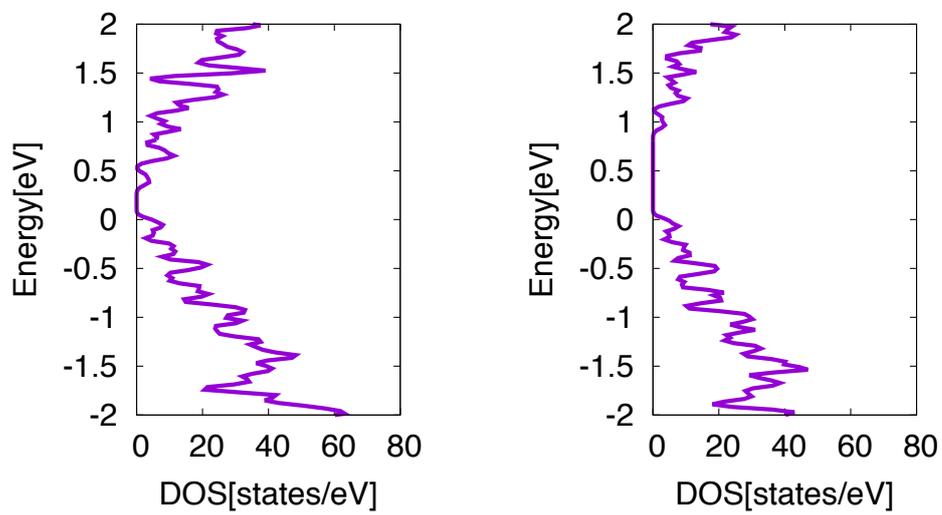


図 B.1: Al+N をドーブした系の状態密度。(a)GGA の場合、(b)Hybrid の場合。

参考文献

- [1] 日経テクノロジーオンライン,
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20140904/374380/?rt=nocnt>
- [2] A. C. Seabaugh and Q. Zhang, Proc. IEEE **98**, 2095 (2010).
- [3] Kuo-Hsing. Kao, Anne S. Verhulst, William G. Vandenberghe, Bart Sorée, Guido Groeseneken, Kristin De Meyer, IEEE Transaction on Electron Devices, Vol.59, No.2, 292 (2012).
- [4] Munetaka Noguchi, SangHyeon Kim, Masafumi Yokoyama, SangMin Ji, Osamu Ichikawa, Takenori Osada, Masahiko Hata, Mitsuru Takenaka and Shinichi Takagi, IEDM, Tech. Dig., 2013, 28.1.1
- [5] T. Mori, Y. Morita, N. Miyata, S. Migita, K. Fukuda, M. Masahara, T. Yasuda, and H. Ota, Symp. VLSI Tech. Dig., 2014, p. 86.
- [6] Takahiro Mori, Wataru Mizubayashi, Yukinori Morita, Shinji Migita, Koichi Fukuda, Noriyuki Miyata, Tetsuji Yasuda, Meishoku Masahara, and Hiroyuki Ota, Applied Physics Express, **8**, 036503(2015)
- [7] T. Mori, Y. Morita, N. Miyata, S. Migita, K. Fukuda, W. Mizubayashi, M. Masahara, T. Yasuda, and H. Ota, Appl. Phys. Lett. **106**, 083501 (2015).
- [8] 大野圭司, 森貴洋, 森山悟志, “短チャンネルトランジスタにおける Al-N イオン注入で形成した深い準位を介する単一電子輸送”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会
- [9] 前田康二・竹内伸 共著, “結晶欠陥の物理”(裳華房,2011 年).
- [10] S. M. Sze, “Physics of semiconductor devices”, 3rd-ed., Wiley-Interscience (2007).
- [11] F. Corsetti and A. A. Mostofi, Phys. Rev. B **84**, 035209 (2011).
- [12] Jun-ichi Iwata, Kenji Shiraishi and Atsushi Oshiyama, Physical Review B **77**, 115208 (2008).
- [13] M. Ishikawa and T. Nakayama, Physica Status Solidi (c) **8**, No.2 (2011).

- [14] M. Ishikawa and T. Nakayama, *Physica Status Solidi (c)* **10**, No.11 (2013).
- [15] G. Grosso, G. P. Parravicini, “固体物理学”, 吉岡書店 (2004).
- [16] D. Vanderbilt, *Physical Review* **B** 41, 7892(R) (1990).
- [17] Computer program package TAPP & xTAPP (parallel version) (University of Tokyo, Tokyo, 1983-2015).
- [18] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, and O. Sugino, *Phys. Rev. B* **54**, 5586 (1996).
- [19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [22] K.-H. Hellwege, *LandoltBörnstein: Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Springer, New York, 1985) Vol. 17/a.
- [23] Petrunin V.F., Marchenko S.V., Sevast’yanov A.I., Kostylev F.A., Gorlevskii V.V., Senin M.D., *Inorg. Mater.*, 20,,46-48 (1984).
- [24] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. L. Karen, *Journal of Alloys and Compounds* **282**, 72 (1999).
- [25] B. Morosin, A. W. Mullendore, D. Emin and G. A. Slack, *AIP Conf. Proc.*, 140, 70(1986).
- [26] G. Bruzzone, E. Franceschi, F. Merlo, *Journal of the Less Common Metals*, **60**, 59 (1978).
- [27] P. Villars and K. Girgis K, *Zeitschrift fuer Metallkunde*, **73**(3) p.169 (1982).
- [28] 理科年表 (国立天文台 2009 年) p.487
- [29] H. J. Hrostowski, in *Infrared Absorption in Semiconductors*, ed. N. B. Hannay (Reinhold Publishing, New York, 1959).
- [30] A. G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors* (Wiley, New York, 1973).
- [31] J. E. Huheey, “*Inorganic Chemistry*” (Harper & Row, New York, 1983).
- [32] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surface Science*, Vol.399, L364 (1998).
- [33] M. Y. Yang, Doctor Thesis (2014).

- [34] R. Jones, C. Ewels, J. Goss, J. Miro, P. Deák, S. Öberg and F. Berg. Rasmussen, *Semiconductor Science and Technology* **9**, 2145 (1994).
- [35] R. Jones, J. Goss, J. Miro, P. Deák, S. Öberg and F. Berg Rasmussen, *Physical Review Letters*, **72**, No.12 1882 (1994).
- [36] H. R. Philipp and E. A. Taft, *Physical Review* **120**, No.1, 37(1960).
- [37] M. D. Sturge, *Physical Review* **127**, No.3, 768(1962).
- [38] 森貴洋、デバイスシミュレータの結果 (private communication).
- [39] 川畑有郷, “電気伝導の理論”, *日本物理学会誌*, Vol.55, No.4, 256 (2000).
- [40] E. O. Kane, *Journal of Chemical Solids*, Vol.12, pp.181 (1959).
- [41] E. N. Adams II, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 2013 (1953).
- [42] Joseph Callaway “Quantum Theory of the Solid State” 2nd Edition, Academic Press, London (1991).
- [43] Charles Kittel “固体の量子論”, 丸善 (1972).
- [44] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [45] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [46] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **121**, 1187 (2004).
- [47] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).