



Title	ワイドギャップ半導体の価電子制御とスピン制御～第一原理計算によるマテリアルデザイン～
Author(s)	吉田, 博
Citation	大阪大学低温センターだより. 2000, 112, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9030
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ワイドギャップ半導体の価電子制御とスピニ制御 ～第一原理計算によるマテリアルデザイン～

産業科学研究所 吉田 博（内線 8535）

E-mail: hiroshi@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

人類の幸福な未来を開拓するため、21世紀において地球規模で解決しなければならない最重要課題は、エネルギー問題、環境問題、そして高齢化医療問題である。これらの最重要課題の問題解決のカギを握っているのはマテリアルサイエンスであり、高効率エネルギー変換材料、環境調和材料、そして高齢化福祉医療材料の開発が効率よく行われるかどうかが人類の未来を大きく左右する。他の追随を許さない優れた材料の発見や開発を効率よく行うためには、従来からの実験主体による試行錯誤的な新機能材料開発に取って代わり、実験だけに頼るのではなく理論的な新しい手法により物質設計を行い、これらに立脚して効率的な新機能性材料開発を可能にしようというマテリアルデザインが不可欠となってくる⁽¹⁻⁵⁾。

本稿では、ワイドギャップ半導体電子材料に焦点を絞り、電子の持っている自由度である電荷とスピニのうち、オプトエレクトロニクスの基礎となる価電子制御法や、スピントロニクスの基礎となるスピニ制御法について、経験的パラメータ（実験事実）を一切用いない第一原理計算によって、ワイドギャップ半導体における新規なドーピング法（同時ドーピング法）とスピニ制御法を提案する。第一原理計算に基づいたマテリアルデザインのパワフルな有効性と大きな未来を明らかにする。

2. 同時ドーピング法による低抵抗p型ZnOのデザインと創製

ウルツァイト型構造であるZnOは直接遷移型のワイドギャップ半導体（バンドギャップは3.4eV）であり、可視光に対して透明である。しかも環境調和性（安全性とリサイクル容易性）が高いために、紫外線遮蔽などに使われているが、新機能性半導体材料としても極めて有用である。GaNの励起子束縛エネルギーは24meVであるが、ZnOでは60meVと大きく、室温においても励起子が安定に存在するため、ZnOは励起子発光機構を利用した次世代の短波長半導体レーザ材料や高輝度発光ダイオード材料として有望である。実際、多結晶のZnOは光励起によりCWレーザ発振することが知られている⁽⁶⁾。ZnOの低抵抗n型透明電極は既に太陽電池の透明窓電極として実用化されているが、半導体デバイスに必要な低抵抗p型化は極めて難しく、実現していなかった。このような理由により最近特に注目を浴びているZnOに関しても単極性、すなわち低抵抗n型化は容易であるが低抵抗p型化は困難であることを第一原理計算に基づいて確認した^(6,8)。さらにGa, Al, InドナーとNアクセプターによる同時ドーピング法による低抵抗p型半導体創製のためのマテリアルデザインをおこなった^(6,8)。同時ドーピング法によりGa, Al, InドナーとNアクセプターを1:2でドープすると、準安定なN-Ga-N不純物複合

体がZnO中に形成される(図1)。N単独のドーピングの場合は、アクセプターの波動関数はN原子位置に強く局在し、深いアクセプター準位を形成するが、同時ドーピングにより、N-Ga-N不純物複合体が形成されるとNのアクセプター準位はNアクセプターとGaドナーの波動関数との強い混成により、Nアクセプター準位はエネルギーの低い方にシフトして波動関数

は広がり、一方、ドナー準位はエネルギーの高い方にシフトして波動関数が拡がることにより、浅いNアクセプター準位が形成される。さらに、Nアクセプターによる不純物バンドの幅が増大し、アクセプターの有効質量は軽くなる（図2）。また、Gaドナーの単独ドーピングではマデルングエネルギーが低下するのと対称的に、Nアクセプターの単独ドーピングではマデルングエネルギーが上昇し、不安定化する。これに対して、同時ドーピングにより、N-Ga-N不純物複合体が形成されるとNアクセプターの単独ドーピングと比較して同時ドーピング法により、マデルングエネルギーは大きく減少するので、高濃度までNアクセプターをドープできる事が期待される⁽⁸⁾。

実際の低抵抗 p 型ZnOの創製については、われわれのマテリアルデザインをガイドラインとして、レーザーMBEによる実験が行われ、GaとNの同時ドーピングによりZnOの低抵抗 p 型化が実現された⁽⁹⁾。阪大産研のJoseph、田畠、川合らは、レーザーMBEによりECRプラズマによるN₂Oをアクセプター・ドーパントとして、またGa₂O₃をドナー・ドーパントとして同時にドーピングして抵抗率が 2 Ω cm、 p 型キャリア濃度が $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の低抵抗 p 型ZnOを作製することに成功している⁽⁹⁾。同時ドーピング法により作製した低

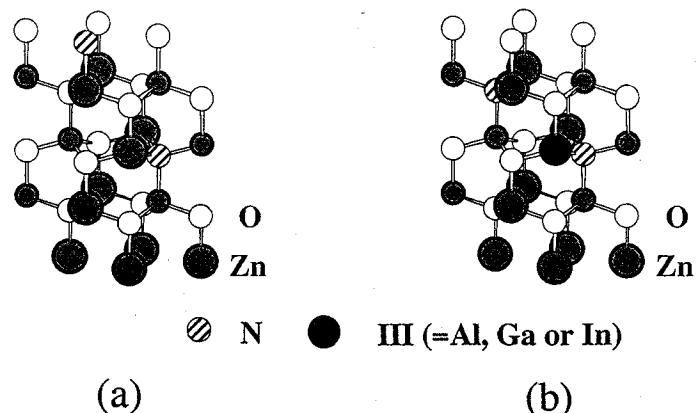


図1 ZnOにNアクセプターを単独ドーピングした場合(a) ZnO:2N, およびAl, Ga, or InドナーとNアクセプターを1:2の比で同時ドーピングした場合(b) ZnO:2N+(Al, Ga, or In) の結晶構造⁽⁶⁾.

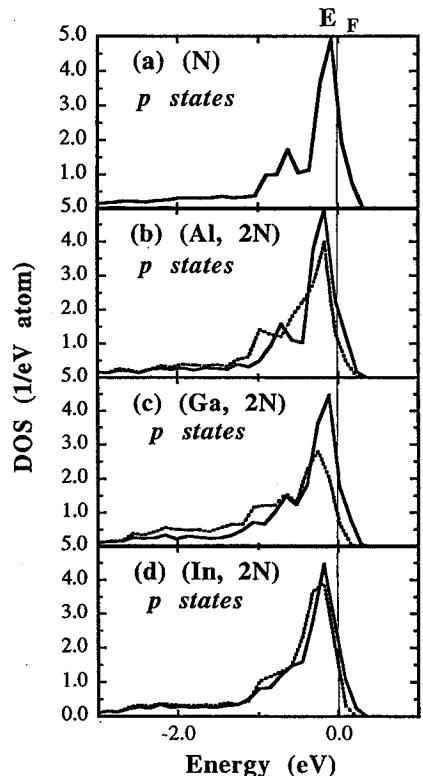


図2 (a) ZnO中のN単独ドーピング、および
 (b) Al、(c) Ga、(d) InドナーとNアクセプターの同時ドーピング(1:2)の場合の局所状態密度。同時ドーピングにより破線のようにNの不純物バンドがエネルギーの低い方にシフトし、しかもバンド幅が広がり有効質量が軽くなることがわかる⁽⁶⁾。

抵抗 p 型および n 型の ZnO はパンドギャップが大きく可視光を通し、しかも伝導性があるので透明電極として大きな機能を有する（図 3）。低抵抗 p 型および n 型の ZnO の開発は、p-n 接合による短波長オプトエレクトロニクスや発光材料への応用に関する大きな可能性を拓いたことになる。

ここで議論した同時ドーピング法はドーピングの難しい GaN⁽¹⁰⁻¹⁵⁾, AlN, ダイヤモンド⁽¹⁶⁾などのワイドギャップ半導体に一般的なものであり、熱平衡状態や従来の結晶成長方法では実現できない高濃度ドーピングを可能にし、実際多くの系に適用されている⁽¹⁷⁻²⁰⁾。

3. ZnOベースの透明超強磁性体のマテリアルデザイン

ZnO 中には遷移金属イオンは高濃度までとけ込み熱平衡状態においても数十原子 %まで結晶構造をウルツァイト型構造に保ったままで固溶する。図 4 は、ZnO に Mn を 25% 固溶した場合の反強磁性状態と強磁性状態の全エネルギーの差をホールドーピング濃度および電子ドーピング濃度の関数としてプロットしたものである。2 個の Zn を 2 個の Mn で置換してもキャリアーはドープされず、反強磁性的な超交換相互作用が支配的となり基底状態は反強磁性状態の絶縁体である。これらの系に N によるホールドーピングを行うとホールは主として Mn の 3d 軌道に入り、3d ホールは強磁性状態での平行スピンの場合、原子内クーロン反発が小さくなるので結晶中を遍歴しやすくなり、バンドエネルギーの低下による、いわゆる 2 重交換相互作用のために強磁性

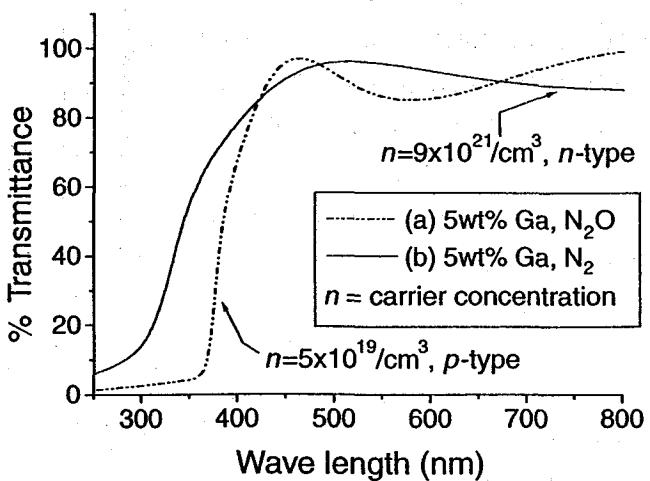


図 3 同時ドーピングした(a) p 型および(b) n 型の ZnO の光透過率の測定結果⁽⁹⁾。

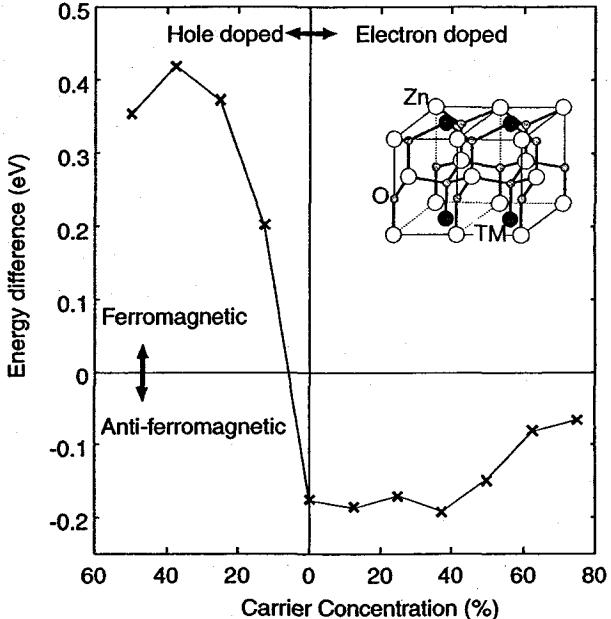


図 4 ZnO に Mn を 25% 固溶した場合の反強磁性状態と強磁性状態の全エネルギーの差をホールドーピング濃度および電子ドーピング濃度の関数としてプロットしたもの⁽²²⁾。

状態が反強磁性状態よりも安定化し、しかも、ハーフ・メタル状態（多数派スピンはフェルミ面を持つ金属状態で、小数派スピンはバンドギャップを持つ絶縁体状態）の強磁性金属が基底状態である⁽²¹⁻²²⁾（図5）。一方、電子ドーピングの場合、ドープした電子はMnの3d軌道には入らず、母体のZnOの伝導体であるZnの4s軌道に入るため、反強磁性的な超交換相互作用が支配的となり、反強磁性状態が基底状態となる。

ZnO中に遷移金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuを25原子%ドープしたときの反強磁性状態と強磁性状態の全エネルギー差を図6に示したが、Mnは反強磁性状態の絶縁体、V, Cr, Fe, Co, Niはすべて強磁性状態でハーフ・メタル状態、またTi, Cuは常磁性状態をとる⁽²²⁾。ZnO中のV, Cr, Mn, Fe, Co, Niは強いイオン性のため結晶場分裂エネルギーよりも交換分裂エネルギーの方が大きく、高スピン状態となって大きな磁気モーメントを持つため超強磁性体材料の有力な候補となる。さらに、ZnOはバンドギャップが大きく、可視光を通すので透明な強磁性体となる。遷移金属を含むため、透明な中にも遷移金属の内殻3d励起による吸収が加わり、例えばCoの場合はコバルトブルーでスケルトンの透明強磁性体がデザインされる。最近、レーザーMBEで合成された遷移金属ドープのZnOの光透過率の測定結果をみるとこのような透明な物質となっているが、まだ磁性の測定は行われていない。近い将来、ここでのマテリアルデザインに沿った実験が期待されている。

スピントロニクスへの応用で重要なことは、図6に示したように、ZnO中にMnとFe、またはCrとMnの混晶をドープする事により、強磁性状態になるの直前の常磁性状態に保っておき、半導体超構造により導入したGaAsなどの半導体に可視光によって電子とホールを励起しておいて、バ

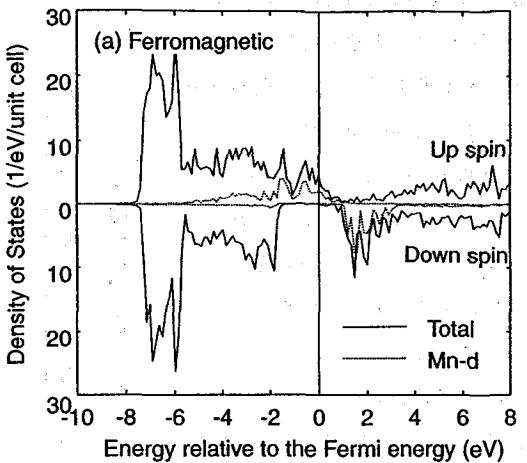


図5 ホールを25%ドープしたZnO:Mn(25%)の全状態密度とMn位置の3d局所状態密度。電子状態はハーフ・メタル（本文中説明）状態の強磁性金属となる。ドープしたホールは主としてMnの3d軌道に入り、強磁性状態が基底状態となる⁽²²⁾。

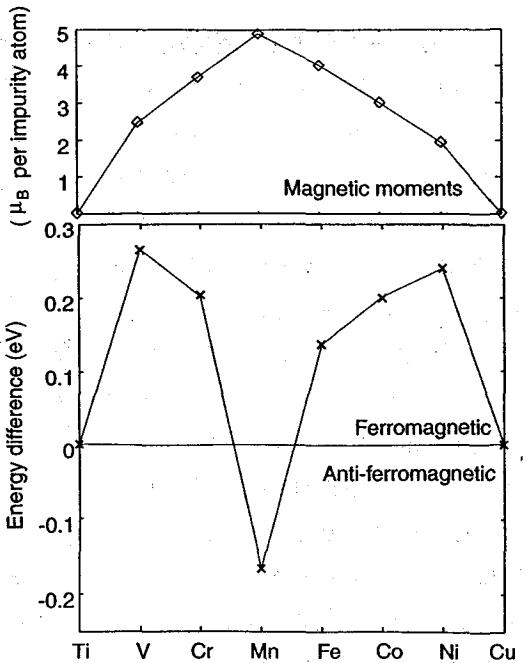


図6 ZnO中に遷移金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuを25原子%ドープしたときの反強磁性状態と強磁性状態の全エネルギー差と局所磁気モーメントの大きさ⁽²²⁾。

イアス電圧を印加することにより、常磁性状態 ($ZnO:Cr_xMn_{1-x}$, $ZnO:Fe_xMn_{1-x}$) にホールや電子を導いて、光励起により強磁性状態を実現することが可能となる。また、図6にあるようにMnドープのZnO ($ZnO:Mn$) は反強磁性状態の絶縁体であるが、半導体超構造を用いて、/p型-ZnO/絶縁型-ZnO/ZnO:Mn/から構成される/金属/絶縁体/半導体/のSpin-FETを作製し、バイアス電圧によりZnO:Mn層にホールをドープして反強磁性の絶縁体から強磁性状態に変えて、しかも、ハーフ・メタリック状態(多数派スピニンはフェルミ面を持つ金属状態で、小数派スピニンはバンドギャップを持つ絶縁体状態)の金属を実現すると、100%スピニン分極した電流が流れためSpin-FETやスピントランジスタが可能になる。このような応用は将来の半導体スピントロニクスの将来に大きな可能性を拓くものとして実現が期待される。

先に議論したホール・ドーピングの場合のZnO:Mnと同様に、ワイドギャップ半導体であるGaNにも適用され、GaNにMnをドープすると3価のGaが2価のMnで置換するためにホール・ドーピングとなり、ハーフ・メタリック状態の強磁性体が安定になる⁽²³⁾。

4.まとめ

第一原理計算に基づいて、ワイドギャップ半導体中にp型とn型ドーパントを同時にドーピングする方法により新しい価電子制御法のデザインをおこない、後にこれらを確認する実験が行われ同時ドーピング法の有効性が確かめられた。さらに、第一原理計算に基づいて、ワイドギャップ半導体をベースとする透明超強磁性体のマテリアルデザインをこなった。

本研究は、私の研究室の博士課程の大学院生であった山本哲也博士（現高知工科大学助教授）、西松毅博士（現東北大学金属材料研究所助手）や、佐藤和則博士（現大阪大学産研COE研究員）と加藤竜次博士（現大阪大学産研COE研究員）との共同研究と議論に依っており、ここに深く感謝いたします。研究の一部は文部省科学研究費特定領域研究(A)「スピニン制御半導体」、「分子物理化学」および特定領域研究(B)「電子励起原子操作」、大阪大学産研COE、日本学術振興会未来開拓、および科学技術振興事業団計算科学活用型特定研究の研究助成でなされたものである。

参考文献

- (1) 吉田博、寺倉清之：「電子状態計算と物質設計システム」、固体物理<計算物理>特集号 24 (1989), 277.
- (2) 吉田博：解説「半導体の電子状態計算と物質設計への道」、応用物理 58 (1989), 1303.
- (3) 固体物理別冊特集号「電子励起による非平衡固体ダイナミックス－新物質科学の創出に向けて－」篠塚雄三、吉田博編、1993, アグネ技術センター
- (4) 吉田博、西松毅、山本哲也、織田望：「半導体における第一原理からの物質設計」、までりあ 第38巻、第2号 (1999) 134-143.
- (5) 蒲原譲司、溝口理一郎、吉田博：半導体材料設計支援システムの概念設計と開発、情報処理学会第57回（平成10年後期）全国大会講演論文集（分冊2）pp.451-452, 1998.
- (6) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 38, L166-L169 (1999).

- (7) A. Ohtomo et al.: J. Mat. Sci. Eng. B, in press and Y. Segawa et al.: Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997), 669.
- (8) 吉田博、山本哲也、特許出願：低抵抗 p 型ZnOの製造方法 (JP H10-287966).
- (9) M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1205-L1207 (1999).
- (10) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Inst. Phys. Conf. Ser. 152 (1998), 37.
- (11) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997), p. L180.
- (12) 吉田博、特許出願：低抵抗 p 型GaNの結晶の製造方法 (JP H8-258054) (特開平10-101496)
- (13) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Gallium Nitride and Related Materials, Vol. 46, Ed. C. R. Abernathy, H. Amano and J. C. Zolper, Materials Research Society, Pittsburgh, (1997), p. 105.
- (14) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Solid State Physics, in Japanese, 32 (1997), 59.
- (15) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: Journal of Crystal Growth 189/190 (1998), 532.
- (16) H. Katayama-Yoshida, T. Yamamoto and T. Nishimatsu, Proceedings of The 8-th International Conference on Shallow Level Centers in Semiconductors, 1998, Montpellier. [Invited Paper]. Phys. Stat. Sol. (b) 210, 429-436, (1998).
- (17) H. Katayama-Yoshida and T. Yamamoto, Proceedings of the International Conference on Solid State Devices and Materials, 1997, pp.62. [Invited Paper]; H. Katayama-Yoshida and T. Yamamoto, Proceeding of 16-th Electronic Materials Symposium, 1997, pp.265-268. [Invited Paper]
- (18) H. Katayama-Yoshida, T. Yamamoto and T. Nishimatsu, The Proceedings of 25-th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS'98). [Invited Paper], Inst. Phys. Conf. Ser. No.162, Compound Semiconductors 1998 (edited by H. Sakaki, J-C Woo, N. Yokoyama, and H. Hirayama, IOP Publishing Ltd. London, 1999) . pp. 747 -756..
- (19) H. Katayama-Yoshida and T. Yamamoto: Phys. Stat. Sol. (b) 202 (1997), 763.
- (20) O. Brandt, H. Yang, H. Kostal and K. H. Ploog: Appl. Phys. Lett. 69 (1996), 2707.
- (21) 吉田博、佐藤和則；特許出願：強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法 (特願平11-247959)。
- (22) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L555-L558.
- (23) R. Kato and H. Katayama-Yoshida: unpublished results. 投稿中.